

岩浆过程中铁同位素的地球化学行为

朱祥坤, 孙 剑, 王 跃

(中国地质科学院地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘 要:铁同位素在岩浆过程中可以发生明显的分馏。相对于地幔橄榄岩($\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值约为 0‰), 玄武岩略微富集铁的重同位素($\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值约为 0.1‰)。相对于中基性岩浆岩, 酸性岩浆岩更加富集铁的重同位素。岩浆过程中的铁同位素分馏主要受铁的价态或氧逸度所控制。通常岩浆岩中的三价铁矿物(如磁铁矿等)相对于二价铁矿物(如橄榄石、辉石等)富集铁的重同位素。地幔橄榄岩部分熔融过程中, 由于 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更加不相容, 熔体比固体相更加富集 Fe^{3+} , 因而部分熔融产物(通常为玄武岩)相对富集铁的重同位素。在结晶分异过程及低氧逸度条件下, 橄榄石、辉石等含 Fe^{2+} 的矿物结晶导致熔体更加富集 Fe^{3+} , 熔体铁同位素组成变重; 在高氧逸度条件下, 磁铁矿等含 Fe^{3+} 的矿物结晶促使熔体更加富集 Fe^{2+} , 熔体铁同位素组成变轻。在流体出溶过程中, 出溶的流体相对富集铁的轻同位素, 残余的岩浆铁同位素组成变重。现有研究表明, 铁同位素在示踪岩浆作用方面具有很大潜力。

关键词:地球化学; 铁同位素; 岩浆过程; 部分熔融; 结晶分异; 流体出溶; 氧逸度; 火成岩

中图分类号:P597

文献标志码:A

Fe Isotope Geochemistry of Magmatic System

ZHU Xiang-kun, SUN Jian, WANG Yue

(MLR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Fe isotopes fractionate during magmatic processes. Comparing to mantle xenoliths (with $\delta^{56}\text{Fe}$ average value of ca. 0‰), basalts incorporate heavier Fe isotopes (with $\delta^{56}\text{Fe}$ average value of 0.1‰). Relative to basic and intermediate magmatite, acidic magmatites show heavy Fe isotope enrichments. The Fe isotope fractionation during magmatic processes is controlled mainly by the oxidation states. Normally, Fe^{3+} -bearing minerals (e. g. , magmatite) incorporate heavy Fe isotopes than Fe^{2+} -bearing minerals (e. g. , olivine, pyroxene). During partial melting process, Fe^{3+} is enriched in the melt preferentially, leading to heavy Fe isotopes enriched into the melt. As a result, the partial melting product (normally basalt) incorporates heavy Fe isotopes relate to the residue. During magmatic differentiation, the crystallization of Fe^{2+} -bearing minerals such as olivine and pyroxene in low oxygen fugacity condition leads to enrichment of Fe^{3+} thus heavy Fe isotopes in the residual melt; the crystallization of Fe^{3+} -bearing minerals such as magnetite in high oxygen fugacity results in enrichment of Fe^{2+} thus light Fe isotopes in residual melt. During fluid exsolution, the exsolved fluid preferentially incorporates light Fe isotopes. It shows that Fe isotope is a powerful tracer for studying magmatic processes.

Key words: geochemistry; Fe isotope; magmatic process; partial melting; crystallization process;

收稿日期:2015-10-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)项目(2012CB416806);国家自然科学基金项目(41403009,41203006,41273025)

作者简介:朱祥坤(1961-),男,山东临沂人,研究员,博士研究生导师,理学博士,E-mail:xiangkun@cags.ac.cn.

fluid exsolution; oxygen fugacity; igneous rock

0 引言

随着 20 世纪末多接收电感耦合等离子质谱 (MC-ICPMS) 测试技术的发展, 非传统同位素地球化学已成为当今地球化学领域的研究热点。其中, 铁同位素地球化学的进展尤其令人瞩目, 在前寒武纪环境演化、地幔交代和岩浆过程、成矿作用、环境变化、天体化学、生物化学等方面均取得了突出成果, 显示出巨大的应用潜力^[1-18]。目前, 铁同位素理论体系的框架已经基本建立, 理解铁同位素在不同地质过程中的地球化学行为, 既是铁同位素地球化学的重要研究内容, 也是铁同位素技术对重要地质问题进行制约的前提。

岩浆过程是最基本的地质作用过程之一。岩浆的形成通过部分熔融作用发生: 地幔橄榄岩发生部分熔融形成玄武质岩浆; 大陆地壳发生部分熔融形成花岗岩质岩浆。岩浆形成后, 通过结晶分异、熔离、岩浆混合、同化混染等作用发生分异和演化。岩浆作用晚期阶段, 通常发生流体出溶作用。

早期的初步研究认为, 岩浆岩具有均一的铁同位素组成, 高温岩浆过程中不发生铁同位素分馏^[1,19-21]。Zhu 等最早开展了地幔橄榄岩包体中单矿物的铁同位素分析, 发现橄榄石比斜方辉石 (或单斜辉石) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值低约 0.2‰, 并且这些矿物的铁同位素分馏趋势与氧同位素高温平衡分馏趋势相一致; 对石铁陨石的铁同位素分析结果也表明, 橄榄石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值均低于 Fe-Ni 金属相, 两者的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 分馏值均约 0.2‰^[2]。这些结果表明, 即使在高温过程中也可以发生一定的铁同位素分馏^[3]。该研究打开了铁同位素在地幔与岩浆等高温过程中应用的窗口。本文首先介绍了铁同位素在地幔岩和岩浆岩中的分布特征, 在此基础上, 从部分熔融、结晶分异和流体出溶 3 个方面对岩浆过程中铁同位素的地球化学行为进行综述。

1 地幔橄榄岩和岩浆岩铁同位素组成特征

1.1 铁同位素表达方式

铁在自然界中有 4 个稳定同位素, 分别为 ^{54}Fe (丰度为 5.84%)、 ^{56}Fe (91.76%)、 ^{57}Fe (2.12%) 和 ^{58}Fe (0.28%)。

铁同位素组成通常以千分偏差 $\delta^X\text{Fe}$ 来表示,

$$\delta^X\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} = [(N(^X\text{Fe})/N(^{54}\text{Fe}))_s / (N(^X\text{Fe})/N(^{54}\text{Fe}))_m - 1.0] \times 1000$$
。其中, X 为 56 或 57, $N(\cdot)$ 为同位素的原子数, 下标 IRMM-014 表示标准物质 IRMM-014 对应的值, 下标 s 表示样品的比值, 下标 m 表示标样的比值。自然界中的铁同位素符合质量分馏, $\delta^{56}\text{Fe} = 0.678\delta^{57}\text{Fe}$ ^[2]。

目前国际上常用的铁同位素标准物质有 2 种: 一是火成岩标样, 即 15 块地球火成岩和 5 块月球高钛玄武岩的平均值^[1]; 二是欧洲委员会参考物质及测量协会提供的 IRMM-014。两种标准物质间的换算关系为: $\delta^{56}\text{Fe}_r = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} - 0.09\text{‰}$; $\delta^{57}\text{Fe}_r = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} - 0.11\text{‰}$ ^[22]。其中, 下标 IRMM-014 表示标准物质 IRMM-014 对应的值, 下标 r 表示火成岩对应的值。

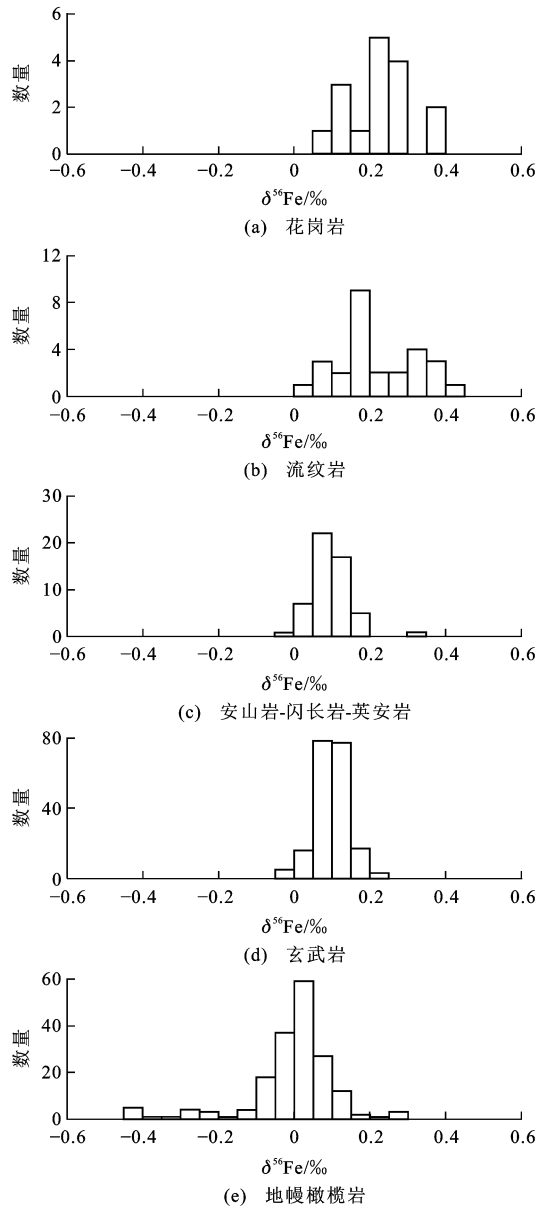
本文中的铁同位素组成统一使用 $\delta^{56}\text{Fe}$ 表示, 采用 IRMM-014 为标准物质。

1.2 全岩铁同位素组成

前人已对地幔橄榄岩及不同类型的岩浆岩开展了大量的铁同位素调查 (图 1)^[9-11,19,23-33]。结果表明, 相对于铁标准物质 IRMM-014, 地幔橄榄岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的总体变化范围为 $-0.69\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$, 平均值为 $-0.01\text{‰} \pm 0.25\text{‰}$ (样本量为 179)。不同类型岩浆岩 (包括玄武岩、安山岩、流纹岩、闪长岩、花岗岩等) 总体 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.03\text{‰} \sim 0.40\text{‰}$, 并且随着演化程度的增加, 不同类型火成岩的平均铁同位素组成略呈现逐渐变重的趋势。其中, 玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.04\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$, 平均值为 $0.10\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (样本量为 196); 安山岩-英安岩-闪长岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.03\text{‰} \sim 0.34\text{‰}$, 平均值为 $0.09\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ (样本量为 53); 花岗岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $0.07\text{‰} \sim 0.39\text{‰}$, 平均值为 $0.23\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$ (样本量为 16); 流纹岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $0.02\text{‰} \sim 0.40\text{‰}$, 平均值为 $0.21\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$ (样本量为 27) 这些不同类型岩浆岩的铁同位素组成的差异反映出岩浆过程中发生了铁同位素分馏。

1.3 矿物间的铁同位素平衡分馏

高温体系中控制铁同位素分馏的主要因素是价态和配位数^[34]。由于铁在不同矿物中的化学键类型和键强不同, 平衡条件下, 矿物之间会存在一定的同位素分馏。理论预测和实际观察表明, 平衡条件下, 自然界中的 Fe^{3+} 矿物通常比 Fe^{2+} 矿物相对富集铁的重同位素 (其中黄铁矿是个例外, 黄铁矿中的铁以共

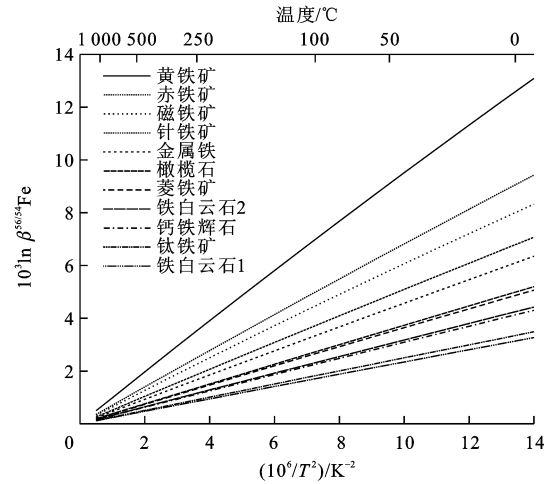


数据引自文献[9]~[11]、[19]和[23]~[33]

图 1 地幔橄榄岩和不同类型岩浆岩的铁同位素组成

Fig. 1 Fe Isotope Compositions of Mantle Peridotite and Different Types of Magmatite

价键形式存在,倾向于富集铁的重同位素)。例如,高温试验研究表明,磁铁矿和铁橄榄石之间的平衡分馏系数($\alpha_{\text{Mag-Fa}}$)计算公式为: $10^3 \ln \alpha_{\text{Mag-Fa}}^{56} \approx \Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Mag-Fa}} = 0.20(\pm 0.016) \times 10^6 / T^2$ [35]。其中, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Mag-Fa}}$ 为磁铁矿和铁橄榄石之间的同位素差异, T 为温度。根据理论预测,不同类型矿物铁同位素组成由重到轻的顺序总体为:黄铁矿、铁氧化物、硅酸盐、碳酸盐(图 2)。对于同一类矿物,矿物的铁同位素分馏系数在很大程度上还受矿物中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 组成比例影响。例如,对尖晶石族矿物的研究表明,其铁同位素分馏系数主要受 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 值控制,而其他化学组



铁白云石 1 化学式为 $\text{CaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$; 铁白云石 2 化学式为 $\text{Ca}_{1.1}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{CO}_3)_2$; 数据引自文献[36]~[38]

图 2 理论预测的含铁矿物间的铁同位素分馏系数

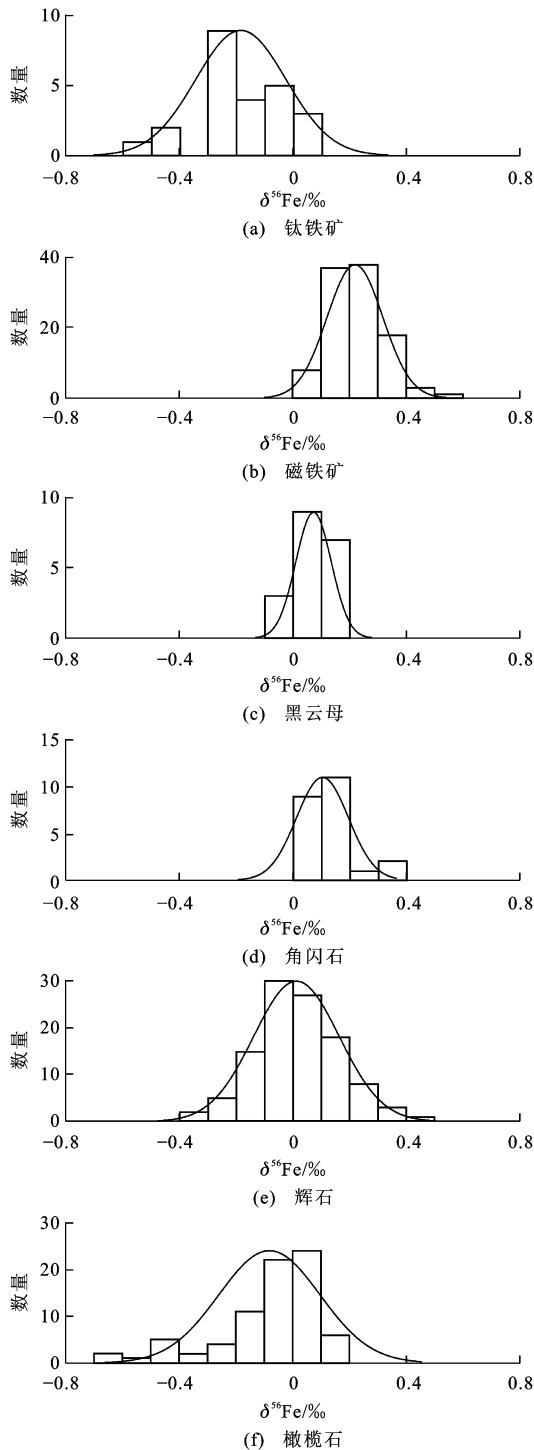
Fig. 2 ^{56}Fe β -Factors for Fe-bearing Minerals

成的改变对其影响不明显[39]。

在岩浆体系中,不同矿物间的铁同位素组成更容易达到平衡。图 3 总结了前人对岩浆岩或未发生明显交代作用的地幔岩中常见单矿物的铁同位素分析数据。其中,橄榄石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.64\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$, 平均值为 $-0.08\text{‰} \pm 0.36\text{‰}$ (样本量为 77); 辉石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.40\text{‰} \sim 0.46\text{‰}$, 平均值为 $0.01\text{‰} \pm 0.30\text{‰}$ (样本量为 109); 角闪石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.02\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$, 平均值为 $0.10\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$ (样本量为 27); 黑云母 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.05\text{‰} \sim 0.18\text{‰}$, 平均值为 $0.07\text{‰} \pm 0.13\text{‰}$ (样本量为 19); 磁铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $0.03\text{‰} \sim 0.58\text{‰}$, 平均值为 $0.22\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$ (样本量为 105); 钛铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-0.57\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$, 平均值为 $-0.19\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$ (样本量为 24)。它们的铁同位素组成存在一定程度的分馏,总体上由重到轻的顺序为:磁铁矿、角闪石、黑云母、辉石、橄榄石、钛铁矿。

2 部分熔融过程的铁同位素地球化学行为

研究表明,玄武岩比地幔橄榄岩的铁同位素组成较重(图 1),并且地幔橄榄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\text{Mg}^\#$ 值之间显示出一定的负相关关系[24-26,31](图 4)。对混合岩的研究也发现,混合岩中的浅色体(部分熔融产物)要比深色体(部分熔融残留物)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 重 ($0.1\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$) [40]。这些研究表明,岩浆部分熔融

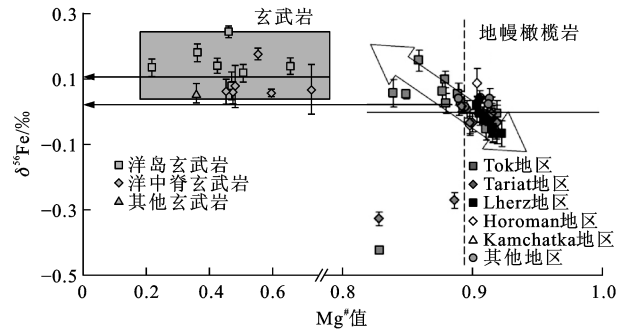


数据引自文献[3]、[16]、[28]、[41]~[44]

图3 岩浆岩中不同含铁矿物的铁同位素组成
Fig. 3 Fe Isotope Compositions of Different Mineral Phases in Magmatite

过程会发生铁同位素分馏,熔体相比残余固体相富集铁的重同位素。

岩浆部分熔融过程中,由于矿物的熔融顺序不同, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在熔体/固体相的分配系数不同,导致熔融熔体相和残留固体相之间发生铁同位素分馏。



图件引自文献[26],有所修改

图4 地幔橄榄岩和玄武岩的铁同位素组成及与 $\text{Mg}^\#$ 值的关系

Fig. 4 Fe Isotope Compositions for Basalts and Mantle Peridotites Plotted Versus $\text{Mg}^\#$

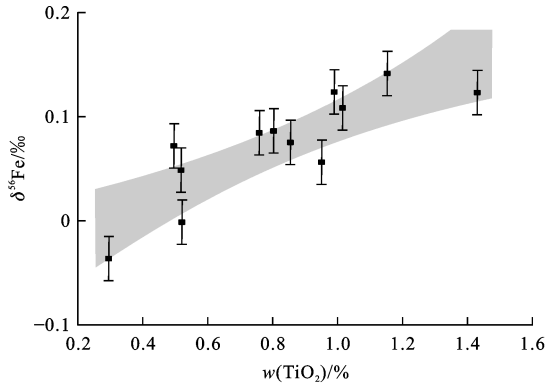
地幔橄榄岩的主要造岩矿物为橄榄石、斜方辉石、单斜辉石,也含斜长石、尖晶石或石榴子石。随着部分熔融作用的进行,单斜辉石首先熔出,接着是斜方辉石,最后是橄榄石;同时,不相容元素首先熔出,残留地幔橄榄岩的不相容元素变得亏损, $\text{Mg}^\#$ 增高。对于铁元素, Fe^{3+} 是中等不相容元素,其熔体/固体的分配系数约为4.5,而 Fe^{2+} 的分配系数约为1,也就是说,熔体相比固体相更加富集 Fe^{3+} [45]。由于单斜辉石和斜方辉石比橄榄石略微富集铁的重同位素(图3),并且 Fe^{3+} 总体上比 Fe^{2+} 相对富集铁的重同位素,因此,熔融熔体相对残留岩石富集铁的重同位素。

氧逸度条件、部分熔融程度是影响部分熔融过程铁同位素分馏的主要控制因素[24,29,46]。

源岩的氧逸度越高(初始 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值越高),部分熔融过程的铁同位素分馏越大。例如,火星和灶神星地幔岩的氧逸度很低($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值约为0),所形成的玄武质陨石与地球玄武岩的铁同位素组成不同,前者的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 在0‰附近,而后的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为0.1‰,表明在极端还原条件下,部分熔融过程不发生明显的铁同位素分馏[29]。

熔融程度不同,熔融产物的铁同位素组成不同。洋中脊玄武岩是地幔橄榄岩部分熔融的产物,熔融比例为6%~20%[47]。超镁铁质苦橄岩或科马提岩则经历了极端高度部分熔融(熔融比例为30%~40%),大量橄榄石也发生熔融。研究发现,极端高度部分熔融岩石(如科马提岩和玻镁安山岩)相对地幔橄榄岩略微富集铁的重同位素, $\delta^{56}\text{Fe}$ 相对重约0.03‰,而洋中脊玄武岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 相对重约0.1‰[29,48]。这是因为随着熔融程度增高,大量橄榄石或 Fe^{2+} 熔融进入熔体相,熔融产物与初始地幔岩的铁同位素组成差异变小。研究还发现,经历不

同熔融程度的岛弧玄武岩,铁同位素组成与熔融程度指标(玄武岩 TiO_2 含量, Ti 是不相容元素)呈很好的相关性,熔融程度越低(玄武岩 TiO_2 含量越高),玄武岩的铁同位素组成越重(图 5)。



图件引自文献[29],有所修改; $w(\cdot)$ 为元素或化合物含量(质量分数,下同)

图 5 弧后盆地玄武岩铁同位素组成和 TiO_2 含量关系
Fig. 5 Fe Isotopic Compositions of Island Arc Basalts (IABs) Correlated with TiO_2 Content

部分熔融过程的铁同位素分馏对估算硅酸盐地球铁同位素平均值具有重要意义。Beard 等最早通过对 MORBs 和 OIBs 的铁同位素研究,对整体地球的平均铁同位素组成进行了约束,认为整体地球的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值应该位于 0.1‰ 附近^[19]。但是这一判断是基于部分熔融过程中铁同位素不发生分馏这一假定的基础上得出的。前已述及,部分熔融过程中铁同位素发生分馏,重铁同位素在熔体中富集,由此可见,玄武岩的铁同位素组成不能代表整体硅酸盐地球。事实上,地幔橄榄岩和碳质球粒陨石的铁同位素组成平均值($\delta^{56}\text{Fe}$ 分别为 0‰ 和 0.01‰ ,图 3)与国际标准物质 IRMM-014 的铁同位素组成非常接近。由此可见,IRMM-014 基本代表了整体硅酸盐地球的铁同位素组成,即以 IRMM-014 为标样获得的铁同位素组成结果直接表达了样品相对于整体硅酸盐地球的偏差。Beard 等使用的所谓整体硅酸盐地球 Fe 同位素标样^[19]也就失去了其科学意义,应予摒弃。

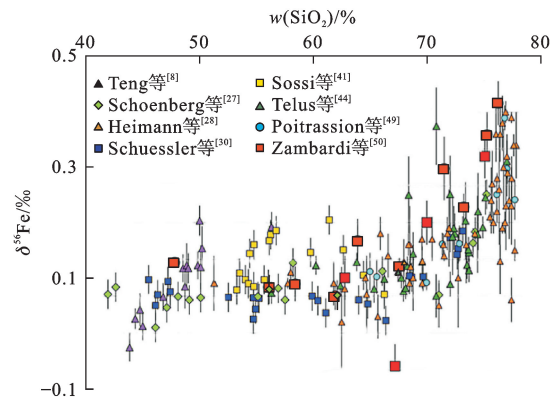
3 结晶分异过程的铁同位素地球化学行为

岩浆岩不同矿物之间铁同位素组成存在一定程度的分馏,铁同位素组成由重到轻的顺序为:磁铁矿、角闪石、黑云母、辉石、橄榄石、钛铁矿(图 3)。因此,随着分离结晶作用的进行,具有不同铁同位素组成的矿物依次从岩浆熔体中结晶出来,将会导致

岩浆中铁同位素组成的演化。

Teng 等分析了夏威夷 Kilauea Iki 玄武岩和其中橄榄石斑晶的铁同位素组成,发现橄榄石斑晶明显富集铁的轻同位素,结晶橄榄石晶体和岩浆熔体之间的同位素差异 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cry-Me}} \approx -0.3\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$,并且随着分离结晶作用的进行,玄武岩的铁同位素组成有变重的趋势^[8]。

Heimann 等研究发现,岩浆岩的铁同位素组成随着演化程度的增高(SiO_2 含量的增加)而变重^[28,30,49](图 6),并提出了不同模式来解释岩浆岩全岩的铁同位素组成变化特征。不管机理如何,铁同位素组成与岩浆演化程度的这种相关性反映了岩浆结晶分异过程中铁同位素发生分馏。

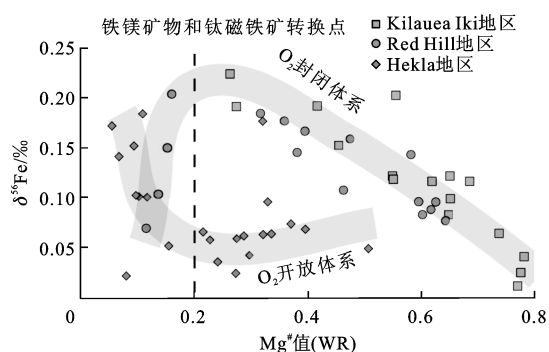


图件引自文献[50],有所修改

图 6 不同酸度岩浆岩的铁同位素组成特征

Fig. 6 Fe Isotope Compositions for Magmatite with Different Acidities

Sossi 等对塔斯马尼亚南部 Red Hill 拉斑玄武质岩床进行了系统的铁同位素研究,结果显示,铁同位素组成与岩浆演化程度并非前人所观测到简单的正相关关系,而是受氧逸度的影响(图 7)^[42]。在封闭的氧逸度体系中,岩浆演化的早期阶段,随着辉石和斜长石的结晶,残余岩浆往富铁和高氧逸度方向演化;晚期阶段,磁铁矿开始结晶,残余岩浆的氧逸度逐渐降低。对不同阶段岩石的铁同位素分析表明,早期阶段,随着辉石(主要含 Fe^{2+})的结晶,岩浆的氧逸度增高($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值也升高),结晶岩石的铁同位素组成也逐渐增高;晚期阶段,随着磁铁矿(含 Fe^{3+})的结晶,岩浆的氧逸度降低($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值也降低),结晶岩石的铁同位素组成也逐渐降低。他们利用瑞利分馏模式以及辉石、磁铁矿单矿物铁同位素组成的测定结果,计算出在结晶温度下辉石和熔体之间的铁同位素差异 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Pyr-Me}} \approx -0.17\text{‰} \sim -0.11\text{‰}$,磁铁矿和熔体之间的铁同位素差异 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Mag-Me}} \approx$



图件引自文献[42],有所修改;图中的数据点为不同地区拉斑玄武岩系列具有成因联系的全岩数据,Kilauea Iki 地区数据引自文献[8],Hekla 地区数据引自文献[30],Red Hill 地区数据引自文献[42]

图 7 火成岩分异过程铁同位素组成随 $Mg^\#$ 值的变化

Fig. 7 Fe Isotope Compositions of Magmatite Rocks Against Their $Mg^\#$

0.11‰~0.14‰。对于氧逸度开放体系,岩浆的铁同位素组成会随着矿物的结晶沉淀呈现先变轻再变重的趋势。

Chen 等先后对攀西地区钒钛磁铁矿石和辉长岩的铁同位素进行了系统分析^[16,43-44,51]。这套岩石是在相对高氧逸度条件下岩浆结晶作用的产物。研究结果共同显示,全岩的铁同位素组成变化较小,而单矿物具有很大的铁同位素变化($\delta^{56}Fe$ 为 -0.5‰~0.4‰),每个样品中,橄榄石、辉石、磁铁矿的铁同位素组成依次变重,并且同一矿物的铁同位素组成随着全岩 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值(氧逸度指标)的变化而呈现有规律的变化,表明矿物在结晶过程中发生了明显的铁同位素分馏,并且矿物的铁同位素组成受岩浆氧逸度变化控制。

上述研究共同揭示出岩浆结晶分异过程中铁同位素会发生分馏,氧逸度变化及岩浆成分是结晶分异过程中铁同位素分馏的主要控制因素。在低氧逸度条件下,橄榄石、辉石等含 Fe^{2+} 的矿物结晶,残余熔体相对富集 Fe^{3+} ,导致铁的重同位素富集;在高氧逸度条件下,磁铁矿等含 Fe^{3+} 的矿物结晶,残余熔体相对富集 Fe^{2+} ,导致铁的重同位素亏损。

值得一提的是,晶体形成后,由于晶体与熔体间化学成分的差异,会发生一定程度的元素扩散,导致同位素非平衡分馏。试验表明,在存在化学梯度或热梯度时,金属元素的扩散会造成明显的同位素分馏现象^[52-54]。在自然界岩浆体系中,化学扩散导致的分馏效应已见报道:Teng 等在研究夏威夷 Kilauea Iki 玄武岩中橄榄石时,发现有部分橄榄石的铁同位素组成非常轻, $\delta^{56}Fe$ 可达 -1.1‰(玄武

岩 $\delta^{56}Fe$ 约为 -0.1‰),暗示橄榄石和岩浆熔体间可能存在扩散导致的非平衡分馏现象^[8]。Teng 等进一步研究发现,这些橄榄石的 Fe、Mg 同位素变化具有很好的线性相关性;原位分析也发现,从橄榄石颗粒的核部到边部, $Fo^\#$ 值逐渐降低,Mg 同位素组成变轻,铁同位素组成变重,所分析的同位素数据结果与理论模拟的计算结果相符;由于 Mg 同位素在岩浆分异过程中不发生可检测的平衡分馏,这些结果表明晶体/熔体间发生了 Mg-Fe 交换现象,Mg 元素从橄榄石晶体向熔体扩散,而铁元素从熔体向橄榄石晶体内部扩散^[55-56]。Weyer 等也观察到,玄武质火山岩的一些橄榄石斑晶明显富集铁的轻同位素,并且这种现象是比较常见的,这些橄榄石晶体的 $Mg^\#$ 值从核部到边部逐渐降低,橄榄石晶体的 $\delta^{56}Fe$ 与 $\Delta^{56}Fe_{O\text{-}M\text{-}C}$ 间具有很好的线性关系,同时 Li 同位素组成也明显偏负(岩浆分异过程中 Li 同位素不发生可检测的平衡分馏),表明是铁从熔体向晶体内部扩散过程中的非平衡分馏所致^[57]。其中, $\Delta^{56}Fe_{O\text{-}M\text{-}C}$ 为橄榄石和熔体之间的同位素差异。

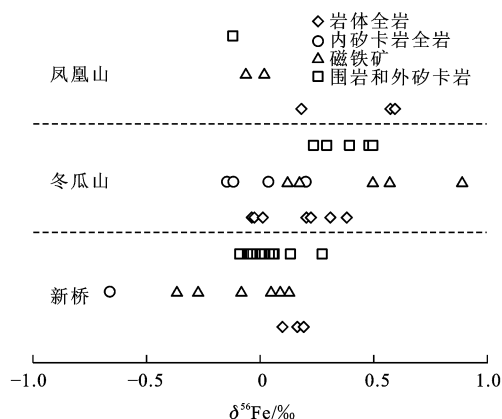
4 流体出溶过程的铁同位素地球化学行为

在岩浆演化的晚期阶段,往往富集流体,含水流体能够携带成矿元素从岩浆熔体中分离出来,发生流体出溶。

流体出溶过程中铁同位素发生分馏最早被 Heimann 等提出并用来解释岩浆岩随着演化程度的增加铁同位素组成逐渐变重的现象^[28,49]。他们的研究发现, SiO_2 含量大于 70% 的酸性岩浆岩明显比中基性岩富集铁的重同位素(前者的 $\delta^{56}Fe$ 可达 0.3‰,图 6),铁同位素组成和 SiO_2 含量呈正相关关系。据此推测流体中的 Fe 主要是以 Fe^{2+} 的 Cl 合物($FeCl_2$)形式存在(相对富集 ^{54}Fe),在流体出溶过程中,这些相对富集轻同位素的铁被带走,残余的岩浆铁同位素组成变重。Schuessler 等对 Hekla 火山岩进行了铁同位素组成的研究,也观测到岩浆岩的 $\delta^{56}Fe$ 值随着演化程度的增高而增加的现象,但 Li 同位素组成没有随着演化程度的变化而发生改变^[30]。因此,他们认为岩浆岩随着演化程度增加铁同位素组成变重的现象不是流体出溶过程导致的,而是岩浆结晶分异过程中的 Fe 同位素分馏导致的。Sossi 等对澳大利亚塔斯马尼亚 Red Hill 岩席(O_2 封闭体系,经历了岩浆分异结晶作用)开展了系统的 Fe 同位素研究,所观测到的全岩铁同位素组

成随 SiO_2 含量变化的趋势与前人观测到的有所不同,岩浆岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值随着矿物的结晶逐渐增加,在磁铁矿饱和时达到顶峰,随后随着磁铁矿的结晶沉淀,全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值逐渐降低^[42]。他们认为,在封闭的岩浆演化体系中,铁同位素组成的变化主要是由岩浆结晶分异和氧化还原作用导致的,而不是流体出溶。Telus 等对岩浆晚期阶段形成的伟晶岩和花岗质岩石进行了 Fe、Zn 同位素的综合研究, Zn^{2+} 与 Fe^{2+} 的地球化学行为相似,在富 Cl 热液流体中具有很强的活动性,并且 Zn 只以二价 Zn^{2+} 的形式存在,不受氧化还原作用控制^[40]。研究发现,这些富 SiO_2 的岩石都明显富集 Fe、Zn 的重同位素,Fe 同位素和 Zn 同位素组成之间存在正相关关系,并且这些岩石还具有很大的 Fe/Zn 值。这一现象无法用结晶分异模式解释,最可能的解释是流体出溶过程中铁同位素发生分馏。目前,尽管仅靠流体出溶这一理论能否完全解释演化程度高的岩浆岩的重铁同位素富集现象还存在一定争议,但流体出溶过程至少是造成岩浆演化过程铁同位素变化的一个重要因素。

流体出溶是矽卡岩型矿床的重要成矿过程,矽卡岩型矿床为开展流体出溶过程中的铁同位素地球化学行为研究提供了新的视角。Wang 等首次以中国铜陵矿集区 3 个典型矽卡岩矿床(新桥、冬瓜山、凤凰山)为研究对象,对与流体出溶过程中的铁同位素地球化学行为进行了制约^[13-14]。研究开展了与流体出溶过程密切相关的端元组分(岩体、无矿化矽卡岩和最早形成的含铁矿物)的铁同位素对比研究,首次明确阐述了流体出溶过程中的铁同位素分馏。在他们的研究中,内矽卡岩是热液流体直接与岩体交代反应生成的变质产物,而磁铁矿则是最早从热液流体中沉淀出来的产物,3 个矿床的铁同位素组成特征较为一致地呈现出内矽卡岩和磁铁矿相对于成矿岩体富集铁的轻同位素特征,不同矿床的富集程度不同(图 8)。结合 Johnson 等的理论和试验研究,磁铁矿结晶沉淀过程中会优先从含矿流体中沉淀重同位素^[58-59],据此推测成矿流体的铁同位素组成比磁铁矿要更为富集铁的轻同位素。由于围岩本身具有相对较重的铁同位素组成,含矿流体富集铁的轻同位素特征是无法通过后期围岩组分的交代加入而形成。因此,3 个矿床中内矽卡岩和磁铁矿的铁同位素组成特征能够说明从初始含矿流体的铁同位素组成比成矿母岩富集铁的轻同位素,即流体出溶过程中铁同位素发生分馏,流体富集铁的轻同位素。陈永健等对河北武安西石门邯邢式铁矿的铁同



图件引自文献[14],有所修改

图 8 铜陵矿集区中与流体出溶作用
相关端元的铁同位素组成

Fig. 8 Fe Isotope Compositions of Different End-members
Related to Fluid Exsolution in Tongling District

位素研究也观测到了相似的铁同位素组成特征,即磁铁矿矿石相对闪长岩富集铁的轻同位素^[60]。

岩浆岩铁同位素组成的变化和矽卡岩型矿床的铁同位素组成特征共同显示,流体出溶过程中铁同位素会发生分馏,流体相对富集铁的轻同位素,残余岩浆富集铁的重同位素。导致流体出溶过程中铁同位素发生分馏的机制仍有待于进一步研究。

5 结 语

铁是主量元素和变价元素,在岩浆成因与演化、岩理学、构造岩石学、成矿作用等研究方面具有重要意义。查明岩浆过程中铁同位素的地球化学行为是正确运用铁同位素对相关地质问题进行制约的前提。目前人们对岩浆过程中的铁同位素基本行为已有了概略性了解,但许多问题仍待进一步研究。例如,在矿物方面,主要含铁矿物间铁同位素的平衡分馏顺序已基本建立,但其间同位素分馏大小及其与氧逸度、温度、压力等条件的关系还有待精确确定,同时,这方面的知识是运用同位素反演岩浆演化过程的基础。在基性岩浆体系方面,目前人们对铁同位素地球化学行为的认识主要来自于对富含氧化物的镁铁—超镁铁质层状岩体的调查,但对斜长岩杂岩体和富含硫化物岩体的铁同位素研究还几乎是空白,这些岩体可能由不同类型的岩浆演化而来,铁同位素在这些不同类型的岩浆演化过程中的行为有何差异? 熔离是岩浆演化的重要过程之一,也是岩浆矿床形成的重要机制,可否运用铁同位素对岩浆是否发生过熔离进行制约? 目前人们对熔离过程中的铁同位素地球化学行为仍然不清楚,不同的大地构

造环境形成不同的岩浆岩岩石组合,铁同位素是否对岩石组合形成的大地构造背景具有指示意义也是值得进一步研究的重要问题。

岩浆过程的铁同位素研究不仅对于丰富和完善非传统稳定同位素地球化学理论体系具有重要意义,而且对于理解地球的岩浆作用和地幔作用过程、示踪岩浆型矿床的物质来源和成矿过程等方面具有重要潜力。可以预见,随着铁同位素测试技术的逐渐普及,人们对铁同位素的地球化学研究将会深入和广泛。

参考文献:

References:

- [1] BEARD B L, JOHNSON C M, COX L, et al. Iron Isotope Biosignatures[J]. *Science*, 1999, 285: 1889-1892.
- [2] ZHU X K, GUO Y L, O'NIONS R K, et al. Isotopic Homogeneity of Iron in the Early Solar Nebula[J]. *Nature*, 2001, 412: 311-313.
- [3] ZHU X K, GUO Y, WILLIAMS R J P, et al. Mass Fractionation Processes of Transition Metal Isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200 (1/2): 47-62.
- [4] ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y L, et al. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water[J]. *Science*, 2000, 287: 2000-2002.
- [5] WILLIAMS H M, MCCAMMON C A, PESLIER A H, et al. Iron Isotope Fractionation and the Oxygen Fugacity of the Mantle[J]. *Science*, 2004, 304: 1656-1659.
- [6] DAUPHAS N, VAN ZUILEN M, WADHWA M, et al. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland[J]. *Science*, 2004, 306: 2077-2080.
- [7] ROUXEL O J, BEKKER A, EDWARDS K J. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State[J]. *Science*, 2005, 307: 1088-1091.
- [8] TENG F Z, DAUPHAS N, HELZ R T. Iron Isotope Fractionation During Magmatic Differentiation in Kilauea Iki Lava Lake[J]. *Science*, 2008, 320: 1620-1622.
- [9] ZHAO X M, ZHANG H F, ZHU X K, et al. Iron Isotope Variations in Spinel Peridotite Xenoliths from North China Craton; Implications for Mantle Metasomatism[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 160(1): 1-14.
- [10] ZHAO X M, ZHANG H F, ZHU X K, et al. Iron Isotope Evidence for Multistage Melt-peridotite Interactions in the Lithospheric Mantle of Eastern China[J]. *Chemical Geology*, 2012, 292/293: 127-139.
- [11] ZHAO X M, ZHANG H F, ZHU X K, et al. Effects of Melt Percolation on Iron Isotopic Variation in Peridotites from Yangyuan, North China Craton[J]. *Chemical Geology*, 2015, 401: 96-110.
- [12] SHI G H, ZHU X K, DENG J, et al. Spherules with Pure Iron Cores from Myanmar Jadeitite: Type-I Deep-sea Spherules? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(6): 1608-1620.
- [13] WANG Y, ZHU X K, MAO J W, et al. Iron Isotope Fractionation During Skarn-type Metallogeny: A Case Study of Xinqiao Cu-S-Fe-Au Deposit in the Middle-Lower Yangtze Valley[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43(1): 194-202.
- [14] WANG Y, ZHU X K, CHENG Y. Fe Isotope Behaviors During Sulfide-dominated Skarn-type Mineralisation[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 103: 374-392.
- [15] SUN J, ZHU X K, CHEN Y L, et al. Iron Isotopic Constraints on the Genesis of Bayan Obo Ore Deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Precambrian Research*, 2013, 235: 88-106.
- [16] CHEN L M, SONG X Y, ZHU X K, et al. Iron Isotope Fractionation During Crystallization and Sub-solidus Re-equilibration: Constraints from the Baima Mafic Layered Intrusion, SW China[J]. *Chemical Geology*, 2014, 380: 97-109.
- [17] FAN H F, ZHU X K, WEN H J, et al. Oxygenation of Ediacaran Ocean Recorded by Iron Isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 80-94.
- [18] ZHANG F F, ZHU X K, YAN B, et al. Oxygenation of a Cryogenian Ocean (Nanhua Basin, South China) Revealed by Pyrite Fe Isotope Compositions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 429: 11-19.
- [19] BEARD B L, JOHNSON C M, SKULAN J L, et al. Application of Fe Isotopes to Tracing the Geochemical and Biological Cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1/2/3/4): 87-117.
- [20] BEARD B L, JOHNSON C M, VON DAMM K L, et al. Iron Isotope Constraints on Fe Cycling and Mass Balance in Oxygenated Earth Oceans[J]. *Geology*, 2003, 31(7): 629.
- [21] BEARD B L, JOHNSON C M. High Precision Iron Isotope Measurements of Terrestrial and Lunar Materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1653-1660.

- [22] JOHNSON C M, BEARD B L, RODEN E E, et al. Isotopic Constraints on Biogeochemical Cycling of Fe [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 359-408.
- [23] FANTLE M S, DEPAOLO D J. Iron Isotopic Fractionation During Continental Weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 228(3/4): 547-562.
- [24] WILLIAMS H M, PESLIER A H, MCCAMMON C, et al. Systematic Iron Isotope Variations in Mantle Rocks and Minerals: The Effects of Partial Melting and Oxygen Fugacity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 435-452.
- [25] WEYER S, ANBAR A D, BREY G P, et al. Iron Isotope Fractionation During Planetary Differentiation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240(2): 251-264.
- [26] WEYER S, IONOV D A. Partial Melting and Melt Percolation in the Mantle: The Message from Fe Isotopes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 259(1/2): 119-133.
- [27] SCHOENBERG R, BLANCKENBURG F V. Modes of Planetary-scale Fe Isotope Fractionation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 252(3/4): 342-359.
- [28] HEIMANN A, BEARD B L, JOHNSON C M. The Role of Volatile Exsolution and Sub-solidus Fluid/Rock Interactions in Producing High $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ratios in Siliceous Igneous Rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4379-4396.
- [29] DAUPHAS N, CRADDOCK P R, ASIMOW P D, et al. Iron Isotopes May Reveal the Redox Conditions of Mantle Melting from Archean to Present [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(1/2): 255-267.
- [30] SCHUESSLER J A, SCHOENBERG R, SIGMARSSON O. Iron and Lithium Isotope Systematics of the Hekla Volcano, Iceland: Evidence for Fe Isotope Fractionation During Magma Differentiation [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1/2): 78-91.
- [31] CRADDOCK P R, WARREN J M, DAUPHAS N. Abyssal Peridotites Reveal the Near-chondritic Fe Isotopic Composition of the Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 365: 63-76.
- [32] NEBEL O, ARCULUS R J, SOSSI P A, et al. Iron Isotopic Evidence for Convective Resurfacing of Recycled Arc-front Mantle Beneath Back-arc Basins [J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(22): 5849-5853.
- [33] TENG F Z, DAUPHAS N, HUANG S C, et al. Iron Isotopic Systematics of Oceanic Basalts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 12-26.
- [34] YOUNG E D, MANNING C E, SCHAUBLE E A, et al. High-temperature Equilibrium Isotope Fractionation of Non-traditional Stable Isotopes: Experiments, Theory, and Applications [J]. *Chemical Geology*, 2015, 395: 176-195.
- [35] SHAHAR A, YOUNG E D, MANNING C E. Equilibrium High-temperature Fe Isotope Fractionation Between Fayalite and Magnetite: An Experimental Calibration [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 268(3/4): 330-338.
- [36] POLYAKOV V, CLAYTON R, HORITA J, et al. Equilibrium Iron Isotope Fractionation Factors of Minerals: Reevaluation from the Data of Nuclear Inelastic Resonant X-ray Scattering and Mossbauer Spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): 3833-3846.
- [37] POLYAKOV V B, MINEEV S D. The Use of Mossbauer Spectroscopy in Stable Isotope Geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(5): 849-865.
- [38] POLYAKOV V B, SOULTANOV D M. New Data on Equilibrium Iron Isotope Fractionation Among Sulfides: Constraints on Mechanisms of Sulfide Formation in Hydrothermal and Igneous Systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(7): 1957-1974.
- [39] ROSKOSZ M, SIO C K I, DAUPHAS N, et al. Spinel-olivine-pyroxene Equilibrium Iron Isotopic Fractionation and Applications to Natural Peridotites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 184-199.
- [40] TELUS M, DAUPHAS N, MOYNIER F, et al. Iron, Zinc, Magnesium and Uranium Isotopic Fractionation During Continental Crust Differentiation: The Tale from Migmatites, Granitoids, and Pegmatites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 97: 247-265.
- [41] 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(22): 4727-4743.
- [42] SOSSI P A, FODEN J D, HALVERSON G P. Redox-controlled Iron Isotope Fractionation During Magmatic Differentiation: An Example from the Red Hill Intrusion, S. Tasmania [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 164(5): 757-772.

- [43] 王世霞. 岩浆演化过程中 Fe 同位素地球化学行为 [D]. 北京: 中国地质科学院地质研究所, 2013.
WANG Shi-xia. Iron Isotope Geochemistry of Magmatic Evolution [D]. Beijing: Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, 2013.
- [44] LIU P P, ZHOU M F, LUIS B, et al. Disequilibrium Iron Isotopic Fractionation During the High-temperature Magmatic Differentiation of the Baima Fe-Ti Oxide-bearing Mafic Intrusion, SW China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 399: 21-29.
- [45] DAUPHAS N, ROSKOSZ M, ALP E E, et al. Magma Redox and Structural Controls on Iron Isotope Variations in Earth's Mantle and Crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 398: 127-140.
- [46] WILLIAMS H M, BIZIMIS M. Iron Isotope Tracing of Mantle Heterogeneity Within the Source Regions of Oceanic Basalts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 396-407.
- [47] KLEIN E M, LANGMUIR C H. Global Correlations of Ocean Ridge Basalt Chemistry with Axial Depth and Crustal Thickness [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92(B8): 8089-8115.
- [48] HIBBERT K, WILLIAMS H, KERR A, et al. Iron Isotopes in Ancient and Modern Komatiites: Evidence in Support of an Oxidised Mantle from Archean to Present [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 321/322: 198-207.
- [49] POITRASSON F, FREYDIER R. Heavy Iron Isotope Composition of Granites Determined by High Resolution MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1/2): 132-147.
- [50] ZAMBARDI T, LUNDSTROM C C, LI X X, et al. Fe and Si Isotope Variations at Cedar Butte Volcano; Insight into Magmatic Differentiation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 405: 169-179.
- [51] 王世霞, 朱祥坤, 宋谢炎, 等. 四川攀枝花钒钛磁铁矿床 Fe 同位素特征及其成因指示意义 [J]. *地球学报*, 2012, 33(6): 995-1004.
WANG Shi-xia, ZHU Xiang-kun, SONG Xie-yan, et al. Fe Isotopic Characteristics of V-Ti Magnetite Deposit in Panzhihua Area of Sichuan Province and Their Genetic Implications [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2012, 33(6): 995-1004.
- [52] RICHTER F M, DAUPHAS N, TENG F Z. Non-traditional Fractionation of Non-traditional Isotopes: Evaporation, Chemical Diffusion and Soret Diffusion [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258: 92-103.
- [53] RICHTER F M, DAVIS A M, DEPAOLO D J, et al. Isotope Fractionation by Chemical Diffusion Between Molten Basalt and Rhyolite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(20): 3905-3923.
- [54] HUANG F, LUNDSTROM C, GLESSNER J, et al. Chemical and Isotopic Fractionation of Wet Andesite in a Temperature Gradient: Experiments and Models Suggesting a New Mechanism of Magma Differentiation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(3): 729-749.
- [55] TENG F Z, DAUPHAS N, HELZ R T, et al. Diffusion-driven Magnesium and Iron Isotope Fractionation in Hawaiian Olivine [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 308(3/4): 317-324.
- [56] SIO C K I, DAUPHAS N, TENG F Z, et al. Discerning Crystal Growth from Diffusion Profiles in Zoned Olivine by In-situ Mg-Fe Isotopic Analyses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 123: 302-321.
- [57] WEYER S, SEITZ H M. Coupled Lithium- and Iron-isotope Fractionation During Magmatic Differentiation [J]. *Chemical Geology*, 2012, 294/295: 42-50.
- [58] JOHNSON C M, SKULAN J L, BEARD B L, et al. Isotopic Fractionation Between Fe(III) and Fe(II) in Aqueous Solutions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 195(1): 141-153.
- [59] ANBAR A D, JARZECKI A A, SPIRO T G. Theoretical Investigation of Iron Isotope Fractionation Between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for Iron Stable Isotope Geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 825-837.
- [60] 陈永健, 苏尚国, 何永胜, 等. 河北武安西石门铁矿床 Fe 同位素特征及其成矿指示意义 [J]. *岩石学报*, 2014, 30(11): 3443-3454.
CHEN Yong-jian, SU Shang-guo, HE Yong-sheng, et al. Fe Isotope Compositions and Implications on Mineralization of Xishimen Iron Deposit in Wu'an, Hebei [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(11): 3443-3454.