

低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程

李 津, 朱祥坤, 唐索寒

(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: 详细了解同位素分馏的过程与机理是运用稳定同位素体系解决科学问题的关键。本文对沉淀、溶解、吸附、氧化、还原、生物等过程中的 Fe 同位素分馏研究结果进行了系统总结。在沉淀过程中, 优先沉淀轻同位素, 在吸附过程中, Fe(III) 矿物优先吸附重同位素, 氧化还原过程中, Fe 的化合价越高, Fe 同位素组成越重。

关键词: 铁同位素; 质量分馏; 氧化还原; 吸附; 生物作用

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0305-12

Fe isotope fractionation during low temperature process

LI Jin, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: A prerequisite for using the new geochemical tracer—Fe isotope—to constrain some important geochemical processes lies in the adequate understanding of the process and mechanism of Fe isotope fractionation. This paper presents a review of the current situation of people's understanding of mass fractionation processes at low-temperature environments, which include precipitation, dissolution, reduction, oxidation, adsorption, and biological processes. During the precipitation, the resultant is depleted in heavy Fe and the heavier Fe(II) is preferentially adsorbed on the surfaces of Fe(III)(hydr)oxides. When different kinds of valence state coexist, heavy isotope is preferentially enriched in high-valence state.

Key words: Fe isotopes; mass fractionation; reduction-oxidation; adsorption; biological process

Fe 同位素地球化学是一个比较新的、充满活力的研究领域。在不到 10 年的时间内, 不仅进行了 Fe 同位素高精度测定的方法研究 (Belshaw *et al.*, 2000; 唐索寒等, 2006a, 2006b; 朱祥坤等, 2008), Fe 同位素组成调查 (Beard *et al.*, 1999, 2003; Zhu *et al.*, 2000, 2001; 李志红等, 2008) 和标准物质研制 (唐索寒等, 2008), 还进行了一系列 Fe 同位素分馏实验研究 (Bullen *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2002; Butler *et al.*, 2005) 和应用潜力探索 (Beard *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000, 2001, 2002; Rouxel *et al.*, 2005; 李志红等, 2008)。作为一个分支学科, Fe 同位素地球化学从方法、理论到应用, 已初具轮廓。前人工作也已显示, 在诸多应用领域中, 对低温环境中不同地球化学过程 Fe 的地球化学循环的示踪, 可能是 Fe 同位素地球化学最有发展前景

的领域之一。

Fe 作为一个新的稳定同位素体系, 正确运用它对重大问题制约的前提之一是对其质量分馏机理和过程有足够的认识。为此, 近年来一些学者对不同过程的 Fe 同位素分馏进行了实验研究, 其中包括氧化还原过程、沉淀溶解过程、吸附过程、生物过程等。这些研究结果初步构筑了低温环境下 Fe 同位素分馏理论的基本框架, 为 Fe 同位素技术的地质应用奠定了必要的理论基础。本文对低温条件下 Fe 同位素分馏过程进行了比较系统的总结。

1 沉淀过程中产生的 Fe 同位素分馏

目前研究的溶液中的 Fe(Fe_{aq}) 沉淀为 Fe 矿物的分馏实

收稿日期: 2008-05-07; 修订日期: 2008-06-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005), 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008)

作者简介: 李 津(1980-), 女, 博士研究生, 从事过渡元素同位素研究, E-mail: lijn80119@hotmail.com; 通讯作者: 朱祥坤, E-mail:

xiangkun@cags.net.cn.

验主要有两种:一种是 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 转化为 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{s}}$ 矿物;另一种是 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 转化为 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{s}}$ 矿物。

1.1 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 沉淀过程

$\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 水解是表生环境中常见的一个过程,在 Fe 的地球化学循环中起着非常重要的作用。水体中 Fe 的含量变化较大,其含量主要取决于水溶液的 pH 值和 Eh 值。一旦环境条件发生变化, $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 就会水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。例如, Fe 在河水中的含量比较高,随河流进入海洋后,海洋中的电介质较多造成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝化形成沉淀。水解在一定程度上控制了 Fe 在水体中的运移和再分配。

Skulan等(2002)研究了在 98°C 时,酸性的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 水解1~100 d生成赤铁矿的过程中 Fe 同位素发生分馏的情况,结果发现沉淀速率越大同位素分馏越大。所以Skulan等(2002)认为分馏是动力效应的结果, $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 在沉淀与溶液间的同位素动力分馏为 $\alpha_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{赤铁矿}} = -1.00132$ 。动力分馏随着沉淀速率的减小而减小,如果这种关系外推到沉淀速率为0的情况,可以得出 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{赤铁矿}} = 0.15\text{‰}$ 。Skulan等(2002)认为这个值比较接近平衡分馏,如图1。通过校正,得到 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与赤铁矿之间 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的平衡分馏系数为 $\alpha_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{赤铁矿}} = 0.9999 \pm 0.0002$ 。(Skulan *et al.*, 2002)。

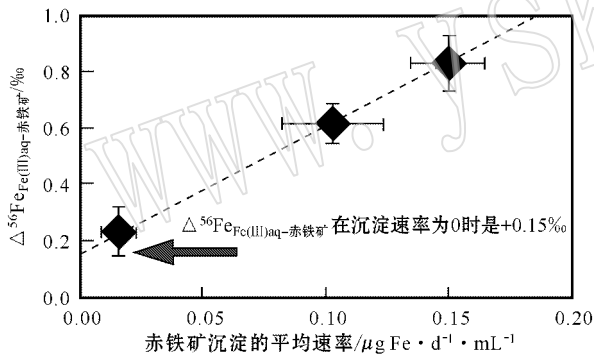


图1 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{赤铁矿}}$ 随沉淀速率的变化 (引自Skulan等, 2002)

Fig. 1 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{hematite}}$ variations relative to average hematite precipitation rate (from Skulan *et al.*, 2002)

Balci等(2006)在室温下研究了 pH 值为2.2~3.5时 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 沉淀的实验,目的是研究不同的沉淀速率对同位素分馏是否有影响。快速沉淀实验是在不同浓度的 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入 NaOH ,使得 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 快速沉淀,沉淀速率慢的实验是将 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液放在黑暗的环境中使其自然水解缓慢沉淀,沉淀时间长度不同。结果发现随着沉淀速率的增加和沉淀颗粒的减小分馏变小。沉积速率快的实验中, $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{s}}$ 之间 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的同位素分馏范围是0.22‰~2.11‰,说明快速沉淀没有达到同位素平衡,而沉淀速率慢的实验, $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{s}}$ 之间的 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的同位素分馏的范

围是0.58‰~0.98‰, Fe 同位素基本达到平衡(图2图中“长、短”指反应时间;“高、低”指浓度)。

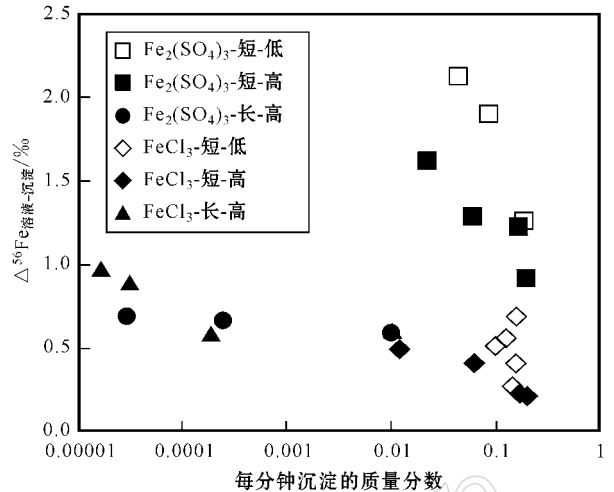


图2 不同实验条件下的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{s}}$ 之间的同位素分馏相对于沉淀速率的变化(引自Balci等, 2006)

Fig. 2 Fe isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ and $\text{Fe}(\text{III})_{\text{s}}$ relative to precipitation rates in different experiment environments (from Balci *et al.*, 2006)

1.2 碳酸盐岩沉淀过程

在沉积岩中铁的碳酸盐岩(菱铁矿、铁白云石)是非常常见的,从太古宙到现代的岩石中都可以发现,理论预测常温下菱铁矿与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的差异是约-2‰(Polyakov, 1997; Polyakov and Mineev, 2000; Schauble *et al.*, 2001)。

Wiesli等(2004)研究了 20°C 时由 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 形成菱铁矿(FeCO_3)的沉淀过程中 Fe 同位素的分馏。实验分快速沉淀和缓慢沉淀两类进行:快速沉淀实验是通过碳酸氢钠与高氯酸亚铁混合,在10 min内使15%的 Fe 快速生成菱铁矿,结果发现 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与菱铁矿之间没有同位素分馏;缓慢沉淀实验是将 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 加入碳酸氢钠溶液中或是将碳酸氢钠缓慢加入 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 中,在不同的实验阶段取出小部分沉淀以及溶液,分别进行 Fe 同位素分析测试,结果发现沉淀与溶液间的 Fe 同位素变化关系非常符合瑞利分馏,菱铁矿与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的分馏 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{菱铁矿}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = -0.48\text{‰}$ 。Wiesli等(2004)认为这个分馏实验中的动力分馏效应非常小, Fe 同位素基本达到了平衡,其平衡系数 $\alpha^{56}\text{Fe}_{\text{菱铁矿}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 0.99952$ (图3)。

Johnson等(2005)对室温(22°C)下异化还原速率很低,介质是重碳酸盐缓冲剂时形成菱铁矿的过程进行了研究,结果发现菱铁矿与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的 Fe 同位素组成没有差异。然而,在有 Ca 类质同像替换 Fe 时, $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{CO}_3$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的差别是-0.9‰。这个结果与前人(Polyakov, 1997; Polyakov and Mineev, 2000; Schauble *et al.*, 2001)的理论计算趋势一致(图3)并且在自然界中含钙菱铁矿比纯菱铁矿的 Fe 同位素组成的变化范围大(Johnson *et al.*, 2003)。产生这种情况的原因

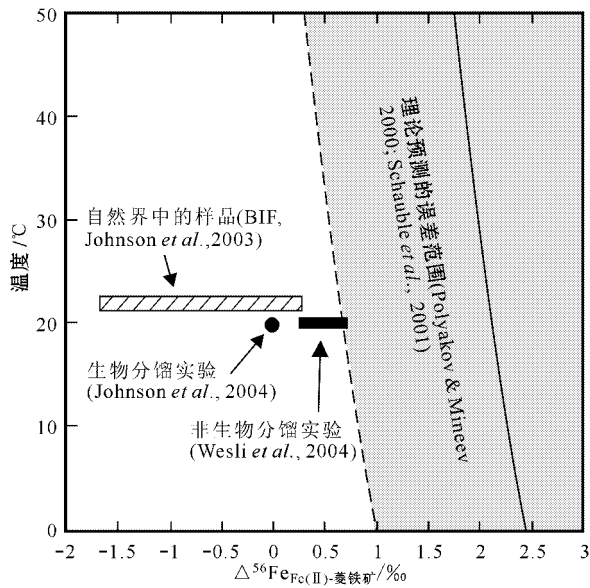


图 3 生物过程、非生物过程、BIF 中以及理论预测的 Fe(II) 与菱铁矿之间的 Fe 同位素分馏 (引自 Wiesli 等, 2004)

Fig. 3 Comparison of iron isotope fractionation between Fe(II)_{aq} and siderite obtained by abiotic synthesis experiments, biotic experiments, and natural siderite samples from BIFs and by prediction from spectroscopic data (from Wiesli *et al.*, 2004)

可能是 Ca 进入晶体后晶格发生了形变。

1.3 硫化物沉淀过程

Fe 的硫化物是 Fe 和还原态 S 的重要储库。Butler 等 (2005) 研究了无氧环境下 2、10、40℃ 时将 Na₂S 溶液加入过量的 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·5H₂O 中形成四方硫铁矿 (FeS) 沉淀时发

生的 Fe 同位素分馏。在该过程中没有氧化-还原的影响。结果发现 Fe 同位素受动力效应影响发生明显的同位素分馏。沉淀开始时, FeS 的 δ⁵⁶Fe 比溶液中轻大概 0.85‰, 随着时间变化 FeS 的同位素组变重而 Fe(II)_{aq} 同位素组成变轻, 说明最初的分馏并没有达到平衡分馏。168 h 后 Δ⁵⁶Fe_{FeS-Fe(II)_{aq}} 为 -0.34‰ 如图 4a、b, 但这两相之间仍然可能没有达到平衡。FeS 是溶解度中等的物质, Butler 等 (2005) 认为在实验过程中, 最可能影响同位素交换的机制是“溶解-再沉淀过程”, 由最初的动力分馏逐步变为稳定的同位素分馏, 而稳定的同位素分馏并不一定是真正的平衡分馏, 也可能是亚稳定的不平衡分馏。在 2~40℃ 的温度范围内, 同位素组成不随温度的改变而变化 (图 4c), 也说明了该过程可能主要受动力分馏控制。通常认为, 在沉积体系中, FeS 是形成黄铁矿的中间物质 (Berner, 1970; Rickard, 1969; Sweeney *et al.*, 1973; Schoonen *et al.*, 1991; Wilkin *et al.*, 1996)。如果黄铁矿形成的速率非常快, 形成四方硫铁矿时的动力分馏就会影响黄铁矿的同位素组成。相反, 如果黄铁矿的形成速率非常慢, 四方硫铁矿就有充分的时间与 Fe(II)_{aq} 建立稳定的同位素组成, 动力分馏的影响就会很小。黄铁矿的溶解度很低, 也就是说形成黄铁矿是个不可逆过程, Fe 同位素没有达到平衡, 这可能是解释自然界中显生宙沉积岩中的黄铁矿富集轻同位素, 而平衡分馏理论计算表明黄铁矿中应该富集重同位素的原因。

2 溶解过程中产生的 Fe 同位素分馏

Fe 的氧化物矿物溶解的机制有 3 种: 质子作用、配位体控制和还原溶解。其中还原溶解过程中 Fe 的价态会发生改变, 不在这里讨论。下面分别对质子作用的溶解和配位体控制的溶解进行总结。

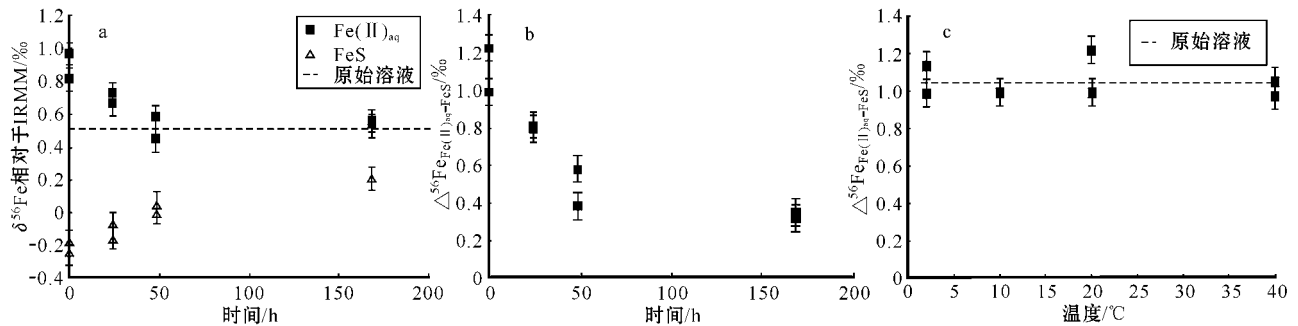


图 4 FeS 与 Fe(II)_{aq} 的 δ⁵⁶Fe 随时间的变化 (a)、Δ⁵⁶Fe_{Fe(II)_{aq}-FeS} 随实验时间的变化 (b) 和 Δ⁵⁶Fe_{Fe(II)_{aq}-FeS} 随温度的变化 (c) (引自 Butler 等, 2005)

Fig. 4 Progressive change in δ⁵⁶Fe for both FeS and Fe(II)_{aq} on ageing of the precipitated FeS in contact with Fe(II)_{aq} (a), change in Δ⁵⁶Fe_{Fe(II)_{aq}-FeS} on ageing of FeS in contact with the aqueous Fe isotope reservoir at 20°C (b), effect of precipitation temperature on the Fe isotope fractionation on FeS precipitation (c) (from Butler *et al.*, 2005)

2.1 质子控制的溶解

Skulan 等(2002)使用 0.9 M HCl 部分溶解 1~10 nm 的天然镜铁矿的过程中没有发现 Fe 同位素分馏。

Johnson 等(2005)研究了部分溶解磁铁矿过程中 Fe 同位素发生分馏的过程。实验中使用 1 M 和 3 M 的 HCl 部分溶解磁铁矿,经过 2~21 h 后,磁铁矿溶解了 0.2%~5.7%,在溶解过程中没有发现分馏。使用 Ferrozine 分析溶液中 Fe(II)与 Fe(III)的含量,结果 Fe(II)与 Fe(III)的比例发现完全符合 1:2,证明磁铁矿的溶解是等化学过程。

Wiederhold 等(2006)研究了使用 0.5 mol/L 的 HCl 在无光的环境下溶解针铁矿过程导致的 Fe 同位素分馏,实验时间为 3 min~24 h。结果没有发现溶液和针铁矿之间有 Fe 同位素分馏。

Skulan 等(2002)、Johnson 等(2005)和 Wiederhold 等(2006)的研究都说明质子控制的溶解 Fe 的过程不会发生 Fe 同位素分馏。

2.2 配位体控制的溶解

Brantley 等(2001, 2004)研究了角闪石和针铁矿溶解过程中 Fe 同位素发生的分馏,结果发现分馏的大小主要依赖于溶液中配位体与 Fe 的结合程度。在 20~25℃ 下将角闪石/针铁矿与不同种类的有机酸混合并轻轻摇晃 4~6 d 后取出将溶液和固体分离进行 Fe 同位素分析。DFAM(Fe 载体蛋白去铁敏钾磺酸)存在时角闪石溶解出 Fe 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 比角闪石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 小 0.36‰,而针铁矿在这个过程中则没有发生 Fe 同位素分馏,可能的原因是角闪石表面有一个可以滞留 ^{56}Fe 的表层,而针铁矿没有。角闪石在乙酸、酢浆草酸和柠檬酸存在的溶解过程中, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{角闪石-溶液}}$ 分别为 0.96‰、0.25‰ 和 1.22‰。配位体与 Fe 的结合能力越强,发生的同位素分馏越大。溶解过程中持续搅拌也会导致同位素分馏变大。Brantley 等(2001)还发现土壤中可交换 Fe 的同位素组成比土壤中角闪石的 Fe 同位素组成 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 轻 0.6‰,可交换 Fe 同位素组成应该与溶液中的相似,也就是土壤中的溶液富集轻同位素,与上述分馏实验结果一致。

Brantley 等(2004)研究了在 20~25℃ 下芽孢杆菌存在(没有其他有机配位体存在)对角闪石和针铁矿溶解过程中发生的 Fe 同位素分馏。实验时间为 4~6 d,实验结束后对生成物进行 Fe 同位素分析。结果发现 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{溶液-角闪石}} = -0.56\text{‰}$, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{溶液-针铁矿}} = -1.44\text{‰}$ 。芽孢杆菌存在时针铁矿发生了比较大的分馏,而没有生物存在(只有配位体存在)时针铁矿没有发生分馏。Brantley 等(2004)认为可能的原因有 3 种:①细菌呼吸消耗了系统中的氧,溶液中的 Fe 被还原,Fe(II)和 Fe(III)之间的平衡使得 Fe(III)富集重同位素,细菌吸收利用了 Fe(III);②细菌表面吸附 Fe(II)中的重同位素;③溶液中的 Fe 的重同位素优先沉淀成为矿物。其中最有可能的是第 2 种情况。

Wiederhold 等(2006)研究了使用草酸作为配位体溶解针铁矿过程中 Fe 同位素发生分馏的情况。将 2.5~5 g/L 的针

铁矿与 5 mmol/L 的草酸混合,实验时间为 5 min~315 d。实验结束后将固液分离,进行 Fe 同位素分析。Wiederhold 等(2006)将实验分为前期和后期两个阶段。前期溶解过程中,溶解的部分富集轻同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{溶液-针铁矿}} = -1.2\text{‰}$ 。可能的原因是轻同位素的键能弱,在溶解过程中优先进入溶液中。随着时间的增加,在后期溶解过程中溶液中的 Fe 同位素逐渐升高并与针铁矿的 Fe 同位素相近。可能的原因是前期溶解过程中将针铁矿表层的轻同位素转移到溶液中,在溶解后期针铁矿表层富集重同位素,所以溶液溶出的 Fe 也富集重同位素,累计溶液中的 Fe 同位素组成也逐步升高(图 5)。这个实验也说明在溶解过程中溶液只能与矿物表面的 Fe 进行同位素交换。

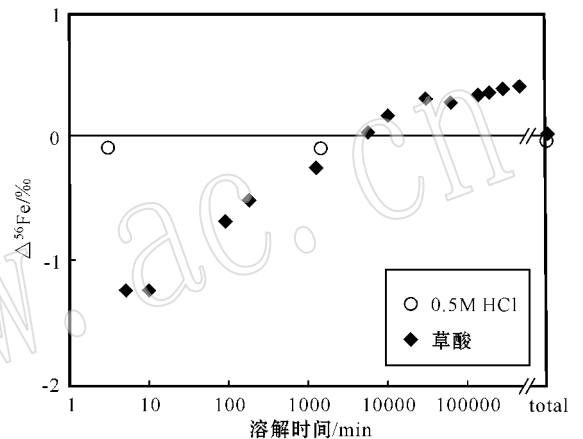


图 5 溶液中的 Fe 同位素随溶解时间的变化(引自 Wiederhold 等, 2006)

Fig. 5 Iron isotopes in solution as a function of the dissolution time (from Wiederhold *et al.*, 2006)

Brantley 等(2004)认为草酸溶解针铁矿时没有发生 Fe 同位素分馏,而 Wiederhold 等(2006)认为此过程中发生了 Fe 同位素分馏,并且同位素分馏随着实验时间增长而减小。Brantley 等(2004)的实验时间是 4~6 d,从图 5 可以发现,在 4 d (5 760 min)左右的时候针铁矿与溶液间的 Fe 同位素组成基本一致了。Brantley 等(2004)没有发现 Fe 同位素分馏的原因可能是实验时间比较长。

沉淀和溶解是一对相反的过程,如果两个过程都达到了平衡,那么无论在哪个过程中,溶液和矿物之间的分馏是一致的。在上述分馏实验中沉淀过程的生成物富集轻同位素,在没有生物和有机配位体存在的溶解过程中 Fe 没有发生同位素分馏;有机配位体和生物存在的情况下的溶解过程中生成物 Fe 同位素富集轻同位素,说明在溶解和沉淀这两个过程中至少有一个没有达到平衡。沉淀形成的矿物由于是固体不容易与溶液中的 Fe 发生同位素交换,并且分馏随着时间以及反应速率的不同发生变化,即使反应速率很慢也无法排除动力分馏的影响,所以矿物和溶液之间的分馏很可能是动力分馏而不是平衡分馏。在溶解过程中,矿物是相当稳定的,溶液与矿物之间的同

位素也很难达到平衡。所以,溶解和沉淀这两个过程很可能 Fe 同位素都没有达到平衡,那么究竟什么时候可以达到平衡,

平衡分馏又是多大是个急待解决的问题。

有关沉淀和溶解过程中 Fe 同位素分馏的实验结果总结如表 1。

表 1 沉淀和溶解过程中的 Fe 同位素分馏

Table 1 Fe isotope fractionation during precipitation and dissolution

	温度/℃	反应	$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{a-l}}/\text{‰}$	参考文献
赤铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	98	沉淀	0.10 ± 0.20 (平衡)	Skulan 等(2002)
赤铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	98	沉淀	-1.32 (动力)	Skulan 等(2002)
Fe 氧化物/氢氧化物- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	室温	沉淀	~0 (平衡)	Balci 等(2006)
菱铁矿(FeCO_3)- $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	20	沉淀	-0.48 (平衡)	Wiesli 等(2004)
菱铁矿(FeCO_3)- $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	沉淀	0	Johnson 等(2005)
$\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{CO}_3$ - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	沉淀	-0.9	Johnson 等(2005)
FeS - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	2, 10, 40	沉淀	-0.85 ~ -0.34 (动力)	Butler 等(2005)
赤铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	常温	溶解	0	Skulan 等(2002)
磁铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}/\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	常温	溶解	0	Johnson 等(2002)
针铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	常温	溶解	0	Wiederhold 等(2006)
角闪石- Fe_{aq}	20~25	溶解(有机酸)	0.25~1.22	Brantley 等(2001, 2004)
针铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	20~25	溶解(有机酸)	0	Brantley 等(2004)
角闪石- Fe_{aq}	20~25℃	溶解(芽孢杆菌)	0.56	Brantley 等(2004)
针铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	20~25	溶解(芽孢杆菌)	1.44	Brantley 等(2004)
针铁矿- $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$	常温	溶解(草酸)	1.2~0	Wiederhold 等(2006)

Johnson 等(2005)在 22℃ 下研究生物异化还原六方针铁矿并生成磁铁矿和菱铁矿的过程中导致 Fe 同位素分馏的同时,研究了六方针铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 过程中导致的 Fe 同位素分馏。认为六方针铁矿与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的 Fe 同位素分馏是 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 快速吸附在六方针铁矿表面的动力同位素分馏, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 2.3\text{‰}$ 。Johnson 等(2005)与 Icopini 等(2004)研究发现吸附在矿物上的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 明显比溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 富集重同位素,并且同位素分馏的大小基本相同。但是 Icopini 等(2004)认为 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 之间的分馏是平衡分馏,而 Johnson 等(2005)认为是动力分馏。如果是动力分馏,那么吸附在矿物表面的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 应该富集轻同位素(郑永飞等, 2000),所以 Johnson 等(2005)对于 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 之间 Fe 同位素分馏机理的解释可能不是很准确。

3 吸附过程中产生的 Fe 同位素分馏

3.1 没有生物参与的吸附过程

Teutsch 等(2005)进行了野外原地实验,研究了去除还原水体中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 过程中发生的 Fe 同位素分馏。实验过程是:将富氧水注入富含 $\text{Fe}(\text{II})$ 还原水实验井的蓄水层中,导致 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化并沉淀形成 $\text{Fe}(\text{III})$ 的氧化物/氢氧化物,用以吸附 $\text{Fe}(\text{II})$ 。一段时间后,将井中的水提取出来进行分析。由于周围的水富含 $\text{Fe}(\text{II})$,所以井中水的 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量慢慢升高,但升高的速度滞后于注入溶液中加入的稳定示踪剂,说明 $\text{Fe}(\text{II})$ 吸附在新形成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物/氢氧化物表面上。由于地下水中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 吸附在 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物/氢氧化物表面上,导致了地下水的 Fe 同位素组成很低,说明重同位素优先吸附到新形成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物/氢氧化物表面, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 0.6\text{‰}$ 。Teutsch 等(2005)认为分馏是由于质量数不同的 Fe 同位素的平衡吸附常数不同。

3.2 有生物存在的吸附过程

Icopini 等(2004)在研究腐败希瓦氏菌异化还原针铁矿导致的 Fe 同位素分馏的同时,研究了腐败希瓦氏菌和针铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的导致 Fe 同位素分馏的情况。实验温度是 27℃。将 1.066 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在无氧环境中溶于 30 mL 除氧的介质中,将 10 mL FeCl_2 溶液与腐败希瓦氏菌或针铁矿混合,实验时间为 24 h,发现腐败希瓦氏菌吸附的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 的过程中没有发生同位素分馏,而吸附在针铁矿上的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏为 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 2.7\text{‰} \sim 3.7\text{‰}$ 。Icopini 等(2004)认为针铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 是导致生物异化还原过程中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 富集轻同位素的原因。

Crosby 等(2005)研究了室温下硫还原泥土杆菌异化还原针铁矿和赤铁矿的过程导致的 Fe 同位素分馏的同时,研究了针铁矿和赤铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 导致的 Fe 同位素分馏。将针铁矿/赤铁矿与硫还原泥土杆菌混合,实验时间 280 d。 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{ad}}$ 氧化物还原生成的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 有两种存在方式:①存在于溶液中;②通过表面吸附络合或表面沉淀反应留在 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{ad}}$ 氧化物的表面。实验完成后,使用醋酸钠和 0.5 M HCl 将吸附在 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{ad}}$ 氧化物表面的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 提取出来,结果发现还原赤铁矿的实验中 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 0.38\text{‰}$,还原针铁矿的实验中 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 0.86\text{‰}$ 。有关吸附过程中 Fe 同位素分馏的实验结果总结见表 2。

许多学者对不同元素的吸附过程导致的同位素分馏进行了研究,其中包括 Pokrovsky 等(2008)和 Balistieri 等(2008)研究了 Cu 的吸附过程导致的同位素分馏, Pokrovsky 等(2005)

和 Balistieri 等(2008)研究了 Zn 的吸附过程导致的同位素分馏, Icopini 等(2004)、Teutsch 等(2005)和 Crosby 等(2005)研究了 Fe 的吸附过程导致的同位素分馏, Galy 等(2002)、Barling 和 Anbar(2004)分别研究了 Ge 和 Mo 的吸附过程导致的

同位素分馏。Balistieri 等(2008)对上述研究进行了总结, 认为金属阳离子被矿物表面吸附时富集重同位素, 例如 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} , 金属阴离子团被矿物表面吸附时富集轻同位素, 例如 MoO_4^{2-} 、 H_4GeO_4 或 H_3GeO_4^- 。

表 2 吸附过程中的 Fe 同位素分馏
Table 2 Fe isotope fractionation during the process of adsorption

	温度/℃	反应	$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{a-l}}/\text{‰}$	参考文献
$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	野外温度	吸附	0.6(平衡)	Teutsch 等(2005)
$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	27	吸附	2.7~3.7(平衡)	Icopini 等(2004)
$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	吸附	2.3(动力)	Johnson 等(2005)
$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	室温	吸附	0.38	Crosby 等(2005)

4 氧化过程产生的 Fe 同位素分馏

4.1 化学氧化过程

Bullen 等(2001)分别在野外和实验室环境下研究了无生物条件下 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 氧化成六方针铁矿的过程中发生的分馏。野外实验内容是: 富 $\text{Fe}(\text{II})$ 的地下水从源头流到下游的过程中与河水混合被氧化生成六方针铁矿, 六方针铁矿逐渐沉淀在河床上。研究发现六方针铁矿比 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的同位素组成 ($\delta^{56}\text{Fe}$) 重约 0.9‰(图 6a, 分馏系数 $\alpha=1.0009$, 线 1 代表瞬时固体同位素组成, 线 2 代表瞬时溶液同位素组成)。Bullen 等(2001)在实验室环境下研究了类似过程中导致的 Fe 同位素分馏的情况。实验是室温下在 $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-$ 缓冲剂存在的情况下, FeCl_2 逐渐被氧化生成六方针铁矿, 结果发现六方针铁矿比 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的同位素组成 ($\delta^{56}\text{Fe}$) 重约 1.0‰(图 6b, 分馏系

数 $\alpha=1.001$, 线 1 代表积累固体同位素组成, 线 2 代表瞬时溶液同位素组成, 线 3 代表 $\text{Fe}(\text{II})\text{Cl}_2$ 试剂同位素组成)。野外和室内两组实验的数据都比较符合瑞利分馏。Bullen 等(2001)认为如果分馏是动力效应引起的, 那么生成物应该富集轻同位素, 然而实验结果相反, 所以 Bullen 等(2001)认为可能的机理是重的同位素先形成了易于氧化成六方针铁矿的 $\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{\text{aq}}$ 离子团, $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与针铁矿之间的分馏代表了 $\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{\text{aq}}$ 之间的同位素平衡分馏 $\alpha^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})-\text{Fe}(\text{II})}=1.001$ 。

现在看来这一解释可能存在问题。Bullen 等(2001)认为 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与六方针铁矿沉淀之间的分馏是由 $\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏造成的, 却忽略了 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 形成六方针铁矿时也可能发生同位素分馏。六方针铁矿与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的分馏可能是两个过程的叠加—— $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 形成针铁矿沉淀。

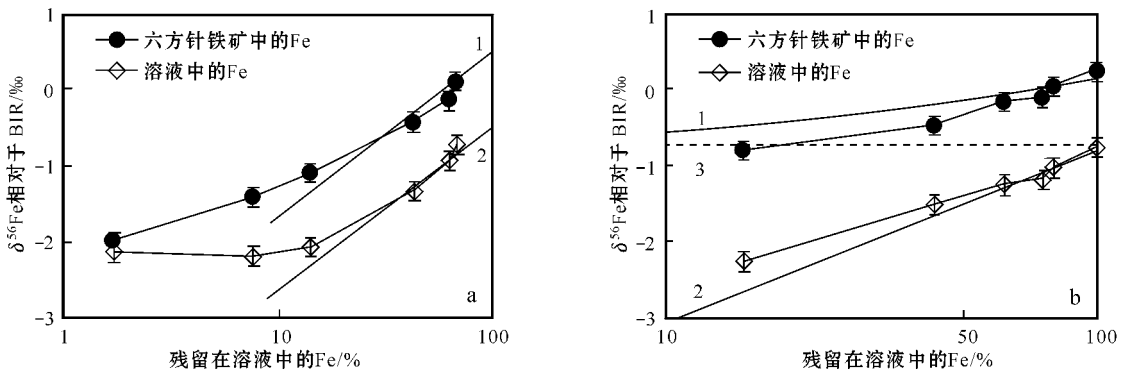


图 6 汤加里罗野外(a)和实验室(b)研究的六方针铁矿和 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值(引自 Bullen *et al.*, 2001)

Fig. 6 Values of $\delta^{56}\text{Fe}$ of ferrihydrite and coexisting aqueous Fe samples from Tongariro field site(a) and batch experiment(b) (from Bullen *et al.*, 2001)

Johnson 等(2002)和 Welch 等(2003)随后在 0℃和 22℃下做了更详细的实验以确定 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏。他们做了两组实验, 其一, 通过混合二价铁溶液与加了稀释剂 ^{57}Fe 的三价铁溶液来研究 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的

同位素动力分馏; 其二, 通过混合正常同位素组成的二价铁溶液与三价铁溶液, 快速分离 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 来研究 Fe 同位素平衡分馏。实验时间长度是数小时到几天。Welch 等(2003)使用 BaCO_3 使 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 共沉淀使之与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 分离, 通

过 Ferrozine 分析证明 Fe 的回收率为 $\sim 100\% \pm 10\%$ 。沉淀所用时间为 1~2 s Johnson 等(2002)和 Welch 等(2003)认为在如此短的时间内,分离出来的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 保持了溶液中 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的 Fe 同位素组成,同时 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的同位素组成也没有发生变化。实验结果发现 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏与 Cl^- 的浓度无关,与温度平方的倒数相关(图 7)。Johnson 等(2002)的结果是 22°C 时 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} =$

2.75‰ 。Welch 等(2003)的结果是在 22°C 时 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 3.0\text{‰}$ 。 0°C 时 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 3.57\text{‰}$ 。进而得出 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏与温度间的关系是 $:10^3 \ln \alpha_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = [0.334 \pm 0.032] \times 10^6 / T^2 - 0.88 \pm 0.38$ 。Johnson 等(2002)和 Welch 等(2003)的结果之间的差异可能是由于 Welch 等(2003)对离子分离、回收以及 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 在沉淀过程中的部分再平衡进行了校正。

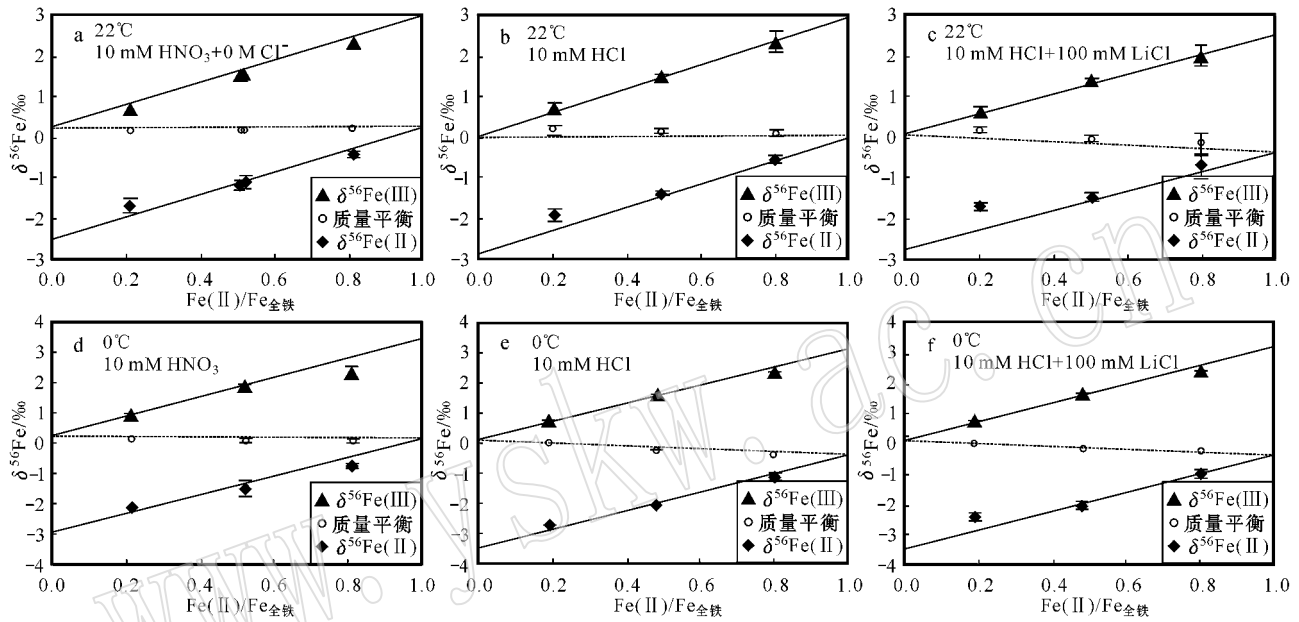


图 7 使用正常 Fe 同位素组成溶液、不同 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}_{\text{全铁}}$ 平衡分馏实验中 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 引自 Welch 等, 2003)

Fig. 7 Measured $\delta^{56}\text{Fe}$ values for ferrous and ferric components for the equilibrium experiments using Fe solutions with normal isotopic composition versus $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}_{\text{total}}$ (from Welch *et al.*, 2003)

Balci 等(2006)进一步研究了 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 过程中发生的 Fe 同位素分馏。实验是在 4°C 和 25°C 下, $\text{pH} < 3$ 时, 将 FeSO_4 和 FeCl_2 放置一段时间(最长 10 周), $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 在无生物条件下氧化形成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 。在无氧条件下, 通过加入 10 M NaOH 调节 pH 值 ~ 5 使 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 快速沉淀, 通过过滤将 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 沉淀与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 分离。结果发现温度对 Fe 同位素分馏无明显影响, 并且 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 3.4\text{‰}$ 。Balci 等(2006)认为该实验中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 达到了同位素平衡 $\alpha^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})-\text{Fe}(\text{II})} = 1.0034$ 。

4.2 生物氧化过程

Fe 在有氧环境可以被氧化, 在贫氧和缺氧环境中可以被细菌氧化。有学者提出条带状铁建造中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 就是生物氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 形成的(Hartman, 1984; Widdel *et al.*, 1993; Konhauser *et al.*, 2002)。因此, 这两种氧化机制产生的分馏是否相同对于研究 Fe 的循环有着重要的意义。

Croal 等(2004)研究了常温下光养细菌在无氧环境下光氧生物氧化 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 产生的同位素分馏。将样品放在距离 40 W 白炽灯 40、80、120 cm 的地方, 并加以摇晃, 实验期间取出

1 mL 样品使用 Ferrozine 分析 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的含量。通过离心和过滤将固液分离进行同位素测定, 结果发现生成物六方针铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 比 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 高 1.5‰ 。离光源越远氧化速率越慢, 但同位素分馏的程度与氧化速率没有关系。Croal 等(2004)认为可能的分馏机理有由生物配位体导致的平衡分馏、 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 沉淀形成时的动力分馏与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 平衡分馏的叠加。Croal 等(2004)认为如果大气中氧气的含量与 2.5 Ga 前一样低的话, 光养细菌氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 可能是前寒武岩石中 $\text{Fe}(\text{III})$ 中同位素组成的最好解释。

Balci 等(2006)研究了 $\text{pH} < 3$ 时 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 在微生物作用下氧化形成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 过程产生的 Fe 同位素分馏。嗜酸的氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 的细菌——氧化亚铁硫杆菌与酸化的 FeSO_4 或 FeCl_2 一起在 25°C 条件下培养一段时间(最长 77 d)。在实验过程的不同时间、无氧条件下加入 NaOH 将 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 分离, 通过 Ferrozine 方法验证, $\text{Fe}(\text{III})$ 回收率达到 $90\% \sim 98\%$ 。无论是硫酸盐还是氯化物, 参与溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 随时间的变化非常符合瑞利分馏模型, 可以得到分馏系数 $\alpha^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 1.002$ (图 8, f 是 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$

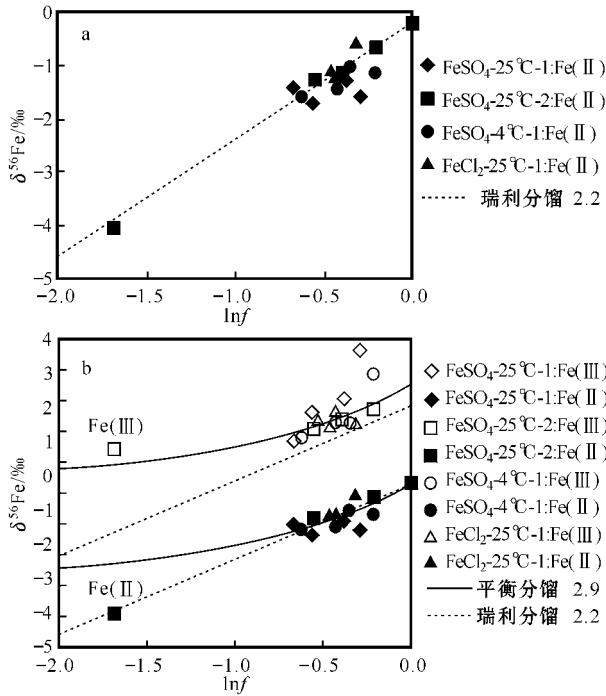


图 8 生物氧化过程中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 随 $\ln f$ 的变化 (引自 Balci 等, 2006)

Fig. 8 $\delta^{56}\text{Fe}$ of aqueous components for all biological oxidation experiments, plotted against $\ln f$ (from Balci *et al.*, 2006)

所占的比例)。

Anbar 等(2005)使用密度函数理论预测的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 在 22 °C 时的平衡分馏是 $\sim 3\text{‰}$, 与分馏实验结果非常符合。

上述研究结果表明,化学氧化和生物氧化过程中产生的 Fe 同位素分馏比较接近(表 3)。实际上,在上述铁的生物异化氧化过程中,铁只是作为电子供体,在生物体外为生物的新陈代谢提供电子,并没有进入生物体内。因此,铁的生物异化氧化作用与化学氧化作用并没有本质上的区别。

5 还原过程中产生的 Fe 同位素分馏

5.1 电解过程

电荷转移是基本的物理化学过程,电荷可以直接或者通过媒介从一种物质转移到另一种物质。生物从电荷转移中得到能量是生命存在的本质 (Devault, 1980; Bertrand, 1991; Bixon and Jortner, 1999; Daizadeh *et al.*, 2002; Nealson and Cox, 2002)。所以,研究电荷转移过程的动力学以及电荷转移与同位素分馏间的关系,对于理解生物过程导致的过渡元素的同位素分馏有着重要的意义。Kavner 等(2005)在常温下研究了在电镀试验中产生的 Fe 同位素分馏。Fe 电镀实验在稳定的电压下使用三电极电化学测量电池进行,配有 Ag/AgCl 参

表 3 氧化过程导致的 Fe 同位素分馏
Table 3 Fe isotope fractionation during oxidation

	温度/°C	反应	$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{a-b}}/\text{‰}$	参考文献
六方针铁矿- Fe_{aq}	野外温度/室温	氧化沉淀	0.9/0.1 (平衡)	Bullen 等(2001)
$\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	氧化	2.75	Johnson 等(2002)
$\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	氧化	3.0	Welch 等(2003)
$\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	4/25	氧化	3.4	Balci 等(2006)
$\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物/氢氧化物- Fe_{aq}	室温	氧化沉淀	1.5	Croal 等(2004)
$\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	4/25	氧化	2.2/2.9	Balci 等(2006)

比电极和玻碳反电极。电镀液中是 20 mL 2 mol/L 酸化的 FeCl_2 。 FeCl_2 溶液在实验前使用 N_2 去氧。每组电镀实验都使用新的 1 cm^2 的玻碳电极。电镀实验中使用的沉积电位是 $-0.7\sim -2.0\text{ V}$ 。结果发现电镀过程中会产生很大的同位素分馏,随电压的增加 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{FeCl}_2-\text{金属}}$ 而增大 [0.004‰ (-0.9 V) $\sim 2.114\text{‰}$ (-2.0 V)]。 Kavner 等(2005)认为分馏是由于电荷的转移造成的。该实验使用的电压 ($\sim 100\text{ s mV}$) 以及产生的分馏 ($\delta^{56}\text{Fe} = -1\text{‰} \sim -2\text{‰}$) 都与相应的生物体系具有可比性,生物异化还原产生的分馏与之类似。细胞行为的生物化学研究表明,细胞膜的电压梯度与 $\sim 100\text{ s mV}$ 在 1 个数量级上。电化学实验与生物体系的相似性表明,电子转移导致的同位素分馏可能是 Fe 同位素分馏,至少是某些生物化学反应的 Fe 同位素分馏的基本机理。

5.2 生物异化还原过程

异化还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 指以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为末端电子受体在厌氧条

件下氧化有机物的产能过程。异化还原的产物为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。异化还原是现代(很可能也是古代)缺氧环境下常见的生物地球化学过程,在 Fe 的生物地球化学循环中起着重要的作用。

Beard 等(1999)最先研究了细菌异化还原六方针铁矿生成 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 过程中产生的同位素分馏。在室温下做了 2 组实验,第 1 组是将海藻希瓦氏菌(BCM 8 和 BrY 菌株)与基质(六方针铁矿)放入介质 LM 中,实验时间为 8 h;第 2 组实验是将海藻希瓦氏菌(BrY 菌株)与针铁矿放入 LB 介质中,实验时间分别是 13、15 和 23 d。通过透析或沉淀将 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 分离出来,发现 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与针铁矿基质之间的同位素分馏为 1.3‰ 。Beard 等(1999)认为非生物过程产生的分馏很小,是生物作用导致 Fe 同位素的分馏。基于这个实验结果,Beard 等(1999)认为 BIF 和 Fe-Mn 结核中 Fe 同位素的变化是微生物作用的结果,更进一步提出 Fe 同位素可以示踪现代和古代地球中微生物的分布。但现在看来,这一实验结果的解释是

错误的。之后 Beard 等(2003)进一步研究了海藻希瓦氏菌还原赤铁矿的过程,实验时间分别是7~84 d,发现 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与赤铁矿基质之间的同位素分馏也为 1.3‰。Beard 等(2003)

认为异化还原过程中发生的 Fe 同位素分馏的原因是溶解出的与配位体络合的 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 之间发生了 Fe 同位素分馏(图 9a)。

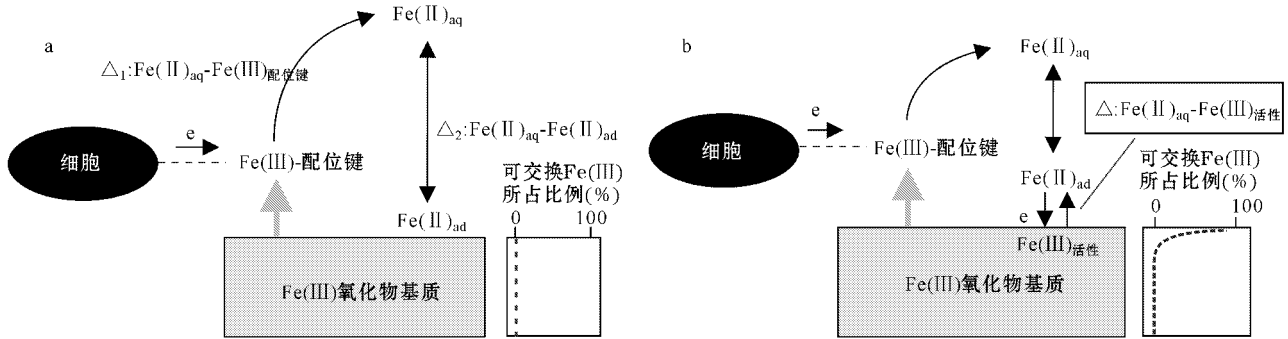


图 9 生物异化还原过程中 Fe 同位素分馏模型(引自 Crosby 等, 2005)

Fig. 9 Conceptual models for Fe isotope fractionation during DIR from Crosby *et al.*, 2005)

随后异化还原过程导致同位素分馏的研究扩展到不同的异化还原细菌,不同的生长环境和不同的基质(Icopini *et al.*, 2004; Crosby *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2005)。

Icopini 等(2004)研究了异化还原针铁矿过程中导致的 Fe 同位素分馏。实验在厌氧培养室中进行,温度是 27℃。分别使用合成的针铁矿与乳酸盐接受和提供电子,使用哌嗪-1,4-双(2-乙基磺酸)作为缓冲剂。为了防止 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 沉淀,介质中没有磷酸盐和碳酸盐。一组实验中加入了电子穿梭物质蒽醌-2,6-二磺酸(AQDS)电子穿梭物质可以加快异化还原的速率)而另一组没有加入该物质。使用腐败希瓦氏菌 CN32 作为还原细菌,经过 7 d 后通过过滤将固液分离,并将吸附在针铁矿上的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 使用 0.5 M 的 HCl 提取出来。发现 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 富集轻同位素,并且电子穿梭物质存在与否对 Fe 同位素分馏没有影响, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{针铁矿}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 1.2\text{‰}$,说明两组实验的分馏机理是一样的,也就是说 Fe 同位素分馏的大小与还原速率无关。Icopini 等(2004)还特意研究了腐败希瓦氏菌和针铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的情况,实验时间长度为 24 h,发现腐败希瓦氏菌吸附的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 没有发生同位素分馏,而吸附在针铁矿上的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与溶液中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 2.7\text{‰} \sim 3.7\text{‰}$, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{针铁矿}} = 1.5\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$ 。Icopini 等(2004)认为实验中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 富集轻同位素是由于针铁矿吸附的 $\text{Fe}(\text{II})$ 中重同位素的结果。Icopini 等(2004)还研究了沙雷菌外膜体外异化还原针铁矿的过程,结果发现在该过程中没有发生 Fe 同位素分馏,并且吸附在针铁矿上的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与针铁矿以及 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 间没有同位素分馏。Icopini 等(2004)的分馏实验虽然有生物参与,但认为是非生物过程——吸附作用导致了分馏(图 9a)。

Johnson 等(2005)研究了在 22℃ 下分别使用腐败希瓦氏菌、海藻希瓦氏菌和硫还原泥土杆菌异化还原六方针铁矿过程中发生的 Fe 同位素分馏,发现分馏的大小与还原速率以及

矿物的形成速率有关。还原速率快的时候 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的分馏是 2‰~3‰,反映了 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 吸附在 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物表面过程中的动力效应。与 Beard 等(2003)的观点相同,Johnson 等(2005)认为,导致异化还原过程中发生 Fe 同位素分馏的本质原因是溶解出的与配位体络合的 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 之间发生了 Fe 同位素分馏(图 9a)。

Crosby 等(2005)研究了室温下,硫还原泥土杆菌异化还原针铁矿和赤铁矿的过程中产生的 Fe 同位素分馏。将针铁矿/赤铁矿与硫还原泥土杆菌混合,实验时间为 280 d。 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物还原生成的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 存在于溶液中,或者通过表面吸附络合或表面沉淀反应留在 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物的表面。为了防止生成 $\text{Fe}(\text{II})$ 沉淀,实验介质中没有加入磷酸盐、碳酸盐、硫化物或有机碳。实验完成后,通过离心和过滤将固体和液体分离。使用 0.5 M HCl 淋滤固体,淋滤出的 Fe 包括吸附在 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物表面的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与一部分 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$,其中的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$ 代表了 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物表面可以与 $\text{Fe}(\text{II})$ 发生同位素交换的有活性的 $\text{Fe}(\text{III})$,即 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$ 。 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 可以通过已知的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的同位素分馏系数(见 3.2 节)与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 的 Fe 同位素组成得知。使用 Ferrozine 分析可以知道混合物中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{ad}}$ 和 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$ 的比例,就可以计算出 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$ 的 Fe 同位素组成,进而得知 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 间的同位素分馏。结果表明,以赤铁矿为基质的实验中, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 2.96\text{‰}$;以针铁矿为基质的实验中, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{react}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}} = 3.30\text{‰}$ 。在 280 天的实验过程中,矿物与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的同位素分馏基本保持不变,Crosby 等(2005)认为这是平衡分馏的结果。Welch 等(2003)认为 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的同位素分馏在 22℃ 时 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})} = -2.95$,Skulan 等(2003)认为 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与赤铁矿之间的分馏在 98℃ 与 22℃ 相差不大,都是 -0.1‰。通过 Welch 等(2003)和 Skulan 等(2003)的结果就可以得出

$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与赤铁矿之间的同位素平衡分馏 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})-\text{赤铁矿}} = -3.1\text{‰}$ 。Crosby 等(2005)认为赤铁矿与针铁矿之间的分馏非常小,因为二者的矿物晶型都是八面体,所以 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与针铁矿之间的同位素平衡分馏 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})-\text{针铁矿}}$ 也是 -3.1‰ 。Crosby 等(2005)的实验结果与从 Welch 等(2003)和 Skulan 等(2003)的实验数据间接得出的结果非常一致。Crosby 等

(2005)认为发生分馏的机理可能是:在生物的作用下,在氧化物界面上 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与活泼的 $\text{Fe}(\text{III})$ 通过电子转移和原子交换产生了同位素分馏(图 9b)。

虽然使用不同基质和细菌进行的异化还原反应产生的 Fe 同位素分馏程度不同($1.2\text{‰} \sim 3.3\text{‰}$),但是其分馏趋势是一致的——生成物富集 Fe 的轻同位素(表 4)。

表 4 还原过程中产生的 Fe 同位素分馏

Table 4 Fe isotope fractionation during the process of reduction

	温度/℃	反应	$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{a-b}}/\text{‰}$	参考文献
$\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}} - \text{Fe}(\text{金属})$	室温	电解还原	0.004~2.114(动力)	Kavner 等(2005)
六方针铁矿 - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	室温	异化还原	1.3	Beard 等(1999)
赤铁矿 - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	室温	异化还原	1.3	Beard 等(2003)
六方针铁矿 - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	22	异化还原	2~3(动力)	Johnson 等(2005)
针铁矿 - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	27	异化还原	1.2(平衡)	Icopini 等(2004)
赤铁矿/针铁矿(表面) - $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$	室温	异化还原	2.96/3.30(平衡)	Crosby 等(2005)

综上所述,生物诱发的氧化还原过程和无生物参与的氧化还原过程中, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间的分馏趋势是一致的: $\text{Fe}(\text{II})$ 的同位素组成要比 $\text{Fe}(\text{III})$ 的同位素组成轻, $\text{Fe}(\text{O})$ 的要比 $\text{Fe}(\text{II})$ 的同位素组成轻。同为多价态过渡族元素的 Cu 的同位素组成也有这样的变化规律(李津等 2008)。

6 生物体内过程中产生的 Fe 同位素分馏

生物过程主要分为两种:一种是在生物诱发过程,也就是有生物参与,但 Fe 并没有真正进入细胞体内,Fe 只是提供或接受电子;第 2 种是受生物控制的过程,Fe 真正进入细胞体内。本节主要讨论第 2 种情况。

Zhu 等(2002)进行了 *Azotobacter vinelandii* 菌生长过程中 Fe 同位素分馏的实验研究。在培养液中放入 FeCl_3 ,实验结束后将分离出的 *Azotobacter vinelandii* 细菌中的 Fe 氧化还原蛋白(ferredoxin-I)原始的 FeCl_3 和残留培养液进行 Fe 同位素分析,结果发现 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{铁氧化还原蛋白}-\text{FeCl}_3} = -0.90\text{‰}$,说明生物优先吸收 Fe 的轻同位素。Zhu 等(2002)还分析了猪、马、牛血红蛋白的 Fe 同位素组成,其 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{血红蛋白}-\text{IRMM}}$ 分别为 $-2.7\text{‰} \sim -3.35\text{‰}$ 、 -3.07‰ 和 -2.68‰ 。这些血红蛋白中的 Fe 同位素组成远比上述 Fe 氧化还原蛋白的轻,并且属于自然界中 Fe 同位素最轻的物质之一。由于所用标准物质 IRMM-014 与地球的平均值和土壤的 Fe 同位素组成相似,这些测定结果暗示 Fe 同位素分馏可以沿食物链发生。

von Blanckenburg 等(2001)发现与摄入的食物相比,人体器官(如血液、肝、肌肉、头发)富集 Fe 的轻同位素, $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比值的同位素分馏可达 4‰ 。Walczyk 和 von Blanckenburg(2002)研究指出植物体中 Fe 同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-1.5\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$,而动物体(如牛肉、鸡肉和虾肉)中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-2.5\text{‰} \sim -0.5\text{‰}$ 。

以上结果均说明,无论是植物、动物还是人类都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升高,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。

趋磁细菌生成的磁铁矿在海洋和淡水中广泛存在,主要存在于微氧环境的有氧-无氧界面。Mandernack 等(1999)研究了在 28、35℃下需要分子氧合成磁铁矿的趋磁细菌 MS-1 生成磁铁矿过程中产生分馏的情况,生长介质是 FeSO_4 。并且研究了在 4、28 和 32℃下在无氧环境合成磁铁矿的趋磁细菌 MV-1 生成磁铁矿过程中产生分馏的情况,生长介质使用的是 FeCl_3 。实验中生长介质中的 Fe 盐分别减少了 45%(MS-1)和 87%(MV-1)。发现磁铁矿与生长介质(FeCl_3 和 FeSO_4)间没有分馏。Mandernack 等(1999)认为这是由于进入 Fe 离子被固定在细胞外表面上导致形成磁铁矿的速率非常慢的结果。

7 结语

氧化还原、生物作用、溶解沉淀、吸附作用等过程都可以导致 Fe 同位素的质量分馏。尽管对 Fe 同位素分馏的理解还远未臻完善,但对低温环境下 Fe 同位素分馏的基本框架已初步建立起来。Fe 是地球上最主要的氧化还原元素之一,又是生命必需元素和重要成矿元素。因此,低温环境中 Fe 的地球化学循环与地球的环境演化、生命演化、地圈与生物圈的相互作用、成矿作用等密切相关。这些开拓性的实验研究为运用 Fe 同位素示踪低温环境中 Fe 的地球化学循环奠定了必要的理论基础。在今后相当长的一段时间内,Fe 同位素地球化学将处于同位素分馏理论与地质应用并重的研究阶段。可以预见,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地球化学手段。

References

- Anbar A D. 2004. Iron stable isotopes : Beyond biosignatures[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 217(3~4): 223~236.
- Anbar A D , Jarzecki A A and Spiro T G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$: Implications for iron stable isotope geochemistry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 69(4): 825~837.
- Balci N , Bullen T D , Witte-Lien K , *et al.* 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated $\text{Fe}(\text{II})$ oxidation and $\text{Fe}(\text{III})$ precipitation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 70(3): 622~639.
- Balistreri L S , Borrok D M , Wanty R B , *et al.* 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous $\text{Fe}(\text{III})$ oxyhydroxide : Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta* , 72 : 311~328.
- Barling J and Anbar A D. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 217(3~4): 317~325.
- Beard B L , Johnson C M , Cox L , *et al.* 1999. Iron isotope biosignature[J]. *Science* , 285(11~12): 1 889~1 892.
- Beard B L , Johnson C M , Skulana J L , *et al.* 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chem. Geol.* , 195(1~4): 87~117.
- Belshaw N S , Zhu X K , Guo Y , *et al.* 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass spectrometry* , 197 : 191~195.
- Berner R A. 1970. Sedimentary pyrite formation[J]. *Am. J. Sci.* , 268 : 1~23.
- Bertand P. 1991. Application of Electron-Transfer Theories to Biological-system[J]. *Struct. Bond.* , 75 : 1~47.
- Bixon M and Jortner J. 1999. Electron transfer-From isolated molecules to biomolecules[J]. *Adv. Chem. Phys.* , 106 : 35~202.
- Brantley S L , Liermann L J and Bullen T D. 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids[J]. *Geology* , 29(6): 535~538.
- Brantley S L , Liermann L J , Guynn R L , *et al.* 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 68(15): 3 189~3 204.
- Bullen T D , White A F , Childs C W , *et al.* 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature[J]. *Geology* , 29(8): 699~702.
- Butler I B , Archer C , Vance D , *et al.* 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 236(1~2): 430~442.
- Croal L R , Johnson C M , Beard B L , *et al.* 2004. Iron isotope fractionation by $\text{Fe}(\text{II})$ -oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 68(6): 1 227~1 242.
- Crosby H A , Johnson C M , Roden E E , *et al.* 2005. Coupled $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ Electron and Atom Exchange as a Mechanism for Fe Isotope Fractionation during Dissimilatory Iron Oxide Reduction[J]. *Environ. Sci. Technol.* , 39(17): 6 698~6 704.
- Daizadeh I , Medvedev D M and Stuchebrukhov A A. 2002. Electron transfer in ferredoxin : Are tunneling pathways evolutionarily conserved ?[J]. *Molec. Bio. Evol.* , 19(4): 406~415.
- Devalt D. 1980. Quantum-Mechanical Tunnelling in Biological-Systems[J]. *Quart. Rev. Biophys.* , 13(4): 387~564.
- Galy A , Pokrovsky O S and Schott J. 2002. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite : an experimental study[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 66 : A259.
- Hartman H. 1984. The evolution of photosynthesis and microbial mats : A speculation on banded iron formation[A]. Cohen Y , Castenholz R W and Halvorson H O. *Microbial Mats : Stromatolites*[C]. New York : Alan R. Liss , 451~453.
- Icopini G A , Anbar A D , Ruebush S S , *et al.* 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron : The importance of adsorption[J]. *Geology* , 32(3): 205~208.
- Johnson C M , Beard B L , Beukes N J , *et al.* 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 144 : 523~547.
- Johnson C M , Beard B L , Roden E E , *et al.* 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe[J]. *Rev. Mineral. Geochem.* , 55 : 359~408.
- Johnson C M , Roden E E , Welch S A , *et al.* 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 69(4): 963~993.
- Johnson C M , Skulan J L , Beard B L , *et al.* 2002. Isotopic fractionation between $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ in aqueous solutions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 195(1~2): 141~153.
- Kavner A , Bonet F , Shahar A , Simon J , *et al.* 2005. The isotopic effects of electron transfer : An explanation for Fe isotope fractionation in nature[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 69(12): 2 971~2 979.
- Konhauser K O , Hamade T , Raiswell R , *et al.* 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations ?[J]. *Geology* , 30(12): 1 079~1 082.
- Li Jin , Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Cu isotope fractionation during low temperature processes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 27(4): 298~304(in Chinese with English abstract).
- Li Zhihong , Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Characters of Fe isotopes and rare earth elements of banded iron formations from Anshan-Benxi area : implications for Fe source[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 27(4): 285~290(in Chinese with English abstract).
- Mandernack K W , Bazylinski D A , Shanks WC , *et al.* 1999. Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria[J]. *Science* , 285(5 435): 1 892~1 896.
- Nealson K H and Cox B L. 2002. Microbial metal-ion reduction and Mars : extraterrestrial expectations ?[J]. *Curr. Opin. Microbiol.* , 5(3): 296~300.
- Polyakov V B. 1997. Equilibrium fractionation of the iron isotopes : Estima-

- tion from Mössbauer spectroscopy data [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(19): 4 213~4 217.
- Pokrovsky O S, Viers J, Emnova E E, *et al.* 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides : possible structural control [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(7): 1 742~1 757.
- Pokrovsky O S, Viers J and Freyrier R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 : 192~200.
- Polyakov V B and Mineev S D. 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(5): 849~865.
- Rickard D. 1969. The chemistry of iron sulfide formation at low temperatures [J]. *Stockh. Contrib. Geol.*, 20 : 67~95.
- Rouxel O, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state [J]. *Science*, 307 : 1 088~1 091.
- Schoonen M A A and Barnes H L. 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution : II. Via FeS precursors below 100°C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 : 115~134.
- Schauble E A, Rossman G R and Taylor H P. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(15): 2 487~2 497.
- Skulan J L, Beard B L and Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(17): 2 995~3 015.
- Sweeney R E and Kaplan I R. 1973. Pyrite framboid formation : laboratory synthesis and marine sediments [J]. *Econ. Geol.*, 68 : 618~634.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin [J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398~403(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Li Jin, *et al.* 2008. Preparation of reference material for Cu, Fe and Zn isotope measurements of geological samples [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 279~284(in Chinese with English abstract).
- Teutsch N, von Gunten U, Porcelli D, *et al.* 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(17): 4 175~4 185.
- von Blanckenburg F, Boettcher M E and Hofmann B. 2001. Iron isotope fractionation in microbial and nonbiological precipitates and the Human body [J]. *EOS Trans AGU*, 82(47): V22D202.
- Walczyk T and von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood [J]. *Science*, 295(2065): 2 065~2 066.
- Welch S A, Beard B L, Johnson C M, *et al.* 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III) [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(22): 4 231~4 250.
- Widdel F, Schnell S, Heising S, *et al.* 1993. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria [J]. *Nature*, 362(6 423): 834~836.
- Wiederhold J, Kraemer S M, Teutsch N, *et al.* 2006. Iron Isotope Fractionation during Proton-Promoted, Ligand-Controlled, and Reductive Dissolution of Goethite [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 3 787~3 793.
- Wiesli R A, Beard B L and Johnson C M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems [J]. *Chem. Geol.*, 211(3~4): 343~362.
- Wilkin R T and Barnes H L. 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulphur species [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 : 41 267~4 179.
- Zheng Y F and Chen J F. 2000. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Beijing : Science press : 77(in Chinese).
- Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K, *et al.* 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula [J]. *Nature*, 412 : 311~313.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200(1~2): 47~62.
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, *et al.* 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 263~272(in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Secular variation of Fe isotopes in North Atlantic deep water. *Science*, 287 : 2 000~2 002.

附中文参考文献

- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 低温环境下铜同位素分馏的若干重要过程 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 298~304.
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 鞍山-本溪地区条带状铁建造的铁同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 285~290.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MPO1 阴离子交换树脂元素分离方法研究 [J]. *高校地质学报*, 12(3): 398~403.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法 [J]. *岩矿测试*, 25(1): 5~8.
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 2008. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 279~284.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. *稳定同位素地球化学* [M]. 北京 : 科学出版社 : 77.
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 263~272.