

郭泽华, 翟世奎, 于增慧. Fe 同位素在岩浆作用过程中的分馏效应及其对海底玄武岩形成过程的指示[J]. 海洋学报, 2022, 44(9): 1–12, doi:10.12284/hyxb2022107

Guo Zehua, Zhai Shikui, Yu Zenghui. Fractionation effect of iron isotope during magmatism and its indication of submarine basalt formation process[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(9): 1–12, doi:10.12284/hyxb2022107

Fe 同位素在岩浆作用过程中的分馏效应及其对海底玄武岩形成过程的指示

郭泽华^{1,2}, 翟世奎^{1,2*}, 于增慧^{1,2}

(1. 中国海洋大学 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100; 2. 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: Fe 是火成岩中丰度最高的变价元素, 也是重要的成矿元素, 主要以 Fe²⁺或 Fe³⁺价态赋存于固 (矿物)、液 (流体) 相中, 并全程参与岩浆作用过程和各种成矿作用。随着测试分析技术 (如 MC-ICPMS) 的发展, Fe 等非传统稳定同位素组成分析成为可能, 并在最近十几年中被成功应用于岩浆物源追溯、结晶演化过程示踪和成矿作用分析等重要地质作用过程的研究。本文在分析了 Fe 同位素在岩浆作用过程中分馏效应的基础上, 总结了 Fe 同位素组成在示踪海底玄武质岩浆 (MORB、OIB、IAB 和 BABB 等) 作用过程研究的最新成果, 并探讨了在应用 Fe 同位素组成示踪海底岩浆作用过程中所存在的主要问题。综合分析结果表明, 火成岩中的 Fe 同位素分馏效应不仅受岩浆源物质部分熔融、岩浆扩散、流体出溶和结晶分异等作用过程的影响, 而且还受到同化围岩物质、海底蚀变等作用的影响; 由于 Fe 同位素分析技术 (方法) 至今仍待进一步完善, 已有数据有限且需甄别去伪, 因此在利用 Fe 同位素组成分析或恢复岩浆物源及作用过程时, 仍需谨慎; 于当前亟需建立完整可靠的 Fe 同位素示踪体系, 这就需要在近期的工作中, 尽可能多地选取代表不同构造环境和不同岩石类型的合适样品、获取 (积累) 更多原始 (未经改造或蚀变) 样品的精细分析数据, 同时在利用 Fe 同位素示踪海底岩浆作用过程中还需注重多元数据的结合或相互佐证。

关键词: 铁同位素; 分馏效应; 同位素示踪; 海底岩浆作用

中图分类号: P736.4⁴

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)09-0001-12

1 引言

近 20 年来, 随着多接收电感耦合等离子质谱 (MC-ICPMS) 测试技术迅猛发展, 非传统稳定同位素地球化学在分析方法、理论方法和实验方法 3 个方面已经渐近成熟^[1-10]。特别是 Fe 同位素在天体地球化学^[11-14]、高温地球化学^[15-18]、低温地球化学^[19-22] 和生物地球化学^[23] 中的重要应用^[24-26]。

大洋玄武岩样品在地球上覆盖范围广、形成过程

简单、研究程度较高、受后期地质作用改造程度低。因此, 大洋玄武岩样品是研究高温岩浆作用过程中 Fe 同位素分馏的极佳样品, 也是研究更为复杂岩石和地质作用过程中 Fe 同位素分馏的基础。近年来, 国内外学者对海底玄武岩的 Fe 同位素研究方兴未艾, 极大丰富了 Fe 同位素分馏的理论体系^[27-30]。

要将 Fe 同位素当作示踪岩浆演化的工具, 首先需要厘清 Fe 同位素分馏的机制, 而目前控制岩浆岩中 Fe 同位素分馏的机制还存在诸多争议, 主要有部

收稿日期: 2021-10-27; 修订日期: 2022-01-22。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2013CB429702)。

作者简介: 郭泽华 (1992—), 男, 河北省邯郸市人, 主要从事岩石地球化学研究。E-mail: 903065518@qq.com

* 通信作者: 翟世奎 (1958—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋地质学研究。E-mail: zhai2000@ouc.edu.cn

分熔融^[31-33]、扩散^[34-38]、流体出溶^[39-41]和结晶分异^[42-45]4个方面。然而,海底火成岩 Fe 同位素分馏效应不仅受岩浆源物质部分熔融、岩浆扩散、流体出溶和结晶分异等作用过程的影响,而且还受到同化围岩物质^[41]、海底蚀变^[46]等作用的影响。

本文在分析了 Fe 同位素在岩浆作用过程中分馏效应的基础上,总结了 Fe 同位素组成在示踪海底玄武质岩浆(MORB、OIB、IAB 和 BABB 等)作用过程研究的最新成果,探讨了在应用 Fe 同位素组成示踪海底岩浆作用过程中所存在的主要问题,并对 Fe 同位素组成在海洋地质学中的研究提出了几点工作展望。

2 Fe 同位素组成及表达方式

在自然界中,Fe 有 4 种稳定同位素,⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe 和 ⁵⁸Fe 分别占总量的 5.845%、91.754%、2.119 1% 和 0.291 9%^[47-48]。Fe 的同位素组成特征通常表示为 $\delta^{56}\text{Fe}$, 这是 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比值相对于 IRMM-014 参考标准的千分偏差。 $\delta^{58}\text{Fe}$ 值鲜有报道,因为 ⁵⁸Fe 是一种罕见的同位素,并且与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值所反映的质量分馏有关^[49-50]。 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值也常被用来反映 Fe 的同位素分馏效应。在本文中,我们将重点讨论 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的变化,从中亦可以得出 $\delta^{57}\text{Fe}$ 和 $\delta^{58}\text{Fe}$ 的近似值($\delta^{57}\text{Fe}=1.475\times\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{58}\text{Fe}\approx 2\times\delta^{56}\text{Fe}$)。

$\delta^{56}\text{Fe}$ 值被定义为

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 10^3.$$

其标准通常采用欧洲委员会参考物质及测量协会提供的 IRMM-014^[51]。尽管这是一个合成标准,但 Craddock 和 Dauphas^[52]认为,该标样与球粒陨石的 Fe 同位素组成类似,所有球粒陨石的 Fe 同位素组成都相对均一,与球粒陨石的岩石学类型关系不大。早期,Fe 的同位素组成是相对于陆地火成岩的平均值来定义的^[53],但后来的研究表明,这些岩石中 Fe 同位素组成变化较大,并不能代表地幔的 Fe 同位素组成^[54-55]。目前,文献中发表的大多数 Fe 同位素数据都采用 IRMM-014 作为参考标准。

3 岩浆作用过程中 Fe 同位素的分馏效应

3.1 部分熔融过程中 Fe 同位素的地球化学行为

已有研究^[32, 56]表明,来自不同地区和不同构造环境的地幔橄榄岩中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值和 $\text{Mg}^\#$ 呈现良好的负相关关系,经历过越高度熔体抽离的地幔橄榄岩(具有越高的 $\text{Mg}^\#$)具有越轻的 Fe 同位素组成,这意味着在

地幔部分熔融过程中 Fe 同位素发生了分馏,重 Fe 同位素优先进入熔体相中,而熔融残余物富集轻 Fe 同位素。对代表大洋中脊玄武岩(MORB)熔融残余的深海橄榄岩研究进一步证实了这一结论。深海橄榄岩具有类似于球粒陨石的 Fe 同位素组成(深海橄榄岩 $\delta^{56}\text{Fe}=0.01\text{‰}$ ^[57]),与 MORB($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MORB}}=0.11\text{‰}$ ^[27])相比整体偏低。重 Fe 同位素优先赋存在熔体相中,说明重 Fe 同位素(例如⁵⁶Fe)在部分熔融过程中比轻 Fe 同位素(例如⁵⁴Fe)更不相容。如果从质量决定扩散速度的概念考虑,轻质量同位素应该比重质量同位素扩散更快而更不相容^[58],但这明显和上述观察到的结论不符。然而,如果重 Fe 同位素(例如⁵⁶Fe)在部分熔融过程中优先与 Fe^{3+} 结合,即存在 $^{56}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$ 亲和性^[16, 59-64],重 Fe 同位素更不相容的特点便很好理解,因为在地幔熔融过程中 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更不相容^[65]。在各种氧化还原条件下对橄榄石和玄武岩玻璃中铁键的力常数测量表明,在地幔温度下, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间存在显著的 Fe 同位素分馏平衡,这使得能够对地幔熔融期间的 Fe 同位素分馏进行定量模拟^[59, 66]。

另一方面,来自不同源岩(橄榄岩和石榴石辉石岩)的熔体相对于它们的源岩显示出不同程度的 Fe 同位素分馏^[56-67]。具有相同初始 Fe 同位素组成的橄榄岩和石榴石辉石岩矿物的部分熔融模拟表明,在相同的部分熔融程度下,来自石榴石辉石岩的熔体比来自橄榄岩的熔体具有更重的 Fe 同位素组成^[56],这归因于石榴石辉石岩部分熔融过程中单斜辉石对熔体的贡献较大,并且单斜辉石和石榴石之间存在较大的 Fe 同位素分馏(主要地幔岩矿物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值从小到大依次为:石榴石、橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石)^[18, 31, 54, 68-71]。此外,天然辉石岩比橄榄岩具有更重的 Fe 同位素组成,这进一步增强了重 Fe 同位素在派生熔体中的富集作用。因此,地幔辉石岩成分通常被用来解释在世界范围内受地幔柱物质影响的洋岛玄武岩(OIB)和 MORB 观测到的重 Fe 同位素组成^[30, 56, 67, 72-73]。

3.2 熔体演化过程中的 Fe 同位素分馏

火成岩的 Fe 同位素组成只有很小的变化^[31, 45, 69, 74-75]。Weyer 等^[75]的研究发现地幔橄榄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值略低于玄武岩。MORB 和板内玄武岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值相对恒定,约为 +0.1‰。正如 Williams 等^[31]所认为的那样, Fe^{3+} 在熔融过程中的相对不相容性使得重 Fe 同位素进入熔体中。Poitrasson 和 Freydier^[76]首先指出花岗岩具有比 MORB 更重的 Fe 同位素。随后的工作表明,这种重的 Fe 同位素富集不仅限于花岗岩,还包括流纹岩以及其他酸性岩类(如伟晶岩^[39, 77])。火山岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值

与 SiO_2 含量密切相关(图 1)。在 SiO_2 含量低于 70 wt% 时, 火成岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值基本是恒定的 (+0.08‰ ~

+0.14‰)。然而, 当 SiO_2 含量高于 70 wt% 时, $\delta^{56}\text{Fe}$ 陡然升高达 +0.40‰ 上下(图 1b)。

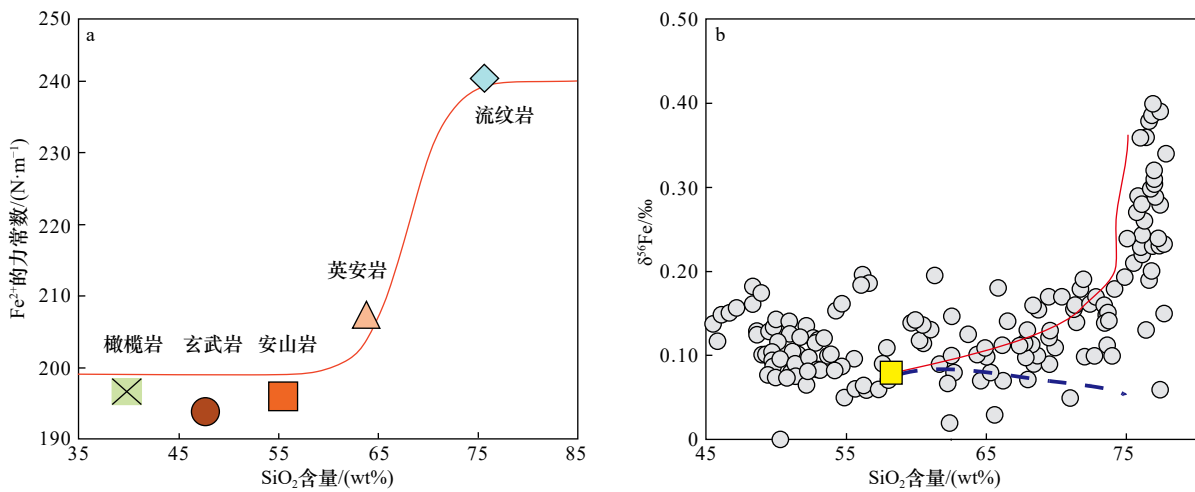


图 1 火山岩中 Fe 同位素分馏的控制(据文献 [59])

Fig. 1 Control of iron isotope fractionation in siliceous rocks (from reference [59])

Fe^{2+} 的力常数在 SiO_2 含量为 (65~75) wt% 之间出现突变(图 1a), 这种变化可以部分解释硅酸岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在 SiO_2 含量高于 70 wt% 时快速增加的原因(图 1b); b 中灰色圆圈是由文献数据绘制的点, 红色曲线是使用 rhyolite-MELTS 软件模拟安山岩熔体分离结晶计算得出, 蓝色虚线显示了残余熔体的同位素演化

The force constant of Fe^{2+} shows an abrupt change between 65 wt% and 75 wt% of SiO_2 content (Fig. 1a), which can partly explain the rapid increase of $\delta^{56}\text{Fe}$ values of silicate rocks above 70 wt% SiO_2 content (Fig. 1b); in b, gray circles are points drawn from literature data, red curves are calculated using rhyolite-MELTS simulation for the fractional crystallization of andesite melt, and blue dotted lines show the isotopic evolution of the residual melt

3.2.1 流体出溶

随着压力的降低/岩浆结晶分异程度的增加, 岩浆中挥发性组分可达到过饱和, 发生流体出溶作用, 出溶的流体可以氯化物或者其他络合物的形式带走一部分的 Fe^{78} 。Poitrasson 和 Freydier^[76] 的研究认为, 在岩浆结晶演化的后期, 富含氯的水溶液可从岩浆中析出, 并带走部分的 Zn、Cu、Mo、Au 和 Fe 等元素, 移出流体中的 Fe 具有较低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 使得残余岩浆中的 Fe 同位素组成具有更高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。Heimann 等^[39] 拓展了 Poitrasson 和 Freydier^[76] 的工作, 其研究表明, 花岗岩和火山岩都具有重 Fe 同位素组成和比球粒陨石还低的 Zr/Hf 比值等特征, 低的 Zr/Hf 比值是流体出溶的有效证据。

反对流体出溶模型的论据有两种: 一是有的具有高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的花岗岩是由于的岩浆源物质部分熔融形成的 A 型无水花岗岩(非造山型), 这些 A 型花岗岩不可能经历了含水流体的出溶作用^[77, 79]; 二是来自 Zn 同位素组成和 Zn/Fe 比值的研究, Zn 在氯化流体中具有很强的迁移性, 大多数硅质岩浆岩中 Zn/Fe 比值变化很大, 这很难用岩浆分异后期的流体出溶来解释^[77]。Fe 与 Zn 具有相似的地球化学性质, 在 Fe 同位素发生分馏的过程中, Zn 的同位素也必然会发生分

馏。Telus 等^[77] 测量了花岗岩中的 Zn 同位素, 发现大多数具有 Fe 同位素分馏的样品并非具有 Zn 同位素的分馏特征。Schuessler 等^[80] 测量了冰岛赫克拉火山岩样品的 Li 同位素组成, 发现了与岩浆分异作用有关的 Fe 同位素分馏现象, 但并没有检测到同样是流动元素的 Li 有同位素组成上的变化。这些研究表明, 流体出溶对硅质岩中 Fe 的同位素分馏作用不大。然而, 确实也有一些伟晶岩资料显示出 Zn 和 Fe 同位素的同位素分馏特征, 流体出溶可能在其中发挥了作用^[77]。

3.2.2 扩散

扩散可分为热扩散和化学扩散, 前者的扩散驱动力为热梯度, 后者的扩散动力为化学梯度。已有研究发现, 热梯度可以造成岩浆中同位素的分馏, 热的端元趋于富集轻同位素, 而冷的端元趋于富集重同位素^[35-36, 81]。Lundstrom^[82] 和 Zambardi 等^[83] 提出热扩散可能是硅酸岩中 Fe 和其他同位素分馏的原因。Zambardi 等^[83] 认为, 美国 Cedar Butte 火山岩无论是结晶分异、地壳混染, 还是晚期流体出溶, 都不可能解释所观察到的 Fe 和 Si 的同位素变化, 而将这些同位素分馏归因于热迁移过程, 在此过程中, 同位素变化主要受控于垂向温度梯度。然而, Telus 等^[77] 测量了美国南达科他州黑山的花岗岩、混合岩和伟晶岩, 以及

澳大利亚拉克兰褶皱带的 I 型、S 型和 A 型花岗岩的 Fe、Zn、Mg 和 U 的同位素组成,其中 Mg、U、Fe 的同位素组成之间没有明显的正相关关系,从而认为热扩散不是硅酸岩中 Fe 同位素分馏的主要因素。

化学扩散也可导致元素同位素的显著分馏^[84]。Teng 等^[36]通过对夏威夷小基拉韦厄熔岩湖中的橄榄石研究发现这些单矿物的 Fe 同位素与 Mg 同位素组成差异非常之大($\delta^{56}\text{Fe}=-1.1\text{‰}\sim 0.49\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}=-0.43\text{‰}\sim 0.03\text{‰}$),并且 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\delta^{26}\text{Mg}$ 之间呈负相关关系,这是因为早先晶出的橄榄石与熔体之间发生了 Fe 同位素与 Mg 同位素的交换。除了矿物-熔体之间的互扩散之外,Fe 同位素与 Mg 同位素的互扩散也可以发生在不同性质的熔体之间,Wu 等^[37]发现在同时侵位的基性与酸性岩浆之间的接触剖面上(16 cm)同样也存在 Fe 同位素与 Mg 同位素的互扩散($\delta^{56}\text{Fe}=-0.07\text{‰}\sim 0.25\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}=-0.63\text{‰}\sim -0.28\text{‰}$),但远离接触界面则互扩散现象消失。

3.2.3 分离结晶

目前看来,最有可能适用于解释大多数岩浆中 Fe 同位素分馏的是分离结晶作用。当然,这并不排除热扩散或流体出溶在某些环境中所起的作用。

Schoenberg 和 von Blanckenburg^[11]对瑞士 Bergell 侵入岩体的研究发现,样品的 Fe 同位素组成与 SiO_2 含量呈正相关关系,辉长岩和石英闪长岩具有相对轻的 Fe 同位素组成($\delta^{56}\text{Fe}=0.03\text{‰}\sim 0.09\text{‰}$),而花岗闪长

岩和富硅岩脉具有重的 Fe 同位素组成($\delta^{56}\text{Fe}=0.14\text{‰}\sim 0.23\text{‰}$),并将其归因于花岗质熔体的分离结晶作用。Teng 等^[55]对夏威夷小基拉韦厄熔岩湖玄武岩和堆晶岩的研究发现,这些岩石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围很大(0.2‰),同时随着样品中 MgO 含量降低(OI 含量降低或结晶分异程度升高),熔体中 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值升高。这些样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化可以用熔体-堆晶间的 Fe 同位素分馏系数 $\Delta_{\text{熔体-堆晶}}=-0.1\text{‰}$ 解释。Schuessler 等^[80]研究了冰岛赫克拉火山岩,发现富 Si 的英安岩和流纹岩中富集重 Fe 同位素,并将其归因于富轻 Fe 同位素的钛磁铁矿的分离结晶作用。Sossi 等^[79]在塔斯马尼亚 Red Hill 岩体中也观察到类似的现象。这是因为铁镁质矿物(如橄榄岩和单斜辉石)的分离结晶会优先从熔体中抽离 Fe^{2+} (轻 Fe 同位素),使残余体更富集 Fe^{3+} 和重 Fe 同位素。

Dauphas 等^[59]和 Foden 等^[85]利用 rhyolite-MELTS 软件对硅酸盐岩石的 Fe 同位素组成进行模拟,确定了岩浆在分离结晶过程中控制 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化的几个重要因素。Dauphas 等^[59]测量了矿物和玻璃(作为硅酸盐熔体的替代物)中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 β 因子,并对岩浆的分离结晶进行模拟,以解释硅酸岩浆富重 Fe 同位素的趋势(图 2)。橄榄石、辉石、尖晶石、磁铁矿等矿物的测定表明硅酸盐矿物和氧化物中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 β 因子近似恒定,分别为 $0.57\times 10^6/T^2$ 和 $0.73\times 10^6/T^2$ (T 代表温度)^[86]。玄武岩、安山岩、英安岩和流纹岩

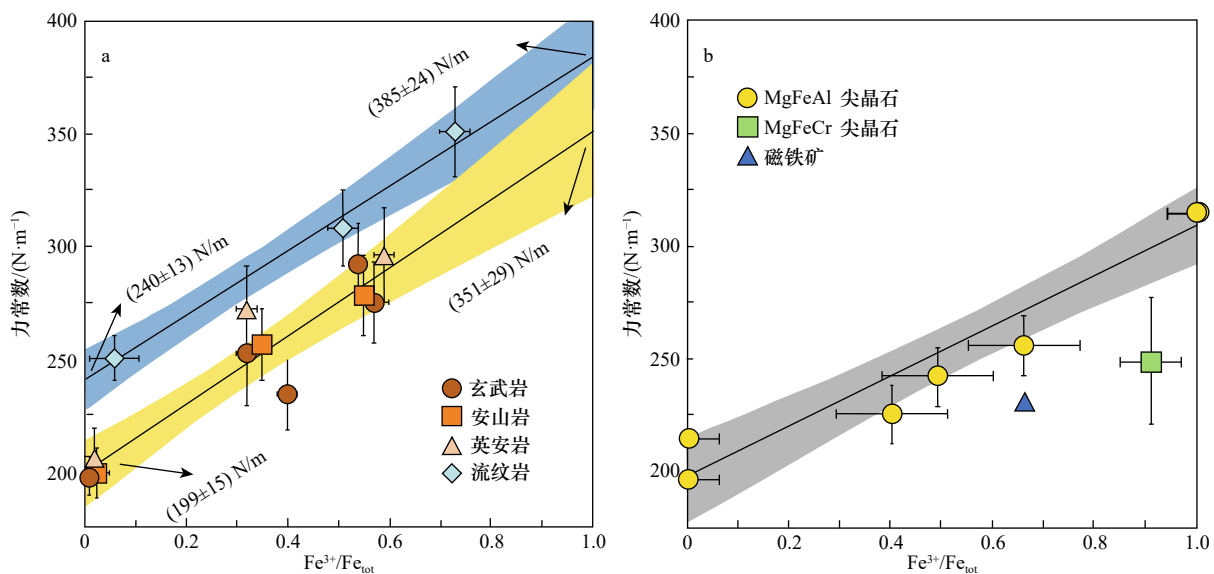


图 2 玄武岩、安山岩、英安岩、流纹岩玻璃 (a) 和尖晶石 (b) 的力常数测量值

Fig. 2 Force constant measurements of basalt, andesite, dacite, rhyolite glasses (a) and spinels (b)

该力常数测量值是铁氧化还原状态的函数(数据取自文献[59, 86]);在高温平衡时,Fe 同位素分馏与力常数成正比; $1000 \ln \beta = 2904 < F > / T^2$

The force constant measurements are function of the redox state of iron (data from references [59, 86]); at high temperature equilibrium, iron isotopic fractiona-

tion is directly proportional to the force constant; $1000 \ln \beta = 2904 < F > / T^2$

中 Fe 的力常数测量结果也表明岩浆中 Fe^{3+} 的 β 因子近似恒定, 为 $1.06 \times 10^6/T^2$ ^[59]。在力常数- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 图中, 玄武岩、安山岩和英安岩具有相同的趋势, 对应于 Fe^{2+} 的 β 因子为 $0.57 \times 10^6/T^2$ ^[59]。然而, 流纹岩玻璃的力常数更高, 对应于 $0.68 \times 10^6/T^2$ 的 β 因子。流纹岩玻璃中 Fe^{2+} 行为的这种差异也可以在 X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱中看到, 该光谱可以探明 Fe 的配位环境。因此, 核磁共振非弹性 X 射线散射 (NRIXS) 和 XANES 测试结果都表明, 英安岩和流纹岩之间 Fe 的配位环境发生了变化, 使亚铁与周围的原子形成了更强的键。Dauphas 等^[59] 在假设缓冲氧逸度的条件下, 利用 rhyolite-MELTS 软件模拟安山岩初始组分的分离结晶使用了这些分馏因子, 重现了 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值与 SiO_2 含量的变化趋势 (图 1)。

Foden 等^[85] 研究了岩浆初始氧化还原状态以及开放体系 (氧逸度缓冲, 平衡结晶) 和封闭体系 (氧逸度非缓冲, 分离结晶) 对 Fe 同位素分馏的影响。为了模拟该过程, 作者假设辉石-熔体的分馏系数为 $-0.17 \times 10^6/T^2$, 相当于在相关的岩浆温度下辉石/钛铁矿和熔体之间的分馏为 -0.07% 和 -0.11% ^[79]。假设磁铁矿与熔体的分馏系数为 $+0.13 \times 10^6/T^2$, 对应于在相关岩浆温度为 $900 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 时磁铁矿与熔体的分馏为 $+0.07\% \sim +0.09\%$ ^[79]。这些分馏系数是半经验的, 以重现观察到的某些 Fe 同位素变化。在封闭体系 (非缓冲) 中, Fe^{3+} 在早期比 Fe^{2+} 更不相容。岩浆在结晶过程中逐渐氧化, 磁铁矿结晶较早, 缓解了 Fe^{3+} 在硅酸盐矿物中的不相容行为。由于封闭系统中 Fe^{3+} 含量很少, 当体系 SiO_2 含量达到 $65 \text{ wt}\% \sim 70 \text{ wt}\%$ 时, 熔体的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 比值较低, 晚期结晶相以含 Fe^{2+} 的硅酸盐为主, 因此熔体-矿物分馏系数为正值。此时, 熔体中也只剩下很少的 Fe, 矿物的结晶分离在很大程度上使 Fe 的重同位素在残余岩浆中富集。虽然该模型可以再现某些以重 Fe 同位素富集为特征的 A 型花岗岩的重 Fe 同位素组成, 但矿物-熔体分馏系数具有一定的随机性, 不会随着熔体中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的演化而演化。重同位素开始富集也与天然样品中的观察结果不太匹配, 天然样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在 SiO_2 含量为 $68 \text{ wt}\%$ 出现转折, 而 Foden 等^[85] 的模型预测了较低 SiO_2 含量岩石中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的变化。

Dauphas 等^[59] 和 Foden 等^[85] 的研究表明, 分离结晶可以解释火成岩中的同位素变化, 而无需引用流体出溶或热扩散等过程模型。

3.2.4 同化外界物质

Schoenberg 和 von Blanckenburg^[11] 测定 Bergell 岩

石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值与 SiO_2 含量呈正相关, 而与 Fe_2O_3 总含量呈负相关, 从而认为含铁相的分离结晶带走了轻 Fe 同位素, 使岩浆房中残留熔体不断富集重 Fe 同位素。然而, 放射性 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值也随着 Bergell 岩浆的不断分化而增加, 正如大多数 SiO_2 饱和体系的情况一样, 这是由岩浆对地壳物质的同化作用和岩浆的分离结晶 (AFC) 同时发生所引起的。Bergell 岩石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值也与 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈正相关, 说明随着岩浆演化的进行, 花岗岩的重 Fe 同位素组分增加, 可能是持续受到 Fe 同位素重的寄主岩石或下地壳的混染, 而不是分离结晶作用的结果。

3.2.5 海底蚀变对 Fe 同位素组成的影响

海水对洋壳的改变是控制全球元素循环及通量的最重要过程之一^[87]。海水与大洋上部地壳的低温相互作用是海水中碱金属、Mg、 ^{18}O 、C 和 H_2O 重要的汇^[88-90]。玄武岩洋壳最上部的 400 m 具有高渗透性的特征, 该带中的玄武岩与含氧的深海海水反应形成铁的氢氧化物、蒙脱石和绿帘石等次生矿物^[91-92]。该过程蚀变了玻璃、橄榄石、硫化物等矿物, 并在较小程度上蚀变了斜长石和单斜辉石等, 蚀变产物填充了洋壳中的裂缝和空隙。

Rouxel 等^[46] 揭示了海底蚀变对海洋玄武岩 Fe 同位素组成的显著影响, 蚀变玄武岩显示出较高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 这是由于蚀变过程中 Fe^{2+} 和轻 Fe 同位素的优先析出所致。

4 海底玄武岩中 Fe 的同位素组成

研究高温地质过程中 Fe 同位素的分馏机理, 对于加深稳定同位素分馏理论的理解和利用 Fe 同位素作为岩石成因过程的示踪剂具有重要意义。例如, 与球粒陨石相比^[11, 33, 52], 陆地和月球玄武岩具有重 Fe 同位素组成^[32, 55, 80, 93], 这最初被归因于形成月球的巨大撞击期间蒸发引起的动力学 Fe 同位素分馏, 导致陆地和月球地幔的非球粒陨石 Fe 同位素组成^[74]。然而, Polyakov^[94] 和 Williams 等^[95] 提出, 这反映了在地核形成期间金属和硅酸盐之间的高压平衡 Fe 同位素分馏或 Fe^{2+} 歧化成 Fe^0 和 Fe^{3+} , 产生了非球粒陨石地幔, 后被带入地表形成陆地玄武岩。或者, 玄武岩和球粒陨石之间的 Fe 同位素组成差异可能是地幔部分熔融过程中的 Fe 同位素分馏造成的^[32-33]。

另外, 岩浆分异过程也可以造成 Fe 同位素分馏^[36, 55, 80, 96]。因此, 玄武岩不能代表其地幔来源。事实上, 全球地幔捕虏体和高程度部分熔融体的平均 Fe 同位素组成更类似于球粒陨石, 显示出地球的球

粒陨石 Fe 同位素组成^[31-33, 54, 57, 68, 75, 97-100]。因此, 形成月球的巨大撞击期间蒸发引起的 Fe 同位素动力学分馏和地核形成期间的 Fe 同位素平衡分馏或铁歧化反应可能并不能完全解释这一现象^[95]。

为了进一步限制部分熔融和岩浆分异对火成岩 Fe 同位素组成的影响程度, Teng 等^[27]研究了覆盖主要大洋中脊段的 43 个 MORB 样品、来自夏威夷和法属波利尼西亚群岛的 47 个 OIB 样品以及来自北斐济盆地的 3 个弧后盆地玄武岩 (BABB) 样品的 Fe 同位素组成: MORB 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值介于 +0.07‰~+0.14‰ 之间, 变化范围较小, 平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 +0.105‰±0.006‰ (2SE, $n=43$) (图 3); 3 个 BABB 玄武岩样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在 +0.09‰~+0.11‰ 之间, 与 MORB 相似; OIB 具有不均一的 Fe 同位素组成, 夏威夷柯劳 (Koolau) 岛玄武岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 +0.05‰~+0.14‰, 夏威夷罗希 (Loihi) 岛玄武岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 +0.05‰~+0.09‰, 法属波利尼西亚社会 (Society) 群岛和库克-奥斯特拉尔 (Cook-Austral) 岛链的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 +0.09‰~+0.18‰。OIB 中 Fe 同位素的不均一性主要反映了橄榄石和辉石的分离结晶, 也有可能反映了岩浆源区地球化学性质上的差异。总体而言, MORB、OIB 和 BABB 中的 Fe 同位素要比地幔橄榄岩重, 这种差异应该反映了部分熔融过程中的 Fe 同位素的分馏效应。

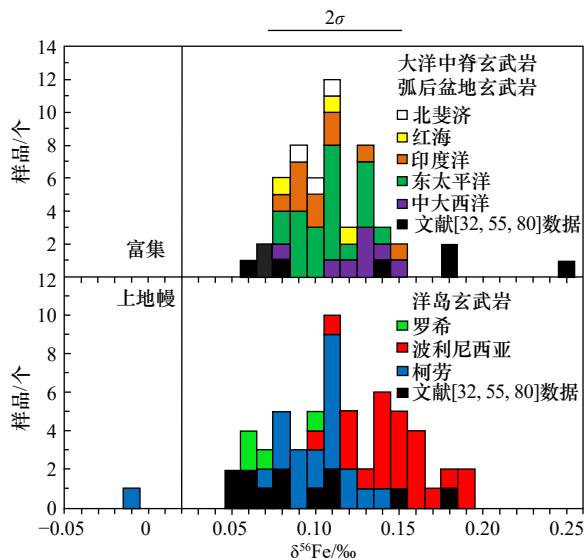


图 3 大洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩和弧后盆地玄武岩同位素组成 (据文献^[27])

Fig. 3 Iron isotopic composition of mid-ocean ridge basalts, ocean island basalts and back arc basin basalts (from reference^[27])

虽然大多数 MORB 保留了近乎均一的 Fe 同位素组成^[27], 但岩浆演化或源不均一性的影响也需要考虑^[13]。根据已公布的 MORB 数据中 Fe 同位素与 MgO 之间的

弱相关性, Sossi 等^[13]认为, 在 MORB 演化过程中, 分离结晶可能是导致 Fe 同位素分馏的重要原因。尽管这些推论是合乎逻辑的, 但它们需要样品检验。为此, Chen 等^[28]研究了东太平洋海隆 (EPR) 10°30'N 轴上一组放射性同位素和不相容元素的成分均匀的 MORB 熔岩, 其 MgO ((1.8~7.4) wt%) 的成分范围很广, 认为这些样品的 Fe 同位素组成系统性变化最好解释为以分离结晶为主的 MORB 熔体演化。

尽管地幔熔融^[27, 31-33, 54, 59]和岩浆分异^[13, 28, 55, 79-80]已被证明会引起可测量的 Fe 同位素分馏。另一方面, 在岩石圈地幔岩石中观察到的显著 Fe 同位素变化被认为反映了地幔整体的不均一性^[32, 56, 99, 101], MORB 均一的 Fe 同位素组成解释为地幔中熔融橄榄岩反应过程中的均一化和地壳岩浆房中进一步的均一化^[32, 69]。因此, 对于 MORB 地幔源是均一还是非均一 Fe 同位素组成的根本问题仍未得到解答。为解决这一问题, Sun 等^[29]通过对东太平洋 5°~15°N 洋隆两侧火山玻璃样品的研究, 发现 MORB 之下地幔的 Fe 同位素组成也是不均一的。这些样品显示出较大的 Fe 同位素变化范围 ($\delta^{56}\text{Fe}=+0.03\text{‰}\sim+0.36\text{‰}$), 超过了先前已知 MORB 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围 (+0.05‰~+0.17‰)。这种高度变化的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值难以用海底蚀变、分离结晶或部分熔融过程来解释, 玄武岩中主量元素和微量元素特征与富集型地幔的低度熔融成因相一致, 很可能指示 Fe 同位素组成明显不均匀的岩浆源地幔。这种富重 Fe 同位素的低度熔融物最有可能形成于诸如洋盆底下的岩石圈-软流圈边界的位置, 其可通过结晶石榴石-辉石岩的岩脉/矿脉交代上覆的海底岩石圈而形成。

已有研究表明, 洋壳的 Fe 同位素组成比较均一 (图 4, 对文献中不合理的数据进行剔除并将 $\delta^{57}\text{Fe}$ 全部换算为 $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}=\delta^{56}\text{Fe}\times 1.475$, $\text{SE}=\text{SD}/n$ (n 指样本总数)), 全球 MORB 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值平均值为 $0.103\text{‰}\pm 0.009\text{‰}$ (2SE, $n=139$); 地幔柱成因的 OIB 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值平均值为 $0.099\text{‰}\pm 0.010\text{‰}$ (2SE, $n=150$); 而起源于地幔楔的 IAB (岛弧玄武岩) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值平均值为 $0.066\text{‰}\pm 0.020\text{‰}$ (2SE, $n=63$)。上述 3 种岩石的平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $0.095\text{‰}\pm 0.006\text{‰}$ (2SE, $n=352$), 比地幔或者球粒陨石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高了约 0.1‰。

综上所述, 海洋中不同构造单元玄武岩 (MORB、OIB、IAB 和 BABB 等) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值较为接近, 由轻到重依次为: IAB<MORB~OIB。MORB、IAB 和 BABB 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围略小于 OIB。但是, 也有少数 MORB 样品中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高达 0.36‰ 左右 (图 4)。截至目前, 已

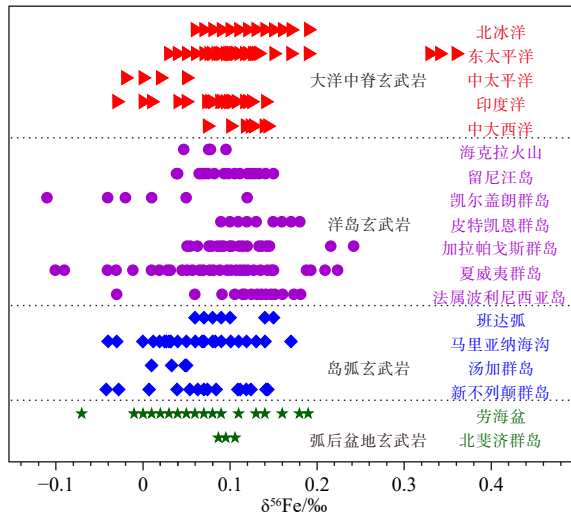


图4 大洋玄武岩的Fe同位素组成

Fig. 4 Iron isotopic composition of oceanic basalts

数据取自文献 [27-30, 33, 43, 45, 55, 60, 72, 80, 102-105]

Data from references [27-30, 33, 43, 45, 55, 60, 72, 80, 102-105]

有文章(数据)显示海底玄武岩具有比球粒陨石富重Fe同位素组成,其主要解释为地幔部分熔融、矿物的分离结晶以及地幔源不均一性所造成。然而,这些解释是否具有全球普适性,还需更多不同构造环境的海底玄武岩进行验证,尤其是构造环境较复杂的弧后盆地,或许能提供新的解释。

5 Fe同位素在示踪岩浆过程中存在的主要问题

经过近20多年的发展,Fe同位素测试技术愈加精确、理论上更加完善,对不同地质储库中Fe同位素的组成以及可能导致Fe同位素发生分馏的机制已经有了一个较为全面的了解。因此,Fe作为一个变价元素,其同位素在示踪岩浆过程和成矿作用等方面潜力巨大。但是,要将Fe同位素当作示踪岩浆演化的工具,首先需要厘清Fe同位素分馏的机制,而目前控制岩浆岩中Fe同位素分馏的机制还存在诸多争议,主要有部分熔融、流体出溶、扩散和结晶分异4个方面。在实际地质过程中,是受单一机制控制分馏,还是受多机制分馏控制?哪一种机制才是控制岩浆岩中Fe同位素分馏的主要机制?如果是几种机制共同起作用,如何量化和评价每一种机制对同位素分馏的贡献?而且,熔离作用、岩浆混合作用、同化混染作用、多期次岩浆活动是否也影响Fe同位素的分馏,还有待于更进一步的系统性研究。

总之,Fe同位素的测试技术和理论方法已经较为成熟,为岩浆源区地幔物质的Fe同位素组成、高温岩

浆作用、海底岩浆演化和成矿作用的研究提供了又一颇具潜力的示踪工具。

6 研究工作展望

Fe同位素地球化学是非传统稳定同位素体系中发展最快的领域之一。测量Fe的化学键丰度与地球化学相似元素(如Zn、Mn等)的比值和氧化还原状态等指标有时不足以解开Fe复杂的地球化学过程。Fe同位素组成特征很可能成为消除这一过程中不确定性的独特工具,在海洋地质学研究中以下几个领域发挥重要的作用:

(1)地幔物质组成。地幔物质的组成(矿物组成、化学组成、元素同位素组成特征等)一直是地学界长期关注而至今又不十分清楚的科学问题。越来越多的证据表明,地幔物质无论是在横向上还是在纵向上都是不均一的,认识这种不均一性及其成因比了解先前认为的均一性更为重要。海底占了地球表面的70%以上,随着调查和分析资料的积累,Fe同位素组成很可能为研究大洋海底地幔物质组成及其发展演化提供新的视角或有效工具。

(2)海底岩浆岩岩石学研究。海底岩石圈主要是由不同性质的岩浆岩组成,其形成过程涉及地幔物质的熔融(产生岩浆)、上升及其过程中的岩浆混合和结晶分异、岩浆房过程中的结晶和重力分异、岩浆喷出(海底)及冷凝成岩、热液及海水的蚀变等一系列的复杂过程,许多非放射性元素同位素在这些高温过程中是基本不发生分馏的,而多价态的Fe同位素却对这些过程非常敏感。因此,Fe同位素组成特征很可能成为海底岩石(圈)形成过程的最好示踪剂(指标)。

(3)海底成矿作用研究。Fe不仅是重要的成矿元素,而且是海洋中众多矿产资源形成的载体或“中介”。例如,结核/结壳中贵金属元素(如Pt、Co、Ni、REE等)的富集很可能是由于Fe-Mn胶体对海洋中稀有元素的吸附(清扫)作用所造成的;再如,在海底热液活动系统中,Fe是贯穿始终的常量元素,其含量及同位素组成可被用来指示成矿元素的来源、成矿作用过程(阶段)、热液柱的扩散过程及其影响范围等。

(4)同位素示踪地质作用过程的技术体系建立。利用Fe同位素组成分析或恢复岩浆物源及作用过程是近十几年才逐渐发展起来的新方法,但由于分析技术(方法)至今仍待完善,所获分析资料极为有限,且有限的资料大多由于源自不同的样品和测试方法,需要进一步验证和甄别,去伪存真。因此,建立完整可

靠的 Fe 同位素示踪体系任重而道远。在近期的工作中, 应注意尽可能地选取合适的样品、获取原始(未经改造或蚀变)样品的精细分析数据和多数据相互佐证等措施。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 等. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景[J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 37–57.
Zhang Hongfu, Tang Yanjie, Zhao Xinmiao, et al. Significance and prospective of non-traditional isotopic systems in mantle geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(2): 37–57.
- [3] Richter F M, Dauphas N, Teng Fangzhen. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1/2): 92–103.
- [4] 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(6): 651–688.
Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, et al. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(6): 651–688.
- [5] 刘耘. 非传统稳定同位素分馏理论及计算[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 1–28.
Liu Yun. Theory and computational methods of non-traditional stable isotope fractionation[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 1–28.
- [6] Zhu Dan, Bao Huiming, Liu Yun. Non-traditional stable isotope behaviors in immiscible silica-melts in a mafic magma chamber[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 17561.
- [7] 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.
- [8] Watkins J M, DePaolo D J, Watson E B. Kinetic fractionation of non-traditional stable isotopes by diffusion and crystal growth reactions[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 85–125.
- [9] Teng Fangzhen, Wang Shuijiong, Moynier F. Tracing the formation and differentiation of the Earth by non-traditional stable isotopes[J]. *Science China Earth Sciences*, 2019, 62(11): 1702–1715.
- [10] 韦刚健, 黄方, 马金龙, 等. 近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(1): 1–44.
Wei Gangjian, Huang Fang, Ma Jinlong, et al. Progress of non-traditional stable isotope geochemistry of the past decade in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(1): 1–44.
- [11] Schoenberg R, von Blanckenburg F. Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 252(3/4): 342–359.
- [12] Wang Kun, Moynier F, Dauphas N, et al. Iron isotope fractionation in planetary crusts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 31–45.
- [13] Sossi P A, Nebel O, Foden J. Iron isotope systematics in planetary reservoirs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 452: 295–308.
- [14] Elardo S M, Shahar A, Mock T D, et al. The effect of core composition on iron isotope fractionation between planetary cores and mantles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 513: 124–134.
- [15] 赵新苗, 朱祥坤, 张宏福, 等. Fe同位素在地幔地球化学研究中的应用及进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 435–440.
Zhao Xinmiao, Zhu Xiangkun, Zhang Hongfu, et al. Applications of Fe isotopes to tracing mantle processes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(5): 435–440.
- [16] 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.
- [17] 朱祥坤, 孙剑, 王跃. 岩浆过程中铁同位素的地球化学行为[J]. *地球科学与环境学报*, 2016, 38(1): 1–10.
Zhu Xiangkun, Sun Jian, Wang Yue. Fe isotope geochemistry of magmatic system[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2016, 38(1): 1–10.
- [18] Johnson C, Beard B, Weyer S. High-temperature Fe isotope geochemistry[M]//*Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective*. Cham: Springer, 2020: 85–147.
- [19] 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(1/2): 141–153.
- [20] Welch S A, Beard B L, Johnson C M, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22): 4231–4250.
- [21] 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 305–316.
Li Jin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan. Fe isotope fractionation during low temperature process[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 305–316.
- [22] Hill P S, Schauble E A, Young E D. Effects of changing solution chemistry on Fe³⁺/Fe²⁺ isotope fractionation in aqueous Fe–Cl solu-

- tions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6669–6689.
- [23] Beard B L, Johnson C M, Cox L, et al. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 1999, 285(5435): 1889–1892.
- [24] Dauphas N, Rouxel O. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006, 25(4): 515–550.
- [25] 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 54–71.
- He Yongsheng, Hu Dongping, Zhu Chuanwei. Progress of iron isotope geochemistry in geoscience[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 54–71.
- [26] Dauphas N, John S G, Rouxel O. Iron isotope systematics[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 415–510.
- [27] Teng Fangzhen, Dauphas N, Huang Shichun, et al. Iron isotopic systematics of oceanic basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 12–26.
- [28] Chen Shuo, Niu Yaoling, Guo Pengyuan, et al. Iron isotope fractionation during mid-ocean ridge basalt (MORB) evolution: evidence from lavas on the East Pacific Rise at 10°30' N and its implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 267: 227–239.
- [29] Sun Pu, Niu Yaoling, Guo Pengyuan, et al. Large iron isotope variation in the eastern Pacific mantle as a consequence of ancient low-degree melt metasomatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 286: 269–288.
- [30] Gleeson M L M, Gibson S A, Williams H M. Novel insights from Fe-isotopes into the lithological heterogeneity of Ocean Island Basalts and plume-influenced MORBs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 535: 116114.
- [31] Williams H M, Plesier 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Dohmen R, Chakraborty S. Fe–Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2007, 34(6): 409–430.
- [35] Huang F, Chakraborty P, Lundstrom C C, et al. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 396–400.
- [36] Teng Fangzhen, 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.
- [37] Wu Hongjie, He Yongsheng, Teng Fangzhen, et al. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation at a gabbro-granite boundary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 222: 671–684.
- [38] Leshner C E, Dannberg J, Barfod G H, et al. Iron isotope fractionation at the core-mantle boundary by thermodiffusion[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(5): 382–386.
- [39] 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.
- [40] Du Dehong, Wang Xiaolei, Yang Tao, et al. Origin of heavy Fe isotope compositions in high-silica igneous rocks: a rhyolite perspective[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 218: 58–72.
- [41] Du Dehong, Li Weiqiang, Wang Xiaolei, et al. Fe isotopic fractionation during the magmatic-hydrothermal stage of granitic magmatism[J]. *Lithos*, 2019, 350–351: 105265.
- [42] Chen Liemeng, Song Xieyan, Zhu Xiangkun, 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.
- [43] Williams H M, Prytulak J, Woodhead J D, et al. Interplay of crystal fractionation, sulfide saturation and oxygen fugacity on the iron isotope composition of arc lavas: an example from the Marianas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 226: 224–243.
- [44] Chen Yanhong, Niu Yaoling, Duan Meng, et al. Fractional crystallization causes the iron isotope contrast between mid-ocean ridge basalts and abyssal peridotites[J]. *Communications Earth & Environment*, 2021, 2(1): 1–9.
- [45] Richter M, Nebel O, Schwindinger M, et al. Competing effects of spreading rate, crystal fractionation and source variability on Fe isotope systematics in mid-ocean ridge lavas[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 4123.
- [46] Rouxel O, Dobbek N, Ludden J, et al. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(1/2): 155–182.
- [47] Berglund M, Wieser M E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83(2): 397–410.
- [48] 秦燕, 徐衍明, 侯可军, 等. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 151–161.
- Qin Yan, Xu Yanming, Hou Kejun, et al. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 151–161.
- [49] Dauphas N, Cook D L, Sacarabany A, et al. Iron 60 evidence for early injection and efficient mixing of stellar debris in the protosolar nebula[J]. *The Astrophysical Journal*, 2008, 686(1): 560–569.
- [50] Tang Haolan, Dauphas N. Abundance, distribution, and origin of ^{60}Fe in the solar protoplanetary disk[J]. *Earth and Planetary Science*

- Letters, 2012, 359–360: 248–263.
- [51] 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 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*, 2008, 27(4): 263–272.
Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, et al. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 263–272.
- [52] Craddock P R, Dauphas N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(1): 101–123.
- [53] 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.
- [54] 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(5677): 1656–1659.
- [55] Teng Fangzhen, Dauphas N, Helz R T. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki lava lake[J]. *Science*, 2008, 320(5883): 1620–1622.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] Niu Yaoling, Wilson M, Humphreys E R, et al. A trace element perspective on the source of ocean island basalts (OIB) and fate of subducted ocean crust (SOC) and mantle lithosphere (SML)[J]. *Episodes*, 2012, 35(2): 310–327.
- [59] 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.
- [60] Dauphas N, Pourmand A, Teng Fangzhen. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: how precise and how accurate?[J]. *Chemical Geology*, 2009, 267(3/4): 175–184.
- [61] Polyakov V B, Mineev S D. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(5): 849–865.
- [62] Polyakov V B, Clayton R N, Horita J, et al. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): 3833–3846.
- [63] Schuessler J A, Schoenberg R, Behrens H, et al. The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(2): 417–433.
- [64] Schoenberg R, Marks M A W, Schuessler J A, et al. Fe isotope systematics of coexisting amphibole and pyroxene in the alkaline igneous rock suite of the Ilímaussaq Complex, South Greenland[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1/2): 65–77.
- [65] Canil D, O'Neill H S C, Pearson D G, et al. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 123(1/3): 205–220.
- [66] He Yongsheng, Meng Xunan, Ke Shan, et al. A nephelinitic component with unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ in Cenozoic basalts from eastern China and its implications for deep oxygen cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 512: 175–183.
- [67] Sossi P A, O'Neill H S C. The effect of bonding environment on iron isotope fractionation between minerals at high temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 121–143.
- [68] Zhao Xinmiao, Zhang Hongfu, Zhu Xiangkun, 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.
- [69] 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.
- [70] Williams H M, Nielsen S G, Renac C, et al. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 283(1/4): 156–166.
- [71] Zhao Xinmiao, Cao Huihui, Mi Xue, et al. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hanguoba, North China Craton: implications for mantle metasomatism[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(6): 1–26.
- [72] Nebel O, Sossi P A, Bénard A, et al. Reconciling petrological and isotopic mixing mechanisms in the Pitcairn mantle plume using stable Fe isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 521: 60–67.
- [73] Konter J G, Pietruszka A J, Hanan B B, et al. Unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ values in Samoan rejuvenated lavas generated in the mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 450: 221–232.
- [74] Poitrasson F, Halliday A N, Lee D C, et al. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 223(3/4): 253–266.
- [75] 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.
- [76] Poitrasson F, Freyrier R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1/2): 132–147.

- [77] 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.
- [78] Simon A C, Pettke T, Candela P A, et al. Magnetite solubility and iron transport in magmatic-hydrothermal environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4905–4914.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] Richter F M, Watson E B, Mendybaev R, et al. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(14): 4250–4263.
- [82] Lundstrom C. Hypothesis for the origin of convergent margin granitoids and Earth's continental crust by thermal migration zone refining[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(19): 5709–5729.
- [83] Zambardi T, Lundstrom C C, Li Xiaoxiao, 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.
- [84] Mills R, Harris K R. The effect of isotopic substitution on diffusion in liquids[J]. *Chemical Society Reviews*, 1976, 5(2): 215–231.
- [85] Foden J, Sossi P A, Wawryk C M. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite[J]. *Lithos*, 2015, 212–215: 32–44.
- [86] 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.
- [87] Staudigel H, Hart S R. Alteration of basaltic glass: mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(3): 337–350.
- [88] Staudigel H, Plank T, White B, et al. Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP Sites 417 and 418[J]. *Subduction: Top to Bottom*, 1996, 96: 19–38.
- [89] Alt J C, Teagle D A H. The uptake of carbon during alteration of ocean crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(10): 1527–1535.
- [90] Wheat C G, Mottl M J. Composition of pore and spring waters from Baby Bare: global implications of geochemical fluxes from a ridge flank hydrothermal system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(4): 629–642.
- [91] Alt J C. Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems[M]//Humphris S E, Zierenberg R A, Mullineaux L S, et al. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, Volume 91. Washington: American Geophysical Union, 1995: 85–114.
- [92] Honnorez J. The aging of the oceanic crust at low temperature[J]. *The Oceanic Lithosphere*, 1981: 525–587.
- [93] Liu Yang, Spicuzza M J, Craddock P R, et al. Oxygen and iron isotope constraints on near-surface fractionation effects and the composition of lunar mare basalt source regions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(21): 6249–6262.
- [94] Polyakov V B. Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions[J]. *Science*, 2009, 323(5916): 912–914.
- [95] Williams H M, Wood B J, Wade J, et al. Isotopic evidence for internal oxidation of the Earth's mantle during accretion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 321–322: 54–63.
- [96] Weyer S, Seitz H M. Coupled lithium- and iron isotope fractionation during magmatic differentiation[J]. *Chemical Geology*, 2012, 294–295: 42–50.
- [97] Dauphas N, Teng Fangzhen, Arndt N T. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(11): 3274–3291.
- [98] Zhao Xinmiao, Zhang Hongfu, Zhu Xiangkun, 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.
- [99] Huang Fang, Zhang Zhaofeng, Lundstrom C C, et al. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from eastern China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(12): 3318–3334.
- [100] Hibbert K E J, Williams H M, Kerr A C, 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.
- [101] Poitrasson F, Delpéch G, Grégoire M. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, 165(6): 1243–1258.
- [102] 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(1/4): 87–117.
- [103] Peters B J, Shahar A, Carlson R W, et al. A sulfide perspective on iron isotope fractionation during ocean island basalt petrogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 59–78.
- [104] Nebel O, Sossi P A, Bénard A, et al. Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective[J]. *Earth and*

Planetary Science Letters, 2015, 432: 142–151.

- [105] Nebel O, Sossi P A, Foden J, et al. Iron isotope variability in ocean floor lavas and mantle sources in the Lau back-arc basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 241: 150–163.

Fractionation effect of iron isotope during magmatism and its indication of submarine basalt formation process

Guo Zehua^{1,2}, Zhai Shikui^{1,2}, Yu Zenghui^{1,2}

(1. *College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 2. *Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, Ministry of Education, Qingdao 266100, China*)

Abstract: Fe is the most abundant variable-valence element in igneous rocks, and is also an important mineralizing element, mainly in the solid (mineral) and liquid (fluid) phases in Fe²⁺ or Fe³⁺ valence state, and participates in magmatic processes and various mineralization throughout. With the development of test analytical techniques (e.g. MC-ICPMS), the analysis of non-traditional stable isotope compositions such as Fe has become possible and has been successfully applied to the study of important geological processes such as magma source tracing, tracing of crystallization evolutionary processes and mineralization analysis in the last decade or so. Based on the analysis of the fractionation effect of Fe isotopes during magmatism, this paper summarized the latest results of Fe isotope composition studies in tracing the action of seafloor basaltic magmas (MORB, OIB, IAB and BABB, etc.) and discussed the main problems in the application of Fe isotope composition in tracing the action of seafloor magmas. The results of the comprehensive analysis show that the Fe isotope fractionation effect in igneous rocks is influenced not only by the processes of partial melting of magma source material, magma diffusion, fluid exsolution and crystallization differentiation, but also by the assimilation of surrounding rock material and seafloor alteration. Since Fe isotope analysis techniques (methods) have yet to be further refined, and the available data are limited and need to be screened for artifacts, caution is still needed when using Fe isotope compositions to analyze or recover magmatic sources and processes. It is urgent to establish a complete and reliable Fe isotope tracing system, which requires the recent work to select as many suitable samples as possible representing different tectonic environments and different rock types, to obtain (accumulate) more fine analytical data of original (unmodified or altered) samples, and to pay attention to the combination or mutual corroboration of multiple data in the process of using Fe isotope tracing for seafloor magmatism.

Key words: iron isotope; fractionation effect; isotopic tracing; submarine magmatism