

铵(氮)在岩石和矿物中地球化学行为研究进展

谢建成, 杨晓勇

(中国科学院 壳-慢物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026)

摘要: 地壳中的氮大都以 NH_4^+ 储存在矿物中。由于成岩时含氮有机物质的分解作用, 氮广泛分布在沉积岩和低级变质岩中; 在岩浆岩和变质岩中, 氮主要以 NH_4^+ 存在于含钾硅酸盐(长石和云母类)中; 岩浆岩的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值和氮浓度明显地不同于沉积物和变沉积岩, 主要是由于有机物的缺乏。具有明显铵含量的火成岩主要是含钾矿物的深成岩。因而 NH_4^+ 可以作为一个“示踪元素”而用于成矿作用等方面的研究。文章还提出了未来的研究方向。

关键词: 铵(氮); 同位素; 地球化学; 岩石和矿物

中图分类号: P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2007)01-0001-08

0 引言

在固体地球科学体系中, 长期以来氮同位素地球化学一直没有受到重视。主要原因有三: ①在地壳岩石中氮的丰度很低($< 1\ 000 \times 10^{-6}$); ②氮难于从硅酸盐中提取出来^[1-4]; ③氮很少能形成固体矿物及其更不是主要造岩矿物的主要成分。

氮同位素体系在固体地球科学研究开始于上世纪 50 年代, 氮同位素比值首先在硅酸盐矿物中被测定出来^[5]。随后一些学者对一些岩石中氮体系进行了早期探索性研究^[6-8]; 近年来, 随着氮的地壳循环理论的不断成熟、氮(NH_4^+)的实验方法和分析技术的不断提高和创新^[9-12], 氮同位素地球化学研究有了较快地发展, 涉及的研究领域也宽广起来。主要表现在: 岩石学和矿物学方面(比如鉴别岩石成因类型及其有机质的来源等)^[13-20]、作为一种有效的示踪剂(比如对幔源和壳源流体的示踪以及变质脱气和水岩作用的示踪研究)^[21-29], 以及成矿作用方面的研究^[30-36]等。

在国内, 氮同位素研究多涉及生物、农业、土壤、环境、冶金、化工、石油等学科领域, 而在固体地球科学研究方面远远落后于国外。中国科学院地球化学研究所高振敏、罗泰义(1995, 1996, 1997)率先开始

这方面的研究^[37-39], 但关于铵(氮)在岩石和矿物中的地球化学行为研究文献目前仍很少见^[40-43], 关于氮同位素在成矿过程中的作用的研究则刚刚开始^[44]。本文旨在国内外大量文献基础上, 对铵(氮)在岩石和矿物中的地球化学行为的研究现状与进展作以下综述。

1 各种储库中氮和氮同位素特征

氮的宇宙丰度仅次于氢、氦、氧和碳, 居第 5 位, 但它在地球上是很贫的元素, 而且在地球各圈层中分布极不均匀。大气圈、水圈、生物圈和岩石圈的氮起源于前寒武纪早期地球的去气作用。地球上最大的氮储库是大气, 近地表环境中约 99% 的氮以 N_2 形式存在于大气中或溶于海水中。

氮有 7 种同位素(^{12}N , ^{13}N , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}N , ^{17}N , ^{18}N)。其中 ^{14}N 和 ^{15}N 是稳定同位素, 其余是放射性同位素, 而且它们半衰期都很短。在大气中, ^{14}N 约占 99.64%, ^{15}N 约占 0.36%, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比值为 0.0036。通常以大气氮作标准用来测试各种含氮物质的氮同位素组成。

由于成岩时含氮有机物质的分解作用, 氮广泛分布在沉积岩和低级变质岩中^[3]。固氮微生物直接从大气中吸收氮形成含氮有机化合物^[45], 优先新陈

代谢产生 ^{14}N , 因此其 $\delta(^{15}\text{N}) = 0 \sim -4 \times 10^{-3}$ 。来自于各种海洋环境的海相沉积有机物质 $\delta(^{15}\text{N}) = +2 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ 。虽然在埋藏和成岩作用时沉积有机物质的 $\delta(^{15}\text{N})$ 的演化目前仍难理解, 但其明显地受当地氧化还原条件的控制^[18]。尽管更多的研究要求这些过程, 但大多数证据表明埋藏期间油页岩的 $\delta(^{15}\text{N})$ 很少变化, 因为成岩作用可使一些主要变化均匀化, 故油页岩 $\delta(^{15}\text{N})$ 值变化为 $+2 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ ^[16, 23] (图 1)。大多数研究表明沉积物和低级变沉积岩 $\delta(^{15}\text{N})$ 特征相似于油页岩($0 \sim +10 \times 10^{-3}$)^[35] (图 1), 总氮量从约 $100 \times 10^{-6} \sim 2800 \times 10^{-6}$ ^[14, 23, 31]。变质岩氮浓度主要依据于沉积原岩的氮含量^[14], 变质岩的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值范围在 $+2.5 \times 10^{-3} \sim 18 \times 10^{-3}$, 其氮含量变化大, 从十几到 $>1000 \times 10^{-6}$ ^[24, 31] (图 1)。

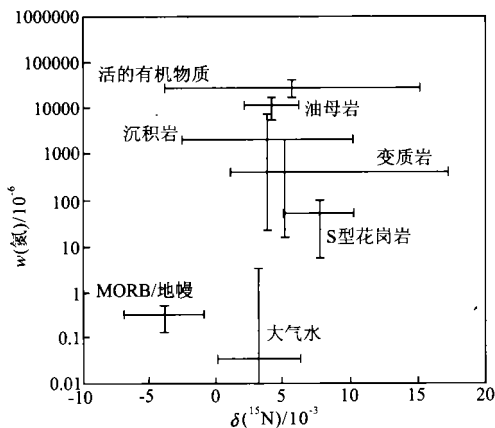


图 1 不同地质储库中 $\delta(^{15}\text{N})$ 值和 N 含量对比图
(数据来自 Pitcairn 等, 2005; 有删减)

Fig. 1 Plot showing the ranges of $\delta(^{15}\text{N})$ compositions and nitrogen concentrations for various geological reservoirs

岩浆岩的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值和氮浓度明显地不同于那些沉积物和变沉积岩(图 1), 主要是由于有机物的缺乏。花岗岩的氮浓度 $= 3 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$, 平均值 45×10^{-6} ^[11]。S 型花岗岩的氮浓度比 I 型花岗岩要高, 平均为 21×10^{-6} , 其 $\delta(^{15}\text{N}) = +5 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ ^[1, 17]。一般而言, 地壳岩石氮含量在 $1000 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 之间, $\delta(^{15}\text{N}) = +1 \times 10^{-3} \sim +15 \times 10^{-3}$ ^[1, 13, 14, 17, 30, 46]。幔源岩石与壳源岩石相比具有较低的氮浓度和亏损 $\delta(^{15}\text{N})$ 值。MOBE ($\delta(^{15}\text{N}) = -8.7 \times 10^{-3} \sim -1.7 \times 10^{-3}$) 和大多数金金刚石($\delta(^{15}\text{N}) = -10 \times 10^{-3} \sim 0$) 有平均的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值

(约 -5×10^{-3})^[47-49]。地幔氮含量估计在 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ ^[11]。大气水有非常低的氮含量和 $\delta(^{15}\text{N})$ 值($+1.9 \times 10^{-3} \sim +9.4 \times 10^{-3}$)^[50-51]。

2 铵(氮)在岩石和矿物中的地球化学行为

地壳中的氮大都以 NH_4^+ 储存在矿物中, NH_4^+ 的离子半径比任何成岩矿物主要元素的离子半径都大, 但与 K^+ 的离子半径十分接近(表 1), 两者性质非常相似, 因此这两个阳离子能形成同晶的化合物, NH_4^+ 容易替代 K^+ 。 NH_4^+ 可以作为一个“示踪元素”而具多种用途。它能以类质同象形式进入成岩矿物的晶体结构中, 参与如重结晶、变质反应或结晶分异等作用过程。地壳岩石中氮的基本储库是沉积物中的有机物^[52]。在沉积岩成岩作用中, 有机物的分解产生 NH_4^+ ^[53-54]。 NH_4^+ 在高温时稳定, 故在变质作用、深熔作用和地壳熔体中可以保存下来^[17]。在岩浆岩和变质岩中, 氮主要以 NH_4^+ 存在于含钾硅酸盐(长石和云母类)中, 它能以类质同象形式进入含钾硅酸盐矿物晶格内取代钾离子。Honma 和 Iihara(1981)发现在花岗岩和变质岩中黑云母是最寄铵矿物^[55]。除了云母和长石外, NH_4^+ 也可保存在那些具有大阳离子位且有阳离子交换能力的粘土矿物中^[17]。

表 1 铵和其他阳离子的离子半径($\text{\AA}$)

Table 1 Ionic radii of ammonium and other cations

配位数	K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+
[6]	1.46	1.61	1.57	1.78
[8]	1.59	1.66	1.68	1.82
[9]	1.63	1.69		1.83
[12]	1.68		1.81	1.96

数据来自 Whittaler 和 Muntus(1970), Khan 和 Baur(1972)。

2.1 火成岩中的铵(氮)

铵普遍存在于各类深成火成岩中, 但其存在于火山岩中是有疑问的。原则上, 无法想象火山岩包含任何初始的岩浆铵, 因为任何存在于岩浆中的铵都将在高温挥发和低压喷发中丢失。事实上, 火山岩中铵的含量非常低, Hall 等(1994)对新鲜熔岩的分析发现, 从流纹岩到玄武岩铵的平均含量为 $3 \times$

10^{-6} , 其主要以可交换的形式存在, 可能代表着从大气和地表水吸附的铵^[56]。初始岩浆铵太低而难于觉察。然而, 火山岩能非常容易从周围环境获取铵。一些水合的玻璃质凝灰岩其含量可达 300×10^{-6} ^[56]。当然在喷发期间火山岩的氮丢失是氮从地球深部转移到空气中一个重要的机制, 它可成为空气中氮的主要源区; 相反地, 大气氮呈铵离子形式固结在沉积物中, 并以相反的方向运移氮。

花岗岩氮浓度一般为 $3 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$, 平均值 45×10^{-6} ^[1]。花岗岩的铵含量一般变化在 $0 \sim 200 \times 10^{-6}$, 其平均值约为 45×10^{-6} ^[2, 20]。Zhang 和 Kaplan(1998)测定了采自 8 个花岗岩体的样品, 发现 S 型和 I 型花岗岩的氮含量有系统差别, 前者含氮高, 为 $11 \times 10^{-6} \sim 72 \times 10^{-6}$, 后者仅为 $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ ^[57]。但两者的氮同位素组成差别不大, S 型花岗岩的 $\delta(^{15}\text{N}) = 4.9 \times 10^{-3} \sim 10.3 \times 10^{-3}$, I 型花岗岩为 $3.8 \times 10^{-3} \sim 7.7 \times 10^{-3}$ 。显然 S 型花岗岩的氮来自于源岩; I 型花岗岩在形成过程中受到陆源沉积氮的混染, 大部分来自玄武岩浆的氮在熔融过程中丢失了。张成君等(2000)对中国东北地区新生代花岗岩中氮含量及其同位素特征进行了研究, 其组成和氮含量特征表明该区花岗岩具有相同的成因和来源, 为下地壳重熔的产物^[41]。世界上新鲜岩浆岩中铵含量的最高值见于 Gornwall 地区的伟晶岩, 达 332×10^{-6} ^[58]。

具有明显铵含量的火成岩主要是含钾矿物的深成岩。铵在花岗岩中的分布表明它们已继承了沉积的或变质的铵, 但不同岩性和不同地区的铵有很大的变化, 铵和其他地球化学参数惟一明显相关的是在过铝质花岗岩中最丰富, 而在过碱性花岗岩贫乏。这些变化与岩浆源区沉积物的数量、源区的氧化还原条件有关。例如 Copper 等(1990)对英格兰 Lake District 花岗岩的研究表明, 花岗岩中铵的含量与岩石遭受的蚀变类型和程度有关, 新鲜的或基本未蚀变的花岗岩铵含量低($< 30 \times 10^{-6}$), 而强变质花岗岩中铵含量高达 250×10^{-6} ^[59]。

Hall 等(1996)和 Hall(1999)研究了来自于西班牙 Pe a Negra 花岗岩体在地壳深熔作用(部分熔融)期间 $[\text{NH}_4^+]$ 的行为。分析结果表明, 与大多花岗岩相比, 这些花岗岩中铵含量是非常高的(平均 162×10^{-6})^[17, 60]。这说明岩石遭受某种程度的部分熔融, 带有初始铵含量花岗岩浆实际上可能来自于一个中-下地壳岩浆源区。

花岗质岩浆中的铵含量也可被结晶分异作用或

同化混染作用所改变。混染作用比分异作用在改变花岗质岩浆的铵含量方面更重要, 因为正常情况下沉积岩中铵含量比花岗质岩浆要高得多, 因此少量的变质沉积物的混染会对岩浆中铵含量有较大的影响。一个花岗岩熔体在经过地壳上升过程中会与围岩发生作用, 当与富铵的泥质沉积物相互作用能明显地增加花岗岩中的铵含量^[17]。热液蚀变是花岗岩中铵含量变化的一个主要影响因素, 这种变化甚至可扩大到岩浆的变化(异)。由于通过热液流体从沉积围岩中迁移铵, 故大多数热液蚀变的花岗岩都富集铵^[2, 17]。热液蚀变中铵行为可概括为以下几点: 作为热液活动的一个灵敏示踪计, 作为热液矿化作用存在的一个可能指示方向^[32-35], 作为硫化物矿床的可能控制因素^[36]。

2.2 沉积岩中的铵(氮)

沉积岩中的氮分布在有机质和无机质成分之中, 伊利石、白云母、黑云母和钾长石是 K^+ 部分被 NH_4^+ 取代的主要矿物相。此外, 在长石和粘土矿物中, NH_4^+ 可少量代替 Na^+ 。沉积岩中 80% 的氮以 NH_4^+ 的形式赋存在粘土矿物中^[61, 62]。伴随着有机物的增加, 少量的氮进一步释放于含有机质且具细密纹理岩石的成岩期^[2, 3, 17, 62]。有机物以 NH_3 释放氮一般发生在碎裂作用期间($100 \sim 130^\circ\text{C}$, $30 \sim 150 \text{ MPa}$)^[22]。沉积岩中氮的含量与有机碳的含量一般呈正相关, 现代沉积物的 C/N 比约为 $5 \sim 50$ (平均 20), 表明沉积岩中的氮为有机来源。此外粘土矿物能吸附 NH_4^+ , 所以碎屑岩中氮的含量与粘土矿物的含量呈正比。

海相沉积有机物的分解作用, 包括生物化学转氨作用和氨基酸脱氨基反应等过程, 可导致 NH_4^+ 释放并进入沉积物气孔水溶液^[3]。大洋水/沉积物界面附近的脱氮过程还伴随硝化过程, 使沉积物中的铵氧化为硝酸盐。认识这种脱氮和硝化过程的氮同位素效应, 对了解大洋的氮同位素组成是非常重要的。Brandes 和 Devel(1997)研究了美国西北部沿太平洋的 Puget Sound 海湾的浅海沉积物, 发现向下扩散的硝酸盐中观察不到氮同位素分馏^[63]。但从沉积物向外扩散的氨气的 $\delta(^{15}\text{N})$ 比有机物和上覆水柱的硝酸盐高约 4.5×10^{-3} , 其原因是氨在缺氧条件下硝化时发生了氮同位素分馏。异氧的生物体的有机物质的退化作用仅仅影响少量的($< 1\%$)氮同位素分馏^[64], 而在氧化或缺氧环境下其他早期成岩反应也能导致少量的氮同位素变化^[18]。一般后期成岩过程对 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 分馏影响是可以忽略的^[23]。

许多到达沉积物/水界面的有机氮会在成岩过程中丢失。然而沉积物的氮同位素组成是根据初始有机物来确定的。例如, Rau 等(1987)发现白垩纪海洋沉积物的 $\delta(^{15}\text{N})$ 较低, 认为这是由于异常的海洋生物化学作用减缓了大洋的循环^[46]。

Gallien 等(2004)研究了成岩作用和同期热液作用期间黑色页岩的氮分馏^[65]。目前黑色页岩氮分馏可用两步氮释放来解释: ①有机物质腐烂产生 N, P, S 营养物, 进一步发展成动物群热液通道(the development of a hydrothermal vent fauna); ②通过生物矿化作用释放氮进入到早期成岩流体中。研究中还发现长石极度地富集氮, 这与其晶体结构有关, 支持了钾离子被 NH_4^+ 替代的现象。

许多有机化合物都包含氮, 但从相对数量来说分配到沉积物中的铵最主要的源区有二: ①动物和植物组织中的蛋白质以及它们的分解产物; ②尿素和动物新陈代谢相关的产物。图 2 表示的是成岩作用期间从有机氮化合物到固结铵的转换路径。含氮化合物降解作用的初始阶段是迅速的。大多数蛋白质在几年内就分解, 而它的氨基酸在相当长时间是稳定的且在有利条件下能保存在第三纪沉积物中。两个主要分解过程是氧化和水解。氧化结果是含氮化合物转化为氮, 并迅速释放到空气中, 但最终水解产物是氨。氨对水有亲和力, 因此沉积岩形成的全部氮都能迅速地转化为铵离子^[17]。

铵离子能通过几种途径进入矿物中, 包括与 K^+ 或粘土矿物其他组分的阳离子交换, 或直接进入适当的自生的或成岩的相中。但能分辨出以一种交换的形式存在的铵离子(吸附在粘土矿物的表面, 或占据蒙脱石或伊利石的层间位, 或存在于流体的空隙中)和固定的铵(存在于稳定的硅酸盐矿物如长石或云母的晶体结构中)两者之间的差异。由于成岩作用的改变, 沉积物中大多数的 NH_4^+ 将最终居留在云母(在泥质岩中)或自生钾长石(在有些砂岩和灰岩中)中^[17]。

依据有机物的有效性和在物理化学条件下渗透的热液流体的演化现象, Orbergera 等(2005)发现在沉积-热液环境中的氮分馏是个复杂的、动态的过程^[4]。初始海相或陆相有机物质经过微生物硫酸盐还原作用和有机质分解作用过程可使氮、磷和硫释放到流体孔和水柱中。热流体不仅携带钡, 还携带从埋藏腐烂的有机物中释放出来的氮、磷和硫。在氧化条件下通过牙形石化作用进入富 F 钙磷酸盐中。氮和碳最终进入热液矿物中, 大多进入 K-

Ba 长石中, 少量进入石英中。磷酸盐和硫酸盐可能有有机物分子形式保留氮^[4]。

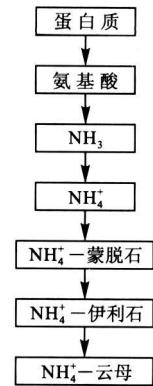


图 2 成岩作用期间从有机氮化合物到固结铵的转换路径

Fig. 2 Pathway for the conversion of organic nitrogen compounds to fixed ammonium during diagenesis

2.3 变质岩中铵(氮)

一旦铵作为钾的一个类质同像替代物固结在含钾矿物中, 它就会变得很稳定且能参与变质反应, 导致新的含钾矿物的形成。在进一步的变质作用期间, 两个过程能引起铵的丢失: NH_4^+ 出溶到变质流体或从寄主岩石移动, NH_4^+ 氧化为 N_2 通过扩散丢失。

变质岩中, 氮以 NH_4^+ 形式存在于含钾矿物中^[27]或以 N_2 形式存在于流体包裹体中。在区域变质和接触变质作用中, 铵的含量是随温度的增加而下降^[14, 21, 24]; 然而, 有些铵仍残留在高级变质的主矿物黑云母、白云母和钾长石中^[61]。 NH_4^+ 含量下降是由于热解、脱水 and 阳离子交换作用的氮丢失引起的^[66]。通过岩石的氧化或还原作用, 氮以挥发分(N_2 或 NH_3)形式从硅酸盐矿物中释放出来^[24]。通过¹⁴N 释放可引起氮同位素分馏。因此, 随着变质程度的增高, 残留氮中相对富集¹⁵N^[14, 24, 25, 27]。但 Pitcairn 等(2005)对新西兰 Otago 和 Alpine 片岩中云母的氮同位素组成研究表明, $\delta(^{15}\text{N})$ 和温度之间很少系统地变化^[28](图 3)。尽管在一些绿片岩相岩石(450~550 °C)有较高的氮浓度, 但氮浓度和温度仍无系统的变化(图 3)。由于这些片岩有更高矿脉比例以及比低变质级别岩石接触到更大体积的变质流体, 因此它可从流体获得一部分铵。对比其他变质带, 角闪岩相片岩和变玄武岩显示其氮含量($88 \times 10^{-6} \sim 244 \times 10^{-6}$)和同位素组成($\delta(^{15}\text{N}) = 2.6 \times 10^{-3} \sim 6.1 \times 10^{-3}$)的变化是最小的。Otago 片岩表明, 片岩变质到低角闪岩相时, 氮从 K-云母中丢失是最少的。

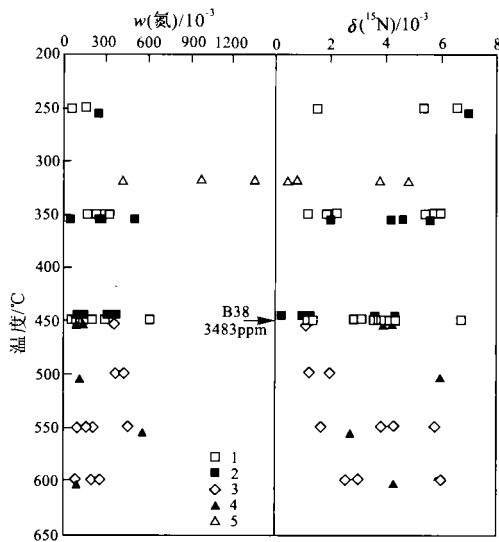


图 3 云母氮浓度和氮同位素组成与变质温度对比
(数据来自 Pitcairn 等, 2005)

Fig. 3 Nitrogen concentrations and nitrogen isotopic compositions of mica separate VS temperature plot (Pitcairn et al., 2005)

1. Torlesse 2. Caples 3. Alpine Schists
4. Meta-basalts 5. Macraes Flat

最近的研究表明, 在低级变质岩中氮能寄存在沉积有机物中, 并能以 NH_4^+ 形式替代粘土矿物和其他含钾硅酸盐中 K^+ [17, 27]。在更高级别的变质岩中, 随着碳质矿物、云母(或其他 K-硅酸盐)成熟度的增高, 氮主要存在于其中, 此时全岩钾和氮浓度之间有强烈的相关关系。因此变质作用中铵的行为主要取决于寄主云母相的稳定性[67]。氮可以在不同变质条件下从碳质矿物和云母中释放出来, 重要的是取决于其寄主相。

低级变质作用似乎少有氮的丢失且同位素比值是不受影响的[14, 16, 23, 24]。然而, 当变质沉积物进入角闪岩相时, 铵开始分解, 氮以 N_2 形式从岩石中丢失[14, 21, 24]。 N_2 和 CO_2 , CH_4 , 含碳的种类有关, 可引起沉积物中残留碳的“燃烧”[2]。

一个明显的同位素分馏与沉积物的氮丢失有关[14, 15, 21], 残留的铵进一步富集 ^{15}N 。图 4 显示 Haendel 等 (1986)[21] 以及 Boyd 和 Philippot (1998)[13] 的数据。Haendel 等的数据表明绿片岩相的样品是落在现代成岩期后沉积物范围中[21]。相比, 角闪岩相样品有较低的浓度和更大的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值 (图 4)。相似的行为也已被 Bebout 和 Fogel (1992)[14] 以及 Bebout 等 (1999)[15] 报道。

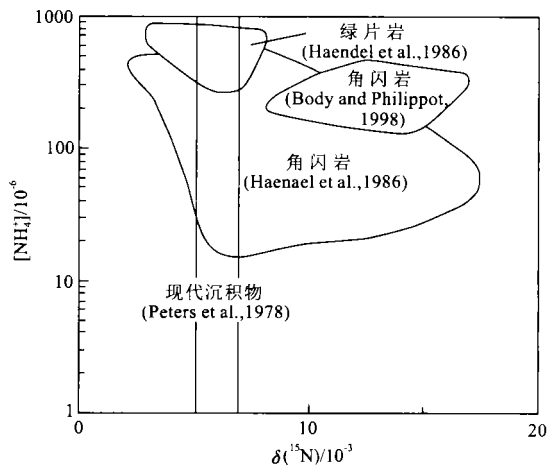


图 4 大陆变质沉积岩的氮含量和同位素组成
Fig. 4 Content and isotope composition of nitrogen in continental meta-sedimentary rocks

变质脱气作用被认为是影响下地壳和地幔氮同位素组成和丰度的重要地球化学行为[1, 2, 15]。Sadofsky 和 Bebout (2000) 对新英格兰 Appalachians 地区共生云母在高温水-岩反应过程中铵的分配和氮同位素分异的研究结果显示氮含量以及 $\delta(^{15}\text{N})$ 组成的变化是由母岩的不同以及脱气作用过程不同引起的, 且这种不同在数米的尺度上就能表现出来[26]。铵在白云母中的含量仅为共生的黑云母中的 0.4 倍, 分析结果显示共生的黑云母与白云母之间不存在氮同位素分馏平衡。氮同位素体系结合碳同位素体系将是研究变质脱气作用的一种非常重要的手段[26-28]。

假如没有地壳的氮循环过程的补给, 在约 1 000 Ma 内丢失到地壳中的铵含量大约为大气氮总亏损量。现已表明, 沉积物经变质到角闪岩相, 有一个明显的氮丢失。目前, 还无法估计有多少氮循环到大气圈/生物圈, 但是通过沉积作用总氮会有明显的小部分丢失[2]。

3 未来研究领域

目前, 岩石和矿物中铵(氮)的地球化学性质研究方面取得了丰硕的成果, 但还存在许多未解决的问题。笔者通过上述对国内外氮(NH_4^+)在岩石和矿物中研究现状的详细剖析, 归纳出未来关于氮(NH_4^+)在岩石和矿物中地球化学行为的研究领域:

(1) 岩石共存矿物和流体相中铵的分配、氮同位

素分异的基本信息研究。Sadofsky 和 Bebout (2000) 通过对区域变质岩中氮行为的研究, 为评价变质期共存云母内铵的分配和氮同位素分异提供了信息。他们发现氮体系可以作为高温流体-岩石相互作用的示踪器^[26]。地球内部流体中氮的地球化学行为数据较少, 对于火成岩中共存矿物和流体相中铵的分配、氮同位素分异的研究可能获得一些岩浆演化过程的新认识。

(2) 研究表明, 可以利用铵的含量、氮的浓度和氮同位素的变化来鉴别火成岩、变质岩和沉积岩的类型及其有机质的来源, 但对于变质作用、岩浆作用过程中铵的地球化学行为和氮同位素的分馏机制问题, 利用氮同位素特征研究变质岩中沉积特征的保存问题以及变质脱气作用中铵(氮)的行为问题等仍需进一步地研究。

(3) 研究表明, 铵(氮)地球化学特征可以作为一种有效的示踪剂, 它不仅对幔源和壳源流体的示踪、变质脱气和水岩作用的示踪研究, 而且还能对热液蚀变有效地示踪, 特别是在火成岩中岩浆[NH_4^+]含量低的地区将更具价值。在这种情况下, 对于初始的或轻微的热液蚀变, 铵含量的变化是灵敏的指示器, 它可提供矿物从周围环境迁移进入花岗岩热液的证据。目前, 已有一些学者研究表明利用铵(氮)的地球化学特征可以示踪成矿流体的源区^[28, 29, 32-36, 44], 但铵(氮)在成矿流体中的富集机制和氮同位素在成矿作用中的分馏机制等问题仍需进一步研究。另外每一种地球化学示踪体系都不是孤立的, 而是彼此相辅相成的, 所以对铵(氮)和矿物学/岩石学之间的关系、如何建立 NH_4^+ 和其他地球化学示踪体系(如 Sr, O, K, Al 等)之间的联系等都是很好的研究课题。

(4) 铵(氮)地球化学示踪的快速发展, 必然要求对普通岩石(可能遭受任何级别蚀变)能更快和更方便地测定出铵的含量, 又加上铵(氮)在岩石和矿物中的含量是很低的(有时甚至是极微的), 所以仪器设备的改进和分析技术的提高直接制约着铵(氮)在岩石学和地球化学中的应用。

致谢: 感谢导师常印佛院士对本文的精心指导。感谢编辑部老师和评审老师提出了具体修改意见, 使本文有了很大的提高。

参考文献:

- [1] Boyd S R, Hall A, Pillinger C T. The measurement of $\delta^{15}\text{N}$ in crustal rocks by static vacuum mass spectrometry: application to the origin of the ammonium in the Cornubian batholith, southwest England [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 1339-1347.
- [2] Boyd S R. Nitrogen in future biosphere studies [J]. *Chem. Geol.*, 2001, 176: 1-30.
- [3] Boyd S R. Ammonium as a biomarker in Precambrian metasediments [J]. *Precamb. Res.*, 2001, 108: 159-173.
- [4] Orbergera B, Gallienb J P I, Daniele L P, *et al.* Nitrogen and carbon partitioning in diagenetic and hydrothermal minerals from Paleozoic Black Shales (Selwyn Basin, Yukon Territories, Canada) [J]. *Chemical Geology*, 2005, 218: 249-264.
- [5] Hoering T C. Variations in nitrogen-15 in naturally occurring substances [J]. *Science*, 1955, 122: 1233-1234.
- [6] Mayne K I. Natural variations in the nitrogen isotope abundance ratio in igneous rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, 12: 185-189.
- [7] Milovskiy A V, Volynets V F. Nitrogen in metamorphic rocks [J]. *Geochem. Int.*, 1966, 3: 752-758.
- [8] Umano H. Geochemical and petrological study on the origins of metamorphic rocks and granitic rocks by determination of fixed ammoniacal nitrogen [J]. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1971, 19: 1-24.
- [9] Hashizume K, Sugiura N. Measurement of cosmogenic nitrogen using a static mass spectrometry system and its implication [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1625-1631.
- [10] Marty B. Nitrogen content of the mantle inferred from $\text{N}_2\text{-Ar}$ correlation in oceanic basalts [J]. *Nature*, 1995, 377: 326-329.
- [11] Hashizume K, Chaussidon M, Marty B, *et al.* Solar wind record on the Moon: deciphering presolar from planetary nitrogen [J]. *Science*, 2000, 290: 1142-1145.
- [12] Busigny V, Cartigny P, Philippot P, *et al.* Ammonium quantification in muscovite by infrared spectroscopy [J]. *Chem. Geol.*, 2003, 198: 21-31.
- [13] Boyd S R, Philippot P. Precambrian ammonium biogeochemistry: a study of the Moine metasediments, Scotland [J]. *Chem. Geol.*, 1998, 144: 257-268.
- [14] Bebout G E, Fogel M L. Nitrogen isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina Schist, California: Implications for metamorphic devolatilization history [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 2839-2849.
- [15] Bebout G E, Cooper D C, Bradley A D, *et al.* Nitrogen isotope record of fluid-rock interactions in the Skiddaw Aureole and granite, English Lake District [J]. *Am. Mineral.*, 1999, 84: 1495-1505.
- [16] Ader M, Boudou J P, Javoy M, Goffé B, *et al.* Isotope study on organic nitrogen of Westphalian anthracites from the Western Middle field of Pennsylvania (USA) and from the Bramsche Massif (Germany) [J]. *Org. Geochem.*, 1998, 29: 315-323.
- [17] Hall A. Ammonium in granites and its petrogenetic signifi-

- cance[J]. *Earth Sci. Rev.*, 1999, 45: 145-165.
- [18] Lehmann M F, Bernasconi S M, Barbieri A, *et al.* Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 3573-3584.
- [19] Papineau D, Mojzsis S J, Karhu J A, *et al.* Nitrogen isotopic composition of ammoniated phyllosilicates: case studies from Precambrian metamorphosed sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 2005, 216: 37-58.
- [20] Pter B, Gottschalk M, Heinrich W. Experimental determination of the ammonium partitioning among muscovite, K-feldspar, and aqueous chloride solutions [J]. *Lithos*, 2004, 74: 67-90.
- [21] Diut W, Jansen J B, Van Breemen A, *et al.* Ammonium micas in metamorphic rocks as exemplified by Dome del'Agout (France) [J]. *Amer. J. Sci.*, 1986, 286: 702-732.
- [22] Williams L B, Wilcoxon B R, Ferrell R E, *et al.* Diagenesis of ammonium during hydrocarbon maturation and migration, Wilcox Group, Louisiana, USA[J]. *Appl. Geochem.*, 1992, 7: 123-134.
- [23] Williams L B, Ferrell R E, Hutcheon I, *et al.* Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 765-779.
- [24] Haendel D, Mühle K, Nitzsche H M, *et al.* Isotopic variations of the fixed nitrogen in metamorphic rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 749-758.
- [25] Bebout G E. Nitrogen isotope tracers of high-temperature fluid-rock interactions: case study of the Catalina schist, California[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, 151: 77-90.
- [26] Sadofsky S J, Bebout G E. Ammonium partitioning and nitrogen-isotope fractionation among coexisting micas during high-temperature fluid-rock interactions: Examples from the New England Appalachians[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64: 2835-2849.
- [27] Mingram B, Brauer K. Ammonium concentration and nitrogen isotope composition in metasedimentary rocks from different tectonometamorphic units of the European Variscan Belt [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 273-287.
- [28] Pitcairn I K, Teagle D A H, Kerrich R, *et al.* The behavior of nitrogen and nitrogen isotopes during metamorphism and mineralization: Evidence from the Otago and Alpine Schists, New Zealand[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 233: 229-246.
- [29] Jia Y, Kerrich R, Gupta A K, *et al.* ^{15}N -enriched Gondwana lamproites, eastern India: crustal N in the mantle source [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 215: 43-56.
- [30] Bottrell S H, Carr L P, Dubessy J. A nitrogen-rich metamorphic fluid and coexisting minerals in slates from North Wales [J]. *Min. Mag.*, 1988, 52: 451-457.
- [31] Bottrell S H, Miller M F. The geochemical behaviour of nitrogen compounds during the formation of black shale hosted quartz-vein gold deposits, north Wales[J]. *Appl. Geochem.*, 1990, 5: 289-296.
- [32] Jia Y, Kerrich R. Nitrogen isotopic systematics of mesothermal lode gold deposits: metamorphic, granitic, meteoric water, or mantle origin[J]. *Geology*, 1999, 27: 1051-1054.
- [33] Jia Y, Kerrich R. Giant quartz vein systems in accretionary orogenic belts: the evidence for a metamorphic fluid origin from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ studies [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, 184: 211-224.
- [34] Jia Y, Kerrich R. Nitrogen ^{15}N -enriched Precambrian kerogen and hydrothermal systems [J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2004, 5: 1-21.
- [35] Jia Y, Li X, Kerrich R. Stable Isotope (O, H, S, C, and N) Systematics of quartz vein systems in the turbidite-hosted Central and North Deborah gold deposits of the Bendigo gold field, Central Victoria, Australia: constraints on the origin of ore-forming fluids[J]. *Econ. Geol.*, 2001, 96: 705-721.
- [36] Glasmacher U A, Zentilli M, Ryan R. Nitrogen distribution in Lower Palaeozoic slates/phylrites of the Meguma Supergroup, Nova Scotia, Canada: implications for Au and Zn-Pb mineralisation and exploration[J]. *Chemical Geology*, 2003, 194: 297-329.
- [37] 高振敏, 罗泰义. 岩石中固定铵的矿床地球化学[J]. *地球科学进展*, 1995, 10 (2): 183-187.
- [38] 罗泰义, 高振敏. 岩矿中固定铵的岩石地球化学研究[J]. *矿物学报*, 1995, 15 (3): 328-331.
- [39] 高振敏, 罗泰义, 李胜荣. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固定铵的佐证[J]. *地质地球化学*, 1997, 17(1): 18-23.
- [40] 罗泰义, 高振敏. 成矿流体中铵(氮)的地球化学意义[J]. *地质地球化学*, 1996, 16 (2): 98-102.
- [41] 张成君, 文启彬. 中国东北地区中新世花岗岩中氮含量及其同位素特征[J]. *地球化学*, 2000, 29 (2): 202-207.
- [42] 张作衡, 毛景文. 铵含量和氮同位素对成岩成矿环境的示踪[J]. *地质论评*, 2002, 48 (6): 634-641.
- [43] 黄智龙, 刘丛强, 肖化云, 等. 云南老王寨金矿煌斑岩固定铵(NH_4^+)地球化学特征[J]. *地质论评*, 2001, 47 (1): 27-33.
- [44] 毛景文, 张作衡, 王义天, 等. 华北克拉通周缘中生代造山型金矿床的氮同位素和氨含量记录[J]. *中国科学(D辑)*, 2002, 32(9): 705-716.
- [45] Galloway J N, Schlesinger W H, Levy II H, *et al.* Nitrogen fixation: anthropogenic enhancement-environmental response [J]. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1995, 9: 235-252.
- [46] Rau G H. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: Implications for past changes in marine biogeochemistry[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1987, 82: 269-279.
- [47] Boyd S R, Matthey D P, Pillinger C T, *et al.* Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stone [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, 86: 341-353.

- [48] Cartigny P, Boyd S R, Harris J W, *et al.* Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature[J]. *Terra Nova*, 1997, 9: 175-179.
- [49] Cartigny P, Harris J W, Javoy M. Eclogitic diamonds formation at Jwaneng: no room for a recycled component[J]. *Science*, 1998, 280: 1421-1424.
- [50] Holmes R M, McElan J, Sigman D M, *et al.* Measuring $^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ in marine, estuarine, and fresh water: An adaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 235-243.
- [51] Holloway J M, Dahlgren R A. Nitrogen in rock: occurrences and biogeochemical implications[J]. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2002, 16: 1118.
- [52] Holloway J M, Dahlgren R A. Geologic nitrogen in terrestrial biochemical cycling[J]. *Geology*, 1999, 27: 567-570.
- [53] Nieto F. Characterization of coexisting NH_4^+ - and K-micas in very low-grade metapelites [J]. *Am. Mineral.*, 2002, 87: 205-216.
- [54] Itihara Y, Suwa K. Ammonium contents of biotite from Precambrian rocks in Finland: the significance of NH_4^+ as a possible chemical fossil [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49: 145-151.
- [55] Honma H, Itihara Y. Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granite rocks[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45: 983-988.
- [56] Hall A, Stamatakis M G, Walsh J N. Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece[J]. *Chem. Geol.*, 1994, 118: 173-183.
- [57] Zhang D C, Kaplan I R. Nitrogen isotopes in granitic genesis [J]. *ICOG-9, Chinese Sci. Bull.*, 1998, 43(Sup.): 54.
- [58] Hall A. The distribution of ammonium in the granites of south-west England[J]. *J. Geol. Soc. London*, 1988, 145: 37-41.
- [59] Cooper D C, Bradley A D. The ammonium content of granites in English Lake District[J]. *Geological Magazine*, 1990, 127: 579-586.
- [60] Hall A, Pereira M D, Bea F. The abundance of ammonium in granites of central Spain, and the behaviour of the ammonium ion during anatexis and fractional crystallization[J]. *Mineral. Petrol.*, 1996, 56: 105-123.
- [61] Cooper J E, Evans W S. Ammonium-nitrogen in Green River Formation oil shale[J]. *Science*, 1983, 219: 492-493.
- [62] Lindgreen H. Ammonium fixation during Illite-Smectite Diagenesis in Upper Jurassic Shale, North Sea[J]. *Clay Miner.*, 1994, 29: 527-537.
- [63] Brandes J A, Devol A H. Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 1793-1801.
- [64] Freudenthal T, Wagner T, Wenzhffer F, *et al.* Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 1795-1808.
- [65] Gallien J P, Orberger B, Daudin L, *et al.* Nitrogen in biogenic and abiogenic minerals from Paleozoic black shales: an NRA study[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2004, 217: 113-122.
- [66] Hallam M, Eugster H P. Ammonium silicate stability relations [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1976, 57: 227-244.
- [67] Busigny V, Cartigny P, Philippot P, *et al.* Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe)[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 215: 27-42.

DEVELOPMENT OF THE GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF AMMONIUM (NITROGEN) IN ROCKS AND MINERALS

XIE Jian-cheng, YANG Xiao-yong

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Nitrogen in earth crust, primarily as structural bound $[\text{NH}_4^+]$, can substitute for K^+ in potassium-bearing silicate minerals such as muscovite, biotite, or K-feldspar and rocks. Compared to other geochemical systems (such as O, H, C, S etc.), nitrogen isotopic geochemistry has been rarely studied before but recently, the research of ammonium (nitrogen) isotopic geochemistry has developed rapidly. Value and concentration of $\delta(^{15}\text{N})$ in magmatic rock are quite different from those of sedimentary and meta-sedimentary rocks thus NH_4^+ can be used as a tracing element in the researches of ore-forming processes. This paper points out the future research direction.

Key Words: NH_4^+ (N); isotope; geochemistry; rocks and minerals