

广西新元古代 BIF 的铁同位素特征及其地质意义

闫斌^{1,2)}, 朱祥坤²⁾, 唐索寒²⁾, 朱茂炎³⁾

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083; 2) 中国地质科学院地质研究所, 国土资源部同位素重点实验室, 北京, 100037; 3) 中国科学院南京地质古生物研究所, 现代古生物学和地层学国家重点实验室, 南京, 210008

内容提要:通过分析广西三江地区新元古代条带状含铁建造的 Fe 同位素和主量元素组成,对海水的氧化还原状态提供了制约,为富禄期的地球处于间冰期提供了证据。相对于标准物质 IRMM-014,新元古代含铁建造不同条带全岩样品的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值变化范围 1.60‰~2.20‰,平均值为 1.85‰,表明 BIF 样品富集铁的重同位素。条带状含铁建造主要由 Fe_2O_3 和 SiO_2 组成,但却具有较高的 Al_2O_3 含量。这表明条带状含铁建造样品不是纯净的化学沉积物,而是具有一定的碎屑物质输入。碎屑输入量的不同引起深色和浅色条带之间铁同位素组成存在着 0.4‰ 的差别。剔除碎屑的影响,新元古代 BIF 从海水中沉淀的赤铁矿 $\delta^{57}\text{Fe}$ 的平均值在 2‰ 左右,略高于太古代条带状铁建造的 Fe 同位素组成,这表明当时海水的氧逸度可能比太古代还低。这说明在富禄期绝大部分海洋仍旧被冰盖覆盖,只在局部出现融化。因此,富禄期的地球可能出于冰期的相对温暖阶段,而不是间冰期。

关键词: Fe 同位素;条带状含铁建造;富禄组;新元古代;三江地区

在地球演化过程中,前寒武纪大气氧逸度的增加和海洋的氧化过程一直是地质学家关心的问题(Canfield, 1998; Anbar et al., 2002; Rouxel et al., 2003, 2005; Bekker et al., 2004; Scott C., 2008)。条带状含铁建造是前寒武纪独特的地质产物,记录了当时地球的海洋、大气以及它们之间相互作用的演化信息,是研究前寒武纪环境信息的重要媒介。

铁作为变价元素,氧化-还原作用是导致其同位素分馏的重要因素(Beard et al., 1999; Bullen et al., 2001; Zhu et al., 2002; Skulan et al., 2002; Croal et al., 2004; Balci et al., 2006; Staton et al., 2006)。在氧化还原过程中,Fe 同位素会产生较大的分馏,并且在三价铁相中富集 Fe 的重同位素,在二价铁相中富集 Fe 的轻同位素(Johnson et al., 2002; Anbar et al., 2005)。因此,Fe 同位素可能是一种示踪海洋氧化过程的重要手段。目前,国内外一些实验室对 1.8Ga 之前的条带状含铁建造的 Fe 同位素进行了一定的研究。相对于所用的标准物质 IRMM-014,所测得的前寒武纪 BIF 的 Fe

同位素的组成范围 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 -1.6‰~4.6‰(Johnson et al., 2005, 2008; Rouxel et al., 2005; Dauphas et al., 2007; Frost et al., 2007; Whitehouse et al., 2007; 李志红等, 2008)。而对新元古代冰期沉积地层中的条带状含铁建造的 Fe 同位素研究还未见有报道。

当前,国际上普遍认为新元古代主要有两次全球性大冰期,一般以澳大利亚的 Marinoan 和 Sturtian 冰期为代表,扬子地区的南沱冰期和下冰期与之相对应。但是,扬子地区冰期地层的划分还存在分歧,主要是对下冰期和间冰期的认识,这涉及到富禄组是间冰期还是冰期沉积物(张启锐等, 2006)。本文初步研究了广西三江侗族自治县富禄组地层 BIF 铁同位素特征,示踪海洋的氧化还原状态,对富禄组沉积环境进行制约。

1 地质背景

我国扬子地区广泛分布着新元古代的海相沉积地层,由于后期构造作用影响比较轻微,新元古代南华-埃迪卡拉系沉积序列保存着原始的沉积特征,

为研究地球环境演化与生物事件以及它们之间的相互作用和相互关系提供了理想的研究区。

黔桂边缘的三江地区,位于扬子地块东南缘(图 1a)。区内发育新元古代“雪球地球”时期沉积地层,地层自老到新有长安组、富禄组、大塘坡组 and 南沱组,岩性较为复杂(Wang and Li, 2003)。长安组上覆在丹洲群之上,主要是 1450 米厚的灰绿色,含大量碎屑的冰碛砂砾岩。富禄组主要为数百米厚的浅灰、绿灰到灰绿色的砂岩和细层的泥质粉砂岩,韵律层理和交错层理发育;底部常夹有条带状含铁建造,厚度从几十厘米到数十米;顶部普遍有一层黑色页岩、炭质页岩。张启锐等(2006)认为应当把顶部作为冰期结束标志的灰黑色页岩、砂质页岩分离出来,相当于大塘坡组,可以和贵州湖南的大塘坡组对比。

在华南,贵州东部寨郎沟剖面大塘坡组底部的凝灰岩夹层的锆石年龄为 663 ± 4 Ma (Zhou et al., 2004);湖南牛牯坪剖面板溪群顶部锆石 U-Pb 定年将长安组的底界限定为 725 ± 10 Ma (Zhang et al., 2008)。这可以界定富禄组 BIF 的沉积年龄大于 670 Ma,而小于 725 Ma。

条带状含铁建造样品采自三江县城以北 30 公里处的枫木村剖面,此剖面主要包括长安组中上部和富禄组中下部(图 1. b)。全岩样品的 X 射线衍射测试显示新元古代 BIF 主要是由燧石、赤铁矿、黏土矿物等组成。样品厚度约 9 厘米,条带清晰。根据条带颜色,把样品简单的分为深色和浅色(图 2)。利用牙钻自上而下(以图 2 照片上部为上)分别钻取深色与浅色条带样品用于做 Fe 同位素测试。样品取样位置如表 2,共 11 层。

2 Fe 同位素分析方法

2.1 铁同位素质谱的化学前处理

样品的前处理工作是在中国地质科学院国土资源部重点实验室的超净实验室内完成的。实验过程所用的水为 18.2 M(Milli-Q 超纯水,盐酸,硝酸以及氢氟酸均为优级纯酸经过二次蒸馏后所得到的超纯酸,双氧水为优级纯试剂。

2.1.1 含铁建造样品的溶解

将称取的约 0.1g 粉末样品放入 Teflon 溶样瓶中,加入 HNO_3 和 HF,放置在电热板上加热直至样品完全消解,蒸干样品。加入 HNO_3 ,蒸干以赶走样品中的 HF,重复三次。而后,将样品转换为盐酸介质,蒸干。加入 5ml 7M HCL + 0.001% H_2O_2 ,溶解样品至透亮,准备上柱。

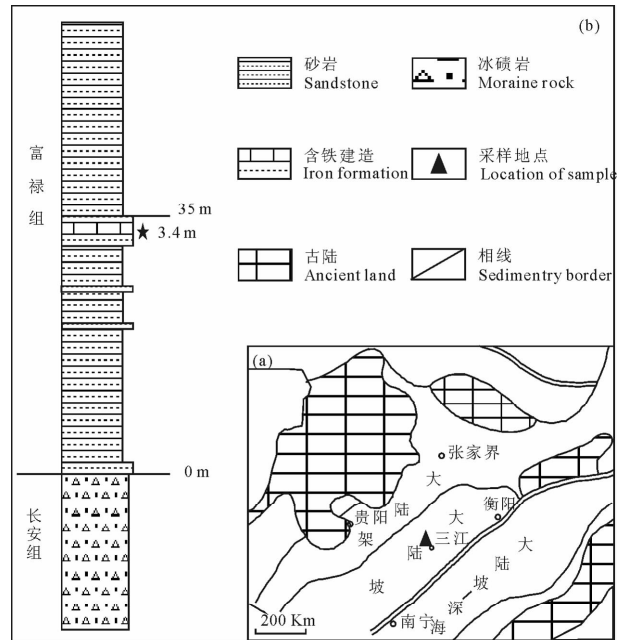


图 1 华南地区南华系古地理 (a) 和广西三江地区地层剖面图 (b)

Fig. 1 (a) Palaeogeography of Cryogenian in the South China Block; (b) Stratocolumn of the Chang'an and Fulu Section

2.1.2 铁的分离纯化

采用 AG MP-1 阴离子交换树脂分离溶液中 Fe (唐索寒等, 2006)。AG MP-1 交换树脂首次使用前先以 Milli-Q 水浸泡,湿法装柱。然后以 0.5 M HNO_3 和 Milli-Q 水交替洗柱数次,再以 7M HCl + 0.001% H_2O_2 平衡。取 0.2ml 样品溶液上柱,用 25ml 7M HCl + 0.001% H_2O_2 ,去除基体元素,再用 22ml 2M HCl + 0.001% H_2O_2 试剂淋洗接收 Fe。将 Fe 的淋洗液,蒸干,转化为硝酸介质,以备质谱测试。

2.2 铁同位素质谱测试

Fe 同位素组成的测定是在国土资源部同位素地质重点实验室引进的英国 Nu Instruments 公司的高分辨多接收电感耦合等离子体质谱仪 (Nu Plasma HR) 上进行的。化学分离后的样品溶液通过 DSN-100 膜去溶进入等离子体,等离子化的样品在高分辨模式下经电场和磁场的双聚焦后,进入接收器进行测定。该仪器在高分辨模式下可以有效的将干扰信号与样品的 Fe 信号分开,从而有效去除了 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 等多原子离子团对 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 的干扰(朱祥坤等, 2008)。

表1 广西三江地区富禄组 BIF 不同条带主量元素分析结果

Table 1 Major element compositions of BIF in Fulu Formation from Sanjiang area, Guangxi

编号	采样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
	地点										
TP-E1(深)	三江	43.07	3.02	48.73	0.22	1.12	0.36	0.16	0.053	0.647	0.758
TP-E2(浅)	三江	60.73	12.72	15.51	0.3	2.18	3.08	0.32	0.123	0.428	1.06

注: * 数据由北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 X 射线荧光光谱 (ARL ADVANT XP+) 测试; 测试人杨斌。

在分析过程中, 采用“标样—样品—标样”交叉法 (standard-sample-standard) 来校正仪器的质量分馏, 标样和样品进样溶液的浓度相对偏差控制在 10% 以内。样品和标准之间分别用 10% 和 0.1% 的硝酸清洗 3 min 和 2 min。Fe 同位素的信号在静态模式下用 3 个法拉第杯同时接受。数据采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集。每组数据采集之前进行 20 秒的背景测试。

Fe 同位素的分析结果用相对于国际标准物质 IRMM-014 的千分偏差 $\delta^x\text{Fe}$ 来表示, 即: $\delta^{56}\text{Fe} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} - 10] \times 10^3$, $\delta^{57}\text{Fe} = [({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} - 10] \times 10^3$ 。用 Δ 表示铁同位素在两种不同物质中铁同位素组成之差。

3 结果

3.1 主量元素

三江地区条带状含铁建造不同条带的主量元素分析数据列于表 1。由表 1 可以看出, 三江地区的条带状含铁建造深色条带主要由 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 组成, Al₂O₃ 较低; 而浅色条带主要有 Fe₂O₃, SiO₂ 和 Al₂O₃ 组成。其他组分 (CaO, MgO, K₂O, Na₂O, MnO, TiO₂) 的含量非常低。而且深色条带的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量要低于浅色条带, TFe₂O₃ 含量要远远高于浅色条带。

前人研究表明, 1.8 Ga 之前的条带状含铁建造全岩化学组分非常相似, 全铁 (20%~40%) 和二氧化硅 (43%~56%) 含量较高, 而氧化铝含量非常低, 0.09%~1.8% (Klein, 2005)。这表明 1.8 Ga 之前的含铁建造是较纯的化学沉积物。而三江地区新元古代含铁建造 (0.7Ga) 虽然也是主要由 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 组成, 但却具有较高的 Al₂O₃ 含量 (3.02%~12.72%)。那么, 相比 1.8Ga 之前的含铁建造, 三江地区的含铁建造含有更多碎屑物质。

3.2 Fe 同位素特征

3.2.1 三江地区含铁建造的 Fe 同位素特征

三江地区条带状含铁建造不同条带的 Fe 同位

素数据如表 2、图 3 所示。需要强调的是, 这是首次在我国新元古代地层中获得含铁建造的 Fe 同位素数据。样品所有条带的 Fe 同位素变化范围为 1.60‰~2.20‰, 平均值为 1.85‰。相对于标准物质 IRMM-014, 所分析的含铁建造样品富集铁的重同位素。与岩性条带相对应, Fe 同位素组成存在着不同 (图 2)。其中, 深色条带 Fe 同位素的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值变化范围为 1.99‰~2.20‰, 平均值为 2.1‰; 浅色条带的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 1.6‰~1.92‰, 平均值为 1.7‰。与浅色条带相比, 深色条带更加富集铁的重同位素, 二者之间的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 存在着大约 0.4‰ 的差值。

3.2.2 与世界其他地区 BIF 的 Fe 同位素特征对比

广西三江地区 BIF 与世界其他地区太古代 BIF 的 Fe 同位素对比如图 4 所示。格陵兰岛绿岩带中 3.8Ga 的 BIF 铁同位素的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 -0.88‰~3.2‰, 平均值为 1.5‰ (Whitehouse et al., 2007); 我国鞍山-本溪地区新太古代 2.7Ga BIF 铁同位素的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 0.52‰~1.66‰, 平均值为 0.94‰ (李志红等, 2008); 广西三江地区 0.7Ga 左右的 BIF 的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 1.66‰~2.20‰, 平均值为 1.85‰。这些研究结果表明, 广西三江地区与世界其他地区的前寒武纪条带状含铁建造的铁同位素组成具有相似的特征, 富集铁的重同位素。

表 2 广西三江地区富禄组 BIF 不同条带 Fe 同位素分析结果

Table 2 Fe isotopic compositions of BIF in Fulu Formation from Sanjiang area, Guangxi

样品编号	岩性特征	取样位置 (mm)	$\delta^{57}\text{Fe}$	$\delta^{56}\text{Fe}$
TP-1	深色条带	3	1.99	1.34
TP-2	浅色条带	8	1.70	1.17
TP-3	浅色条带	14	1.92	1.30
TP-4	深色条带	21	2.20	1.48
TP-5	浅色条带	26	1.69	1.16
TP-6	浅色条带	32	1.69	1.17
TP-7	深色条带	37	2.13	1.46
TP-8	浅色条带	43	1.60	1.08
TP-9	浅色条带	55	1.68	1.15
TP-10	深色条带	68	2.06	1.36
TP-11	浅色条带	80	1.70	1.15

注: * 根据仪器长期测试的重现性估计的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的外部精度分别为 0.11‰、0.08‰ (95% 可信度)。

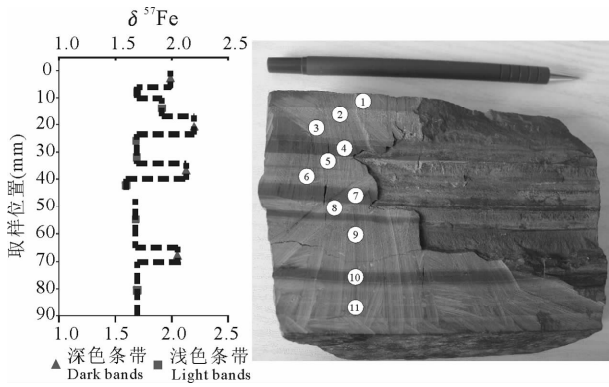


图 2 条带状含铁建造铁同位素特征

Fig. 2 Fe isotope variation of BIF

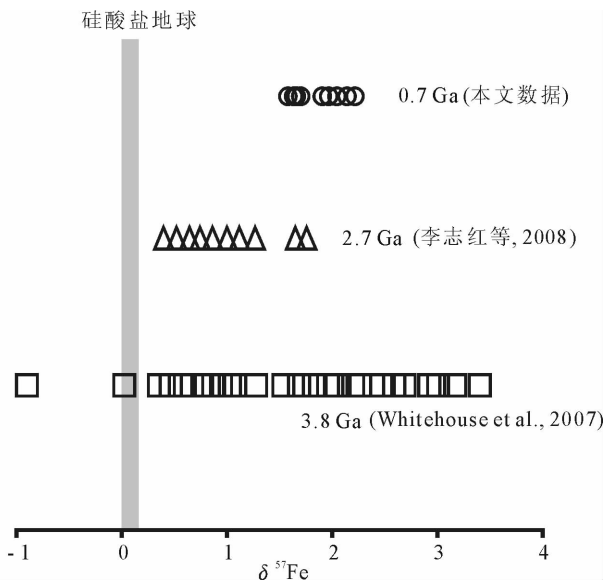


图 3 不同时期的 BIF 的铁同位素

Fig. 3 Fe isotope variation of BIF worldwide

4 讨论

4.1 陆源碎屑对铁同位素组成的影响

如表 1 所示,广西三江地区条带状含铁建造具有一定的 Al_2O_3 含量(3.0%~12.7%),说明所研究的样品并非纯的化学沉积物,而是具有一定的碎屑物质输入。因此,实际测得的 Fe 同位素组成是陆源碎屑和海水中沉淀出来的两类 Fe 的平均值。在利用铁同位素组成提取古环境信息之前,必须有效地剔除碎屑物质对所研究的 BIF 的铁同位素组成的影响。

陆源碎屑带入的某元素 X 的含量可以利用下面的公式近似估算: $X_{\text{碎屑}} = (X/Al)_{\text{平均页岩}} \times Al_{\text{样品}}$,那么自生的部分为 $X_{\text{自生}} = X_{\text{总}} - X_{\text{碎屑}}$ (Tribouillard et al., 2006)。以平均页岩 (PAAS) (Taylor and

McLennan, 1985) 为标准来计算,可以估算深色条带碎屑铁的含量为 1%,浅色条带为 5%。前已述及,深色条带全岩 Fe_2O_3 的含量为 48.7%,浅色条带全岩 Fe_2O_3 的含量为 15.5%(表 1)。因此,粗略地讲,陆源碎屑带入的铁分别占深色条带和浅色条带中全 Fe_2O_3 的 1/50 和 1/3 碎屑来源的铁对所研究的 BIF 的铁同位素组成的贡献不仅与碎屑来源铁的相对含量有关,还与碎屑来源铁的同位素组成有关。前人研究表明,与硅酸盐地球的平均值相似,绝大多数海洋沉积物(包括深海黏土、陆源沉积物、浊积岩黏土)和火山碎屑岩的 Fe 同位素组成与火成岩的 $\delta^{57}Fe$ 值接近 0‰ (Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2003; Fantle and De Paolo, 2004)。因此,对于深色条带,碎屑铁对铁同位素组成的影响可以忽略不计,即,深色条带的全岩的 $\delta^{57}Fe$ 值基本上代表了从海水中沉淀出来的铁的同位素组成信息;对于浅色条带,从海水中沉淀出的铁的 $\delta^{57}Fe$ 和 $\delta^{56}Fe$ 值约为实际测定值的 1.5 倍。以平均值 $\delta^{57}Fe = 1.7\text{‰}$ 计算,浅色条带中从海水中沉淀出的铁的 $\delta^{57}Fe$ 为 2.5‰,与深色条带的铁同位素组成基本一致(表 1、图 2)。这说明,条带状含铁建造来自海水的铁的同位素组成是比较均一的,不同条带铁同位素组成的差异主要由碎屑输入量的不同引起的。

4.2 氧化还原作用对 Fe 同位素的影响

广西三江地区含铁建造的含铁矿物主要是三价铁的氧化物——赤铁矿。赤铁矿的形成包含有许多复杂的过程 (Klein et al., 2005; Frost et al., 2007),但可以简化为两个过程:海洋中二价铁溶液 (Fe_{aq}^{2+}) 氧化为三价铁溶液 ($Fe^{3+\text{aq}}$) 和三价铁溶液 ($Fe^{3+\text{aq}}$) 沉淀为三价铁的氧化物或者氢氧化物 (Fe_{ppt}^{3+}) (Beard et al., 2003; Dauphas et al., 2004)。

在室温条件下, Fe_{aq}^{2+} 氧化形成 Fe_{aq}^{3+} 生成 Fe_{ppt}^{3+} 过程可以产生同位素分馏, $\delta^{57}Fe$ 值大约为 2.3‰,这反映了 $Fe_{\text{aq}}^{3+} - Fe_{\text{aq}}^{2+}$ 平衡分馏过程 4.5‰ 分馏和 $Fe_{\text{ppt}}^{3+} - Fe_{\text{aq}}^{3+}$ 动力学过程 -2.2‰ 分馏的叠加 (Croal et al., 2004)。Balci 等 (2006) 也研究了室温条件下, Fe_{aq}^{2+} 氧化形成 Fe_{aq}^{3+} 并将 Fe_{aq}^{3+} 沉淀为 Fe_{ppt}^{3+} 的过程。结果表明 Fe_{aq}^{3+} 比 Fe_{aq}^{2+} 富集 Fe 的重同位素约为 $\delta^{57}Fe = 4.5\text{‰}$; Fe_{ppt}^{3+} 和 Fe_{aq}^{3+} 的 Fe 同位素比值相等或者 Fe_{aq}^{3+} 的 Fe 同位素成分较 Fe_{ppt}^{3+} 略大。因此,三价铁沉淀 (Fe_{ppt}^{3+}) 与溶液中 Fe_{aq}^{2+} 同位素分馏系数 $\Delta^{57}Fe_{\text{Fe(III)ppt} - \text{Feaq}} = 2.3\text{‰} \sim 4.5\text{‰}$ 。

在氧化过程中,相对于 Fe_{aq}^{2+} ,经氧化形成的

$\text{Fe}_{\text{ppt}}^{3+}$ 富集 Fe 的重同位素 ($2.3\text{‰} < \Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{ppt}}-\text{Fe}_{\text{aq}}}$ $< 4.5\text{‰}$), 而在 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ 中富集 Fe 的轻同位素。根据瑞利分馏原理, 溶液中残留部分的 Fe 同位素组成将随着沉淀的进行而变轻, 从而使后期沉淀的铁比前期沉淀的铁具有较轻的同位素成分。也就是说, Fe 的同位素组成受沉淀程度控制, 沉淀程度越大, 最终沉淀物中 Fe 同位素组成越轻 (李志红等, 2008)。

Fe 的同位素组成受沉淀程度控制, 而沉淀程度与海洋的氧化程度有关。当海洋完全氧化时, 海水中的 Fe 接近完全沉淀, 也就是没有发生铁同位素分馏, 那么沉淀的 Fe^{3+} 氧化物的铁同位素代表了当时海水的铁同位素信息。前人的研究表明海水铁同位素的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值接近于零 (Zhu et al., 2000; Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2003; Levasseur et al., 2004; Bergquist et al., 2006; Chu et al., 2006; Severmann et al., 2006; Staubwasser et al., 2006)。当海水中的 Fe 完全氧化时, Fe^{3+} 氧化物的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值也在零附近。而海洋还没有完全氧化时, 海水中的 Fe 部分沉淀, 生成 Fe^{3+} 氧化物会发生 Fe 同位素分馏。因此, Fe 同位素能够作为海水氧化还原状态的替代指标。

4.3 前寒武纪的 Fe 同位素循环与富禄组沉积环境

Fe 同位素作为氧化还原环境的示踪剂, 能够反映当时海水的氧化还原状态, 而海水的氧化还原状态与大气氧逸度的增加直接相关。在地质历史时期, 太古宙 (距今 38~25 亿年) 地球大气含有微量的氧 (Canfield et al., 2000; Paytan, 2000)。在古太古代 (3.8Ga 左右) 和新太古代 (2.7Ga 左右), 条带状含铁建造的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值分别为 1.5‰, 0.94‰。这是因为在太古代, 大气氧的含量极低致使海水的氧逸度比较低, 只能氧化海水中部分 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} 氧化物, 导致富集铁的重同位素, $\delta^{57}\text{Fe}$ 值较高。

在 2.4 Ga 左右, 大气圈的氧逸度开始明显上升, 称为大氧化事件 (Catling et al., 2005)。随着大气氧逸度的升高, 海水的氧逸度也逐渐升高, 使得表层海水被氧化 (Holland, 1984; Bekker et al., 2004)。海水中的 Fe^{2+} 逐渐被氧化生成 Fe^{3+} 沉淀物, 含量随之逐步减少, 导致了 1.8Ga 前后全球性的 BIF 在沉积地层中消失了。新元古代晚期, 气候系统发生了巨大的变化, 出现了几次地球历史上最严酷的冰期, 被称为新元古代“雪球地球”事件 (Hofman et al., 1998)。根据“雪球地球”假说, 全球性冰盖隔绝了大气和海洋的循环, 造成海洋停滞,

出现了还原性的海洋水体, 使 Fe^{2+} 可以大量溶解在海水中, 一旦还原的海水被氧化, 就会出现大量含铁建造。

广西三江地区的新元古代富禄组含铁建造 Fe 同位素 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值在 2‰ 左右, 略高于太古代条带状铁建造的 Fe 同位素组成 (图 3), 这表明当时表层海水氧逸度比太古代低。如果新元古代的海洋和大气交换处于一个开放的环境, 那么, 大气的氧逸度会低于太古代。但是, 已有的研究表明新元古代大气的氧逸度已远高于太古代 (Kump, 2008)。这说明新元古代富禄期的海洋并不是一个开放的环境, 而是在“雪球地球”事件全球性冰盖情况下, 出现了冰盖局部融化。也就是说富禄期绝大部分海洋仍旧被冰盖覆盖, 只是新元古代“雪球地球”事件中较为温暖的时期, 但还未达到间冰期阶段 (张启锐等, 2006)。

5 结论

三江地区条带状含铁建造 Fe 同位素的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值变化范围 1.60‰~2.20‰, 平均值为 1.85‰, 相对于所用的标准物质 IRMM-014 的铁同位素成分, 所分析的 BIF 样品富集铁的重同位素。而且在深色和浅色条带之间存在着 0.4‰ 的差别, 这是由碎屑的输入量的不同引起。剔除碎屑的影响, 新元古代含铁建造直接从海水中沉淀的 Fe 的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值应在 2‰ 左右, 这要高于古太古代 (3.8Ga 左右) 和新太古代 (2.7Ga 左右) $\delta^{57}\text{Fe}$ 值。这表明当时表层海水氧逸度比太古代都低。这说明在新元古代富禄期, 绝大部分海洋仍旧被冰盖覆盖, 只是局部出现了冰盖融化。因此, 富禄期只是在“雪球地球”事件中较为温暖的时期, 但还未达到间冰期阶段。

参 考 文 献

- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程. 岩石矿物学杂志, 27(4): 305~316.
- 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. 岩石矿物学杂志, 27(4): 285~290.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006. 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. 岩矿测试, 25: 5~8.
- 张启锐, 储雪蕾. 2006. 扬子地区江口冰期地层的划分对比与南华系层型剖面. 地层学杂志, 30(4): 306~314.
- 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. 岩石矿物学杂志, 27(4): 263~272.
- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic Ocean Chemistry and

- Evolution: A Bioinorganic Bridge. *Science*, 297(16): 1137~1142.
- Anbar A D, Jarzecki A A, Spiro T G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 69: 825~837.
- Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, et al. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 622~639.
- Beard B L, Johnson C M. 1999. High-precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63: 1653~1660.
- Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*, 195: 87~117.
- Bekker A, Holland P H, Wang D L, et al. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427: 117~120.
- Bergquist B A, Boyle E A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth Planet Sci Lett.*, 248(1~2): 54~68.
- Bullen T D, White A F, Childs C W, et al. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation. *Geology*, 29: 699~702.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396: 450~453.
- Canfield D E, Habicht K S, Thamdrup B. 2000. The Archean Sulfur Cycle and the Early History of Atmospheric Oxygen. *Science*, 28: 658~661.
- Canfield D E. 2005 The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1~36.
- Catling D C, Claire M W. 2005. How Earth atmosphere evolved to anoxic state: A status report. *Earth and Planetary Science Letters*, 237: 1~20.
- Chu N C, Johnson C M, Beard B L, German C R, Nesbitt R W, Frank M, et al. 2006. Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245: 202~17.
- Croal L R, Johnson C M, Beard B L, Newman D K. 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 1227~1242.
- Dauphas N, van Zuilen M, Wadhwa M, et al. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science*, 306: 2077~2080.
- Fantle M S, DePaolo D J. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 228: 547~562
- Frost C D, von Blanckenburg F, Schoenberg R, et al. 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron-formation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 153: 211~235.
- Holland H D. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans* (Princeton Univ. Press, Princeton, NJ).
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281: 1342~1346.
- Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, Sun H, Neelson K H, Braterman P S. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet Sci Lett*, 195: 141~153.
- Johnson C M, Roden E E, Welch S A, Beard B L. 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 69: 963~993.
- Johnson C M, Beard B L, Klein C, Beukes N J, Roden E E. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 151~169.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, Volume. 90: 1473~1499.
- Kump L R. 2008. The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 451: 277~278.
- Levasseur S, Frank M, Hein J R, Halliday A. 2004. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry? *Earth Planet Sci Lett*, 224: 91~105.
- Paytan A. 2000. Sulfate Clues for the Early History of Atmospheric Oxygen. *Science*, 28: 626~627.
- Rouxel O, Dobbek N, Ludden J, et al. 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology*, 202: 155~182
- Rouxel O J, Bekker A, Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean redox state. *Science*, 307: 1088~1091.
- Severmann S, Johnson C M, Beard B L, McManus J. 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2006~2022.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 427: 456~459.
- Sharma M, Polizzotto M, Anbar A D, 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth. Planet. Sci. Lett*, 194: 39~51.
- Skulan J L, Beard B L, Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 66: 2995~3015.
- Staubwasser M, von Blanckenburg F, Schoenberg R. 2006. Iron isotopes in the early marine diagenetic iron cycle. *Geology*, 34(8): 629~632.
- Stanton S J R, Amskold L, Gordon G, et al. 2006. Iron isotope

- fractionation during photo-oxidation of aqueous ferrous iron. In Astrobiology Science Conference.
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, et al. 2006. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP21 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies - An update. *Chemical Geology*, 232: 12~32.
- Wang J, Li Z X. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up. *Precambrian Research*, 122: 141~158.
- Whitehouse M. J and Fedo C. M. 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, Southwest Greenland. *Geology*, 35: 719~722.
- Zhang Qirui, Li Xianhua, Feng Lianjun, Huang Jing, Song Biao. 2008. A New Age Constraint on the Onset of the Neoproterozoic Glaciations in the Yangtze Platform, South China. *The Journal of Geology*, 116: 423~429.
- Zhou C, Tucker R D, Xiao S, et al. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32: 437~440.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. 2001. Isotope homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature*, 412: 311~313.
- Zhu X K, Guo Y L, Williams R J P, et al. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet Sci Lett*, 200: 47~62.

Fe Isotopic Characteristics of the Neoproterozoic BIF in Guangxi Province and its Implications

YAN Bin^{1,2)}, ZHU Xiangkun²⁾, TANG Suohan²⁾, ZHU Maoyan³⁾

1) *School of the Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100081*; 2) *Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*; 3) *LPS, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008*

Abstract

The increase of atmospheric oxygen fugacity has a significant impact on the geochemical cycling of Fe isotopes, which may be recorded in the Precambrian Banded Iron Formation. This paper studied Fe isotope compositions and major elements of the Neoproterozoic BIF from the Sanjiang area, Guangxi Province. The Fe isotopic compositions of the Neoproterozoic BIF were analyzed using MS-ICP-MC. Relative to the reference material IRMM-014, the iron isotope composition of bulk samples range from 1.60 to 2.20, with an average of 1.85. The results show BIF samples are enriched in Fe heavy isotopes. The $\delta^{57}\text{Fe}$ value between the dark and light bands has the difference of 0.4‰, which was caused by terrestrial debris input. Without the impact of debris, the $\delta^{57}\text{Fe}$ of hematite from the seawater precipitate is 2‰, indicating that surface water was suboxic, even lower than the Archean. This shows that the ice still covers the most of ocean in Fulu period, only partial melting. This suggests that the ice covered most of ocean in Fulu period, only partial melting. Therefore, the Fulu period is the relatively warm phase of the glacial age, rather than the interglacial stage.

Key words: Fe isotopes; Banded Iron Formation; Fulu Formation; Neoproterozoic; Sanjiang Area