

# 绿片岩-低角闪岩相变质条件下磁铁矿 与黄铁矿间的 Fe 同位素分馏

李志红<sup>1</sup> 朱祥坤<sup>1</sup> 唐索寒<sup>1</sup> 李延河<sup>2</sup>

(1. 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; 2. 中国地质科学院  
矿产资源研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

**摘要:**对辽宁省鞍山-本溪地区经历了绿片岩-低角闪岩相变质的新太古代条带状铁建造中磁铁矿和黄铁矿矿物对的 Fe 同位素分析结果显示,相对于标准 IRMM-014,所有样品的磁铁矿和黄铁矿均显示 Fe 的重同位素富集;且黄铁矿的 Fe 同位素比值均大于磁铁矿的 Fe 同位素比值( $\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿}} > \epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{磁铁矿}}$ ),两种矿物的 Fe 同位素比值之差为  $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿-磁铁矿}} = 2.23 \sim 5.13$ 。黄铁矿富集铁的重同位素表明矿物的 Fe 同位素组成并不代表其原始沉积的特征,而是在区域变质作用过程中 Fe 同位素发生了交换的结果。由同位素平衡判别图解可知,在绿片岩-低角闪岩相变质作用中,磁铁矿-黄铁矿间的 Fe 同位素基本达到了平衡,且在平衡条件下黄铁矿比磁铁矿更富集 Fe 的重同位素,二者之间的 Fe 同位素平衡分馏系数  $\alpha_{\text{黄铁矿-磁铁矿}} \approx 1.0004\% \pm 0.06\% (2\sigma)$ 。这一研究成果是对变质作用过程中 Fe 同位素的地球化学行为认识的重要进展。

**关键词:**黄铁矿;磁铁矿;绿片岩-低角闪岩相;Fe 同位素分馏;鞍山-本溪

中图分类号:P597+.2

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2008)04-0291-07

## Fe isotope fractionation between magnetite and pyrite during green schist-lower amphibolite facies metamorphism

LI Zhi-hong<sup>1</sup>, ZHU Xiang-kun<sup>1</sup>, TANG Suo-han<sup>1</sup> and LI Yan-he<sup>2</sup>

(1. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;  
2. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** We present in this paper Fe isotope compositions for magnetite and pyrite mineral separates from banded iron formations in the Anshan-Benxi area, where green schist-lower amphibolite facies metamorphism has occurred. Both pyrite and magnetite show heavy Fe isotope enrichment relative to IRMM-014; furthermore, Fe isotope compositions of pyrite are systematically heavier than those of corresponding magnetite from the same samples ( $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{pyrite-magnetite}} = 2.23 \sim 5.13$ ). These features cannot be explained if they represent the primary signatures inherited from their sedimentary precursors, but can be reconciled if Fe isotope exchange and re-equilibrium have been taking place during regional metamorphism. The equilibrium mass fractionation factor of  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  in green schist- to lower-amphibolite facies conditions is  $\alpha_{\text{pyrite-magnetite}} \approx 1.0004\% \pm 0.06\% (2\sigma)$ . This study represents a significant advance in understanding the behaviour of Fe isotopes during metamorphism.

**Key words:** pyrite; magnetite; green schist-lower amphibolite facies; Fe isotope fractionation; Anshan-Benxi area

近十年来,随着同位素测试技术的进步和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测试方法精度的迅速提高,使包括 Fe 等过渡族元素同位素的非传统稳定同位素测试成为可能(Beard *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000a, 2000b, 2001,

收稿日期:2008-04-30;修订日期:2008-06-03

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)、基本科研业务费(J0702)

作者简介:李志红(1975-),女,助研,地球化学专业,E-mail:lzh1129@cags.net.cn;通讯作者:朱祥坤,E-mail:xiangkun@cags.net.cn

2002; Rouxel *et al.*, 2005; Whitehouse and Fedo, 2007; Johnson *et al.*, 2008)。Fe 不仅在各种自然体系中具有较高的丰度,而且广泛参与多种地球化学和生物化学过程,铁同位素的研究被快速地应用于天体演化、地质演化、生命科学等研究领域,成为目前国际地球化学领域研究的热点之一。

Fe 同位素地球化学的研究发展迅速,目前所测的自然界岩石样品中 Fe 同位素组成  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围约为  $-51.8 \sim +46.5$ 。现代各种构造环境下的火成岩具有几乎相同的 Fe 同位素组成,且  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  汇聚于 1.5 附近(Beard *et al.*, 2003),与之相比,化学沉积岩则具有较大的 Fe 同位素变化范围(Zhu *et al.*, 2000b; Chu *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2003; Whitehouse and Fedo, 2007)其中前寒武纪条带状铁建造(BIF) Fe 同位素组成  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为  $-17.5 \sim +46.5$ (Johnson *et al.*, 2003, 2008; Dauphas *et al.*, 2004, 2007a, 2007b; Rouxel *et al.*, 2005; Whitehouse *et al.*, 2007; Frost *et al.*, 2007 李志红等, 2008)。BIF 是在前寒武纪时期沉积成岩及演化过程中所形成的特有的地质产物,因此可以利用 BIF 的 Fe 同位素特征来研究和示踪前寒武纪古环境演化等重要信息。但由于大部分 BIF 经受了后期不同程度的变质作用,了解变质作用对 Fe 同位素组成的变化所产生的影响,将有利于正确理解 BIF 中 Fe 同位素组成的特征及其所暗示的地质意义。

目前对变质作用过程中 Fe 同位素地球化学行为的认识还非常有限。Johnson 等(2003)和 Frost 等(2007)对经受了很

低级变质作用( $<200^\circ\text{C}$ )的 BIF 中的不同矿物进行了 Fe 同位素分析,结果表明,不同矿物之间原始的 Fe 同位素特征可以被很好地保存下来;Dauphas 等(2004)对格陵兰地区经受了角闪岩相-麻粒岩相变质条件的 BIF 进行了 Fe 同位素分析,发现单矿物的 Fe 同位素组成与全岩基本一致,暗示在角闪岩相-麻粒岩相变质作用条件下 Fe 同位素发生了均一化;Whitehouse 和 Fedo(2007)通过对格陵兰地区经受了角闪岩相变质的 BIF 进行 Fe 同位素的离子探针原位微区分析,认为变质温度为  $\sim 500^\circ\text{C}$  的变质作用没有使 Fe 同位素达到平衡。本文报道对辽宁省鞍山-本溪地区经受了绿片岩-低角闪岩相变质作用下的 BIF 中磁铁矿和黄铁矿矿物对的 Fe 同位素组成的研究结果,丰富了对变质作用过程中 Fe 同位素地球化学行为的认识。

## 1 地质概况

辽宁省鞍山-本溪地区是我国最大的铁矿成矿区,位于华北地台北缘胶辽台隆西北部。地层自老而新有太古宙鞍山群、元古宙辽河群、震旦系、古生界、中生界及新生界,铁矿赋存于太古宙的中上鞍山群中(图1)。南芬和弓长岭铁矿原岩建造为基性火山岩-中酸性(火山)杂砂岩、泥质岩-硅铁质沉积建造,矿床的形成与海相火山作用在时间、空间和成因上密切相关,属于火山沉积变质类型,相当于阿尔戈马型铁矿;而

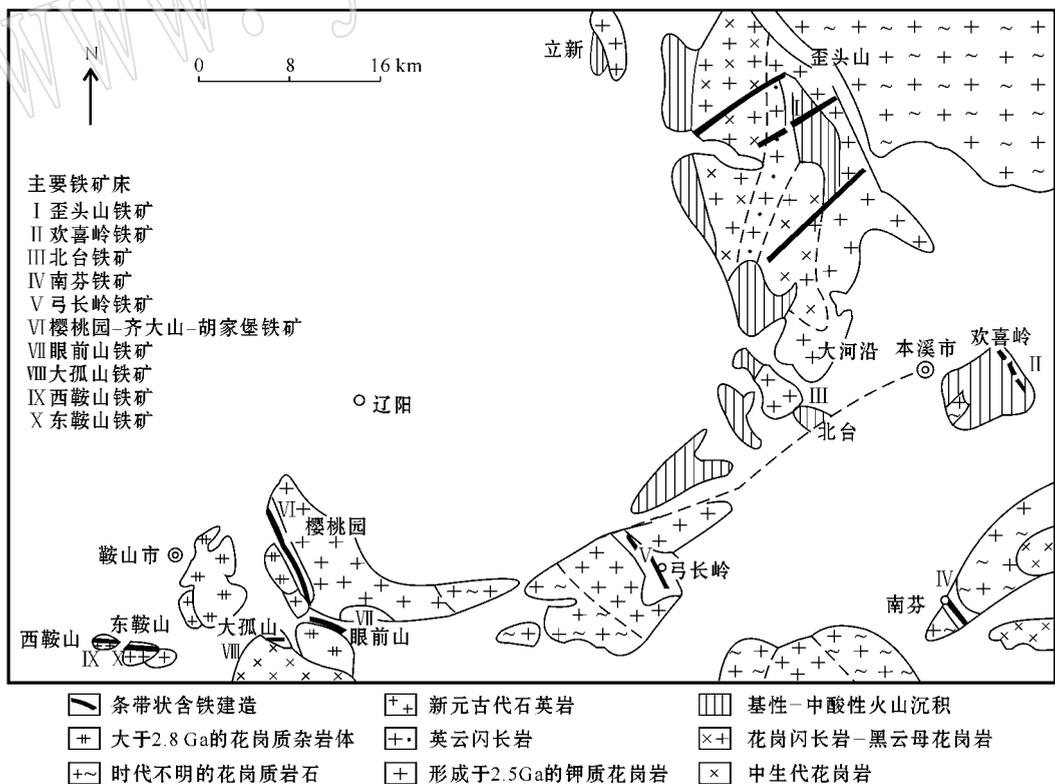


图 1 辽宁鞍山-本溪地区条带状铁矿地质略图(据沈其韩,1998)

Fig. 1 Geological sketch map of Anshan-Benxi BIF (after Shen Qihan, 1998)

东鞍山和齐大山铁矿原岩建造为泥质-中酸性杂砂岩(夹基性火山岩)-硅铁质沉积建造,是产在以沉积岩为主的铁矿床(沈其韩,1998)。鞍本地区 BIF 形成于新太古代(伍家善等,1998;万渝生,1993),其变质作用类型为绿片岩-低角闪岩相(沈其韩,1998)。

样品采自东鞍山、齐大山、弓长岭、南芬地区的 BIF。样品虽经历了后期变质作用但大多仍具平直整齐的原生条带状结构,由磁铁矿条带和石英条带交替组成。黄铁矿等硫化物主要呈细纹层状和浸染状沿石英条带分布,而在磁铁矿条带中较少见到,显示同生沉积的典型特征(侯可军等,2007)。将样品的表面去除后机械破碎至 40 目,用清水洗净、晾干,然后用磁选和双目镜结合的方法挑选出磁铁矿和黄铁矿单矿物颗粒。选取 BIF 中既包括磁铁矿又包括黄铁矿颗粒的 11 个样品进行 Fe 同位素的分析测试。

## 2 分析方法

### 2.1 Fe 的化学分离

称取 1 mg 左右的磁铁矿和黄铁矿单矿物样品,放入 Teflon 溶样瓶中,磁铁矿样品用 1 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶解,黄铁矿样品用 1 mL 7 mol/L HCl 溶解,放置在电热板上加热至完全溶解。

溶解后的样品均需转换为 7 mol/L HCl 介质并且往样品中加入几滴 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以确保样品中的 Fe 全部被氧化成 Fe<sup>3+</sup>,采用离子交换层析法使 Fe 与其他元素进行有效分离。具体的分离步骤为:先以 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 Milli-Q 水交替洗数次,再以 6 mol/L HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以抑制铁被还原)平衡。样品溶液上柱后,用 6 mL 6 mol/L HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除基体元素,再以相同试剂 22 mL 淋洗接收 Cu,以 22 mL 2mol/L HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 接收 Fe 溶液,此分离方法对 Fe 的回收率接近于 100%。对样品进行化学分离可以有效去除基质元素及<sup>54</sup>Cr、<sup>58</sup>Ni 等同质异位素对<sup>54</sup>Fe、<sup>58</sup>Fe 的干扰(唐索寒等,2006a,2006b)。

所有样品的化学处理均在国土资源部同位素地质重点实验室的超净实验室完成,实验所需的器皿均经过了严格的清洗。实验所用的 HCl、HNO<sub>3</sub> 均经双瓶蒸馏纯化;H<sub>2</sub>O 经 Millipore 水纯化系统纯化,电阻为 18.2 MΩ。

### 2.2 Fe 同位素组成的测定方法

Fe 同位素组成的测定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器电感耦合等离子体质谱仪(Nu Plasma HR)上进行。化学分离后的样品溶液通过 DSN-100 膜去溶进入等离子体,在 7 000 K 的高温下将样品等离子化,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,进入法拉第接收器进行测定。该仪器在高分辨模式下可以将干扰信号与样品的 Fe 信号有效分开,从而去除<sup>40</sup>Ar、<sup>14</sup>N、<sup>40</sup>Ar、<sup>16</sup>O 等多原子离子团对<sup>54</sup>Fe 和<sup>56</sup>Fe 的干扰(朱祥坤等,2008)。

在标准的工作条件下,样品的进样浓度约为 5 × 10<sup>-6</sup>,介质为 1% 的 HNO<sub>3</sub> 溶液。样品和标样之间分别用 10% 和 1% 的 HNO<sub>3</sub> 清洗 3 min 和 2 min。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 s 的背景测定。采用样品-标样交叉法(sample-standard bracketing)来校正仪器的质量分馏。Fe 同位素分析结果用相对于国际标准物质 IRMM-014 的万分偏差 ε<sup>57</sup>Fe 来表示,例如 ε<sup>57</sup>Fe = [(<sup>57</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe)<sub>样品</sub> / (<sup>57</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe)<sub>标样</sub> - 1.0] × 10<sup>4</sup>, ε<sup>56</sup>Fe = [(<sup>56</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe)<sub>样品</sub> / (<sup>56</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe)<sub>标样</sub> - 1.0] × 10<sup>4</sup>。用 Δ 表示铁同位素在两种不同化合物中同位素组成之差,用 α 表示在两种物质间同位素的分馏系数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 黄铁矿和磁铁矿的 Fe 同位素特征

对鞍山-本溪地区不同铁矿区 11 块条带状铁矿石样品的磁铁矿和黄铁矿进行了 Fe 同位素分析(表 1),所获结果显示以下重要特征:①相对于标准 IRMM-014,所有样品的磁铁矿和黄铁矿均显示 Fe 重同位素富集的特征,ε<sup>57</sup>Fe 总的变化

表 1 鞍山-本溪地区 BIF 中磁铁矿和黄铁矿 Fe 同位素的分析结果

Table 1 Fe isotope compositions of magnetite and pyrite of BIF from Anshan-Benxi area

样号	采样地点	矿石类型	黄铁矿		磁铁矿		Δ <sup>57</sup> Fe <sub>磁铁矿-磁铁矿</sub>
			ε <sup>57</sup> Fe	ε <sup>56</sup> Fe	ε <sup>57</sup> Fe	ε <sup>56</sup> Fe	
NF06-1	南芬	条带状铁矿	7.42	4.60	4.26	2.50	3.16
NF06-13	南芬	条带状铁矿	10.99	7.40	5.86	4.00	5.13
NF-27	南芬	条带状铁矿	17.19	11.80	14.42	9.60	2.76
zc-06	弓长岭-中茨	条带状铁矿	10.34	6.80	8.12	5.80	2.23
GDM-06	弓长岭-独木	条带状铁矿	8.68	5.70	5.34	3.70	3.35
GDM-07	弓长岭-独木	条带状铁矿	11.20	7.40	6.60	4.20	4.61
Qdsh-03	齐大山	条带状铁矿	14.94	10.00	9.90	6.50	5.04
Qdsh-12	齐大山	条带状铁矿	20.86	14.10	17.70	12.00	3.16
Qdsh-14	齐大山	条带状铁矿	9.88	6.60	5.44	3.90	4.43
Qdsh-23	齐大山	条带状铁矿	9.81	6.20	4.97	3.40	4.84
Dansh-15	东鞍山	条带状铁矿	13.69	9.40	9.96	6.80	3.73
	平均值		12.27	8.18	8.41	5.67	3.86

范围为 4.26~20.86,其中黄铁矿的 Fe 同位素组成  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为 7.42~20.86,平均值为 12.27;磁铁矿的 Fe 同位素组成  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为 4.26~17.70;平均值为 8.41;②对于每一个样品,黄铁矿比对应的磁铁矿更富集 Fe 的重同位素,即  $\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿}} > \epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{磁铁矿}}$ ;③尽管不同样品的黄铁矿和磁铁矿的 Fe 同位素组成变化很大,但两种矿物间的 Fe 同位素组成的差异变化不大,即  $\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿-磁铁矿}}$  基本稳定。

### 3.2 变质作用过程中 Fe 同位素的地球化学行为

对变质作用过程中 Fe 同位素地球化学行为的了解不仅是将这一新同位素技术正确地运用于与变质作用有关研究的基础,还直接关系到如何从经受了变质的沉积岩中提取与沉积作用和沉积环境相关的 Fe 同位素信息。因此,对变质作用过程中 Fe 同位素地球化学行为的研究具有重要的理论意义。Frost 等(2007)对美国明尼苏达州经受了不同温度的接触变质作用的 Biwabik BIF 样品进行了比较系统的 Fe 同位素研究,结果表明:在接触变质作用的温度  $< 200^\circ\text{C}$  时,矿物 Fe 同位素的原始沉积特征可以被保存下来,不同矿物 Fe 同位素比值的变化顺序为磁铁矿  $>$  硅酸盐  $\geq$  碳酸盐,并且只有在温度  $> 700^\circ\text{C}$  的条件下,不同矿物间的 Fe 同位素组成才有可能因扩散的加快而达到平衡。

尽管上述研究对接触变质作用过程中 Fe 同位素地球化学行为的认识非常重要,但这一认识却不能直接套用到区域变质作用中。因为区域变质作用的降温速率比接触变质作用慢得多,在区域变质作用下 Fe 同位素可能不需要如此高的温度就可达到平衡。Dauphas 等(2004)对格陵兰 Isua、Akilia、Innersuuartuut 等地区经受了角闪岩相-麻粒岩相变质作用的 BIF 中的磁铁矿和辉石进行了 Fe 同位素分析,发现二者单矿物的 Fe 同位素组成与全岩基本一致,暗示在角闪岩相-麻粒岩相变质作用条件下 Fe 同位素发生了均一化,但全岩样品的 Fe 同位素组成基本保持了原岩特征。Whitehouse 和 Fedo(2007)运用高分辨离子探针技术对格陵兰 Isua 地区角闪岩相变质作用的 BIF 进行了原位微区 Fe 同位素分析,结果显示在同一标本不同磁铁矿颗粒间、甚至同一磁铁矿颗粒的不同区域间存在明显的 Fe 同位素不均一性,从而认为在角闪岩相变质( $\sim 500^\circ\text{C}$ )作用下 Fe 同位素没有达到完全平衡。然而,由于离子探针在进行 Fe 同位素测定时基质效应、仪器质量分馏校正等问题并没有得到很好的解决,Whitehouse 和 Fedo(2007)报道的离子探针数据的真正意义还有待检验。

本研究获得的鞍山-本溪地区 BIF 中黄铁矿和磁铁矿的 Fe 同位素数据,为变质作用中 Fe 同位素的地球化学行为提供了进一步制约。众所周知,BIF 是化学沉积的产物,磁铁矿的沉淀以  $\text{Fe}^{3+}$  为主(1 个磁铁矿分子含有 2 个  $\text{Fe}^{3+}$  和 1 个  $\text{Fe}^{2+}$ )。实验研究的结果表明,溶液中三价铁和二价铁之间存在较大的同位素分馏,相对于溶液中二价铁,溶液中三价铁呈现重铁同位素富集(Johnson *et al.*, 2002; Welch *et al.*, 2003; Croal *et al.*, 2004; Anbar *et al.*, 2005; Balci *et al.*, 2006)。因此,与原始溶液相比,磁铁矿或与磁铁矿化学成分

相当的沉淀物呈现 Fe 的重同位素富集。相对于同位素标准物质 IRMM-014 硅酸盐地球的 Fe 同位素的总体组成  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  在 0 值附近,即形成 BIF 沉淀的古海水的  $\epsilon^{57}\text{Fe}$  也可能接近于 0,因此 BIF 中磁铁矿应呈现 Fe 的重同位素富集,即  $\epsilon^{57}\text{Fe} > 0$ 。这与鞍本地区 BIF 的 Fe 同位素研究结果一致,也与世界其他地区 BIF 的研究结果相符(Johnson *et al.*, 2003, 2008; Dauphas *et al.*, 2004, 2007; Rouxel *et al.*, 2005; Whitehouse and Fedo, 2007; Frost *et al.*, 2007)。与磁铁矿不同,黄铁矿中的铁基本为  $\text{Fe}^{2+}$ ,并且相对于溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$ ,铁的硫化物沉淀物进一步富集铁的轻同位素(Butler *et al.*, 2005)。因此,无论是与原始溶液相比,还是与同期沉淀的磁铁矿相比,黄铁矿应具有更轻的 Fe 同位素组成。

一些学者对地质样品中的黄铁矿进行了 Fe 同位素的测定,结果表明沉积的黄铁矿具有富集铁轻同位素的特征(图 2)。对河北阜平大川和山东石河庄的太古宙沉积硫化物矿床中的黄铁矿进行的 Fe 同位素分析显示, $\epsilon^{57}\text{Fe}$  变化范围为  $-39.4 \sim -13.11$ (朱祥坤等, 2008);Johnson 等(2003)对年龄为 2500 Ma 南非 Transvaal 克拉通页岩中的黄铁矿进行了 Fe 同位素分析, $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为  $-37.6 \sim -18.2$ ;Rouxel 等(2005)对年龄大于 2300 Ma 富有机碳的黑色页岩中的黄铁矿进行了 Fe 同位素分析, $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为  $-51.8 \sim +8.3$ ;Archer 等(2006)对年龄为 2700 Ga 津巴布韦富有机碳沉积物中的黄铁矿进行了 Fe 同位素分析, $\epsilon^{57}\text{Fe}$  的变化范围为  $-39.6 \sim -12.9$ 。与理论推测和世界其他地区地质样品的测定结果不同,鞍本地区 BIF 中的黄铁矿的 Fe 同位素组成呈现重同位素富集(图 2),并且比共生的磁铁矿的 Fe 同位素还重(表 1)。这说明鞍本地区 BIF 中黄铁矿的 Fe 的同位素组成不是原始沉积的特征,而是变质作用的结果。

鞍本地区 BIF 中有许多次生黄铁矿,那所分析的黄铁矿究竟是原生沉积的黄铁矿在变质作用中重结晶的产物,还是变质热液所产生?为了尽量保证所分析的黄铁矿是原生产物,本文只选择黄铁矿等硫化物呈浸染状或纹层状的样品进行硫化物的单矿物分选,并且单矿物分选前进行了详细的镜下观察。同时,对部分黄铁矿样品还进行了多硫同位素分析。结果表明,黄铁矿样品的硫同位素具有明显的非质量分馏现象(侯可军等, 2007)。硫同位素的非质量分馏只能是原始沉积的特征,说明 BIF 的沉积过程中伴有硫化物沉淀。也就是说,所分析的黄铁矿样品不可能全为变质热液成因,至少有一部分是由原始沉积的黄铁矿重结晶形成。然而,Fe 同位素研究表明,所分析全部黄铁矿样品均呈现 Fe 的重同位素富集(表 1),没有一个黄铁矿保持原始沉积的 Fe 同位素特征。这充分说明 Fe 同位素在变质作用过程中发生了重新分配和交换。

应当指出,变质作用过程中发生的 Fe 同位素再分配不仅使黄铁矿和磁铁矿间发生同位素交换,同时也使不同磁铁矿颗粒间发生同位素交换。也就是说,同位素交换的结果不仅使黄铁矿中 Fe 同位素的沉积特征丢失,同时也使磁铁矿颗粒的

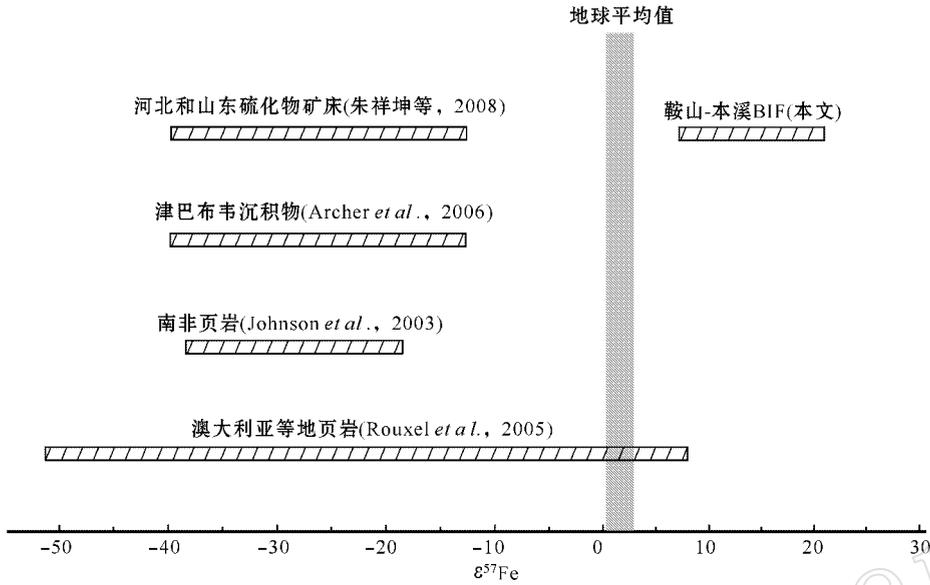


图 2 鞍山-本溪地区 BIF 与其他地区太古宙沉积岩中黄铁矿的 Fe 同位素对比

Fig. 2 Comparison of iron isotopic compositions between pyrite from BIF in Anshan-Benxi area and those in Archean sedimentary rocks worldwide

Fe 同位素沉积特征发生改变。但由于鞍本地区 BIF 中黄铁矿的含量非常低, 矿石中 Fe 同位素的成分受磁铁矿主导, 即使黄铁矿原始的 Fe 同位素成分富集轻同位素, 如果变质作用过程中发生同位素交换和再平衡, 黄铁矿的 Fe 同位素成分将主要受控于全岩即磁铁矿的 Fe 同位素成分和变质作用条件, 其原始的沉积特征将完全丢失。而对于磁铁矿而言, 尽管变质作用过程中发生的同位素交换使单个磁铁矿颗粒的 Fe 同位素的沉积特征发生改变, 但由于它是鞍本地区 BIF 中 Fe 的最主要的寄主矿物, 磁铁矿在整体上仍保持 Fe 的重同位素富集的特征。

### 3.3 黄铁矿和磁铁矿间的 Fe 同位素分馏

不同矿物间的同位素分馏顺序和两相间的同位素分馏系数是稳定同位素地球化学研究的重要内容。对鞍本地区 BIF 的 Fe 同位素研究表明, 与同一样品的磁铁矿相比, 黄铁矿呈现系统的 Fe 的重同位素富集 (表 1); 并且根据上面的讨论, 这一特征是变质作用过程中发生的 Fe 同位素交换的结果。这说明在绿片岩相-低角闪岩相条件下, 黄铁矿与磁铁矿的 Fe 同位素分馏顺序是  $\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿}} > \epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{磁铁矿}}$ 。这一顺序与 Polyakov 等 (2007) 理论预测的结果相一致。

判断两种共生矿物之间是否达到同位素平衡的方法之一, 是看在同位素平衡图解上数据点是否分布在斜率  $\approx 1$  的直线上。如果位于直线上, 则表明两种共生矿物达到了同位素平衡, 否则未达到平衡 (郑永飞等, 2000)。将鞍本地区 BIF 中所分析的磁铁矿-黄铁矿矿物对的 Fe 同位素组成投点于平衡图解, 发现数据基本落在平衡关系线上 (图 3), 这说明变质作用过程中黄铁矿-磁铁矿间的 Fe 同位素基本达到了平衡。将所分析的黄铁矿-磁铁矿矿物对间的 Fe 同位素分馏结果进

行加权平均, 得到在绿片岩-低角闪岩相变质条件下黄铁矿与磁铁矿间  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  的同位素平衡分馏系数为  $\alpha_{\text{黄铁矿}-\text{磁铁矿}} \approx 1.0004\% \pm 0.06\% (2\sigma)$ 。

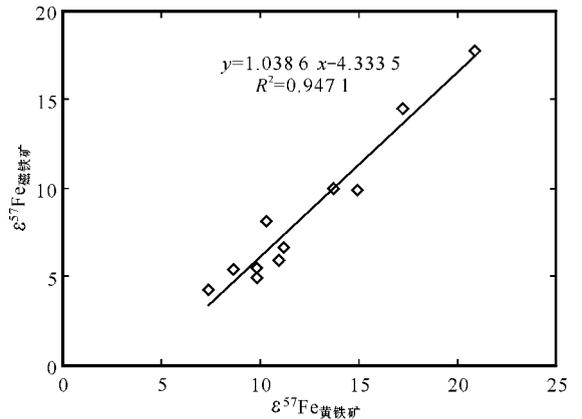


图 3 鞍山-本溪地区 BIF 中磁铁矿和黄铁矿的同位素平衡判别图解

Fig. 3 Plot showing equilibrium fractionation of iron isotopes between magnetite and pyrite in Anshan-Benxi area

## 4 结论

(1) 相对于标准物质 IRMM-014, 鞍山-本溪本地区 BIF 中的黄铁矿和磁铁矿均呈现 Fe 的重同位素富集。

(2) 在绿片岩相-低角闪岩相变质条件下, BIF 的 Fe 同位素在不同矿物颗粒间发生了交换和再平衡, 单矿物颗粒不再保持沉积的 Fe 同位素特征。

(3) 在绿片岩相-低角闪岩相变质条件下, 黄铁矿与磁铁矿的 Fe 同位素分馏顺序是  $\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{黄铁矿}} > \epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{磁铁矿}}$ , 且两相间的  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  平衡分馏系数为  $\alpha_{\text{黄铁矿}-\text{磁铁矿}} \approx 1.0004\% \pm 0.06\% (2\sigma)$

## References

- Archer C and Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction[J]. *Geology*, 34: 153~156.
- Anbar A D, Jarzecki A A and Spiro T G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ : Implications for iron stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et 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[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 622~639.
- Beard B L, Johnson C M, Cox L, et al. 1999. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 285: 1889~1892.
- 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[J]. *Chem. Geol.*, 195: 87~117.
- Bulter I B, Archer C, Vance D, et al. 2005. Fe isotopes fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236: 230~242.
- Chu N C, Johnson C M, Beard B L, et al. 2006. Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 245: 202~217.
- Croal L R, Johnson C M, Beard B L, et al. 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 1227~1242.
- Dauphas N M, Zuilen V, Wadhwa M, et al. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of Early Archean BIFs from Greenland[J]. *Science*, 306: 2077~2080.
- Dauphas N, Zuilen M, Busigny V, et al. 2007a. Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: Protolith identification and metamorphic overprint[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 4745~4770.
- Dauphas N, Cates N L, Mojzsis S J, et al. 2007b. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the >3750 Ma Nuvvuagittuq supracrustal belt, Canada[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 358~376.
- Frost C D, Blanckenburg F V, Schoenberg R, et al. 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron-formation[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 153: 211~235.
- Hou K J, Li Y H and Wan D F. 2007. Constraints on the Archean atmospheric oxygen and sulfur cycle from mass-independent sulfur records from Anshan-Benxi BIFs, Liaoning Province, China[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences* 50(10): 1471~1478.
- 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).
- Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, et al. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195: 141~153.
- 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, Klein C, et al. 2008. Iron isotope constraints on biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 151~169.
- Polyakov V B, Clayton R N, Horita J, et al. 2007. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mossbauer spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3833~3846.
- Rouxel O, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state[J]. *Science*, 307: 1088~1091.
- Severmann S, Johnson C M, Beard B L, et al. 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep oceans as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14' N[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225(1~2): 63~76.
- Sharma M, Polizzotto M and Anbar A D. 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194: 39~51.
- Shen Qihan. 1998. Geology character and formation conditions of early Precambrian BIFs in Huabei Craton[A]. Chen Yuqi. Early Precambrian Geology Study on Huabei Craton[C]. Beijing: Geological Publishing House, 1~30 (in Chinese).
- 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 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.
- 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: 4231~4250.
- 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[J]. *Geology*, 35: 719~722.
- Wan Yusheng. 1993. The Formation and Evolution of the Iron-Bearing Rock Series of the Gongchangling Area, Liaoning Province[M]. Beijing Science and Technology Publishing House (in Chinese).

- Wu Jiashan, Geng Yuansheng, Liu Dunyi, *et al.* 1998. Determination of the unconformity between the Anshan BIF and the Donganshan granite deposit [ J ]. Cheng Yuqi. Early Precambrian Geology Study on Huabei Craton [ C ]. Beijing: Geological Publishing House, 83~91 (in Chinese).
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry [ M ]. Beijing: Science Publishing House, 118~120 (in Chinese).
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000a. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers [ J ]. Chemical Geology, 163: 139~149.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, *et al.* 2000b. Secular variation of iron isotopes in north Atlantic Deep Water [ J ]. Science, 287: 2000~2002.
- Zhu X K, Guo Y L, 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 L, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [ J ]. Earth and Planetary Science Letters, 200: 47~62.
- Zhu Xiangkun. 2008. Iron isotope characterization of early Precambrian pyrite ore deposit and its geological significance: examples from Shandong and Hebei province [ J ]. Acta Petrologica et Mineralogica, (in press) (in Chinese with English abstract).
- 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).
- ### 附中文参考文献
- 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.
- 侯可军, 李延河, 万德芳. 2007. 辽宁鞍山地区条带状硅铁建造中硫同位素非质量分馏效应对太古代大气和硫循环的制约 [ J ]. 中国科学(D), 37(8): 997~1003.
- 沈其韩. 1998. 华北地台早前寒武纪条带状铁英岩地质特征和形成的地质背景 [ A ]. 程裕淇. 华北地台早前寒武地质研究论文集 [ C ]. 北京: 地质出版社, 1~30.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006a. 用于多接收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. 2006b. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究 [ J ]. 高校地质学报岩矿测试, 12(3): 398~403.
- 万渝生. 1993. 辽宁弓长岭含铁岩系的形成与演化 [ M ]. 北京: 北京科学技术出版社.
- 伍家善, 耿元生, 刘敦一等. 1998. 鞍山群铁建造与东鞍山花岗岩沉积不整合地厘定 [ J ]. 程裕淇. 华北地台早前寒武地质研究论文集 [ C ]. 北京: 地质出版社, 83~91.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学 [ M ]. 北京: 科学出版社, 118~120.
- 朱祥坤. 2008. 早前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例 [ J ]. 岩石矿物学杂志 (待刊).
- 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.