

·非传统稳定同位素地球化学·

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

朱祥坤¹, 李志红¹, 唐索寒¹, 李延河²

(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:报道了山东石河庄和河北大川地区前寒武纪层状硫化物矿床中黄铁矿单矿物的 Fe 同位素组成。相对于标准物质 IRMM-014, 大川黄铁矿的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 为 $-38.8 \sim -13.1$, 石河庄黄铁矿的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 为 $-39.4 \sim -15.1$, 表明形成这两个层状硫化物矿床的新元古代海水富集 Fe 的轻同位素。世界不同地区新太古代黑色页岩中的黄铁矿的 Fe 同位素组成与华北两个硫铁矿矿床的 Fe 同位素特征基本一致, 暗示新太古代海洋富集 Fe 的轻同位素可能是全球现象。导致早前寒武纪海洋富集 Fe 轻同位素的原因是海水中大量的 Fe 被氧化形成了富集 Fe 重同位素的磁铁矿和赤铁矿。

关键词:硫化物矿床, 黄铁矿, Fe 同位素, 前寒武纪, 华北

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0429-06

Fe isotope characteristics of early Precambrian pyrite deposits and their geological significance: examples from Shandong and Hebei Provinces

ZHU Xiang-kun¹, LI Zhi-hong¹, TANG Suo-han¹ and LI Yan-he²

(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: Reported in this paper are Fe isotope compositions of pyrites from Neo-Archean stratiform sulfide deposits, North China. Relative to IRMM-014, all pyrites analysed show light Fe isotope enrichment, with variations of $-38.8 \sim -13.1 \epsilon^{57}\text{Fe}$ units for those from Hebei, and $-39.4 \sim -15.1 \epsilon^{57}\text{Fe}$ units for those from Shandong. The results suggest that the Neo-Archean seawater where these sulfides originated are enriched in light Fe isotopes. As pyrites from Archean black shales worldwide show similar Fe isotope features to those from the two Chinese sulfide deposits, the enrichment of light Fe isotopes in early Precambrian ocean is likely to be regional, or even global. This is resulted from the prolonged and large-scale precipitation of iron oxides which show light Fe isotope depletion.

Key words: sulfide deposit; pyrite; Fe isotopes; Precambrian; North China

随着多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的诞生,非传统稳定同位素研究已成为一个快速发展的新领域,其中,Fe 同位素研究尤其令人关注。这是因为 Fe 不仅是重要的成矿元素,而且是地球上丰度最高的变价元素及与生命活动密切

相关的元素。因此,Fe 的地球化学循环与成矿作用、环境与生命演化等重大科学问题有密切关系,而 Fe 同位素技术则为 Fe 的地球化学循环的直接示踪提供了可能。

通过近 10 年的研究,人们对 Fe 同位素的分布特征和分

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2008-08-31

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40331005), 基本科研业务费项目(J0702), 中国地质调查局地质调查项目(1212010711815)

作者简介: 朱祥坤(1961-), 男, 研究员, 地球化学专业, E-mail: xiangkun@cags.net.cn

馏机制有了基本认识。前人研究表明:不同时代、地区、构造背景下形成的火成岩具有几乎相同的 Fe 同位素组成,其 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值均汇聚于 1.5 附近 (Zhu *et al.*, 2002; Beard *et al.*, 2003a) 在现代富氧的地球上,陆源碎屑沉积岩和深海碎屑沉积物等的 Fe 同位素组成与火成岩类似 (Beard *et al.*, 2003b; Rouxel *et al.*, 2003) 而化学沉积岩则具有较大的 Fe 同位素变化范围,例如,新生代 Fe-Mn 结壳的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-12.2 \sim -2$ (Zhu *et al.*, 2000; Chu *et al.*, 2006), 前寒武纪条带状铁建造 (BIF) 的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-51.8 \sim 34.5$ (Johnson *et al.*, 2003, 2008b; Dauphas *et al.*, 2004, 2007; Rouxel *et al.*, 2005; Whitehouse and Fedo, 2007; 李志红等, 2008)。在同位素分馏机制方面,实验研究表明,低温溶液状态下的氧化还原过程是导致 Fe 同位素发生较大分馏的最重要因素 (Beard *et al.*, 1999; Bullen *et al.*, 2001; Zhu *et al.*, 2002; Skulan *et al.*, 2002; Wiesli *et al.*, 2004; Croal *et al.*, 2004; Balci *et al.*, 2006) 并且在三价铁相中富集 Fe 的重同位素,在二价铁溶液中富集 Fe 的轻同位素 (Johnson *et al.*, 2002; Anbar *et al.*, 2005)。上述研究为 Fe 同位素示踪技术的应用建立了必要基础。

为了探讨 Fe 同位素在示踪早前寒武纪成矿作用与环境演化方面的潜力,我们对华北新太古代的 BIF 和层状硫化物等化学沉积岩进行了 Fe 同位素研究。本文报道对山东石河庄和河北大川层状硫化物矿床的研究结果。

1 地质概况

石河庄层状硫铁矿位于山东省新泰市西北部的羊流乡。新泰地区新太古代层状硫化物赋存于泰山群雁翎关组顶部。雁翎关组的原岩是一套以镁铁质拉斑玄武岩为主的火山沉积岩系,火山喷发和沉积作用交替出现,总体上以火山喷发为主,经受了角闪岩相变质作用。层状硫化物岩层厚 $0.5 \sim 1.0$ m, 主要为含黄铁矿和磁黄铁矿的角闪质岩石,局部见含有石墨的云母片岩,在雁翎关和石河庄附近形成硫铁矿矿点。形成时代大约为新太古代 (艾宪森等, 1996; 孔庆友等, 2006)。

大川硫铁矿位于河北省阜平县的西北部。矿区为一鼻状背斜构造,北部有元古宙花岗岩和北西向断裂。矿体产于五台群振华峪组下部磁铁石英岩的上、下盘,矿体呈透镜状、扁豆状,矿石呈自形、半自形、他形粒状和斑状结构,块状、条带状和浸染状构造,矿石矿物为黄铁矿、磁黄铁矿,伴生矿物为磁铁矿、闪锌矿、黄铜矿。

山东石河庄和河北大川硫铁矿矿床与地层平行,整体显示沉积的特征。李延河等 (2005) 对新泰地区的层状硫化物进行了多硫同位素研究,发现该区黄铁矿的硫同位素存在明显的非质量分馏,说明硫化物矿床中的 S 经历了大气循环过程,这为该矿床的沉积成因提供了进一步的证据。

我们对采自上述两个地区的 10 个硫化物矿石样品进行了单矿物分选,对选出的黄铁矿单矿物进行了 Fe 同位素分析测试。

2 分析方法

2.1 Fe 的化学分离

称取重约 1 mg 的黄铁矿样品并将其放入 Teflon 溶样瓶中,加入 1 mL 浓 HNO_3 , 放置在电热板上加热至样品完全溶解。将溶解后的样品蒸干并转化为 HCl 介质后,采用离子交换层析法进行 Fe 与其他元素的分离 (唐索寒等, 2006)。

所有样品的化学处理均在国土资源部同位素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,实验所用的试剂都经过严格的超净纯化, HCl 、 HNO_3 为优级纯试剂,在超净室经二次亚沸蒸馏纯化得到, H_2O_2 为优级纯试剂, H_2O 经 Millipore 水纯化系统纯化,电阻为 $18.2 \text{ M}\Omega$ 。

2.2 Fe 同位素测定

Fe 同位素测定在本实验室的 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 上进行。该仪器拥有 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器,可在低、中、高分辨 3 种模式下运行。为了去除 ^{40}Ar 、 ^{14}N 、 ^{40}Ar 、 ^{16}O 等多原子同质异位素对 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 的干扰,仪器在高分辨模式下运行,仪器的质量分馏校正采用标样-样品交叉法 (standard-sample bracketing) 进行 (朱祥坤等, 2008)。

化学分离后的样品溶液通过 DSN-100 膜去溶装置进入等离子体炬管,进样浓度约为 5×10^{-6} , 介质为 1% HNO_3 溶液。样品和标样之间分别用 10% 和 1% 的 HNO_3 清洗 3 min 和 2 min。Fe 同位素信号在静态模式下用 3 个法拉第杯同时接收。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。

Fe 同位素的分析结果用相对于国际标准物质 IRMM-014 的万分偏差 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 来表示,即: $\epsilon^{57}\text{Fe} = [(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}})_{\text{样品}} / (\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}})_{\text{IRMM-014}} - 1.0] \times 10^4$ 。

3 结果

3.1 黄铁矿的 Fe 同位素特征

表 1 列出了山东石河庄和河北大川硫铁矿矿床中 10 个黄铁矿单矿物样品的 Fe 同位素分析结果。由表 1 可知,相对于标准物质 IRMM-014,黄铁矿 Fe 同位素组成总的变化范围较大, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-39.4 \sim -13.1$ 。其中,河北阜平大川地区黄铁矿 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-38.8 \sim -13.1$, 平均 -29.0 ; 山东石河庄地区黄铁矿 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-39.4 \sim -15.1$, 平均 -25.5 。上述两地区黄铁矿 Fe 同位素的突出特征为 Fe 同位素组成变化范围较宽且样品均呈现显著的 Fe 的轻同位素富集。

3.2 与世界其他地区黄铁矿 Fe 同位素的对比

山东石河庄和河北大川硫化物矿床中的黄铁矿与世界其

表 1 山东石河庄和河北阜平大川硫化物矿床中黄铁矿 Fe 同位素的分析结果

Table 1 Fe isotope compositions of pyrites from Shihezhuan and Dachuan pyrite deposits

样品编号	采样地点	$\epsilon^{57}\text{Fe}$	$\epsilon^{56}\text{Fe}$
Jfd-02	河北阜平大川	-13.1	-8.9
Jfd-03		-33.7	-23.0
Jfd-06		-37.1	-24.9
Jfd-7-3		-35.1	-23.3
Jfd-8		-38.8	-25.7
Jfd-13-1		-16.0	-10.7
平均		-29.0	-19.5
ss03		山东石河庄	-39.4
ss09	-15.1		-10.4
ss12	-17.5		-12.0
ss13	-29.4		-19.8
平均	-25.5		-17.2

注 根据仪器长期测定的重现性估计的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 、 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 外部精度分别为 1 和 0.8 (95% 可信度)。

他地区新太古代黑色页岩中黄铁矿的铁同位素对比结果如图 1 所示。Johnson 等(2003)对年龄为 2 500 Ma 的南非 Transvall 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 2 300 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 和 Vance (2006)对年龄为 2 700 Ma 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 $-39.6 \sim -12.9$; 山东石河庄和河北大川硫化物矿床中的黄铁矿 Fe 同位素 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-39.4 \sim -12.2$ 。另外, Sharma 等(2001)对现代洋中脊高温热液硫化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 $-12.1 \sim -4.4$; Severmann 等(2006)对加利福尼亚的现代海洋沉积物中的黄铁矿进行了 Fe 同位素的分析, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的变化范围为 $-17.2 \sim -0.66$ 。

这些研究结果表明, 山东石河庄和河北大川硫化物矿床中的黄铁矿与世界其他地区沉积成因的黄铁矿的 Fe 同位素组成具有相似的特征, 即均呈现 Fe 的轻同位素富集; 与现代海底热液黄铁矿相比, 新太古代黄铁矿 Fe 同位素组成的变

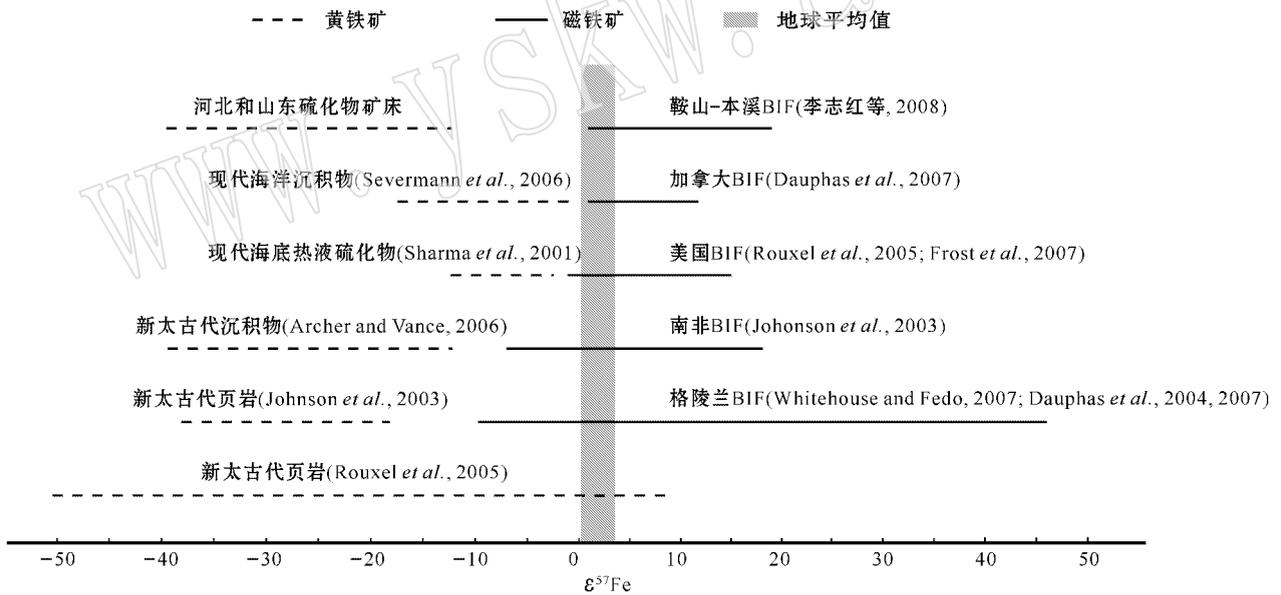


图 1 山东石河庄和河北大川与世界其他地区黄铁矿、磁铁矿 Fe 同位素组成的对比

Fig. 1 Comparison of iron isotope compositions of pyrites and magnetites worldwide

化范围大且具有更大的负值。

4 讨论

4.1 新太古代海洋的 Fe 同位素组成

前人研究业已发现新太古代黑色页岩中黄铁矿的 Fe 同位素组成比太古宙之后的轻, 并且不同时代的黑色页岩中黄铁矿的 Fe 同位素组成具有规律性变化, 这种变化与大气氧逸

度的演化阶段基本对应(图 2)。黄铁矿 Fe 同位素组成随时间的变化在一定程度上暗示了不同时代的海水的 Fe 同位素组成可能存在显著差异。

前人研究的都是黑色页岩中的黄铁矿, 这些黄铁矿的 Fe 可能来自于海水, 也可能来自于成岩过程中的孔隙水。Fe 来源的复杂性和不确定性, 给这些黄铁矿 Fe 同位素数据科学意义的解释带来了一定的不确定性。与前人研究不同, 本文的研究对象是沉积成因硫铁矿矿床。尽管在成岩和变质过程中

硫化物发生了重结晶,但这些地层中硫化物是 Fe 的主要载体,其 Fe 同位素组成受围岩的影响较小。因此,这些硫化物的 Fe 同位素总体上保持了沉积特征。也就是说,这些硫化物的 Fe 直接来自于当时的海水,其同位素组成应是这些硫化物沉积时海水 Fe 同位素的函数,可以根据这些硫化物的 Fe 同位素特征对古海洋的 Fe 同位素特征进行判断。

山东石河庄和河北大川黄铁矿 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的平均值分别为 -29.0 和 -25.5 。与硅酸盐地球的 Fe 同位素组成 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值为 1.5 相比,这些黄铁矿中的 Fe 呈现明显的轻同位素富集。这说明黄铁矿沉积过程中发生了 Fe 同位素分馏,或者沉淀黄铁矿的海水富集 Fe 的轻同位素。

黄铁矿不能从水中直接沉淀形成,其中间物质是四方硫铁矿(FeS) (Butler *et al.*, 2005)。Butler 等(2005)进行了常温下四方硫铁矿沉淀过程中 Fe 同位素分馏的实验研究,结果表明,相对于二价铁溶液,沉淀物 FeS 富集铁的轻同位素,二者的分馏为 $\Delta\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{FeS}-\text{Fe}(\text{II})} = -13 \sim -5$ 。这是个动力分馏过程,沉淀速度越慢,分馏越小;沉淀与溶液共存 168 h 后, $\Delta\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{FeS}-\text{Fe}(\text{II})} = -5.1$ 。自然界中 FeS 发生沉淀时,由于其与溶液的共存时间远比实验进行的时间长,FeS 与溶液中 Fe(II) 间的同位素分馏将更小。

作为形成黄铁矿的中间产物,四方硫铁矿向黄铁矿的转化是在固相状态进行的,不会发生明显的 Fe 同位素分馏,黄铁矿将继续继承四方硫铁矿的 Fe 同位素组成。因此,尽管黄铁矿比原始溶液富集 Fe 的轻同位素,但如果海水的 Fe 同位素组成与硅酸盐地球的平均值类似,黄铁矿形成过程中发生同位素分馏不足以造成所研究的两个硫铁矿矿床如此富集 Fe 的

轻同位素。这暗示新太古代海水具有富集 Fe 的轻同位素的特点。

石河庄和大川两个矿床的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的平均值分别为 -29.0 和 -25.5 (表 1),按黄铁矿与溶液中 Fe(II) 的分馏 $\Delta\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{FeS}-\text{Fe}(\text{II})} = -5$ 计算,形成这两个矿床的海水中 Fe(II) 的同位素组成约为 $\epsilon^{57}\text{Fe} = -20 \sim -25$ 。由于新太古代海水中的 Fe 主要为 Fe(II),Fe(II) 的同位素组成基本代表了海水的 Fe 同位素组成。现代海洋的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 可能接近于 (Johnson *et al.*, 2005)。因此,上述结果表明新太古代海洋比现代海水更富集 Fe 的轻同位素。

一个很有意义的问题是,根据华北地区两个硫化物矿床的研究结果得出的新太古代海水相对富集 Fe 的轻同位素的结论是否具有普遍意义?这一问题的最终回答依赖于对世界不同地区早前寒武纪沉积型硫化物矿床的研究。根据目前的研究情况来看,世界不同地区新太古代黑色页岩中的黄铁矿的 Fe 同位素组成与华北两个硫铁矿矿床的 Fe 同位素特征基本一致,总体上呈现明显的 Fe 的轻同位素富集(图 1、图 2),暗示新太古代海洋富集 Fe 的轻同位素可能是全球现象。

4.2 新太古代海洋中 Fe 同位素的循环与演化

海洋中的 Fe 来自于海底热液、海底风化和大陆风化等,而这些源区的 Fe 同位素组成都与标准物质 IRMM-014 相近 (Zhu *et al.*, 2000; Sharma *et al.*, 2001; Beard *et al.*, 2003a; Rouxel *et al.*, 2003)。那么,是什么原因导致了新太古代海洋中 Fe 的轻同位素富集?从质量平衡的角度来看,Fe 的重同位素到哪里去了?这些问题直接涉及到新太古代海洋中 Fe 同位素的地球化学循环与演化。

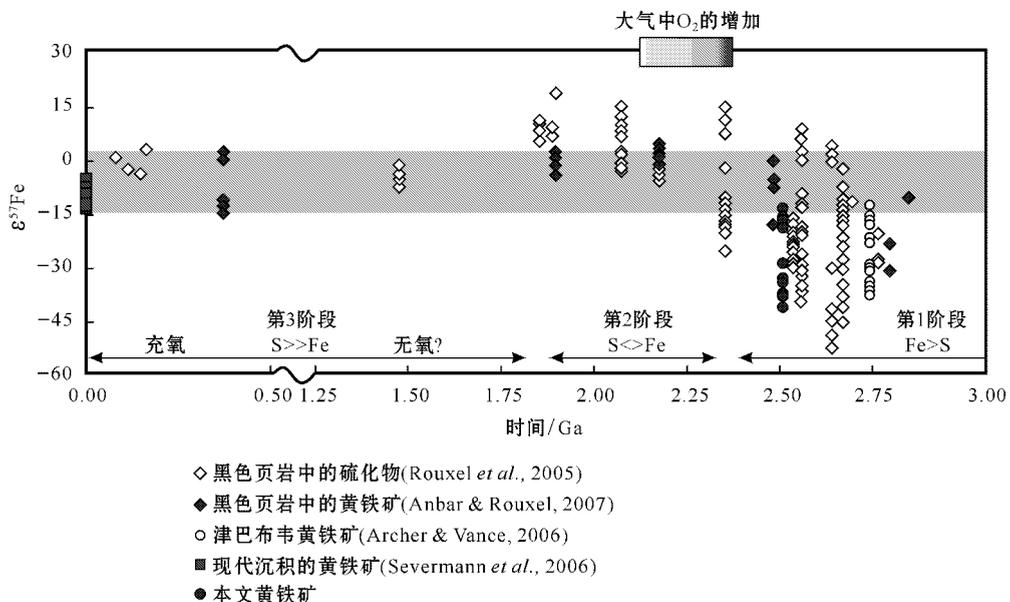


图 2 世界不同地区黑色页岩及层状硫化物矿床中黄铁矿的 Fe 同位素组成随时间的演化

Fig. 2 Fe isotope variation of pyrites from black shales and stratiform sulfide deposits worldwide

新太古代大气的氧逸度非常低(Catling and Claire, 2005)地球表层的铁主要以溶解度较大的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的形式存在。同时,在这种还原环境下,陆地上以难溶硫化物形式存在的硫不能被氧化带入海洋。因此,新太古代海洋总体上处于贫氧贫硫状态(Catling and Claire, 2005)。在这种状态下,海洋中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 既不能被大量氧化为难溶的 $\text{Fe}(\text{III})$,也不能形成难溶的硫化物。因此新太古代海洋中具有较高的 Fe 含量。

随着大气氧逸度的缓慢升高或生物氧化作用的不断进行,海洋中的部分 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 而沉淀,形成条带状铁建造(BIF)。实验研究表明,无论是非生物还是生物参与的氧化反应,相对于二价铁溶液 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 经氧化后形成的三价铁沉淀物 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{ppt}}$ 富集 Fe 的重同位素($\Delta\epsilon^{57}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{ppt}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}}$ 可达 ~ 45)而在 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 中富集 Fe 的轻同位素(Bullen *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2002; Skulan *et al.*, 2002; Welch *et al.*, 2003; Croal *et al.*, 2004; Anbar *et al.*, 2005; Balci *et al.*, 2006; 李津等 2008)。在 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的过程中可以发生较大的同位素分馏,重同位素在 $\text{Fe}(\text{III})$ 中富集。

世界上绝大部分 BIF 中的含铁矿物主要为磁铁矿和赤铁矿。与同位素分馏实验结果一致, BIF 中磁铁矿和赤铁矿总体上呈现 Fe 的重同位素富集(图 1)。因此,根据质量平衡原理,随着磁铁矿和赤铁矿沉淀的进行,海水中残留的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的同位素组成逐渐变轻。在特定环境下,这些残留 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 S^{2-} 结合,形成富集 Fe 的轻同位素的硫化物。

二价铁的另一个重要矿物是菱铁矿。Johnson 等(2003)对 25 亿年南非 BIF 中的菱铁矿进行了 Fe 同位素分析,发现 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值的变化范围为 $-30 \sim 0$; Frost 等(2007)对美国明尼苏达 BIF 中的碳酸盐进行了 Fe 同位素研究,发现 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值的变化范围为 $-11 \sim -6$; Johnson 等(2008)对 25 亿年澳大利亚 BIF 中的菱铁矿进行了 Fe 同位素研究,发现 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值的变化范围为 $-29.4 \sim 15.3$, 平均值为 -10.6 。由此看来,早前寒武纪菱铁矿总体上具有富集 Fe 的轻同位素的特征。这一方面为早前寒武纪海洋一度富集 Fe 的轻同位素的结论提供了进一步证据;另一方面,黄铁矿和菱铁矿这些富集 Fe 的轻同位素的二价铁矿物的沉淀,与磁铁矿、赤铁矿等富集 Fe 的重同位素的三价铁矿物的沉淀,共同维持了早前寒武纪海水中 Fe 同位素组成的基本稳定(图 2)。

地球大气圈的氧逸度在 2 300 Ma 左右开始明显上升(Catling and Claire, 2005)。随着大气氧逸度的升高,海水中的氧逸度也逐渐升高,大量 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为难溶的 $\text{Fe}(\text{III})$,从而使海水中 Fe 的含量大大降低。在海水中 Fe 含量非常低的情况下,海水中的 Fe 同位素组成将被输入源的 Fe 同位素组成所主导,从而使海水中的 Fe 同位素组成与硅酸盐地球的平均组成基本一致(图 2)。

References

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.

Archer C and Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial $\text{Fe}(\text{III})$ and sulfate reduction[J]. *Geology*, 34: 153~156.

Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, *et al.* 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated $\text{Fe}(\text{II})$ oxidation and $\text{Fe}(\text{III})$ precipitation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 622~639.

Beard B L, Johnson C M, Cox L, *et al.* 1999. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 285: 1 889~1 892.

Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, *et al.* 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of $\text{Fe}(\text{II})$. *Chem. Geol.*, 195: 87~117.

Beard B L, Johnson C M, Von Damm K L, *et al.* 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans[J]. *Geological Society of America*, 31: 629~632.

Bullen T D, White A F, Childs C W, *et al.* 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation[J]. *Geology*, 29: 699~702.

Butler 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.

Catling D C and Claire M W. 2005. How Earth atmosphere evolved to an oxic state: A status report[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 237: 1~20.

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 $\text{Fe}(\text{II})$ -oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 1 227~1 242.

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: 2 077~2 080.

Dauphas N, Cates N L, Mojzsis S J, *et al.* 2007. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the > 3 750 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.

Johnson C M, Beard B L and Klein C. 2008. Fe isotopes: An emerging technique for understanding modern and ancient biogeochemical cycles[J]. *GSA Today*, 16: 4~10.

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 isopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 151~169.
- Johnson C M, Roden E E, Welch S A, *et al.* 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 963~993.
- 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.
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Fe isotope fractionation during low temperature processes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 305~316 (in Chinese with English abstract).
- Li Yanhe, Wan Defang and Yue Guoliang. 2005. Mass-independent sulphur isotope fractionation effect in Archean stratiform sulfides from Xintai, Shandong province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 26 (Sup.): 3~5 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhihong, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Characters of Fe isotopes and rare earth elements of banded iron formations from Anshan-Benxi area: implications for Fe source[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 285~290 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Rouxel O, Dibbek N, Ludden J, *et al.* 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration[J]. *Chem. Geol.*, 202: 155~182.
- Severmann S, Johnson C M, Beard B L, *et al.* 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2006~2022.
- 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.
- Skulan J L, Beard B L and Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 2995~3015.
- 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).
- 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.
- Wiesli R A, Beard B L and Johnson C M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and green rust in abiotic systems[J]. *Chem. Geol.*, 211: 343~362.
- 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, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, *et al.* 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICPMS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 263~272 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, *et al.* 2000. Secular variation of iron isotopes in north Atlantic deep water[J]. *Science*, 287: 2000~2002.

附中文参考文献

- 艾宪森, 纪兆发, 张钦文, 等. 1996. 中国矿床发现史·山东卷[M]. 北京: 地质出版社, 166~170.
- 孔庆友, 张天贞, 于学峰, 等. 2006. 山东矿产[M]. 山东科学技术出版社, 567~593.
- 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[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 305~316.
- 李延河, 万德芳, 乐国良. 2005. 山东新泰太古代层状硫化物中硫同位素非质量分馏效应[J]. *地球学报*, 26(增刊): 3~5.
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 鞍山-本溪地区条带状铁建造的铁同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 285~290.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006. 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.
- 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.