

条带状铁建造: 特征、成因及其对地球环境的制约*

杨秀清¹, 毛景文^{1,2}, 张作衡³, 李厚民², 李立兴², 张旭升¹

(1 长安大学地球科学与资源学院 教育部西部矿产资源与地质工程重点实验室, 陕西 西安 710054; 2 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要 条带状铁建造(BIF)是由硅质和铁质组成的化学沉积岩,通常具有典型的薄层或薄板状构造。BIF不仅记录了丰富的岩石圈、大气圈、水圈和生物圈状态及演化的信息,而且与其相关的铁矿也是世界上最重要的铁矿资源类型。虽然对BIF的研究已取得了丰富的成果,近年来若干新颖的观点和重要的发现对进一步深入研究BIF成因提供了重要思考途径和研究线索。文章总结了BIF类型、矿物学和地球化学特征,分析了BIF形成条件及大规模缺失机理,阐述了BIF的形成和大气圈两次重大氧化事件(古元古代大氧化事件,2.4~2.1 Ga,新元古代氧化事件,0.8~0.55 Ga?)之间的关系,认为BIF与海底岩浆-热液活动具有密切的成因联系。最后,提出BIF的沉积和消亡与重大地质事件密切相关,这些重大地质事件也相互作用,共同制约着大气海洋环境演化、地球生物学和地球动力学过程。关于BIF精细成矿时代、条带/条纹形成的机制、重大地质事件对BIF形成的制约和BIF微生物成因等方面仍存在较多问题。随着大数据、精细成矿年代学、模拟实验、非传统稳定同位素(Fe、Cr、U、Mo和Cu同位素等)新技术方法的进步,及对现代洋底热液系统的深入认识,将有助于揭开BIF成因的神秘面纱。

关键词 地质学;条带状铁建造;氧化事件;缺氧、富铁海洋;海底热液;前寒武纪

中图分类号:P618.31

文献标志码:A

Banded iron formations: Their characteristics, genesis and implications for ancient Earth's environment

YANG XiuQing¹, MAO JingWen^{1,2}, ZHANG ZuoHeng³, LI HouMin², LI LiXing² and ZHANG XuSheng¹

(1 MOE Key Laboratory of Western China's Mineral Resources and Geological Engineering, School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract

Banded Iron Formation (BIF) is iron-rich and siliceous chemical sedimentary rocks, which show typical thin bedded or laminated structure. BIF has recorded state and evolution of lithosphere, atmosphere, hydrosphere and biosphere of the Earth, and, what is more, its related iron ore deposit is also an important iron ore source. Although the study of BIF has made remarkable achievements, both newly novel viewpoints and important discoveries provide many important thinking approaches and researching clues for the further understanding of the origin of BIF. The characteristics, mineralogical and geochemical features of BIF were summarized in this study. Meanwhile, the formation conditions and the mechanism of disappearance of BIF were discussed. The authors also dis-

* 本文得到国家自然科学基金(编号:41972075、41702063)、陕西省自然科学基金基础研究计划项目(编号:2020JM-213)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号:300102279202、300102279401)联合资助

第一作者简介 杨秀清,男,1987年生,副教授,主要从事沉积作用相关铁矿床及沉积环境研究。Email:xiuqing2008@126.com

收稿日期 2020-04-22;改回日期 2020-07-02。张绮玲编辑。

cussed the relationship between BIF deposition and two-step rise of oxygen in Earth's atmosphere (Paleoproterozoic Great Oxidation Event, 2.4~2.1 Ga, and Neoproterozoic Oxygenation Event, 0.8~0.55 Ga?), and argued that the formation of BIF was genetically linked to submarine magmatism and hydrothermal activities. Finally, the authors propose that the emerging and disappearance of BIF were intimately associated with major geological events, which complicatedly reacted with each other and influenced the evolution of atmosphere-ocean conditions, geobiology and geodynamics. However, the precise depositional age, formation mechanism of band/lamina and the problem as to how major geological events constrained the formation of BIF and microbiological origin of BIF are also poorly understood. With the application of big data, precise chronology, laboratory experiments, progress in new technologies of nontraditional stable isotopes (e.g., Fe, Cr, U, Mo, Cu isotopes) and further investigations of modern seafloor hydrothermal system, the genesis of BIF will be surely unveiled step by step.

Key words: geology, Banded Iron Formations, oxidation event, anoxic and ferruginous ocean, submarine hydrothermal fluids, Precambrian

条带状铁建造 (banded iron formations, 简称 BIF) 是早期地壳的重要组成部分和地球演化特定阶段的产物, 与 BIF 相关的铁矿石资源量和开采量均居世界首位 (Bekker et al., 2010)。在过去的 100 多年间, 前人对 BIF 开展了大量研究, 特别是 21 世纪以来, 诸多学者从不同角度对不同时代的 BIF 进行了总结和论述 (Trendall, 2002; Huston et al., 2004; Klein, 2005; Clout, 2006; 李碧乐等, 2007; Bekker et al., 2010; 李延河等, 2010, 2012; 张连昌等, 2012; 2020; 王长乐等, 2012; Cox et al., 2013; Li et al., 2014a; Yang et al., 2014; 刘利等, 2014; 代堰镔等, 2016; Konhauser et al., 2017; 佟小雪等, 2018; Johnson et al., 2019), 为研究 BIF 成因奠定了坚实基础。由于 BIF 缺少现代类似物, 其成因一直是当前研究的热点和难点问题。

BIF 是由硅质 (碧玉、燧石和石英) 和铁质 (磁铁矿、赤铁矿和菱铁矿) 组成的化学沉积岩, 有效记录了前寒武纪海水铁循环的过程。前人研究认为 BIF 中的铁主要来自大陆物质风化 (James, 1954; Cloud, 1973) 和海底热液 (Klein, 2005; Planavsky et al., 2010a; Johnson et al., 2019)。对于海水中的 Fe^{2+} 如何氧化形成 Fe^{3+} 的争议很大, 包括通过蓝藻细菌光合作用释放的氧气、微生物新陈代谢和缺氧的光合作用等氧化方式 (Bekker et al., 2010; Cox et al., 2013; Posth et al., 2014; Konhauser et al., 2017)。BIF 含铁矿物相可由氧化物相、碳酸盐相、硅酸盐相、硫化物相组成 (James, 1954), 其中大多数矿物并不是原始沉积形成, 而是后期成岩、变质过程的产物 (Klein, 2005; Konhauser et al., 2017), 例如赤铁矿通常被认为是早期成岩过程中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水的产物

(Konhauser et al., 2017), 菱铁矿可能是原始无机沉淀成因 (Klein, 2005; Yang et al., 2018), 也可能是成岩过程中生物异化铁还原作用 (microbial dissimilatory iron reduction, 简称 DIR) 形成 (Johnson et al., 2008; Heimann et al., 2010), 而磁铁矿的成因更为复杂, 在成岩、变质和交代过程中均可形成。

BIF 主要形成于 3.8~1.8 Ga, BIF 的出现通常指示了缺氧、富铁海洋环境 (Bekker et al., 2010; Poulton et al., 2011; Konhauser et al., 2017)。前人研究认为 BIF 的形成与大氧化事件 (Great Oxidation Event, 简称 GOE) 关系非常密切, 然而在 GOE 之后 (1.88 Ga), BIF 又呈现脉冲式产出 (Rasmussen et al., 2012), 暗示 BIF 的形成与 GOE 之间的关系仍需进一步探讨。元古宙中期 (1.8~0.8 Ga) 被认为是地球的静寂期 (Boring Billion) 或地球中年期 (Earth's Middle Age), 传统观点认为该时期的海洋被完全氧化 (Holland, 1984) 或深部海水被硫化 (Canfield, 1998), 导致 BIF 大量缺失。但是, 近年来, 一些学者研究认为, 整个元古宙中期深部海洋与太古宙海洋环境很相似, 仍然是缺氧、富铁环境 (Planavsky et al., 2011; Poulton et al., 2011; Reinhard et al., 2013)。因此, 为什么元古宙中期 BIF 非常少见便成为重要的科学问题。最新的研究表明, 显生宙也有少量 BIF 的出现 (Li et al., 2018; Chi Fru et al., 2018), 这些 BIF 的形成机制和过程也尚无定论。

BIF 记录了丰富的岩石圈、大气圈、水圈和生物圈状态及演化的信息 (李延河等, 2012; 张连昌等, 2012; Posth et al., 2014; Konhauser et al., 2017)。BIF 的形成与全球性重大地质事件具有密切联系, 例如 GOE (Cloud, 1973; Bekker et al., 2004; 2007; 赵振华,

2010)、“雪球地球”(Hoffman et al., 1998; Klein, 2005)、陆壳增生(Rasmussen et al., 2012; 张连昌等, 2012)、地幔柱及大火成岩省(LIP)(Isley et al., 1999; Bekker et al., 2010)等。近年来,随着高精度成矿年代学的发展、一些非常规时段BIF的发现以及非传统稳定同位素(例如Si、Fe、Cr和Cu同位素等)的研究,若干新颖的观点和重要的发现对深入研究BIF的成因具有重要意义。本文在前人研究基础之上,结合最新的研究成果,对BIF矿物学特征、地球化学(同位素)特征、成因和沉积环境进行了进一步梳理和总结。

1 定义及时空分布特征

1.1 BIF定义

铁建造(iron-formation)最早起源于Hise等(1911)对苏必利尔湖地区含铁的建造的缩写(Trendall, 2002),James(1954)基于铁建造含有较高沉积成因铁和通常显示纹层和薄板状构造这两个特征,对该地区铁建造进行了定义:为一种化学沉积岩,具有典型的薄层或薄板状构造,沉积成因铁质量分数 $\geq 15\%$,通常含有(非必须含有)燧石薄层。该定义包含了不同地区对铁建造不同的定名,例如南美的铁英岩、瑞典的石英条带状矿石、印度的条带状赤铁石英岩、南非的条带状铁矿石和中国鞍山地区(鞍山-本溪地区)的磁铁石英岩。最初的铁建造定义包括了前寒武纪含石英的铁建造和显生宙无石英的鲕粒状铁岩(oolitic ironstones)。

大多数铁建造无论是宏观尺度还是微观尺度,都存在明显的条带状构造或韵律层,这些条带宽度不一,包括巨条带(> 2.54 cm)、中条带(1.7 mm~2.54 cm)和微条带(0.3~1.7 mm)(Trendall, 1970)。James(1983)进一步定义了条带状铁建造(BIF):一种化学沉积岩,主要由薄层状硅质(燧石或其变质产物)和含铁矿物交替产出,铁质量分数通常为20%~35%, $w(\text{SiO}_2)$ 为40%~50%。然而,近年来,随着大量18亿年后铁建造发现和深入研究表明,一些铁建造条带状构造不发育,且含有少量陆源碎屑和火山物质,例如新元古代铁建造(NIF, Cox et al., 2013),但是这些铁建造也主要为化学沉积岩,与BIF化学组成和矿物组成基本一致。此外,一些铁建造在宏观上虽然未见条带状构造,但是可见到条带/纹层状微观构造。本文沿用James(1983)的铁建造定义,该定义包

括了前人提出的颗粒状铁建造(granular iron-formation, 简称GIF, Trendall et al., 2002)以及新元古代铁建造(简称NIF),但不包括铁石(ironstones)。在中国,由于BIF多遭受了变质和混合岩化作用,被国内学者称为“鞍山式”铁矿(程裕淇, 1957)或“沉积变质型”铁矿(陈光远等, 1984),BIF主要由变质重结晶石英、铁氧化物、铁硅酸盐和碳酸盐矿物等组成(李厚民等, 2012)。

1.2 时空分布特征

BIF在全球各大洲均有分布,早前寒武纪BIF主要分布于古老克拉通和绿岩带中,例如在澳大利亚Hamersley地区、北美Superior地区、南非Transvaal等地区。新元古代BIF主要出现在显生宙造山带,例如泛非造山带、Brazilian-African造山带和Damar造山带等,也出现在克拉通之中(Ilyin, 2009; Li H M et al., 2014; Zhang et al., 2014)。中国BIF广泛分布于华北克拉通地区,例如在鞍山地区、冀东地区、舞阳-霍邱地区和五台-吕梁地区等,其次为扬子克拉通、祁连造山带、秦岭造山带和天山地区等(李厚民等, 2012; Yang et al., 2014; Zhang et al., 2014; Li H M et al., 2014; Ye et al., 2017; Hou et al., 2019; Lan et al., 2019)。

前寒武纪BIF主要形成于2个时间段:太古宙—古元古代(3.8~1.8 Ga);新元古代晚期(0.8~0.6 Ga)(Ilyin, 2009; Bekker et al., 2010; Cox et al., 2013)。最早的BIF形成于3.8 Ga,例如Isua BIF和Nuvvau-gittuq BIF,后者很可能形成于4.3 Ga(O'Neil et al., 2008)。2.5 Ga左右BIF形成达到峰值,例如规模巨大的澳大利亚Hamersley群BIF、南非Transvaal BIF等。1.8 Ga左右大规模的BIF消失,新元古代晚期,BIF在全球再次出现(Klein, 2005),例如加拿大Rapitan BIF和巴西Urucum BIF等。中国鞍山地区和冀东地区BIF主要形成于2.5 Ga左右(Zhang et al., 2011; 万渝生等, 2012; 2018; Zhai, 2014; Li H M et al., 2014; Li L X et al., 2015),舞阳-霍邱地区BIF主要形成于2.5~2.7 Ga(Yang et al., 2014; Lan et al., 2019),吕梁地区BIF主要形成于2.3~2.2 Ga(Wang et al., 2015a; 2015b),扬子克拉通BIF主要形成于新元古代晚期(Zhang et al., 2014; Li H M et al., 2014; Zhu et al., 2019)。大规模BIF在元古宙中期不发育,但是可见一些小型BIF(Richards, 1966; Slack et al., 2009; Comin-Chiaramonti et al., 2011; Bekker et al., 2010; Lascelles, 2013; Yang et al., 2015, 2016)。此

外,显生宙BIF也相继被报道(Li Z Q et al., 2018; Chi Fru et al., 2018),这些BIF规模均远小于早前寒武纪BIF。

2 分类

Trendall(2002)将铁建造划分为BIF和GIF,GIF显示颗粒状构造,也可见条带状构造,条带宽数十厘米,笔者认为其属于BIF。GIF最早形成于2.9 Ga (Smith et al., 2017),1.88 Ga左右出现高峰。GIF具有与典型BIF不同的特征:GIF中矿物颗粒具有不同形态、大小(直径从数毫米到数厘米)和组分(燧石、铁氧化物、铁碳酸盐和硅酸盐矿物),胶结物通常为燧石、铁氧化物和碳酸盐矿物。GIF中一些流动构造(交错层理、波痕、冲刷痕等)非常普遍,具有类似砂岩的结构,暗示其形成于接近大陆架浪迹面或其上高能环境(Trendall, 2002; 王长乐等, 2012),而BIF主要形成于深海环境(> 200 m),BIF和GIF均形成于海平面上升时期(Bekker et al., 2014)。

根据沉积环境,早前寒武纪(3.8~1.8 Ga)的BIF可分为阿尔戈玛型(Algoma-type)和苏必利尔型(Superior-type)(Gross, 1980)。阿尔戈玛型BIF规模相对较小,大部分都出现在太古宙绿岩带中,主要与绿岩带中上部的火山(碎屑)岩伴生,并靠近浊积岩组合(Derry et al., 1990; Danielson et al., 1992),BIF离火山活动中心较近,一般形成于深海环境,克拉通内部裂谷和岛弧是其主要的构造环境,类似于红海封闭盆地(Barrett et al., 1988),中国鞍山和冀东地区的BIF大多属于阿尔戈玛型;苏必利尔型BIF规模较大,多数与沉积建造有关,伴随有碳酸盐岩、石英砂岩和黑色页岩的出现,例如西澳大利亚Hamersley地区BIF和南非Kuruman BIF,一般认为形成于被动大陆边缘稳定的浅水环境,以粒状或鲕粒状结构为典型特征,多数形成于新太古代和古元古代(Gross, 1983),苏必利尔型BIF发育GIF。新元古代BIF主要为拉皮坦型(Rapitan-type)BIF(或称为Cryogenian BIF),通常可见有冰碛岩,同时伴随有锰矿层沉积(例如巴西Uru-cum BIF, Viehmann et al., 2016),巨厚碳酸盐岩帽覆盖于沉积建造之上,形成时代大致与新元古代末期冰期事件一致(Cox et al., 2013),大多沉积于罗迪尼亚超大陆裂陷盆地内部或盆地边缘(Cox et al., 2013; Xu et al., 2014)。一些学者对Arabian-Nu-

bian地区新元古代BIF研究表明,这些BIF与火山关系密切,与冰期事件无直接关系,认为它们属于阿尔戈玛型(Basta et al., 2011; El-Rahman et al., 2020)。

虽然阿尔戈玛型BIF数量众多,但是世界范围内苏必利尔型BIF的规模及经济价值远比其他类型BIF重要得多(图1)。例如部分苏必利尔型BIF达数百米厚,最大延伸超过 10^5 km²,估计其原始含铁量超过 10^{13} t;阿尔戈玛型BIF规模相对较小,储量一般很少超过 10^{10} t,延长小于10 km,厚度很少超过50 m(李碧乐等, 2007)。而拉皮坦型BIF规模很小,延伸很少长达几十公里,单层厚度一般不超过10余米(Ilyin, 2009)。Huston等(2004)研究发现,阿尔戈玛型BIF的Eu异常通常> 1.8,而苏必利尔型BIF Eu异常< 1.8,表明阿尔戈玛型BIF具有较多的与火山作用相关的热液流体组分,而苏必利尔型BIF热液流体组分相对较低。拉皮坦型BIF通常显示较弱的Eu正异常或负异常特征(Cox et al., 2013)。阿尔戈玛型BIF强烈富集重铁同位素, $\delta^{33}\text{S}$ 多为负值,苏必利尔型BIF相对富集轻铁同位素, $\delta^{33}\text{S}$ 多为正值,造成二者的显著差异主要是由于距离火山活动中心距离不同(李延河等, 2012)。

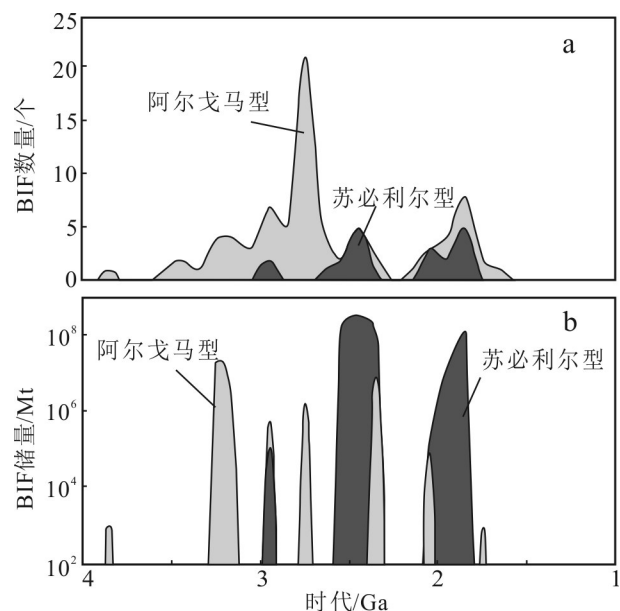


图1 地质历史时期阿尔戈玛型和苏比利尔型BIF数量(a)和储量(b)对比(据Huston et al., 2004)

Fig. 1 Comparison diagram in the number (a) and abundances (b) of Algoma-type and Superior-type BIF through time (after Huston et al., 2004)

3 矿物学特征

3.1 沉积相及主要矿物成因

James (1954)最早根据BIF中含铁矿物将其分为4个相:氧化物相、碳酸盐相、硅酸盐相和硫化物相,上述4个相对应于不同水深的产物。由于硫化物相为黄铁矿碳质页岩和含铁板岩,不属于化学沉积岩,因此是否属于BIF沉积相尚存争议(Bekker et al., 2010)。现代海洋中铁在硫化环境与 H_2S 结合形成黄铁矿沉淀,在氧化环境中主要以氧化物和氢氧化物形式沉淀(Lyons et al., 2006)。然而,BIF中矿物包括铁氧化物、铁碳酸盐矿物、铁硅酸盐矿物和硫化物,这些矿物哪些是原始沉积成因,哪些是后期演变的产物尚不明确(Konhauser et al., 2017; Halevy et al., 2017)。由于BIF经历了不同程度的变质作用,导致BIF原始矿物组合很难识别,燧石(石英)、铁氧化物和铁碳酸盐矿物是BIF中常见矿物。

燧石:燧石在BIF中普遍存在,当BIF发生变质时重结晶形成石英。前寒武纪海洋中硅主要以 H_4SiO_4 形式出现,由于缺乏硅的生物沉淀,其浓度较高(60~120 mg/L)(Siever, 1992)。显生宙时期由于硅质微生物的有效沉淀作用, $\rho(SiO_2)$ 为50~60 mg/L,现代海水的 $\rho(SiO_2)$ 仅为10 mg/L(Siever, 1992)。前人研究表明,海水中 SiO_2 最低饱和浓度为100 mg/L(Maliva et al., 2005)。 SiO_2 可以从硅饱和海水中直接沉淀,或者被三价铁氢氧化物吸附与有机质一起沉淀(Knoll et al., 2009)。BIF中燧石可能还有其他成因:①在水岩界面以下由早期沉积物发生硅质交代而成(Krapež et al., 2003);②作为胶结物充填于原始硅酸盐泥之中(Rasmussen et al., 2015)。鉴于BIF中燧石出现形式多样,这几种解释并不互相排斥。

赤铁矿:赤铁矿常出现于氧化物相和氧化物-碳酸盐相BIF中,赤铁矿既出现于铁质条带中,也出现于硅质条带中,最古老原始沉积成因赤铁矿出现于3.46 Ga碧玉中(Hoashi et al., 2009)。新元古代BIF赤铁矿很常见。虽然赤铁矿主要呈点状和微板状,只有极少椭球状(直径约5~20 μm)才是赤铁矿最早的结构(Ayres, 1972)。大多学者认为 $Fe(OH)_3$ 是最原始的产物(Klein, 2005),海水中溶解的 Fe^{2+} 氧化形成 $Fe(OH)_3$,吸附硅质时形成Si-Fe胶体。在后期矿化过程中, $Fe(OH)_3$ 或Si-Fe胶体通过脱水、DIR、

吸附作用、变质反应等过程形成上述BIF中含铁矿物(Konhauser et al., 2017)。但是,Rasmussen等(2014)对Hamersley地区BIF中赤铁矿研究发现,其普遍为交代铁硅酸盐和铁碳酸盐矿物形成。此外,一些BIF虽然外表呈红色,可能为次生成因赤铁矿,为BIF风化的产物。

磁铁矿:磁铁矿在氧化物相、碳酸盐相和硅酸盐相BIF中均常见(Klein et al., 1977)。磁铁矿大多晶形较好,为自形、半自形。对磁铁矿成因争议很大,Klein(2005)认为磁铁矿(Fe_3O_4)的原始沉积物不好确认,可能是 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_2$ 的混合物,也可能是一种含水磁铁矿($Fe_3O_4 \cdot nH_2O$),甚至可能是一种类似于磁铁矿的矿物。大多数学者认为磁铁矿主要为变质过程的产物,大量岩相学特征也证明了变质成因磁铁矿(例如静态重结晶现象)的存在。菱铁矿和赤铁矿经过变质作用均可形成磁铁矿,菱铁矿可以在300°C低温环境中变质形成磁铁矿,而菱铁矿和赤铁矿发生变质形成磁铁矿的温度较高,实验表明 $FeCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$ 发生的温度、压力分别为440~650°C和400~1500 MPa(Pecoits et al., 2009)。在开放系统中,即使温度低于200°C,富铁热液流体交代赤铁矿也可以形成磁铁矿(Ohmoto, 2003)。此外,一些学者研究表明,在成岩过程中磁铁矿还可通过DIR过程形成(Johnson et al., 2008; Bekker et al., 2014),该过程需要有机质的加入。Li等(2017)通过实验证明一些太古宙BIF中磁铁矿可能是从海水直接沉淀形成。

菱铁矿:早前寒武纪未变质或经历了低级变质作用的BIF中菱铁矿很常见,例如2.75 Ga的Helen BIF以菱铁矿为主(Garcia et al., 2016)。菱铁矿和其他铁碳酸盐矿物是碳酸盐相BIF常见矿物,菱铁矿呈椭球形或其他形胶结其他矿物。对于其成因有不同认识,部分学者认为菱铁矿是从海水中直接沉淀形成,碳主要来自海水中溶解的无机碳(例如Klein, 2005; Garcia et al., 2016; Yang et al., 2018)。形成菱铁矿通常需要具备以下几种条件:①较低 pO_2 ($\leq 10^{-60}$ atm);②较高的 pCO_2 ($\geq 10^{-1.4 \pm 0.2}$ atm);③弱酸性偏中性环境($pH=5.5\sim 7.5$);④较高的 ΣFe^{2+} (= $Fe^{2+} + FeHCO_3^-$)含量和较低的温度($< 200^\circ C$)(Ohmoto et al., 2004)。此外,一些学者通过有机碳含量、碳和铁同位素研究表明BIF中菱铁矿与海水中同位素分馏未达平衡,菱铁矿主要为成岩过程中 $Fe(OH)_3$ 通过DIR形成(Johnson et al., 2008; Heimann et al.,

2010),同时,菱铁矿中常见赤铁矿包裹体也指示其为DIR成因(Heimann et al., 2010)。

总之,Fe(OH)₃是BIF最主要的原始产物,新元古代时期,这些Fe(OH)₃在早期成岩过程中直接脱水形成赤铁矿。而早寒武纪时期大部分Fe(OH)₃通过DIR过程形成菱铁矿和磁铁矿(Konhauser et al., 2017)。铁碳酸盐和硅酸盐矿物也可能通过原始沉积作用形成,在氧化还原界面以下,海水中的Fe²⁺和无机碳(DIC)或者硅含量足够高时,就会形成铁碳酸盐和硅酸盐矿物(Halevy et al., 2017)。

3.2 原始沉积和变质矿物组合

BIF形成必须有适当的酸碱度,过碱的环境可能溶解过多的硅,过酸的环境可能溶解过多的铁,在pH=7.2~9.0范围内,才能使Fe(OH)₂和SiO₂平衡(Wang Y et al., 2009)。赤铁矿并不是溶液直接沉淀的产物,其原始沉积物为Fe(OH)₃;假设菱铁矿和磁铁矿沉积初相分别为FeCO₃和Fe₃O₄端员组分,选用铁蛇纹石作为铁硅酸盐沉积的初相,铁的硫化物初

相为Fe_(1+x)S(马基诺矿),其次为FeS₂(黄铁矿)。BIF原始沉积海水富含Fe、Si、碳酸盐泥和黏土等,这些原始组分在一定E_h-pH稳定域形成不同的原始沉积矿物组合(Klein et al., 1977)。

图2a展示了在25°C一个大气压条件下BIF常见矿物(只有Fe(OH)₃和Fe(OH)₂),在不含无定形硅的条件下,赤铁矿可以稳定存在于较宽的氧逸度范围(灰色区域),而磁铁矿仅出现在低氧逸度区域。当有无定形硅的情况下,会形成铁蛇纹石,Fe(OH)₃只形成于氧逸度较高条件下,当pCO₂(部分CO₂分压)较高时,FeCO₃会大量出现(图2b)。当赤铁矿与菱铁矿共存时(例如碳酸盐-氧化物混合相BIF)(图2b),可能表明局部孔隙水中pO₂(部分O₂分压)在赤铁矿和菱铁矿稳定范围内发生快速波动(Yang et al., 2018)。菱铁矿稳定存在于2个区间:亚氧化环境和强还原水体,由于强还原水体H₂S浓度很高,笔者推测BIF中菱铁矿大多出现在亚氧化环境(灰色区域)(图3a)。图3b展示了Fe-S-O系统中各矿物的稳定范围,当赤铁矿与

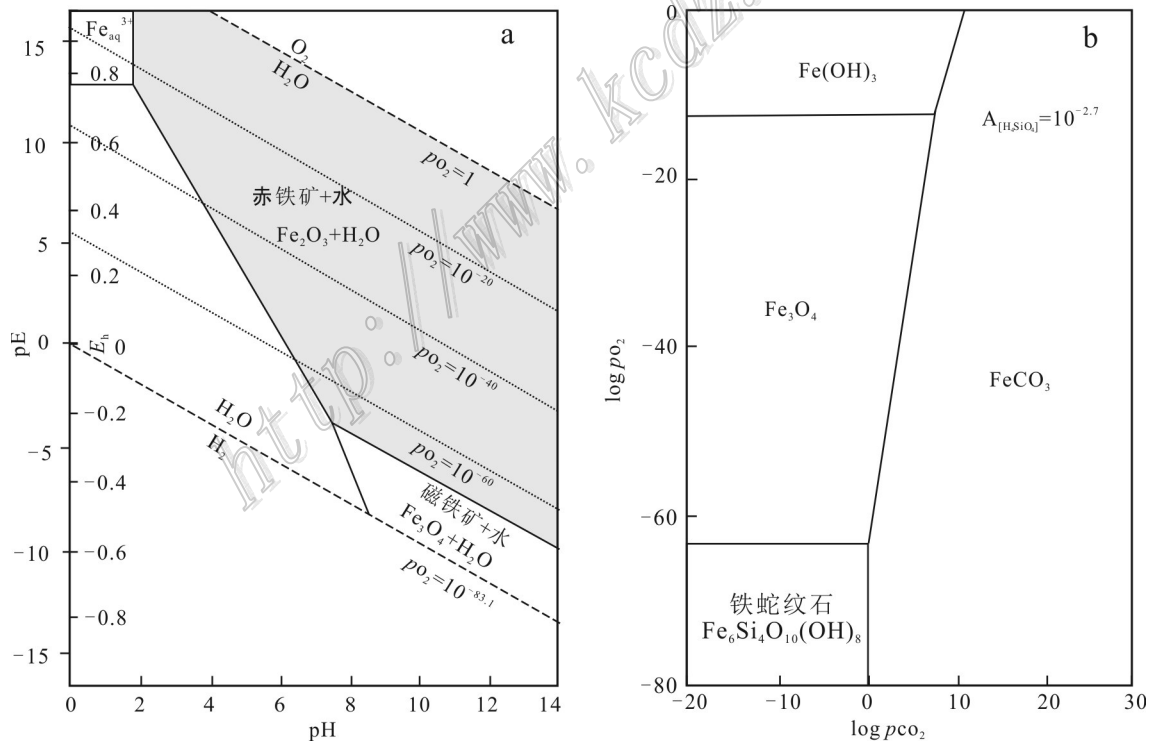


图2 赤铁矿-磁铁矿稳定域pE-pH图解(a, pE为氧化还原电位, 25°C, 不含无定形硅; 据Klein et al., 1977; 虚线表示氧气分压)和(赤铁矿-磁铁矿-菱铁矿稳定域 p_{O_2} - p_{CO_2} 图解(b, 25°C, 有无定形硅, $A_{[H_4SiO_4]}=10^{-2.7}$ 表示硅浓度, 据Klein et al., 1977)

Fig. 2 pE-pH diagram of stabilities for magnetite-hematite (a, at 25°C, no amorphous silica; after Klein et al., 1977) and stability relations among hematite-magnetite-siderite as a function of p_{O_2} (b, partial pressure of carbon dioxide) and p_{CO_2} (partial pressure of oxygen) (at 25°C, presence of amorphous silica, and $A_{[H_4SiO_4]}=10^{-2.7}$ express silicon concentration; after Klein et al., 1977)

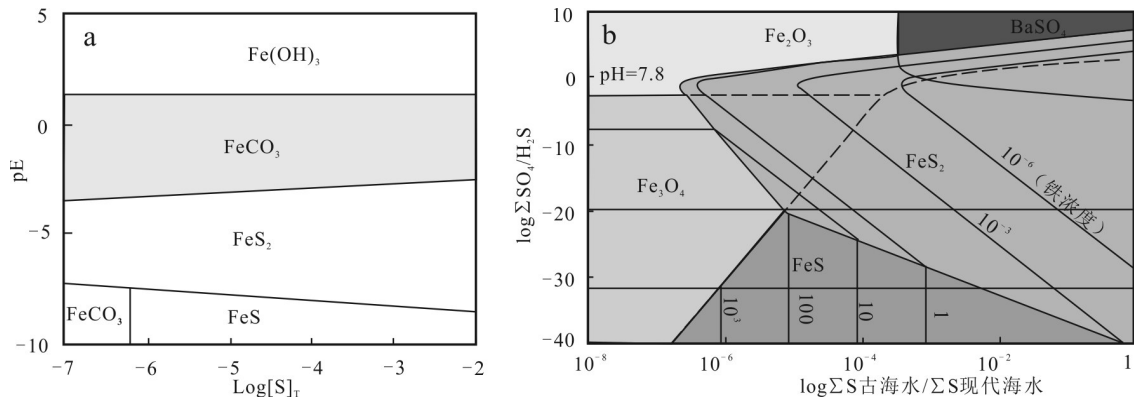


图 3 菱铁矿 (FeCO_3) pE- $\log[S]_T$ 图解 (a, 据 Mozley et al., 1992; $\log[S]_T$ 为硫逸度, 条件为 $\text{pH}=7.5$, $p_{\text{CO}_2}=10^{-2}$ atm 和 $\Sigma \text{SO}_4/\Sigma \text{H}_2\text{S}$ 与 $\log \Sigma \text{S}_{\text{古海水}}/\Sigma \text{S}_{\text{现代海水}}$ Fe-Ba-S-O 系统稳定图解 (b, 25°C , 现代海水 pH 值和盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分别以 7.8 和 3% 为标准, 据 Huston et al., 2004)

Fig. 3 Diagram depicting pE (log of electron activity) vs. $\log[S]_T$ (a, total dissolved sulfur concentration in moles/litre, plot at $\text{pH}=7.5$, $p_{\text{CO}_2}=10^{-2}$ atm, after Mozley et al., 1992) and $\Sigma \text{SO}_4/\Sigma \text{H}_2\text{S}$ vs. total sulfur calculated at 25°C , modern seawater pH (7.8), and salinity ($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=3\%$) showing Fe-Ba-S-O-mineral and Fe solubilities (b, after Huston et al., 2004)

重晶石共生时,表明它们可能形成于高 $\Sigma \text{SO}_4/\Sigma \text{H}_2\text{S}$ 比值以及 ΣS 低于现代海水的环境。

大多数早前寒武纪 BIF 都经历了不同程度的变质作用,西澳大利亚 Hamersley 和南非 Kaapvaal 地区 BIF 变质作用很低(低绿片岩相-绿片岩相),低级变质的 BIF 铁硅酸盐矿物主要为铁蛇纹石、铁滑石、铁闪石和黑硬绿泥石等(Klein, 2005)。西格陵兰南部太古宙早期 BIF 经历了角闪岩相到麻粒岩相的变质作用(Nutman et al., 2002),中国鞍本地区 BIF 经历了绿片岩相到角闪岩相变质作用,冀东地区 BIF 经历了绿片岩相到麻粒岩相的变质作用(翟明国, 1990; 万渝生, 1993; 周世泰, 1994; 沈其韩, 1998; 杨秀清等, 2014)。在中级变质作用下,铁碳酸盐矿物、石英和铁滑石就会形成镁铁闪石和铁闪石,磁铁矿和赤铁矿会发生重结晶作用,粒度变粗,部分地区可能还会有铁铝榴石出现;当变质程度较高时,出现无水硅酸盐矿物;碳酸盐矿物(白云石和方解石)在低级和高级变质作用中都会出现,图 4 列出了不同变质级别 BIF 中相关稳定矿物组合(Klein, 2005),变质反应过程基本都是等化学反应(除了一些伴随着脱水和脱二氧化碳化学反应)(杨秀清等, 2014)。

MnO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 和 P_2O_5 含量相对较低。

	变质级别			
	低级	中级		高级
成岩作用 早期 晚期	黑云母带	石榴子石带	十字石-蓝晶石带和蓝晶石带	矽线石带
燧石 → 石英				
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 磁铁矿				
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow$ 赤铁矿				
铁蛇纹石				
黑硬绿泥石				
铁云母				
铁滑石				
铁绿泥石				
白云石-铁白云石				
方解石				
菱铁矿-磁铁矿				
钠闪石				
		镁铁闪石-铁闪石(直闪石)		
		透闪石-铁阳起石		
		铁铝榴石		
			铁角闪石	
			铁辉石	
				铁橄榄石

图 4 变质 BIF 中矿物相对稳定性(据 Klein, 2005)

实线表示常见稳定范围,虚线表示可能出现范围

Fig. 4 Relative stabilities of minerals in metamorphosed BIF (after Klein, 2005)

Full line express common stability field, and dashed line express possible stabilities of minerals

4 地球化学和同位素特征

4.1 主要元素

BIF 主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 组成, CaO 、 MgO 、

CaO、MgO 和 MnO 含量反映了 BIF 中碳酸盐矿物的存在(菱铁矿、白云石和少量方解石)。新元古代 BIF 通常比早前寒武纪 BIF 具有更高的 MnO 含量(Klein et al., 2004; Cox et al., 2013)。Al₂O₃、Na₂O 和 K₂O 主要出现在硅酸盐矿物之中。纯净的化学沉积岩一般富集 Fe 和 Mn, 如果有碎屑物质的混入, 会导致其 Al 和 Ti 含量升高(Bonatti, 1975)。由于 Al³⁺ 和 Ti⁴⁺ 在海水中很难溶解, 且在热液交代中比较稳定, 因此热液流体通常具有较高的 Fe/Ti、Fe/Al 比值, BIF 中较高的 Fe/Ti、Fe/Al 比值暗示了热液流体组分的加入, Al 和 Ti 明显的正相关关系指示了碎屑物质的加入。相比于早前寒武纪 BIF, 新元古代 BIF 具有相对较高的 Al₂O₃ 和 TiO₂ 含量, 例如中国富禄组 BIF 的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 可高达 10%(Busigny et al., 2018), 暗示新元古代 BIF 可能有更多的碎屑物质加入, Cox 等(2013)研究认为新元古代 BIF 原始沉积物为热液来源的 Fe、Mn、Si 和富集 Ti、Na、K 黏土的混合物。

BIF 中三价铁和二价铁同时存在, 暗示其平均价态为 Fe^{2.4+}(Klein et al., 1993)。不同地区 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值变化很大, 例如早前寒武纪 Kuruman BIF 富集菱铁矿, 其 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值为 0.05, Montana BIF 的 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值为 0.58, 新元古代 Rapitan 和 Urucum BIF 的 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值较高, 为 0.97(Klein, 2005)。由于磁铁矿的 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值为 0.67, 赤铁矿的 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值为 1, 暗示早前寒武纪 BIF 中磁铁矿常见, 同时含大量 Fe²⁺ 矿物(菱铁矿和铁白云石), 新元古代 BIF 通常以赤铁矿为主(Cox et al., 2013)。

磷是生物营养元素, 对控制海洋大气氧化还原状态具有重要作用(Planavsky et al., 2010b)。新元古代 BIF 的 P₂O₅ 含量相对较高, 例如 Tuva 地区新元古代 BIF 的 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 1.24%, 而早前寒武纪 BIF 的 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.2%(Cox et al., 2013)。BIF 为化学沉积岩, 其中的 P 含量能够反映其沉积海水中溶解的 P 浓度(Planavsky et al., 2010b; Reinhard et al., 2017; Poulton, 2017)。与显生宙富铁沉积物相比, 前寒武纪 BIF 的 P/Fe 比值很低(Bjerrum et al., 2002; Planavsky et al., 2010b)。例如, 2.95 Ga 的 Pongola 群 BIF 平均 P/Fe₍₁₀₀₎ (P/Fe_{(100)} = (n(P)/n(Fe)) × 100) 比值为 0.17, 2.45 Ga 的 Brockman BIF 的 P/Fe₍₁₀₀₎ 比值为 0.24, 明显低于现代洋底富铁沉积物 P/Fe₍₁₀₀₎ 比值(1.62~7.48, 平均为 4.69, Rouxel et al., 2018)。关于 BIF 中低 P/Fe 比值的争议较大, 可能是由于沉积水}

体中 P 含量很低(Bjerrum et al., 2002; Jones et al., 2015), 或者是富硅海洋中 P 被三价铁氢氧化物吸附(Konhauser et al., 2007)。笔者总结认为, BIF 较低的 P/Fe 比值可能有以下 4 种原因: ① 较高的硅浓度沉淀时吸附 P, 使其海水中浓度降低(Konhauser et al., 2007); ② BIF 形成于 P 含量很低的局限盆地; ③ BIF 沉淀导致沉积物中 P 活化迁移进入沉积水体(Poulton, 2017); ④ 海水中溶解较高含量的 Ca²⁺、Mg²⁺ 导致 P 被铁氧化物吸附, 影响海水中 P 含量(Jones et al., 2015)。Wheat 等(1996)研究表明, 海水中的 P 可以被热液流体中 Fe²⁺ 氧化形成的三价铁氢氧化物吸附, 例如 Li 等(2020)认为中国富禄组 BIF 较低的 P/Fe 比值是由于强烈的海底热液活动造成的。

4.2 微量、稀土元素

BIF 中微量元素含量和比值常用于示踪物质来源和氧化还原环境(Bekker et al., 2010)。BIF 中碎屑物质富集的 Zr、Th、Hf 和 Sc 等元素通常质量分数 < 20 × 10⁻⁶, 表明 BIF 为自生成因(Konhauser et al., 2017)。此外, BIF Co/Zn 和 Ni/Zn 比值具有与海底热液流体(分别为 0.03~0.15 和 0.08~0.78)相似的特征(Sugitani, 1992; Cox et al., 2013; Yang et al., 2015)。新元古代 BIF 的 $w(\text{U})$ 极低(0.05 × 10⁻⁶~0.06 × 10⁻⁶), 显著低于早前寒武纪 BIF(Cox et al., 2013), 可能暗示新元古代氧逸度较高, 不利于 U 的富集。

稀土元素非常稳定, 一般认为其含量不受成岩作用的影响, 因此可代表源区的稀土元素特征, 稀土元素是探讨 BIF 的常用手段(Bau et al., 1996; Bekker et al., 2010; Planavsky et al., 2010a)。39 号元素 Y 与重稀土元素 Ho 离子半径相似, 具有相似的地球化学特征, 共同用于研究 BIF。如果 BIF 经历了角闪岩相及更高级别变质作用, 或变质过程中受到水-岩反应的影响, 就要慎重利用稀土元素来探讨氧化还原状态(Bau, 1993)。自 1973 年, REE 就广泛用于 BIF 研究, 研究发现 BIF 与洋中脊热液流体具有类似的稀土元素特征, 推测成矿物质主要来自海底热液(Holland, 1973; Klein, 2005)。大多 BIF 显示轻稀土元素相对亏损、重稀土元素相对富集的特征 [(Pr/Yb)_{PAAS} < 1] (图 5a), 但是古元古代晚期 (Pr/Yb)_{PAAS} 变化范围较大, 这可能表明古元古代晚期 Mn-Fe 氢氧化物不同程度吸附 REE, 也暗示盆地具有变化的氧化还原条件(Planavsky et al., 2010a)。新元古代 BIF 均显示轻稀土元素相对亏损、重稀土元素相对富集的特征。Y 和 Ho 具有相同的地球化学行为, 但是当

有海水参与时,可以形成异常高的Y/Ho比值(Bau et al., 1999)。现代海水Y/Ho比值(>44)高于球粒陨石(26~28)(Bolhar et al., 2004)。Planavsky等(2010a)研究表明,太古宙和古元古代早期BIF显示正Y异常,Y/Ho平均比值为39,而古元古代晚期BIF具有相对较低的Y/Ho比值(平均为32),与同时期含铁页岩Y/Ho比值相似。新元古代BIF的Y/Ho比值更低,平均为29.2,可能暗示海水影响较弱(Cox et al., 2013)。

深部海水如果没有热液的加入,不会有明显的Eu异常(German et al., 1999),太古宙海洋沉积物普遍出现Eu正异常(Bolhar et al., 2004)。Eu异常主要受温度控制,pH对其影响很小(Bau, 1991),几乎不受压力影响,高温热液(> 250°C)表现出强烈的Eu正异常(Douville et al., 1999),而低温热液(< 200°C)呈现轻微或无Eu异常(图5a)(Bau et al., 1999)。来自大西洋中脊和东太平洋海隆热液流体具有明显的Eu正异常特征(Bau et al., 1999; Douville et al.,

1999),而海水具有重稀土元素富集、Ce负异常和Y正异常的特征(Elderfield et al., 1982; Bau et al., 1996)(图5a)。Dymek等(1988)做了海底高温热液和海水混合的实验,当北大西洋海水和现代高温热液以100:1比例混合时,具有与Isua BIF相似的稀土元素特征,这些特点与现代大洋中脊、红海等热水流体及其富含金属的化学沉积物相似(Derry et al., 1990)。不同类型的BIF显示不同程度的Eu异常,如前文所述,阿尔戈玛型BIF与火山关系密切,其Eu/Eu*_{PASS} > 1.8,而与火山关系不密切的苏必利尔型BIF的Eu/Eu*_{PASS} < 1.8(Huston et al., 2004)。古元古代晚期的BIF Eu异常明显减弱(Planavsky et al., 2010a)。新元古代的BIF未见明显的Eu正异常,例如新元古代加拿大地区Raptian BIF(图5a)(Klein et al., 1993)、巴西Urucum BIF(Klein et al., 2004)、埃及Wadi Karim和Um Anab地区BIF(Basta et al., 2011)具有弱的Eu正异常或未见Eu异常,甚至显示Eu负异常。前人研究认为,热液流体未见Eu正异常可能

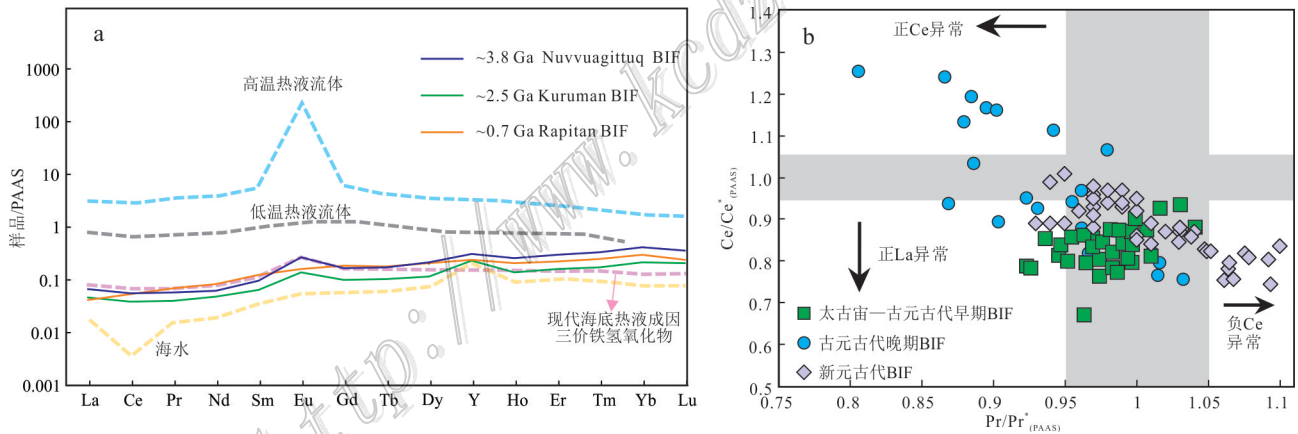


图5 a. 前寒武纪BIF、高温热液流体、低温热液流体、现代海水和三价铁氢氧化物稀土元素经PAAS(后太古宙澳大利亚页岩)标准化后配分图(PAAS数据引自 McLennan, 1989), 高温热液流体数据引自 Douville et al., 1999, 低温热液流体数据引自 Michard et al., 1993, 海水数据引自 Basta et al., 2011, 现代海底热液成因三价铁氢氧化物数据引自 Rouxel et al., 2018, ~3.8 Ga Nuvvuagittuq BIF 数据引自 Mloszewska et al., 2012, ~2.5 Ga Kuruman BIF 数据引自 Bau et al., 1997, ~0.7 Ga Rapitan BIF 数据引自 Halverson et al., 2011; b. BIF Ce异常判别图解(Bau et al., 1996); 早前寒武纪BIF数据引自 Planavsky et al., 2010a, 新元古代BIF数据引自 Basta et al., 2011; Busigny et al., 2018

Fig. 5 a. PAAS (Post Archean Australian Shale)-normalized REE+Y patterns for Precambrian BIF, average high-temperature hydrothermal fluids, low-temperature hydrothermal fluids, modern seawater, modern hydrothermal Fe(III)-oxyhydroxide. Data of high-temperature hydrothermal fluids from Douville et al., 1999; Data of low-temperature hydrothermal fluids from Michard et al., 1993; Data of modern seawater from Basta et al., 2011; Data of modern hydrothermal Fe(III) oxyhydroxide from Rouxel et al., 2018; Data of ~3.8 Ga Nuvvuagittuq BIF from Mloszewska et al., 2012; Data of ~2.5 Ga Kuruman BIF from Bau et al., 1997; Data of ~0.7 Ga Rapitan BIF from Halverson et al., 2011. b. Ce/Ce*_(PAAS) vs. Pr/Pr*_(PAAS) diagram (after Bau et al., 1996). Data of early Precambrian BIF from Planavsky et al., 2010a, data of Neoproterozoic BIF from Basta et al., 2011 and Busigny et al., 2018

是由于与海水相互作用或碎屑物质的加入(Douville et al., 1999)。Cox等(2013)统计得出新元古代BIF的Eu/Eu*变化范围为0.47~0.86,推测可能是由于其他物质的加入稀释了Eu异常特征,例如海水(负Eu异常)、玄武岩(无Eu异常)和大陆碎屑(负Eu异常),也有可能是来源于低温热液流体。

Ce有2种价态(Ce³⁺和Ce⁴⁺),由于对氧化还原环境敏感,因此常用于沉积盆地海水氧化还原指示剂(Planavsky et al., 2010a; Cox et al., 2013; Bekker et al., 2014)。通常,现代海水呈现Ce负异常,是由于Ce⁴⁺难溶于水而且很容易被吸附在Fe-Mn氢氧化物、有机质和黏土颗粒等物质表面,而其他REE仍呈三价(Kamber et al., 2001)。例如,现代氧化的深部海水具有明显的Ce负异常(0.06~0.16, Byrne et al., 1996),明显不同于亚氧化和缺氧水体未见显著的Ce负异常(Kamber et al., 2001)。计算Ce异常时会用到La,因此海水和海洋沉积物中的Ce异常由于La丰度的变化而很复杂,Bau等(1996)建立了Ce/Ce*和Pr/Pr*图解来判断真正的Ce异常(图5b)。大多数早前寒武纪和新元古代BIF均未见显著的Ce负异常,暗示其形成于Mn-Fe氧化还原界面之下,指示了低氧或缺氧环境(Planavsky et al., 2010a; Cox et al., 2013)。然而,少量古元古代晚期BIF可见Ce正异常(图5b),可能暗示了该时期不同的REE循环过程(Planavsky et al., 2010a),一些新元古代BIF可见Ce负异常(图5b),指示部分BIF至少形成于弱氧化环境。

4.3 传统稳定同位素

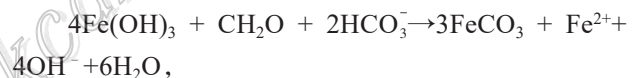
4.3.1 碳同位素

前人对变质程度较低的南非Transvaal地区BIF、西澳大利亚Brockman地区BIF、美国Gunflint地区BIF等开展了大量碳同位素研究(Beukes et al., 1990; Klein, 2005),不同地区碳同位素组成不同,但是大多数BIF的 $\delta^{13}\text{C}$ 显示为负值。Beukes等(1990)发现Transvaal地区BIF从浅海灰岩到深海富菱铁矿BIF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显降低,灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为-0.1‰~-2.8‰,菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为-3‰~-8‰,认为灰岩和菱铁矿均为原始沉积成因,不同深度 $\delta^{13}\text{C}$ 值是由于分层的海水造成。造成海水分层的原因是由于热液流体的加入,导致深部具有幔源 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-5‰±2‰),而浅海 $\delta^{13}\text{C}$ 值为0‰。然而,Fischer等(2009)研究发现Campbellrand-Kuruman BIF浅部和深部碳酸盐矿物并未见到 $\delta^{13}\text{C}$ 值系统地变化现象,估算获得新太古代—古元古代海水

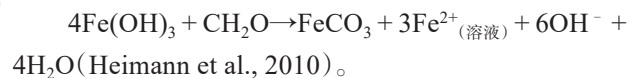
$\delta^{13}\text{C}$ 值为-2‰和0‰。分层海水也无法解释BIF中碳酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围高达9‰,因为现代局限盆地(例如黑海)最大 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围仅为4‰(Swart, 1991)。另一种观点认为,BIF中明显亏损的 $\delta^{13}\text{C}$ 值来自有机质氧化(Fe³⁺为电子受体),该过程形成Fe²⁺,同时也解释了BIF中以Fe²⁺为主(磁铁矿和菱铁矿)。与微生物作用有关碳酸盐矿物的碳同位素强烈亏损¹³C,而且变化范围很大(Winter et al., 1992)。例如硫酸盐还原(DSR)伴随的有机质氧化生成的CO₂,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-25‰~-28‰(Presley et al., 1968)。Lovley等(1987)最早提出了DIR过程,Heimann等(2010)研究发现Kuruman BIF铁碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 值比较低,可达-12‰,同时可见菱铁矿包裹赤铁矿现象,表明其为DIR过程形成,碳质有2种来源,反应方程为:



HCO₃⁻来自水-岩界面下面松软沉积物中渗透的海水/孔隙水,如果HCO₃⁻含量不足,该反应会生成Fe²⁺:



如果没有HCO₃⁻加入,完全还原过程应为:



虽然Ohmoto等(2004)较早提出可以利用菱铁矿示踪大气圈CO₂,然而由于部分菱铁矿不是Fe²⁺直接从海水中沉淀形成,没有与古海洋达到同位素分馏平衡,故不能用于探讨大气圈CO₂含量。

4.3.2 硫同位素

新太古代—古元古代BIF沉积序列中可见富有机质硫化物页岩,通过对硫酸盐/硫化物硫同位素研究,可以约束生物硫循环、硫来源和海洋氧化还原状态。2.4 Ga之前,硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相当均一,为3.8‰~5.4‰,除少数矿床外,共生硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很小(0±4‰),而2.4 Ga之后,硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较大(4‰~39‰),与元古宙和显生宙非常类似,沉积成因硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为-30‰~60‰(Huston et al., 2004)。硫同位素非质量分馏效应被认为是火山喷发的SO₂等含硫气体在太阳紫外线照射下发生光化学反应产生的(Farquhar et al., 2001)。Farquhar等(2001)实验研究表明,在深紫外光(193 nm)照射下,SO₂的光分解反应可以产生明显

的硫同位素非质量分馏。 SO_2 光分解产生的自然硫具有正的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值和相对较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,产生的硫酸盐具有负的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值和相对较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。BIF中硫化物具有明显的硫同位素非质量分馏(Kaufman et al., 2007),表明大气中氧浓度很低。

很多学者基于太古宙缺乏硫酸盐沉积、硫酸盐和硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化小,认为太古宙大气是极度缺氧的,海水是贫硫酸盐的,有氧风化和微生物还原作用在太古宙硫循环中是微不足道的(Shen et al., 2003)。

4.4 非传统稳定同位素

4.4.1 硅同位素

硅同位素常用于示踪BIF中硅质来源。来自热液流体 $\delta^{30}\text{Si}$ 值接近0左右,而来自大陆物质风化的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值约为1‰(De La Rocha et al., 2000; Georg et al., 2006)。现代河水中溶解的硅质通常显示正 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(0.6‰~2.2‰,丁梯平, 1994; De La Rocha et al., 2000; Georg et al., 2006)。硅胶沉淀过程中硅同位素分馏过程目前尚不清楚,但是Basile-Doelsch等(2005)估算 $\delta^{30}\text{Si}(\text{SiO}_2)_{\text{石英}} - \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{溶液}) = -1.5\text{‰}$ 。硅吸附于三价铁氢氧化物具有相似的分馏特征(即 -1.5‰ , Delstanche et al., 2009)。前寒武纪BIF中燧石/石英 $\delta^{30}\text{Si}$ 值大多显示负值(表1)(蒋少涌等, 1993; André et al., 2006; Steinhöfel et al., 2010; Li Y H et al., 2014; Hou et al., 2014, 2017)。3.8 Ga Isua BIF具有较低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(平均 -1.7‰ , $n=16$; André et al., 2006),通过分馏平衡计算,与海底热液硅同位素一致,2.5 Ga Hamersley和Transvaal地区BIF具有较高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(平均为 -1.02‰ , $n=125$, Steinhöfel et al., 2010),暗示海底热液和海水混合来源。然而, Heck等(2011)利用SIMS方法对3.8 Ga Isua BIF、2.5 Ga Hamersley群和Transvaal群BIF、1.9 Ga Bi-

wabik BIF中石英开展了原位Si同位素测试,发现 $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化范围很大(-3.7‰ ~ 1.2‰),50%以上的硅来自大陆物质风化。

4.4.2 铁同位素

诸多学者利用铁同位素来研究BIF铁循环过程和成因机制(Johnson et al., 2003; 2008; 2013; 李志红等, 2008; Planavsky et al., 2012; 李延河等, 2012; Li W Q et al., 2013; 2015; Sun et al., 2018; Zhu et al., 2019)。岩石和矿物的铁同位素组成很少受到后期成矿作用、变质作用的影响(Dauphas et al., 2004)。Johnson等(2008)研究表明不同时代、不同地点、不同构造背景形成的火成岩具有相对均一的铁同位素组成,接近0.1‰,海水 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为0左右。海底热液流体 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围为 -0.69‰ ~ -0.21‰ ,平均值为 $-0.39\text{‰} \pm 0.13\text{‰}$ (Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003)。前人对不同时代的BIF开展了大量铁同位素研究(Rouxel et al., 2005; Steinhöfel et al., 2010)。铁同位素分馏主要受氧化还原环境控制,铁同位素分馏系数争议较大, $\text{Fe}^{3+}_{\text{固体}} - \text{Fe}^{2+}_{\text{溶液}}$ 在25°C时最大分馏系数为1‰~3‰。Beard等(2003)的实验表明针铁矿和溶解 Fe^{2+} 之间分馏系数为 $1.05\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ (22°C),生物或非生物引起的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 分馏系数为0.5‰~1.2‰,也可能高达3‰(Welch et al., 2003)。BIF中铁同位素组成通常有3种解释:①直接记录了古老海水铁同位素组成(Rouxel et al., 2005; Planavsky et al., 2012);②反映了海水和成岩作用混合的特征(Steinhöfel et al., 2010);③反映了与微生物作用有关的铁循环(Johnson et al., 2008; Heimann et al., 2010)。

前人对前寒武纪BIF全岩及其中矿物开展了大量研究,Johnson等(2003)获得新太古代和古元古代BIF全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 -2.5‰ ~ $+1.0\text{‰}$,太古宙沉积物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值最大变化范围可达4‰。前寒武纪BIF大多富集重铁同位素(图6a),例如西格陵兰Isua地区BIF的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为0.35‰~0.94‰(Dauphas et al., 2007),中国鞍本地区BIF全岩和磁铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为0.25‰~1.20‰(李志红等, 2008),津巴布韦Shurugwi地区BIF中磁铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为0.71‰~1.02‰(Steinhöfel et al., 2010),中国富禄组BIF中赤铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围为0.83‰~2.21‰(Busigny et al., 2018),新余BIF $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围为0~1.5‰(Zhu et al., 2019)。现代海洋中铁浓度很低,海水中铁滞留时间也很短,大约是1~100年,这种情况下,海水中沉淀

表1 前寒武纪BIF石英硅同位素组成

Table 1 Si isotopic compositions of quartz from Pre-Cambrian BIF

矿区	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}/\text{‰}$	数据来源
弓长岭BIF	-1.20~-0.90	蒋少涌等, 1993
西格陵兰Isua BIF	-2.80~+0.68	André et al., 2006
南非Kuruman BIF	-1.54~-0.62	Steinhöfel et al., 2010
南非Penge BIF	-1.04~-0.51	Steinhöfel et al., 2010
澳大利亚Brockman BIF	-1.60~-0.91	Steinhöfel et al., 2010
华北克拉通BIF	-2.00~-0.30	Li Y H et al., 2014
袁家村BIF	-1.70~-0.40	Hou et al., 2014
霍邱BIF	-1.40~-0.20	Hou et al., 2017

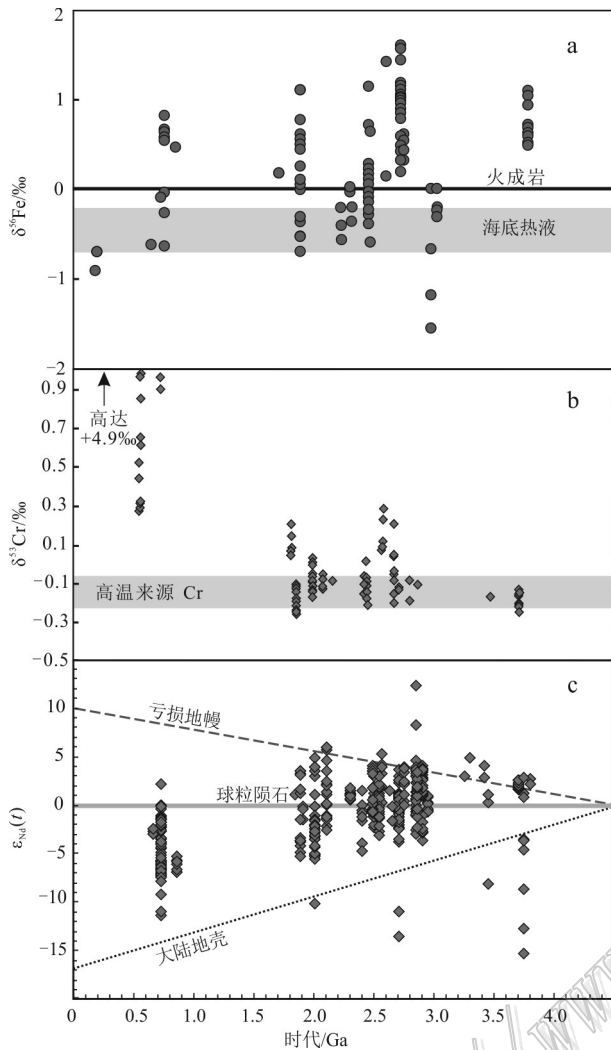


图6 地质历史时期BIF的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (a)、 $\delta^{53}\text{Cr}$ (b)和 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ (c)同位素组成

$\delta^{56}\text{Fe}$ 数据引自 Planavsky et al., 2012, 灰色区域为火成岩和海底热液流体 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。 $\delta^{53}\text{Cr}$ 数据引自 Frei et al., 2009, 灰色区域为高温来源

Cr ($\delta^{53}\text{Cr}$ 值)。 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 数据引自 Miller et al., 1985; Jacobsen et al., 1988; Frei et al., 1999; 2008; Frei et al., 2007; Alexander et al., 2009; Døssing et al., 2009; Haugaard et al., 2013; Stern et al., 2013; Viehmann et al., 2014; Wang et al., 2014; 2016; 2017; Xu et al., 2014; Li et al., 2015b; Cox et al., 2016

Fig. 6 Summary of $\delta^{56}\text{Fe}$ (a), $\delta^{53}\text{Cr}$ (b) and $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ (c) isotope data of BIF through Earth's history

$\delta^{56}\text{Fe}$ values from Planavsky et al., 2012. The gray area corresponds $\delta^{56}\text{Fe}$ values of Fe derived after igneous rocks and hydrothermal fluids. $\delta^{53}\text{Cr}$ values after Frei et al., 2009, and gray field denotes the range for the isotopic composition of high-temperature Cr sources. Data of $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ values of BIF after Miller et al., 1985; Jacobsen et al., 1988; Frei et al., 1999; 2008; Frei et al., 2007; Alexander et al., 2009; Døssing et al., 2009; Haugaard et al., 2013; Stern et al., 2013; Viehmann et al., 2014; Wang et al., 2014; 2016; 2017; Xu et al., 2014; Li et al., 2015b;

Cox et al., 2016

的含铁矿物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值会继承源区铁同位素特征(Johnson et al., 2003)。然而,铁在缺氧和贫硫酸盐的海洋中溶解度很高,滞留时间很长(Planavsky et al., 2012),例如在太古宙富铁海洋中可以滞留长达数百万年。实验分析表明生物或非生物引起的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 均会引起明显的铁同位素分馏,导致 Fe^{3+} 富集重铁同位素,而 Fe^{2+} 富集轻铁同位素(Johnson et al., 2003; Hou et al., 2017)。同时,铁同位素分馏程度取决于 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的比率。因此,较低比率的Fe沉淀会发生显著铁同位素分馏(Hou et al., 2017)。部分氧化沉淀过程中铁同位素可以发生较大的质量分馏,并且相对于溶液中的二价铁,沉淀物显示富集重铁同位素。海水中溶解有大量 Fe^{2+} , Fe^{2+} 氧化速率很慢,每次沉淀铁仅占海洋中总溶解铁很小的份额,且海洋溶解铁储库能够不断得到补充,从而使BIF $\delta^{56}\text{Fe}$ 值始终保持较高的正值(李延河等, 2012)。根据质量平衡原理,溶液中残留部分的铁同位素组成将随着沉淀的进行而变轻,形成富集轻铁同位素储库,Planavsky等(2012)认为这些轻铁同位素保存于页岩黄铁矿中,另有学者认为随着早期重铁同位素沉淀,晚期形成的铁氧化物富集轻铁同位素,因此,一些BIF的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值既有正值也出现负值(图6a),例如西澳大利亚Hamersley盆地Brockman BIF铁氧化物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.16\text{‰}\sim 1.19\text{‰}$ (Johnson et al., 2008; Steinhoefel et al., 2010),南非Transvaal地区Kuruman BIF铁氧化物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-0.86\text{‰}\sim -0.02\text{‰}$,Penge BIF铁氧化物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-0.54\text{‰}\sim -0.31\text{‰}$ (Steinhoefel et al., 2010),这些轻铁同位素也可能是由于DIR过程造成的(Steinhoefel et al., 2010; Planavsky et al., 2012)。

图7展示了BIF中磁铁矿和赤铁矿形成过程铁同位素分馏过程(Li W et al., 2013)。通常认为BIF中铁氧化物为海底热液流体 Fe^{2+} 氧化形成,源区 Fe^{2+} $\delta^{56}\text{Fe}$ 值应接近0,或为轻微负值(Johnson et al., 2008)。当 Fe^{2+} 完全氧化,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 会继承源区 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值(过程I)。当 Fe^{2+} 部分氧化,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 显示正 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值,该值大小一定程度上取决于 Fe^{2+} 氧化比率,该过程还会形成富集轻铁同位素残余溶液($\delta^{56}\text{Fe}$ 值为负值,过程II)。当亏损重铁同位素残余溶液发生完全氧化,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 富集轻铁同位素($\delta^{56}\text{Fe}$ 值为负值,过程III)。此外,DIR也是松散沉积物铁循环的一个重要过程,该过程会形成富集轻铁同位素 Fe^{2+} ,其发生完全氧化也会使形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

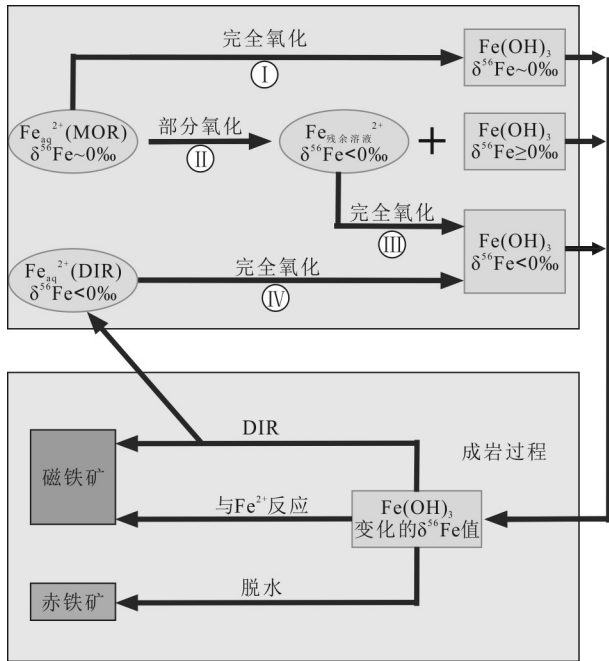


图 7 BIF 中磁铁矿和赤铁矿形成过程铁同位素分馏示意图 (据 Li et al., 2013 修改)

MOR—洋中脊热液;DIR—生物异化铁还原

Fig. 7 Schematic diagram showing components and pathways for Fe isotope fractionations in genesis of magnetite and hematite in BIF (modified after Li et al., 2013)

MOR—Middle oceanic ridges hydrothermal fluids; DIR—Microbial dissimilatory iron reduction

富集轻铁同位素($\delta^{56}\text{Fe}$ 值为负值,过程 IV)。上述不同过程形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有变化的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在成岩过程脱水形成的赤铁矿,或与 Fe^{2+} 反应或通过 DIR 过程形成磁铁矿。

虽然大多新元古代 BIF 铁同位素分馏不如早前寒武纪 BIF 显著($\delta^{56}\text{Fe}$ 极差为 1.5‰~2.0‰),有趣的是,大多 BIF 具有相似的空间演化特征,即从沉积剖面底部向上 $\delta^{56}\text{Fe}$ 具有富集重铁同位素趋势(例如 Halverson et al., 2011; Cox et al., 2016; Lechte et al., 2018; Zhu et al., 2019)。Cox 等(2016)认为是海水铁同位素梯度造成的,而 Zhu 等(2019)认为是海洋中不同比率铁质沉淀形成这种铁同位素趋势,该过程由海进或海洋酸化引起 Eh 和 pH 变化控制。

综上所述,制约 BIF 铁同位素组成因素主要包括:① BIF 矿物组成,通常铁氧化物富集重铁同位素,而铁碳酸盐矿物和黄铁矿富集轻铁同位素(Johnson et al., 2003);② 沉积水体 Eh, Eh 制约 Fe^{2+}

氧化比率,从而导致铁同位素发生分馏;③ 源区铁同位素组成;④ 微生物参与,例如 DIR 过程会导致 BIF 富集轻铁同位素。此外,沉积体系是否开放、物质供应是否充足(李延河等, 2012)、退变质作用和热液交代作用可能也会影响 BIF 铁同位素组成(Ye et al., 2020)。

4.4.3 铬同位素

BIF 中 Cr 同位素研究较少, Frei 等(2009)较早开展了 BIF Cr 同位素研究,探讨海洋氧化还原状态变化。Cr 主要有三价和六价 2 种价态, Cr 同位素分馏主要受氧化还原状态控制。陆壳中的矿物主要以三价 Cr 稳定存在, Cr(III) 氧化主要通过矿物溶解, 然后以锰氧化物为氧化剂, 形成可溶的 Cr(VI) 富集重 Cr 同位素, 而风化形成的土壤亏损 ^{53}Cr (Planavsky et al., 2014; Canfield et al., 2018b)。Frei 等(2009)研究发现 2.8~2.6 Ga BIF 发生了 Cr 同位素分馏以及 Cr(VI) 积累(图 6b), 表明在 GOE 之前, 海洋表层和大气已发生氧化。而 1.88 Ga BIF Cr 同位素未见分馏现象, 表明该时期大气圈氧气下降。新元古代时期 Cr 同位素发生了显著分馏, 富集重 Cr 同位素(高达 4.9‰), 指示新元古代氧气含量增加。Planavsky 等(2014)对比研究了元古宙中期和显生宙铁岩(ironstones) Cr 同位素组成, 发现元古宙铁岩 Cr 同位素未见分馏现象, 而显生宙铁岩 Cr 同位素发生显著分馏, 据此推测元古宙中期大气圈氧气很低, 至多为 0.1% PAL(现代大气圈氧含量)。

4.4.4 铜同位素

Cu 在自然界中主要有 Cu^0 、 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 3 种价态, ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 2 个稳定同位素。利用铜同位素示踪氧化还原过程、生物地球化学循环、古环境和古气候等方面受到越来越多学者关注(Little et al., 2014; 2017; Chi Fru et al., 2016)。例如 Little 等(2014)对现代大洋研究发现, 海水溶解的铜 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值(+0.9‰) 比源区(+0.6‰) 高, 通过铁锰结核铜同位素(0.44‰ ± 0.23‰) 研究认为, 由于铁锰结核沉淀导致海水富集重铜同位素。而现代大陆边缘沉积物 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值比海水约低 0.3‰, Little 等(2017)认为可能有富集轻铜同位素源区参与沉淀(例如海底热液或者陆源沉积颗粒的部分分解)。Chi Fru 等(2016)研究表明, GOE 事件前后(2.66~2.08 Ga), 富有机质页岩中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值明显从负值变为正值, 认为是由于 GOE 期间 BIF 沉淀减弱和有氧风化加强引起的。

Thibon等(2019a)首次尝试对新太古代—古元古代澳大利亚 Hamersley BIF 和南非 Transvaal BIF 开展了 Cu 同位素测试,这2个地区 BIF 中的 Cu 含量很低(平均为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$),明显低于上地壳和现代洋底 Fe-Mn 氧化物,研究表明 Cu 与 Ti 具有显著相关性,Cu/Ti 比值与页岩相似,而与 Fe、Mn 含量无关,大多数地区 $\delta^{65}\text{Cu}$ 平均值接近 0‰,仅有 Joffre 地区 BIF $\delta^{65}\text{Cu}$ 为负值(平均为 $-0.24\% \pm 0.22\%$),Thibon 等(2019a)认为 Cu 来自火山物质(火山灰),据此推测用 BIF 中 Cu 同位素探讨 BIF 沉积环境具有一定的局限性。

虽然风化、沉积、成岩和生物参与等过程中铜元素行为和同位素分馏机制尚不明确,目前利用 Cu 同位素研究 BIF 也非常有限。但是,利用铜同位素研究 BIF 形成过程和形成环境具有巨大潜力。

5 BIF 形成条件

前人基于早前寒武纪 BIF 研究认为海洋中铁质大量聚集需要 3 个条件(Planavsky et al., 2010a; Bekker et al., 2010):① 还原的大气环境或者大气圈具有较低的氧逸度(Holland, 1984; Bekker et al., 2004);② 硫酸盐和硫化物浓度很低(Habicht et al., 2002);③ 高温热液流体(Kump et al., 2005)。Cox 等(2013)提出新元古代 BIF 形成需要具备 3 个条件:① 缺氧水体环境,有利于铁质大量聚集和迁移。现代海水中铁浓度很低,滞留时间短,大约是 1~100 年,铁在缺氧和贫硫酸盐的环境中溶解度很高,滞留时间长,例如太古宙海洋中铁滞留时间长达数百万年(Johnson et al., 2003; Planavsky et al., 2012);② $\text{H}_2\text{S}/\text{Fe}^{2+} < 2$,当有 H_2S 存在时, Fe^{2+} 会与其结合形成黄铁矿。假如 $\text{H}_2\text{S}/\text{Fe}^{2+} > 2$,铁会以黄铁矿形式大量沉淀,海水中溶解的铁浓度很低,因此海水应为缺氧、富铁环境($\text{H}_2\text{S}/\text{Fe}^{2+} < 2$),而不是缺氧、硫化环境($\text{H}_2\text{S}/\text{Fe}^{2+} > 2$)(Cox et al., 2013);③ 氧化机制,即海水中溶解的大量 Fe^{2+} 通过生物或非生物氧化过程形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Bekker et al., 2010)。据此,结合最新的研究进展,笔者总结认为 BIF 形成需要以下 3 个条件:① 充足的铁质来源;② 还原的水体环境,可能并不需要整个水体都是还原的;③ Fe^{2+} 沉淀机制,即 Fe^{2+} 沉淀形成原始的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

5.1 物质来源

BIF 中铁质来源一直是众多学者关心的问题。

现代海洋中铁有 2 种来源:陆源输入和海底热液输入,陆源输入包括河流、风尘、冰川、滨岸区侵蚀(Raiswell et al., 2012)。关于 BIF 中铁质来源认识不一致,传统观点认为有大陆物质风化(James, 1954; Cloud, 1973)和海底热液(Klein, 2005; Planavsky et al., 2010a)2 种来源。

早期铁质被认为来源于陆源物质的风化作用(James, 1954; Cloud, 1973),与火山关系密切的 BIF 可能直接来源于海底火山活动(周世泰, 1994; Trendall, 2002)。随后,一些学者发现 BIF 与洋中脊热液流体具有相似的稀土元素特征(例如 Eu 正异常),推测成矿物质主要来自海底热液(Holland, 1973; Klein, 2005)。Saito 等(2013)直接观察发现了来自洋中脊的含铁热液流体,进一步证实了这种观点。Nd 同位素可用于示踪 BIF 中铁质来源(Viehmann et al., 2014; Li et al., 2015b; Cox et al., 2016)。通常,热液流体组分显示与幔源物质相似的高 Sm/Nd 比值和正 Nd 同位素值特征,而大陆组分通常显示地壳物质特征,具有低 Sm/Nd 比值和负 Nd 同位素值特征。现代海水 Nd 同位素与河水和大气尘埃相似,反映陆源碎屑物质的加入(Alexander et al., 2009)。前人研究表明,早于 27 亿年的 BIF 通常具有相对均一的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值,为 +1~+2,是典型以海底热液流体占主导的深部海水的 Nd 同位素特征(Alexander et al., 2009)。几乎所有的海底热液活动都发生在板块边界,这是因为岩浆活动、地震活动和高温热液流体在时间和空间的密切共存,海底热泉主要出现在现代洋中脊、弧后盆地和海底火山岛弧(Hanningto et al., 2005)。因此,许多学者认为,类似现代洋中脊环境是前寒武纪 BIF 中铁质主要来源区(Kump et al., 2005)。

现代洋中脊热液喷口铁含量不一,Isley(1995)估算现代海底热液每年提供铁含量约 0.01 Gt。古老喷口由于循环海水缺少硫酸盐以及低氧或缺氧环境,热液流体铁质量摩尔浓度可高达 80 m mol/kg(Kump et al., 2005)。现代岛弧或弧后盆地热液流体中铁质量摩尔浓度也可高达 2500 m mol/kg(German et al., 2003)。Johnson 等(2019)研究认为,GOE 之前热液流体每年可形成 0.134 Gt 的铁,说明太古宙海底热液流体对海水中富集 Fe^{2+} 至关重要。此外,太古宙页岩中铁含量也明显高于显生宙,暗示沉积水体铁含量较高。大量研究表明,这种海底热液主要是循环的海水和洋壳(镁铁质和超镁铁质岩)之间发生水岩交换反应,铁质和硅质通过热泉喷口进

入到海底(Wang et al., 2009; Lascelles, 2013)。

现代海洋贡献铁质最多的是河流输入,河流输入的铁以胶体为主,溶解态次之,胶体表面带电,受河水与海水电荷差异的控制,河流输入的大部分铁在大陆架迅速沉淀而不能有效参与海洋铁循环(Poulton et al., 2002)。在早期成岩过程中,受沉积物孔隙水或上部水体氧化还原环境转变的影响发生活化再迁移,该过程是海洋铁循环中非常重要的组成部分(Lyons et al., 2006)。前人对BIF开展了大量Nd同位素研究,BIF的 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值大多介于亏损地幔和大陆地壳之间(图6c),暗示海水可能也是BIF重要的铁质来源。部分BIF的 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值低至-10,指示古老物质的加入。Li等(2015b)研究发现部分2.5 Ga Brockman BIF富集 ^{56}Fe ,且 $\epsilon_{Nd}(t)$ 显示负值,证实了大陆边缘沉积物通过DIR提供铁质也是BIF的重要来源。

与铁质来源类似,BIF中硅也主要有海底热液流体和大陆物质风化来源2种认识(Bekker et al., 2014)。基于硅同位素研究,大多学者认为硅和铁具有相同的来源,主要来自海底热液。由于海底热液和陆源物质具有不同的Nd同位素组成和Ge/Si比值(Alexander et al., 2009; Mortlock et al., 1993),一些学者研究发现BIF铁质条带和硅质条带具有不同Nd同位素组成和Ge/Si比值,提出硅和铁来源是解耦的(Hamade et al., 2003; Frei et al., 2007; Wang et al., 2016),即铁主要来自海底热液,而硅主要来自大陆物质风化。由于硅被三价铁氢氧化物吸附沉淀(Pokrovsky et al., 2006)或者硅质沉淀(Evans et al., 2002)会导致Ge/Si比值发生强烈分馏。此外,成岩过程中空隙水可能会释放Ge,也会影响Ge/Si比值(Rouxel et al., 2006)。因此,BIF中Ge/Si比值能否代表原始沉积水体组成需要慎重。

5.2 缺氧海洋环境

氧气在生态系统演化过程中扮演着非常重要的角色,与地球上绝大多数生命的生存息息相关。现代大气圈中氧气含量占比为21%左右,现有的证据显示大气圈氧气主要经历了2次氧化事件,分别为古元古代大氧化事件(Great Oxidation Event, GOE)和新元古代氧化事件(Neoproterozoic Oxygenation Event, NOE)(Holland, 2002; Och et al., 2012; Lyons et al., 2014)。BIF记录了地球早期海洋化学组成和氧化还原状态,早前寒武纪BIF的大量出现指示了缺氧、富铁海洋的普遍存在(Poulton et al., 2011)。大多前寒武纪BIF未见明显Ce负异常,表明其主要

形成于低氧环境(Cox et al., 2013; Bekker et al., 2014)。氧化海水环境中铁滞留时间短,浓度很低,而缺氧环境中铁滞留时间很长,生物或非生物氧化作用引起铁质沉淀可见显著铁同位素分馏现象(Johnson et al., 2003)。前寒武纪BIF大多可见显著的铁同位素分馏,表明铁质发生了部分氧化,进而指示了低氧或缺氧的沉积环境(Planavsky et al., 2012; Hou et al., 2017)。现代海洋中铁浓度很低,仅为0.6 nmol/L(Conway et al., 2016; Thibon et al., 2019b)。元古宙海洋铁浓度为50 $\mu\text{mol/L}$ (Holland, 1984),GOE之前海洋中铁溶解度很高,太古宙时期铁浓度为100 $\mu\text{mol/L}$ (Sumner, 1997),有利于铁大量聚集和沉淀。

虽然BIF主要形成于早前寒武纪,但是早前寒武纪海水氧化还原环境也是动态变化的(Huston et al., 2004)。Holland(1984)认为新元古代深海重新从高氧逸度环境恢复到中等还原环境,而Canfield(1998)认为,新元古代深海是从高度还原条件变化到中等还原条件,同时认为深海是富铁环境。综上所述,表明BIF的形成并不需要整个水体均为缺氧环境。

5.3 氧化机制

BIF的沉积跨越了地球早期演化的主要过程,从早期以 CO_2 和 CH_4 为主的大气圈到氧化的富 CO_2 的大气圈(Bekker et al., 2007),这表明前寒武纪BIF可以通过不同的机制形成。BIF沉淀的核心内容就是海水中溶解的 Fe^{2+} 如何氧化形成 Fe^{3+} ,Bekker等(2010)总结海洋中溶解的 Fe^{2+} 主要通过3种方式氧化形成BIF。

(1) 蓝藻细菌产生的氧气使 Fe^{2+} 发生氧化:传统观点认为太古宙海洋中氧气主要来自蓝藻细菌的光合作用。大量证据表明,1.9 Ga之前没有真核生物化石记录(Han et al., 1992; Knoll et al., 2006),蓝藻细菌是太古宙海洋中最主要的进行光合作用的氧气释放者, Fe^{2+} 和氧气发生如下反应: $2\text{Fe}^{2+} + 0.5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$ 。对于光合作用最早出现时间争议较大,Frei等(2009)发现2.8~2.6 Ga BIF可见Cr同位素分馏现象,认为该时期海洋已开始发生氧化;Hoashi等(2009)发现澳大利亚Pilbara克拉通碧玉中赤铁矿为大于200 m的原始海水 Fe^{2+} 氧化形成,认为3.46 Ga之前中-深海已开始氧化;Kendall等(2010)对南非2.5~2.6 Ga Campbellrand-Malmani碳酸盐台地黑色页岩研究发现其富集Re,而Mo含量很低,结合铁组分研究,认为太古宙边缘海普遍发生

氧化,但是深部海洋仍为缺氧环境。由于太古宙大气圈缺氧,海洋中氧气可能以“绿洲”的形式出现(Halevy et al., 2017),但也有学者认为该时期已出现氧化还原分层海洋,海洋表层出现了薄层氧化带。总之,该时期海洋中氧气含量在时间和空间上是动态波动的,海洋中氧气出现时间、含量和分布形式均存在较大争议。

(2) 新陈代谢引起的 Fe^{2+} 发生氧化:现代富铁地下水体和溪流发现大量铁细菌(例如纤毛细菌和披毛细菌,Harder, 1919),有学者推测这种微量需氧的微生物氧化也是形成BIF的一种重要的氧化方式(Bekker et al., 2010)。铁氧化细菌利用氧气、二氧化碳和水发生如下反应: $6\text{Fe}^{2+}+0.5\text{O}_2+\text{CO}_2+16\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons[\text{CH}_2\text{O}]+6\text{Fe}(\text{OH})_3+12\text{H}^+$ 。此外,Ehrenreich等(1994)提出了缺氧的光合作用氧化过程: $4\text{Fe}^{2+}+11\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\rightleftharpoons[\text{CH}_2\text{O}]+4\text{Fe}(\text{OH})_3+8\text{H}^+$ 。中国华北克拉通下马岭组铁建造以菱铁矿为主,Canfield等(2018a)研究表明 Fe^{2+} 主要通过缺氧的光合作用氧化。

(3) Cairns-Smith(1978)提出在大气圈氧气出现之前 Fe^{2+} 可通过UV(紫外光)光化学氧化,该反应在UV波长为200~300 nm的酸性水体很容易发生: $2\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}+2\text{H}^++\text{h}\nu\rightarrow 2\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}+\text{H}_2$ 。

Cox等(2013)将上述过程总结为非生物氧化过程和生物氧化过程,非生物氧化过程包括上述第一种和第三种过程,而第二种为生物过程。此外,非生物过程还包括 Fe^{2+} 与海水中的自由氧反应,该反应可能主要涉及到新元古代BIF的沉淀,由于新元古代海水中氧气浓度已经达到了一定含量,新元古代海水中 Fe^{2+} 可能通过间冰期海水和大气氧气交换、富氧的冰川融水加入等方式发生氧化(Busigny et al., 2018; Lechte et al., 2018)。最近,Thibon等(2019b)提出了早前寒武纪BIF另一种非生物氧化过程,他研究发现从2521 Ma到2394 Ma海洋中铁滞留时间从0.2 Ma增加到2.3 Ma,即海水中铁浓度从6.4 mm/kg增加到37 mm/kg,并认为 Fe^{2+} 氧化的电子受体是 CO_2 (或者为溶解的无机碳,转变成 CH_4),导致海洋中富集大量 CH_4 。

6 BIF沉积与消亡

6.1 早前寒武纪BIF

大量证据表明地球早期的大气圈是缺氧的,例如硫同位素非质量分馏平衡(Farquhar et al., 2001;

Pavlov et al., 2002)、沉积物中铁、钼和碳同位素比值(Siebert et al., 2005)、缺少红层和蒸发盐以及古土壤中淋滤产物主要以 Fe^{2+} 为主等现象(Rye et al., 1998)。在地球形成的早期(至少2.4 Ga前)大气圈是缺氧的,当时大气圈可能主要富集甲烷(Lyons et al., 2014)。

关于海底热液形成BIF的机制说法不一,前人基于现代洋底沉积物研究,主要有2种认识:① 洋流上涌作用:BIF沉积场所与其物质来源水体具有相对独立性(Klein et al., 1989),通过洋流上涌作用把热液中成矿物质带到浅海或克拉通边缘沉积(Holland, 1973);② 海底对流与循环作用:含有海水和原生水的热液流体从镁铁质和超镁铁质岩石中淋滤出铁、硅和其他元素,以类似于现代海底烟囱的形式喷出到深部海底(Kump et al., 2005; Lascelles, 2007),在与冰冷的海水混合时,低溶解度的元素就会以含水硅酸盐胶体和氢氧化物胶体形式沉积下来,富硅贫铝的热液流体就会形成低铝的铁硅酸盐沉积,在成岩过程中分解形成铁的氢氧化物和无定形硅,从而形成BIF(Lascelles, 2007)。

Smith等(2013)对南非中太古代West Rand BIF研究发现,沉积序列最下部为赤铁矿-磁铁矿BIF,向上过渡到磁铁矿-菱铁矿,再到菱铁矿BIF,说明赤铁矿-磁铁矿BIF沉积于盆地的最远端,而靠近海岸的地方,主要沉积磁铁矿-碳酸盐相BIF和泥岩。West Rand BIF形成于最大海进时期,当深部热液上涌到上部透光带以下发生沉积。铁氧化细菌在热液柱与周围海水接触的界面产生有限氧气, Fe^{2+} 被氧化形成原始 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,或沉淀于洋底之上,或由于热液柱的作用重新还原成二价铁离子。远离海岸的一端,三价铁氢氧化物在后期成岩压实过程中转变为赤铁矿保存下来。当热液柱与海底沉积物接触时形成磁铁矿;而近岸的一侧,随着有机碳的加入, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转变为富铁碳酸盐矿物,更近岸区域,随着陆源碎屑物质的贡献明显增强,形成富铁铝硅酸盐矿物。在热液柱的上方,会形成一些贫铁的碎屑沉积物。据此,建立了BIF沉积模式(图8)。

6.2 元古宙中期BIF缺失机理

传统观点认为BIF在元古宙中期(1.8~0.8 Ga)发生缺失(Huston et al., 2004; Klein, 2005; Lascelles, 2013)。对于元古宙中期BIF缺失原因主要有以下几种观点:① 元古宙中期海洋被完全氧化(图9a),导致来自海底热液的 Fe^{2+} 发生氧化形成氢氧化铁胶

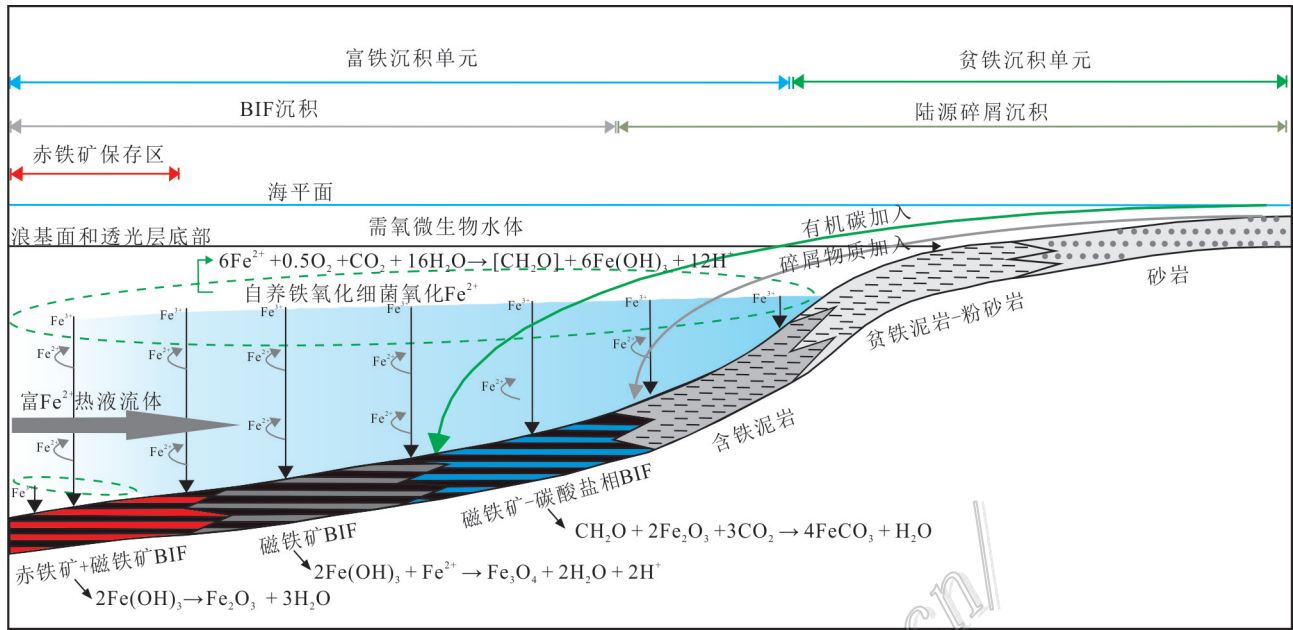


图 8 早前寒武纪 BIF 沉积模式(据 Smith et al., 2013, 有修改)

Fig. 8 Depositional model of early Precambrian BIF(modified after Smith et al., 2013)

体沉淀,海水中溶解的铁质减少,不利于 BIF 的形成 (Holland, 1984); ② Canfield(1998)最早提出,虽然元古宙中期 BIF 沉积终止了,但是深部海水仍是缺氧环境,为硫化海洋,使铁以硫化物形式发生沉淀,从而导致海水中溶解的铁质减少,阻止了 BIF 的形成(图 9a); ③ Lascelles(2013)认为由于板块构造的出现终止了 BIF 的形成,板块的俯冲消减破坏了 BIF 的形成和保存; ④ 虽然大多学者认为元古宙中期海洋深部为缺氧的,但并不认同深部海洋是硫化

的。最近一些学者通过对 C-S-Fe 系统、Mo 同位素、铁组分等研究,认为整个元古宙中期深部海洋与太古宙海洋环境很相似,为缺氧、富铁环境,仅在大陆边缘局部存在硫化环境 (Planavsky et al., 2011; Poulton et al., 2011; Reinhard et al., 2013)。Planavsky 等(2011)认为 BIF 的形成与强烈的海底热液持续供应铁质,以及长期存在的富铁环境有关,元古宙中期 BIF 的缺失可能是由于缺少强烈的海底热液活动。

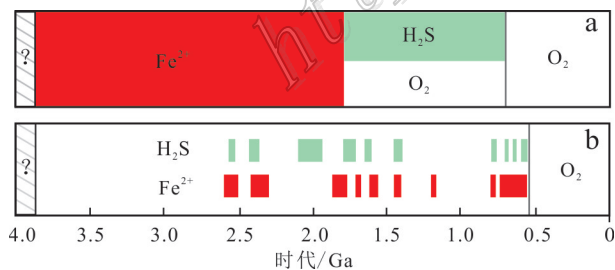


图 9 地质历史时期海洋环境演化(据 Planavsky et al., 2011)

a. 传统深部海洋化学组成模式;b. 页岩记录的硫化海洋和富铁海洋

Fig. 9 Evolution of Earth's marine conditions through time (after Planavsky et al., 2011)

a. Classical models of the chemical composition of the deep ocean; b. Distribution of Precambrian euxinic and ferruginous deep waters, based on the shale record

元古宙中期页岩同时记录了硫化海洋和富铁海洋(图 9b),有学者研究认为中元古代早期为缺氧、富铁海洋,直到 1570 Ma 多细胞真核生物出现后海洋才开始氧化(Zhang et al., 2018),而 Shang 等(2019)研究发现该次氧化仅仅是海水脉动式氧化。Planavsky 等(2018)认为元古宙中期海洋存在多期氧化。虽然,大型 BIF 在这段时间内并不发育,但是可见一些小型 BIF。其次,可见一些与 VMS 和 SEDEX 矿床有关的 BIF,例如中元古代 Broken Hill 地区 BIF (Richards, 1966; Lascelles, 2013),新墨西哥州的 Pecos 绿岩带 BIF 形成于 1720 Ma (Slack et al., 2009),最近研究表明中国北祁连西段可能发育元古宙中期 BIF,例如“镜铁山式”铁矿(毛景文等, 2003; 李厚民等, 2012; Yang et al., 2016)。这些 BIF 可能记录了同期海洋大气环境,前人对 17 亿年美国亚利桑

那州中部和新墨西哥州 VMS 相关的 BIF 研究认为其形成于亚氧化深海环境 (Slack et al., 2007); Canfield 等 (2018b) 研究发现华北克拉通 14 亿年下马岭组为富菱铁矿建造, 其形成于缺氧环境; 北祁连西段 13 亿年镜铁山 BIF 形成于氧化还原分层海洋, 海水表层氧化, 深部缺氧、富铁 (Yang et al., 2016, 2018)。总之, 从 1.8 Ga 开始的海洋氧化还原状态和化学组成的剧变是引起的 BIF 大规模消失的主要原因。

6.3 新元古代 BIF

Ilyin (2009) 认为新元古代 BIF 的确切形成时代应为 0.85~0.63 Ga。新元古代 BIF 形成时大气圈氧气已达到很高水平 (Frei et al., 2009), 不同于早前寒武纪 BIF 形成时大气圈氧气含量很低, 深海普遍缺氧的环境 (Bekker et al., 2004; Frei et al., 2009; Lyons et al., 2014)。新元古代 BIF 条带不如早前寒武纪 BIF 发育, 部分新元古代 BIF 甚至缺失条带。新元古代 BIF 与早前寒武纪 BIF 另一个重要不同之处是矿物成分不同, 未变质的新元古代 BIF 中的铁主要以赤铁矿形式出现 (Klein et al., 1993)。其次, 部分地区的元古代 BIF 中可见坠石 (dropstone), 还含有锰矿层 (例如 Klein et al., 2004)。在罗迪尼亚超大陆复原图中, 这些新元古代 BIF 主要分布在罗迪尼亚超大陆裂陷盆地内或盆地边缘 (Cox et al., 2013)。不同地区新元古代 BIF 具有不同岩性组合、赋矿层位和变质程度, 但大多具有以下共同特征: ① 沉积岩性段中包括一组或两组冰成沉积建造, 新元古代 BIF 通常可见冰碛岩; ② 可见巨厚盖帽碳酸盐序列覆盖于上述冰成沉积建造之上。

新元古代 BIF 的重新出现争议较多, 新元古代 BIF 通常与冰期沉积物关系密切。新元古代至少存在 3 期冰期事件, 分别是斯图特冰期 (Sturtian, 约 720 Ma)、南沱冰期 (Marinoan, 约 635 Ma) 和噶斯奇厄斯冰期 (Gaskiers, 约 580 Ma), 前 2 次冰期事件与 BIF 出现的时间非常吻合 (Klein et al., 1993), 因此很多学者将新元古代 BIF 的形成归因于“雪球地球”假说 (Young, 1976; Klein et al., 1993)。根据“雪球地球”模型, 水圈和大气圈之间被厚厚的冰层隔绝使海水缺氧, 全球性的冰期事件使河流中搬运到海洋的硫酸盐减少, 并且可能产生了硬石膏-磁铁矿氧化还原缓冲剂, 铁质大量聚集 (Kump et al., 2005), Mn^{2+} 在海水中也可能发生聚集, 随着冰期事件结束而发生沉淀形成 BIF。然而, 并非所有的新元古代 BIF 的出现都与冰期事件在时间上一致, 例如中国海南石

禄 BIF 形成于 850 Ma (Xu et al., 2013; 2014; Sun et al., 2018), 中天山沙垄 BIF 形成于 760 Ma 左右 (Lei et al., 2018), Arabian-Nubian 地盾 BIF 形成于 750 Ma (Stern et al., 2013), 均出现在冰期事件之前, 因此, 用“雪球地球”事件无法解释其形成机理。在与全球冰期一致 (720~635 Ma) 的新元古代 BIF 中, 也有部分产于间冰期而非冰期, 其形成过程与机制与现代南极冰川的“血瀑布”极为相似 (高丙飞等, 2018; Gao et al., 2019), 一些成冰纪 BIF 与冰期事件无直接关系 (El-Rahman et al., 2020)。一些学者研究认为, 新元古代 BIF 的形成与罗迪尼亚超大陆裂解事件关系密切 (Basta et al., 2011; Cox et al., 2013; Xu et al., 2014)。其次, 新元古代 BIF 的形成还可能与海底火山作用、裂谷喷流沉积作用、局限盆地、硫含量降低和构造热液活动等事件有关 (Freitas et al., 2011; Cox et al., 2013; Sun et al., 2018; El-Rahman et al., 2020)。

6.4 罕见的显生宙 BIF

早期研究认为显生宙开始大气圈氧气已接近现代大气圈 (Berner, 1999), 海洋因此开始氧化。但是, 最新研究表明, 早古生代氧化事件 (POE) 之后, 氧气含量才达到现代大气圈水平, 海洋才普遍氧化 (Lenton et al., 2016; Wallace et al., 2017; Krause et al., 2018)。

一些学者研究表明, 显生宙时期也出现几次大洋缺氧事件 (OAE) (Poulton et al., 2011; 2015; Clarkson et al., 2016; Song et al., 2017), 虽然这些 OAE 发育硫化海洋, 有学者利用铁组分研究发现, 也出现缺氧、富铁 (局限) 海洋 (Sperling et al., 2015), 例如晚二叠世 Arabian (Clarkson et al., 2016)、白垩纪 Morocco 和太平洋中部亚热带地区 (Poulton et al., 2015)。中国西昆仑地区寒武纪 BIF (Li et al., 2018)、西伯利亚西部泥盆纪 BIF (Ramanaidou et al., 2014)、古生代拉恩-迪尔型铁矿 (Quade, 1976; Flick et al., 1990)、西天山式可布台铁矿 (Yang et al., 2019)、希腊米洛斯岛第四纪 BIF (Chi Fru et al., 2018) 的出现, 也指示了短期内局限的缺氧、富铁海洋的出现, 这些显生宙 BIF 规模均很小, 主要形成于封闭-半封闭盆地, 例如岛弧、裂谷环境, 与海底火山作用密切相关, 可能为阿尔戈玛型 BIF 显生宙类似物 (Bekker et al., 2014; Chi Fru et al., 2018)。少量显生宙 BIF 的出现可能表明显生宙海洋大部分为氧化环境, 但是存在局部和短期缺氧、富铁海洋, 暗示显生宙时期海水氧化还原状态和化学组成在时间和空间上是动态变化的。

7 重大地质事件与BIF形成

BIF是前寒武纪时期地球特殊环境的产物,前人研究认为BIF的沉积可能与GOE(Bekker et al., 2004; Bekker et al. 2007; 赵振华, 2010)、“雪球地球”(Hoffman et al., 1998; Klein, 2005)、地幔柱及大火成岩省(LIP)(Isley et al., 1999; Bekker et al., 2010)、海底火山块状硫化物矿床(VMS矿床)(Bekker et al., 2010; Rasmussen et al., 2012)、陆壳增生(Rasmussen et al., 2012)密切相关。Glikson等(2007)注意到小行星撞击地球时间与BIF形成时间的一致性,提出了BIF的形成与小行星碰撞地球有关。笔者进一步总结了BIF与地球重大氧化事件(GOE和NOE)之间关系,并且认为BIF的沉淀与海底岩浆-热液活动密切相关。

7.1 地球氧化事件

大气圈氧气主要经历了GOE和NOE两次重大氧化事件(图10a)(Holland, 2002; Och et al., 2012; Lyons et al., 2014)。2.4 Ga前大气圈缺氧,明显低于现代大气圈氧含量(PAL)的0.001%(Lyons et al., 2014)。但在2.4 Ga左右,大气圈中O₂可能增加到现代大气圈氧含量的15%(图10a)(Bekker et al., 2010; 赵振华, 2010)。当氧气水平达到0.001% PAL的时候,硫同位素非质量分馏作用就会消失(图10b)(Pavlov et al., 2002),当氧气达到1% PAL时,铁就可以保持在古代石化的土壤中,因此GOE最直接的证据为硫化物硫同位素的非质量分馏在2.45 Ga左右消失和2.32 Ga红层和浅海硫酸盐蒸发岩的出现(Farquhar et al., 2011)。CO₂浓度在1.8 Ga之前是现代大气的100倍,而后CO₂含量下降(Ohmoto et al., 2004; Klein, 2005)。因此,1.8 Ga之前BIF中铁碳酸盐矿物大量发育(Ohmoto et al., 2004)。

早期的一些学者认为GOE造成了BIF的大量形成(Bekker et al., 2004; 2007; 赵振华, 2010)。然而,最新BIF精细的年代学研究显示GOE发生的时间(2.4~2.1 Ga)正好对应着BIF沉积的低谷期(图10a、c),仅有少量BIF形成于GOE时期,例如华北克拉通袁家村BIF(Wang et al., 2015b),南非Timeball Hill建造中GIF(Hannah et al., 2004)。但是,GOE前后BIF地球化学特征和矿物学特征发生了显著变化,GOE之后,BIF轻、重稀土元素分馏变大,部分BIF出现了Ce正异常(Planavsky et al., 2010a),BIF中赤铁

矿含量也显著增加,并且出现了大量GIF(Bekker et al., 2010)。2.3 Ga之前BIF中铁硅酸盐矿物主要为Fe²⁺,而2.3 Ga之后BIF铁硅酸盐矿物出现混合价态。此外,GOE之后(约1.88 Ga)又出现了BIF脉动式高峰(例如北美Animikie BIF,西澳大利亚Frere BIF)(Rasmussen et al., 2012; Bekker et al., 2014)。

新元古代晚期,C-Sr同位素、铁组分和氧化还原敏感元素(例如U、Mo和V)研究均表明大气圈氧气含量出现第二次显著升高(NOE)(Och et al., 2012)(图10a),该事件具体过程、起始时间(0.8~0.55 Ga)和控制因素还没有定论。大多数新元古代(8~6亿年)BIF的出现与“雪球地球”事件关系密切(Hoffman et al., 1998; Klein, 2005; Busigny et al., 2018),与NOE具有耦合性(图10a、c)。虽然GOE发生的时间正好对应着BIF沉积的低谷期,但是在GOE出现前夕(2.5 Ga)、形成了全球约60%的BIF(Isley et al., 1999)(图10a、c)。GOE和NOE具体如何制约BIF的形成还需要进一步深入研究。

7.2 BIF与海底岩浆-热液活动

前人资料表明,大规模BIF出现与大火成岩省(LIP)关系密切,Isley等(1999)发现全球地幔柱发育时代与BIF的年龄有明显的相关性,分别为2.75~2.70 Ga、2.50~2.40 Ga、2.25~2.20 Ga、2.0~1.86 Ga。其中2.5~2.40 Ga是大规模BIF形成时期,其他3个时期也有不同规模BIF的形成(图10d)。地幔柱事件将引起高温热液活动,大量的玄武岩遭受侵蚀将增加溶解铁并流向全球大洋中,地幔柱火山作用可以使全球大洋铁质增加,从而有利于BIF巨量沉积(Isley et al., 1999)。

许多学者发现BIF与VMS矿床存在一定的关系(Slake et al., 2007; Bekker et al., 2014; 彭自栋等, 2017; 张连昌等, 2020)。许多VMS矿床形成于富金属流体的盆地中,一些BIF形成于VMS系统边缘相(Bekker et al., 2014)。同时,BIF与VMS大量出现时代非常吻合(图10e),例如华北克拉通北缘新太古代清原绿岩带有中国最古老的红透山VMS铜锌矿床,还发育同期BIF(张连昌等, 2020),北美Animikie盆地~18.8 Ga GIF与Pembine-Wausau造山带VMS矿床同时形成(Bekker et al., 2014)。张连昌等(2020)总结提出BIF与VMS共生成矿具有以下特点:

(1) VMS多金属矿床和BIF在同一套火山-沉积

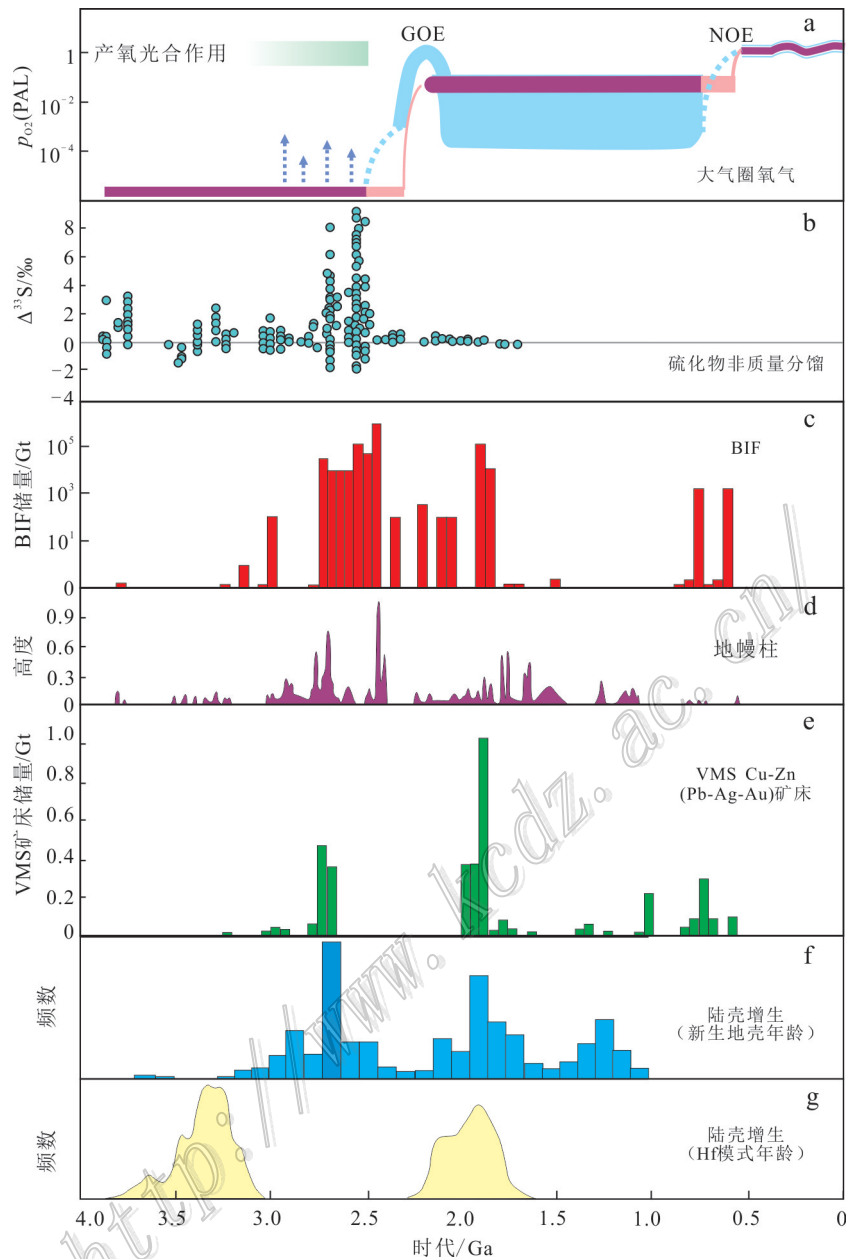


图 10 大气圈氧气含量(a)、硫同位素非质量分馏(b)、前寒武纪 BIF(c)、地幔柱(d)、VMS(e)和陆壳增生(f和g)分布时代图解
 a. 地质历史时期大气圈氧气含量,紫色为传统二阶段演化曲线,蓝色为最新的大气圈演化曲线(Lyons et al., 2014); b. 前寒武纪硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值(Rasmussen et al., 2012); c. 前寒武纪 BIF 时代特征(Bekker et al., 2010); d. 前寒武纪地幔柱分布特征(Bekker et al., 2010), Y 轴表示高斯函数总结的高镁侵入岩层状岩石和溢流玄武岩等; e. 前寒武纪 VMS(Bekker et al., 2010); f. 1.0 Ga 之前陆壳增生(年轻地壳年龄示意图)(Rasmussen et al., 2012); g. 1.0 Ga 之前陆壳增生(Hf 模式年龄示意图)(Rasmussen et al., 2012)

Fig. 10 Summary of atmospheric oxygen concentration (a), $\Delta^{33}\text{S}$ values of sulfides (b), the age distribution of BIF (c), VMS deposits (d), mantle plumes (e) and juvenile crust (f and g) for the Precambrian era

a. Evolution of Earth's atmospheric oxygen concentration through time. The purple curve shows a classical, two-step view of atmospheric evolution, while the blue curve shows the emerging model (after Lyons et al., 2014); b. Plot of Precambrian $\Delta^{33}\text{S}$ values of sulfides (after Rasmussen et al., 2012); c. Secular trend in the distribution of Precambrian BIF (after Bekker et al., 2010); d. Distribution of mantle plumes (after Bekker et al., 2010), y-axis (height) is the sum of Gaussian time series for high-Mg intrusive rocks and layered intrusions, flood basalts, and dikes; e. The distribution of VMS deposits over time (after Bekker et al., 2010); f. Distribution of U-Pb zircon ages for pre-1.0 Ga juvenile crust (after Rasmussen et al., 2012); f. Gaussian probability distribution of Hf model ages for zircons of pre-1.0 Ga (after Rasmussen et al., 2012)

岩系中相伴产出;

(2) VMS矿床与BIF在空间分布上呈此消彼长的关系;

(3) 层位上,VMS矿床通常为BIF的底板,但个别也形成于BIF的上部。

这进一步说明海底热液流体为BIF提供了成矿物质,与VMS矿床可能共用海底热液系统,形成VMS矿床的热液系统同时也向深海输送铁和锰(Bekker et al., 2014; 张连昌等, 2020)。Rasmussen等(2012)研究认为北美1.88 Ga大量BIF沉积与同期全球镁铁质-超镁铁质岩浆活动、新生地壳形成、地幔亏损和VMS有关(图10e~g),是陆壳快速增生的结果。

前人阐述了BIF与地幔柱、VMS矿床和陆壳增长关系非常密切,由于地幔柱、VMS矿床和陆壳增生事件均伴随着强烈的岩浆作用(包括火山作用)和热液活动,笔者认为BIF与海底岩浆-热液活动具有密切成因联系,尤其是阿尔戈玛型BIF通常赋存于前寒武纪火山沉积岩系之中(Gross, 1980; Bekker et al., 2010),部分苏必利尔型BIF围岩也可见火山岩,例如西澳大利亚Hamersley群BIF和南非Kuruman BIF。Barley等(1997)最早注意到BIF与镁铁质火山作用相关,提出了大火成岩省的侵入活动造成了BIF的沉淀。Rasmussen等(2012)研究表明,~1.88 Ga大规模BIF突然出现与强烈的海底火山作用和热液活动同时发生。加拿大Rapitan BIF与Franklin岩浆活动均为715 Ma(Macdonald et al., 2010)。Cox等(2013)认为大多数新元古代BIF与火山作用密切相关,并认为火山作用为BIF的沉淀创造了前期条件。有趣的是,显生宙铁岩的形成也与广泛发育的火山作用和强烈海底热液活动期间发生的全球海洋缺氧事件有关(Bekker et al., 2014)。Chi Fru等(2018)报道了希腊米洛斯岛第四纪早期BIF的形成与海底火山作用相关。类似的,现代多金属沉积物也与海底火山作用有关(Cox et al., 2013; Bekker et al., 2014)。虽然现代海洋中来自热泉喷口的铁质在海水-洋壳接触面可以直接沉淀,但是铁也可以迁移数百公里后沉淀(Bekker et al., 2014)。另一方面,强烈的海底岩浆-热液活动不仅提供大量的铁质,同时提供 H_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CO 和 $Mn(II)$ 改变海洋的氧化还原状态,促进了BIF的形成(Rasmussen et al., 2012; Cox et al., 2013; Bekker et al., 2014)。Poulton等(2011)研究表明深海中大量海底热液的加入会促进富铁海洋的发育,从而有利于铁质大量聚集沉淀。

8 结论与展望

BIF是前寒武纪独特的化学沉积岩,具有典型的薄层或薄板状构造,主要形成于3.8~1.8 Ga和0.8~0.6 Ga两个时期。早前寒武纪BIF分为与火山作用关系密切的阿尔戈玛型和远离火山活动中心的苏必利尔型。新元古代BIF主要为与“雪球地球”事件关系密切的拉皮坦型,少量可能为阿尔戈玛型。BIF包括氧化物相、碳酸盐相、硅酸盐相和硫化物相,这些含铁矿物为沉积、成岩和变质过程的产物。BIF主要由 SiO_2 和 TFe_2O_3 组成,其他元素含量很低,大多显示海底热液和海水的特征,但是不同地质时期BIF地球化学指标具有差异性,例如新元古代BIF显示较高的P、Mn和Al含量等,暗示沉积水体氧化还原状态和化学组成的变化。BIF成矿物质主要来自海底热液,此外大陆边缘沉积物(通过DIR过程)可能也是部分BIF的重要来源。BIF成因的核心问题是海水中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,包括生物氧化和非生物氧化。大规模BIF沉积于GOE前夕,新元古代BIF出现与NOE高度耦合。BIF形成与海底岩浆-热液活动密切相关。此外,微生物也起着至关重要的作用,直接或间接控制着BIF的形成及其在后期成岩过程中的保存。元古宙中期(1.8~0.8 Ga)和显生宙BIF缺失主要与海洋氧化还原状态和化学组成变化有关。早前寒武纪和新元古代BIF的形成与元古宙中期和显生宙BIF大规模缺失与重大地质事件密切相关,这些重大地质事件也相互作用,共同制约着大气海洋环境演化、地球生物学和地球动力学过程。

由于BIF为化学沉积岩,许多BIF沉积时代很难精确厘定,限制了对BIF成因的深入认识。BIF具有典型的韵律性条带,条带/条纹形成机理至今仍是未解之谜。BIF的形成与重大事件具有耦合性,但是重大地质事件(例如地球氧化事件、大规模海底岩浆-热液活动等)如何制约大规模BIF的形成仍需进一步研究。大量研究认为,BIF可能为生物成因,由于BIF形成时代古老,微生物在沉积、成岩及其后期地质演化过程中很难保存,导致获得直接的生物信息有限。随着大数据、精细成矿年代学、模拟实验、非传统稳定同位素(Fe、Cr、U、Mo和Cu等)新技术方法的进步和现代洋底热液系统的深入认识,将会为深入理解BIF成因这一热点和难点问题,及其与岩石

圈、大气圈、水圈和生物圈之间的复杂联系,提供重要的思考途径和研究线索。

致谢 吴昌志教授和另一位匿名审稿人详细审阅了全文并提出了宝贵的建设性修改意见,使论文质量得以显著提高,在此表示衷心感谢。

References

- Alexander B W, Bau M and Andersson P. 2009. Neodymium isotopes in Archean seawater and implications for the marine Nd cycle in Earth's early oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4): 144-155.
- André L, Cardinal D and Alleman L Y. 2006. Silicon isotope in ~3.8 Ga West Greenland rock as clues to the Eoarchean supracrustal Si cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1-2): 162-173.
- Ayres D E. 1972. Genesis of iron-bearing minerals in banded iron formation mesobands in the dales gorge member, Hamersley Group, western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 67: 1214-1233.
- Barley M E, Pickard A L and Sylvester P J. 1997. Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2.45 billion years ago[J]. *Nature*, 385: 55-58.
- Barrett T J, Fralick P W and Jarvis I. 1988. Rare-earth-element geochemistry of some Archean iron formations north of Lake Superior, Ontario[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 25: 570-580.
- Basile-Doelsch I, Meunier J D and Parron C. 2005. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle[J]. *Nature*, 433: 399-402.
- Basta F F, Maurice A E, Fontboté L and Favarger P Y. 2011. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi-Karim and Um Anab, eastern Desert, Egypt: implications for the origin of Neoproterozoic BIF[J]. *Precambrian Research*, 187(3): 277-292.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 93: 219-230.
- Bau M. 1993. Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations[J]. *European Journal of Mineralogy*, 5, 257-267.
- Bau M and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formation, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 79: 37-55.
- Bau M, Höhndorf A, Dulski P and Beukes N J. 1997. Sources of rare-earth elements and iron in Paleoproterozoic iron-formations from the Transvaal Supergroup, South Africa: Evidence from neodymium isotopes[J]. *The Journal of Geology*, 105: 121-129.
- Bau M and Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 155(1/2): 77-90.
- Beard B L, Johnson C M, Von Damm K L and Poulson R L. 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans[J]. *Geology*, 31(7): 629-632.
- Bekker A, Holland H D, Wang P L, Rumble D, Stein H J, Hannah J L, Coetzee L L and Beukes N J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen[J]. *Nature*, 427: 117-120.
- Bekker A and Kaufman A J. 2007. Oxidative forcing of global climate change: A biogeochemical record across the oldest Paleoproterozoic ice age in North America[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 258: 486-499.
- Bekker A, Slack J F, Planavsky A, Krapež B, Hofmann A, Konhauser K O and Rouxel O J. 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes[J]. *Econ. Geol.*, 105: 467-508.
- Bekker A, Planavsky N, Krapež B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J and Konhauser K O. 2014. Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry[A]. In: Holland H D and Turekian K K, eds. *Treatise of geochemistry*[M]. Second Edition. v. 9. Elsevier. 561-628.
- Berner R A. 1999. Atmospheric oxygen over Phanerozoic time[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 10955-10957.
- Beukes N J, Klein C, Kaufman A J and Hayes J M. 1990. Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope variations in an Early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 85: 663-690.
- Bjerrum C J and Canfield D E. 2002. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides[J]. *Nature*, 417: 159-162.
- Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, Fedo C M and Whitehouse M J. 2004. Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 43-60.
- Bonatti E. 1975. Metallogenesis at oceanic spreading centers[J]. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 3: 401-433.
- Busigny V, Planavsky N J, Goldbaum E, Lechte M A, Feng L J and Lyons T M. 2018. Origin of the Neoproterozoic Fulu iron formation, South China: Insights from iron isotopes and rare earth element patterns[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242: 123-142.
- Byrne R and Sholkovitz E. 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides[A]. In: Gschneider Jr K A and Eyring L, eds. *Handbook on the physics and chemistry of the Rare Earths*[M]. Amsterdam: Elsevier.
- Cairns-Smith A G. 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations[J]. *Nature*, 276: 807-808.
- Canfield D E, Zhang S, Wang H, Wang X, Zhao W, Su J, Bjerrum C J, Haxen E R and Hammarlund E. 2018a. A Mesoproterozoic iron formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(17): 3895-3904.
- Canfield D E, Zhang S, Frank A B, Wang X, Wang H, Su J, Ye Y and

- Frei R. 2018b. Highly fractionated chromium isotopes in Mesoproterozoic-aged shales and atmospheric oxygen[J]. *Nature Communications*, 9: 2871.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry[J]. *Nature*, 396: 450-453.
- Chen G Y, Sun D S, Sun C M, Li M H, Wang X F and Wang Z F. 1984. Genesis of Gongchangling iron deposit[M]. *Minerals and Rocks*, 4: 1-266 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Y Q. 1957. Problems on the high-grade ore in the Presinian (Precambrian) banded iron ore deposits of the Anshan type of Liaoning and Shandong Provinces[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33: 153-180(in Chinese with English abstract).
- Chi Fru E, Rodriguez N P, Partin C A, Lalonde S V, Andersson P, Weiss D J and Konhauser K O. 2016. Cu isotopes in marine black shales record the Great Oxidation Event[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113 (18): 4941-4946.
- Chi Fru E, Kilias S, Ivarsson M, Rattray J E, Gkika K, McDonald I, He Q and Broman C. 2018. Sedimentary mechanisms of a modern banded iron formation on Milos Island, Greece[J]. *Solid Earth*, 9: 573-598.
- Clarkson M O, Wood R A, Poulton S W, Richoz S, Newton R J, Kassemann S A., Bowyer F and Krystyn L. 2016. Dynamic anoxic ferruginous conditions during the end-Permian mass extinction and recovery[J]. *Nature Communications*, 7: 12236.
- Cloud P E. 1973. Paleocological significance of the banded iron formation[J]. *Econ. Geol.*, 68: 1135-1143.
- Clout J M F. 2006. Iron formation-hosted iron ores in the Hamersley Province of western Australia[J]. *Applied Earth Science*, 115(4): 115-125.
- Comin-Chiaromonti P, Girardi V A V, De Min A, Boggiani P C and Correia C T. 2011. Iron-rich formations at the Cerro Manomó region, southeastern Bolivia: Remnant of a BIF[J]? *Episodes*, 34(3): 177-185.
- Conway T M, John S G and Lacañ F. 2016. Intercomparison of dissolved iron isotope profiles from reoccupation of three GEOTRACES stations in the Atlantic Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 183: 50-61.
- Cox G M, Halverson G P, Minarik W G, Le Heron D P, Macdonald F A, Bellefroid E J and Strauss J V. 2013. Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance[J]. *Chemical Geology*, 362: 232-249.
- Cox G M, Halverson G P, Poirier A, Heron D L, Strauss J V and Stevenson R. 2016. A model for Cryogenian iron formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 433: 280-292.
- Dai Y P, Zhu Y D, Zhang L C, Wang C L, Chen C and Xiu D. 2016. An overview of studies on Precambrian Banded iron Formations (BIFs) in China and Abroad[J]. *Geological Review*, 62(3): 735-757(in Chinese with English abstract).
- Danielson A, Möller P and Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust[J]. *Chemical Geology*, 97: 89-100.
- Dauphas N, van Zuilen M, Wadhwa M, Davis A M, Marty B and Janney P E. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland[J]. *Science*, 306: 2077-2080.
- Dauphas N, Cates N, Mojzsis S J and Busigny V. 2007. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the >3750 Ma Nuvvuagittuq supracrustal belt, Canada[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 357-376.
- De La Rocha C L, Brzezinski M A and DeNiro M J. 2000. A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2467-2477.
- Delstanche S, Opfergelt S, Cardinal D, Elsass F, André L and Delvaux B. 2009. Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 923-934.
- Derry L A and Jacobsen S B. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater-evidence from REEs in banded iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2965-2977.
- Ding T. 1994. Silicon isotope geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House. 102p(in Chinese).
- Dössing L N, Frei R, Stendal H and Mapeo R B M. 2009. Characterization of enriched lithospheric mantle components in ~2.7Ga banded iron formations: An example from the Tati greenstone belt, northeastern Botswana[J]. *Precambrian Research*, 172(3-4): 334-356.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P and Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627-643.
- Dymek R F and Klein C. 1988. Chemistry, petrology and origin of banded iron formation lithologies from 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland[J]. *Precambrian Research*, 39: 247-302.
- Ehrenreich A and Widdel F. 1994. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new type of phototrophic metabolism[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 60: 4517-4526.
- Elderfield H and Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater[J]. *Nature*, 296: 214-219.
- El-Rahman Y A, Gutzmer J, Li X, Seifert T, Li C, Ling X and Li J. 2020. Not all Neoproterozoic iron formations are glaciogenic: Sturtian-aged non-Rapitan exhalative iron formations from the Arabian-Nubian Shield[J]. *Mineralium Deposita*, 55(3): 1-20.
- Evans M J and Derry L A. 2002. Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters[J]. *Geology*, 30: 1019-1022.
- Farquhar J, Savarino J, Airieau S and Thieme M H. 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the Early atmosphere[J]. *Journal of Geophysical Research Planets*, 106(E12).
- Farquhar J, Zerkle A L and Bekker A. 2011. Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis[J]. *Photosynthesis Research*, 107: 11-36.
- Fischer W W, Schroeder S, Lacassie J P, Beukes N J, Goldberg T,

- Strauss H, Horstmann U E, Schrag D P and Knoll A H. 2009. Isotopic constraints on the Late Archean carbon cycle from the Transvaal Supergroup along the western margin of the Kaapvaal Craton, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 169: 15-27.
- Flick H, Nerbor H D and Heidelberg R B. 1990. Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences—a case study on the Schalstein section at Gänsberg (Weilburg) [J]. *Geologische Rundschau*, 79/2: 401-415.
- Frei R, Bridgwater D, Rosing M and Stecher O. 1999. Controversial Pb-Pb and Sm-Nd isotope results in the early Archean Isua (West Greenland) oxide iron formation: Preservation of primary signatures versus secondary disturbances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3/4): 473-488.
- Frei R and Polat A. 2007. Source heterogeneity for the major components of ~3.7 Ga Banded Iron Formations (Isua Greenstone Belt, Western Greenland): Tracing the nature of interacting water masses in BIF formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 253(1-2): 266-281.
- Frei R, Dahl P S, Duke E F, Frei K M, Hansen T R, Frandsson M M and Jensen L A. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen[J]. *Precambrian Research*, 162(3): 441-474.
- Frei R, Gaucher C, Poulton S W and Canfield D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes[J]. *Nature*, 461 (7261): 250-253.
- Freitas B T, Warren L V, Boggiani P C, Almeida R P D and Piacentini T. 2011. Tectono-sedimentary evolution of the Neoproterozoic BIF-bearing Jacadigo Group, SW-Brazil[J]. *Sedimentary Geology*, 238(1-2): 48-70.
- Gao B F, Wu C Z, Li W Q, Yang T, Ye H, Lei R X and Liu Q. 2018. Oxidation and deposition of iron-rich saline water below glacier cap: Genesis of Neoproterozoic Qurqasay iron deposit on northern margin of Tarim craton[J]. *Mineral Deposits*, 37(1): 1-26(in Chinese with English abstract).
- Gao B F, Wu C Z, Yang T, M. Santosh, Dong L H, Zhao T Y, Ye H, Lei R X and Li W. 2019. The Neoproterozoic “Blood falls” in Tarim Craton and their possible connection with Snowball Earth[J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 124(1): 229-244.
- Garcia T I, Gorton M P, Li H, Wortmann U G and Spooner E T. 2016. The geochemistry of the 2.75 Ga-old Helen Iron Formation, Wawa, Ontario—insights into iron formation deposition from carbon isotopes and rare earth elements[J]. *Precambrian Research*, 275: 357-368.
- Georg R B, Reynolds B C, Frank M and Halliday A N. 2006. Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 249: 290-306.
- German C R, Hergt J, Palmer M R and Edmond J M. 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21° N East Pacific Rise[J]. *Chemical Geology*, 155: 65-75.
- German C R and Von Damm K L. 2003. Hydrothermal processes[A]. In: Holland H D and Turekian K K, eds. *Treatise of Geochemistry* [M]. v. 6. Elsevier. 181-222.
- Glikson A and Vickers J. 2007. Asteroid mega-impacts and Precambrian banded iron formations: 2.63 Ga and 2.56 Ga impact ejecta/fallout at the base of BIF/argillite units, hamersley basin, pilbara craton, western Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1-2): 214-226.
- Gross G A. 1980. A classification of iron formations based on depositional environments[J]. *Canadian Mineralogist*, 18(1): 215-222.
- Gross G A. 1983. Tectonic systems and the deposition of iron-formation[J]. *Precambrian Research*, 20: 171-187.
- Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, Berg P and Canfield D E. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean[J]. *Science*, 298: 2372-2374.
- Halevy I, Alesker M, Schuster E M, Popovitz-Biro R and Feldman Y. 2017. A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations[J]. *Nature Geoscience*, 10: 135-139.
- Halverson G P, Poitrasson F, Hoffman P F, Nédélec A, Montel J M and Kirby J. 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic Syn-glacial Rapitan iron formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 309: 300-312.
- Hamade T, Konhauser K O, Raiswell R, Goldsmith S and Morris R C. 2003. Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations[J]. *Geology*, 31: 35-38.
- Han T M and Runnegar B. 1992. Megascopic eukaryotic algae from the 2.1 – billion-year-old Negaunee Iron-Formation, Michigan[J]. *Science*, 257: 232-235.
- Hannah J L, Bekker A, Stein H J, Markey R J and Holland H D. 2004. Primitive Os and 2316 Ma age for marine shale: Implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 225: 43-52.
- Hannington M D, Cornell D J R and Petersen S. 2005. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems[J]. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 111-141.
- Harder E C. 1919. Iron-depositing bacteria and their geological relations[M]. U.S. Geological Survey Professional Paper 113. 89p.
- Haugaard R, Frei R, Stendal H and Konhauser K. 2013. Petrology and geochemistry of the ~2.9 Ga Itilliarsuk banded iron formation and associated supracrustal rocks, West Greenland: Source characteristics and depositional environment[J]. *Precambrian Research*, 229: 150-176.
- Heck P R, Huberty J M, Kita N T, Ushikubo T, Kozdon R and Valley J W. 2011. SIMS analyses of silicon and oxygen isotope ratios for quartz from Archean and Paleoproterozoic banded iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 5879-5891.
- Heimann A, Johnson C M, Beard B L, Valley J W, Roden E E, Spicuzza M J and Beukes N J. 2010. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 294: 8-18.

- Hoashi M, Bevacqua D C, Otake T, Watanabe Y, Hickman A H, Utsunomiya S and Ohmoto H. 2009. Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago[J]. *Nature Geoscience*, 2: 301-306.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P and Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball earth[J]. *Science*, 281: 1342-1346.
- Holland H D. 1973. The Oceans: a possible source for iron in iron-formation[J]. *Econ. Geol.*, 68: 1169-1172.
- Holland H D. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3811-3826.
- Holland H. 1984. The chemical evolution of the atmosphere and oceans[M]. New York: Princeton University Press. 582.
- Hou K, Li Y, Gao J, Liu F and Qin Y. 2014. Geochemistry and Si-O-Fe isotope constraints on the origin of banded iron formations of the Yuanjiaocun Formation, Lüliang Group, Shanxi, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 288-298.
- Hou K, Ma X, Li Y, Liu F and Han D. 2017. Chronology, geochemical, Si and Fe isotopic constraints on the origin of Huoqiu banded iron formation (BIF), southeastern margin of the North China Craton[J]. *Precambrian Research*, 298: 351-364.
- Hou K, Ma X, Li Y, Liu F and Han D. 2019. Genesis of Huoqiu banded iron formation (BIF), southeastern North China Craton, constraints from geochemical and Hf-O-S isotopic characteristics[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 197: 60-69.
- Huston D L and Logan G A. 2004. Barite, BIFs and bugs: Evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 220: 41-55.
- Ilyin A V. 2009. Neoproterozoic banded iron formations[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 44: 78-86.
- Isley A E and Abbott D H. 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation[J]. *Journal of Geophysical Research. Solid Earth*, 104 (B7): 15461-15477.
- Isley A. 1995. Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation[J]. *Journal Geology*, 103: 169-185.
- Jacobsen S B and Pimentel-Klose M R. 1988. Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations[J]. *Geophysical Research Letters*, 15(4): 393-396.
- James H L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation[J]. *Econ. Geol.*, 49: 235-249.
- James H L. 1983. Distribution of banded iron-formation in space and time[A]. In: Trendall A F and Morris R C, eds. *Iron-formation: Facts and problems*[C]. 6: 471-490. Amsterdam: Elsevier.
- Johnson C M, Beard B L, Beukes N J, Klein C and O'Leary J M. 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144: 523-547.
- Johnson C M, Beard B L, Klein C, Beukes N J and Roden E E. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (1): 151-169.
- Johnson C M, Ludois J M, Beard B L, Beukes N J and Heimann A. 2013. Iron formation carbonates: Paleooceanographic proxy or recorder of microbial diagenesis[J]? *Geology*, 41(11): 1147-1150.
- Johnson J E and Molnar P H. 2019. Widespread and persistent deposition of iron formations for two billion years[J]. *Geophysical Research Letters*, 10.1029/2019GL081970.
- Jones C, Nomosatryo S, Crowe S A, Bjerrum C J and Canfield D E. 2015. Iron oxides, divalent cations, silica, and the early earth phosphorus crisis[J]. *Geology*, 43: 135-138.
- Kamber B S and Webb G E. 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (15): 2509-2525.
- Kaufman A J, Johnston D J, Farquhar J, Masterson A, Lyons T W, Bates S, Anbar A D, Arnold G L, Garvin J and Buick R. 2007. Late Archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution[J]. *Science*, 317: 1900-1903.
- Kendall B, Reinhard C D, Lyons T D, Kaufman A J, Poulton S W and Anbar A D. 2010. Pervasive oxygenation along late Archaean ocean margins[J]. *Nature Geoscience*, 3: 646-652.
- Klein C and Beukes N J. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 84(7): 1733-1774.
- Klein C and Beukes N J. 1993. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada[J]. *Econ. Geol.*, 88(3): 542-565.
- Klein C and Bricker O P. 1977. Some aspects of the sedimentary and diagenetic environment of Proterozoic banded iron-formations[J]. *Econ. Geol.*, 72: 1457-1470.
- Klein C and Ladeira E A. 2004. Geochemistry and mineralogy of Neoproterozoic banded iron-formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum District, Mato Grosso Do Sul, Brazil[J]. *Econ. Geol.*, 99 (6): 1233-1244.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin[J]. *American Mineralogist*, 90: 1473-1499.
- Knoll A and Fischer W W. 2009. An iron shuttle for deepwater silica in Late Archean and Early Paleoproterozoic iron formation[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 121: 222-235.
- Knoll A H, Javaux E J, Hewitt D and Cohen P. 2006. Eukaryotic organisms in Proterozoic oceans[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 361B: 1023-1038.
- Konhauser K O, Lalonde S V, Amskold L A and Holland H. 2007. Was there really an Archean phosphate crisis [J]? *Science*, 315: 1234.
- Konhauser K O, Planavsky N J, Hardisty D S, Robbins L J, Warchola T J, Haugaard R, Lalonde S V, Partin C A, Oonk P B H, Tsikos H, Lyons T W, Bekker A and Johnson C M. 2017. Iron formations: A global record of Neoarchaean to Palaeoproterozoic environmental history[J]. *Earth-Science Reviews*, 172: 140-177.

- Krapež B, Barley M E and Pickard A L. 2003. Hydrothermal and re-sedimented origins of the precursor sediments to banded iron formations: sedimentological evidence from the early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia[J]. *Sedimentology*, 50: 979-1011.
- Krause A J, Mills B J, Zhang S, Planavsky N J, Lenton T M and Poulton S W. 2018. Stepwise oxygenation of the Paleozoic atmosphere[J]. *Nature Communications*, 9: 4081.
- Kump L R and Seyfried W E. 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3-4): 654-662.
- Lan C, Yang A Y, Wang C and Zhao T. 2019. Geochemistry, U-Pb zircon geochronology and Sm-Nd isotopes of the Xincai banded iron formation in the southern margin of the North China Craton: Implications on Neoproterozoic seawater compositions and solute sources[J]. *Precambrian Research*, 326: 240-257.
- Lascelles D F. 2007. Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations[J]. *Ore Geology Reviews*, 32(1-2): 381-411.
- Lascelles D F. 2013. Plate tectonics caused the demise of banded iron formations[J]. *Applied Earth Science International Transactions*, 122(4): 230-241.
- Lechte M A, Wallace M W, Ashleigh V S H and Planavsky N. 2018. Cryogenian iron formations in the glaciogenic Kingston Peak Formation, California[J]. *Precambrian Research*, 310: 443-462.
- Lei R X, Wu C Z, Feng Y G, Xia M Z and Jian J G. 2018. Formation age and geodynamic setting of the Neoproterozoic Shalong iron formation in the Central Tianshan, NW China: Constraints from zircon U-Pb dating, geochemistry, and Hf-Nd isotopes of the host rocks[J]. *Geological Journal*, 53(2): 345-361.
- Lenton T M, Dahl T W, Daines S J, Mills B J, Ozaki K, Saltzman M R and Porada P. 2016. Earliest land plants created modern levels of atmospheric oxygen[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(35): 9704-9709.
- Li B L, Huo L and Li Y S. 2007. Several problems involved in the study of banded iron formations (BIFs)[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(2): 205-210(in Chinese with English abstract).
- Li F, Lang X, Ma H, Cui Y, Pei H and Shen B. 2020. Heterogeneous seawater phosphorus concentrations during the Sturtian glaciation: Evidence from P/Fe ratios of Fulu Formation ironstone in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 537: 109409.
- Li H M, Chen Y C, Li L X and Wang D H. 2012. Metallogeny of the iron deposit China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-246(in Chinese).
- Li H M, Zhang Z J, Li L L, Zhang Z C, Chen J and Yao T. 2014. Types and general characteristics of the BIF-related iron deposits in China[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 264-287.
- Li L X, Li H M, Xu Y X, Chen J, Yao T, Zhang L F, Yang X Q and Liu M J. 2015. Zircon growth and ages of migmatites in the Algoma-type BIF-hosted iron deposits in Qianxi Group from eastern Hebei Province, China: Timing of BIF deposition and anatexis[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 1017-1034.
- Li W, Huberty J M, Beard B L, Kita N T, Valley J W and Johnson C M. 2013. Contrasting behavior of oxygen and iron isotopes in banded iron formations revealed by in situ, isotopic analysis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 384: 132-143.
- Li W, Beard L and Johnson C M. 2015. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(27): 8193-8198.
- Li Y H, Hou K J, Wan D F, Zhang Z J and Le G L. 2010. Formation mechanism of Precambrian banded iron formation and atmosphere and ocean during early stage of the Earth[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(9): 1359-1373(in Chinese with English abstract).
- Li Y H, Hou K J, Wan D F and Zhang Z J. 2012. A compare geochemistry study for Algoma- and Superior-type banded iron formations[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(11): 3513-3519(in Chinese with English abstract).
- Li Y H, Hou K J, Wan D F, Zhang Z J and Yue G L. 2014. Precambrian banded iron formations in the North China Craton: Silicon and oxygen isotopes and genetic implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 299-307.
- Li Y L, Konhauser K O and Zhai M. 2017. The formation of magnetite in the early Archean oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 466: 103-114.
- Li Z H, Zhu X K and Tang S H. 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).
- Li Z Q, Zhang L C, Xue C J, Zhu M T, Robbins L J, Slack J F, Planavsky N J and Konhauser K O. 2018. Earth's youngest banded iron formation implies ferruginous conditions in the early Cambrian ocean[J]. *Scientific Reports*, 8(1): 9970.
- Little S H, Vance D, Walker-Brown C and Landing W M. 2014. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 673-693.
- Little S H, Vance D, McManus J, Severmann S and Lyons T W. 2017. Copper isotope signatures in modern marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 253-273.
- Liu L, Zhang L C and Dai Y P. 2014. Research progress on the genesis of BIF[J]. *Chinese Journal of Geology*, 29(3): 1018-1033(in Chinese with English abstract).
- Lovley D R, Stolz J F, Nord G L and Phillips E J P. 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism[J]. *Nature*, 330: 252-254.
- Lyons T W and Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 5698-5722.
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen

- in earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506(7488): 307-315.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C. F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnston D T and Schrag D P. 2010. Calibrating the Cryogenian[J]. *Science*, 327: 1241-1243.
- Maliva R G, Knoll A H and Simonson B M. 2005. Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 117: 835-845.
- Mao J W, Zhang Z C, Yang J M, Zuo G C, Zhang Z H, Ye D J, Wang Z L, Ren F S, Zhang Y J, Peng C, Liu Y Z and Jiang M. 2003. The metallogenic series and prospecting assessment of copper, gold, iron and tungsten polymetallic ore deposits in the west sector of the Northern Qilian Mountains[M]. Beijing: Geological Publishing House. 157-242(in Chinese).
- McLennan S B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. In: Lipin B R and McKay G A, eds. *Geochemistry and mineralogy of the rare Earth elements*[M]. Mineralogical Society of America, 169-200.
- Michard A, Michard G, Stuben D, Stoffers P, Cheminée J L and Binard N. 1993. Submarine thermal springs associated with young volcanoes: The Teahitia vents, Society islands Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4977-4986.
- Miller R G and O'Nions R K. 1985. Source of Precambrian chemical and clastic sediments[J]. *Nature*, 314(28): 325-330.
- Mloszewska A, Pecoits E, Cates N, Mojzsis S J, O'Neil J, Robbins L J and Konhauser K O. 2012. The composition of Earth's oldest iron formations: The Nuvvuagittuq Supracrustal Belt (Québec, Canada)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 317-318: 331-342.
- Mortlock R A, Froelich P N, Feely R A, Massoth G J, Butterfield D A and Lupton J E. 1993. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 119: 365-378.
- Mozley P S and Wersin P. 1992. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment[J]. *Geology*, 20: 817-820.
- Nutman A P, McGregor V R, Shiraishi K, Friend C, Bennett V and Kinny P D. 2002. 3850 Ma BIF and mafic inclusions in the early Archaean Itsaq Gneiss Complex around Akilia, southern West Greenland? The difficulties of precise dating of zircon-free protoliths in migmatites[J]. *Precambrian Research*, 117: 185-224.
- Och L M and Shields-Zhou G A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling[J]. *Earth-Science Reviews*, 110: 26-57.
- Ohmoto H. 2003. Nonredox transformations of magnetite-hematite in hydrothermal systems[J]. *Econ. Geol.*, 98: 157-161.
- Ohmoto H, Watanabe Y and Kumazawa K. 2004. Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before ~ 1.8 billion years ago[J]. *Nature*, 429: 395-399.
- O'Neil J, Carlson R W, Francis D and Stevens R K. 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust[J]. *Science*, 321:1828-1831.
- Pavlov A A and Kasting J F. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere[J]. *Astrobiology*, 2: 27-41.
- Pecoits E, Gingras M K, Barley M E, Kappler A, Posth N R and Konhauser K O. 2009. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry[J]. *Precambrian Research*, 172(1-2): 163-187.
- Peng Z D, Wang C L, Zhao G, Zhu M T, Zhang L C, Tong X X and Nan J B. 2017. Research progress of Precambrian VMS-BIF paragenetic assemblage[J]. *Mineral Deposits*, 36(4): 905-920(in Chinese with English abstract).
- Planavsky N, Bekker A, Rouxel O J, Kamber B, Hofmann A, Knudsen A and Lyons T W. 2010a. Rare Earth Element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (22): 6387-6405.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, Lalonde S V, Konhauser K O, Reinhard C T and Lyons T W. 2010b. The evolution of the marine phosphate reservoir[J]. *Nature*, 467: 1088-1090.
- Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, Li C, Reinhard C T, Kelly A E, Chu X L, Bekker A, Love G D and Lyons T W. 2011. Widespread iron-rich conditions in the Mid-Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 477: 448-495.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, Hoffmann A, Little C T and Lyons T W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80: 158-169.
- Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird R H, Johnson T, Fischer W W and Lyons T W. 2014. Low Mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals[J]. *Science*, 346: 635-638.
- Planavsky N J, Slack J F, Cannon W F, O'Connell B, Isson T T, Arael D, Jackson J C, Hardisty D S, Lyons T W and Bekker A. 2018. Evidence for episodic oxygenation in a weakly redox-buffered deep mid-proterozoic ocean[J]. *Chemical Geology*, 483: 581-594.
- Pokrovsky O S, Pokrovski G S, Schott J and Galy A. 2006. Experimental study of germanium adsorption on goethite and germanium coprecipitation with iron hydroxide: X-ray absorption fine structure and macroscopic characterization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3325-3341.
- Posth N R, Canfield D E and Kappler A. 2014. Biogenic Fe(III) minerals: From formation to diagenesis and preservation in the rock record[J]. *Earth-Science Reviews*, 135: 103-121.
- Poulton S W and Raiswell R. 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition[J]. *American Journal Science*, 302: 774-805.
- Poulton S W and Canfield D E. 2011. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history[J]. *Elements*, 7: 107-112.
- Poulton S W, Henkel S, März M, Urquhart H, Flögel S, Kasten S, Damsté J S S and Wagner T. 2015. A continental-weathering con-

- trol on orbitally driven redox-nutrient cycling during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2[J]. *Geology*, 43(11): 963-966.
- Poulton S W. 2017. Biogeochemistry: Early phosphorus redigested[J]. *Nature Geoscience*, 10(2): 75-76.
- Presley B J and Kaplan I R. 1968. Changes in dissolved sulphate, calcium and carbonate from interstitial water of near shore sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 1037-1048.
- Quade H. 1976. Genetic problems and environmental features of volcano-sedimentary iron-ore deposits of the Lahn-Dill type-Au, U, Fe, Mn, Hg, Sb, W, and P deposits-chapter 6: Au U Fe Mn Hg Sb W and P deposits[A]. In: Wolf K H, ed. *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits[M]*. 7: 255-294.
- Raiswell R and Canfield D E. 2012. The iron biogeochemical cycle past and present[C]. *Geochemical Perspectives*, 1(1): 1-2.
- Ramanaidou E R and Wells M A. 2014. 13.13-sedimentary hosted iron ores[M]. *Treatise on Geochemistry*: 313-355.
- Rasmussen B, Fletcher I R, Bekker A, Muhling J R, Gregory C J and Thorne A M. 2012. Deposition of 1.88-billion-year-old iron formations as a consequence of rapid crustal growth[J]. *Nature*, 484: 498-501.
- Rasmussen B, Krapež B and Meier D B. 2014. Replacement origin for hematite in 2.5 Ga banded iron formation: Evidence for postdepositional oxidation of iron-bearing minerals[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 126: 438-446.
- Rasmussen B, Krapež B, Muhling J R and Suvorova A. 2015. Precipitation of iron silicate nanoparticles in Early Precambrian oceans marks Earth's first iron age[J]. *Geology*, 43: 303-306.
- Reinhard C T, Planavsky N J, Robbins L J, Partin C A, Gill B C, Lalonde S V, Bekker A, Konhauser K O and Lyons T W. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110: 5357-5362.
- Reinhard C T, Planavsky N J, Gill B C, Ozaki K, Robbins L J, Lyons T W, Fischer W W, Wang C, Cole D B and Konhauser K O. 2017. Evolution of the global phosphorus cycle[J]. *Nature*, 541: 386-389.
- Richards S M. 1966. The banded iron formations at Broken Hill, Australia, and their relationship to the lead-zinc orebodies[J]. *Econ. Geol.*, 61(1): 72-96.
- Rouxel O J, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state[J]. *Science*, 307 (5712): 1088-1091.
- Rouxel O, Galy A and Elderfield H. 2006. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3387-3400.
- Rouxel O, Toner B, Germain Y and Glazer B. 2018. Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 449-482.
- Rye R and Holland H D. 1998. Paleosols and the evolution of the atmosphere: A critical review[J]. *American Journal of Science*, 298: 621-672.
- Saito M A, Noble A E, Tagliabue A, Goepfert T J, Lamborg C H and Jenkins W J. 2013. Slow-reading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source[J]. *Nature Geoscience*, 6(9): 775-779.
- Shang M, Tang D, Shi X, Zhou L, Zhou X, Song H and Jiang G. 2019. A pulse of oxygen increase in the Early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57~1.56 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115797.
- Sharma M, Polizzotto M and Anbar A D. 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 194: 39-51.
- Shen Q H. 1998. Geological characteristics and settings of the Pre-Cambrian banded magnetite quartzite in North China platform[A]. In: Cheng Y Q, ed. *Collected papers on Pre-Cambrian geology study of North China Platform[M]*. Beijing: Geological Publishing House. 1-30(in Chinese).
- Shen Y, Knoll A H and Walter M R. 2003. Evidence for low sulphate and anoxia in a Mid-Proterozoic marine basin[J]. *Nature*, 423 (6940): 632-635.
- Smith A J, Beukes N J, Gutzmer J, Czaja A D, Johnson C M, Nhleko N. 2017. Oncoidal granular iron formation in the Mesoarchean Pongola Supergroup, southern Africa: Textural and geochemical evidence for biological activity during iron deposition[J]. *Geobiology*, 15(6): 731-749.
- Siebert C, Kramers J D, Meisel T, Morel P and Nägler T F. 2005. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and Early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions on the early Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1787-1812.
- Siever R. 1992. The silica cycle in the Precambrian[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3265-3272.
- Slack J F, Grenne T and Bekker A. 2009. Seafloor-hydrothermal Si-Fe-Mn exhalites in the Pecos greenstone belt, New Mexico, and the redox state of ca. 1720 Ma deep seawater[J]. *Geosphere*, 5: 302-314.
- Slack J F, Grenne T, Bekker A, Rouxel O J and Lindberg P A. 2007. Suboxic deep seawater in the Late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 255(1-2): 243-256.
- Smith A J B, Beukes N J and Gutzmer J. 2013. The composition and depositional environments of Mesoarchean iron formations of the West Rand Group of the Witwatersrand Supergroup, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 108: 111-134.
- Song H, Jiang G, Poulton S W, Wignall P B and Wang C. 2017. The onset of widespread marine red beds and the evolution of ferruginous oceans[J]. *Nature Communications*, 8(1): 399.
- Sperling E A, Wolock C J, Morgan A S, Gill B C, Kunzmann M, Halverson G P, Macdonald F A, Knoll A H and Johnston D T. 2015. Statistical analysis of iron geochemical data suggests limited Late Proterozoic oxygenation[J]. *Nature*, 523: 451-454.
- Steinboefel G, von Blanckenburg F, Horn I, Konhauser K O, Beukes N

- J and Gutzmer J. 2010. Deciphering formation processes of banded iron formations from the Transvaal and the Hamersley successions by combined Si and Fe isotope analysis using UV femtosecond laser ablation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 2677-2696.
- Stern R J, Mukherjee S K, Miller N R, Ali K and Johnson P R. 2013. ~750 Ma banded iron formation from the Arabian-Nubian shield: implications for understanding Neoproterozoic tectonics, volcanism, and climate change[J]. *Precambrian Research*, 239: 79-94.
- Sugitani K. 1992. Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: Evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica[J]. *Precambrian Research*, 57: 21-47.
- Sumner D Y. 1997. Carbonate precipitation and oxygen stratification in late Archean seawater as deduced from facies and stratigraphy of the Gamohaan and Frisco formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *American Journal of Science*, 297(5): 455-487.
- Sun J, Zhu X K and Li Z H. 2018. Confirmation and global significance of a large-scale Early Neoproterozoic banded iron formation on Hainan Island, China[J]. *Precambrian Research*, 307: 82-92.
- Swart P K. 1991. The oxygen and hydrogen isotopic composition of the Black Sea[J]. *Deep-Sea Research*, 38 (2): S761-S772.
- Thibon F, Blichert-Toft J, Albarede F, Foden J and Tsikos H. 2019a. A critical evaluation of copper isotopes in Precambrian Iron Formations as a paleoceanographic proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 264: 130-140.
- Thibon T, Blichert-Toft J, Tsikos H, Foden J, Albalat E and Albarede F. 2019b. Dynamics of oceanic iron prior to the Great Oxygenation Event[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 506: 360-370.
- Tong X X, Wang C L, Peng Z D, Nan J B, Huang H and Zhang L C. 2018. Primary mineral information and depositional models of relevant mineral facies of the Early Precambrian BIF-A preliminary review[J]. *Advances in Earth Science*, 33(2): 152-165(in Chinese with English abstract).
- Trendall A F and Blockley J G. 1970. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia with special reference to the crocidolite[J]. *Geological Survey Western Australia Bulletin*, 119: 366.
- Trendall A F. 2002. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record[A]. In: Altermann W and Corcoran P L, eds. *Precambrian sedimentary environments: A modern approach to depositional systems*, 33[M]. International Association of Sedimentologists Special Publication. 33-66.
- Viehmann S, Hoffmann J E, Münker C and Bau M. 2014. Decoupled Hf-Nd isotopes in Neoproterozoic seawater reveal weathering of emerged continents[J]. *Geology*, 42(2): 115-118.
- Viehmann S, Bau M, Bühn B, Dantas E L, Andrade F R D and Walde D H G. 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil[J]. *Precambrian Research*, 282: 74-96.
- Wallace M W, Hood A V, Shuster A, Greig A, Planavsky N J and Reed C P. 2017. Oxygenation history of the Neoproterozoic to Early Phanerozoic and the rise of land plants[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 466: 12-19.
- Wan Y S. 1993. The formation and evolution of the ferrous rock series of Gongchangling, Liaoning Province[M]. Beijing: Science and Technology Press. 1-99(in Chinese).
- Wan Y S, Dong C Y, Xie H Q, Wang S J, Song M C, Xu Z Y, Wang S Y, Zhou H Y, Ma M Z and Liu D Y. 2012. Formation ages of Early Precambrian BIFs in the North China craton: SHRIMP zircon U-Pb dating[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86: 1447-1478(in Chinese with English abstract).
- Wan Y S, Dong C Y, Xie H Q, Wang S J, Song M C, Xu Z Y, Wang S Y, Zhou H Y, Ma M Z and Liu D Y. 2018. Formation age of Early Precambrian BIFs in the North China Craton: SHRIMP zircon U-Pb dating[J]. *Acta Geologica Sinica*, 9: 1447-1478(in Chinese with English abstract).
- Wang C L, Zhang L C, Liu L and Dai Y P. 2012. Research progress and some problems deserving further discussion of Precambrian iron formations[J]. *Mineral Deposits*, 31(6): 1311-1325(in Chinese with English abstract).
- Wang C L, Konhauser K O and Zhang L C. 2015b. Depositional environment of the Paleoproterozoic Yuanjiaocun banded iron formation in Shanxi Province, China[J]. *Econ. Geol.*, 110: 1515-1539.
- Wang C L, Zhang L C, Dai Y P and Lan C Y. 2015a. Geochronological and geochemical constraints on the origin of clastic meta-sedimentary rocks associated with the Yuanjiaocun BIF from the Lüliang Complex, North China[J]. *Lithos*, 212-215: 231-246.
- Wang C L, Konhauser K O, Zhang L C, Zhai M G and Li W J. 2016. Decoupled sources of the 2.3-2.2 Ga Yuanjiaocun banded iron formation: Implications for the Nd cycle in Earth's early oceans[J]. *Precambrian Research*, 280: 1-13.
- Wang C, Zhang L, Dai Y and Li W. 2014. Source characteristics of the 2.5 Ga Wangjiazhuang banded iron formation from the Wutai greenstone belt in the North China Craton: Evidence from neodymium isotopes[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 288-300.
- Wang C, Wu H, Li W, Peng Z, Zhang L and Zhai M. 2017. Changes of Ge/Si, REE+Y and Sm-Nd isotopes in alternating Fe- and Si-rich mesobands reveal source heterogeneity of the ~2.54 Ga Sijiaying banded iron formation in eastern Hebei, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 363-376.
- Wang Y, Xu H, Merino E and Konishi H. 2009. Generation of banded iron formations by internal dynamics and leaching of oceanic crust[J]. *Nature Geoscience*, 2: 781-784.
- Welch S A, Beard B L, Johnson C M and Braterman P S. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4231-4250.
- Wheat C G, Feely R A and Mottl M J. 1996. Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: an update of the phosphorus budget in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19):

- 3593-3608.
- Winter B L and Knauth L P. 1992. Stable isotope geochemistry of cherts and carbonates from the 2.0 Ga Gunflint iron formation: Implications for the depositional setting, and the effects of diagenesis and metamorphism[J]. *Precambrian Research*, 59: 283-313.
- Xu D R, Wang Z L, Cai J X, Wu C, Bakun-Czubarow N, Wang L, Chen H, Baker M J and Kusiak M A. 2013. Geological characteristics and metallogenesis of the Shilu Fe-ore deposit in Hainan Province, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 318-342.
- Xu D R, Wang Z L, Chen H Y, Hollings P, Jansen N H, Zhang Z C and Wu C J. 2014. Petrography and geochemistry of the Shilu Fe-Co-Cu ore district, South China: Implications for the origin of a Neoproterozoic BIF system[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 322-350.
- Yang X Q, Li, H M, Li L X, Yao T, Chen J and Liu M J. 2014. Geochemical characteristics of banded iron formations in Liaoning-Eastern Hebei area: I. Characteristics of major elements[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1218-1238(in Chinese with English abstract).
- Yang X Q, Zhang Z H, Duan S G and Zhao X M. 2015. Petrological and geochemical features of the Jingtieshan banded iron formation (BIF): A unique type of BIF from the Northern Qilian Orogenic Belt, NW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 1218-1234.
- Yang X Q, Zhang Z H, Guo S F, Chen J and Wang D C. 2016. Geochronological and geochemical studies of the metasedimentary rocks and diabase from the Jingtieshan deposit, north Qilian, NW China: Constraints on the associated banded iron formations[J]. *Ore Geology Reviews*, 73: 42-58.
- Yang X Q, Zhang Z H, Santosh M, Duan S G and Liang T. 2018. Anoxic to suboxic Mesoproterozoic ocean: Evidence from iron isotope and geochemistry of siderite in the Banded Iron Formations from North Qilian, NW China[J]. *Precambrian Research*, 307: 115-124.
- Yang X Q, Mao J W, Jiang Z S, Santosh M, Zhang Z H, Duan S G and Wang D C. 2019. The carboniferous Shikebutai iron deposit in Western Tianshan, northwestern China: Petrology, Fe-O-C-Si isotopes, and implications for iron pathways[J]. *Econ. Geol.*, 114(6): 1207-1222.
- Yang X Y, Liu L, Lee I, Wang B H, Du Z B and Wang Q C, Wang Y X and Su W D. 2014. A review on the Huoqiu banded iron formation (BIF), southeast margin of the North China Craton: Genesis of iron deposits and implications for exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 63(1): 418-443.
- Ye H, Wu C, Yang T, Santosh M, Yao X, Gao B and Li W. 2017. Updating the geologic Barcodes for South China: Discovery of Late Archean banded iron formations in the Yangtze Craton[J]. *Scientific Reports*, 7(1): 15082.
- Ye H, Wu C, Brzozowski M J, Yang T, Zha X, Zhao S and Li W. 2020. Calibrating equilibrium Fe isotope fractionation factors between magnetite, garnet, amphibole, and biotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 271: 78-95.
- Young G M. 1976. Iron-formation and glaciogenic rocks of the Rapitan Group, Northwest Territories, Canada[J]. *Precambrian Research*, 3: 137-158.
- Zhai M G, Sills J D and Windley B F. 1990. Metamorphic minerals and metamorphism of Anshan group in Anshan-Benxi area Liaoning[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(2): 148-158(in Chinese with English abstract).
- Zhai M G. 2014. Multi-stage crustal growth and cratonization of the North China Craton[J]. *Geoscience Frontiers*, 5: 457-469.
- Zhang K, Zhu X, Wood R A, Shi Y, Gao Z and Poulton S W. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes[J]. *Nature Geoscience*, 11: 345-350.
- Zhang L C, Zhai M G, Wan Y S, Guo J H, Dai Y P, Wang C L and Liu L. 2012. Study of the Precambrian BIF-iron deposits in the North China Craton: Progresses and questions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(11): 3431-3445(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Peng Z D, Zhai M G, Tong X X, Zhu M T and Wang C L. 2020. Tectonic setting and genetic relationship between BIF and VMS- in the Qingyuan Neoproterozoic Greenstone Belt, northern North China Craton[J]. *Earth Science*, 45(1): 1-16(in Chinese with English abstract).
- Zhang X J, Zhang L C, Xiang P, Wan B and Pirajno F. 2011. Zircon U-Pb age, Hf isotopes and geochemistry of Shuichang Algoma-type banded iron-formation, North China Craton: Constraints on the ore-forming age and tectonic setting[J]. *Gondwana Research*, 20: 137-148.
- Zhang Z, Hou T, Santosh M, Li H, Li J, Zhang Z, Song X and Wang M. 2014. Spatio-temporal distribution and tectonic settings of the major iron deposits in China: An overview[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 247-263.
- Zhao Z H. 2010. Banded iron formations and related great oxidation event[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 1-12(in Chinese with English abstract).
- Zhou S T. 1994. Geology of BIF-related iron deposits in Anshan-Benxi district[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-278(in Chinese).
- Zhu X, Sun J and Li Z. 2019. Iron isotopic variations of the Cryogenian banded iron formations: A new model[J]. *Precambrian Research*, 331: 105359.

附中文参考文献

- 陈光远, 黎美华, 汪雪芳, 孙岱生, 孙传敏, 王祖福, 速玉莹, 林家湘. 1984. 弓长岭铁矿成因矿物学专辑[M]. *矿物岩石*, 2: 14-41.
- 程裕淇. 1957. 中国东北部辽宁山东等省前震旦纪鞍山式条带状铁矿中富矿的成因问题[J]. *地质学报*, 37(2): 153-189.
- 代堰镔, 朱玉娣, 张连昌, 王长乐, 陈超, 修迪. 2016. 国内外前寒武纪条带状铁建造研究现状[J]. *地质论评*, 62(3): 735-757.
- 丁梯平. 1994. 硅同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 102页.
- 高丙飞, 吴昌志, 李伟强, 杨涛, 叶辉, 雷如雄, 刘倩. 2018. 冰川底部

- 富铁溶液氧化沉淀:塔里木北缘新元古界库鲁克赛铁矿床的成因[J]. 矿床地质, 37(1): 1-26.
- 蒋少涌, 丁梯平, 万德芳, 李延河. 1993. 辽宁弓长岭太古代条带状硅铁建造(BIF)的硅同位素组成特征[J]. 中国科学(B)辑, 6: 626-631.
- 李碧乐, 霍亮, 李永胜. 2007. 条带状铁建造(BIFs)研究的几个问题[J]. 矿物学报, 27(2): 205-210.
- 李厚民, 陈毓川, 李立兴, 王登红. 2012. 中国铁矿成矿规律[M]. 北京: 地质出版社: 1-246.
- 李延河, 侯可军, 万德芳. 2010. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋[J]. 地质学报, 84(9): 1359-1373.
- 李延河, 侯可军, 万德芳, 张增杰. 2012. Algoma型和Superior型硅铁建造地球化学对比研究[J]. 岩石学报, 28(11): 3513-3519.
- 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.
- 刘利, 张连昌, 代堰镔. 2014. BIF成因研究进展[J]. 地质科学, 29(3): 1018-1033.
- 毛景文, 张招崇, 杨建民, 左国朝, 张作衡, 叶得金, 王志良, 任丰寿, 张玉君, 彭聪, 刘煜洲, 姜牧. 2003. 北祁连山西段铜金铁钨多金属矿床成矿系列和找矿评价[M]. 北京: 地质出版社: 1-420.
- 彭自栋, 王长乐, 赵刚, 朱明田, 张连昌, 佟小雪, 南景博. 2017. 前寒武纪VMS与BIF铁矿床共生组合研究进展[J]. 矿床地质, 36(4): 905-920.
- 沈其韩. 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. 1998. 见: 程裕淇主编. 华北地台早前寒武纪地质研究论文集[M]. 北京: 地质出版社: 1-30.
- 佟小雪, 王长乐, 彭自栋, 南景博, 黄华, 张连昌. 2018. 早前寒武纪BIF原生矿物组成及演化、沉积相模式研究进展[J]. 地球科学进展, 3(2): 152-165.
- 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: 1-88.
- 万渝生, 董春燕, 颜颖强. 2012. 华北克拉通早前寒武纪条带状铁建造形成时代-SHRIMP锆石U-Pb年龄[J]. 地质学报, 9: 1447-1478.
- 万渝生, 董春艳, 颜颖强, 谢士稳, 刘守偈, 白文倩, 马铭株, 刘敦一. 2018. 鞍山-本溪地区鞍山群含BIF表壳岩形成时代新证据: 锆石SHRIMP U-Pb定年[J]. 地球科学, 43(1): 57-81.
- 王长乐, 张连昌, 刘利, 代堰镔. 2012. 前寒武纪条带状铁建造研究进展和值得进一步讨论的问题[J]. 矿床地质, 31(6): 1311-1325.
- 杨秀清, 李厚民, 李立兴, 姚通, 陈靖, 刘明军. 2014. 辽冀地区条带状铁建造地球化学特征: I主量元素特征[J]. 岩石学报, 30(5): 1218-1238.
- 翟明国, Sills J D, Windley B F. 1990. 鞍本地区鞍山群变质矿物及变质作用[J]. 岩石矿物学杂志, 9(2): 148-158.
- 张连昌, 翟明国, 万渝生, 郭敬辉, 代堰镔, 王长乐, 刘利. 2012. 华北克拉通前寒武纪BIF铁矿研究: 进展与问题[J]. 岩石学报, 28(11): 3431-3445.
- 张连昌, 彭自栋, 翟明国, 佟小雪, 朱明田, 王长乐. 2020. 华北克拉通北缘新太古代清原绿岩带BIF与VMS共生矿床的构造背景及成因联系[J]. 地球科学, 45(1): 1-16.
- 赵振华. 2010. 条带状铁建造(BIF)与地球大氧化事件[J]. 地学前缘, 17(2): 1-12.
- 周世泰. 1994. 鞍山-本溪地区条带状铁矿地质[M]. 北京: 地质出版社.