岩浆岩的地球化学成分记录了全球性氧化事件

侯增谦

中国地质科学院地质研究所, 北京 100037

E-mail: houzq@nsfc.gov.cn

Global oxygenation events recorded by igneous geochemistry

Zengqian Hou

Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

E-mail: houzq@nsfc.gov.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0531

众所周知, 现在的大气中氧气含量占21%。但是在地球早期, 大气中几乎没有氧气^[1]。大气中的氧含量在地质历史时期经历了两次大规模的升高事件, 分别是24~21亿年前的“大氧化事件(Great Oxidation Event)”^[2,3]和7.5~6亿年前的“新元古代氧化事件”^[4,5]。人们对这两次全球性氧化事件精确发生时间的研究始于20世纪末~21世纪初^[6]。绝大部分研究是针对沉积岩的地球化学特征而开展的, 这是因为沉积岩的元素含量、同位素组成等直接记录了大气-海水中氧含量的变化。而岩浆岩的地球化学成分虽然也会受到大气氧含量的影响, 但岩浆作用过程较为复杂, 影响其成分的因素颇多, 难以用于精确限定氧化事件的发生时间。

2019年9月, *Proc Natl Acad Sci USA* (PNAS)刊发了中国科学院海洋研究所深海中心孙卫东课题组的研究论文“Global atmospheric oxygen variations recorded by Th/U systematics of igneous rocks”^[7], 采用全球弧岩岩浆的钍元素(Th)和铀元素(U)的比值(Th/U)来指示前寒武纪大气氧含量的变化, 以全新的手段和视角对全球性氧化事件的发生时间进行了限定。

Th和U是两种地球化学性质十分相近的元素, 它们在岩浆作用过程中表现出相似的地球化学行为。Liu等人^[7]的统计结果发现, 不同岩性的岩浆岩中平均Th/U值是相对恒定的, 亦即岩浆岩的Th/U不会随着岩石中二氧化硅(SiO₂)含量的改变而改变。而自然界可以造成Th-U元素分离的主要原因是地表氧化作用和海水蚀变作用。钍元素在自然界只有一个稳定价态Th⁴⁺, 而铀元素则有两个稳定价态U⁴⁺和U⁶⁺。岩浆岩中的Th⁴⁺和U⁴⁺均是不溶于水的, 但当岩浆岩出露于地表, U⁴⁺被氧化为U⁶⁺后则可以溶于水, 通常以UO₂(CO₃)₃⁴⁻的形式存在于河流和海水中^[8]。钍和铀元素的这种氧化还原性

差异导致现代海水中的铀元素含量远高于钍元素含量, 从而造成蚀变的洋壳具有低的Th/U值。蚀变洋壳在板块俯冲的作用下, 将这种低Th/U特征带入到地幔楔中, 从而在俯冲带上方形成了具有低Th/U值的弧岩岩浆^[7]。

但是在氧化事件以前(>24亿年前), 大气中没有氧气。地表上的Th和U均以不溶于水的正四价(Th⁴⁺和U⁴⁺)的形式存在, 地表上还存在大量碎屑状晶质铀矿(UO₂), 当

图1 (网络版彩色)大氧化事件以前(a)和大氧化事件过程中(b)铀元素的循环过程

Figure 1 (Color online) The uranium cycle before the Great Oxidation Event (a) and during the Great Oxidation Event (b)

时形成的弧岩浆岩并不具有低Th/U特征(图1(a)). 当大氧化事件发生时(24~20.5亿年前), 地面上的 U^{4+} 被氧化为溶于水的 U^{6+} , 随地表河流最终汇入到海洋中, 此时形成的弧岩浆岩则开始具有低Th/U特征(图1(b)). Liu等人^[7]根据弧岩浆岩通常具有低Nb/Th值、低Th含量的特点, 从全球岩浆岩数据库中筛选出所有中酸性弧岩浆岩, 以统计学方法获得了从30亿年前到今天形成的弧岩浆岩的平均Th/U值. 结果显示, 弧岩浆岩的Th/U在地质历史时期的两次大幅度降低刚好对应于两次全球性氧化事件的发生. 虽然弧岩浆岩的Th/U的两次降低时间分别发生于23.5亿年前和7.5亿年前, 略晚于前人根据南非Ongeluk大火成岩省的喷发时代所定义的大氧化事件的时间(24.2亿年前)^[9]和根据加拿大Wynniatt组具有Cr同位素异常的页岩年龄所限定的新元古代氧化事件的时间(8亿年前)^[5]. 或许是因为弧岩浆岩的成分受大气氧升高的影响会有一定的滞后. 但是大火

成岩省的喷发并不能代表全球性大气氧含量的升高, 页岩的Cr同位素异常也可能是局部水体偏高的氧含量所致, 而全球中酸性弧岩浆岩的平均Th/U值的大幅度改变则更具可信度.

值得指出的是, 弧岩浆岩的Th/U可以同时显示两次全球性氧化事件的发生. 大氧化事件的发生和结束的时间是基于南非Ongeluk大火成岩省的喷发时代^[9]、沉积岩的硫同位素^[2]和碳同位素组成的变化而限定的^[3]. 而新元古代氧化事件的发生时间是通过沉积岩的Cr同位素组成^[5]、Mo元素含量^[4]以及硫酸盐蒸发岩定年的结果^[10]而确定的. Liu等人^[7]做出的全球弧岩浆岩Th/U变化的统计结果, 是截至目前所发表的众多研究成果中唯一可以同时限定两次氧化事件时间的地球化学指标. 该研究的发表, 将有可能兴起一个探索岩浆岩的地球化学成分与全球性氧化事件的相关性的研究热潮.

致谢 成文过程中, 得到李曙光院士和莫宣学院士的指教, 在此谨表感谢.

参考文献

- 1 Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 2014, 506: 307–315
- 2 Bekker A, Holland H D, Wang P L, et al. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 2004, 427: 117–120
- 3 Planavsky N J, Bekker A, Hofmann A, et al. Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 18300–18305
- 4 Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, et al. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation. *Nature*, 2012, 489: 546–549
- 5 Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, et al. Low mid-proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science*, 2014, 346: 635–638
- 6 Farquhar J, Savarino J, Jackson T L, et al. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature*, 2000, 404: 50–52
- 7 Liu H, Zartman R E, Ireland T R, et al. Global atmospheric oxygen variations recorded by Th/U systematics of igneous rocks. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 18854–18859
- 8 Partin C A, Bekker A, Planavsky N J, et al. Large-scale fluctuations in precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 369: 284–293
- 9 Gumsley A P, Chamberlain K R, Bleeker W, et al. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 1811–1816
- 10 Turner E C, Bekker A. Thick sulfate evaporite accumulations marking a mid-Neoproterozoic oxygenation event (Ten Stone Formation, Northwest Territories, Canada). *Geol Soc Am Bull*, 2015, 128: 203–222