

胶北地体荆山群大理岩碳氧同位素地球化学特征及其对 Lomagundi-Jatuli 事件的指示*

李凯月¹ 汤好书² 陈衍景^{1**} 薛莅治¹ 王玘³ 孙之夫⁴

LI KaiYue¹, TANG HaoShu², CHEN YanJing^{1**}, XUE LiZhi¹, WANG Pin³ and SUN ZhiFu⁴

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

2. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550008

3. 中国科学院南海海洋研究所边缘海与大洋地质重点实验室, 广州 510301

4. 山东黄金集团有限公司, 莱州 261442

1. MOE Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Peking University, Beijing 100871, China

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550008, China

3. Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

4. Shandong Gold Group Co., Ltd, Laizhou 261442, China

2019-04-16 收稿, 2019-11-25 改回.

Li KY, Tang HS, Chen YJ, Xue LZ, Wang P and Sun ZF. 2020. Carbon and oxygen isotope geochemistry of marbles in the Jingshan Group, Jiaobei Terrane and its indication to the Lomagundi-Jatuli Event. *Acta Petrologica Sinica*, 36(4):1059–1075, doi:10.18654/1000-0569/2020.04.06

Abstract The rapid rise of atmospheric oxygen content in Paleoproterozoic (i. e., Great Oxidation Event) resulted in many dramatic changes in earth's surficial system, including the 2.3 ~ 2.06Ma positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursion, termed Lomagundi-Jatuli Event, which has been a focus of international geological and geochemical studies. The Lugezhuang Formation, lower portion of the Jingshan Group, is a high amphibolite to granulite facies metamorphic carbonate association. Herewith we report the results obtained from isotope and element geochemical study of 26 marble and 7 dolomitic quartzite samples from the Lugezhuang Formation at Shanhou village. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values of the samples range from -0.8‰ to $+3.4\text{‰}$ (V-PDB), with an average of $+1.4\text{‰}$. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ averages of marbles and dolomitic quartzites are $+1.6\text{‰}$ and $+0.9\text{‰}$, respectively. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values range from 9.3‰ to 20.2‰ (V-SMOW), with an average of 14.0‰ . The $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values positively correlate, and 13 samples show Mn/Sr ratios of >6 . This indicates that the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values of carbonates have been intensely modified by metamorphism, possibly causing a decrease of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values by 3‰ to 5‰ . Hence, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values originally sedimentary carbonates are possibly up to $+8.4\text{‰}$, showing positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursion characterizing the global Lomagundi-Jatuli Event.

Key words Lomagundi-Jatuli Event; Great Oxidation Event; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ anomaly; Lugezhuang Formation of Jingshan Group; Jiaobei Terrain

摘要 古元古代大气圈快速大量充氧, 地球表生系统发生一系列重要变化, 其中之一是 2.3 ~ 2.06Ga 碳酸盐岩碳同位素正异常现象, 称 Lomagundi-Jatuli 事件, 颇受瞩目, 成为当前国际研究前沿。胶北地体荆山群普遍经历高角闪岩相-麻粒岩相变质作用, 其下部禄格庄组碳酸盐地层发育。本文研究了山后地区荆山群禄格庄组 26 件大理岩和 7 件白云质石英岩样品, 获得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值在 $-0.8 \sim +3.4\text{‰}$ (V-PDB), 平均 $+1.4\text{‰}$, 其中大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $+1.6\text{‰}$, 白云质石英岩 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $+0.9\text{‰}$ 。氧同位素值变化于 $9.3\text{‰} \sim 20.2\text{‰}$ (V-SMOW), 平均 14.0‰ 。样品碳-氧同位素值之间具有很好的正相关性, 且有 13 件样品

* 本文受国家自然科学基金项目(U1906207, 41890833, 41872085)和国家重点基础研究发展计划(2012CB416602)联合资助。

第一作者简介: 李凯月, 女, 1993 年生, 博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: kaiyue_li@163.com

** 通讯作者: 陈衍景, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 矿床学研究方向, E-mail: yjchen@pku.edu.cn

Mn/Sr 比值大于 6, 说明高角闪岩相的变质作用可能使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 下降了 3‰~5‰, 原始沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值高达 +8.4‰, 明显正异常, 是全球性 Lomagundi-Jatuli 事件的响应。

关键词 Lomagundi-Jatuli 事件; 大氧化事件; 碳同位素异常; 荆山群禄格庄组; 胶北地体

中图法分类号 P597.2

科学家共识地球形成初期大气圈是缺氧还原性的, 现今大气圈富氧, 氧气含量达 21% (体积)。富氧大气圈是人类生存的必需条件, 其形成机制、过程和时间自然备受关注。1980 年之前, 科学家普遍认为地球大气圈和水圈的氧化过程是缓慢的、渐变的, 至少始于 3.8Ga, 主要发生在 2.6~1.9Ga 期间 (Cloud, 1968; Schidlowski *et al.*, 1975; Frakes, 1979); 1980 年之后, 受白垩纪末期恐龙灭绝事件研究的影响, 陈衍景及合作者认识到古元古代水-气系统充氧事件及相关事件的突然性、短时性和系统性, 2.3Ga 前后突然大量出现红层、冰碛岩、含叠层石的厚层碳酸盐、菱镁矿、磷块岩、蒸发岩 (石膏、硼酸盐等)、苏必利尔湖型条带状铁建造、石墨矿床以及沉积物负锑异常, 提出了 2.3Ga 时地球表生环境由还原性突变为氧化性的观点 (Chen, 1988; Chen *et al.*, 1988; 陈衍景, 1987, 1990; 季海章和陈衍景, 1990; 陈衍景等, 1991, 1996)。

国际地层委员会前寒武纪分会高度重视 2.3Ga 环境突变事件及其分期意义, 提出了增设 2.3Ga 为成铁纪 (Siderian) 与层侵纪 (Rhyacian) 界线的前寒武纪分期方案, 获得了国际地球科学联合会的赞同 (Cowie *et al.*, 1989; 陈衍景等, 1994)。新界线增设引发了 2.3Ga 地质事件性质研究的热潮, 学者们成功尝试了多种元素和 C、S、N、Mo 等同位素方法 (Schidlowski, 1988; Baker and Fallick, 1989a, b; Karhu, 1993; Karhu and Holland, 1996; Bekker *et al.*, 2004; Anbar *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2009), 更广泛、深刻、精确地揭示或证实了 2.3Ga 表生环境突变事件 (Chen and Zhao, 1997; Melezhik *et al.*, 1999; Pavlov and Kasting, 2002; Huston and Logan, 2004; 唐国军等, 2004; Tang *et al.*, 2011, 2013a, b, 2016; Martin *et al.*, 2013; Tang and Chen, 2013; Young, 2013, 2019; Chen and Tang, 2016; Condie, 2016; 陈衍景和汤好书, 2018; 汤好书和陈衍景, 2018a, b)。据 Karhu and Holland (1996) 估算, 在 2.4~2.2Ga 期间 (即 2.3Ga 前后), 大气圈自由氧含量从 $<10^{-13}$ PAL 增至 15% PAL (PAL = Present Atmosphere Level), 足见充氧量之大、速度之快。因此, Holland (2002) 引入大氧化事件 (Great Oxidation Event; GOE) 的概念, 专指 2.3Ga 左右大气圈成分由缺氧到富氧的变化 (The change in the composition of the atmosphere from anoxygenic to oxygenated ca. 2.3Ga)。

大氧化事件概念的提出进一步激发了学者们对古元古代表生环境演化研究的兴趣, 并提出了多种观点或模式。例如, Kump *et al.* (2011) 提出了脉动式氧化的观点, 即: (1) 2500Ma 左右大气氧含量达到 10^{-8} ~ 10^{-5} PAL, 能使黄铁矿氧化; (2) ~2400Ma 时或 2320Ma 前, 非质量硫同位素分馏现象突然消失, 表明大气圈氧含量急剧升高 (Bekker *et al.*,

2004; Kump, 2008; Guo *et al.*, 2009); (3) ~2000Ma 时大气氧含量达 ~1% PAL。再如, Murakami *et al.* (2011) 基于古土壤研究提出了古元古代大气氧含量逐渐上升的观点, 认为 2100~2000Ma 期间快速上升至 ~1% PAL。最近, 我国学者提出了大氧化事件的两阶段氧化模式, 即 2.5~2.3Ga 水圈氧化和 2.3~2.05Ga 大气圈氧化 (Tang and Chen, 2013; 陈威宇和陈衍景, 2018; 陈威宇等, 2018; 汤好书和陈衍景, 2018a, b; Chen *et al.*, 2019), 得到了多数学者的赞同 (Young, 2013, 2019; Condie, 2016; 翟明国等, 2018)。

在揭示 2.3Ga 环境突变或大氧化事件的研究中, 碳酸盐碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) 发挥了关键作用。Schidlowski *et al.* (1975, 1976) 最早发现俄罗斯 Karelia 的 Jatulian 碳酸盐岩 (2.65~1.95Ga) 和津巴布韦 Lomagundi 省白云岩 (~2.07Ga) 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 分别高达 8.8‰ 和 13.6‰, 提出大量藻类发育和堆埋, 导致 CO_2 富集 ^{13}C , 沉积碳酸盐碳同位素正异常。Schidlowski *et al.* (1975, 1976) 的开创性研究直到 1989 年才引起重视, 各大陆相继发现了古元古代 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常现象 (陈威宇和陈衍景, 2018 及其引文), 显示了事件的全球性 (图 1)。由于该 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常事件最初发现于 Lomagundi 群和 Jatuli 群, 故被称为 Lomagundi 或 Jatuli 事件, 或者称为 Lomagundi-Jatuli 事件 (简称 LJE)。LJE 发生时间的厘定是个难题 (Melezhik *et al.*, 2013), 因为记录 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常岩石都是沉积岩, 缺乏合适的定年矿物, 往往只能通过其它地质体定年结果限定沉积作用的最大和最小年龄, 得到的年龄范围通常跨度较大。Fennoscandian 地盾记录 LJE 事件的碳酸盐地层沉积于 2.2~2.06Ga 之间 (Karhu, 1993; Karhu and Holland, 1996); 南美 Marquette Range 超群 (Bekker *et al.*, 2006; Vallini *et al.*, 2006)、南非 Transvaal 超群 (Hannah *et al.*, 2004; Frauenstein *et al.*, 2009)、北美 Huronian 超群和芬兰 Kuusamo 带 Sericite Schist 组 (Melezhik *et al.*, 2013) 的年龄数据显示 LJE 始于 2.31~2.22Ga (Melezhik *et al.*, 2013); Fennoscandian 地盾 Kuusamo 带的结束时间是 ~2080Ma, Pechenga 带和 Imandra-Varzuga 带则为 ~2058Ma (Melezhik *et al.*, 2007)。Martin *et al.* (2013) 统计分析了最近 20 年获得的古元古代地层 U-Pb 和 Re-Os 年龄, 确认 LJE 发生在 $2306 \pm 9\text{Ma}$ 至 $2057 \pm 1\text{Ma}$ 之间, 即 2.3~2.06Ga。

华北克拉通是全球最古老陆块之一, 广泛发育了古元古代变质沉积建造, 理应经历并记录了 GOE、LJE 等事件, 但长期缺乏这些事件记录, 甚至缺乏专门研究。长期缺乏研究的主要原因是我国 2.06Ga 之前的地层变质较深, 只有辽河群、滹沱群等少数地层单元为绿片岩相, 其余为角闪岩相或麻粒岩相。在如此强烈变质改造的情况下, GOE、LJE 等

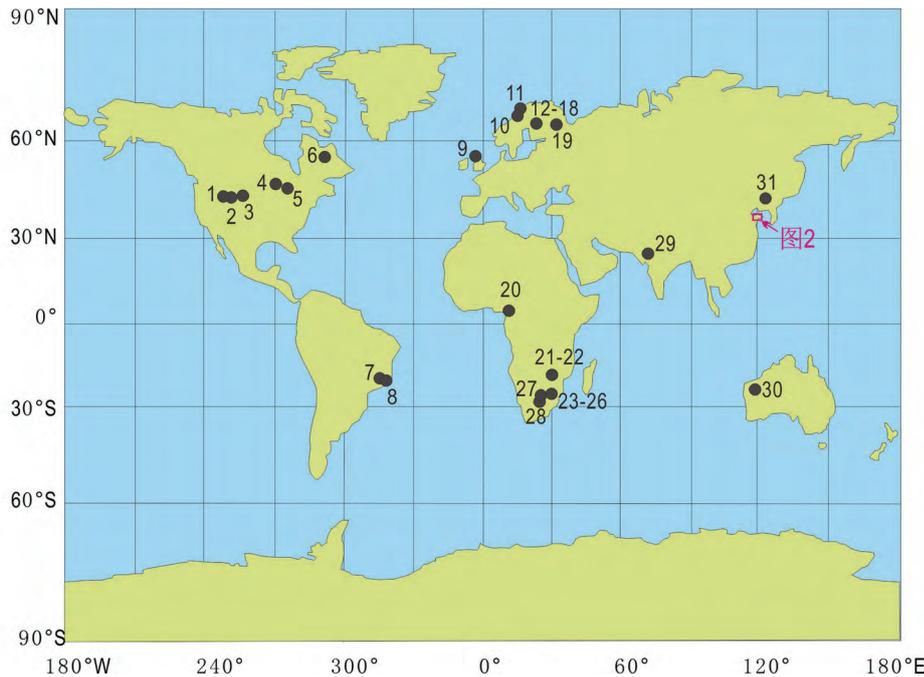


图1 Lomagundi-Jatuli 事件记录的碳酸盐岩剖面分布示意图(据 Tang *et al.*, 2011)

Fig.1 Distribution of the carbonates recording Lomagundi-Jatuli Event in the world (after Tang *et al.*, 2011)

事件的标志性地质地球化学记录还能否被保存? 即使保存下来, 又能否被揭示出来? 即使被揭示出来, 又能否被学者们接受或认可? 困难重重, 使不少学者望而却步。一些关注 GOE、LJE 等事件的我国学者, 也往往绕开华北克拉通而开展非洲、澳洲或美洲大陆低变质或未变质古元古代沉积地层的研究, 获得了容易被认可的 GOE、LJE 等的证据 (Guo *et al.*, 2009; Luo *et al.*, 2016)。但是, 华北克拉通 GOE、LJE 研究仍然被搁置, 也仍然无法回答华北克拉通是否存在 GOE、LJE 记录等问题。显然, 直接开展华北克拉通中高级变质地层的地质地球化学研究或探索, 即使获得的结果或认识不如未变质区, 也是回答上述问题, 提升华北克拉通研究程度的必由之路。

根据华北克拉通石墨矿床的碳同位素研究资料, 陈衍景等(2000)首先讨论了华北克拉通记录 LJE 的可能性, 特别指出了胶东荆山群存在碳酸盐碳同位素异常的信息, 并推测荆山群原始沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 可能高于 4.2‰。为检验这一推断, 并探讨荆山群对古元古代大氧化事件及成矿大爆发事件的记录, 我们对荆山群开展了专门研究, 初步认为荆山群下部禄格庄组和野头组发育大量厚层大理岩, 上部陡崖组大量发育石墨矿床, 它们可能对应着记录了 GOE 的 LJE 和 Shunga 事件。本文旨在报道山后地区荆山群禄格庄组大理岩碳氧同位素及元素地球化学研究结果, 探讨其对 LJE 的记录。

1 区域地质概况

胶北地体位于华北克拉通东部, 北临渤海, 西侧以郯庐

断裂为界与鲁西地块相邻, 东南端以烟台-五莲断裂为界与苏鲁超高压变质带相邻(杨进辉, 2000; 唐俊等, 2004; 刘平等, 2011, 2013; 谢士稳等, 2014)。胶北地体主要出露新太古代胶东群、古元古代荆山群和粉子山群(孔庆友, 2006), 以及大量中生代花岗岩(图2)。

荆山群是胶东半岛石墨矿、大理岩矿的主要赋矿层位(陈衍景等, 2000), 主要分布在胶北地体的平度仙山、明村, 莱西南墅, 莱阳荆山、旌旗山, 牟平光山、祥山, 海阳晶山、乳山午极等地。主体为一套碎屑岩夹碳酸盐岩的岩石组合, 原岩恢复为一套多旋回的富铝泥质碎屑岩-钙镁质碳酸盐建造, 间夹基性火山岩, 是陆源浅海沉积产物, 经历了高角闪岩相-麻粒岩相变质(季海章和陈衍景, 1990; 季海章等, 1990; 卢良兆等, 1996; 孔庆友, 2006), 自下而上可以分为禄格庄组、野头组和陡崖组(图3)。禄格庄组分为下部的安吉村段和上部的光山段, 安吉村段以(石墨、石榴、夕线)黑云片麻岩为主, 间夹(石墨、黑云、石榴、透辉)变粒岩; 光山段则以(蛇纹石、白云石)大理岩为主, 夹有硅质大理岩、蛇纹石金云橄榄大理岩、角闪变粒岩和透辉变粒岩, 偶夹有斜长角闪岩。野头组包括下部祥山段, 以灰绿色透辉岩、透辉变粒岩为主, 夹有斜长角闪岩、黑云斜长片麻岩以及长石石英岩; 上部定国寺段, 主要以蛇纹石大理岩、透辉石大理岩、方柱透闪大理岩等各类大理岩为主。陡崖组下部徐村段是石墨矿的主要含矿层位, 主要岩性为石墨黑云变粒岩、石墨透辉变粒岩、透辉岩、黑云变粒岩、(石墨)黑云斜长片麻岩、石榴(夕线)二云(黑云)片岩, 夹透闪石英岩、二云石英片岩等; 上部水桃林段以石榴二云片岩、石榴黑云片岩为主, 夹白云石英片岩等

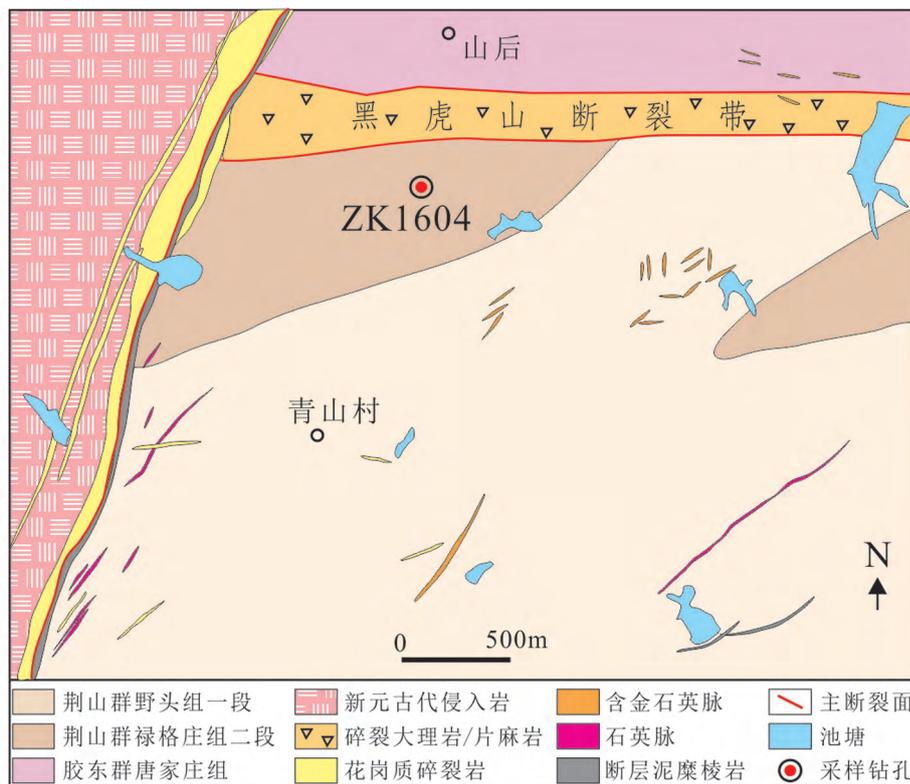


图4 山后大理岩矿区地质图(山东正元地质资源勘查有限责任公司,2011^①)

Fig.4 Simplified geological map of the Shanhou marble deposit

莱西南墅基性麻粒岩的4颗变质锆石年龄为 $1855 \pm 90\text{Ma}$ ~ $2012 \pm 53\text{Ma}$, 加权平均年龄为 $1956 \pm 41\text{Ma}$, 但4颗锆石中的3颗年龄数据误差大于50Ma, 可信度较低; 平度双庙麻粒岩(08JB01-1-6)19颗变质锆石年龄为 $1633 \pm 150\text{Ma}$ ~ $2125 \pm 130\text{Ma}$, 加权平均年龄为 $1884 \pm 24\text{Ma}$ 。然而, 双庙麻粒岩锆石年龄误差较大, 最大可达230Ma, 仅有7颗锆石年龄误差小于50Ma, 且无协和度报道, 本文仅作参考。

董春艳等(2010)对莱阳吕格庄地区侵入荆山群的变质闪长岩进行 SHRIMP U-Pb 年代学测试, 获得14颗岩浆锆石年龄在 $1829 \pm 14\text{Ma}$ ~ $1895 \pm 21\text{Ma}$ 之间, 加权平均年龄为 $1852 \pm 9\text{Ma}$; 莱西南墅变质辉长岩岩浆锆石年龄在 $1821 \pm 41\text{Ma}$ ~ $1926 \pm 23\text{Ma}$ 之间, 11颗锆石的加权平均年龄为 $1865 \pm 11\text{Ma}$ 。

荆山群碎屑锆石年龄分布较广, 最大碎屑锆石年龄为 $2936 \pm 17\text{Ma}$ (Wan *et al.*, 2006), 最小碎屑锆石年龄是 $2100 \pm 10\text{Ma}$ (刘平华等, 2011), 说明物质来源复杂。变质锆石年龄范围相对集中, 主要为 $1775 \sim 1875\text{Ma}$, 可能是较强变质作用时间, 较可信的最大变质锆石年龄为 $1902 \pm 8\text{Ma}$ (Wan *et al.*, 2006)。侵入荆山群的岩浆岩侵位年龄为 $\sim 1.86\text{Ga}$ (董春艳等, 2010)。本文将最年轻碎屑锆石年龄作为地层的最

大沉积年龄, 最大变质锆石年龄作为地层的最小沉积年龄, 得到荆山群沉积年龄为 $2.10 \sim 1.90\text{Ga}$ 。

2 样品和分析方法

2.1 样品及采样位置

本文研究的33件大理岩和白云质石英岩样品采自胶北地体北部的古元古代荆山群, 位于平度市东北的南墅镇山后村附近(图2、图4)。山后村与南墅镇之间分布多个石墨矿床, 以南墅石墨矿床最为知名, 它们赋存于荆山群陡崖组地层。本文样品则采自位于荆山群下部的禄格庄组光山段, 所有样品采自深度为725.2m的钻孔(ZK1604)。

33件样品分为大理岩和白云质石英岩两类。其中, 26件为纯度较高的白云质大理岩, 手标本呈乳白色(图5a, c, d), 镜下白云石自形-半自形(图5f-h), 含有少量石英颗粒(图5g, i-l); 7件白云质石英岩($\text{SiO}_2 > 30\%$)样品呈灰白色(图5b, c, e), 镜下石英颗粒呈不等粒状, 碳酸盐矿物主要为白云石, 次为方解石, 方解石多呈网脉充填在石英颗粒间隙(图5m-o)。详细描述见表1。

① 山东正元地质资源勘查有限责任公司. 2011. 山东省平度市南墅镇山后大理岩矿床普查报告

表1 荆山群禄格庄组样品地质特征

Table 1 Geological characteristics of samples from the Lugezhuang Formation, Jingshan Group

样品号	岩性特征	原岩岩性	孔深(m)	样品地质特征
SH01	大理岩	白云岩	90	变晶结构,块状构造;碳酸盐矿物 85%,粒径 0.01~1mm;石英 15%,粒径多为 0.1~1mm;发育宽约 0.5mm 石英脉(图 5i)
SH02	大理岩	白云岩	98.2	不等粒结构;碳酸盐矿物 90%,粒径多为 0.1~0.5mm;石英 10%,粒径多小于 0.5mm;硅化较强
SH03	大理岩	白云岩	103.5	不等粒结构;碳酸盐矿物 95%,粒径 0.05~0.5mm;石英 5%,粒径小于 0.1mm,多沿裂隙发育,伴有杂质沿裂隙混入(图 5h)
SH04	蚀变大理岩	泥质白云岩	105	碳酸盐矿物约 35%,石英 50%,透辉石约 10%,白云母 3%,赤铁矿硫化物约 2%;绢云母化和硅化强烈,发育碳酸盐细脉
SH05	大理岩	白云岩	108	变晶结构;碳酸盐矿物 90%,石英 9%,粒径都集中在 <0.1mm 和 0.2~0.6mm 两个范围(图 5j);硫化物 1%,粒径 <0.1mm,发育石英脉
SH06	大理岩	白云岩	113	不等粒结构;碳酸盐矿物 95%,粒径集中于 1~4mm;石英 5%,粒径约 0.05~0.1mm,属充填式石英脉,伴随弱硅化蚀变
SH07	大理岩	白云岩	115	不等粒结构;碳酸盐矿物 95%,粒径 0.5~5mm;石英 5%,粒径 <0.1mm;沿裂隙发育石英脉(图 5d)
SH08	钙硅质片麻岩	钙质泥岩	118	石英 55%,粒径 0.01~0.5mm;碳酸盐矿物 44%,粒径 <0.1mm;绢云母 5%,硫化物 1%;碳酸盐矿物发生硅化和绢云母化蚀变
SH09	石英大理岩	硅质白云岩	120.2	不等粒结构;碳酸盐矿物 90%,粒径 >0.5mm;石英 9%,少数粒径大于 0.5mm,多数小于 0.1mm;绢云母约 1%;强硅化,弱绢云母化,石英沿裂隙充填(图 5f)
SH10	钙硅质片麻岩	钙硅质泥岩	122	石英 55%,颗粒细小,多为蚀变产物。碳酸盐矿物 43%,粒径多大于 0.5mm,遭受强硅化蚀变;硫化物 1%,绢云母 1%
SH11	钙硅质片麻岩	钙硅质泥岩	123	石英 42%,粒径较小;碳酸盐矿物 56%,粒径 0.1~1mm;白云母 1%,黄铁矿 1%;强硅化蚀变,沿裂隙有碳酸盐和少量石英充填
SH12	大理岩	白云岩	252.3	碳酸盐矿物 95%,粒径大多小于 0.1mm,部分粒径大于 0.5mm;石英 4%,多沿裂隙发育;少量硫化物(1%)
SH13	大理岩	白云岩	256.4	碳酸盐矿物 95%,粒径 0.2~1mm;石英 5%,粒径 0.2~0.5mm,沿裂隙发育石英脉
SH14	大理岩	白云岩	262	碳酸盐矿物 95%,粒径 0.1~1mm;石英 5%,粒径 0.05~0.5mm
SH15	硅化大理岩	白云岩	266	不等粒结构;碳酸盐矿物 95%,粒径 0.1~1mm;石英 5%,粒径 0.05~0.5mm;沿裂隙发育石英脉
SH16	硅化大理岩	白云岩	268	不等粒结构;碳酸盐矿物 90%,粒径集中在 <0.01mm 和 0.1~0.5mm 两个范围;石英 10%,多为硅化产物,粒径 0.01~0.1mm
SH18	硅化大理岩	硅质白云岩	463	不等粒结构;碳酸盐矿物 90%,石英 10%,石英多为后期重结晶形成
SH19	硅化大理岩	硅质白云岩	486	不等粒结构;碳酸盐矿物 78%,粒径差异大,多在 0.1~1mm 之间;石英 20%,多为硅化产物,粒径小于 0.1mm(图 5l);白云母 2%
SH20	硅化大理岩	硅质白云岩	498	不等粒结构;碳酸盐矿物 90%,粒径差异大;石英 10%,多为硅化产物,粒径小于 0.1mm
SH21	硅化大理岩	硅质白云岩	505	碳酸盐矿物 90%,粒径在 1~5mm 和 0.01~0.2mm 两个范围;石英 10%,粒径 0.05~0.5mm;颗粒较小的石英和碳酸盐矿物分布在颗粒较大的碳酸盐岩矿物边部,沿裂隙有石英和碳酸盐矿物充填(图 5g)
SH22	硅化大理岩	硅质白云岩	509	粗粒结构,块状构造;碳酸盐矿物 96%,粒径 >5mm;石英 4%,颗粒细小,主要沿裂隙充填
SH23	大硅化理岩	白云岩	515	不等粒结构;碳酸盐矿物 85%,明显硅化;石英 15%,部分颗粒约 0.01mm,部分颗粒在 0.1~0.3mm 之间,水岩作用产物;风化较强
SH24	硅化大理岩	硅质白云岩	518	不等粒结构;碳酸盐矿物 92%,大颗粒边部有重结晶的小颗粒碳酸盐和石英;石英 8%,多沿裂隙呈脉状分布
SH25	大理岩	白云岩	525	碳酸盐矿物 92%,粒径集中在 0.1~1mm 之间;石英 8%,颗粒细小,多小于 0.05mm,多沿裂隙发育(图 5k)

续表 1

Continued Table 1

样品号	岩性特征	原岩岩性	孔深(m)	样品地质特征
SH26	石英片麻岩	钙硅质泥岩	540	角砾状构造; 石英 70%, 粒径达 1mm, 基质石英颗粒细小; 碳酸盐矿物 27%, 粒径多小于 0.2mm; 白云母 2%, 少量硫化物 1%。采自角砾岩附近(图 5n, o)
SH27	硅化大理岩	白云岩	548.5	不等粒结构; 碳酸盐矿物 90%, 粒径差异大; 石英 10%, 粒径多小于 0.05mm; 硅化明显
SH28	石英大理岩	硅质白云岩	581	不等粒结构; 碳酸盐矿物 85%, 粒径多在 0.1 ~ 0.6mm; 石英 15%, 粒径多在 0.1 ~ 0.8mm; 水岩作用现象明显
SH29	大理岩	白云岩	587	等粒变晶结构; 碳酸盐矿物 95%, 粒径多在 0.3 ~ 0.6mm 之间; 石英 5%, 粒径约 0.2 ~ 0.4mm
SH30	钙质石英岩	钙质硅质岩	592	不等粒结构(图 5e); 石英 65%, 粒径多小于 0.03mm; 碳酸盐矿物 35%, 粒径差异较大; 硅化强烈
SH31	硅化大理岩	硅质白云岩	596.6	碳酸盐矿物 90%, 粒径多在 0.2 ~ 0.5mm; 石英 10%, 粒径在 0.2 ~ 0.5mm 和小于 0.1mm 两个范围; 细粒石英为硅化产物
SH32	硅化大理岩	硅质白云岩	604	碳酸盐矿物 75%, 粒径多在 0.02 ~ 0.5mm 之间; 石英 24%, 粒径多在 0.01 ~ 0.5mm 之间; 硫化物约 1%; 蚀变明显
SH33	大理岩	硅质白云岩	609	碳酸盐矿物 92%, 粒径多小于 0.5mm; 石英 8%, 粒径多小于 0.5mm; 弱硅化, 弱风化
SH40	钙质石英岩	钙质硅质岩	662	不等粒结构, 石英 75%, 粒径差异较大; 碳酸盐矿物 24%, 与石英共生或沿裂隙充填(图 5m); 白云母 1%

2.2 分析方法

碳-氧同位素分析在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。粉末样品首先通过德国 Thermo Fisher Scientific 的 Gasbench II 在氦气流中冲洗 8min, 然后在真空系统中使用 100% 的磷酸与粉末样品在 72℃ 恒温水浴中恒温反应 4h 以上, 收集碳酸盐矿物释放出的 CO₂ 用于质谱分析。使用 Gasbench II 连续流进样, 经 Thermo Fisher Scientific MAT 253 型气体质谱分析仪分析得出样品的 δ¹³C 值和 δ¹⁸O 值, 碳同位素结果均采用 V-PDB 标准, 氧同位素采用 V-SMOW 标准, 测试精度为 0.2‰。

全岩主量元素测试在澳实分析检测(广州)有限公司完成。首先把包含硝酸锂在内的助溶剂加入待测样品中, 待充分混合后高温熔融, 把熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片后, 采用 PANalytical Axios X 射线荧光光谱仪进行分析。

全岩微量元素测试在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。采用的仪器是四级杆型电感耦合等离子质谱仪, 仪器型号为 ELAN DRC-e ICP-MS, 样品分析数据的相对精度优于 10%, 详细测试方法见 Qi *et al.* (2000)。

3 测试结果

荆山群禄格庄组 33 件样品碳-氧同位素分析结果, 主量及 Sr 元素地球化学测试结果均列于表 2。大理岩的碳-氧同位素值在地层上的分布见图 6, 频率分直方图见图 7。

26 件白云石大理岩样品具有较稳定的 CaO 和 MgO 含

量, 分别为 21.06% ~ 31.72% 和 12.87% ~ 19.77%, 平均分别为 27.25 ± 2.09% 和 17.07 ± 1.59%。烧失量 (LOI) 和 MgO/CaO (mol) 较稳定, 分别为 32.85% ~ 45.62% 和 0.78 ~ 0.94, 平均分别为 41.47 ± 3.23% 和 0.88 ± 0.04。SiO₂ 含量在 1.82% ~ 28.63% 之间变化, 平均 10.81 ± 6.38%。相较而言, 7 件含钙石英岩 CaO、MgO 含量较低, 分别为 7.93% ~ 13.35% 和 4.17% ~ 7.34%, 平均分别为 9.99 ± 1.34% 和 5.22 ± 0.80%。相应烧失量较低, 为 11.04% ~ 24.80%, 平均为 17.54 ± 3.19%。SiO₂ 含量在 33.14% ~ 73.95% 之间, 变化范围较大, 平均 51.20 ± 12.71%。随着 SiO₂ 含量升高, MgO/CaO 值逐渐下降, 为 0.65 ~ 0.80, 平均 0.73 ± 0.06 (表 2)。

样品 Al₂O₃ 含量多 < 1%, 26 件大理岩样品的 Al₂O₃ 含量在 0.06% ~ 2.68% 之间, 平均 0.52 ± 0.40%。而 7 件含钙石英岩样品 Al₂O₃ 含量较高, 在 0.32% ~ 15.28% 之间, 平均 8.48 ± 4.62%。Fe₂O₃^T 含量变化范围在 0.60% ~ 7.53% 之间, 大理岩样品平均为 1.73 ± 0.85%, 含钙石英岩样品平均为 4.22 ± 1.70%, 含量有所增加。所有样品的 Na₂O 含量 < 0.5%, K₂O 的含量范围变化稍大, 在 0.01% ~ 3.75% 之间。MnO 含量范围在 0.02% ~ 0.17% (154 × 10⁻⁶ ~ 1725 × 10⁻⁶), 大理岩样品和石英岩样品 MnO 的平均值均为 0.08%。此外, 样品中还含有少量的 P₂O₅ (0.01% ~ 0.13%) 和 TiO₂ (0.01% ~ 1.07%)。微量元素实验数据显示, 样品的 Sr 含量在 55.67 × 10⁻⁶ ~ 471.7 × 10⁻⁶, 大理岩样品平均值为 175.0 ± 87.53 × 10⁻⁶, 含钙石英岩样品平均值为 233.0 ± 103.8 × 10⁻⁶。大理岩 Mn/Sr 范围为 1.72 ~ 23.52, 平均 7.52 ± 4.98; 含钙石英岩 Mn/Sr 在 2.22 ~ 12.00 之间, 平均值为

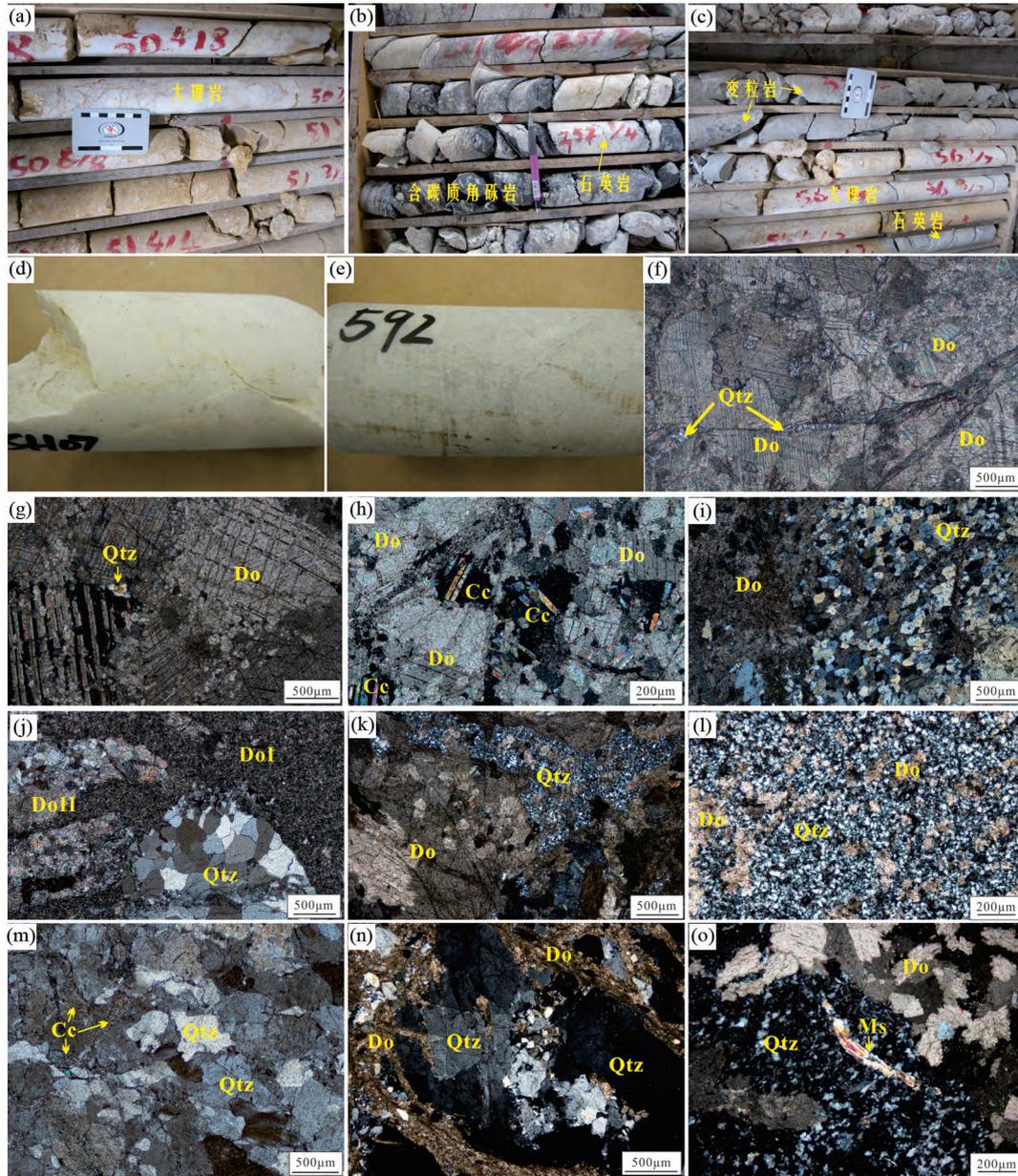


图5 荆山群禄格庄组样品地质特征

(a)大理岩, 样品 SH07; (b)含钙石英岩, 样品 SH26, 靠近含碳角砾岩; (c)变辉岩和含钙石英岩, 样品 SH30; (d)白色块状大理岩, 样品 SH07; (e)石英岩, SH30; (f)粗粒白云石大理岩, 发育石英网脉, SH09; (g)白云石大理岩, SH21; (h)大理岩遭受方解石化, SH03; (i)白云石和石英颗粒, SH01; (j)早期细粒白云石 (DoI)大理岩, 可见晚期重结晶粗粒白云石 (DoII) 和石英, SH05; (k, l) 硅化蚀变, SH25, SH19; (m)石英岩, 石英颗粒被方解石胶结, 样品 SH40; (n)角砾状构造石英岩, SH26; (o)硅化蚀变, 白云母蚀变, SH26。Do-白云石; Qtz-石英; Cc-方解石; Ms-白云母

Fig. 5 Geological characteristics of samples from the Lugezhuang Formation, Jingshan Group

4.91 ± 2.52 。

大理岩样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-0.78\text{‰} \sim 3.42\text{‰}$ 之间, 平均 $1.57 \pm 0.80\text{‰}$ (V-PDB); $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较高、变化范围大, 为 $9.76\text{‰} \sim 20.23\text{‰}$, 平均 $14.84 \pm 2.77\text{‰}$ (V-SMOW)。含钙石英岩样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.02\text{‰} \sim 2.50\text{‰}$ 之间, 平均 $0.88 \pm 0.90\text{‰}$ (V-PDB); $\delta^{18}\text{O}$ 值较低且变化范围小, 为 $9.28\text{‰} \sim 12.86\text{‰}$, 平均 $10.82 \pm 0.70\text{‰}$ (V-SMOW) (表 2)。

4 讨论

4.1 碳酸盐岩碳氧同位素地球化学行为

在各种碳储库中, 碳酸盐岩碳同位素组成最高, $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 0.5‰ (表 3)。同时, 碳酸盐岩的氧同位素组成也较

表 2 荆山群禄格庄组样品主要氧化物 (wt%)、Sr ($\times 10^{-6}$) 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰) 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰) 组成Table 2 Composition of main oxides (wt%), Sr ($\times 10^{-6}$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰) of samples from the Lugezhuang Formation, Jiashan Group

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ^T	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	Total	Sr	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Mg/Ca	Mn/Sr	
大理岩 (n=26)																		
SH01	4.57	0.30	1.27	18.84	28.97	0.00	0.06	0.05	0.02	0.02	44.46	98.55	64.12	2.2	20.0	0.91	9.27	
SH02	13.54	1.07	2.91	15.45	26.78	0.00	0.14	0.17	0.04	0.04	39.64	99.77	137.3	1.3	14.7	0.81	15.15	
SH03	4.18	0.23	0.77	18.79	29.33	0.00	0.02	0.11	0.01	0.02	45.13	98.59	62.62	2.5	17.5	0.90	21.73	
SH05	7.64	0.63	3.89	16.55	29.63	0.00	0.11	0.09	0.06	0.02	42.16	100.78	227.4	1.6	14.0	0.78	5.12	
SH06	6.35	0.47	0.89	18.76	28.60	0.00	0.01	0.03	0.06	0.01	44.24	99.43	57.23	1.9	18.8	0.92	6.96	
SH07	3.10	0.15	0.85	19.77	30.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.01	45.62	99.59	55.67	2.4	20.2	0.92	6.89	
SH09	15.81	0.11	2.80	15.64	26.17	0.00	0.02	0.08	0.01	0.01	38.79	99.44	134.5	1.6	13.8	0.84	6.96	
SH12	4.28	0.74	4.01	16.26	29.11	0.20	0.06	0.15	0.02	0.03	45.56	100.42	95.60	2.9	18.6	0.78	19.32	
SH13	1.82	0.38	0.96	19.57	31.72	0.00	0.05	0.16	0.02	0.02	44.12	98.81	180.6	-0.8	10.8	0.86	10.83	
SH14	5.29	0.59	2.00	17.15	28.80	0.00	0.05	0.12	0.02	0.03	44.16	98.21	160.9	0.4	12.8	0.83	9.34	
SH15	4.73	0.61	1.03	18.44	28.83	0.00	0.07	0.08	0.02	0.02	44.43	98.26	288.7	2.8	13.3	0.90	3.37	
SH16	5.10	1.20	1.30	18.03	28.39	0.02	0.09	0.09	0.02	0.04	44.11	98.39	429.5	2.6	12.8	0.89	2.48	
SH18	16.91	1.80	4.05	14.17	24.75	0.00	0.17	0.17	0.01	0.08	36.71	98.83	90.49	3.4	10.6	0.80	23.52	
SH19	25.97	2.68	2.07	12.87	21.06	0.00	0.71	0.06	0.01	0.09	32.99	98.51	260.1	-0.1	9.8	0.86	2.84	
SH20	13.67	0.26	0.85	16.57	26.30	0.00	0.07	0.15	0.01	0.02	40.64	98.53	117.6	2.2	17.1	0.88	15.67	
SH21	21.30	0.30	1.02	15.48	23.69	0.00	0.07	0.03	0.02	0.01	36.74	98.65	125.2	1.6	15.3	0.92	3.11	
SH22	8.02	0.24	0.90	18.30	27.93	0.00	0.06	0.03	0.01	0.01	43.10	98.60	81.96	2.1	18.2	0.92	4.85	
SH23	4.87	0.20	0.72	19.12	28.97	0.00	0.06	0.03	0.01	0.01	44.65	98.65	89.84	2.2	18.9	0.92	4.50	
SH24	8.23	0.06	0.85	18.44	28.17	0.00	0.02	0.05	0.02	0.01	43.31	99.15	122.3	1.8	15.9	0.92	5.51	
SH25	5.16	0.19	0.71	19.23	28.70	0.00	0.07	0.03	0.01	0.01	44.53	98.64	91.83	1.6	16.9	0.94	4.11	
SH27	19.62	0.29	1.40	16.56	25.36	0.19	0.07	0.04	0.01	0.01	37.77	101.32	247.8	0.4	12.2	0.91	1.82	
SH28	28.63	0.26	2.42	13.03	21.22	0.00	0.04	0.07	0.03	0.01	32.85	98.56	471.7	0.5	9.8	0.86	1.72	
SH29	6.21	0.35	1.30	17.94	28.76	0.00	0.10	0.04	0.01	0.01	44.02	98.75	257.7	1.6	16.7	0.87	2.13	
SH31	13.60	0.15	1.72	16.49	26.35	0.00	0.05	0.05	0.01	0.02	40.13	98.57	215.1	0.7	13.0	0.88	2.72	
SH32	21.97	0.09	1.94	15.03	23.67	0.00	0.03	0.05	0.01	0.01	36.44	99.23	298.4	0.1	9.9	0.89	1.89	
SH33	10.47	0.09	2.28	17.28	27.14	0.00	0.03	0.05	0.01	0.01	41.89	99.24	185.9	1.2	14.1	0.89	3.64	
平均值	10.81	0.52	1.73	17.07	27.25	0.02	0.09	0.08	0.02	0.02	41.47	99.06	175.0	1.6	14.8	0.88	7.52	
均方差	6.38	0.40	0.85	1.59	2.09	0.03	0.06	0.04	0.01	0.01	3.23	0.60	87.53	0.8	2.8	0.04	4.98	
含钙石英岩 (n=7)																		
SH04	36.82	13.17	7.53	5.25	11.08	0.00	3.21	0.11	0.13	1.07	20.01	98.37	108.8	0.0	11.2	0.66	12.00	
SH08	40.11	15.28	6.58	5.07	9.06	0.40	3.75	0.09	0.04	0.59	18.32	99.29	254.2	0.6	9.3	0.78	4.17	
SH10	50.22	8.59	3.68	5.85	10.23	0.29	1.48	0.07	0.06	0.45	18.19	99.11	348.2	2.4	10.3	0.80	2.55	
SH11	33.14	12.81	4.52	7.34	13.35	0.34	1.61	0.09	0.06	0.71	24.80	98.76	460.0	2.5	10.7	0.77	2.35	
SH26	56.95	8.72	3.57	4.17	8.89	0.17	0.58	0.08	0.03	0.01	16.34	99.49	215.5	0.1	10.7	0.66	4.42	
SH30	73.95	0.47	0.60	4.51	7.93	0.03	0.11	0.02	0.05	0.02	11.04	98.73	85.41	0.3	12.9	0.80	2.22	
SH40	67.18	0.32	3.08	4.33	9.38	0.00	0.06	0.09	0.01	0.01	14.07	98.52	158.9	0.2	10.6	0.65	6.63	
平均值	51.20	8.48	4.22	5.22	9.99	0.17	1.54	0.08	0.05	0.41	17.54	98.90	233.0	0.9	10.8	0.73	4.91	
均方差	12.71	4.62	1.70	0.80	1.34	0.14	1.13	0.02	0.02	0.34	3.19	0.34	103.8	0.9	0.7	0.06	2.52	

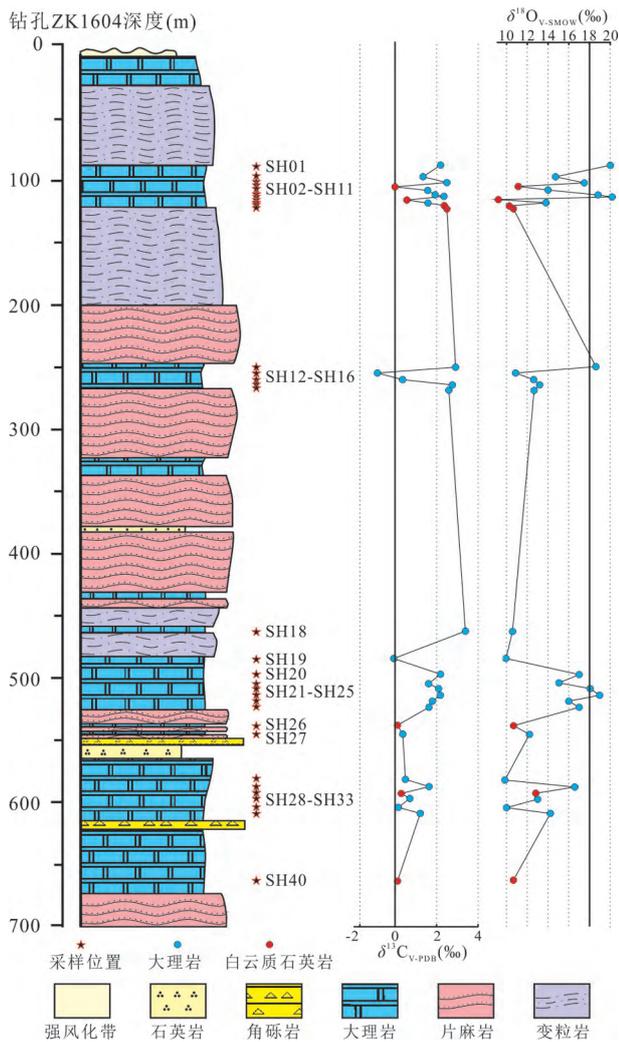


图6 禄格庄组地层柱状图及 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰) 和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰) 组成

Fig. 6 Stratigraphic column, $\delta^{13}C$ (‰) and $\delta^{18}O$ (‰) values of samples from the Lugezhuang Formation

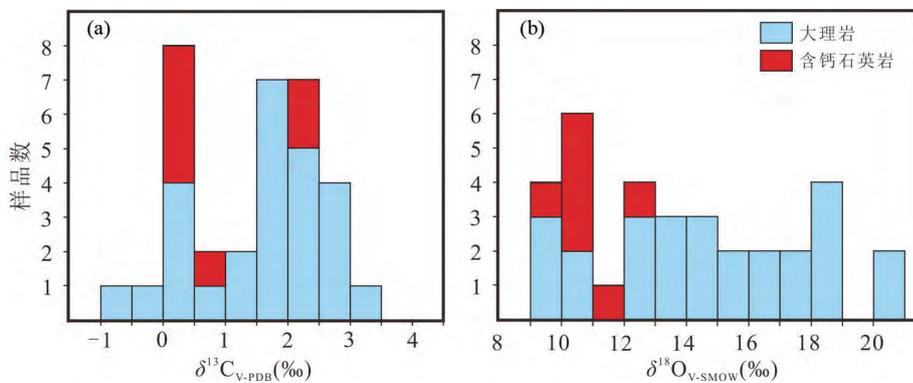


图7 禄格庄组碳酸盐样品 $\delta^{13}C$ (a) 和 $\delta^{18}O$ (b) 分布直方图

Fig. 7 Histograms for $\delta^{13}C$ (a) and $\delta^{18}O$ (b) values of samples from the Lugezhuang Formation

表3 地球主要碳储库的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰)

Table 3 The $\delta^{13}C$ values (PDB‰) of major carbon reservoirs

碳储库	$\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰)	文献
有机质	-27	Schidlowski, 1988
大气 CO ₂	-8	Schidlowski, 1988
海水 CO ₂	-8	Schidlowski, 1988
淡水 CO ₂	-9 ~ -20	Hoefs, 1997
岩浆系统	-3 ~ -30	Hoefs, 1997
地壳总碳	-7	Faure, 1986
地幔总碳	-5 ~ -7	Hoefs, 1997
碳酸盐岩	0.5	Hoefs, 1997

高, $\delta^{18}O_{carb}$ 值通常大于 20‰。据此可以推断, 碳酸盐岩与其它碳储库进行碳同位素交换时, 容易释放 ¹³C, 汲取 ¹²C, 其 $\delta^{13}C$ 降低, 同时, 与之平衡反应的其它碳储库 $\delta^{13}C$ 升高。事实上, 学者们已经共识碳酸盐岩沉积之后的成岩、变质和流体作用均导致 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{18}O_{carb}$ 降低, 且 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{18}O_{carb}$ 值随变质程度升高而降低 (Veizer, 1983; Banner and Hanson, 1990; Jacobsen and Kaufman, 1999; Veizer *et al.*, 1999; 陈衍景等, 2000; Melezhik *et al.*, 2001a, b, 2005; 汤好书等, 2008, 2009)。

碳酸盐岩沉积之后的地质作用导致碳氧同位素降低的根本原因是: 碳酸盐矿物的化学成分可表示为 Mg、Ca、Fe、Mn 的金属氧化物 (MO) 与 CO₂ 的结合物, 即 MO(CO₂)。根据软硬酸碱理论 (参见戴安邦, 1987; Chen and Zhao, 1997), 与 O 配合或结合时, C⁴⁺ 是比 Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ 更硬的酸, 而 ¹⁸O 是比 ¹⁶O 更硬的碱, 因此, 在 MO(CO₂) 中, ¹⁸O 倾向于分配到 CO₂ 中。在碳酸盐岩经历成岩、变质作用而脱 CO₂ 时, 由于 ¹⁸O 随 CO₂ 逸失而导致剩余 MO · CO₂ 的相对富集 ¹⁶O, 即 $\delta^{18}O_{carb}$ 降低。同样道理, ¹³C 比 ¹²C 硬度大, 更倾向于与 ¹⁸O 结合, 形成 ¹³C¹⁸O₂; 因此, 碳酸盐岩以任何形式脱 CO₂ 时, 都会造成残余碳酸盐岩 $\delta^{13}C_{carb}$ 降低。然而, 目前对 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{18}O_{carb}$ 在后期地质作用中降低的幅度, 尚缺乏定量估算公式

或办法,只有一些统计性研究。

Schidlowski *et al.* (1975) 统计认为碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值在重结晶或变质过程中降低约 2‰~3‰, Veizer *et al.* (1999) 则认为碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 在成岩作用中降低 ~2‰。Bottinga (1969), Wada and Suzuki (1983), Schidlowski (1988) 等研究表明,温度高于 650℃ 的变质作用会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 降低幅度 >3‰。就 Fennoscandian 地盾区而言,几乎没有经历蚀变的碳酸盐(白云岩和石灰岩) $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 +5‰~+9.6‰(平均 7.4 ± 0.7 ‰),经历了绿帘-角闪岩相变质的碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值为 +1‰到 +5‰(Melezhik *et al.*, 2013)。如果角闪岩相碳酸盐尚可保留初始沉积时 ^{13}C 富集特征的话,麻粒岩相碳酸盐则几乎不能保留 ^{13}C 富集信息,因其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值比角闪岩相降低 5‰以上, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值降低幅度可达 10‰以上,可从 ~25‰降低到 ~10‰,致使麻粒岩相碳酸盐平均 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值一般不超过 18‰(Baker and Fallick, 1989a, b; Melezhik *et al.*, 2001a, b)。由上可见,变质等级越高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值越低。

流体-岩石相互作用也会导致碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降(Melezhik *et al.*, 1999; Kump *et al.*, 2011)。例如,密西西比 Burlington-Keokuk 组白云岩较好记录了流体-岩石相互作用的历史(Banner and Hanson, 1990),重结晶白云岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值变化较大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值变化较小,说明 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 相对于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 更易发生变化。因此, Hudson (1977) 建议 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 可作为岩石遭受流体作用的指示剂,冯伟民等(2003)和 Aharon (2005) 主张以 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 18$ ‰作为判别碳酸盐岩发生热液蚀变作用的阈值,而 Melezhik *et al.* (2005) 则主张 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 阈值为 20‰。

LJE 期间的碳酸盐碳、氧同位素值偏高。Schidlowski *et al.* (1976) 研究的 LJE 期间的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值平均为 22.2 ± 1.6 ‰,最大值达 26.9‰。Veizer *et al.* (1992a, b) 认为早前寒武纪白云岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 较高,平均为 26 ± 2 ‰。Melezhik *et al.* (1999) 认为早前寒武纪白云岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 平均值在 28‰左右,并将 25‰~26‰作为岩石遭受蚀变或变质与否的阈值。

一些学者(Veizer, 1983; Valley, 1986; Banner, 1995; Jacobsen and Kaufman, 1999; Veizer *et al.*, 1999; Ray, 2009) 专门研究了碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 较 $\delta^{13}\text{C}$ 更易变化的原因。Banner and Hanson (1990) 认为,在开放体系下,即使流体/岩石比值很低($F/R < 10$),碳酸盐矿物也能与富水流体之间达到氧同位素分馏平衡,但碳同位素分馏平衡则要在流体/岩石比值高达 10^3 时才能实现,其原因是碳酸盐岩碳含量高,可以缓冲流体作用引起的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 变化。

在流体作用下,碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值降低方式可分为三类(汤好书等, 2008; Tang *et al.*, 2011, 2013a): (1) $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 同步降低(Veizer and Hoefs, 1976; Guerrero *et al.*, 1997; Jacobsen and Kaufman, 1999), 发生在 F/R 比值较高的条件下; (2) 近乎平行于 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 轴的极端变化趋势, 发生在 F/R 比值较低的情况下(Banner and Hanson, 1990), 且流体富水贫碳质(如 CO_2); (3) 近乎平行于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 轴的极

端变化趋势,是碳质流体作用的特定现象。

4.2 荆山群碳酸盐碳氧同位素组成

造山纪发生了全球性陆块汇聚、碰撞、造山作用,最终形成哥伦比亚超大陆。荆山群在造山纪哥伦比亚超大陆会聚过程中发生了强烈的变形变质,周喜文等(2001)用石榴子石-黑云母矿物对计算出南墅地区荆山群孔兹岩系的峰期变质温度在 700~750℃ 之间,李凯月等(2018)通过石墨拉曼光谱研究估算张舍石墨矿所经历的最高变质温度在 730~790℃ 之间。可见,胶北地体含石墨矿的孔兹岩系所经历的最高变质温度可能在 700~800℃ 之间,变质等级达到高角闪岩相-麻粒岩相。那么,在如此强烈、复杂地质改造作用中,荆山群碳酸盐岩地球化学特征和碳氧同位素组成发生哪些改变呢?

4.2.1 禄格庄组碳酸盐岩流体作用及碳同位素变化

蚀变作用常导致碳酸盐岩 Sr 含量降低, Mn、Fe、Rb 含量增加(Brand and Veizer, 1980; Derry *et al.*, 1992; Melezhik *et al.*, 2001a, b, 2008; Bekker and Kaufman, 2007), Mn 和 Sr 含量可以指示成岩作用的级别。Mn/Sr 比值对碳酸盐岩的后期流体作用较为敏感(Kaufman *et al.*, 1993; Bekker *et al.*, 2008)。一般认为, Mn/Sr > 6 时,碳酸盐岩受后期流体作用影响较大(Kaufman and Knoll, 1995; Melezhik *et al.*, 1999)。

在荆山群禄格庄组样品中, 13 件样品 Mn/Sr 比值超过 6, 但 $\delta^{13}\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}-\text{Mn}/\text{Sr}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{Mn}/\text{Sr}$ 之间的相关性不明显, R 值分别为 0.14、0.34、0.25(图 8a-c), 没有显示成岩作用对禄格庄组碳酸盐岩碳氧同位素的强烈影响。

早前寒武纪碳酸盐地层主要为白云岩,后期流体交代作用趋向于生成方解石(Melezhik *et al.*, 2001a, b; 图 5j-l)。在图 8 中,禄格庄组样品主要落入白云岩区域, Mg/Ca-Mn/Sr 的相关系数 R 值为 0.15, 没有明显的相关性。 $\delta^{13}\text{C}-\text{Mg}/\text{Ca}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{Mg}/\text{Ca}$ 之间的相关系数 R 值分别为 0.32 和 0.54(图 8e, f), 显示中等程度的正相关, 表明白云岩的方解石化越强烈, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值越低。

Mg/Ca 与 SiO_2 之间的相关系数为 -0.71(图 8g), 显著负相关, 说明硅化导致 MgCO_3 减少或者 CaCO_3 的相对增多(方解石化)。在图 8h 中, SiO_2 与 LOI 之间明显负相关, $R = -0.98$, 原因之一是硅化导致岩石中 CO_2 等挥发分含量降低, 原因之二是记录了原始沉积 SiO_2 与碳酸盐矿物之间的消长关系。从岩石薄片观测结果来看, 石英交代、充填碳酸盐矿物的现象普遍、清楚, 硅化证据充分。虽然无法排除 SiO_2 等组分是原始沉积形成, 但排他性的岩相学依据不足够充分。9 件样品 $\text{SiO}_2 > 25\%$, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值稳定在 9.28‰~11.21‰, 说明碳酸盐矿物与含 SiO_2 流体之间基本达到了氧同位素平衡(图 8i); 同时, 这 9 件样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -0.06‰~2.50‰之间, 明显低于其它研究样品。以上说明, 流体作用使 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低。

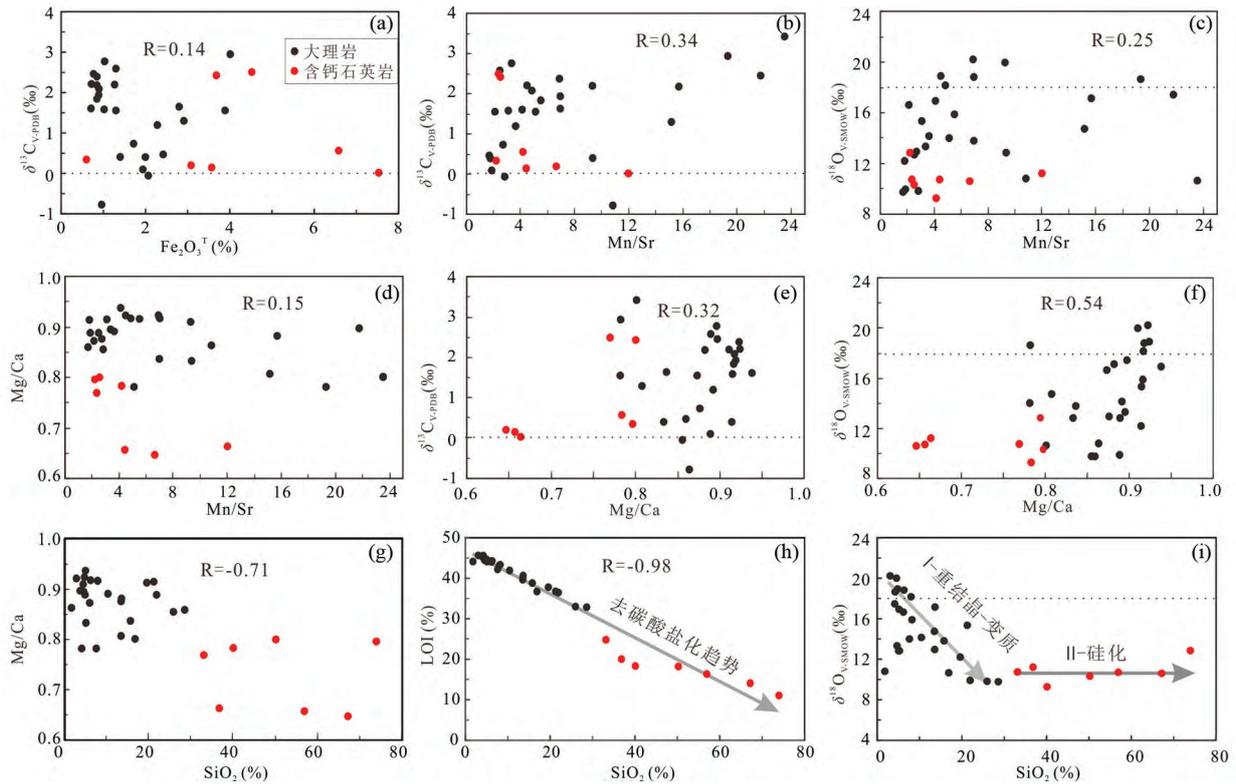


图8 禄格庄组样品元素协变图

Fig. 8 Correlations of elements in samples of the Lugezhuang Formation

4.2.2 禄格庄组碳酸盐岩变质作用及氧同位素变化

禄格庄组 33 件样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 9.28‰ ~ 20.23‰ 之间,即 9.3‰ ~ 20.2‰ 之间,平均 14.0‰。33 件样品中,只有 1 件样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 20‰,5 件样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 18‰,表明沉积后经历了强烈的地质作用改造。如前所述, SiO_2 与 Mg/Ca 、 LOI 呈负相关关系,指示样品发生了方解石化、硅化或钙硅酸盐化。图 8i 中, $\text{SiO}_2 < 30\%$ 时,即白云质大理岩,样品 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值随着 SiO_2 含量增高而降低,直至 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 降至 11‰ 左右; $\text{SiO}_2 > 30\%$ 时,即白云质石英岩, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值稳定在 11‰ 附近,不再随 SiO_2 含量变化而改变。这一现象表明,原始沉积白云岩可能经历了两次改造作用:(1)成岩或变质作用及其伴随的脱挥发份作用,造成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值降低和 SiO_2 含量相对增高;(2)以硅化为代表的交代作用,表现为 SiO_2 含量不断增高,而碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值稳定在 11‰ 附近,说明残余碳酸盐与流体之间的氧同位素分馏达到了平衡。

前述现象和认识与显微镜观察结果一致,显示样品后期硅化等热液作用较明显,主要依据是:(1)大理岩样品多由中-粗粒白云石组成,发育石英网脉(图 5f);(2)虽然少部分石英呈现重结晶特点(图 5i),但绝大部分为硅化形成(图 5j-l);(3)强硅化样品,如白云质石英岩,多具有角砾状构造或碎裂结构,发育在角砾岩带附近(图 5b, n, o、图 6);(4)山后大理岩矿区及附近广泛发育多种碎裂岩、糜棱岩(图 4),并发育 NNE 或 EW 向含金石英脉。

4.3 荆山群碳同位素正异常对 LJE 的指示

在全球范围内,不同时代海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 $0.5 \pm 2.5\text{‰}$ 。通常认为, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值明显高于或低于平均值的碳酸盐岩形成于特殊沉积环境 (Melezhik *et al.*, 1999, 2013; Sanyal *et al.*, 2009); 当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值大于 3‰ 时,即可被视为大于普通碳酸盐岩的异常沉积 (Karhu, 1993)。在 LJE 期间,碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值普遍大于 4‰ (Melezhik *et al.*, 2013),集中在 5‰ ~ 18‰ 之间,甚至出现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值达到 28‰ 极端案例 (Bekker *et al.*, 2003)。Melezhik *et al.* (1999) 认为 LJE 由 3 或 4 个 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值正漂移旋回组成,每个旋回的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值都正漂移至 5‰ 以上,之后再回到 0‰; 在多旋回的循环往复中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值始终大于 0‰,充分证明当时海洋碳储库富集 ^{13}C 。

近年,一些学者探索性地开展了华北克拉通古元古代变质地层碳氧同位素研究,陆续发现多处古元古代碳酸盐岩碳同位素正向漂移现象。例如,辽北辽河群关门山组 (2.3 ~ 1.9Ga) 42 件白云岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值为 4.6‰ ~ 5.9‰,平均为 5.3‰ (汤好书等, 2008)。辽东辽河群大石桥菱镁矿区 (2.3 ~ 1.85Ga) 大石桥组白云岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值为 0.6‰ ~ 1.4‰,平均为 1.2‰,大石桥组原始沉积白云岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值应在 4.2‰ 左右 (汤好书等, 2009)。河南登封嵩山群 (2.51 ~ 1.95Ga) 碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值为 -1.0‰ ~ 4.2‰,平均 2.5‰,具有碳同位素正异常现象 (Lai *et al.*, 2012)。山西五台地区滹沱群大石岭

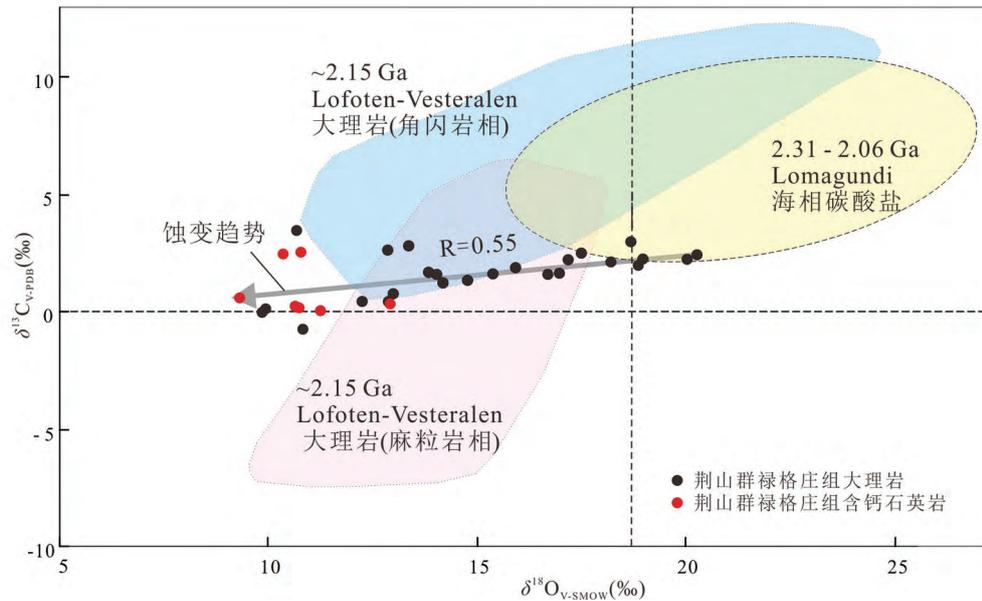


图9 荆山群禄格庄组碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 同位素与全球 Lomagundi 海相碳酸盐对比(底图据 Tang *et al.* , 2013a)

Fig. 9 $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ of the Lugezhuang Formation, Jingshan Group compared with those of the 2.31 ~ 2.06 Ga Lomagundi marine carbonates (base map and data source see Tang *et al.* , 2013a and references therein for details)

组 175 件 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 数据普遍为正值,变化于 $0.6\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$,具有 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正漂移特征(陈威宇和陈衍景, 2018)。考虑到高角闪岩相-麻粒岩相变质作用可使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值降低 3‰ 以上(Wada and Suzuki, 1983),陈衍景等(2000)提出胶东南墅石墨矿床后矿区荆山群大理岩的原岩碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值应大于 4.5‰ ,因为兰心俨(1981)报道的 2 件大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值分别为 0.8‰ 和 1.5‰ ,已经显示了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常。

本研究获得荆山群禄格庄组 33 件大理岩和石英岩之碳酸盐胶结物样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值,变化于 $-0.8\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$ 之间,平均为 $1.4 \pm 0.9\text{‰}$ 。在 33 件样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值中,只有 2 件为负值,分别为 -0.78‰ 和 -0.06‰ ,其余为正值,最大为 3.4‰ ,显示了正异常特征。图 9 中,禄格庄组碳酸盐碳、氧同位素之间的相关系数 (R) 为 0.55,其 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围 ($9.3\text{‰} \sim 20.2\text{‰}$) 大于 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围 ($-0.8\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$), $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 散点图略显平行于 $\delta^{18}\text{O}$ 轴的趋势。禄格庄组部分样品与世界 LJE 期间未变质或浅变质海相碳酸盐相分布范围一致,多数样品类似于角闪岩相-麻粒岩相变质的 $\sim 2.15\text{Ga}$ 的 Lofoten-Vesteralen 大理岩特征(Baker and Fallick, 1989a, b; Martin *et al.* , 2013)。也就是说,虽然总体属于麻粒岩相的荆山群变质程度高于同时期的 Lofoten-Vesteralen 大理岩,但其碳氧同位素特征仍像后者一样保留了 LJE 事件特征,甚至个别样品的碳氧同位素特征竟然像未变质的 LJE 时期碳酸盐岩, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常清楚。事实上,高级变质过程的脱水、脱挥发份、重结晶作用及流体作用导致禄格庄组碳酸盐碳氧同位素大幅度降低,部分样品达到了石英、碳酸盐、流体之间的氧同位素分馏平衡, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 稳定在

11‰ 附近。考虑到 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 降低如此强烈,可以推断禄格庄组大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值至少低于其原始沉积碳酸盐 $3\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 。现今禄格庄大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值平均为 1.4‰ ,初始沉积碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 平均值应不低于 4.4‰ ,可能为 6.4‰ ,最大值甚至达 8.4‰ 以上,较好地记录了 LJE 事件。

5 结论

(1) 胶北地体荆山群禄格庄组发育大量碳酸盐地层,其 33 件样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值为 $-0.8\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$ 之间。其中,大理岩样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值平均为 $1.6 \pm 0.8\text{‰}$,白云质石英岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值平均为 $0.9 \pm 0.9\text{‰}$ 。碳氧同位素值之间具有很好的正相关性,部分样品 Mn/Sr 比值大于 6。禄格庄组碳酸盐经历了重结晶-变质作用以及硅化作用,造成样品去碳酸盐化强烈。

(2) 高角闪岩相-麻粒岩相变质作用和流体交代作用是影响碳氧同位素值的主要因素,导致使禄格庄组大理岩碳同位素值至少下降了 $3\text{‰} \sim 5\text{‰}$,原始沉积碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值应该不低于 4.4‰ ,正异常明显,记录了全球性的 LJE 事件。

致谢 样品采集过程中得到山东黄金集团有限公司史先洪工程师的热情帮助;实验测试工作得到了中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的大力支持,微量元素由该实验室胡静、黄静高级工程师指导完成,碳氧同位素测试由该实验室谷静高级工程师帮助完成;三位审稿人提出了宝贵的修改意见;在此一并致以诚挚感谢!

References

- Aharon P. 2005. Redox stratification and anoxia of the Early Precambrian oceans: Implications for carbon isotope excursions and oxidation events. *Precambrian Research*, 137(3-4): 202-222
- Anbar AD, Duan Y, Lyons TW, Arnold GL, Kendall B, Creaser RA, Kaufman AJ, Gorgon GW, Scott C, Garvin J and Buick R. 2007. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? *Science*, 317(5846): 1903-1909
- Baker AJ and Fallick AE. 1989a. Heavy carbon in two-billion-year-old marbles from Lofoten-Vester å len, Norway: Implications for the Precambrian carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(5): 1111-1115
- Baker AJ and Fallick AE. 1989b. Evidence from Lewisian limestones for isotopically heavy carbon in two-thousand-million-year-old sea water. *Nature*, 337(6205): 352-354
- Banner JL and Hanson GN. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11): 3123-3137
- Banner JL. 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, 42(5): 805-824
- Bekker A, Karhu JA, Eriksson KA and Kaufman AJ. 2003. Chemostratigraphy of Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: Tectonic forcing of biogeochemical change? *Precambrian Research*, 120(3-4): 279-325
- Bekker A, Holland HD, Wang PL, Rumble III D, Stein HJ, Hannah JL, Coetsee LL and Beukes NJ. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427(6970): 117-120
- Bekker A, Karhu JA and Kaufman AJ. 2006. Carbon isotope record for the onset of the Lomagundi carbon isotope excursion in the Great Lakes area, North America. *Precambrian Research*, 148(1-2): 145-180
- Bekker A and Kaufman AJ. 2007. Oxidative forcing of global climate change: A biogeochemical record across the oldest Paleoproterozoic ice age in North America. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(3-4): 486-499
- Bekker A, Holmden C, Beukes NJ, Kenig F, Eglinton B and Patterson WP. 2008. Fractionation between inorganic and organic carbon during the Lomagundi (2.22~2.1Ga) carbon isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1-4): 278-291
- Bottinga Y. 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1): 49-64
- Brand U and Veizer J. 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-I: Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50(4): 1219-1236
- Chen WY and Chen YJ. 2018. Records of the great oxidation event in the Hutuo Group, Shanxi, China: A reassessment of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ data. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3709-3720 (in Chinese with English abstract)
- Chen WY, Chen YJ, Li QG, Li JR, Li KY, Shu SP, Chen X and Tong ZD. 2018. Detrital zircon U-Pb ages of the Sijzhuang glacial diamictites of the Hutuo Group in Wutai Shan, Shanxi Province and implication for the Great Oxidation Event. *Earth Science Frontiers*, 25(5): 1-18 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ. 1987. The geologic environment catastrophe at about 2300Ma. In: Pan LQ (ed.). *Young Geologists in Nanjing University*, 119-125 (in Chinese)
- Chen YJ. 1988. Catastrophe of the geologic environment at 2300Ma. In: *Abstracts of International Symposium on Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Mobile Belts*. Tianjin: 11
- Chen YJ, Hu SX and Fu SG. 1988. The REE geochemical character and its significance of the crystalline basement in southern margin of North China platform. In: *Abstracts of International Symposium on Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Mobile Belts*. Tianjin: 13
- Chen YJ. 1990. Evidences for the catastrophe in geologic environment at about 2300Ma and the discussions on several problems. *Journal of Stratigraphy*, 14(3): 178-184 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Ji HZ, Fu SG and Zhou XP. 1991. The challenge to traditional geological theory by the discover of catastrophe events in 2.3 billion years: A New understanding of some major geological problems. *Advanced in Earth Science*, 6(2): 63-68 (in Chinese)
- Chen YJ, Ouyang ZY, Yang QJ and Deng J. 1994. A new idea of the Archean-Proterozoic boundary. *Geological Review*, 40(5): 483-488 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ. 1996. Progresses in application of sedimentary trace element geochemistry to probe crustal composition and environmental change. *Geology Geochemistry*, (3): 12-30 (in Chinese)
- Chen YJ and Zhao YC. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments: Evidence from the southern margin of the North China Craton. *Episodes*, 20(2): 109-116
- Chen YJ, Liu CQ, Chen HY, Zhang ZJ and Li C. 2000. Carbon isotope geochemistry of graphite deposits and ore-bearing khondalite series in North China: Implications for several geoscientific problems. *Acta Petrologica Sinica*, 16(2): 233-244 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ and Tang HS. 2016. The great oxidation event and its records in North China Craton. In: Zhai MG, Zhao Y and Zhao TP (eds.). *Main Tectonic Events and Metallogeny of the North China Craton*. Singapore: Springer, 281-304
- Chen YJ and Tang HS. 2018. Determination of the great oxidation event in North China. In: Zhai MG, Zhang LC and Chen B (eds.). *Major Geological Events and Metallogenesis in the Precambrian of North China Craton*. Beijing: Science Press, 155-179 (in Chinese)
- Chen YJ, Chen WY, Li QG, Santosh M and Li JR. 2019. Discovery of the Huronian glaciation event in China: Evidence from glaciogenic diamictites in the Hutuo Group in Wutai Shan. *Precambrian Research*, 320: 1-12
- Cloud PE Jr. 1968. Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive earth. *Science*, 160(3829): 729-736
- Condie K C. 2016. *Earth as An Evolving Planetary System*. London: Elsevier
- Cowie JW, Ziegler W and Remane J. 1989. Stratigraphic commission accelerates progress, 1984 to 1989. *Episodes*, 12(2): 79-82
- Dai AB. 1987. *Coordination Chemistry*. Beijing: Science Press (in Chinese)
- Derry LA, Kaufman AJ and Jacobsen SB. 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1317-1329
- Dong CY, Wang SJ, Liu DY, Wang JG, Xie HQ, Wang W, Song ZY and Wan YS. 2010. Late Palaeoproterozoic crustal evolution of the North China Craton and formation time of the Jingshan Group: Constraints from SHRIMP U-Pb zircon dating of meta-intermediate-basic intrusive rocks in eastern Shandong Province. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1699-1706 (in Chinese with English abstract)
- Faure G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2nd Edition. New York: Wiley, 589
- Feng WM, Zheng YF and Zhou JB. 2003. Carbon and oxygen isotope geochemistry of marbles from the Dabie-Sulu orogenic belt. *Acta Petrologica Sinica*, 19(3): 468-478 (in Chinese with English abstract)
- Frakes LA. 1979. Evolution and genesis of global climates. In: Fitzgerald DL (ed.). *Climates throughout Geologic Time*. Amsterdam: Elsevier
- Frauenstein F, Veizer J, Beukes N, Van Niekerk HS and Coetsee LL. 2009. Transvaal Supergroup carbonates: Implications for

- Paleoproterozoic $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records. *Precambrian Research*, 175 (1-4): 149-160
- Guerrera Jr A, Peacock SM and Knauth LP. 1997. Large ^{18}O and ^{13}C depletions in greenschist facies carbonate rocks, Western Arizona. *Geology*, 25(10): 943-946
- Guo QJ, Strauss H, Kaufman AJ, Schröder S, Gutzmer J, Wing B, Baker MA, Bekker A, Jin QS, Kim ST and Farquhar J. 2009. Reconstructing earth's surface oxidation across the Archean-Proterozoic transition. *Geology*, 37(5): 399-402
- Hannah JL, Bekker A, Stein HJ, Markey RJ and Holland HD. 2004. Primitive Os and 2316Ma age for marine shale: Implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1-2): 43-52
- Hoefs J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. 4th Edition. Berlin: Springer-Verlag, 201
- Holland HD. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3811-3826
- Hudson JD. 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society*, 133(6): 637-660
- Huston DL and Logan GA. 2004. Barite, BIFs and bugs: Evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(1-2): 41-55
- Jacobsen SB and Kaufman AJ. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1-3): 37-57
- Ji HZ and Chen YJ. 1990. Khondalite series and its mineral resources. *Geology and Exploration*, (11): 11-13 (in Chinese)
- Ji HZ, Chen YJ and Zhao YY. 1990. Graphite ore deposits and Khondalite series. *China Nonmetallic Minerals Industry*, (6): 9-11 (in Chinese)
- Karhu JA. 1993. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield. *Geological Survey Finland Bulletin*, 371: 1-87
- Karhu JA and Holland HD. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology*, 24(10): 867-870
- Kaufman AJ, Jacobsen SB and Knoll AH. 1993. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(3-4): 409-430
- Kaufman AJ and Knoll AH. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73(1-4): 27-49
- Kong QY. 2006. Deposits in Shandong Province. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 537-551 (in Chinese)
- Kump LR. 2008. The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 451(7176): 277-278
- Kump LR, Junium C, Arthur MA, Brasier A, Fallick A, Melezhik V, Lepland A, Crne AE and Luo G. 2011. Isotopic evidence for massive oxidation of organic matter following the Great Oxidation Event. *Science*, 334(6063): 1694-1696
- Lai Y, Chen C and Tang HS. 2012. Paleoproterozoic positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion in Henan, China. *Geomicrobiology Journal*, 29(3): 287-298
- Lan XY. 1981. Study on genesis of the Nanshu graphite deposit and on feature of Precambrian graphite-bearing rock association, Shandong. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, (3): 30-42 (in Chinese)
- Li HK, Li YF, Geng K, Zhuo CY, Zhang YB, Liang TT and Wang F. 2013. Paleoproterozoic tectonic setting in the eastern Shandong Province. *Geological Survey and Research*, 36(2): 114-130 (in Chinese with English abstract)
- Li KY, Chen YJ, She ZB, Tang HS and Chen WY. 2018. Carbon isotope compositions and geochemical characteristics of the Zhangshe graphite deposit of the Jingshan Group, Jiaobei. *Earth Science Frontiers*, 25(5): 19-33 (in Chinese with English abstract)
- Liu PH, Liu FL, Wang F and Liu JH. 2011. U-Pb dating of zircons from Al-rich paragneisses of Jingshan Group in Shandong peninsula and its geological significance. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(5): 829-843 (in Chinese with English abstract)
- Liu PH, Liu FL, Wang F, Liu JH and Cai J. 2013. Petrological and geochronological preliminary study of the Xiliu ~2.1 Ga meta-gabbro from the Jiaobei terrane, the southern segment of the Jiao-Liao-Ji Belt in the North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 29(7): 2371-2390 (in Chinese with English abstract)
- Lu LZ, Xu XC and Liu FL. 1996. The Early Precambrian Khondalite Series in North China. Changchun: Changchun Publishing House, 1-273 (in Chinese)
- Luo GM, Ono S, Beukes NJ, Wang DT, Xie SC and Summons RE. 2016. Rapid oxygenation of Earth's atmosphere 2.33 billion years ago. *Science Advances*, 2(5): e1600134
- Martin AP, Condon DJ, Prave AR and Lepland A. 2013. A review of temporal constraints for the Paleoproterozoic large, positive carbonate carbon isotope excursion (the Lomagundi-Jatuli Event). *Earth-Science Reviews*, 127: 242-261
- Melezhik VA, Fallick AE, Medvedev PV and Makarikhin VV. 1999. Extreme $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ enrichment in ca. 2.0 Ga magnesite-stromatolite-dolomite-‘red beds’ association in a global context; A case for the world-wide signal enhanced by a local environment. *Earth-Science Reviews*, 48(1-2): 71-120
- Melezhik VA, Gorokhov IM, Fallick AE and Gjelle S. 2001a. Strontium and carbon isotope geochemistry applied to dating of carbonate sedimentation: An example from high-grade rocks of the Norwegian Caledonides. *Precambrian Research*, 108(3-4): 267-292
- Melezhik VA, Gorokhov IM, Kuznetsov AB and Fallick AE. 2001b. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: Implications for ‘blind dating’. *Terra Nova*, 13(1): 1-11
- Melezhik VA, Fallick AE and Pokrovsky BG. 2005. Enigmatic nature of thick sedimentary carbonates depleted in ^{13}C beyond the canonical mantle value: The challenges to our understanding of the terrestrial carbon cycle. *Precambrian Research*, 137(3-4): 131-165
- Melezhik VA, Huhma H, Condon DJ, Fallick AE and Whitehouse MJ. 2007. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event. *Geology*, 35(7): 655-658
- Melezhik VA, Bingen B, Fallick AE, Gorokhov IM, Kuznetsov AB, Sandstad JS, Solli A, Bjerkgård T, Henderson I, Boyd R, Jamal D and Monize A. 2008. Isotope chemostratigraphy of marbles in northeastern Mozambique: Apparent depositional ages and tectonostratigraphic implications. *Precambrian Research*, 162(3-4): 540-558
- Melezhik VA, Prave AR, Hanski EJ, Fallick AE, Lepland A, Kump LR and Strauss H. 2013. Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Volume 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia-Drilling Early Earth Project. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- Murakami H, Wang B and Kitoh A. 2011. Future change of Western North Pacific Typhoons: Projections by a 20-km-mesh global atmospheric model. *Journal of Climate*, 24(4): 1154-1169
- Pavlov AA and Kasting JF. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments; Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2(1): 27-41
- Qi L, Hu J and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507-513
- Ray JS. 2009. Carbon isotopic variations in fluid-deposited graphite: Evidence for multicomponent Rayleigh isotopic fractionation. *International Geology Review*, 51(1): 45-57
- Sanyal P, Acharya BC, Bhattacharya SK, Sarkar A, Agrawal S and Bera MK. 2009. Origin of graphite, and temperature of metamorphism in Precambrian Eastern Ghats Mobile Belt, Orissa, India: A carbon isotope approach. *Journal of Asian Earth Sciences*, 36(2-3): 252-260
- Schidlowski M, Eichmann R and Junge CE. 1975. Precambrian sedimentary carbonates: Carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. *Precambrian Research*, 2(1): 1-69
- Schidlowski M, Eichmann R and Junge CE. 1976. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province,

- Rhodesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(4): 449–455
- Schidlowski M. 1988. A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333(6171): 313–318
- Tam PY, Zhao GC, Liu FL, Zhou XW, Sun M and Li SZ. 2011. Timing of metamorphism in the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji Belt: New SHRIMP U-Pb zircon dating of granulites, gneisses and marbles of the Jiaobei massif in the North China Craton. *Gondwana Research*, 19(1): 150–162
- Tang GJ, Chen YJ, Huang BL and Chen CX. 2004. Paleoproterozoic $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ positive excursion event; Research progress on 2.3Ga catastrophe. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 103–109 (in Chinese with English abstract)
- Tang HS, Chen YJ, Wu G and Lai Y. 2008. The C-O isotope composition of the Liaohe Group, northern Liaoning Province and its geologic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 24(1): 129–138 (in Chinese with English abstract)
- Tang HS, Wu G and Lai Y. 2009. The C-O isotope geochemistry and genesis of the Dashiqiao magnesite deposit, Liaoning Province, NE China. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 455–467 (in Chinese with English abstract)
- Tang HS, Chen YJ, Wu G and Lai Y. 2011. Paleoproterozoic positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursion in the northeastern Sino-Korean craton; Evidence of the Lomagundi Event. *Gondwana Research*, 19(2): 471–481
- Tang HS and Chen YJ. 2013. Global glaciations and atmospheric change at ca. 2.3Ga. *Geoscience Frontiers*, 4(5): 583–596
- Tang HS, Chen YJ, Santosh M, Zhong H, Wu G and Lai Y. 2013a. C-O isotope geochemistry of the Dashiqiao magnesite belt, North China Craton; Implications for the Great Oxidation Event and ore genesis. *Geological Journal*, 48(5): 467–483
- Tang HS, Chen YJ, Santosh M, Zhong H and Yang T. 2013b. REE geochemistry of carbonates from the Guannenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton; Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Precambrian Research*, 227: 316–336
- Tang HS, Chen YJ, Li KY, Chen WY, Zhu XQ, Ling KY and Sun XH. 2016. Early Paleoproterozoic metallogenic explosion in North China Craton. In: Zhai MG, Zhao Y and Zhao TP (eds.). *Main Tectonic Events and Metallogeny of the North China Craton*. Singapore: Springer, 305–328
- Tang HS and Chen YJ. 2018a. Reconstruction of the Great oxidation Event sequence. In: Zhai MG, Zhang LC and Chen B (eds.). *Major Geological Events and Metallogenesis in the Precambrian of North China Craton*. Beijing: Science Press, 145–155 (in Chinese)
- Tang HS and Chen YJ. 2018b. Enrichment of large amount of elements in supergene environment. In: Zhai MG, Zhang LC and Chen B (eds.). *Major Geological Events and Metallogenesis in the Precambrian of North China Craton*. Beijing: Science Press, 180–188 (in Chinese)
- Tang J, Zheng YF, Wu YB, Zha XP and Zhou JB. 2004. Zircon U-Pb ages and oxygen isotopes of metamorphic rocks in the western part of the Shandong Peninsula. *Acta Petrologica Sinica*, 20(5): 1063–1086 (in Chinese with English abstract)
- Valley JM. 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, 16(1): 445–489
- Vallini DA, Cannon WF and Schulz KJ. 2006. Age constraints for Paleoproterozoic glaciation in the Lake Superior region: Detrital zircon and hydrothermal xenotime ages for the Chocoy Group, Marquette Range Supergroup. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 43(5): 571–591
- Veizer J and Hoefs J. 1976. The nature of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(11): 1387–1395
- Veizer J. 1983. Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. In: Arthur MA, Anderson TF, Kaplan IR, Veizer J and Land LS (eds.). *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. V. 10. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 3.1–3.100
- Veizer J, Clayton RN and Hinton RW. 1992a. Geochemistry of Precambrian carbonates: IV. Early Paleoproterozoic ($2.25 \pm 0.25\text{Ga}$) seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 875–885
- Veizer J, Plumb KA, Clayton RN, Hinton RW and Grotzinger JP. 1992b. Geochemistry of Precambrian carbonates: V. Late Paleoproterozoic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(6): 2487–2501
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F, Carden GAF, Diener A, Ebner S, Godderis Y, Jasper T, Korte C, Pawellek F, Podlaha OG and Strauss H. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1–3): 59–88
- Wada H and Suzuki K. 1983. Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(4): 697–706
- Wan YS, Song B, Liu DY, Wilde SA, Wu JS, Shi YR, Yin XY and Zhou HY. 2006. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Palaeoproterozoic metasedimentary rocks in the North China Craton: Evidence for a major Late Palaeoproterozoic tectonothermal event. *Precambrian Research*, 149(3–4): 249–271
- Xie SW, Wang SJ, Xie HQ, Liu SJ, Dong CY, Ma MZ, Liu DY and Wan YS. 2014. SHRIMP U-Pb dating of detrital zircons from the Fenzishan Group in eastern Shandong, North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 30(10): 2989–2998 (in Chinese with English abstract)
- Yang JH. 2000. Age and metallogenic dynamics of gold mineralization in Jiaodong Peninsula, eastern China; Constraints in the interaction of mantle/crust and metallogenesis/lithospheric evolution. Ph. D. Dissertation. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, 1–133 (in Chinese with English summary)
- Young GM. 2013. Precambrian supercontinents, glaciations, atmospheric oxygenation, metazoan evolution and an impact that may have changed the second half of Earth history. *Geoscience Frontiers*, 4(3): 247–261
- Young GM. 2019. Aspects of the Archean-Proterozoic transition: How the great Huronian Glacial Event was initiated by rift-related uplift and terminated at the rift-drift transition during break-up of Lauroscandia. *Earth-Science Reviews*, 190: 171–189
- Zhai MG, Zhang LC and Chen B. 2018. *Precambrian Great Geologic and Metallogenic Events in North China Craton*. Beijing: Science Press, 1–29 (in Chinese)
- Zhang ZQ and Liu MW. 1996. *Rocks and Strata of Shandong Province*. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1–310 (in Chinese)
- Zhou XW, Dong YS and Wei CD. 2001. The genesis and evolution of the metamorphic minerals of khondalite series in Nanshu district of Shandong Province. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 31(2): 116–121 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈威宇, 陈衍景. 2018. 大氧化事件在山西滹沱群中的记录: 碳酸盐岩碳同位素资料分析. *岩石学报*, 34(12): 3709–3720
- 陈威宇, 陈衍景, 李秋根, 李建荣, 李凯月, 疏孙平, 陈西, 佟子达. 2018. 山西五台山滹沱群四集庄冰碛岩碎屑锆石年龄及其对大氧化事件研究意义. *地学前缘*, 25(5): 1–18
- 陈衍景. 1987. 论 23 亿年前地质环境的突变. 见: 潘龙泉编. *南大青年地质学家*, 119–125
- 陈衍景. 1990. 23 亿年地质环境突变的证据及若干问题的讨论. *地层学杂志*, 14(3): 178–184
- 陈衍景, 季海章, 富士谷, 周小平. 1991. 23 亿年灾变事件的揭示对传统地质理论的挑战——关于某些重大地质问题的新认识. *地球科学进展*, 6(2): 63–68

- 陈衍景, 欧阳自远, 杨秋剑, 邓健. 1994. 关于太古宙-元古宙界线的新认识. 地质论评, 40(5): 483-488
- 陈衍景, 杨秋剑, 邓建, 季海章, 富士谷, 周小平, 林清. 1996. 地球演化的重要转折——2300Ma 时地质环境灾变的解释及其意义. 地质地球化学, (3): 106-125
- 陈衍景, 刘丛强, 陈华勇, 张增杰, 李超. 2000. 中国北方石墨矿床及赋矿孔达岩系碳同位素特征及有关问题讨论. 岩石学报, 16(2): 233-244
- 陈衍景, 汤好书. 2018. 华北大氧化事件的确定. 见: 翟明国, 张连昌, 陈斌编. 华北克拉通前寒武纪重大地质事件与成矿. 北京: 科学出版社, 155-179
- 戴安邦. 1987. 配位化学. 北京: 科学出版社
- 董春艳, 王世进, 刘敦一, 王金光, 颜炳强, 王伟, 宋志勇, 万渝生. 2010. 华北克拉通古元古代晚期地壳演化和荆山群形成时代制约——胶东地区变质中-基性侵入岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年. 岩石学报, 27(6): 1699-1706
- 冯伟民, 郑永飞, 周建波. 2003. 大别-苏鲁造山带大理岩碳氧同位素地球化学研究. 岩石学报, 19(3): 468-478
- 季海章, 陈衍景. 1990. 孔达岩系及其矿产. 地质与勘探, (11): 11-13
- 季海章, 陈衍景, 赵懿英. 1990. 孔达岩系与石墨矿床. 建材地质, (6): 9-11
- 孔庆友. 2006. 山东矿床. 济南: 山东科学技术出版社, 537-551
- 兰心俨. 1981. 山东南墅前寒武纪含石墨建造的特征及石墨矿床的成因研究. 长春地质学院学报, (3): 30-42
- 李洪奎, 李逸凡, 耿科, 嵇传源, 张玉波, 梁太涛, 王峰. 2013. 鲁东地区古元古界形成的大地构造环境探讨. 地质调查与研究, 36(2): 114-130
- 李凯月, 陈衍景, 余振兵, 汤好书, 陈威宇. 2018. 胶北荆山群张舍石墨矿碳同位素特征及其地质意义. 地学前缘, 25(5): 19-33
- 刘平华, 刘福来, 王舫, 刘建辉. 2011. 山东半岛荆山群富铝片麻岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义. 岩石矿物学杂志, 30(5): 829-843
- 刘平华, 刘福来, 王舫, 刘建辉, 蔡佳. 2013. 胶北西留古元古代~2.1Ga 变辉长岩岩石学与年代学初步研究. 岩石学报, 29(7): 2371-2390
- 卢良兆, 徐学纯, 刘福来. 1996. 中国北方早前寒武纪孔兹岩系. 长春: 长春出版社, 1-273
- 唐国军, 陈衍景, 黄宝玲, 陈从喜. 2004. 古元古代 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件: 2.3Ga 环境突变研究的进展. 矿物岩石, 24(3): 103-109
- 汤好书, 陈衍景, 武广, 赖勇. 2008. 辽北辽河群碳酸盐岩碳-氧同位素特征及其地质意义. 岩石学报, 24(1): 129-138
- 汤好书, 武广, 赖勇. 2009. 辽宁大石桥菱镁矿床的碳氧同位素组成和成因. 岩石学报, 25(2): 455-467
- 汤好书, 陈衍景. 2018a. 大氧化事件序列重建. 见: 翟明国, 张连昌, 陈斌编. 华北克拉通前寒武纪重大地质事件与成矿. 北京: 科学出版社, 145-155
- 汤好书, 陈衍景. 2018b. 表生环境巨量元素富集. 见: 翟明国, 张连昌, 陈斌编. 华北克拉通前寒武纪重大地质事件与成矿. 北京: 科学出版社, 180-188
- 唐俊, 郑永飞, 吴元保, 查向平, 周建波. 2004. 胶东地块西部变质岩锆石 U-Pb 定年和氧同位素研究. 岩石学报, 20(5): 1063-1086
- 谢士稳, 王世进, 颜炳强, 刘守偈, 董春艳, 马铭株, 刘敦一, 万渝生. 2014. 华北克拉通胶东地区粉子山群碎屑锆石 SHRIMP U-Pb 定年. 岩石学报, 30(10): 2989-2998
- 杨进辉. 2000. 胶东地区金矿床成矿时代及其成矿地球动力学背景——兼论壳幔相互作用与成岩成矿. 博士学位论文. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 1-133
- 翟明国, 张连昌, 陈斌. 2018. 华北克拉通前寒武纪重大地质事件与成矿. 北京: 科学出版社, 1-29
- 张增奇, 刘明渭. 1996. 山东省岩石地层. 武汉: 中国地质大学出版社, 1-310
- 周喜文, 董永胜, 魏存弟. 2001. 山东南墅地区孔兹岩系变质矿物的成因及演化. 长春科技大学学报, 31(2): 116-121