

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2018.4.11

胶北荆山群张舍石墨矿碳同位素特征及其地质意义

李凯月¹, 陈衍景^{1,*}, 余振兵², 汤好书³, 陈威宇¹

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. 中国地质大学 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

3. 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, 贵州 贵阳 550008

LI Kaiyue¹, CHEN Yanjing^{1,*}, SHE Zhenbing², TANG Haoshu³, CHEN Weiyu¹

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

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550008, China

LI Kaiyue, CHEN Yanjing, SHE Zhenbing, et al. Carbon isotope compositions and geochemical characteristics of the Zhangshe graphite deposit of the Jingshan Group, Jiaobei. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(5): 019-033

Abstract: Graphite deposits in China are widely distributed in ore-bearing khondalite series around the North China Craton. The massive accumulation of graphite deposits from multiple sources has significant implications for the palaeoenvironment. Here, our compilation of previously published isotopic ages for the Jingshan Group suggests a depositional age of 2.1-1.9 Ga. We also report new geochemical data, including major elemental and C/O isotope data, and Raman characteristic frequencies for graphite ore and related rocks from the Douya Formation, Jingshan Group in the Zhangshe mining area. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ values of 8 gneiss samples ranged from -18.6‰ – -21.7‰ , with an average of $-20.7\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ values for two diopside marbles were -16.3‰ and -19.3‰ , respectively. All the $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ values were slightly lower than the average ($-26\text{‰} \pm 7\text{‰}$) for the world's organic matter. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values of four diopside marbles were -8.9‰ – 0.2‰ and 12.5‰ – 16.6‰ , respectively. Raman microspectroscopy of graphites showed that the highest rock temperature reached 700–800 °C. The above mentioned geochemical characteristics indicate the carbon source of graphite mainly came from organic matter that subsequently mixed with inorganic carbon (homogenization) to yield heavier carbon isotopes. And high temperature metamorphism and fluid influence likely contributed to carbon homogenization. The occurrence of large amounts of graphite deposits in the Paleoproterozoic, accompanied by stromatolite expansion, accumulation of phosphorite deposits and perturbation of marine carbon cycles, suggests a flourishing of marine microbial life and high rates of biological productivity and carbon burial during this period.

Key words: Jingshan Group; graphite deposit; C isotope

摘要: 中国的石墨矿床广泛发育于华北克拉通周边的孔兹岩系内,其碳质具有多来源特征,碳质的大量沉积集聚对古环境具有指示意义。文中总结前人同位素年代数据,将荆山群的形成时代限定在 2.1~1.9 Ga,同时报道了胶北张舍矿区荆山群陡崖组石墨矿床的 12 件岩石样品主量元素数据、10 件石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 数据、4 件透辉石大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 数据和 15 个石墨晶体的拉曼光谱数据。8 件片麻岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 为 -21.7‰ ~ -18.6‰ , 平均值 $(-20.5 \pm 0.9)\text{‰}$, 2 件透辉石大理岩样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 分别为 -16.3‰ 和 -19.3‰ , 均略高于全球有机质平均水平 $(-26 \pm 7)\text{‰}$, 4 件透辉石大理岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值分别为 -8.9‰ ~ 0.2‰ 和 12.5‰ ~ 16.6‰ 。

收稿日期:2018-02-08;修回日期:2018-04-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2012CB416602)

作者简介:李凯月(1993—),女,博士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail:kaiyue_lj@163.com

* 通讯作者简介:陈衍景(1962—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事矿床学研究。E-mail:yjchen@pku.edu.cn

http://www.earthsciencefrontiers.net.cn 地学前缘,2018,25(5)

16.6‰。拉曼光谱谱峰数据计算出石墨经历的最高温度为 700~800 °C。碳同位素数据显示石墨碳质来源以有机质为主,主要为生物成因,并与无机碳混合,产生了均一化,导致碳同位素变重。高温变质作用以及流体的影响是石墨碳发生均一化的重要因素。古元古代生物成因石墨矿床的大量产出,伴随同时代的叠层石爆发、磷块岩沉积、海洋碳循环扰动等现象,指示了古元古代晚期具有很高的生物产率,并发生大规模的有机质埋藏。

关键词:荆山群;石墨矿床;C 同位素

中图分类号:P619.252;P597.2 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2018)05-0019-15

0 引言

2.3 Ga 是地球历史的重要转折时期,地球表生系统发生了一系列重要的突变事件,事件前后沉积物特征显著不同,如:在 2.33~2.06 Ga 期间发生了以大气氧含量升高及碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移现象为代表的 Lomagundi 事件(或称 Jatulian 事件);在 2.3 Ga 之前,少有生命存在的证据报道,而在 2.3 Ga 之后,叠层石大量发育,生物成因石墨矿床相继报道^[1-2]。华北克拉通是中国境域最为古老的陆块,地质演化历史可以追溯到太古宙,有大量古元古代突变事件前后的沉积记录。发育于华北克拉通结晶基底之上的孔兹岩系,蕴含丰富的矿产资源和沉积记录,赋存了可观的石墨矿床。当前,人们对于华北克拉通孔兹岩系中蕴含的石墨矿床的研究相对薄弱,研究资料较老。前人主要的研究成果有 3 个方面:(1)石墨矿床的分布。与孔兹岩系的分布一致,多沿着华北地台周边,如黑龙江佳木斯中间地块麻山群的柳毛石墨矿,吉林南部集安群石墨矿,辽宁辽河群石墨矿,河南东秦岭太华群的鲁山、灵宝石墨矿,内蒙古兴和集宁群上部的兴和石墨矿,胶东荆山群的南墅石墨矿等^[3-4]。(2)石墨矿床的成因。目前认为石墨矿床有 3 种主要的成因类型:区域变质型、接触变质型以及岩浆热液型石墨矿床,发育于孔兹岩系内的石墨矿床基本上为区域变质型。(3)石墨矿床的物质来源及环境指示意义。前人通过不同地区石墨矿沉积学、岩石学、矿相学以及同位素地球化学证据,认为石墨具有有机和无机两种成因类型,以有机质成因为主,并以此为依据,推测该时期生物作用强烈,记录了地球历史上一次大规模的生命活动,标志着当时的大气已经由还原转化为氧化条件^[3,5-7]。总体而言,前人对赋存在华北克拉通的石墨矿床的研究较为基础,新的研究成果和研究理论仍较为欠缺。

从全球来看,作为重要的矿产资源,人类对石墨的研究和开采很早就已经开始了。最早的文献报道可以追溯到 18 世纪欧洲科学家 Werner^[8]。随着研

究的不断深入,越来越多的技术和方法逐渐应用到了石墨的研究上来。显微及微区形貌观察、X 射线衍射分析、拉曼光谱研究,以及 C 同位素测试等方法,都有助于我们更深入地认识石墨的成因,判断碳质来源,了解古环境特征。石墨的形成多经历较强的变质作用,其形貌特征、内部纳米结构、晶格缺陷等都可能反映了石墨的形成条件信息^[9],如 Baiju 等^[10]认为变质岩石的石墨形态和变质级别相关。此外,X 射线和拉曼光谱对含碳物质的结晶度十分敏感,可以提供石墨形成的变质条件信息^[10-11]。石墨的形成是不可逆过程,不受退变质过程的影响,因而拉曼光谱谱峰特征被许多学者用以计算峰期温度^[11-13]。由于多数石墨是有机成因,可能携带了重要的生物地球化学信息,但石墨化和流体-岩石的相互作用使许多现象难以保存,而 C 同位素记录则可以很好地示踪石墨的碳质来源,判断其是否为有机成因,有无其他来源碳质物质的混合,同时结合碳酸盐岩 O 同位素数值可以判断岩石是否遭受流体蚀变,以及对石墨产生的影响。多种分析方法综合研究,可以深入认知石墨形成的地质意义。

本文对位于华北克拉通胶北地区孔兹岩系中的荆山群张舍石墨矿床进行研究,在前人的成果基础上,主要针对石墨的 C 同位素特征和经历的变质条件,推测石墨的物质来源,探索其对古环境的指示意义。

1 区域地质

1.1 区域地质概况

关于华北克拉通古元古代的地质演化历史,至今仍具有很大争议。Zhai 和 Santosh^[14]及翟明国^[15]认为,华北克拉通在新太古代晚期(约 2.6~2.5 Ga)通过微陆块的陆-陆或陆-弧碰撞完成克拉通化,随后在 2 300~1 950 Ma 期间经历了一次基底残留洋盆与陆内的拉伸-破裂事件,华北克拉通内部发育了晋豫、胶辽裂陷盆地和丰镇陆内裂陷盆地,随后在约 2.0~1.97 Ga,经历了一次挤压构造事件,导致陆内

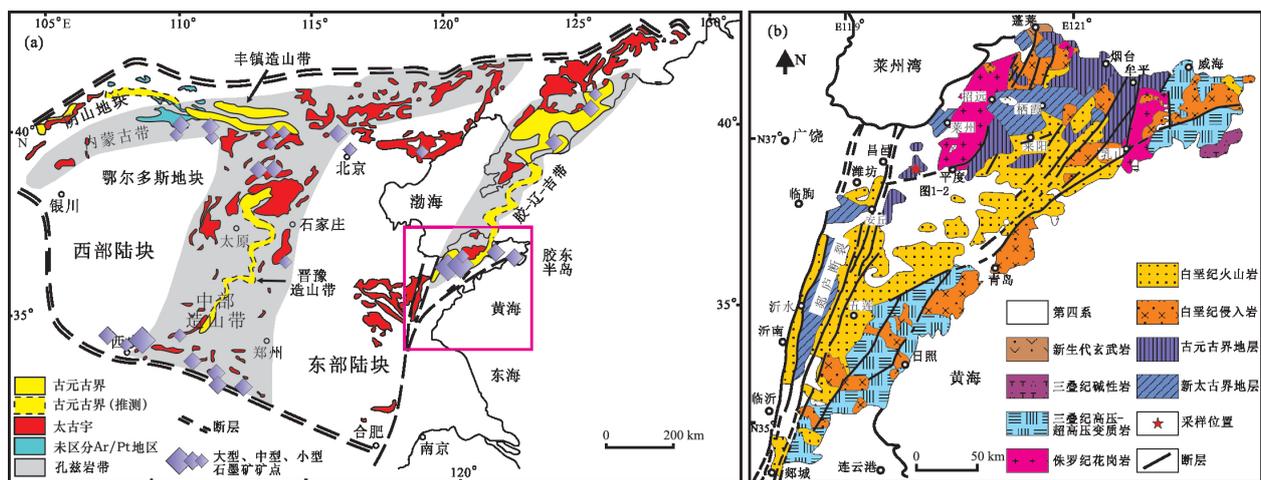
盆地的闭合。拼合(造山作用)与裂解事件之后,在 1.82~1.6 Ga 经历了一系列相关联的地质事件,导致终极克拉通化。Zhao 等^[16]则认为华北克拉通前寒武纪结晶基底被分为西部和东部两个板块:西部陆块由南部的鄂尔多斯地块、北部的阴山地块以及东西方向的孔兹岩带组成;东部陆块在 2.2~1.9 Ga 沿着东部的大陆边缘经历了裂谷作用,并伴随山东东部荆山群和粉子山群、辽宁南部和北部辽河群等的形成。太古宙两个板块单独发育,在大约 1.85 Ga,碰撞作用使两个陆块拼合,中部造山带形成,并最终形成华北克拉通统一结晶基底^[14,16-17](图 1a)。研究区所处的胶北地体^[18](图 1b)位于华北克拉通东部及胶辽吉构造带的南端,属胶东地块。

荆山群的主要岩性为蛇纹石大理岩、白云石大理岩、石榴夕线黑云片岩、石榴二云片岩、石墨片麻岩、长英质片麻岩和透辉岩等,夹有少量基性的斜长角闪岩和二辉麻粒岩透镜体,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沙质碎屑岩-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-麻粒岩相的变质作用改造^[3-4,19-21]。位于胶北地体的莱西、平度地区为石墨重要产地,在乳山、威海等地的荆山群则基本不含石墨。在荆山群建立之后,粉子山群与荆山群之间的关系一直是人们十分关注的问题。随着区域上接触露头的发现,经过空间上的追索对比,以及同位素年龄测试等方法的应用,逐渐证

明了荆山群与粉子山群是同时异地异相关系,二者形成于相同时代^[22-23]。因而,在研究荆山群形成年代时,粉子山群的年代数据也具有重要借鉴价值。

赵懿英等^[24]在研究山东早前寒武纪地层划分时,较早报道了荆山群同位素年代数据,集中在 2 400~2 000 Ma 之间。纪壮义^[25]报道了荆山群的部分锆石 U-Pb 年龄数据,认为荆山群与粉子山群的同位素年龄具有一致性,变化范围一般为 2 400~1 800 Ma。王沛成^[23]、于志臣^[26]也报道了荆山群和粉子山群的年龄数据,其中碎屑锆石年龄约在 2.0 Ga,变质锆石年龄集中约在 1.8 Ga。

其后,Wan 等^[27]对荆山群和粉子山群的碎屑锆石进行 SHRIMP U-Pb 定年,得到大致 4 组年龄(2.9~2.8 Ga, 2.6 Ga, 2.5~2.4 Ga, 2.3~2.2 Ga);刘平华等^[28]用相同的方法,获得荆山群富铝片麻岩的一类继承性锆石年龄(约 2 650 Ma 和约 2 100 Ma);谢士稳等^[29]研究粉子山群朱家介组长石石英片岩中的碎屑锆石,认为粉子山群的沉积时代应晚于 2.1 Ga。荆山群和粉子山群变质锆石的年龄也较为一致:Wan 等^[27]获得的变质锆石年龄为 1.88 Ga;董春艳等^[30]得到(1.86±0.01) Ga 的变质锆石数据;刘平华等^[28]得到 1 900~1 850 Ma 和 1 840~1 820 Ma 两组年龄。此外,董春艳等^[30]还获得一组变质闪长岩的岩浆锆石年龄(1.85±0.01) Ga。从前人的年代学的数据可以看出,荆山群应沉积于获得的最小碎屑锆石年龄约 2.1 Ga 之后,并沉积结束于最大变



对于晶质石墨矿床,大型矿床 ≥ 100 t,中型矿床 20~<100 t,小型矿床<20 t;对于隐晶质石墨矿床,大型矿床 $\geq 1 000$ t,中型矿床 100~<1 000 t,小型矿床<100 t。

图 1 华北克拉通区域地质与石墨矿床分布示意图(a)和胶北地区区域地质图(b)

(a 据文献^[14,16-17]修改;b 据文献^[18]修改)

Fig.1 Regional geological map of and graphite distribution in the North China Craton (a) and geological map of the Jiaobei area (b)

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2018, 25(5)

质和岩浆锆石年龄(约 1.9 Ga)之前。因而,荆山群的原岩沉积时代极有可能在 2.1~1.9 Ga 之间。

1.2 矿床地质

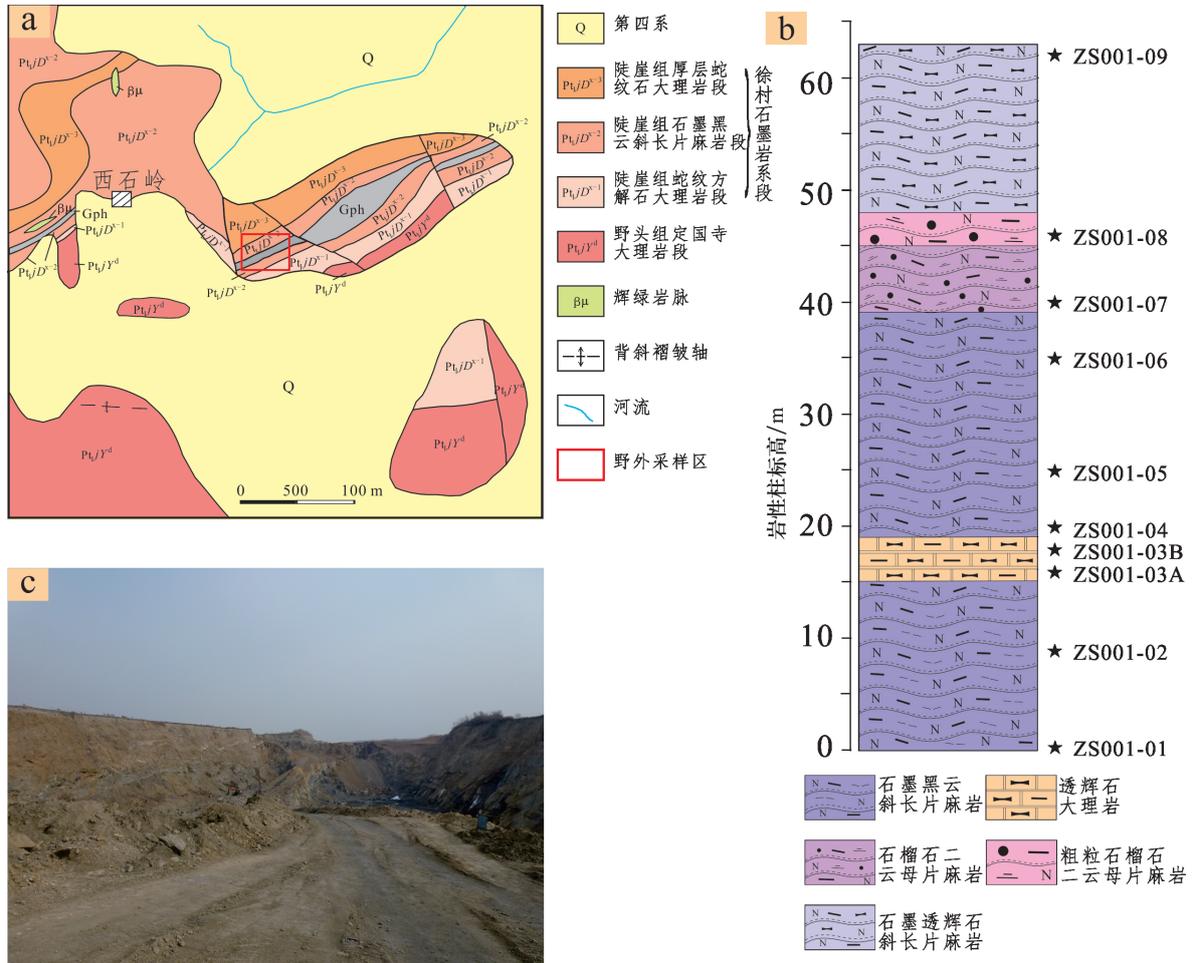
据 2006 年山东省第四地质矿产勘察院提交的《山东省平度市张舍矿区石墨矿资源储量核实报告》^[31],张舍石墨矿为晶质鳞片状石墨矿,累计探明石墨矿石资源储量 85.34 万 t,折合石墨矿物量 2.73 万 t,矿区出露荆山群野头组定国寺段(Pt₁yd)、陡崖组徐村段(Pt₁dx)以及第四系(Q)的地层。我们在野外观察到了陡崖组徐村段及第四系地层,发育厚层蛇纹状大理岩的野头组定国寺大理岩段(Pt₁yd)野外未见。陡崖组徐村段岩性大致有 3 类:(1)大理岩类,包括蛇纹石大理岩、蛇纹透辉石大理岩、蛇纹方解石大理岩,原岩为碳酸盐岩;(2)以石墨黑云斜长片麻岩、石墨黑云变粒岩为主的石墨矿石,原岩成分主要为碎屑岩、黏土岩;(3)斜长角闪岩,变质原岩为

火山岩。第四系地层上部为黄褐色亚砂土,下部是灰黑色亚黏土,含铁锰结核,厚度范围约在 0.5~3 m。矿区野外地质特征见图 2。

野外样品采集位置处在张舍镇西石岭村东约 500 m 处的采矿坑附近。该处出露陡崖组下段地层,主要岩性为含石墨黑云母片麻岩。在矿坑处从上层至下层,观察到的岩性(结合室内镜下鉴定)依次为:

- 石墨透辉石斜长片麻岩 约 15 m
- 粗粒石墨石榴石二云母斜长片麻岩 约 3 m
- 石榴石二云母片麻岩 约 6 m
- 石墨黑云斜长片麻岩 约 20 m
- 透辉石大理岩夹层(或透镜体) 约 4 m
- 石墨黑云斜长片麻岩 约 15 m

在矿坑周围陡崖组下段的上部接近顶板处,发育大理岩夹层,主要为透辉石大理岩,含少量石墨。



a—张舍石墨矿区图;b—采样区岩性柱状图及采样位置;c—矿区野外照片。

图 2 矿区野外地质特征

Fig.2 Geological characteristics of the mining area

2 样品和分析方法

2.1 样品岩石学特征

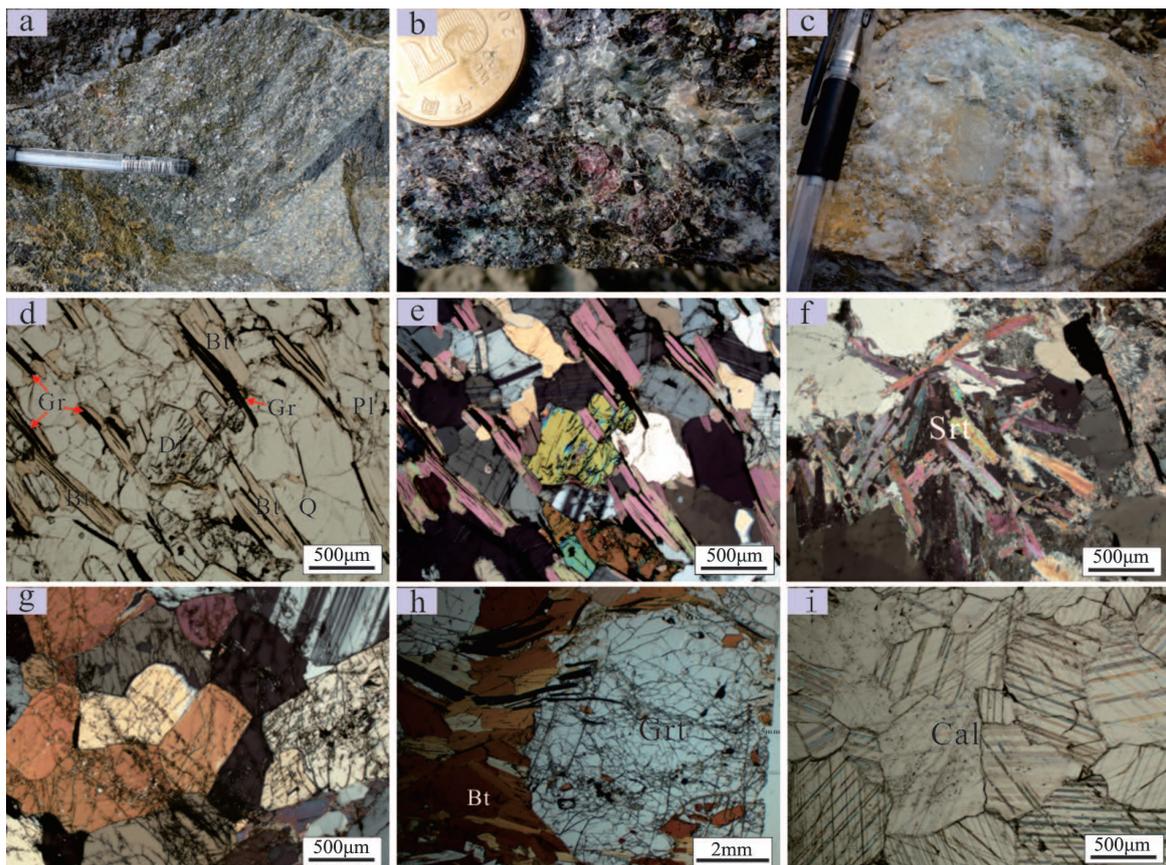
本文研究样品均采自张舍石墨矿区陡崖组下段徐村石墨岩系段, 位于平度市张舍镇西石岭村东约 500 m 处(119°43.45'E, 36°50.65'N), 所采 12 件典型样品的岩石学特征列于表 1。其中样品 ZS001-01 至 ZS001-09 采于石墨矿采矿坑内部, 依次为矿体的下部至上部, 为不同粒度或类型的含石墨斜长片麻岩及透辉石大理岩。在透辉石大理岩周围可见纯净的方解石脉分布。样品 ZS002-01 和 ZS002-02 采自矿坑外, 产出位置位于矿体上部接近顶板处, 为具有一定风化程度的透辉石大理岩。

2.2 样品岩相学特征

片麻岩样品以粒状花岗变晶结构为主, 矿物定向排列, 具有明显的片麻状构造特征(图 3a, b, d, e), 部分样品有风化现象。主要矿物有斜长石(可见绢

云母化, 图 3f)、黑云母、透辉石(图 5g, 部分样品可见绿磷石化)和石英, 少数样品中有一定数量的白云母和石榴石(图 3h), 含有约 3%~6% 的石墨, 副矿物有黄铁矿、锆石等。由于薄片方向不是顺层面方向, 显微镜下观察到的鳞片状石墨多呈针状, 矿物呈黑色, 偏光镜下不透明, 在矿物中沿片麻理或裂隙分布, 部分与黑云母连生。石墨片径一般在 0.2~0.5 mm, 0.5~1.0 mm 两个范围, 样品 ZS001-08 石墨粒径多大于 1 mm(图 3b, h)。

采自矿坑中的透辉石大理岩样品 ZS001-03A 和 ZS001-03B, 具不等粒变晶结构, 块状构造, 主要矿物成分为方解石和透辉石, 有少量石墨、白云母和黄铁矿。方解石(图 3c, i)呈半自形—它形生长, 粒径大小不均, 约 0.1~0.5 mm, 透辉石蚀变现象严重。矿坑外接近顶板的透辉石大理岩样品(ZS002-01 和 ZS002-02, 图 3c)矿物成分较单一, 方解石约占 80%±, 透辉石约占 20%±, 不含白云母, 含有极少量石墨。



a—石墨黑云斜长片麻岩; b—粗粒片麻岩; c—透辉石大理岩; d, e—片麻岩样品, 具片麻状构造, 矿物多呈定向排列, 石墨和黑云母共生; f—斜长石发生绢云母化蚀变; g—透辉石簇; h—粗粒石榴石, 单矿物粒径可达 7.5 cm; i—方解石。d 为透射正交镜下照片, e—i 为透射单偏光下照片。Gr—石墨; Bt—黑云母; Di—透辉石; Pl—斜长石; Q—石英; Srt—绢云母; Grt—石榴石; Cal—方解石。

图 3 手标本及镜下特征

Fig.3 Structures and microstructures of the samples

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2018, 25(5)

表 1 张舍石墨矿区样品清单

Table 1 List of graphites and their sampling depths and geological characteristics from the Zhangshe graphite deposit

样品号	岩性	采样位置标高/m	样品主要特征
ZS001-01	石墨二云母斜长片麻岩	0	深灰—黑色, 变晶结构, 片麻状构造, 含有黄铁矿, 可见石英脉
ZS001-02	含石墨斜长片麻岩	9	深灰—黑色, 变晶结构, 片麻状构造
ZS001-03A	透辉石大理岩	16	灰白色, 表面部分透辉石被氧化成绿色
ZS001-03B	透辉石大理岩	18	灰白色, 粒状变晶结构, 块状构造, 夹有明显的方解石脉
ZS001-04	石墨黑云透辉斜长片麻岩	20	深灰—灰黄色, 粒状变晶结构, 片麻状构造, 石墨颗粒呈鳞片状, 粒径集中在 1~3 mm
ZS001-05	石墨黑云透辉斜长片麻岩	25	深灰色, 粒状变晶结构, 片麻状构造, 矿物颗粒较 ZS001-04 小
ZS001-06	石墨透辉黑云斜长片麻岩	35	深灰—灰黄色, 粒状变晶结构, 片麻状构造, 石墨颗粒呈鳞片状, 粒径集中在 1~3 mm
ZS001-07	石墨石榴黑云斜长片麻岩	41	整体灰白色, 石榴子石呈粉红色, 粒状变晶结构, 片麻状构造
ZS001-08	粗粒石墨石榴二云母斜长片麻岩	46	灰黑色, 粒状变晶结构, 片麻状构造
ZS001-09	石墨透辉斜长片麻岩	62	深灰—黑色, 粒状变晶结构, 片麻状构造
ZS002-01	透辉石大理岩	接近顶板	灰白色, 粒状变晶结构, 块状构造, 石墨含量少, 透辉石被风化暗绿色
ZS002-02	透辉石大理岩	接近顶板	白色, 表面风化后局部为土黄色, 粒状变晶结构, 块状构造

2.3 分析方法

在手标本和显微镜观察研究的基础上, 完成了对所有样品的主量元素测试, 10 件样品的石墨单矿物碳同位素测试, 4 件透辉石大理岩全岩样品的无机碳氧同位素测试。

光学显微镜观察主要采用 Nikon Eclipse E200 型三目投射偏光显微镜, 配备 4×、10×、20× 和 40× 物镜及 10× 目镜。照相系统配备 Nikon DS Fil 型摄像头和 Nikon DS-U2 型控制器, 像素为 524 万。

主量元素测试先将样品进行粗碎, 选择没有后生脉体和明显风化的新鲜小块作为分析样品, 用玛瑙研钵研至 200 目。测试工作在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室完成, 采用 XRF-1800 波长扫描型 X 射线荧光光谱仪进行样品测定。先将样品于 105 °C 烘干 2~4 h, 烘过的样品用来制玻璃熔片和测定烧失量。烧失量测试的称样量为 (1.000 0 ± 0.000 5) g, 样品灼烧温度为 1 000 °C。玻璃熔片制备以 Li₂B₄O₇/LiBO₂ 混合试剂 (Li₂B₄O₇/LiBO₂ = 12 : 22) 为熔剂、NH₄NO₃ 为氧化剂、LiBr 为脱模剂在高频熔融炉 1 000 °C 下熔融制片, 称样量为 (0.500 0 ± 0.000 5) g。之后应用 XRF-1800X 射线荧光光谱仪进行主量元素数据测定, 测试条件为: X 光管靶材为 Rh 靶, 测试功率 2 800 W (40 kV, 70 mA), 光栏 30 mm, 仪器温度恒定在 35 °C^[32]。

10 件样品的石墨碳同位素测试在中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室完成。将已经从岩石样品中挑选出的单矿物石墨, 使用 Flash EA

1112 HT 型元素分析仪和 MAT 253 同位素比值质谱仪进行测定, 连续流接口为 ConFlo III。EA 元素分析仪以 Cr₂O₃ 为氧化剂, Cu 为还原剂, Ag/CO₃O₄ 为脱硫剂, Mg(ClO₄)₂ 和 CO₂ 为吸收剂, 玻璃碳为裂解剂。炉温逐渐升至 950 °C, He 流量 300 mL/min, O₂ 注入流量为 175 mL/min, 通氧时间设定为 3 s。ConFlo III 气流量设定方面, 根据线性范围一般设定参考气 ¹²CO₂、¹³CO₂、¹⁴CO₂ 强度分别为 4 V、5 V、6 V 左右。氦气压力为 120 kPa, 发射电流为 1.5 mA。测试样品以 V-PDB 为标准^[33]。

4 件透辉石大理岩全岩样品无机碳氧同位素测试在广州澳实分析检测公司完成。真空条件下将粉末样品放入玻璃瓶中密封, 保持 72 °C 恒温与磷酸反应至少 1 h, 使样品释放 CO₂ 和 H₂O, 收集释放的 CO₂ 气体进行质谱分析。分析仪器为 LGR (Los Gatos Research-model 908-0021) 型分析仪, 测试压力为 5.2 kPa。δ¹³C 以 V-PDB 为标准, 测试精度为 0.03‰; δ¹⁸O 以 V-SMOW 为标准, 测试精度为 0.05‰。

3 件薄片样品中的 15 个石墨晶体的激光拉曼光谱分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室采用 Renishaw RW-1000 型激光拉曼光谱仪完成, 激发光源为 514.5 nm 的 Ar 原子激光, 发射功率 20 mW, 曝光时间为 10 s, 每 1 cm⁻¹ (波数) 计数一次, 输出范围在 100~3 400 cm⁻¹, 激光斑束大小为 2 波段, 光谱分辨率 ± 2 cm⁻¹。用 Origin 软件将拉曼光谱仪获得的激光谱峰数据绘制成谱峰图像, 并计算 D 带和 G 带峰面积等相关参数。

3 结果

荆山群陡崖组样品主量元素与石墨碳同位素数据及大理岩样品碳氧同位素数据结果列于表 2, 石墨碳同位素数据与采样层位关系见图 4。样品 ZS001-03A、ZS001-03B 是采于矿坑内部的具有混合岩化特征的透辉石大理岩。样品 ZS002-01 和 ZS002-02 采自接近顶板位置的透辉石大理岩, 由于这两个样品只含有极少量石墨, 无法对其进行 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 测定。其余样品均是不同粒度或类型的片麻岩。

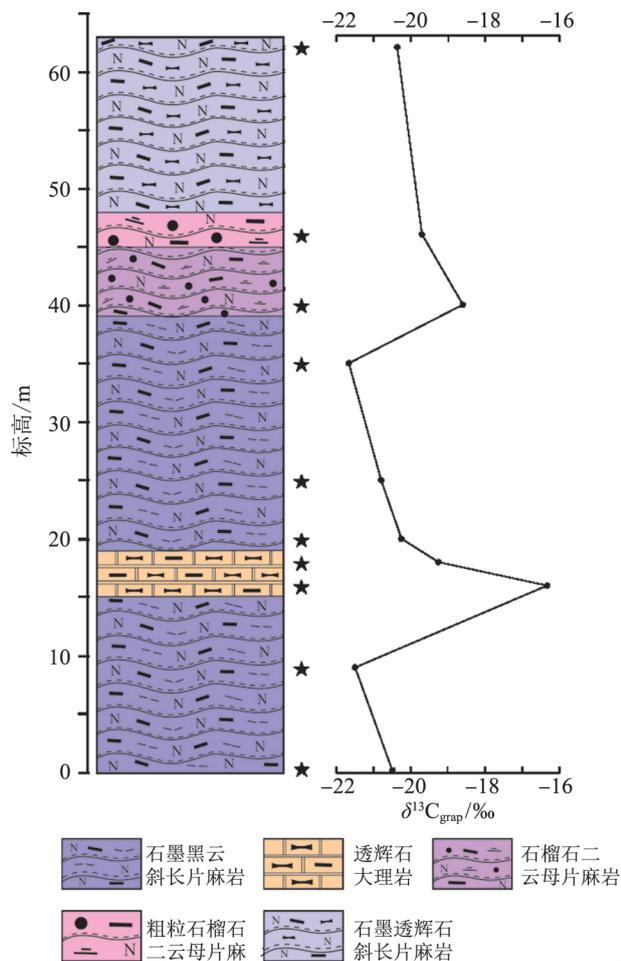


图 4 张舍石墨矿区采样位置地层柱状图及对应碳同位素组成

Fig.4 Stratigraphic column and the corresponding $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ data for the Zhangshe graphite deposit

8 件片麻岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 为 -21.7% ~ -18.6% , 平均为 $(-20.5 \pm 0.9)\%$ 。CaO 和 MgO 含量(质量分数)变化较大, 分别为 0.88% ~ 11.38% 和 3.56% ~ 11.85% 。由于样品 ZS001-07 和 ZS001-08 含有石榴石, 两件样品 Al_2O_3 含量高, 分别达到 16.83% 和

16.91% , 另外 6 件片麻岩样品的 Al_2O_3 含量集中在 8.48% ~ 13.07% 。样品 ZS001-01 含有 17.87% 的 Fe_2O_3 , 明显高于其他样品, 此外, 样品 ZS001-07 和 ZS001-08 Fe_2O_3 含量较高, 为 6.72% 和 9.76% , 其余 5 件片麻岩样品 Fe_2O_3 含量为 2.47% ~ 4.49% 。8 件样品 SiO_2 含量为 45.70% ~ 64.04% 。样品的 TiO_2 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 含量均较少, 分别为 0.29% ~ 1.08% 、 0.03% ~ 0.11% 、 0.92% ~ 1.90% 、 0.96% ~ 5.69% 和 0.04% ~ 0.09% , 烧失量 (LOI) 除样品 ZS001-01 较大, 为 16.60% 之外, 其余样品含量范围为 2.35% ~ 8.59% 。

4 件透辉石大理岩样品中, 发育于矿体内部的两件样品 ZS001-03A 和 ZS001-03B 石墨碳同位素组成分别为 -16.3% 、 -19.3% , 整体略高于片麻岩样品。全岩碳同位素值分别为 -8.7% 和 -8.9% , 氧同位素值为 12.5% 和 15.3% 。采于矿体外接近顶板处的两件透辉石大理岩样品 ZS002-01 和 ZS002-02, 全岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 -1.1% 和 0.2% , 与前两件样品差异较大, $\delta^{18}\text{O}$ 为 15.4% 和 16.6% , 略高于矿体内部样品。样品 ZS001-03A 和 ZS001-03B 的 CaO、MgO 含量分别为 32.56% 、 11.64% 和 34.75% 、 9.48% , MgO/CaO 为 0.36 和 0.27 , 烧失量 (LOI) 分别为 28.32% 和 30.69% , SiO_2 含量为 24.08% 和 19.65% 。样品 ZS002-01 和 ZS002-02 的 CaO、MgO 含量有所不同, 分别为 41.88% 、 5.95% 和 41.84% 、 8.05% , MgO/CaO 较低, 分别为 0.14 和 0.19 , 烧失量 (LOI) 为 39.40% 和 38.90% , SiO_2 含量为 9.85% 和 10.54% 。4 件样品 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 含量相近, 依次为 0.03% ~ 0.08% 、 0.59% ~ 2.59% 、 0.00% ~ 1.22% 、 0.02% ~ 0.53% 、 0.00% 、 0.01% ~ 1.19% 和 0.02% ~ 0.08% 。

对 2 件片麻岩和 1 件透辉石大理岩薄片样品中的 15 个石墨晶体进行拉曼光谱测试, 所有石墨的谱峰显示了较为一致的特征。谱峰图像见图 5, 详细参数列于表 3。15 个石墨晶体的 D 带 (“Disordered” 无序碳峰) 位置在 $1347.2\sim 1358.2\text{ cm}^{-1}$ 之间, G 带 (“Graphite” 石墨化峰) 位置在 $1580.8\sim 1583.6\text{ cm}^{-1}$ 之间。D 带谱峰的强度 ($931.4\sim 1671.8\text{ cm}^{-1}$, 均值为 1398.8 cm^{-1}) 弱于 G 带谱峰的强度 ($1878.6\sim 4814.9\text{ cm}^{-1}$, 均值为 3454.9 cm^{-1}), 谱峰强度比值 D/G 在 $0.28\sim 0.59$ 之间, 平均为 0.42 。D 带的半高宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 范围在 $37.7\sim 43.3$, 均值为 40.8 , G 带半高宽则相对较

小,为 18.4~20.7,均值为 19.4。因而 D 带的谱峰较为“宽矮”,而 G 带谱峰较为“窄高”,并在 G 带的右侧有伴生的次级峰(图 5)。D 带峰的二阶峰 2D 峰位置在 2 722.8~2 728.3 cm⁻¹ 之间,峰值范围是

1 338~3 241.6 cm⁻¹ 之间,均值为 2 454.2 cm⁻¹,半高宽集中在 69.5~78.6,平均 75.2,2D 峰与 G 峰的强度比 2D/G 是 0.59~0.94,平均 0.72。2D 带峰在宽度和强度上均大于 D 带峰。

表 2 张舍石墨矿床样品主量元素含量及石墨 δ¹³C_{grap} 值、透辉石大理岩全岩 δ¹³C_{carb} 与 δ¹⁸O 值
Table 2 Major elemental contents and δ¹³C_{grap}, δ¹³C_{carb} and δ¹⁸O for the Zhangshe graphite deposit

样品号	w _B /%												δ ¹³ C _{grap} /‰	δ ¹³ C _{carb} /‰	δ ¹⁸ O/‰
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total			
ZS001-01	45.70	0.29	8.48	17.87	0.06	5.43	3.25	1.02	0.96	0.05	16.60	99.69	-20.7		
ZS001-02	48.51	0.35	9.89	3.95	0.05	11.85	14.33	1.00	1.66	0.07	8.07	99.72	-21.5		
ZS001-03A	24.08	0.05	1.97	0.70	0.02	11.64	32.56	0.00	0.68	0.03	28.32	100.04	-16.3	-8.7	12.5
ZS001-03B	19.65	0.08	2.59	1.22	0.02	9.48	34.75	0.00	1.19	0.02	30.69	99.68	-19.3	-8.9	15.3
ZS001-04	53.70	0.53	12.36	2.47	0.03	9.23	7.99	1.39	3.31	0.08	8.59	99.68	-20.4		
ZS001-05	51.68	0.40	11.38	3.97	0.03	9.54	11.38	1.87	1.91	0.07	7.14	99.36	-20.8		
ZS001-06	56.28	0.49	12.57	3.75	0.03	8.22	6.89	1.52	2.34	0.09	7.52	99.68	-21.7		
ZS001-07	64.04	0.78	16.83	6.72	0.07	3.56	0.88	0.92	3.12	0.04	2.35	99.31	-18.6		
ZS001-08	53.75	1.08	16.91	9.76	0.11	5.47	1.48	1.64	5.69	0.09	3.64	99.61	-19.7		
ZS001-09	53.38	0.46	13.07	4.49	0.03	9.12	7.06	1.90	2.68	0.08	7.47	99.72	-20.4		
ZS002-01	9.85	0.04	1.32	0.90	0.53	5.95	41.88	0.00	0.01	0.08	39.40	99.94		-1.1	15.4
ZS002-02	10.54	0.03	0.59	0.00	0.05	8.05	41.84	0.00	0.06	0.02	38.90	100.06		0.2	16.6

表 3 石墨拉曼光谱峰参数
Table 3 Raman spectral characteristics of graphite

样品号	编号	D 带峰位置 /cm ⁻¹	D 带峰值 /cm ⁻¹	G 带峰位置 /cm ⁻¹	D 带峰值 /cm ⁻¹	D/G (强度)	2D 位置 /cm ⁻¹	2D 峰值 /cm ⁻¹	2D FWHM	2D 面积	2D/G (强度)	D 带 FWHM	D 带面积	G 带 FWHM	G 带面积	T ₁ /°C	T ₂ /°C
																(据文献 [13] 公式)	(据文献 [34] 公式)
ZS001-04	1	1 350	1 359.1	1 582.2	3 393.0	0.40	2 724.1	2 091.7	76.5	160 821.6	0.62	38.7	59 078.8	20	90 156.4	747	786
	2	1 354.1	931.14	1 583.6	1 878.6	0.50	2 724.1	1 338.3	77.7	99 118.1	0.71	40.8	41 712.8	20.2	51 641.9	738	780
	3	1 358.2	1 292.9	1 582.2	2 190.2	0.59	2 726.9	2 049.2	69.5	140 297.9	0.94	42.6	59 790.8	18.9	60 013.5	730	775
	4	1 347.2	1 443	1 582.2	3 201.4	0.45	2 726.9	2 013.1	77.1	148 253.4	0.63	40.2	66 389.2	19.6	85 212.3	741	782
	5	1 352.7	1 609.1	1 582.2	3 842.3	0.42	2 722.8	2 257.7	77.9	172 843.3	0.59	40	70 865.8	19.8	102 849	742	782
	6	1 351.3	1 671.8	1 583.6	3 405.9	0.49	2 726.9	2 120.2	78.6	163 386.1	0.62	37.7	70 179.5	20.7	95 942.7	752	789
	7	1 350	1 339.6	1 582.2	3 037.5	0.44	2 726.9	2 706.6	77.8	131 075.6	0.89	40	39 160.3	19.8	68 317.1	742	782
	8	1 348.6	1 565.7	1 582.2	4 814.9	0.33	2 728.3	3 221.3	77.5	206 547.7	0.67	41	60 889.7	19.3	117 043	737	779
ZS001-06	1	1 354.1	1 345.3	1 582.2	3 726.0	0.36	2 728.3	2 729.7	74	197 237	0.73	41.7	59 761.7	19.4	89 668.1	734	777
	2	1 351.3	1 341.7	1 582.2	3 585.5	0.37	2 726.9	2 449.7	75.2	178 077.4	0.68	40.2	55 984.7	18.6	102 817	741	782
	3	1 354.1	1 196.2	1 582.2	4 245.2	0.28	2 726.9	3 241.6	72.5	236 102.1	0.76	41.2	50 471.5	19.4	106 625	736	779
	4	1 354.1	1 384.8	1 580.8	4 151.7	0.33	2 726.9	2 963.3	71.8	205 265.7	0.71	42.2	60 471.6	18.9	92 120.9	732	776
	5	1 354.1	1 307.3	1 583.6	3 620.8	0.36	2 724.1	2 593.5	74.9	175 706.4	0.72	43.3	57 666.1	19.8	99 961	727	773
ZS002-01	1	1 355.5	1 580.4	1 582.2	3 444.4	0.46	2 725.5	2 788.4	71.2	195 483.1	0.81	42.3	70 393.2	18.4	88 021	732	776
	2	1 348.6	1 613.8	1 582.2	3 286.0	0.49	2 726.9	2 248.2	76.1	148 164.3	0.68	40.3	71 201.7	18.9	85 833.2	740	781
平均值		1 352.3	1 398.8	1 582.4	2 454.9	0.42	2 726.2	2 454.2	75.2	170 558.6	0.72	40.8	59 601.2	19.4	89 081.4	738	780

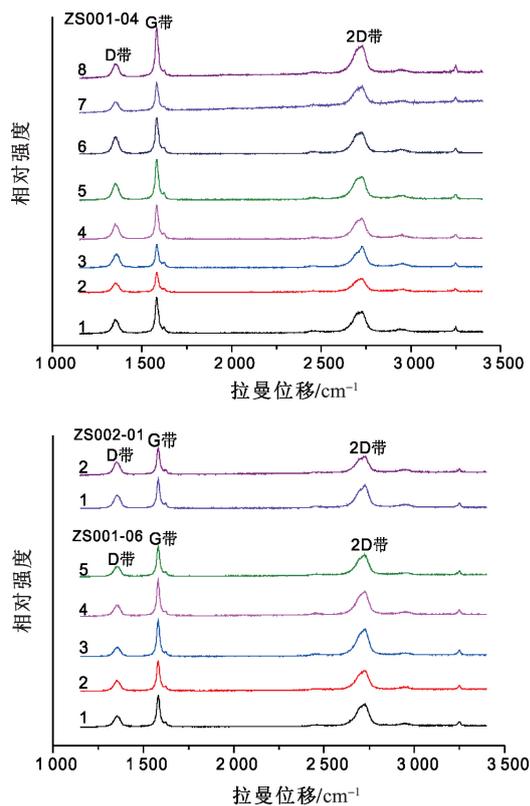


图 5 石墨拉曼光谱特征

Fig.5 Raman spectral features of graphites

4 讨论

4.1 荆山群石墨经历的最高温度

由于石墨化过程是不可逆的, 不受退变质作用的影响^[10,12,35-36], 很多学者利用这一特征计算石墨所经历的最高变质温度。碳质物质(Carbonaceous Material, 简称 CM)的有序度是判断变质级别的重要指示剂, 拉曼光谱分析可以呈现不同变质级别的碳质物质的谱峰特征, 用以分析有序度, 判断变质级别, 估算其所经历的最高温度^[12-13,34,37-38]。理想的石墨单晶只有 G 带峰, 峰值位置约在 1581 cm^{-1} , 被认为是由石墨结构中芳香类 C 的平面震动形成的^[9,13]。无序的碳质物质经常显示额外的一阶 D 带峰(峰值位置约在 1355 cm^{-1})及由双震动拉曼散射造成的 D 带峰的二阶峰^[9]。D 带峰的出现与平面缺陷和杂原子的混入有关, 薄片制备时石墨表面的磨损、有机质向石墨转化的过程、流体的参与等因素都有可能影响拉曼谱峰, 尤其是 D 带峰的特征, 因而 D 带也常被用来作为石墨化过程的一个定量指标, 许多关于温度的计算都偏重于依据一阶 D 带峰的性质^[9,11,13,39]。

Beysac 等^[12]利用不同变质级别的碳质物质 D

带与 G 带相关参数 R_2 [$R_2 = D1/(G+D1+D2)$] 的差异, 得出能够计算温度范围在 $330\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的碳质物质温度的经验公式: $T(^\circ\text{C}) = -445 \times R_2 + 641$ 。Busemann 等^[13]研究原始陨石的拉曼光谱特征, 获得碳质物质峰期变质温度的计算公式 $T(^\circ\text{C}) = 931 - 5.10 \times \Gamma_D + 0.0091 \times \Gamma_D^2$ (Γ_D 为 D 的半高宽值)。而后, Cody 等^[34]同样通过研究球粒陨石, 获得了基于 Γ_D 和 Γ_G 的两个经验公式: $T(^\circ\text{C}) = 899.9 - 3.0 \times \Gamma_D + 1.4 \times 10^{-3} \times \Gamma_D^2$ 和 $T(^\circ\text{C}) = 1594.4 - 20.4 \times \Gamma_G + 5.8 \times 10^{-2} \times \Gamma_G^2$ 。除了对较高温度范围的拉曼光谱温度计研究, Lahfid 等^[37]对经历了低级变质的碳质物质进行拉曼光谱温度研究, 获得两组计算 $200\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 之间温度的经验公式。由此可见, 拉曼光谱数据在研究碳质物质经历的最高温度时, 虽然只是估计值, 但理论基础相对成熟, 是具有一定可靠性与借鉴价值的。

由于荆山群经历了高角闪岩相-麻粒岩相的变质作用, 变质温度较高, 在获得拉曼光谱谱峰相关参数后, 选择应用 Busemann 等^[13]和 Cody 等^[34]的关于 Γ_D 的经验公式 (Beysac 等^[12]和 Lahfid 等^[37]的适用范围为较低温度, 而用 Cody 等^[34]以 Γ_G 为参数的公式计算的温度多高于 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 与理论值相差过大), 计算石墨经历的最高温度值, 计算结果列于表 3。由 Busemann 等^[13]的公式 $T(^\circ\text{C}) = 931 - 5.10 \times \Gamma_D + 0.0091 \times \Gamma_D^2$ 计算出的温度为 $730\sim 752\text{ }^\circ\text{C}$, 平均温度为 $(738 \pm 7)\text{ }^\circ\text{C}$; 由 Cody 等^[34]的公式 $T(^\circ\text{C}) = 899.9 - 3.0 \times \Gamma_D + 1.4 \times 10^{-3} \times \Gamma_D^2$ 计算的温度值范围是 $773\sim 789\text{ }^\circ\text{C}$, 平均温度值为 $(780 \pm 4)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

周喜文等^[40]依据岩相学方法, 用不相邻 Gt-Bi 矿物对, 计算山东南墅地区荆山群孔兹岩系的峰期变质温度, 判断当时经历的峰期温度约为 $700\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。本文用拉曼光谱数据计算的石墨所经历的最高温度, 由于是基于陨石的温度估计 (Papineau 等^[38]认为在研究时只考虑了温度对碳质物质的影响, 虽然长期研究表明, 温度是影响石墨化过程的最主要因素, 其他因素对其影响微小^[39]), 但欠缺压力等因素对石墨化作用的考虑, 所以计算的温度值可能会偏高。总之, 结合拉曼光谱谱峰数据及前人的相关研究判断, 含石墨的荆山群孔兹岩系所经历的最高温度很可能在 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。

4.2 荆山群石墨碳同位素特征

4.2.1 碳同位素来源及对比

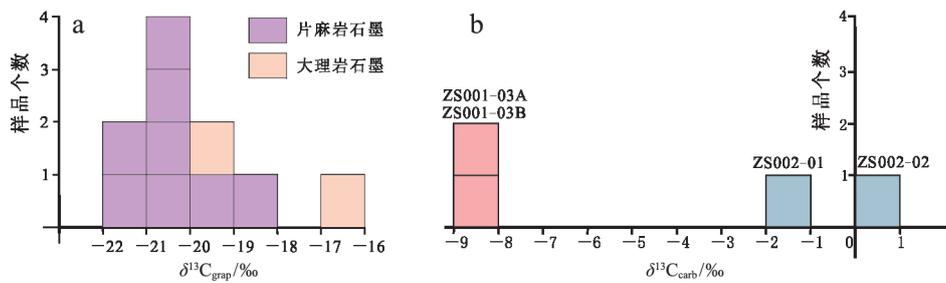
本文样品碳氧同位素具体数值见表 2。图 6 为

石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 和大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 数值频率分布直方图。同地区 6 处古元古代石墨及碳酸盐矿物碳同位素数本文同时统计了华北克拉通及其周边 5 处及全球不 值, 统计结果见表 4。

表 4 国内外古元古代石墨和碳酸盐矿物 C 同位素组成数据统计

Table 4 Carbon isotope composition of Paleoproterozoic graphite and carbonate minerals on a global scale

序号	区域	地层	地层年龄	描述	测定物质名称	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	样品个数	参考文献
1	黑龙江省佳木斯地块柳毛乡	麻山群	古元古代	钼榴石榴透辉片岩(钼榴石墨矿)	石墨	-24.4~-16.8	11	[4]
				石墨夕线石英片岩(石英石墨矿)	石墨	-26.5~-17	5	
				石墨夕线透辉片麻岩(夕线石墨矿)	石墨	-24.4~-21.3	5	
				石墨董青斜长片麻岩	石墨	-20.1	1	
				石墨黑云斜长变粒岩(透辉石墨矿)	石墨	-21	1	
				大理岩	石墨	-5.6~-0.4	11	
2	山东省南墅镇	荆山群	2.1~1.9 Ga	白云质大理岩	碳酸盐岩矿物	0.8~-2.7	6	[6]
				花斑状矿石	石墨	-26.6~-20.7	3	
				片麻状矿石	石墨	-26.8~-21.2	11	
				混合片麻状矿石	石墨	-18.2~-16.1	2	
				混合岩矿石	石墨	-24.5~-16.7	3	
				脉状矿石	石墨	-22.9	1	
				肠状矿石	石墨	-22.6~-14.7	2	
				石墨方解透辉岩	石墨	-18.45	1	
				石墨透辉大理岩	石墨	-18.22~-18.28	2	
				3	内蒙古兴和县	集宁群	(2 091±20)~ (1 852±15) Ma	
大理岩	方解石	-4.23~0.97	5					
透辉石岩	石墨	-15.4~-13.72	4					
石墨大理岩	石墨	-20.54~-6.42	6					
石墨大理岩	方解石	-13.4~-6.53	4					
混合岩	石墨	-9.72	1					
4	内蒙古兴和县	集宁群	(2 091±20)~ (1 852±15) Ma	孔兹岩中层控细分散状石墨	石墨	-25.5~-25.48	3	[42-43]
				长英质浅色体中呈片状集合体的石墨	石墨	-16.77~-15.77	2	
				石英脉或孔兹岩中的粗粒鳞片状石墨	石墨	-20.93~-19.05	6	
				孔兹岩中的块状矿体	石墨	-25.66~-25.28	5	
5	河南南阳镇平县、西峡县	秦岭群	古元古代	石墨矿	石墨	-17.53~-5.9	7	[44]
				大理岩	大理岩	-1.9	2	
6	辽宁省桓仁县黑沟	辽河群	2.2~2.174 Ga	片麻岩型石墨矿石	石墨	-24.9~-17.9	不详	[45-46]
				变粒岩性石墨矿石	石墨	-26.35~-16.55	不详	
7	Skallen regin, Lützow-Holm bay East Antarctica	Lützow-Holm Complex	古元古代	大理岩	石墨	-3.36~-1.68	24	[47]
8	Eastern Ghats Mobile Belt, Orissa, India	Eastern Ghats Mobile Belt	2.5~2.2 Ga	细分散石墨	石墨	-24.8~-16.6	14	[48]
				片岩	石墨	-26.6~-2.4	31	
				脉体	石墨	-24.4~-8.8	16	
				不含石墨的方解石	方解石	-10.1~-1.3	8	
9	Kerala Khondalite Belt (KKB) of southern India	Kerala Khondalite Belt	约 1.9 Ga	含石墨石英岩	石墨	-18.06~-17.87	11	[49-50]
				混合岩中的暗色体	石墨	-28.42~-11.3	6	
				混合岩中的浅色体	石墨	-13.07~-8.19	5	
				单矿物颗粒	石墨	-14.06~-7.9	32	
				浅色体中的石墨颗粒	石墨	-14.8~-5.3	83	
10	Sargur Area, Western Dharwar Craton, Inida	Sargur Group	2.45~2.3 Ga	变泥质岩	石墨	-25.2~-20.5	12	[51]
11	Burkina Faso, West Africa	Kaya-Goren greenstone belt	古元古代	黑色页岩	碳质物质	-32.1~-26.7	7	[39]
				黑色片岩	碳质物质	-31.6~-23.8	16	
				碳质凝灰岩	碳质物质	-32.7~-27.2	4	
12	Tasiilaq area, South-east Greenland	Nagssugtoqidian Orogen	古元古代	石墨片岩为主	石墨	-30.78~-19.09	24	[52]

图6 片麻岩与大理岩石墨 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ (a)及大理岩 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ (b)频率分布直方图Fig.6 Histograms for the frequency distribution of $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ for gneiss and marble (a) and $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ for marble (b)

研究表明碳在地球上主要有 4 种主要存在形式：(1)以碳质球粒陨石为代表的初始碳和以金刚石、碳酸岩岩浆为代表的初生碳， $\delta^{13}C \approx -5\text{‰}$ ；(2)空气中或地表、近地表的 CO_2 ， $\delta^{13}C \approx -8\text{‰}$ ；(3)生物体中的有机碳，世界有机质 $\delta^{13}C$ 平均值为 $(-26 \pm 7)\text{‰}$ ；(4)沉积碳酸盐岩中的无机碳，全球不同时代海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 均值为 $(0.5 \pm 2.5)\text{‰}$ 。陈衍景等^[53]通过讨论我国北方石墨矿中流体作用和混合岩化作用对碳同位素的影响，强调了富碳地质流体对碳同位素的影响，认为其应该作为第 5 种碳的存在形式。前人通过不同地区石墨矿沉积学、岩石学、矿相学和同位素地球化学证据，认为石墨具有有机和无机两种成因类型：(1)有机质碳。大量前人的相关研究都报道了与有机质碳接近的石墨碳同位素数据，证实有机质碳是石墨矿最为广泛和重要的碳质来源^[3,5-7,54-55]。Mojzsis 等^[56]曾将 3.8 Ga Isua 表壳岩带 BIF 中 $\delta^{13}C$ 为 $-39\text{‰} \sim -21\text{‰}$ 的石墨作为生物成因的证据。(2)无机碳。发育于大理岩中的石墨碳同位素值更接近碳酸盐岩等无机碳，可能来自碳酸盐岩的转变^[44,53]，或者直接从流体中沉淀出来^[10,49]。但是在很多情况下，石墨的碳质来源并不是单一的，而是多种来源的碳质相互混合。流体就是多种来源碳质的载体，Ray^[57]认为流体碳的主要来源是有机质、地幔气体和碳酸盐，因而流体是这 3 种纯的来源 (-25‰ , -6‰ 或 0‰) 的混合，并基于此提出了石墨形成的瑞利分馏模式。

张舍地区的样品 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值分布相对集中，具有弱的差异性，整体略高于世界有机质平均水平 ($(-26 \pm 7)\text{‰}$)，明显低于全球海相碳酸盐平均值 ($(0.5 \pm 2.5)\text{‰}$)。不同类型的岩石样品，其碳氧同位素组成具有一定差异性。陈衍景等^[53]提出，对于石墨矿床的 $\delta^{13}C$ 值，具有片麻岩石墨 \leq 透辉岩石墨 $<$ 大理岩石墨 $<$ 石墨大理岩方解石 $<$ 大理岩方解石的规律。我们测试的 8 件片麻岩样品有机质

$\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 均值为 $(-20.5 \pm 0.9)\text{‰}$ ，整体略低于透辉石大理岩样品的有机碳同位素 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ (2 件样品均值为 -17.8‰)，明显低于测得的透辉石大理岩样品全岩 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ ，且含石墨较多的透辉石大理岩样品 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 低于矿体外的透辉石大理岩样品。本文统计的全球 12 处不同地区 $\delta^{13}C$ 数据也具有相同的特征，石墨单矿物的 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值在 $-28.9\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$ 之间，多集中在 $-25\text{‰} \sim -15\text{‰}$ ，片麻岩石墨 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值普遍较低，而大理岩中的石墨 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值往往较高，碳酸盐矿物 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 值在 $-13.4\text{‰} \sim 0.97\text{‰}$ 之间，明显高于石墨的 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值。将测试结果与不同来源的碳同位素理论值进行对比，显示张舍地区石墨矿的碳质以有机质来源为主，同时碳同位素含量与原岩特征也有很大关系，在来源上具有差异性和一定的规律性。陈衍景等^[53]认为，这一现象与岩石碎屑沉积物减少和化学沉积物增多的顺序相一致，即片麻岩石墨碳质来源以有机质为主，其中赋含的石墨 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值低，接近有机质平均水平，而大理岩的碳质来源多是化学成因的无机碳，其方解石的 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 含量更接近无机碳酸盐水平。此外，透辉岩、混合岩等岩石显示出介于二者之间的碳同位素特征，其碳质来源具有双重性甚至多重性。

4.2.2 样品碳同位素值主要影响因素

我们首先考虑变质作用对石墨 $\delta^{13}C$ 值的影响。陈衍景等^[53]指出，变质作用、混合岩化和流体作用是碳同位素均一化的重要方式。Maibam 等^[51]认为有机成因石墨 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值升高的原因可能有：变质和成岩过程中首先从石墨中释放含轻碳的碳氢化合物，比如 CH_4 ；在封闭系统中同碳酸盐的 C 同位素进行了交换；在热液条件下发生了一部分非生物的 FTT (Fischer-Tropsch-Type) 反应。由于石墨化过程是不可逆的，变质作用对石墨碳同位素的影响便主要表现在进变质过程中^[47,57-58]。有研究指出，在进变质直到峰期以及混合岩化的过程中，原本富

集¹²C的石墨发生溶解和再沉淀,使富集¹²C的挥发分从体系逃逸^[49],与此同时碳酸盐可能由于脱碳酸作用释放重的CO₂,释放的重CO₂可能参与到石墨的再沉淀过程中,使碳酸盐中的碳同位素值下降,石墨中的碳同位素值升高,二者的值向一致的方向发展。同时,石墨在变质过程中可能经脱挥发分作用丢失了部分¹²C,但Ueno等^[59]认为均一化过程还是以碳酸盐矿物的脱挥发分作用为主。考虑到上述因素,Papineau等^[60]认为人们如今获得的 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值可能代表了碳质物质变质之前的最大值。

Melezhik等^[61-62]对碳酸盐的研究表明,变质等级与无机碳同位素、氧同位素值呈反比,变质等级越高,碳同位素均一化程度越强。其实,碳同位素均一化过程主要受进变质过程中温度变化的影响,温度高于650℃的变质作用会使均一化程度>3%^[53,63],同时与有机质-碳酸盐比例、压力、流体、温度、时间等因素也相关,但关系不大;而由于石墨化过程的不可逆性,峰期后事件比如后期流体活动对碳同位素比值基本无影响^[47,57,64]。采样区胶北荆山群经历了高角闪岩相-麻粒岩相的强烈变质作用,本文估计该地区含石墨的孔兹岩系所经历的最高温度约为700~800℃,强烈的变质作用,尤其是较高的变质温度可能影响了碳酸盐矿物和石墨C同位素的分布,是其不单纯表现有机质碳同位素特征的因素之一,但现阶段无法对其进行定量计算。

在进变质过程中,除了变质温度,流体的影响同样不可忽视。流体是有机碳和碳酸盐岩之间同位素交换、混合的主要介质,其作用直接导致 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 的降低和 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 的升高^[43]。Sanyal等^[48]和Ray^[57]也认为石墨C同位素的变化很有可能是流体的行为,含碳流体的主要成分是CO₂和CH₄,可以通过CO₂+

CH₄=2H₂O+C反应产生石墨。由于流体作用常引起Sr、Mn、Fe、Rb等元素含量的变化,为证明流体作用对碳同位素均一化的影响,分别对张舍石墨矿10件样品的Fe₂O₃和 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值,MnO和 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 值进行投点(图7),发现Fe₂O₃、MnO含量与片麻岩石墨 $\delta^{13}C$ 数值具有一定的正相关性。两件透辉石大理岩的Fe、Mn含量均低于片麻岩,可能对其影响不大,由于大理岩样本数量有限,无法看出规律性。前人曾在大理岩和菱镁矿样品中得到Fe、Mn两种元素与 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 的负相关性,并指出这一现象指示了流体,特别是大气水的活动对 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 的影响^[45,65]。

碳酸盐岩氧同位素含量也是判断岩石是否发生变质和流体作用的指示剂。汤好书等^[45]总结全球范围2.33~2.06 Ga碳酸盐岩地层的 $\delta^{18}O$ 平均值为约22‰;Veizer等^[66]给出早前寒武纪白云岩的 $\delta^{13}O$ 平均值为(26±2)‰;Banner和Hanson^[67]的研究指出, $\delta^{18}O$ 可以较好地记录岩石与流体相互作用的历史,其数值相较于 $\delta^{13}C$ 更易发生变化;冯伟民等^[68]和Aharon^[69]提出以 $\delta^{18}O_{\text{carb}}=18‰$ 作为判别碳酸盐岩遭受流体蚀变作用的阈值,而Melezhik等^[70]将阈值定在20‰。本文的4件大理岩样品 $\delta^{18}O_{\text{carb}}$ 含量在12.5‰~16.6‰之间,显著低于这一水平。结合Fe、Mn元素含量与 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 的正相关性、前人研究的其与 $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 的负相关性以及 $\delta^{18}O_{\text{carb}}$ 的强烈亏损现象,本文推测,在变质作用过程中,极有可能由于流体的参与,充当载体与媒介,使碳质物质相互混合, $\delta^{13}C$ 表现出一定程度的均一化特征,有了流体作为介质,即使沉积作用形成的石墨没有和碳酸盐矿物直接接触,二者也能够发生碳同位素的交换。在充当碳同位素均一化媒介的同时,流体自身携带的碳质也可能参与到了同位素的交换中^[59]。

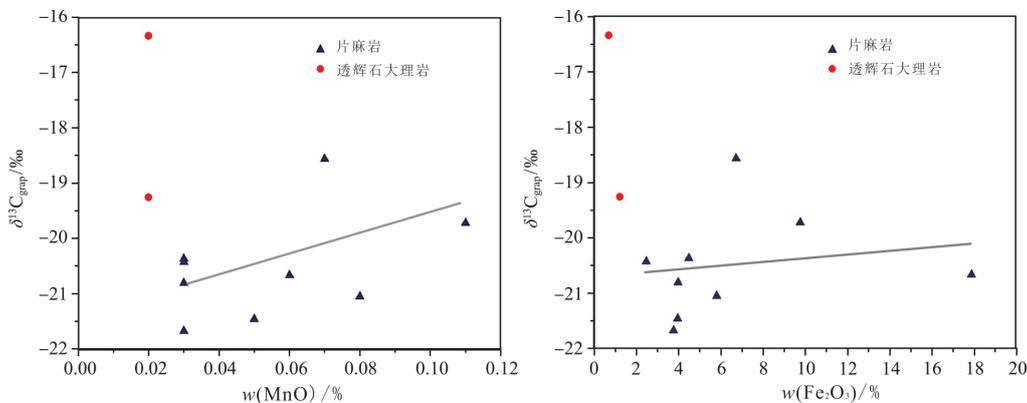


图7 $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ 和Fe₂O₃、MnO含量的相关关系
Fig.7 Correlation of $\delta^{13}C_{\text{grap}}$ with Fe₂O₃ (right) or MnO (left) content in graphite

4.3 沉积环境

2.33~2.06 Ga 期间,发生了以全球性 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件为代表的环境突变事件,在这一时段前后,地球上的大气圈、水圈、生物圈和沉积圈的性质发生了全球性突变,比如微生物的大量繁盛、全球性硅铁建造的急速发育、第一次全球性沉积型磷矿期的开始、红层的出现和兰德式金铀矿床的结束、沉积物稀土形式的改变以及碳酸盐岩大量出现等等^[1]。

目前发生环境突变的根本原因尚存争议,但记录在沉积物中的一系列现象是存在这一事件的有力佐证。华北克拉通周缘孔兹岩系内广泛发育的石墨矿床也是这一事件的有力证据之一。虽然强烈的变质作用改造使得化石、有机化合物集合体等生命记录难以保存,但碳同位素记录仍具有良好的环境指示意义。结合我们和前人^[6-7,53]的石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 数据分析,荆山群陡崖组石墨矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 虽然经历了变质作用和混合岩化作用的改造,表现出碳质的多来源特征,但仍然能够明确显示以有机碳质来源为主。有机碳主要通过绿色植物、真核藻类和光合细菌的光合作用对 C 进行固定^[63],尽管前寒武纪还没有演化出大型陆生植物,但前人充分的研究显示,光合作用在地球上大氧化事件开始之前就已经出现了^[71]。到了古元古代,生物种类还比较单调,以蓝藻为代表的原核生物是为数不多的有机质来源^[39]。但在前寒武纪能够形成全球范围内大规模的富含石墨的孔兹岩系,必定有适宜的沉积环境条件和可观的有机质水平。荆山群原岩是在相对宁静的浅海环境中沉积的,这种环境十分适合藻类生物生长,大量的藻类遗体被埋藏在泥沙质沉积物中,经过成岩作用形成碳质页岩,后经区域变质作用的改造形成了石墨矿床^[3,72]。样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 同位素数据进一步支持了在这一时期丰富的生物作用的存在。前文总结荆山群的形成年龄在 2.1~1.9 Ga 之间,在 2.3 Ga 转折期之后。这一时期由于全球环境突变,大气氧含量升高,大陆地壳的有氧风化导致营养物质大规模输入海洋,刺激海洋原始微生物爆发,导致大量有机质埋藏,可以为石墨矿的形成提供主要的碳质来源。大规模生物成因石墨矿床的出现,是华北克拉通,乃至地球历史上一次大规模生物活动的有效记录。

5 结论

本文研究样品采于古元古代荆山群陡崖组石墨

矿区,地处山东半岛平度市张舍镇。结合实验结果,借鉴国内外研究现状,获得以下结论:

(1)根据拉曼光谱特征推测石墨所经历的最高温度为 700~800 °C,所有样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 数据显示石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 值和原岩特征关系很大,同时显示以有机质来源为主。高温变质作用以及流体的参与使得石墨的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grap}}$ 值略偏离有机质碳同位素平均水平,介于有机碳和无机碳之间,显示了碳源的多重性。

(2)有机质的大量产生是形成孔兹岩系石墨矿床的物质基础。发生在 2.3 Ga 前后的突变事件使大气圈、水圈、生物圈发生显著变化,大气圈充氧、藻类以及生物大量繁盛为石墨矿床的形成提供碳质来源。大规模生物成因石墨矿床的出现对环境具有指示意义,记录了地球历史上一次大规模的生命活动。

我们的野外工作得到了山东省地矿局焦秀美处长及山东省第四地质矿产勘查院宋双喜和徐洪岩工程师的热情帮助,在此对他们的大力支持表示诚挚感谢。感谢两位审稿人针对文章提出的宝贵修改建议。

参考文献

- [1] 陈衍景. 23 亿年地质环境突变的证据及若干问题的讨论[J]. 地学杂志, 1990, 14(3): 178-186.
- [2] 唐国军, 陈衍景, 黄宝玲, 等. 古元古代 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件: 2.3 Ga 环境突变研究的进展[J]. 矿物岩石, 2004, 24(3): 103-109.
- [3] 季海章, 陈衍景, 赵懿英. 孔兹岩系与石墨矿床[J]. 建材地质, 1990(6): 9-11.
- [4] 卢良兆, 徐学纯, 刘福来. 中国北方早前寒武纪孔兹岩系[M]. 长春: 长春出版社, 1996.
- [5] 周洪生. 山东南墅石墨矿床成因探讨[J]. 非金属矿, 1978, 1: 20-24.
- [6] 兰心俨. 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[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 1981, 3: 30-42.
- [7] 王克勤. 山东南墅石墨矿床地质特征及矿床成因的新认识[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1988, 6: 1-10.
- [8] WERNER A G. Wersuch either Erklarung der Entstehung der Vulkane durch die Entzündung mächtiger steinkohlenschichten[J]. Zurich, 1789.
- [9] OHTOMO Y, KAKEGAWA T, ISHIDA A, et al. Evidence for biogenic graphite in early Archaean Isua metasedimentary rocks[J]. Nature Geoscience, 2013, 7(1): 25-28.
- [10] BAIJU K R, SATISH-KUMAR M, KAGI H, et al. Mineralogical characterization of graphite deposits from Thodupuzha-Kanjirappally Belt, Madurai Granulite Block, Southern India[J]. Gondwana Research, 2005, 8(2): 223-230.
- [11] PERRAKI M, MPOSKOS E, KAINDL R, et al. Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon

- polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(3/4): 672-685.
- [12] BEYSSAC O, GOFFÉ B, CHOPIN C, et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2002, 20(9): 859-871.
- [13] BUSEMANN H, ALEXANDER C M O, NITTLER L R. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2007, 42(7/8): 1387-1416.
- [14] ZHAI M G, SANTOSH M. The early Precambrian odyssey of the North China Craton: a synoptic overview[J]. *Gondwana Research*, 2011, 20(1): 6-25.
- [15] 翟明国. 克拉通化与华北陆块的形成[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2011(8): 1037-1046.
- [16] ZHAO G, SUN M, WILDE S A, et al. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: key issues revisited[J]. *Precambrian Research*, 2005, 136(2): 177-202.
- [17] 李超, 王登红, 赵鸿, 等. 中国石墨矿床成矿规律概要[J]. *矿床地质*, 2015, 34(6): 1223-1236.
- [18] LIU F, ROBINSON P T, GERDES A, et al. Zircon U-Pb ages, REE concentrations and Hf isotope compositions of granitic leucosome and pegmatite from the north Sulu UHP terrane in China: constraints on the timing and nature of partial melting[J]. *Lithos*, 2010, 117(1/2/3/4): 247-268.
- [19] 孔庆友, 张天祯, 等. 山东矿床[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2006: 537-551.
- [20] 季海章, 陈衍景. 孔达岩系及其矿产[J]. *地质与勘探*, 1990, 26(11): 11-13.
- [21] 周喜文, 魏春景, 耿元生, 等. 胶北荆山群泥质低压麻粒岩电子探针独居石 Th-Pb 定年及其对多阶段变质演化的制约[J]. *科学通报*, 2005, 50(4): 369-374.
- [22] 王沛成. 胶北地区粉子山群与荆山群关系研究新知[J]. *地层学杂志*, 1995, 1.
- [23] 王沛成. 论胶北地区荆山群与粉子山群之关系[J]. *中国区域地质*, 1995(1): 15-20.
- [24] 赵懿英, 胡受奚, 卢冰, 等. 山东胶北地体早前寒武纪地层的划分[J]. *地层学杂志*, 1992, 3: 161-161.
- [25] 纪壮义. 胶北元古界变质岩的同位素测年新成果及其地质意义[J]. *山东地质*, 1993, 9(1): 43-51.
- [26] 于志臣. 胶北西部平度、莱州一带粉子山群研究新进展[J]. *山东地质*, 1996, 12(1): 24-34.
- [27] WAN Y, SONG B, LIU D, et al. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Palaeoproterozoic metasedimentary rocks in the North China Craton: evidence for a major Late Palaeoproterozoic tectonothermal event[J]. *Precambrian Research*, 2006, 149(3): 249-271.
- [28] 刘平华, 刘福来, 王舫, 等. 山东半岛荆山群富铝片麻岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30(5): 829-843.
- [29] 谢士稳, 王世进, 颜炳强, 等. 华北克拉通胶东地区粉子山群碎屑锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. *岩石学报*, 2014, 30(10): 2989-2998.
- [30] 董春艳, 王世进, 刘敦一, 等. 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[J]. *岩石学报*, 2011, 27(6): 1699-1706.
- [31] 山东省第四地质矿产勘察院. 山东省平度市张舍矿区石墨矿资源储量核实报告[R]. 济南: 山东省第四地质矿产勘察院, 2006: 1-10.
- [32] MA Q, ZHENG J, GRIFFIN W L, et al. Triassic "adakitic" rocks in an extensional setting (North China): melts from the cratonic lower crust[J]. *Lithos*, 2012, 149: 159-173.
- [33] 张媛媛, 贺行良, 孙书文, 等. 元素分析仪-同位素比值质谱仪测定海洋沉积物有机碳稳定同位素方法初探[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 627-631.
- [34] CODY G D, ALEXANDER C M O, YABUTA H, et al. Organic thermometry for chondritic parent bodies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1/2): 446-455.
- [35] RAWAT R, SHARMA R. Features and characterization of graphite in Almora Crystallines and their implication for the graphite formation in Lesser Himalaya, India[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 42(1/2): 51-64.
- [36] BUSECK P R, BEYSSAC O. From organic matter to graphite: graphitization[J]. *Elements*, 2014, 10(6): 421-426.
- [37] LAHFID A, BEYSSAC O, DEVILLE E, et al. Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland)[J]. *Terra Nova*, 2010, 22(5): 354-360.
- [38] PAPINEAU D, GRIGORIO B T D, CODY G D, et al. Ancient graphite in the Eoarchean quartz-pyroxene rocks from Akilia in southern West Greenland I: petrographic and spectroscopic characterization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(20): 5862-5883.
- [39] KRIBEK B, SYKOROVA I, MACHOVIC V, et al. Graphitization of organic matter and fluid-deposited graphite in Palaeoproterozoic (Birimian) black shales of the Kaya-Goren greenstone belt (Burkina Faso, West Africa)[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2008, 26(9): 937-958.
- [40] 周喜文, 董永胜, 魏存弟. 山东南墅地区孔兹岩系变质矿物的成因及演化[J]. *长春科技大学学报*, 2001, 31(2): 116-121.
- [41] 王时麒. 内蒙古兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因[J]. *矿床地质*, 1989(1): 85-97.
- [42] 徐仲元, 范志伟, 刘正宏, 等. 内蒙古集宁地区孔兹岩系中大理岩的形成时代: 长英质片麻岩中 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年的证据[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2013, 43(3): 809-818.
- [43] YANG Q Y, SANTOSH M, WADA H. Graphite mineralization in Paleoproterozoic khondalites of the North China Craton: a carbon isotope study[J]. *Precambrian Research*, 2014, 255(32): 641-652.
- [44] 章少华. 豫西南石墨矿床成因新认识[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 1995(1): 2-5.

- [45] 汤好书, 武广, 赖勇. 辽宁大石桥菱镁矿床的碳氧同位素组成和成因[J]. 岩石学报, 2009, 25(2): 455-467.
- [46] 吴春林, 曲廷耀. 桓仁县黑沟石墨矿床地质特征及成因研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1994(4): 25-27.
- [47] SATISH-KUMAR M, WADA H. Carbon isotopic equilibrium between calcite and graphite in Skallen Marbles, East Antarctica; evidence for the preservation of peak metamorphic temperatures[J]. Chemical Geology, 2000, 166(1/2): 173-182.
- [48] SANYAL P, ACHARYA B C, BHATTACHARYA S K, et al. Origin of graphite, and temperature of metamorphism in Precambrian Eastern Ghats Mobile Belt, Orissa, India: a carbon isotope approach[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 36(2/3): 252-260.
- [49] SATISH-KUMAR M, YURIMOTO H, ITOH S, et al. Carbon isotope anatomy of a single graphite crystal in a metapelitic migmatite revealed by high-spatial resolution SIMS analysis [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2011, 162(4): 821-834.
- [50] CENKI B, BRAUN I, BRÖCKER M. Evolution of the continental crust in the Kerala Khondalite Belt, southernmost India; evidence from Nd isotope mapping, U-Pb and Rb-Sr geochronology[J]. Precambrian Research, 2004, 134(3/4): 275-292.
- [51] MAIBAM B, SANYAL P, BHATTACHARYA S. Geochronological study of metasediments and carbon isotopes in associated graphites from the Sargur area, Dharwar Craton: constraints on the age and nature of the protoliths[J]. Journal of the Geological Society of India, 2015, 85(5): 577-585.
- [52] ROSING-SCHOW N, BAGAS L, KOLB J, et al. Hydrothermal flake graphite mineralization in Paleoproterozoic rocks of south-east Greenland [J]. Mineralium Deposita, 2017, 52: 769-789.
- [53] 陈衍景, 刘丛强, 陈华勇, 等. 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[J]. 岩石学报, 2000, 16(2): 233-244.
- [54] 姜继圣, 刘祥. 中国早前寒武纪沉积变质型晶质石墨矿床[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1992(5): 18-22.
- [55] 孙厚江, 吴春林. 辽河群孔达岩系与石墨矿床[J]. 矿产与地质, 1995, 9(3): 208-212.
- [56] MOJZSIS S J, ARRHENIUS G, MCKEEGAN K D, et al. Evidence for life on Earth before 3800 million years ago[J]. Nature, 1997, 384(6604): 55-59.
- [57] RAY J S. Carbon isotopic variations in fluid-deposited graphite: evidence for multicomponent Rayleigh isotopic fractionation[J]. International Geology Review, 2009, 51(51): 45-57.
- [58] WOPENKA B, PASTERIS J D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy[J]. American Mineralogist, 1993, 78(5/6): 533-557.
- [59] UENO Y, YURIMOTO H, YOSHIOKA H, et al. Ion microprobe analysis of graphite from ca. 3.8 Ga metasediments, Isua supracrustal belt, West Greenland; relationship between metamorphism and carbon isotopic composition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(7): 1257-1268.
- [60] PAPINEAU D. Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic; insights from phosphorites[J]. Astrobiology, 2010, 10(2): 165-181.
- [61] MELEZHIK V A, GOROKHOV I M, FALLICK A E, et al. Strontium and carbon isotope geochemistry applied to dating of carbonate sedimentation: an example from high-grade rocks of the Norwegian Caledonides[J]. Precambrian Research, 2001, 108(3): 267-292.
- [62] MELEZHIK V A, GOROKHOV I M, KUZNETSOV A B, et al. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates; implications for 'blind dating'[J]. Terra Nova, 2001, 13(1): 1-11.
- [63] SCHIDLowski M. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks[J]. Nature, 1988, 333(6171): 313-318.
- [64] DEINES P, EGGler D H, DEINES P, et al. Experimental determination of carbon isotope fractionation between CaCO₃ and graphite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(24): 7256-7274.
- [65] TANG H S, CHEN Y J, SANTOSH M, et al. C-O isotope geochemistry of the Dashiqiao magnesite belt, North China Craton: implications for the Great Oxidation Event and ore genesis[J]. Geological Journal, 2013, 48(5): 467-483.
- [66] VEIZER J, CLAYTON R N, HINTON R W. Geochemistry of Precambrian carbonates: IV. Early Paleoproterozoic (2.25±0.25 Ga) seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(3): 875-885.
- [67] BANNER J L, HANSON G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(11): 3123-3137.
- [68] 冯伟民, 郑永飞, 周建波. 大别-苏鲁造山带大理岩碳氧同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 2003, 19(3): 468-478.
- [69] AHARON P. Redox stratification and anoxia of the early Precambrian oceans; implications for carbon isotope excursions and oxidation events[J]. Precambrian Research, 2005, 137(3): 207-222.
- [70] MELEZHIK V A, ROBERTS D, FALLICK A E, et al. Geochemical preservation potential of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication for isotope chemostratigraphy[J]. Chemical Geology, 2005, 216(3): 203-224.
- [71] PLANAVSKY N, ASAEL D, REINHARD C, et al. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the Great Oxidation Event [C] // AGU Fall Meeting Abstracts. 2012: 283-286.
- [72] 颜玲亚, 陈军元, 杜华中, 等. 山东平度刘戈庄石墨矿地质特征及找矿标志[J]. 山东国土资源, 2012, 28(2): 11-14.