

233-244

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

p619.252
p588.3

陈衍景^{1,2} 刘丛强² 陈华勇¹ 张增杰¹ 李超¹

1. 北京大学地质学系, 北京 100871; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002.

1. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China.

1999-08-02 收稿, 2000-03-02 改回.

Chen Yanjing, Liu Congqing, Chen Huayong, Zhang Zengjie and Li Chao. 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

Abstract A database of 102 analyses of $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) for graphite deposits and ore-bearing khondalite series in North China clearly shows several regularities: 1) $\delta^{13}\text{C}_{\text{gneiss graphite}} \ll \delta^{13}\text{C}_{\text{chapsodite graphite}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{marble graphite}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{graphite-marble calcite}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{marble calcite}}$; 2) the values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{magmatic graphite}}$ are always between those of organic carbon and inorganic carbon; 3) the averages of $\delta^{13}\text{C}_{\text{gneiss graphite}}$ for different terrains, ranging from -22.8‰ to -21.48‰ , are consistent completely, and slightly lower than the average of $-26 \pm 7\text{‰}$ for organic matter from the world; 4) $\delta^{13}\text{C}$ for the protolith of marble is estimated over 2‰ , which is consistent with the worldwide $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ positive excursion in the period of 2330~2060 Ma. Conclusions are drawn out as below: (1) geofluid is an important constraint on fractionation and homogenization of carbon isotopes, one of three carbon sources for graphite mineralization, one of five existing forms of carbon, and a key media and style of carbon circulation as well; (2) it is unbelievable that, only stemmed from $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \cong -5\text{‰}$, ore-forming fluid and material for hydrothermal deposits are derived from mantle, because many factors can cause hydrothermal $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ equal to about -5‰ ; (3) the khondalite series in North China are mainly developed in Paleoproterozoic, most likely, in the period of 2300~2050 Ma.

Key words Khondalite series, Graphite deposits, Carbon isotope, Fluidization, Paleoproterozoic, North China

摘要 本文综合了中国北方孔达岩系和石墨矿床的碳同位素数据102件,发现片麻岩石墨 \ll 透辉岩石墨 $<$ 大理岩石墨 $<$ 石墨大理岩方解石 $<$ 大理岩方解石;混合岩化岩石中石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 总介于有机碳和无机碳之间;不同地体片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 极为一致,变化于 -22.8‰ ~ -21.48‰ ,略低于世界有机质平均值 $-26 \pm 7\text{‰}$;大理岩的原岩碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 高于 2‰ ,与2330~2060Ma期间全球性 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件一致。地质流体是碳同位素分馏、均一化的重要因素,是石墨矿床的3种主要碳源之一,是碳的5种存在形式之一,也是碳循环的重要媒介和方式;导致热液矿床 $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$ 左右的因素较多,依据 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \cong -5\text{‰}$ 得出成矿物质和流体来自地幔的结论值得怀疑;中国北方孔达岩系形成于古元古代,可能为2300~2050Ma。

关键词 孔达岩系; 石墨矿床; 碳同位素; 流体作用; 古元古代; 中国北方

中图法分类号 P578.16; P597.2; P534.3; P611.3

赋矿

地区,指由大理岩、石墨片岩、石榴石英岩和砂线榴英片麻岩(石榴子石-石英-砂线石组合)等组成的一套变质富铝沉积物(A group of metamorphosed aluminous sediments consisting of garnet-quartz-sillimanite rocks with garnetiferous quartzites, graphite schists, and marbles).

1 引言

据《Glossary of Geology》(Gary *et al.*, 1973)注释,孔达岩系(khondalite series)被Walker(1902)命名于印度 Khonds

• 本文为国家九五攀登预选95-预39-04课题、国家自然科学基金(49203047、49573168、49672119、49972035号项目)和教育部跨世纪人才基金资助成果。

第一作者简介: 陈衍景,男,1963年生,博士,副教授,矿床地质及地球化学专业。

70年代以前孔达岩系的研究没有引起重视。70年代后,一些学者尝试将板块理论运用到早前寒武纪,从不同侧面寻找早期古大陆存在的证据(如 Windley, 1980),孔达岩系被列为花岗质古大陆存在的标志之一(Condie, 1993; McLennan & Taylor, 1991; 陈衍景, 1987; 杨树桐和胡受奚, 1993; 胡受奚等, 1997, 1998),甚至被视为探讨前寒武纪构造演化和化学演化的一把钥匙,其研究才越来越受重视(Chen *et al.*, 1998; 陈衍景等, 1990, 1996; 卢良兆等, 1996; 钱祥麟和李江海, 1999)。

孔达岩系原岩建造的发育不仅需要稳定的构造环境,而且更依赖于特定的表生环境(陈衍景, 1990, 1996),尤其需要浅海环境和生物大量发育。它记录了古生物圈、古水圈、古大气圈、古岩石圈的性质以及它们相互作用的大量信息,因此是探讨古生命、古海洋、古大气演化的良好研究对象(Chen & Zhao, 1997; Chen & Su, 1998; Chen *et al.*, 1998; 陈衍景, 1990, 1996; 陈衍景等, 1991, 1994)。

作为早前寒武纪主要岩石组合类型之一的孔达岩系,蕴含着十分丰富的矿产资源,如石墨、矽线石、蓝晶石、大理石、磷灰石、滑石、菱镁矿、硼、磷块岩、石棉等非金属矿床和铁、锰、金、铅、铀等金属矿床(陈衍景和富士谷, 1992),具有巨大的找矿潜力,也是揭示矿床(尤其是超大型层控矿床)形成分布规律的关键。

中国是世界最大的石墨生产国,也是国际市场的最大出口国,因此石墨矿床的形成、分布规律和勘查远景是我国矿产资源研究的重要问题之一。我国石墨矿床主要产于中国北方早前寒武纪孔达岩系,尤其是发育广泛且富有特色的华北克拉通周边的孔达岩系内,因此中国北方孔达岩系的性质、含矿性及其发育环境和时空分布等,自然是国内外地质学家(Condie *et al.*, 1992; 卢良兆等, 1996; 刘静兰, 1987, 1988; 陈衍景等, 1990, 1991; 胡受奚等, 1997; 季海章等, 1990; 王时麒, 1989, 1994; 姜继圣, 1990)关注的重要问题之一。

本文通过对作者和其他学者获得的关于中国北方孔达岩系和石墨矿床碳同位素的研究资料分析整理,初步确定了我国北方孔达岩系和石墨矿床的碳同位素组成特征,揭示出一些变化规律和控制因素,讨论了涉及碳同位素循环分馏的问题,旨在为探索地球演化和矿产资源形成规律提供依据。

2 中国北方孔达岩系和石墨矿床概述

80年代以来在华北克拉通周边块体以及其毗邻构造带古老块体内识别出大量孔达岩系(吴昌华, 1988; 陈衍景等, 1990, 1992; Chen *et al.*, 1998; 胡受奚等, 1997; 卢良兆等, 1996; 钱祥麟等, 1999)。华北克拉通南缘华熊地块的水滴沟群,东缘胶东地块荆山群-粉子山群,吉南地体的集安群,辽南地体宽甸群-辽河群,赤峰-锦州地块的建平群,集宁地块的丰镇群,乌拉山地体的乌拉山群,贺兰山区的贺兰山群,太行地块阜平群上部等;秦岭造山带内部中秦岭地体的秦岭群,

扬子克拉通北缘的红安群、宿松群、海州群、崆岭群等,兴安岭造山带内佳木斯地块麻山群等。绝大多数孔达岩系因其变质程度高而曾被长期作为太古宙地层(钱祥麟等, 1999; Li and Qian, 1996; 王时麒, 1989, 1994),但主张属古元古代的学者日渐增多(详见陈衍景, 1987, 1990, 1996; 陈衍景等, 1990, 1991, 1994; 刘静兰, 1987, 1988; 吴昌华, 1988; 吴昌华和钟长汀, 1998; 林润生, 1988; 季海章等, 1990; 姜继圣, 1990; 金巍等, 1991, 1994; Condie *et al.*, 1992; 杨树桐等, 1993; 卢冰等, 1992; 卢良兆等, 1996; 胡受奚, 1997, 1998; Chen *et al.*, 1998)。关于其原岩建造的性质和沉积环境,基本统一于“稳定构造背景下生物活动强烈的浅海-滨海相的碳硅泥岩建造”(陈衍景和富士谷, 1992; 卢良兆等, 1996; 杜乐天, 1996)。这些孔达岩系内含有丰富的金等金属矿床和石墨等非金属矿产,其中佳木斯地块、胶东地块、集宁地块、乌拉山地体、华熊地块的孔达岩系含有大量石墨矿床,并已有碳同位素研究,现略作介绍。

麻山群是佳木斯地块的基底,锆石 U-Pb 年龄 2251Ma (吴昌华, 1988),被公认是发育于古元古代的孔达岩系(刘静兰, 1987, 1988; 卢良兆等, 1996)。麻山群含有较多磷矿、铁建造层控金矿(东风山式)、变质沉积锰矿和著名的柳毛石墨矿,具明显负钨异常, V、Ti 等含量高。

华熊地块结晶基底长期被作为太古宙“地层”而惯称“太华群”,现被证明由不同时代不同性质的多套岩石建造构成,其表壳岩系被解体为 2550Ma 之前的背脊群绿岩带, 2550~2300Ma 的荡泽河群绿岩带和 2300~2200Ma 的水滴沟群孔达岩系(陈衍景和富士谷, 1990, 1992; Chen & Zhao, 1997; 胡受奚等, 1997, 1998)。

胶东地块结晶基底曾被笼统地称为胶东群。林润生等(1988)解体为胶东群和荆山群,吴昌华(1988)根据 2118±168Ma 的 Rb-Sr 等时线年龄,认为其时代为古元古代,陈衍景等(1990)、Chen *et al.* (1998)、季海章等(1990)、卢冰等(1992a, b)先后赞成,胡受奚等(1997, 1998)进一步解体为 2550Ma 前的胶北群绿岩带, 2550~2300Ma 的齐山群绿岩带和 2300~2050Ma 的荆山群-粉子山群孔达岩系。

华北克拉通北缘结晶基底广泛发育孔达岩系,曾被作为太古宙(钱祥麟等, 1999; Li & Qian, 1996)。现已证明结晶基底由花岗岩、绿岩带和孔达岩系共同构成(陈衍景等, 1998),其中孔达岩系被解体出来,作为古元古代岩石建造,甚至被认为形成于 2300~2050Ma(陈衍景等, 1990, 1991, 1994; 胡受奚等, 1997, 1998)。例如,金巍等(1991, 1994)在乌拉山地体的乌拉山群中划分出了古元古代的孔达岩系;吴昌华和钟长汀(1998)、杨树桐和胡受奚(1993)、Condie *et al.* (1992)认为从集宁地块集宁群中解体出的丰镇群孔达岩系为古元古代。

以上4个地区的石墨矿床的矿石类型基本一致,主要为石墨片麻岩、石墨透辉岩、石墨大理岩和混合岩化石石墨片麻岩等4种类型。

3 中国北方孔达岩系及其石墨矿床的碳同位素特征和意义

表1、2、3为佳木斯地块和华北克拉通南缘-东缘以及北

缘的孔达岩系和石墨矿床的碳同位素测试结果,下面我们分区讨论碳同位素特征。

3.1 佳木斯地块麻山群孔达岩系与柳毛石墨矿床

图1A 显示麻山群孔达岩系中柳毛矿区石墨 $\delta^{13}C$ 呈双

表1 佳木斯地块柳毛石墨矿床含矿孔达岩系中石墨矿物的碳同位素组成(据卢良兆等,1996)

Table 1 Carbon isotope composition in graphites from the Liuniao graphite deposit and its host khondalite series in the Jiamus block (compiled from Lu Liangzhao *et al.*, 1996)

序号	样号	样品	$\delta^{13}C$	序号	样号	样品	$\delta^{13}C$
1	14DZ208	钒榴石墨矿	-21.4	18	14DZ239	石墨砂线透辉片麻岩	-23.1
2	14DZ142	钒榴石墨矿	-19.9	19	14DZ218	石墨蓝青斜长片麻岩	-20.1
3	14DZ145	钒榴石墨矿	-22.1	20	14JD3	石墨砂线石英片岩	-17.0
4	14DZ146	钒榴石墨矿	-23.4	21	14DZ220	石墨砂线石英片岩	-24.8
5	14DZ150	钒榴石墨矿	-20.7	22	14DZ230	石墨砂线石英片岩	-26.5
6	14DZ151	钒榴石墨矿	-21.3	23	14DZ129	石墨黑云斜长变粒岩	-21.0
7	14DZ152	钒榴石墨矿	-24.4	24	14DZ132	大理岩	-2.9
8	14JDZ1	钒榴石墨矿	-16.8	25	14DZ133	橄榄大理岩	-1.2
9	14JD2	钒榴石墨矿	-18.9	26	14DZ124	金云透辉大理岩	-1.6
10	14JD4	钒榴石墨矿	-17.5	27	14DZ125	大理岩	-1.8
11	14DZ103	石墨砂线石英片岩	-21.2	28	14DZ140	橄榄大理岩	-1.5
12	14DZ104	石墨砂线石英片岩	-22.6	29	14DZ203	橄榄大理岩	-2.2
13	14DZ139	石墨砂线透辉片麻岩	-23.2	30	14DZ208	橄榄大理岩	-4.1
14	14DZ147	石墨砂线透辉片麻岩	-21.3	31	14DZ215	大理岩	-0.4
15	14DZ148	钒榴石榴石墨片岩	-23.7	32	14DZ220	透辉大理岩	-3.9
16	14DZ219	石墨砂线透辉片麻岩	-21.4	33	14DZ224	透辉大理岩	-5.6
17	14DZ234	石墨砂线透辉片麻岩	-21.9	34	14DZ233	磷灰金云透辉大理岩	-4.0

* 钒榴石墨矿为石墨钒榴石榴透辉片岩,是主要矿石类型。23件片麻岩中石墨 $\delta^{13}C$ 变化于-26.5‰~-16.8‰,平均-21.6‰; 11件各类大理岩中石墨 $\delta^{13}C$ 变化于-5.6‰~-0.4‰,平均-2.7‰。

表2 华北克拉通南缘和东缘孔达岩系之石墨矿床和大理岩的碳同位素组成

Table 2 Carbon isotope composition in graphites and calcites from the khondalite series at the southern and eastern margins of the North China craton

序	产地	样品	测试	$\delta^{13}C$	序	产地	样品	测试	$\delta^{13}C$
1	院后	白云质大理岩	全岩	1.5	20	岳石	混合片麻状矿石	石墨	-16.1
2	院后	白云质大理岩	全岩	0.8	21	岳石	混合片麻状矿石	石墨	-18.2
3	岳石	白云质大理岩	全岩	-2.7	22	岳石	混合岩矿石	石墨	-24.5
4	岳石	白云质大理岩	全岩	-2.3	23	岳石	混合岩矿石	石墨	-24.1
5	岳石	白云质大理岩	全岩	-1.1	24	岳石	脉状矿石	石墨	-22.9
6	岳石	白云质大理岩	全岩	0.1	25	岳石	肠状矿石	石墨	-22.6
7	院后	花斑状矿石	石墨	-24.9	26	岳石	肠状矿石	石墨	-14.7
8	院后	花斑状矿石	石墨	-20.7	27	岳石	混合岩矿石	石墨	-16.7
9	院后	片麻状矿石	石墨	-24.0	28	选厂	80目	石墨	-21.8
10	院后	花斑状矿石	石墨	-26.6	29	选厂	200目	石墨	-23.1
11	院后	片麻状矿石	石墨	-21.2	30	选厂	50目	石墨	-22.7
12	院后	片麻状矿石	石墨	-26.3	31	选厂	100目	石墨	-23.9
13	岳石	片麻状矿石	石墨	-25.9	32	选厂	32目	石墨	-23.3
14	岳石	片麻状矿石	石墨	-25.9	33	选厂	325目	石墨	-24.1
15	岳石	片麻状矿石	石墨	-25.1		选厂	6件平均		-23.2
16	岳石	片麻状矿石	石墨	-25.1	34	鲁山	石墨片麻岩	石墨	-21.69
17	岳石	片麻状矿石	石墨	-24.1	35	鲁山	石墨方解透辉岩	石墨	-18.45
18	岳石	片麻状矿石	石墨	-25.8	36	鲁山	石墨透辉大理岩	石墨	-18.33
19	岳石	片麻状矿石	石墨	-23.4	37	鲁山	石墨透辉大理岩	石墨	-18.28

本表系根据兰心(1981)和作者获得的资料整理。

南墅矿床院后矿区大理岩平均 $\delta^{13}C_{carb}$ = 1.2‰,岳石矿区大理岩平均 $\delta^{13}C_{carb}$ = -1.6‰,整个南墅矿区大理岩平均 $\delta^{13}C_{carb}$ = -0.7‰(1~6); 院后矿区片麻岩石墨矿物平均 $\delta^{13}C$ = -24.0‰(7~12),岳石矿区片麻岩石墨平均 $\delta^{13}C$ = -25.0‰(13~19),混合岩化岩石的石墨平均 $\delta^{13}C$ = -20.0‰(20~27),岳石矿区石墨总平均 $\delta^{13}C$ = -22.3‰(13~27),岳石和院后两矿区21件样品的石墨矿物平均 $\delta^{13}C$ = -22.8; 来自南墅选厂不同粒度的石墨矿物 $\delta^{13}C$ = -23.2‰(28~32); 选厂与地质样品石墨矿物的27件数据总平均 $\delta^{13}C$ = -22.9‰(7~32)。

表3 华北克拉通北缘内蒙中部孔达岩系中石墨矿床和围岩的碳同位素组成(PDB)

Table 3 Carbon isotope composition for graphite ores and their host khondalite series in Central Mongolia, northern margin of the North China craton

序	样号	矿区	样品名称	测试	$\delta^{13}C$	序	样号	矿区	样品名称	测试	$\delta^{13}C$
1	C-1	兴和	石墨片麻岩	石墨	-20.49	15	M-2	庙沟	透辉石岩	石墨	-14.60
2	C-2	兴和	石墨片麻岩	石墨	-20.78	16	M-4	庙沟	透辉石岩	石墨	-15.41
3	C-3	兴和	石墨片麻岩	石墨	-20.64	17	M-9	庙沟	透辉石岩	石墨	-13.95
4	C-4	兴和	石墨片麻岩	石墨	-24.13	18	M-5	庙沟	石墨片麻岩	石墨	-28.97
5	大-1	兴和	大理岩	方解石	0.97	19	M-3	庙沟	石墨大理岩	石墨	-6.42
6	大-2	兴和	大理岩	方解石	-4.23	20	M-3	庙沟	石墨大理岩	方解石	-8.25
7	大-3	兴和	大理岩	方解石	-4.03	21	M-5	庙沟	大理岩	方解石	1.11
8	S-1	什报气	透辉石岩	石墨	-13.72	22	H-2	哈达门沟	石墨片麻岩	石墨	-25.86
9	S-2	什报气	片麻岩	石墨	-18.16	23	H-3	哈达门沟	石墨片麻岩	石墨	-24.55
10	S-3	什报气	石墨大理岩	石墨	-7.89	24	H-4	哈达门沟	石墨大理岩	石墨	-16.10
11	S-5	什报气	石墨大理岩	石墨	-11.37	25	H-7	哈达门沟	石墨大理岩	石墨	-20.54
12	S-9	什报气	石墨大理岩	石墨	-14.98	26	H-5	哈达门沟	混合岩	石墨	-9.72
13	S-5	什报气	石墨大理岩	方解石	-6.53	27	H-4	哈达门沟	石墨大理岩	方解石	-13.40
14	S-9	什报气	石墨大理岩	方解石	-11.05	28	H-8	哈达门沟	大理岩	方解石	-2.42

本表系根据王时麒(1989, 1994)资料整理。

峰分布,指示石墨具有两种截然不同的碳源。其中片岩、片麻岩的石墨 $\delta^{13}C$ 呈塔式分布,集中在 $-20\% \sim -24\%$ 之间,平均 -21.6% (表4),略高于世界各地不同时代有机质 $\delta^{13}C$ 平均值 (-26%),显示其主要来自生物遗体,并在变质过程中

逐步富集了 ^{13}C 。与片麻岩、片岩明显不同,各类大理岩中石墨 $\delta^{13}C$ 较高,变化于 $-5.6\% \sim -0.4\%$ 之间,平均 -2.7% ,略低于全球不同时代海相碳酸盐 $\delta^{13}C$ 平均值 ($0.5 \pm 2.5\%$),表明大理岩中的石墨主要来自碳酸盐的转变,即无机成因。

表4 中国北方孔达岩系内不同类型岩石中石墨和方解石的碳同位素组成(‰,均值/样品数)

Table 4 Carbon isotope composition in graphites and calcites from various rock types of the khondalite series in North China

岩类	中深变质碎屑岩中石墨 $\delta^{13}C$			中深变质(泥质)碳酸盐石墨 $\delta^{13}C$			变质(泥质)碳酸盐方解石 $\delta^{13}C$		
	片麻岩	混合岩	合计	透辉岩	石墨大理岩	合计	石墨大理岩	大理岩	合计
佳木斯	-21.6/23		-21.6/23		-2.7/11	-2.7/11			
南缘	-21.69/1		-21.69/1	-18.45/1	-18.31/2	-18.35/3			
东缘	-24.6/13	-20.0/8	-22.8/21					-0.7/6	-0.7/6
北缘	-22.95/8	-9.72/1	-21.48/9	-14.47/4	-12.88/6	-13.50/10	-9.81/4	-1.72/5	-5.31/9
共计	-22.7/45	18.8/9	-22.2/60*	-15.27/5	-14.24/8#	-14.63/13	-9.81/4	-1.2/11	-3.5/15

* 含南缘石墨矿6个选矿石墨样品, # 注表示不包括佳木斯地块样品。

由于大理岩内石墨 $\delta^{13}C$ 低于未变质碳酸盐 $\delta^{13}C$, 而片麻岩内石墨 $\delta^{13}C$ 高于未变质有机碳, 表明变质过程中发生了碳同位素交换, 可能是碳酸盐与有机质之间的碳同位素交换。

3.2 华蓥地块水滴沟群孔达岩系与鲁山石墨矿床

河南鲁山石墨矿区片麻岩中石墨 $\delta^{13}C = -21.69\%$ (表2), 与麻山群片麻岩中石墨 $\delta^{13}C = -21.6\%$ 极为一致, 同样应为有机成因, 即来自生物遗体的转变。2个石墨大理岩中

的石墨样品 $\delta^{13}C$ 分别为 -18.28% 和 -18.33% , 明显低于麻山群大理岩中的石墨 $\delta^{13}C$, 指示其碳质来源的差异, 即除部分碳来自碳酸盐矿物的转变之外, 应有较多的碳来自碳酸盐地层中有机质的转变。透辉岩石墨 $\delta^{13}C = -18.45\%$, 介于片麻岩石墨和大理岩石墨之间, 表明其碳质来源也介于片麻岩石墨与大理岩石墨之间, 这与透辉岩原岩为泥质碳酸盐, 介于片麻岩和大理岩之间的特征完全符合。

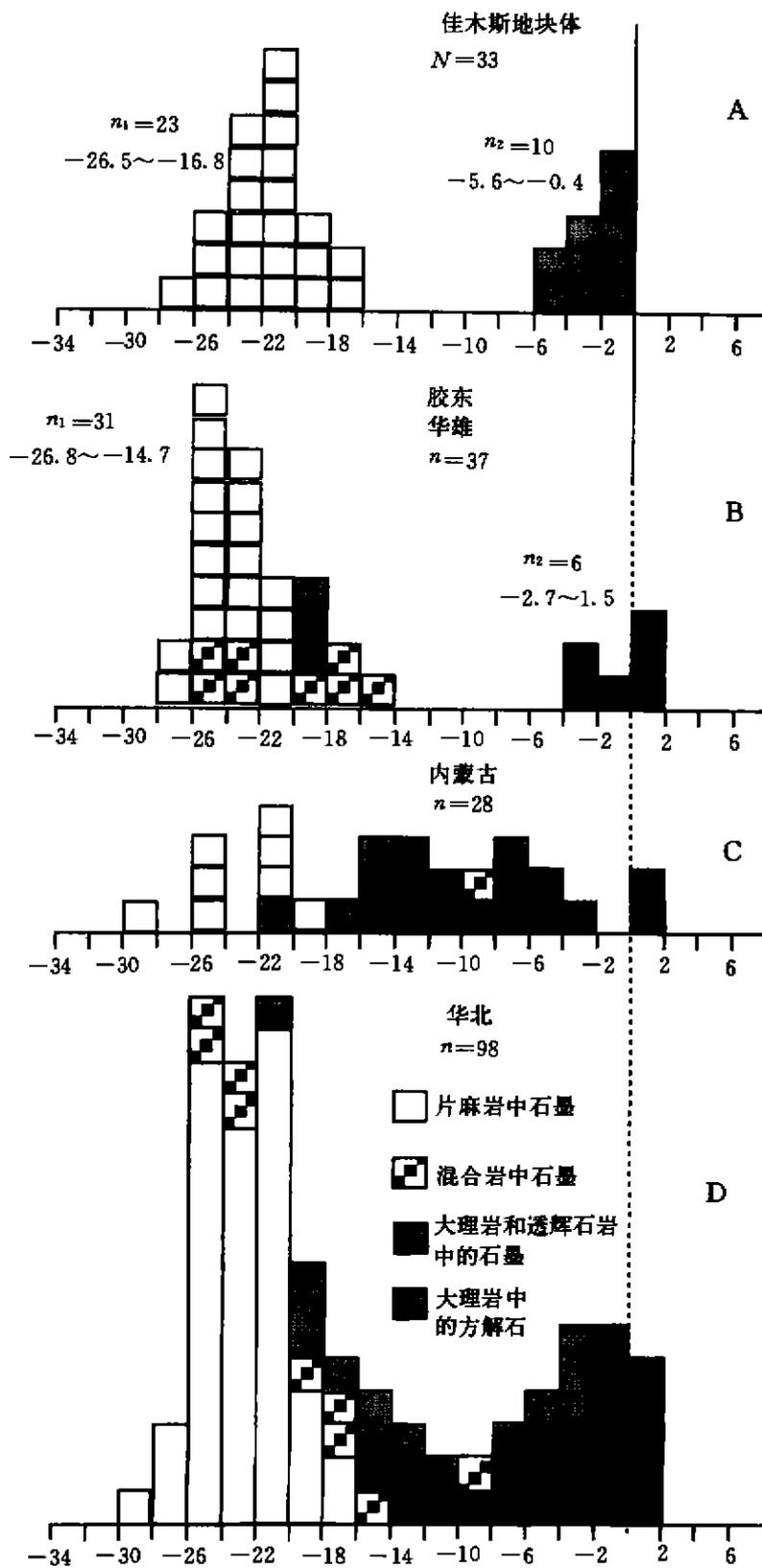


图1 中国北方不同地区孔达岩系和石墨矿床的碳同位素直方图 (图A、B、C、D的图例相同)

Fig. 1 Histogram of carbon isotope composition in graphite ores and their host-rocks from various khondalite terrains, North China. (Legends in figure A, B and C are the same as in figure D)

3.3 胶东地块荆山群孔达岩系与南墅石墨矿床

作者将兰心伊(1981)报道的南墅石墨矿床碳同位素数据整理归类列于表2。分类计算表明南墅矿区大理岩平均 $\delta^{13}\text{C} = -0.7\%$ (表4),变化于 $-2.7\% \sim 1.5\%$,低于海相碳酸盐的平均值 0.5% ,与Bottinga(1969), Wada & Suzuki(1983),Schidlowski(1988,1997,1998)等报道的现象一致,表明变质作用使碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 降低,或者发生了有机质碳的交换加入。

如果变质过程使碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 降低,释放重 CO_2 ,那么释放的重 CO_2 可能参与到石墨中,使石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 增高,即石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于未变质或弱变质有机质(Schidlowski, 1988, 1998)。南墅矿床27件石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -22.9% ,明显高于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 平均值 -26% (Schidlowski, 1988),表明石墨形成时确有重 CO_2 加入。

既然变质作用使碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 降低,有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 增高,碳酸盐与有机质之间发生碳同位素交换,那么,变质越强, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 越低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 越高, $\Delta(\text{carb-gr})$ 减小,即碳酸盐和有机质之间 $\delta^{13}\text{C}$ 趋于均一。从表5可见,南墅矿床院后矿区大理岩平均 $\delta^{13}\text{C} = 1.2\%$,高于岳石矿区大理岩平均 $\delta^{13}\text{C} = -1.6\%$;院后矿区石墨 $\delta^{13}\text{C} = -24.0\%$,低于岳石矿区石墨 $\delta^{13}\text{C} = -22.3\%$;院后矿区 $\Delta(\text{carb-gr}) = 25.2\%$,大于岳石矿区 $\Delta(\text{carb-gr}) = 20.7\%$ 。以上表明院后矿区的碳同位素均一化程度低于岳石矿区,反映院后矿区变质作用弱于岳石矿区。一般认为温度、压力和流体是影响变质作用强度的3个主要因素,由于同属南墅矿床的院后和岳石两矿区在变质温度、压力上差别并不明显,因此推测可能是流体作用的差异导致两矿区碳同位素均一化程度不同,即岳石矿区流体作用较强,加速了有机质和碳酸盐之间的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 交换。

表5 部分矿区混合岩化程度对片麻岩石墨和大理岩方解石碳同位素组成的影响

Table 5 Impact of migmatization on carbon isotope compositions in graphites of gneisses and calcites in marbles (average/num.)

	片麻岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$	大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\Delta(\text{carb-gr})$
南墅院后	-24.0 (6)	1.2 (2)	25.2
南墅岳石	-22.3 (15) -25.0*	-1.6 (4)	20.7 23.4*
庙沟	-28.97 (1)	-3.57 (2)	25.40
哈达门沟	-20.04 (3) -25.21*	-7.91 (2)	12.07 17.30*
什报气	-18.16 (1)	-8.79 (2)	9.37

* 注者表示未计算混合岩和混合岩化岩石,但计算与否则没有改变 $\Delta(\text{carb-gr})$ 高低顺序; $\Delta(\text{carb-gr}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$

野外地质和表2样品地质表明,岳石矿区混合岩化程度确实强于院后矿区,在证明流体作用较强的同时,表明混合岩化是碳同位素均一化的重要方式之一。就岳石矿区而言,混合岩化岩石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 平均为 -20.0% ,明显高于未混合岩化片麻岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}} = -25.0\%$,也高于整个南墅矿床 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}} = -22.9\%$,进一步证明混合岩化是碳同位素分馏、交换的重要方式。

3.4 集宁地块和乌拉山地体孔达岩系及石墨矿床

王时麒(1989,1994)先后对集宁地块丰镇群孔达岩系和兴和石墨矿床,以及乌拉山地体乌拉山群孔达岩系和什报气、庙沟、哈达门沟等石墨矿床开展了碳同位素研究,获得了一批碳同位素数据。作者分类统计(表3,图1C)和计算表明(表4),片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 明显低于混合岩、大理岩和透辉岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$,而它们又都低于大理岩方解石 $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$),与前述其它地区情况一致,指示碳同位素组成、分馏变化规律以及石墨的碳源等同样符合前述规律。

图1C与图1A、1B不尽相同,其主要区别是:①在 $\delta^{13}\text{C} = -14\% \sim -6\%$ 的区间出现大量样品,而图1A、1B则缺乏该区间样品;②透辉岩、大理岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 高于其它地区同类样品,而大理岩方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 则低于胶东等其它地区同类样品(表4);③混合岩石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 高于胶东等地的同类样品,达 -9.72% ,向初始碳(-5%)趋近。以上3个区别表明华北北缘碳同位素均一化作用更强,也就是无机碳与有机碳之间的同位素交换更强,反映所经历的变质作用或混合岩化作用更强,与钱祥麟等(1999)关于该区属于华北克拉通北缘麻粒岩带的认识吻合。

为了更细致而准确地揭示上述规律,查明原因,有必要进一步分析乌拉山地体各矿区的具体情况。

乌拉山地体庙沟、哈达门沟和什报气3个矿区的片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 依次增高(由 -28.97% 经 -25.21% 增高到 -18.16%),大理岩方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 依次减小(从 -3.57% 经 -7.91% 降为 -8.79%), $\Delta(\text{carb-gr})$ 由 25.40% 经 17.30% 减为 9.37% (表5),有力地证明3个矿区的碳同位素均一化程度依次增强。由于3个矿区变质程度基本一致,但混合岩化却依次增强,再次表明混合岩化应是导致3个矿区碳同位素差异的更重要原因,是碳同位素均一化的重要方式。

从表3可见,庙沟矿区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}} = -28.97\%$,是北缘最低值;大理岩和石墨大理岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 1.11\%$,是北缘最高值。以上现象与庙沟矿区混合岩化最弱的地质事实相吻合,再次表明混合岩化应是碳同位素均一化的重要原因。

一般认为,变质越深,碳同位素均一化越强, $\Delta(\text{cc-gr})$ 越小(Bottinga, 1969; Wada & Suzuki, 1983; Schidlowski, 1988, 1998);变质温度高于 650C 的麻粒岩相条件下, $\Delta(\text{cc-gr})$ 集中在3左右。无论如何,在封闭条件下的变质反应中, $\Delta(\text{carb-gr})$ 总会是正值。从表6看出:①乌拉山地体庙沟、哈达门沟和什报气3个矿区的矿物对 $\Delta(\text{cc-gr})$ 逐渐增

表6 华北克拉通北缘部分石墨大理岩中石墨和方解石矿物对的碳同位素组成

Table 6 Carbon isotope compositions in paired graphites and calcites in graphite marbles from the northern margin of North China craton

样品编号	M3 (庙沟)	H4 (哈达门沟)	S5 (什报气)	S9 (什报气)
$\delta^{13}C_{cc}$	-8.25	-13.40	-6.53	-11.05
$\delta^{13}C_{gr}$	-6.42	-16.10	-11.37	-14.98
$\Delta(cc-gr)$	-1.83	2.70	4.84	3.93

大,反映均一化程度减弱,与前面根据其它资料得出的均一化程度增高的结论恰恰相反;②3个矿区的 $\Delta(cc-gr)$ 变化较大,只有哈达门沟矿区 $\Delta(cc-gr)$ 与麻粒岩相的 $\Delta(cc-gr)$ 一致,庙沟和什报气却明显偏离麻粒岩相环境的范围,与乌拉山山体属于麻粒岩相变质的地质实际大相径庭;③庙沟矿区M3号样品 $\Delta(cc-gr)=-1.83$,出现负值,属于封闭变质条件下不应该出现的现象。据此我们认为:①前人总结的关于变质过程碳同位素的分馏规律有待进一步核实,或者不适用于乌拉山山体;② $\Delta(cc-gr)$ 负值的出现表明乌拉山山体的变质作用发生于碳同位素体系开放程度较高(交换作用强烈)的环境下,M3样品中 $\delta^{13}C$ 值低于石墨 $\delta^{13}C$ 的方解石可能是流体作用的结果(单矿物分选纯度、实验室操作错误和仪器分析误差等都难以导致此结果);③由于高程度的物质与能量交换只有在强烈的流体作用下方可发生,而强烈的流体作用有助于混合岩化的发生,所以认为大理岩中碳同位素特征显示乌拉山山体变质流体作用和混合岩化较强,此与前面根据片麻岩中石墨碳同位素特征得出的乌拉山山体混合岩化较强的结论吻合,更与乌拉山山体混合岩化强烈的地质事实一致。变质越深 $\Delta(cc-gr)$ 越小的结论来源于强调变质温度对同位素分馏的影响,忽视了流体作用的影响,只能局限于封闭条件下;在流体作用、混合岩化作用强烈的地区,流体应是导致碳同位素再分配的重要因素之一。

4 若干重要问题讨论

4.1 孔达岩系之不同类型岩石中含碳物质 $\delta^{13}C$ 的变化规律

表4、图1和前面的讨论表明,中国北方孔达岩系的碳同位素组成具有如下特征:①片麻岩石墨 $\delta^{13}C \ll$ 透辉岩石墨 $\delta^{13}C <$ 大理岩石墨 $\delta^{13}C <$ 石墨大理岩方解石 $\delta^{13}C <$ 大理岩方解石 $\delta^{13}C$,与碎屑沉积物减小和化学沉积物增多的顺序相一致;②片麻岩石墨 $\delta^{13}C$ 和大理岩方解石 $\delta^{13}C$ 分别构成最低和最高两个端元,直方图上呈2个峰,分别代表生物成因的有机碳和化学沉积成因的无机碳;③透辉岩石墨 $\delta^{13}C$ 总是介于片麻岩石墨和大理岩石墨之间,表明其碳源的双重性,既有生物成因的有机碳,亦有化学沉积的无机碳,与原岩恢

复为碎屑沉积和化学沉积复合形成的泥质碳酸盐相一致;④大理岩石墨 $\delta^{13}C$ 变化大,有时与透辉岩石墨接近,表明大理岩之石墨碳源的双重性,即有机碳和沉积碳酸盐;⑤大理岩方解石 $\delta^{13}C$ 总是高于石墨大理岩方解石,指示变质过程中存在有机碳与无机碳之间的同位素交换,方解石重结晶时有 ^{12}C 加入或 ^{13}C 放出;⑥混合岩化岩石中石墨 $\delta^{13}C$ 总介于有机碳和无机碳之间,应是有机碳和无机碳甚或多源碳混合的结果,此与混合岩化的机制和地质条件相吻合。

4.2 不同地区片麻岩的石墨 $\delta^{13}C$ 具有惊人的一致性,指示碳源、古生态和形成时代的相似性

由于不同种类生物的碳同位素组成差异较大,所以有机质 $\delta^{13}C_{org}$ 相似可能反映生物种类相似,如各地前寒武纪叠层石($\delta^{13}C$ 为 $-34\% \sim -18\%$), Eukaryotic algae ($\delta^{13}C = -8\% \sim -35\%$), Cyanobacteria ($\delta^{13}C = -31\% \sim -18\%$), Rhodospirillaceae ($\delta^{13}C = -28\% \sim -18\%$)等(Schidlowski *et al.*, 1994)。而古生物地史学的基本原理告诉我们,不同地质时期具有不同特征的生物圈,而不同地区生物特征的相似性指示生态环境和地质时代的相似性。

图1D可见中国北方孔达岩系片麻岩石墨 $\delta^{13}C$ 较为集中,从南墅矿区的 -22.9% ,变化到乌拉山山体的 -21.45% ,60件数据总平均 -22.2% ,显示出惊人的一致性(表7),并且接近于有机碳 $\delta^{13}C$ 平均值 -26% 。由于地质研究早已揭示它们都经历了古元古代的高角闪岩相-麻粒岩相的变质,变质条件相似,变质过程碳同位素分馏所造成的影响也应大致相似,因此,要求不同地区必须拥有相似的碳源,即原始碎屑沉积物的有机质碳同位素组成相似。

表7 华北克拉通片麻岩(含混合岩化岩石)石墨碳同位素组成

Table 7 Carbon isotope composition in graphites in gneisses from North China craton

矿区	佳木斯	南缘	东缘	北缘		总计	
	柳毛	鲁山	南墅	兴和	乌拉山		合计
样数	23	1	27	(4)	(5)	9	60
均值	-21.6	-21.69	-22.9	-21.51	-21.45	-21.48	-22.2
最大	-16.8		-14.7	-20.49	-9.72	-9.72	-9.72
最小	-26.5		-26.8	-24.13	-28.97	-28.97	-28.97

中国北方不同地区片麻岩石墨 $\delta^{13}C$ 的一致性指示其碳源的一致性,反映原岩建造形成于相似的生态环境,形成时代也应相似,即2300~2050Ma。该结论与国外最新发现的包括Eukaryotic algae初次出现和 $\delta^{13}C_{org}$ 正向漂移在内的2330~2060Ma的Jatulian事件或Lomagundi事件(Karhu and Holland, 1996; Master and Verhagen, 1998; Melezhik *et*

al., 1996, 1997a-c, 1998; Bekker *et al.*, 1998; Romer and Bau, 1998; Schidlowski and Todt, 1998; Sreenivas *et al.*, 1998)一致,也与我国学者提出并多次论证的 2300Ma 环境灾变事件(陈衍景, 1987, 1990, 1996; 陈衍景等, 1991, 1994; Chen *et al.*, 1997, 1998; Chen and Su, 1998; 胡受奚等, 1997)十分吻合,它们相互印证。

4.3 中国北方孔达岩系内大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 正向漂移现象及其原因

由自然界碳循环过程和碳同位素分馏原理可知,大量有机碳快速堆积可使大气圈和水圈亏损 ^{12}C , 富集 ^{13}C , 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移。前述中国北方孔达岩系内蕴涵大量有机成因的石墨矿床(已由片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 所指示), 意味着原岩沉积时有生物大量繁殖和快速埋藏, 应造成同期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移。与此推导相符合, 目前国外已经大量报道 2330~2060Ma 时期的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件。那么, 中国北方孔达岩系内是否存在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的正向漂移现象呢?

据 Schidlowski (1988), Bottinga (1969), Wada & Suzuki (1983), Kumar & Wada (1998) 等研究, 变质作用使碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 降低, 当变质温度高于 650°C 时, $\Delta(\text{cc-gr}) \cong 3\text{‰}$, Isua 群 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 平均降低 2‰~3‰。由于中国北方孔达岩系经历了 650°C 以上的麻粒岩相变质和较强混合岩化, 故表 1、2、3、4 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 并不能代表原岩碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$, 碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 降低幅度应在 3‰ 以上。据此估算, 南墅矿床后期矿区原岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 应大于 4.2‰, 岳石矿区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 应大于 1.4‰; 北缘大理岩原岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 应在 1.3‰ 以上; 佳木斯地块大理岩石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 高达 -2.7‰, 若 $\Delta(\text{cc-gr}) = 3\text{‰}$, 则共生方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 应为 0.3‰, 原岩碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 应为 3.3‰; 辽河群变质为绿片岩相-角闪岩相, 其大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 为 0.6~2.2‰ (Wang *et al.*, 1998), 其原岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 应更高。以上数据和简单而保守的推算表明, 中国北方孔达岩系内碳酸盐显示了清楚的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常, 与国外学者最新报道的 2330~2060 Ma 的全球 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件一致, 共同指示 2300Ma 左右全球环境灾变事件的客观存在, 同时证明其时代应在 2330~2060 Ma。

4.4 混合岩化是碳同位素均一化的重要方式

华北克拉通孔达岩系 $\delta^{13}\text{C}$ 的资料和前面的讨论显示混合岩化过程中发生了较强的碳同位素均一化。如此以来, 有必要查明混合岩化导致同位素均一化的机理。

混合岩化实为富挥发份的长英质岩汁交代和贯入围岩, 表现为脉体与基体的混合, 因此混合岩化岩石中石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 通常应介于基体和脉体之间。伴随于区域变质的混合岩化的脉体物质富含流体和长英质组分, 通常有 2 个来源, 即区域深部(地幔和下地壳)和变质岩石(原岩)的变质分异。前者碳同位素具有初始碳特征($\delta^{13}\text{C}_{\text{prim}} = -5\text{‰}$), 后者则可能来自大气 CO_2 (-8‰左右)、岩浆岩中的深源碳、沉积物中的碳酸盐

和有机质, 显然其 $\delta^{13}\text{C}$ 应介于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (平均 0.5‰) 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (平均 -26‰) 两个端元组成之间, 并逼近于原生碳。当岩汁贯入到硅酸盐围岩或者长英质组分较多的岩石中时, 岩汁中的长英质组分常以脉体的方式结晶, 表现为脉体与基体的混合相间排列, 即习称的混合岩化岩石或混合岩, 此时混合岩化岩石中石墨碳同位素组成应低于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{prim}}$, 高于片麻岩。当岩汁贯入到碳酸盐等长英质不饱和的岩石时, 岩汁的长英质组分很容易与围岩碳酸盐反应生成透辉石或透闪石等矿物, 形成透辉岩、透辉大理岩、透辉片麻岩等, 此类岩石中石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 变化大, 虽然最高不大于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, 但最低可低于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{prim}}$, 无论如何最低不小于生物遗体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 。总之, 混合岩化岩石中石墨和方解石均应在原岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 之间, 而乌拉山地体透辉岩和石墨大理岩中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 的多变就是混合岩化强烈的例证。

4.5 流体作用与碳同位素均一化和碳循环

目前已有充分的事实表明流体在碳同位素交换中起了重要作用, 主要是: ① 富 C、H、O 元素的生物遗体在变成石墨的过程中, 同时释放富集 ^{12}C 的 CH_4 等流体, 导致石墨相对富集 ^{13}C (如华北), Isua 群有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 从原岩的 -20‰~-30‰ 增高到变质后的 -13‰。② 离子探针技术对 Isua 群 BIF 内磷灰石中微小碳包裹体测试获得了 -30‰~-60‰ 的结果 (Mojzsis *et al.*, 1996), Isua 群原始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 为 -21‰~-49‰, 平均 $-37 \pm 3\text{‰}$ (Schidlowski, 1998)。③ 乌拉山地体庙沟 M3 号样品方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 低于石墨, 只能是流体参与或结晶的产物。④ 实验证明碳酸盐脱水变质后 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 降低, 释放富集 ^{13}C 的 CO_2 (白云石+水+石英→透闪石+方解石+ CO_2), 故大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍低于未变质碳酸盐, Isua 群大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 即降低 2~3‰ (Schidlowski, 1998)。⑤ 透辉岩和石墨大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$ 高于片麻岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gr}}$, 表明碳酸盐变质产生的富 ^{13}C 的 CO_2 流体参与了石墨的形成。⑥ 石墨大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 低于大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$, 证明生物遗体变质产生的富集 ^{12}C 的流体或深源流体参与了方解石的重结晶。⑦ 流体作用较强的混合片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 高于未混合岩化的片麻岩(如华北克拉通), 同时大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 则较低, 表明流体促进了 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的交换。⑧ 地球内部存在大量流体, 深部流体(如地幔脱气) $\delta^{13}\text{C}$ 接近初始碳。

根据上述现象和孔达岩系原岩建造的性质认为, 流体在孔达岩系形成过程中十分活跃, 是碳酸盐与有机碳之间同位素交换、混合的主要介质, 导致了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的降低和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的升高, 使各类岩石、矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 均一化, 向 $\delta^{13}\text{C}_{\text{prim}}$ 逼近。

变质作用使生物遗体派生富 ^{12}C 的流体, 交代碳酸盐或参与方解石重结晶, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 降低; 碳酸盐派生富 ^{13}C 流体, 参与石墨形成, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 增高; 两种变质流体发生混合, 促进混合岩化发生, 使流体 $\delta^{13}\text{C}$ 趋近初始碳, 其结晶产物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 接近深源碳(如乌拉山的 M3 号样品), 故可出现方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 低于共存石墨的现象; 由变质流体和混合岩化流体形成的热

液矿床(如华北克拉通地区的金矿床) $\delta^{13}\text{C}$ 常常接近 $\delta^{13}\text{C}_{\text{prim}}$, 即-5‰左右。因此,依据 $\delta^{13}\text{C}$ 具有“深源碳”特征而得出成矿物质和流体来自地球深部(地幔)的结论值得怀疑和重新审查(如华北克拉通地区的金矿)。

4.6 石墨矿床碳源的多重性和多成因

一般认为,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,其 $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$; ②空气 CO_2 和与之平衡的地表或近地表水体中的 CO_2 ; ③生物体中的有机碳; ④沉积碳酸盐中的无机碳。在4种碳的存在形式中, CO_2 作为石墨矿床直接碳源的证据和观点是缺乏的。尽管初始碳和深源碳中存在无可争议的石墨存在的证据,但很少有学者将之作为石墨矿床的直接碳源,过去没有将来也很难发现此类碳源的石墨矿床。因此,沉积碳酸盐和有机碳成为科学家长期主张的石墨矿床的两种碳源,即所谓的有机成因和无机成因,而且两种观点均有大量沉积学、岩石学、矿相学、同位素地球化学等方面的依据。

中国北方石墨矿床和孔达岩系碳同位素特征同样显示了有机和无机两种石墨并存,还给出了流体提供大量石墨碳源的信息,加之前面关于流体作用和混合岩化过程碳元素和同位素行为的讨论,我们认为富碳地质流体应该作为第3种石墨矿床的碳源和第5种碳的存在形式。地球内部的流体碳可来自其它4种形式,是其它4种形式碳循环的媒介,也是各类地质作用能量和物质的传输载体和参加者,是5种形式中最为活跃、存在最为广泛的类型。中国北方孔达岩系内重要石墨矿区都存在混合岩化越强,石墨鳞片越大、品位越高的现象,表明流体作为石墨矿床碳源的重要性。

5 总结

(1) 中国北方石墨矿床和赋矿孔达岩系的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化规律是:片麻岩石墨 << 透辉岩石墨 < 大理岩石墨 < 石墨大理岩方解石 < 大理岩方解石,混合岩化岩石中石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 总介于有机碳和无机碳之间,显示有机和无机成因的石墨并存。

(2) 不同地区片麻岩石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 的一致性和总平均值(-22.2‰)略低于世界有机质平均值 $-26 \pm 7\text{‰}$ 的特征显示其原岩建造沉积于相似的生态环境和时代,与2330~2050Ma时全球生物突发事件吻合;共生大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 则给出原岩碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 高于2‰,与2330~2060Ma期间全球性 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正向漂移事件一致,证明2300Ma左右确实发生了全球性环境突变,中国北方孔达岩系发育在2300~2050Ma期间。

(3) 地质流体是碳同位素分馏、均一化的重要因素和方式,是石墨矿床的三种主要碳质来源之一,是地球系统碳的五种存在形式之一,也是碳循环的最重要媒介和最活跃的方

式,尤其促发的混合岩化是优质石墨矿床形成的有利地质因素。

(4) 导致热液矿床 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} = -5\text{‰}$ 左右的因素较多,单凭 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} \cong -5\text{‰}$ 而得出的成矿物质和流体来自地幔(柱)的结论值得怀疑。

(5) 中国北方孔达岩系的地球化学研究具有重大科学意义,目前研究程度低、资料少,急需加强。

致谢 作者曾与王时麒教授和李江海、刘福来、张亦清等博士进行有益讨论。

References

- Bekker A, Karhu J A and Beukes N J. 1998. Carbon isotope study of Early Paleoproterozoic interglacial carbonates in North America and South Africa; implications for the earliest stages of the carbon isotope excursion. *Chinese Science Bulletin*, 43 (Supp): 7
- Bottinga Y. 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *GCA*, 33: 49~64
- Chen Yanjing. 1996. Current progresses in indications of crustal composition and sedimentary environment and their evolutions with sedimentary trace elements. *Geology-Geochemistry*, (3): 1~125 (in Chinese)
- Chen Yanjing and Fu Shigu. 1991. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments; theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton. *Chinese Science Bulletin*, 36(13): 1100~1104
- Chen Yanjing and Fu Shigu. 1992. Gold mineralization in west Henan. Beijing: Seismological Press, 234 (in Chinese)
- Chen Yanjing and Su Shangguo. 1998. Catastrophe in geological environment at 2300 Ma. *Mineralogical Magazine*, 62A(1): 320~321
- Chen Yanjing and Zhao Yongchao. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the early Precambrian sediments; evidences from the southern margin of the North China craton. *Episodes*, 20(2): 109~116
- Chen Yanjing, Guo Guangjun and Li Xin. 1998a. Metallogenic geodynamic background of gold deposits in granite-greenstone terrains of North China craton. *Science in China series D*, 41 (2): 113~120
- Chen Yanjing, Hu Shouxi and Lu Bing. 1998b. Contrasting REE geochemical features between Archean and Proterozoic khondalite series in North China Craton. *Mineralogical Magazine*, 62A(1): 318~319
- Chen Yanjing, Hu Shouxi, Fu Shigu, Fu Chengyi and Zhang Shihong. 1990. Unanimous distribution of auriferous districts with khondalite series and the prediction of new auriferous districts. *Gold Geology*, (1): 17~22 (in Chinese with English

- abstract)
- Chen Yanjing, Ji Haizhang, Zhou Xiaoping and Fu Shugu. 1991. The challenge to the traditional geological theories from revelation of the catastrophe at 2300Ma; new knowledge on several important geological subjects. *Advance in Earth Science*, 6(2): 63~68 (in Chinese with English abstract)
- Chen Yanjing, Ouyang Ziyuan, Yang Qujiao and Deng Jian. 1994. A new understanding of the Archean-Proterozoic boundary. *Geologic Review*, 40(5): 483~488 (in Chinese with English abstract)
- Chen Yanjing. 1987. The Formation and Evolution of the Crystalline Basement at the Southern Margin of North China Craton. MS. thesis of Nanjing University, 269 (in Chinese)
- Chen Yanjing. 1990. Evidences for the catastrophe in geologic environment at about 2300Ma and the discussions on several problems. *Journal of Stratigraphy*, 14(3): 178~186 (in Chinese)
- Coudie K C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust; contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104: 1~37
- Coudie K C, Boryta M D, Liu J Z and Qian X L. 1992. The origin of khondalites; geochemical evidence from the Archean to Early Proterozoic granulite belt in the North China craton. *Precambrian Research*, 59: 207~223
- Du Letian. 1996. Geochemical principles of hydrocarbon-alkali-fluids. Beijing: Science Press, 552 (in Chinese)
- Gary M, McAfee R Jr and Wolf C L. 1973. *Glossary of Geology*. Washington D. C., American Geological Institute, 386
- Hu Shouxi, Wang Henian, Wang Dezi and Zhang Junrong. 1998. *Geology and geochemistry of the gold deposits in east China*. Beijing: Science Press, 343 (in Chinese)
- Hu Shouxi, Zhao Yiyang, Xu Jinfang and Ye Ying. 1997. *Geology of gold deposits in North China Platform*. Beijing: Science Press, 7~55 (in Chinese)
- Ji Haizhang and Chen Yanjing. 1990. Khondalite series and their related mineral resources. *Geology and Prospecting*, (11): 11~13 (in Chinese)
- Ji Haizhang, Chen Yanjing and Zhao Yiyang. 1990. Khondalite series and graphite deposits. *Nonmetallic Geology*, (6): 9~11 (in Chinese)
- Jiang Jisheng. 1990. Khondalite series and its research progress. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 20(2): 167~176 (in Chinese with English abstract)
- Jin Wei and Li Shuxun. 1994. The lithological association and geological features of early Proterozoic orogenic belt in Daqingshan, Nei Mongol. In: Qian Xianglin and Wang Renmin (eds.). *Geological Evolution of the Granulite Terrain in North Part of the North China Craton*. Beijing: Seismological Press, 32~42 (in Chinese with English abstract)
- Karhu J A and Holland H D. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology*, 24(10): 867~870
- Komar M S and Wada H. 1998. Carbon isotope fractionation between calcite and graphite during high temperature metamorphism. *Mineralogical Magazine*, 62A: 1318~1319
- Lan Xinyan. 1981. Study on genesis of the Naushu graphite deposit and on feature of Precambrian graphite-bearing rock association, Shandong. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, (3): 30~42 (in Chinese with English abstract)
- Li Jianghai and Qian Xianglin. 1996. Geological setting of khondalite series in central portion of the North China Craton (western to middle Shanxi Province) and its significance on continental cratonization. In: Chen Yanjing, Lu Bing and Hao Ziguang (eds.). *China's Postdoctor's Contribution to the 30th International Geological Congress*. Beijing: Petroleum Industry Press, 79~88
- Lin Yuusheng. 1988. The Jingshan Group in Jaobei uplift, Shandong. *Geology of Shandong*, (1): 1~21 (in Chinese)
- Liu Jinglan. 1987. The Dongfengshan gold deposit as an example hosted in Precambrian auriferous banded iron formation. *Acta Geologica Sinica*, 61(1): 58~70 (in Chinese with English abstract)
- Liu Jinglan. 1988. Study on Precambrian geology of the Jiamusi block. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 18(2): 147~156 (in Chinese with English abstract)
- Lu Bing, Hu Shouxi and Zhao Yiyang. 1992a. The REE patterns of Early Precambrian strata in the Jaobei Terrain. *Annual Report of State Key Laboratory on Endogenic Deposits of Nanjing University*. Nanjing: Nanjing University Press, 171~175 (in Chinese with English abstract)
- Lu Bing, Xu Bing, Zhao Yiyang, Hou Shouxi, Ji Haizhang and Wang Niansheng. 1992b. Establishment and markers of Jingshan-Feuzishan Group in the Jaobei terrain. *Journal of Nanjing University (Earth Science)*, (2): 76~81 (in Chinese with English abstract)
- Lu Liangzhao, Xu Xuechun and Liu Fulai. 1996. The Early Precambrian khondalite series in North China. Changchun: Changchun Publishing House, 276 (in Chinese)
- Master S E and Verhagen B Th. 1998. Carbon and oxygen isotopic profile through the high- $\delta^{13}\text{C}$ Palaeoproterozoic Lomagundi dolomite, Magondi Supergroup, Zimbabwe. *Chinese Science Bulletin*, 43(Supp.): 88
- Melezhik V A and Fallick A E. 1996. A widespread positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ anomaly at 2.33~2.06 Ga on the Fennoscandian Shield; a paradox? *Terra Nova Research*, 8: 141~157
- Melezhik V A, Fallick A E and Clark A. 1997a. Two billion year old isotopically heavy carbon; evidence from the Labrador Trough, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 34: 271~285
- Melezhik V A, Fallick A E and Semikhatov M A. 1997b. Could stromatolite-forming cyanobacteria have influenced the global carbon cycle at 2300~2060 Ma? *NGU-Bull.*, 433: 30~31
- Melezhik V A, Fallick A E, Makarikun V V and Lyubtsov V V. 1997c. Links between Palaeoproterozoic palaeogeography and

- rise and decline of stromatolites, Fennoscandian Shield. *Precambrian Research*, 82: 311~348
- Melezhik V A, Grinenko L N and Fallick A E. 1998. 2000-Ma sulphide concretions from the 'Productive' Formation of the Pechenga greenstone belt, NW Russia: genetic history based on morphological and isotopic evidence. *Chemical Geology*, 148: 61~94
- Mojzsis S J, Arrhenius G, McKeegan K D, Harrison T M, Nutman A P and Friend R L. 1996. Evidence for life on Earth before 3800 million years ago. *Nature*, 384: 55~59
- Qian Xianglin and Li Jianghai. 1999. The discovery of NeoArchean unconformity and its implication for continental cratonization of North China craton. *Science in China, Series D*, 42(4): 401~407
- Romer R L and Bau M. 1998. 2.4 Ga secondary-lead age for the Moodraai dolomite; implications for the early evolution of the atmosphere. *Chinese Science Bulletin*, 43(Sup.): 109
- Schidlowski M and Todt W. 1998. The Proterozoic Lomagundi carbonate province as paragon of a ^{13}C -enriched carbonate facies: geology, radiometric age and geochemical significance. *Chinese Science Bulletin*, 43(Sup.): 114
- Schidlowski M, Gorzawski H and Dor I. 1994. Carbon isotope variations in a solar pond microbial mat; role of environmental gradients as steering variables. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 58(10): 2289~2298
- Schidlowski M. 1988. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333: 313~318
- Schidlowski M. 1998. Beginning of terrestrial life: problems of the early record and implications for extraterrestrial scenarios. *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology*, SPIE 3441: 149~157
- Sreenivas B, Sharma D S, Zachariah J K, Kumar B, Patil D J, Padmakumari V M and Srinivasan R. 1998. Evidence for the "Lomagundi Event" in the Proterozoic Aravalli Supergroup, NW India. *Chinese Science Bulletin*, 43(Sup.): 122
- Wada H and Suzuki K. 1983. Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *GCA*, 47: 697~706
- Wang Anpan, Peng Qiming, and Palmer M R. 1998. Salt-dome-controlled precipitation of Paleoproterozoic Fe-Cu sulfide deposits, eastern Liaoning, Northeastern China. *Economic Geology*, 93(1): 1~14 (in Chinese)
- Wang Shiqi. 1989. The geological features of host rocks and metallogenesis of the Xinghe graphite deposit, Nei Mongol. *Mineral Deposit*, 8(1): 85~96 (in Chinese with English abstract)
- Wang Shiqi. 1994. Carbon isotopic composition and genetic analysis of Wulashan graphite deposits in Nei Mongol. In: Qian Xianglin and Wang Renmin (eds.). *Geological Evolution of the Granulite Terrain in North Part of the North China Craton*. Beijing: Seismological Press, 210~217 (in Chinese with English abstract)
- Windley B F. 1980. Evidence for land emergence in the early to middle Precambrian. *Proc. Geol. Ass.*, 91: 13~23
- Wu Changhua and Zhong Changting. 1998. Early Proterozoic SW-NE collision model for the central part of the North China craton: implication for tectonic regime of the khondalite downward into lower crust in Jin-Meng high-grade region. *Progress in Precambrian Research*, 21(3): 28~50 (in Chinese with English abstract)
- Wu Changhua. 1988. Age of the khondalite series in eastern Shandong, China (Fenzishan Group in Pindu county) and comparison with the others at home and abroad. In: *Abstracts of the Symposium on Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Mobile Belts*, Tianjin, 112 (in Chinese)
- Yang Shutong and Hu Shouxu. 1993. New understanding on the age of khondalite series in northwest Hebei. *Journal of Stratigraphy*, 17(3): 228~231 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈衍景. 1987. 华北克拉通南缘结晶基底的形成和演化. 南京, 南京大学硕士论文, 269
- 陈衍景. 1990. 23 亿年地质环境突变的证据及若干问题讨论. *地层学杂志*, 14(3): 178~186
- 陈衍景(主编). 1996. 沉积物微量元素示踪地壳成分和环境及其演化的最新进展. *地质地球化学*, (3): 1~125
- 陈衍景, 富士谷. 1990. 早前寒武纪沉积物稀土型式的变化—理论推导和华北克拉通南缘的证据. *科学通报*, 35(18): 1406~1408
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京, 地震出版社, 238
- 陈衍景, 郭光军, 李欣. 1998. 华北克拉通花岗绿岩地体中生代金矿床的成矿地球动力学背景. *中国科学*, 28(1): 35~40
- 陈衍景, 胡受奚, 富士谷, 傅成义, 张世红. 1990. 中国北方孔达岩系与金矿集中区的分布关系及新金矿集中区预测. *黄金地质科技*, (1): 17~22
- 陈衍景, 季海章, 周小平, 富士谷. 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, 耿阳自远, 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
- 杜乐天. 1996. 烃类流体地球化学原理. 北京, 科学出版社, 552
- 胡受奚, 王鹤年, 王德兹, 张景荣. 1998. 中国东部金矿地质学及地球化学. 北京, 科学出版社, 343
- 胡受奚, 赵懿英, 徐金方, 叶瑛. 1997. 华北地台金成矿地质. 科学出版社, 7~55
- 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*, (5): 9~11
- 姜继圣. 1990. 孔兹岩系及其研究概况. *长春地质学院学报*, 20(2): 167~176
- 金巍, 李树勋. 1994. 内蒙古大青山地区早元古造山带的岩石组成及

- 特征. 见: 钱祥麟, 王仁民(主编), 华北北部麻粒岩带地质演化. 北京, 地震出版社, 32~42
- 金巍, 李树勋, 刘喜山. 1991. 内蒙古大青山地区早前寒武纪高级变质岩系特征和变质动力学. 岩石学报, (4): 27~35
- 兰心伊. 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
- 林润生. 1988. 山东胶北隆起区的荆山群. 山东地质, (1): 1~21
- 刘静兰. 1987. 前寒武纪条带状含铁建造中的金矿床—以东风山金矿为例. 地质学报, 61(1): 58~70
- 刘静兰. 1988. 佳木斯中间地块前寒武纪地质研究. 长春地质学院学报, 18(2): 147~156
- 卢冰, 胡受翼, 赵懿英. 1992a. 胶北地体早前寒武纪地层的稀土配分特征. 南京大学内生矿床重点实验室年报, 南京大学出版社, 171~175
- 卢冰, 徐兵, 赵懿英, 胡受翼, 季海章, 王年生. 1992b. 胶北地体荆山-粉子山群的建立及其根据. 南京大学学报(地球科学), (2): 76~81
- 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, 276
- 钱祥麟, 李江海. 1999. 华北克拉通新太古代不整合事件的确定及其大陆克拉通构造演化意义. 中国科学, 29(1): 1~9
- 王时麒. 1989. 内蒙古兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因. 矿床地质, 8(1): 85~96
- 王时麒. 1994. 内蒙古乌拉山石墨矿床碳同位素组成及成因分析. 见: 钱祥麟, 王仁民(主编), 华北北部麻粒岩带地质演化. 北京, 地震出版社, 210~217
- 吴昌华. 1988. 胶东孔兹岩系(平度粉子山群)的年龄及其与国内外孔兹岩系的对比. 天津国际元古宙活动带地球化学会议论文摘要, 天津, 70
- 吴昌华, 钟长汀. 1998. 华北陆台中段吕梁期的SW→NE向碰撞—晋蒙高级区孔兹岩系进入下地壳的构造机制. 前寒武纪研究进展, 21(3): 28~50
- 杨树桐, 胡受翼. 1993. 关于冀西北孔达岩系时代的新认识. 地层学杂志, 17(3): 228~231