

华北蓟县中元古界剖面中燧石条带的形成机制——硼硅同位素证据

赵悦, 李延河, 范昌福, 胡斌, 高建飞

中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,
自然资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037

内容提要:天津蓟县中新元古界海相沉积碳酸盐岩建造中分布大量燧石条带,特别是雾迷山组燧石条带与白云岩互层密集产出,沉积韵律非常明显,记录了其形成时海洋的化学和生物等信息,但关于其成因和形成机制还存在不同的认识。我们对蓟县中元古界剖面中碳酸盐岩的硼同位素和燧石条带的硅氧同位素进行了系统研究。燧石条带的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值为 $0.6\text{‰}\sim 3.3\text{‰}$,平均 2.2‰ ,较热水化学沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值显著偏高,与浅海生物沉积硅质岩的硅同位素组成相近。燧石条带的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $21.7\text{‰}\sim 27.8\text{‰}$,平均 25.5‰ ,较热液成因硅质岩的值明显偏高,而与常温海相硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相似。蓟县剖面白云岩和灰岩等碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{SRM-951}}$ 值为 $0\text{‰}\sim 11.0\text{‰}$ 之间,平均 4.8‰ ,较现代海相碳酸盐的值明显偏低。高于庄组至雾迷山组燧石条带白云岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍高于白云岩和灰岩的值,在 $3.3\text{‰}\sim 12.9\text{‰}$ 之间,平均 8.4‰ 。在酸性条件下富集重硼同位素的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 掺入碳酸盐的比例增加,可导致其 $\delta^{11}\text{B}$ 值升高。这表明燧石条带白云岩可能形成于局部酸性水环境。结合碳酸盐和 SiO_2 溶解/沉淀与 pH 之间相互关系,提出蓟县剖面中的燧石条带是一种具有时代特征的同沉积的生物化学沉积硅质岩。中元古代海水中 SiO_2 浓度高,基本呈饱和状态, Mg/Ca 比值高,生物活动已成为影响海洋环境的重要因素。在生物活动繁盛期大量有机质沉积于海底,导致海水—沉积物界面附近 pH 值大幅下降($\text{pH}<7.8$),白云石等碳酸盐溶解度升高,难以沉淀;与此相反, SiO_2 溶解度降低,达到过饱和,大量沉淀形成燧石条带/透镜体。生物活动羸弱期,海底 pH 值升高恢复到正常水平, SiO_2 溶解度升高,碳酸盐溶解度降低,形成白云岩等碳酸盐沉淀。生物活动的周期性变化,则形成白云岩与燧石互层的条带状韵律层。燧石条带白云岩的硼同位素组成反映的是局部流体的 $\delta^{11}\text{B}$ 和 pH 值,不适合用来反演海水的硼同位素组成。

关键词: 蓟县中元古界剖面;燧石条带白云岩;硼同位素;硅同位素;pH 值

燧石是一种主要由微晶石英组成的沉积岩,在自然界中主要以层状和结核状两种形式产出。层状燧石主要发育于前寒武纪地层中,早古生代也有一定程度的发育。Bissell(1959)及 Goldstein(1959)等针对层状燧石进行了研究,大量证据均支持层状燧石为原始沉积成因或早期成岩阶段形成,但是关于其是生物成因还是热液沉积成因仍存在很大争议(Siever,1962;Ding Tiping et al,2017,2018;Shen Bing et al.,2018)。国内对于该方向的研究十分有限,并多从岩石学特征及成分分析入手(Ren Guoxuan et al.,2008;Chen Denghui et al.,2010;

Yang Rui et al.,2014;Wang Xiaolin et al.,2017;Liao Shuai,2017;Liu Hongguang et al.,2017;Zhang Yan et al.,2017;Wei Shaogang et al.,2019),硅的物质来源也未获得统一的认识。Ding Tiping et al.(1996)提出不同成因类型的燧石具有不同的硅同位素组成特征,地质意义不同。Chakrabarti et al.(2012)指出沉积碳酸盐岩中的燧石条带与结核的硅同位素组成可以反映海水的环境变化,是研究其形成的海洋环境条件的重要手段。

硼在水体中主要以硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ (平面三角结构)和硼酸根离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (四面体结构)的形式存

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 41403012)资助成果。
收稿日期:2019-02-21;改回日期:2019-05-13;网络发表日期:2019-07-05;责任编辑:黄敏。
作者简介:赵悦,女,1986年生。助理研究员,主要开展锂硼同位素地球化学研究。Email: zhaoyue0612@hotmail.com。通讯作者:李延河,男,1962年生。研究员,博士生导师,长期从事同位素地球化学研究。Email: lyh@cei.gov.cn。
引用本文: 赵悦, 李延河, 范昌福, 胡斌, 高建飞. 2019. 华北蓟县中元古界剖面中燧石条带的形成机制——硼硅同位素证据. 地质学报, 93(8):2055~2067, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2019169.
Zhao Yue, Li Yanhe, Fan Chanfu, Hu Bin, Gao Jianfei. 2019. Formation mechanism of chert bands in the Mesoproterozoic Jixian Section: evidence from boron isotopes and silicon isotopes. Acta Geologica Sinica, 93(8):2055~2067.

在,重同位素 ^{11}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中,而轻同位素 ^{10}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中,二者的相对含量受水体 pH 值控制(Kakihana et al., 1977)。硼在碳酸盐矿物中和沉积物中,主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在,而在水溶液中主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形式存在,在固-液相互作用过程中, ^{10}B 总是优先进入固相, ^{11}B 优先进入液相,造成海水和蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值相对较高。

从晶体化学理论角度讲, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的半径均与 CO_3^{2-} 相近,二者均可以通过类质同象形式进入碳酸盐晶格。但无机碳酸盐沉淀(Hobbs et al., 1999; Sanyal et al., 2000)和有孔虫培养实验(Sanyal et al., 1996)结果表明碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 随着水体 pH 值的升高而升高。因而现阶段大多数学者都认为碳酸盐形成过程中海水中的硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式进入碳酸盐晶格,该过程不产生明显的硼同位素分馏,海洋沉积碳酸盐的硼同位素组成能够反映海水中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素组成,即 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} = \delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}$ (Gaillardet et al., 1995),而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素组成是海水 pH 值的函数,因此可利用海洋沉积碳酸盐的硼同位素组成有效示踪近现代海水的 pH 值(Klochko et al., 2006)。

本次研究拟选择蓟县中元古界剖面的含燧石条带白云岩(层状燧石),利用碳酸盐岩的硼同位素特征,试图反演沉积成岩时的 pH 值, pH 值是控制碳酸盐和硅质溶解/沉淀的一个重要因素,因而若能重建沉积成岩时的 pH 值,可以为揭示燧石成因和形成环境提供直接的证据。燧石的硅氧同位素则可以直接判断燧石中硅的物质来源,确定燧石的成因机制。

1 地质概况

天津蓟县剖面以海相碳酸盐岩为主,具有时代清晰,地层层序保存完好、连续出露、基本未变质、构造简单等特点,是全球为数不多的保存较好的中新元古界剖面之一(Huang Xueguang et al., 2001)。该剖面沉积相对连续,沉积厚度超过 9000 米,包含 1650 Ma~800 Ma 的广大地层(图 1、图 2),可以划分为 4 系 12 组(Li Huaikun et al., 2014; Zhang Kan et al., 2018):(1)长城系(1650~1600 Ma),由常州沟、串岭沟、团山子、大红峪组组成;(2)蓟县系(1600~1400 Ma),由高于庄、杨庄、雾迷山、洪水庄、铁岭组组成;(3)待建系(1400~1000 Ma),由下马岭组及缺失地层组成;(4)青白口系(1000~800 Ma),包括骆驼岭(长龙山)和景儿峪组。除长城系最下部的常州沟组、串岭沟组和青白口系下部的下

马岭组、骆驼岭组有硅质碎屑岩层序外,其他各组地层中均以碳酸盐岩出露(包括含碳酸盐的砂、页岩)。海相碳酸盐岩约占蓟县剖面出露地层的 75%(Chu Xuelei et al., 2007; Guo Hua et al., 2013)。蓟县剖面地层年代学框架详见图 2,已有的测年数据作为年龄控制点,利用沉积速率内插法将剖面的深度转化为年龄。

2 燧石条带的产出层位和岩相特征

蓟县中元古界剖面中燧石条带主要分布于蓟县系高于庄、杨庄、雾迷山和洪水庄组碳酸盐建造之中,赋存在有机质含量高的层位,呈深灰-灰黑色。高于庄组主要由白云岩和灰岩组成,沉积于潮上带至潮间带海洋环境中(Mei Mingxiang, 2005; Zhang Kan et al., 2018),由下而上按岩性变化可分为四个亚组:第一亚组为叠层石白云岩和燧石条带白云岩(图 3a, b),燧石在白云岩中呈深灰色条带/透镜体顺层产出,内部微层结构发育;第二亚组产出锰方硼石,上部主要为厚层含锰白云岩和泥晶白云岩;第三亚组除白云岩和灰质白云岩外,以出现白云质灰岩为特征;第四亚组下部为沥青质白云岩,上部为含燧石结核厚层白云岩(图 3c)(Xiao Chengdong et al., 2007; Mei Mingxiang, 2007; Guo Hua et al., 2013)。杨庄组以紫红色夹灰白色含砂泥质白云岩为主,上、下部有少量含深灰色-黑色硅质结核、硅质条带白云岩和沥青质白云岩(图 3d)。雾迷山组由以白云岩为主的碳酸盐岩组成,厚度巨大,微生物碳酸盐岩占绝对优势,岩层中有机质和沉积韵律极为发育(Guo Hua et al., 2013, 2015)。

在地层序列上每个岩性段内都可以识别出多个三级层序,每个三级层序内又可识别出数量不等、但特征鲜明的副层序。这些副层序虽然在各不同段内的厚度、结构及其岩性具有明显的变化,但绝大多数均由 A、B、C 三个基本沉积单元构成。在环潮坪-浅海背景下,分别代表潮下带下部(A 单元)、潮下带上部-潮间带下部(B 单元)和潮间带上部-潮上带下部(C 单元)沉积(Zhao Guisheng, 2011)。A 单元多以深灰色厚层-块状亮晶白云岩为主,白云石颗粒一般较粗。凝块状叠层石发育,一些层段中含少量锥柱状叠层石,主要形成于较深水潮下带环境。一般 A 单元厚度约占基本副层序总厚的 40%。B 单元以浅灰-深灰色薄层-中层状含燧石条带和藻纹层微晶白云岩为主。该单元中常发育多种叠层石和微小叠层石,燧石条带和纹层状(藻席)白云岩主

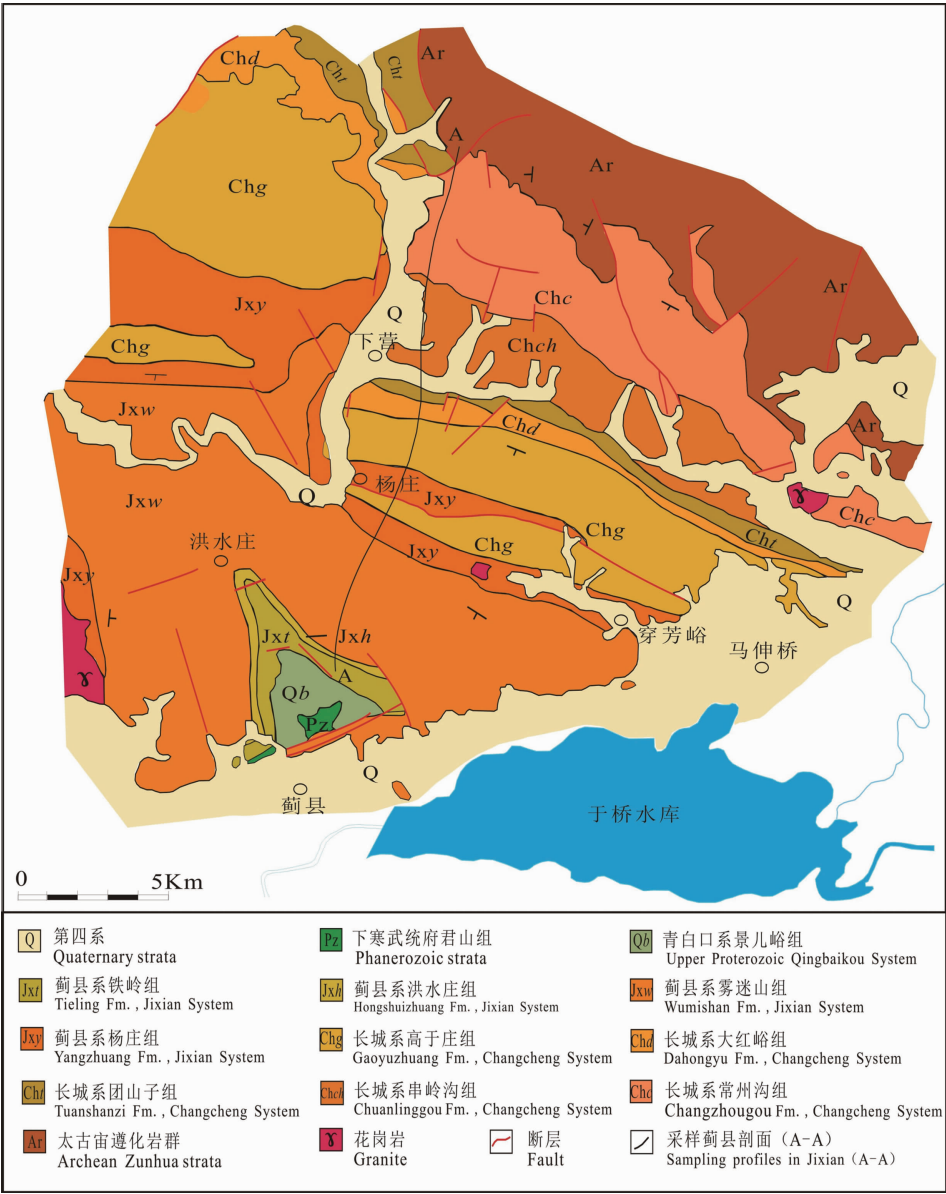


图 1 天津市蓟县剖面研究区地质简图,参考修改自(Li Huakun et al. ,2014;Ding Tiping et al. ,2017)
Fig. 1 Schematic geological map of the sampling areas of Jixian,Tian Jian,modified from
(Li Huakun et al. ,2014;Ding Tiping et al. ,2017)

要限于该单元内。B 单元厚度约占基本副层序总厚的 50%。在叠层白云岩中燧石条带(图 3e,f,g)最为丰富,深灰色—黑色燧石条带与浅灰色白云岩条带互层密集平行产出,界线平直,延长距离远。根据白云岩中燧石条带分布特征划分为低频率分布和高频分布 2 种类型(Shen Bing et al. ,2018)。低频分布的单个燧石条带厚 1~10cm,密度为 5~20 个条带/米(图 3f,g),高频分布的单个燧石条带的厚度多为 mm 级,密度为 1~2 个条带/厘米(图 3e)。薄片观测结果表明,燧石条带主要由微晶石英和隐晶石英(<10 μ m)组成(图 3h),成分纯净,其它矿物少见。燧石条带/纹层的这种分布和成分特征表明其

为同生沉积成因。C 单元以浅灰—灰白色的含泥质微晶白云岩为主,粒度较细,成分较纯;其内部一般少见硅质条带,但间夹有少量泥质粉砂岩和粉砂质泥岩。常见发育良好的泥裂构造、破坏型 MISS 构造,波痕等沉积构造,表明沉积环境以潮坪为主。C 单元厚度约为基本副层序厚度的 10%。据不完全统计,整个雾迷山组由 400 多个这样的基本沉积韵律层组成。

3 分析方法

3.1 实验样品

采集了高于庄组、杨庄组及雾迷山组含燧石条

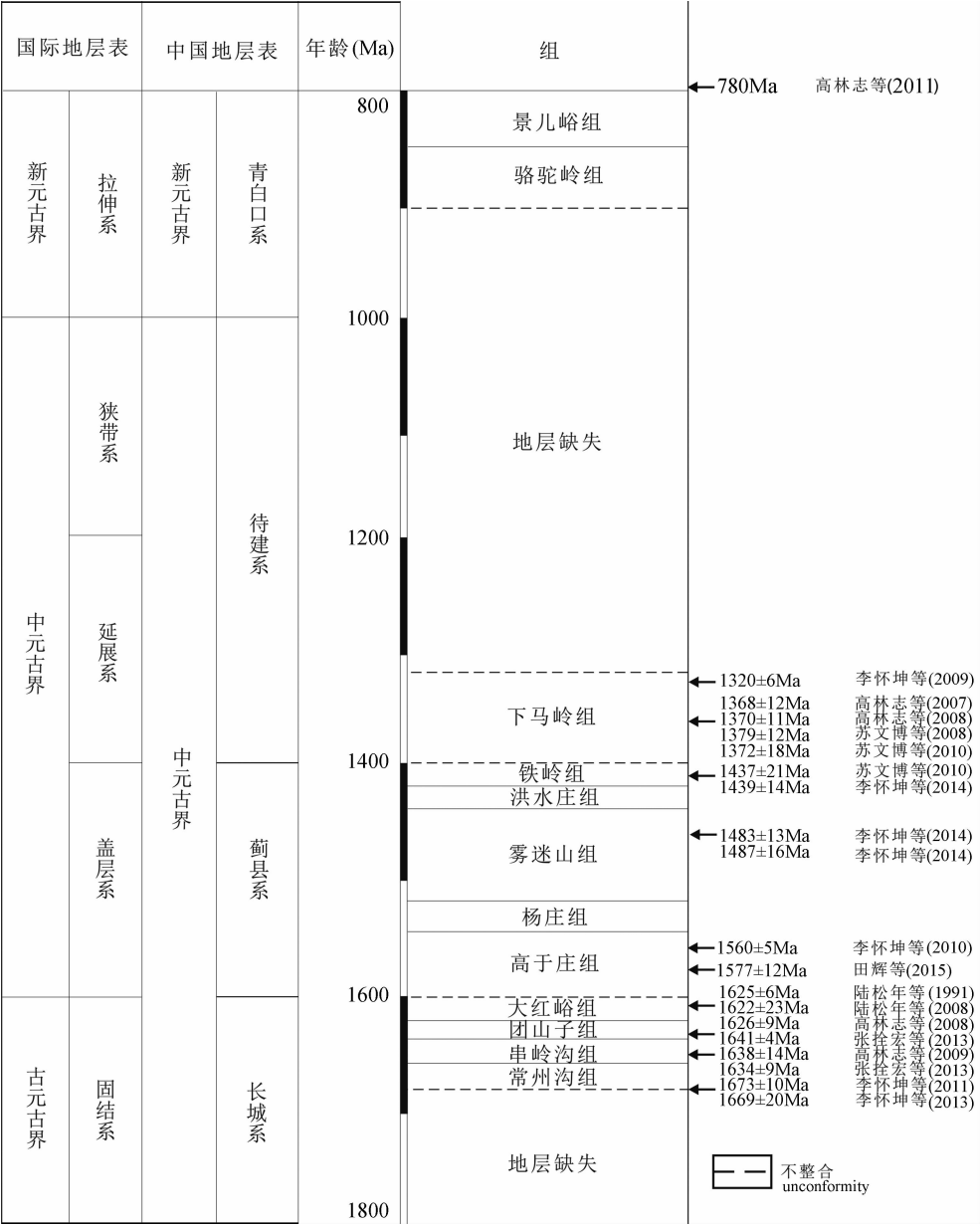


图2 蓟县中-新元古界地层柱状图及年龄约束(参考修改自 Li Huakun et al. ,2014;Zhang Kan et al. ,2018)

Fig. 2 The stratigraphic chart of Mesoproterozoic-early Neoproterozoic,in Yanliao Basin,North China Craton (modified from Li Huakun et al. ,2014; Zhang Kan et al. ,2018)

带、叠层石及燧石结核(图 3,样品描述见表 2)的白云岩以及蓟县剖面不同岩组中的灰岩、叠层石、叠层石灰岩、白云质灰岩、泥质白云岩等碳酸盐岩样品,进行对比分析研究。碳酸盐样品首先用去离子水进行清洗,通过手标本筛选后,进行粉碎,粉碎过程中剔除风化蚀变脉,后期的胶结物等,用玛瑙研钵将新鲜样品磨成<200 目粉末,进行硼同位素和稀土元素分析。

3.2 实验室器皿及主要试剂

样品的分相溶解及碳酸盐相溶解对比实验在自然资源部同位素重点实验室的超净实验室内完成,

硼同位素化学实验处理在中科院地球环境研究所地表过程与化学风化实验室完成。净化实验室装备百级洁净度的通风柜,无硼的通风系统,室内洁净度千级。无硼的通风系统有效阻隔了气溶胶和粉尘的污染。

实验流程中所用器皿均为聚丙烯或聚四氟乙烯材料,采用严格的清洗流程,以降低器皿的本底:初次水洗——优级纯 HNO₃ (7mol/L) 浸泡——超纯水清洗、浸泡——优级纯 HCl(6mol/L) 浸泡——超纯水清洗、浸泡——烘干备用。

实验所用无硼水由超纯水与硼特效树脂交换后



图 3 蓟县剖面含硅质条带(叠层石、结核)白云岩的野外及镜下照片

Fig. 3 Field and microscopic photos of siliceous banded dolostone (siliceous stromatolite and nodules) in Jixian Section
(a)—高于庄组 JX-4 硅质叠层石野外照片;(b)—高于庄组 JX-10 硅质条带白云岩野外照片;(c)—高于庄组含硅质结核白云岩野外照片;
(d)—杨庄组顶部 JX-20 含沥青质硅质条带白云岩;(e)—雾迷山组纹层状/条带状硅质岩野外照片;(f)—雾迷山组 JX-30 硅质条带白云岩野外照片;(g)—雾迷山组 JX-34 硅质条带白云岩野外照片(微断层和微褶皱);(h)—雾迷山组 JX-26 硅质条带白云岩显微照片
(a)—field photo of siliceous stromatolite(JX-4, Gaoyuzhuang Fm.);(b)—field photo of siliceous banded dolostone(JX-10, Gaoyuzhuang Fm.);(c)—field photo of siliceous nodules(Gaoyuzhuang Fm.);(d)—field photo of bituminous siliceous banded dolostone(JX-20, Yangzhuang Fm.);(e)—field photo of laminated/siliceous banded dolostone(Wumishan Fm.);(f)—field photo of siliceous banded dolostone(JX-30, Wumishan Fm.);(g)—field photo of siliceous banded dolostone with micro-faults and micro-folds(JX-34, Wumishan Fm.);(h)—microscopic photo of siliceous banded dolostone(JX-26, Wumishan Fm.)

经 Savillex DST-1000 亚沸蒸馏系统二次蒸馏所得;超纯水由 Millipure 纯化制得,电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

主要的化学试剂有 HNO_3 、 NH_4Ac 以及 H_2O_2 , 其中 HNO_3 由 MOS 级纯酸经过 Savillex DST-1000 亚沸蒸馏系统二次蒸馏所得; NH_4Ac 为优级纯试剂,含量 $\geq 99.0\%$; H_2O_2 为优级纯试剂,浓度为 30% ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为优级纯试剂,经过双瓶等温蒸馏方法纯化;硼标准溶液是用 NBS SRM 951 硼酸标准物质溶于 $2\% \text{ HNO}_3$ 配置得到。

3.3 实验流程

3.3.1 去除表层吸附,提取吸附相

称取 2g 样品,加入 10mL、1mol/L 的 NH_4Ac (Liu Chao et al., 2013), 20 滴 (1mL) H_2O_2 , 摇匀,充分反应,水浴超声 40min, 3000rpm 离心 20min, 收集上清液,得到固体产物;再重复该步骤 3 次;最后加入 10mL 超纯水清洗, 3000rpm 离心 20min;总共收集的上清液 50mL 即为吸附相。

3.3.2 提取碳酸盐相

剩余固体产物加入 10mL $2\% \text{ HNO}_3$, 水浴超声 40min 后再加入 10mL $2\% \text{ HNO}_3$ 水浴超声 40min, 最后加入 20mL $2\% \text{ HNO}_3$ 静置过夜 24h, 3000rpm 离心 20min, 收集上清液, 最后加入 10mL 超纯水 3000rpm 离心 10min, 总共收集的 50mL 上清液即为碳酸盐相(能满足多数碳酸盐岩样品的测试需求,含量低的样品可以再增加酸溶体积)。有研究指出保持 $20\% \sim 30\%$ 的碳酸盐不溶解,可以减少碳酸盐相全溶后,非碳酸盐相溶解造成污染(Zhang Kan et al., 2015)。将上清液用 $0.45\mu\text{m}$ 的尼龙滤膜过滤加热蒸发备用(蒸发至 3mL 左右不出现盐类结晶即可)。

3.3.3 化学纯化

离子交换树脂柱采用美国 Savillex® 公司的 PFA 离子交换树脂柱,直径为 3.2mm,高为 3.5cm。取上述提取的碳酸盐相样品(B 总量大于 500ng),用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节样品的 pH 值约为 6.0,然后将样品溶液通过硼特效树脂 Amberlite IRA 743(粉碎至约 100 目)分离富集(硼特效树脂准备:加入 2mL MQ, 2mL $2\% \text{ HNO}_3$, 4mL MQ, 2mL NaAc-HAc 缓冲溶液, 1mL MQ 后,检测 pH 值为 ~ 6.0),树脂经 2 mL MQ 淋洗洗脱阳离子,最后采用 6mL $2\% \text{ HNO}_3$ 洗脱所吸附的硼,收集淋洗液。

3.3.4 质谱测试

硼同位素组成测试分析在中科院地球环境研究所的 Neptune plus 多接收—电感耦合等离子体质

谱仪(MC-ICP-MS)上完成,进样浓度约为 $50\mu\text{g/L}$ 。测试过程中采用 NIST SRM 951 作为标准物质。 ^{11}B 和 ^{10}B 分别使用 H3 和 L3 法拉第杯接收。同位素测定中仪器工作参数为:RF 功率 1200W,冷却气约 16 L/min,辅助气约 0.8 L/min,载气约 1.0 L/min。工作参数因仪器状态有时会做少许调整,但一般变化不大。实验中,采用 $100\mu\text{g/L}$ NIST SRM 951 调试仪器参数,以取得最佳灵敏度, ^{11}B 的信号为 1.5V 左右。在分析过程中,采用标准—样品交叉法(Standard-Sample-Bracketing, SSB)来校正仪器的质量分馏,标准样品和样品进样溶液的浓度相对偏差控制在 10% 以内。

$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = [(R_{\text{SP}}/R_{\text{ST}}) - 1] \times 1000$, 其中 R_{SP} 为样品 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值的测定值, R_{ST} 为与样品相邻的两次标样 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值测定值的平均。硼在 MC-ICP-MS 进样系统中,记忆效应非常强,有效且高效的清洗流程是测试的关键。为减少记忆效应,使用 NaF 进行管路清洗,只需不到 4 分钟就可以将 B 信号洗至本底范围内(He Maoyong et al., 2019),该方法的外部重现性优于 $\pm 0.35\text{‰}$ (2SD)。

4 分析结果

蓟县剖面高于庄、杨庄、雾迷山组白云岩中燧石条带的硅氧同位素以及白云岩的硼同位素分析结果列于表 1,示于图 4,5。13 件燧石条带的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值分布于 $0.6\text{‰} \sim 3.3\text{‰}$ 之间,平均 2.2‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分布于 $22.6\text{‰} \sim 27.7\text{‰}$ 之间,平均 25.5‰ ; 1 件硅质结核和 1 件硅化叠层石的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值分别为 2.4‰ 和 1.1‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别为 25.8‰ 和 24.2‰ (Ding Tiping et al., 2017)。蓟县剖面不同岩组的 15 个纯净碳酸盐岩碳酸盐相的硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$)为 $0\text{‰} \sim 11.0\text{‰}$ 之间(表 1),平均 4.8‰ ;其中高于庄组至雾迷山组 7 个白云质灰岩或白云岩样品的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 变化于 $4.9\text{‰} \sim 7.4\text{‰}$ 之间,平均 3.6‰ ;高于庄组至雾迷山组共 10 个硅质条带白云岩样品的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 变化于 $3.3\text{‰} \sim 12.9\text{‰}$ 之间(表 1,图 4),平均 8.4‰ ,硅质条带白云岩样品的硼同位素比值普遍高于不含燧石条带白云岩和灰岩(纯净碳酸盐)的值(图 5)。

5 讨论

5.1 燧石条带的硅氧同位素组成特征及硅的来源

目前对自然界中硅质岩的成因类型的认识主要有 3 种:①热水化学沉积硅质岩②生物沉积硅质岩

表 1 蓟县剖面纯净碳酸盐岩及硅质条带白云岩的硼同位素组成以及燧石条带、结核及硅化叠层石的硅、氧同素组成。
硅、氧同位素数据引用自 (Ding Tiping et al. ,2017) ,采用同一样品燧石条带的平均值

Table 1 $\delta^{11}\text{B}_{\text{SRM } 951}$ values for carbonate-associated fraction of carbonate rocks collected in this study, $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values were mean values of chert bands, siliceous nodule and stromatolite from (Ding Tiping et al. ,2017)							
样品编号	岩性	层位	高度(m)	年龄(Ma)	$\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}(\text{‰})$	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{mean}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mean}}(\text{‰})$
JEY-4	灰岩	景儿峪组	7360	800	7.1		
JX-58	灰岩	景儿峪组	7350	830	3.7		
JEY-1	灰岩	景儿峪组	7340	860	3.3		
JX-55	假叠层石灰岩	铁岭组	6980	1412	8.0		
JX-54	叠层石灰岩	铁岭组	6960	1419	11.0		
TL-3	叠层石	铁岭组	6920	1433	7.8		
TL-1	灰岩	铁岭组	6880	1445	5.9		
JX-44	白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6553	1472	7.4		
JX-43 *	硅质白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6496	1474	6.3		
JX-42 *	硅质白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6439	1476	3.3		
JX-40	黑灰色条带状硅质岩	雾迷山组第四亚组顶部	6325	1480		2.8	26.4
JX-37	黑灰色条带状硅质岩	雾迷山组第四亚组顶部	6210	1485		2.5	26.2
JX-36	硅质结核白云岩	雾迷山组第二亚组	4815	1500		2.4	25.8
JX-35 *	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4618	1503	8.7		
JX-34 *	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4421	1506	10.1	2.2	25.1
JX-33	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4224	1509		2.3	25.4
JX-32 *	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4027	1512	10.3	2.1	24.6
JX-31	白云岩	雾迷山组第二亚组	3828	1515	5.2		
JX-30 *	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3810	1518	11.0		
JX-28	白云岩	雾迷山组第一亚组	3668	1524	5.4		
JX-27	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3597	1527		3.3	27.4
JX-26	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3526	1530		3.3	24.5
JX-25	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3455	1533		2.7	25.2
JX-24 *	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3384	1536	5.7		
JX-22	泥晶白云岩	雾迷山组第一亚组底部	3310	1539	4.9		
JX-21 *	硅质条带白云岩	杨庄组顶部	3180	1542	3.3		
JX-20 *	硅质条带白云岩	杨庄组顶部	2910	1545	12.9	2.7	22.6
JX-19 *	硅质条带白云岩	高于庄组第四亚组顶部	2473	1548	12.5	1.8	25.9
JX-16	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1991	1557	1.0		
JX-14	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1816	1560	0.7		
JX-13	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1641	1565	0.8		
JX-12	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1467	1570			
JX-10	含锰硅质条带白云岩	高于庄组第一亚组	1182	1580		1.0	27.4
JX-9	黑色燧石条带	高于庄组第一亚组	1119	1585		0.6	27.7
JX-5	硅质条带白云岩	高于庄组第一亚组	993	1595		1.4	23.5
JX-4	硅质叠层石	高于庄组第一亚组底部	930	1600		1.1	24.2
JX-67	白云岩	团山子组顶部	510	1630	0.0		

注:10 个硅质条带白云岩样品标记为*。

和③交代/变质成因硅质岩。根据燧石条带的地质产状和岩相学特征,第三种成因类型基本可以排除。热水化学沉积硅质岩主要是由海底热液活动在喷气口附近首先沉淀下来的部分硅质形成的,主要包括泉华、海底黑烟囱、前寒武纪条带状硅铁建造以及与成矿关系密切的纹层状/条带状硅质岩。热水化学沉积硅质岩成分除二氧化硅之外,通常还含有一定量的铁氧化物和粘土矿物等。由于硅同位素的动力学分馏(Li Yanhe et al. ,1995;Ding Tiping et al. ,2017,2018),溶液中的²⁸SiO₂总是优先聚合沉淀,导

致沉淀硅较溶解硅的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值明显偏低。温度越高,沉淀速度越快,分馏就越小,反之,分馏越大。首先从溶液中沉淀出的硅质 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值最低,随着沉淀硅所占份额的增加,沉淀硅的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值逐渐升高,最后沉淀的硅 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值最高。因此泉华、海底黑烟囱及古代热水化学沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值普遍为较低的负值(Ding Tiping et al. ,2018)。华北地台前寒武纪海底喷气作用形成的条带状硅铁建造(BIF)的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 大部分位于-2.0‰至-0.3‰之间,平均-0.8‰(Li Yanhe et al. ,

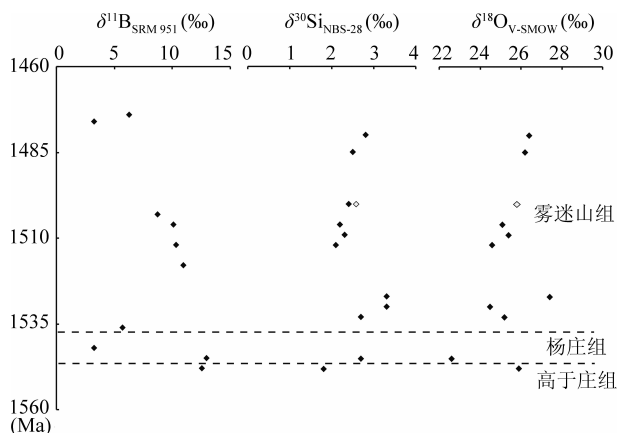


图 4 蓟县剖面硅质条带白云岩的硼同位素组成以及附近层位的燧石的硅、氧同位素组成。燧石的硅、氧同位素组成采用同一样品燧石条带的平均值，空心图标是一个硅质结核样品(JX-36)，硅、氧数据均引自(Ding Tiping et al., 2017)

Fig. 4 $\delta^{11}\text{B}$ values for carbonate-associated fraction of siliceous band dolomite in the Jixian section collected in this study, $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values are mean values of chert bands and open diamond is the siliceous nodule sample (JX-36) from (Ding Tiping et al., 2017)

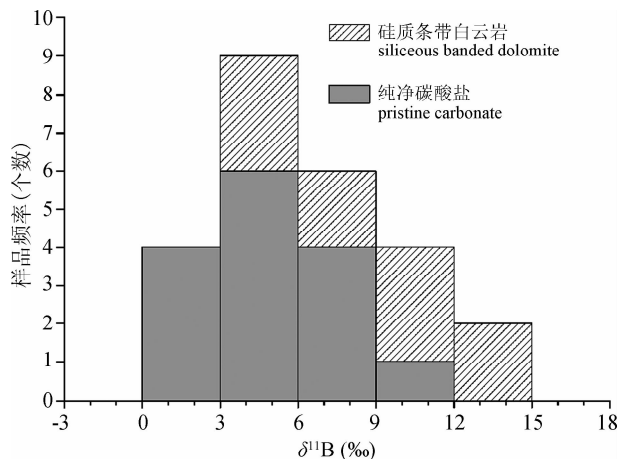


图 5 纯净碳酸盐及硅质条带白云岩硼同位素组成直方图
Fig. 5 Histogram of boron isotope composition of pristine carbonate and siliceous banded dolomite

2010)。这是目前地球上发现的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值较低的岩石类型之一。蓟县中元古界剖面中硅质条带的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 均为高正值, $0.6\text{‰} \sim 3.3\text{‰}$, 平均 2.2‰ (图 4), Robert et al. (2006) 也报道过蓟县剖面蓟县系燧石出现过高达 5.0‰ 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 均显示与热水化学沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值差别很大, 说明这些硅质条带不是热水化学沉积成因的。

生物沉积硅质岩主要是指由放射虫等富硅生物体大量堆积形成的硅质岩, 含有大量放射虫等生物化石, 主要形成于深海, 半深海—浅海环境也有发

育。放射虫硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值变化于 $0.3\text{‰} \sim 1.7\text{‰}$, 平均 1.0‰ , 深海放射虫生物沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 相对较低, 浅海—半深海放射虫硅质的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 相对较高 (Ding Tiping et al., 2018)。中元古代还未出现放射虫, 燧石条带中也未发现其他早期生物化石, 表明硅质条带不是生物直接沉积形成的, 但硅质条带往往赋存在有机质含量高的层位, 因而沉积环境可能与生物活动相关, 是一种特殊的具有时代特征的化学沉积硅质岩。

5.2 含燧石条带白云岩的硼同位素组成及形成环境

海水中溶解硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 二种形式存在, 重同位素 ^{11}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中, 二者的相对含量受海水的 pH 值控制。通常认为硼以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式进入过碳酸盐晶格, 这一过程没有或很少发生硼同位素分馏 (Klochko et al., 2006)。Xiao Yingkai et al. (2008) 在更大 pH 范围内对无机碳酸盐沉积过程的硼同位素分馏研究中发现, 随海水 pH 值的变化, 不仅是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 部分 $\text{B}(\text{OH})_3$ 也会掺入进碳酸盐中; pH 值从 9.0 降至 7.4, 掺入碳酸盐的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分数由 0.08 增至 0.3; pH 值越低, $\text{B}(\text{OH})_3$ 掺入的比例越高, 但仍以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 掺入为主。高于庄组至雾迷山组共 10 件硅质条带白云岩样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布在 $3.3\text{‰} \sim 12.9\text{‰}$ 之间, 平均 8.4‰ ; 7 件白云质灰岩或白云岩样品的硼同位素组成变化于 $4.9\text{‰} \sim 7.4\text{‰}$ 之间, 平均 3.6‰ ; 硅质条带白云岩较同组纯净碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍偏高 (图 5), 可能与偏酸性条件下进入碳酸盐的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 比例较高 (约 20%) 有关, 指示硅质条带白云岩可能是在局部酸性环境中形成的。硅质条带白云岩的硼同位素组成反映的是局部流体的 $\delta^{11}\text{B}$ 和 pH 值, 不适合用来反演海水的硼同位素组成。

5.3 燧石条带的成因和形成机制

研究表明 (Walther et al., 1977; Han Yinwen et al., 2003), 碳酸盐及二氧化硅溶解/沉淀明显受温度和 pH 值的影响。我们的研究结果显示硅质条带白云岩碳酸盐相的硼同位素组成与燧石硅同位素有反相关的关系 (图 4), 因而认为在常温条件下, 碳酸盐及二氧化硅溶解/沉淀则主要受 pH 值控制。在 $\text{pH} > 7.8$ 的偏碱性环境以碳酸盐沉淀为主, 在 $\text{pH} < 7.8$ 的偏酸性环境以二氧化硅沉淀为主 (图 6), 在 $\text{pH} \approx 7.8$ 的弱碱性环境碳酸盐和二氧化硅可能共沉淀。蓟县中元古界剖面中密集互层平行产出的燧石条带与白云石条带可能就是局部沉积环境的

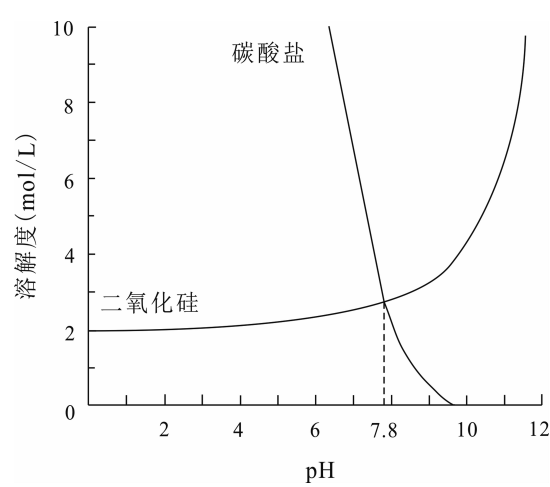


图 6 碳酸盐及二氧化硅的溶解度与 pH 值的关系示意图 (参考修改自 Han Yinwen et al. , 2003) pH=7.8 为方解石及白云石的沉淀 pH 值

Fig. 6 Schematic diagram of the relationship between solubility of carbonate and silica and pH (Han Yinwen et al. , 2003), pH=7.8 is the precipitated pH value of calcite and dolomite

pH 值频繁变化引起的。Ding Tiping et al. (2017) 系统研究了浅海环境形成的燧石及其记录的海水的硅同位素在地质历史上的演化规律,发现燧石及海水的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值从晚太古宙至现在呈“山”形变化,在中元古界雾迷山组达到最高峰。Ding Tiping et al. (2017) 认为从太古宙到中元古代,海水中的硅浓度一直处于饱和状态,硅循环主要受化学作用控制,由于海水温度变化和硅同位素动力学分馏,演化至中元古代海水和燧石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 达到最高值。中元古代是一个转折点,在这一时期之后,生物活动迅速增加,成为控制硅循环的主导因素,大规模生物吸收将海洋中硅浓度限制在一个较低的水平 and 化学不饱和状态,其 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值始终在一个较低的很小的范围内变化。Zhang Kan et al. (2018) 对蓟县剖面高于庄组 (1.60~1.55Ga) 碳酸盐岩开展了详细的地球化学研究工作,发现从 1.57Ga 开始海洋氧浓度大幅升高,海洋发生氧化;Zhu Shixing et al. (2016) 在高于庄组海洋氧化事件 (1.56Ga) 稍后,发现了宏体多细胞真核生物化石,指示中-新元古代大气海洋环境发生了重大变化,生物活动已成为影响海洋环境的重要因素。

在以上研究的基础上,建立了蓟县中元古界碳酸盐建造中燧石条带的形成机制:中元古代海水中 SiO_2 浓度高,基本处于饱和状态,Mg/Ca 比值高,生物活动强烈。在生物繁盛期,大量生物死亡后堆积

于海底,伴随有机物的氧化分解产生大量 CO_2 ,导致海底沉积物—水体界面附近的局部环境 pH 值大幅降低 ($\text{pH}<7.8$)。一方面使碳酸盐的溶解度增大,难以沉淀,另一方面导致二氧化硅的溶解度降低, SiO_2 在海水中达到过饱和,沉淀形成燧石条带。在生物活动羸弱期,海底有机质含量及其氧化形成的 CO_2 减少, pH 恢复到较高的水平 ($\text{pH}>7.8$), SiO_2 的溶解度升高,碳酸盐的溶解度降低,不利于 SiO_2 的化学沉淀,沉积物以碳酸盐为主。生物活动强弱的周期性变化,形成了白云岩—燧石互层的条带状构造,燧石条带和白云岩条带是同生的,硅质的来源就是海水中的溶解硅。白云岩中燧石条带的形成推测应该早于沉积物的压实作用。早期燧石形成的软变形的燧石带,如微断层和微褶皱,即使变形和破坏也大体平行于原始的夹层 (图 3g)。此外,燧石带变形也会导致相邻白云岩层的变形 (Shen Bing et al. , 2018),一方面说明沉积物在燧石带形成后仍未固结或半固结,另一方面也可以佐证本文白云岩—硅质条带互层准同生的形成机制。

因此,这些元古代的燧石条带是由生物活动引起的化学沉积硅质岩,属于一种新的硅质岩类型。生物化学沉积硅质岩可能只出现在海水中硅浓度处于饱和状态,生物活动对海洋环境已有重要影响的中新元古代。控制生物活动强弱周期性变化的具体原因尚不十分清楚,Mei Mingxiang et al. (1999) 及 Meng Xianghua et al. (2011) 认为蓟县雾迷山组的沉积韵律可能反映了米兰科维奇周期、小行星云周期和银道面周期控制形成的不同级次的宇地系统沉积旋回。有机质普遍富集锆元素,很多锆矿床都与煤矿及有机质有关 (Zhuang Hanping et al. , 1997; Wang Tinghao et al. , 2016)。有机质氧化形成 CO_2 散失可造成锆在原地大量富集,蓟县剖面燧石条带中的高 Ge/Si 比值 (Shen Bing et al. , 2018) 可能就是有机质氧化引起的,而非热液沉积成因。

6 结论

(1) 蓟县中元古界剖面中燧石条带主要赋存在有机质含量高的层位,燧石条带与白云岩条带互层产出,指示二者是同生沉积形成的。

(2) 燧石条带白云岩较纯净白云岩和白云质灰岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值明显偏高,表明燧石条带白云岩可能形成于局部酸性水环境,不适合用来反演海水的硼同位素组成和 pH 值。在酸性条件下富集重硼同位素的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 掺入碳酸盐的比例增加,可导致其 $\delta^{11}\text{B}$

值升高。

(3) 燧石条带的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值很高, $0.6\text{‰} \sim 3.3\text{‰}$, 平均 2.2‰ , 与热水沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值截然不同。提出蓟县碳酸盐建造中的燧石条带不是热水化学沉积成因, 而是一种中元古代特有的生物化学沉积硅质岩类型, 并建立了形成新模式。

(4) 中元古代海水中硅浓度呈饱和状态, 生物活动激增, 成为控制局部海洋环境和硅循环的重要因素。在生物强烈活动期间有机质在海底大量沉积, 氧化形成 CO_2 , 导致海底局部环境 pH 值大幅降低 ($\text{pH} < 7.8$), 碳酸盐的溶解度升高, 无法形成白云岩等沉淀; 随着 pH 降低 SiO_2 的溶解度降低, 达到过饱和, 沉淀形成燧石条带。在生物活动衰弱期海底沉积的有机质浓度低, 氧化产生的 CO_2 数量少, 海底 pH 值升高并恢复到正常水平, SiO_2 的溶解度升高难以沉淀, 而碳酸盐达到过饱和状态, 沉淀形成白云岩条带。生物活动的周期性变化, 则造成燧石条带与白云岩条带互层平行产出。

References

- Bissell H J. 1959. Silica in Sediments of the Upper Paleozoic of the Cordilleran Area. Ireland H. A. Silica in Sediments. Tulsa, Oklahoma, U. S. A. : SEPM Special Publications, 150~185.
- Chakrabarti R, Knoll A H, Jacobsen S B, Fischer W W. 2012. Si isotope variability in Proterozoic cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 187~201.
- Chen Denghui, Gong Enpu, Liang Junhong, Li Yongjie, Dong Xuming. 2010. Mechanism of the chert formation within the lacustrine carbonates of the lower Cretaceous Yixian Formation, Western Liaoning. *Acta Geologica Sinica*, 84(8): 1208~1214 (in Chinese with English Abstract).
- Chu Xuelei, Zhang Tonggang, Zhang Qirui, Lyons T W. 2007. Sulfur and carbon isotope records from 1700 to 800 Ma carbonates of the Jixian section, northern China: Implications for secular isotope variations in Proterozoic seawater and relationships to global supercontinental events. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4668~4692.
- Ding Tiping, Jiang Shaoyong, Wan Defang, Li Yanhe, Song Hebin, Liu Zhijian, Yao Xiaomei. 1996. Silicon Isotope Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 1~125 (in Chinese).
- Ding Tiping, Gao Jianfei, Tian Shihong, Fan Changfu, Zhao Yue, Wan Defang, Zhou Jianxiang. 2017. The $\delta^{30}\text{Si}$ peak value discovered in middle Proterozoic chert and its implication for environmental variations in the ancient ocean. *Scientific Reports*, 7: 1~15.
- Ding Tiping, Shaoyong Jiang, Yanhe Li, Jianfei Gao, Bin Hu. 2018. Geochemistry of Silicon Isotopes. Germany: Degruyter, 83~181. <http://doi.org/10.1515/9783110402452~201>.
- Gao Linzhi, Zhang Chuanheng, Shi Xiaoying, Zhou Hongrui, Wang Ziqiang. 2007. Zircon SHRIMP U-Pb dating of the tuff bed in the Xiamaling Formation of the Qingbaikouan System in North China. *Geological Bulletin of China*, 26(3): 249~255 (in Chinese with English Abstract).
- Gao Linzhi, Zhang Chuanheng, Shi Xiaoying, Song Biao, Wang Ziqiang, Liu Yaoming. 2008. Mesoproterozoic age for Xiamaling Formation in North China Plate indicated by zircon. SHRIMP dating. *Chinese Science Bulletin*, 53(17): 2665~2671 (in Chinese with English Abstract).
- Gao Linzhi, Zhang Chuanheng, Liu Pengju, Ding Xiaozhong, Wang Ziqiang, Zhang Yanjie. 2009. Recognition of Meso-and Neoproterozoic stratigraphic framework in North and South China. *Acta Geologica Sinica*, 30(4): 433~446 (in Chinese with English Abstract).
- Gao Linzhi, Ding Xiaozhong, Pang Weihua, Zhang Chuanheng. 2011. New geologic time scale of Meso-and Neoproterozoic of China and Geochronologic constraint by Shrimp zircon U-Pb dating. *Journal of Stratigraphy*, 35(1): 1~7 (in Chinese with English Abstract).
- Gaillardet J, Allège C J. 1995. Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth and Planetary Science Letters*, 136(3~4): 665~676.
- Goldstein A Jr. 1959. Cherts and Novaculites of Ouachita Facies. Ireland H. A. Silica in Sediments. Tulsa, Oklahoma, U. S. A. : SEPM Special Publications, 135~149.
- Guo Hua, Du Yuansheng, Kah L C, Huang Junhua, Hu Chaoyong, Huang Hu, Yu Wenchao. 2013. Isotopic composition of organic and inorganic carbon from the Mesoproterozoic Jixian Group, North China: Implications for biological and oceanic evolution. *Precambrian Research*, 224: 169~183.
- Guo Hua, Du Yuansheng, Kah L C, Hu Chaoyong, Huang Junhua, Huang Hu, Yu Wenchao, Song Huyue. 2015. Sulfur isotope composition of carbonate-associated sulfate from the Mesoproterozoic Jixian Group, North China: Implications for the marine sulfur cycle. *Precambrian Research*, 266: 319~336.
- Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, Zhang Benren, Li Fanglin, Gao Shan, Bao Zhengyu. 2003. *Geochemistry*. Beijing: Geological Publishing House, pp. 109~113 (in Chinese).
- He Maoyong, Deng Li, Lu Hai, Jin Zhangdong. 2019. Elimination of boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS Using NaF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34: 1026~1032.
- Hobbs M Y, Reardon E J. 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for nonequilibrium partitioning of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1013~1021.
- Huang Xueguang, Zhu Shixing, He Yuzhen. 2001. Some basic problems in research on sequence stratigraph of the Meso-and Neoproterozoic strata in Jixian Area. *Progress in Precambrian Research*, 24(4): 201~221 (in Chinese with English Abstract).
- Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, Nomura M, Okamoto M. 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of Chemistry Society Japan*, 50(1): 158~163.
- Klocho K, Kaufman A J, Yao Wengsheng, Byrne R H, Tossell J A. 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 276~285.
- Li Huaikun, Lu Songnian, Li Huimin, Sun Lixin, Xiang Zhenqun, Geng Jianzhen, Zhou Hongying. 2009. Zircon and beddeleyite U-Pb precision dating of basic rock sills intruding Xiamaling Formation, North China. *Geological Bulletin of China*, 28(10): 1396~1404 (in Chinese with English Abstract).
- Li Huaikun, Zhu Shixing, Xiang Zhenqun, Su Wenbo, Lu Songnian, Zhou Hongying, Geng Jianzhen, Li Sheng, Yang Fengjie. 2010. Further constraints on the new subdivision of the Mesoproterozoic stratigraphy in the northern North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 26(7): 2131~2140 (in Chinese with English Abstract).
- Li Huaikun, Su Wenbo, Zhou Hongying, Geng Jianzhen, Xiang Zhenqun, Cui Yurong, Liu Wencan, Lu Songnian. 2011. The base age of the Changchengian System at the northern North China Craton should be younger than 1670 Ma: Constraints from zircon U-Pb LA-MC-ICPMS dating of a granite-porphyry dike in Miyun County, Beijing. *Earth Science Frontiers*, 18(3): 108~120 (in Chinese with English Abstract).
- Li Huaikun, Lu Songnian, Su Wenbo, Xiang Zhenqun, Zhou Hongying, Zhang Yongqing. 2013. Recent advances in the study of the Mesoproterozoic geochronology in the North China

- Craton. *Journal of Asian Earth Sciences*, 72: 216 ~ 227 (in Chinese with English Abstract).
- Li Huakun, Su Wenbo, Zhou Hongying, Xiang Zhenqun, Tian Hui, Yang Ligong, Huff W D, Ettensohn F R. 2014. The first precise age constraint on the Jixian System of the Meso-to Neoproterozoic Standard Section of China, SHRIMP zircon U-Pb dating of Bentonites from the Wumishan and Tieling formations in the Jixian Section, North China. *Acta Petrol. Sinica*, 30(10), 2999 ~ 3012 (in Chinese with English Abstract).
- Li Yanhe, Dipe Tipping, Wan Defang. 1995. Experimental study of silicon isotope dynamic fractionation and its application in geology. *Chinese Journal of geochemistry*, 14(3), 212 ~ 219.
- Li Yanhe, Hou Kejun, Wan Defang, Zhang Zengjie, Yue Guoliang. 2010. Formation mechanism of Precambrian Banded Iron Formation and atmosphere and ocean during early stage of the earth. *Acta Geologica Sinica*, 84(9): 1359 ~ 1373 (in Chinese with English Abstract).
- Liao Shuai. 2017. Characteristics and genetic analysis of chert nodules and flint-banding in Qixia Formation of Permian in the eastern margin of Heshengqiao. China University of Geosciences for Master Degree (in Chinese with English Abstract).
- Liu Chao, Wang Zhengrong, Raub T D. 2013. Geochemical constraints on the origin of Marinoan cap dolostones from Nuccaleena Formation, South Australia. *Chemical Geology*, 351: 95 ~ 104.
- Liu Hongguang, Liu Bo. 2017. Several genetic models of nodular chert hosted in Phanerozoic carbonate. *Geological Bulletin of China*, 36(9): 1635 ~ 1644 (in Chinese with English Abstract).
- Lu Songnian, Li Huimin. 1991. A precise U-Pb single zircon age determination for the volcanics of Dahongyu Formation, Changcheng System in Jixian. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 22(1): 137 ~ 146 (in Chinese with English Abstract).
- Lu Songnian, Zhao Guochun, Wang huichu, Hao Guojie. 2008. Precambrian metamorphic basement and sedimentary cover of the North China Craton: a review. *Precambrian Research*, 160(1 ~ 2): 77 ~ 93.
- Matthew R G, Li Zhengxiang, Li Xianhua, Wu Huaichun. 2006. Late Mesoproterozoic to earliest Neoproterozoic basin record of the Sibao orogenesis in western South China and relationship to the assembly of Rodinia. *Precambrian Research*, 151(1 ~ 2): 79 ~ 100.
- Mei Mingxiang, Du Benming, Zhou Hongrui, Luo Zhiqing. 1999. A preliminary study of the cyclic sequences of composite sea-level changes in the Meso-proterozoic Wumishan Formation in Jixian, Tianjin. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 19(5): 12 ~ 22 (in Chinese with English Abstract).
- Mei Mingxiang. 2005. Preliminary study on sequence-stratigraphic position and origin for Molar-tooth structure of the Gaoyuzhuang Formation of Mesoproterozoic at Jixian section in Tianjin. *Palaeogeography*, 7: 437 ~ 447.
- Mei Mingxiang. 2007. Sedimentary features and their implication for the depositional succession of non-stromatolitic carbonates, Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Yanshan area of North China. *Geoscience*, 21: 45 ~ 56.
- Meng Xianghua, Ge Ming, Ren Guoxuan, Liu Ziliang, Li Xiangen, Liu Hejuan. 2011. The example of Cosmos-Earth System responses: The supercyclic sequence and rhythms of the Wumishan Sub-system of Jixian System. *Earth Science Frontiers*, 18(4): 107 ~ 122 (in Chinese with English Abstract).
- Ren Guoxuan, Meng Xianghua, Ge Ming, Wang Dehai, Guo Feng. 2008. The origin of siliceous rock in Wumishan Formation, Jixian. *Acta Sedimentologica Sinica*, 26(1): 70 ~ 76 (in Chinese with English Abstract).
- Robert F, Chaussidon M. 2006. A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature*, 443(7114): 969 ~ 972.
- Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, Lea D W, Spero H J, Hanson G N. 1996. Oceanic pH control on the boron isotopic composition of Foraminifera: evidence from culture experiments. *Paleoceanography*, 11: 513 ~ 517.
- Sanyal A, Nugent M, Reeder R J, Bijma J. 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1551 ~ 1555.
- Shen Bing, Ma Haoran, Ye Heqing, Lang Xianguo, Pei Haoxiang, Zhou Chuanming, Zhang Shihong, Yang Runyu. 2018. Hydrothermal origin of syndepositional chert bands and nodules in the Mesoproterozoic Wumishan Formation: Implications for the evolution of Mesoproterozoic cratonic basin, North China. *Precambrian Research*, 310: 213 ~ 228.
- Siever R. 1962. Silica Solubility, 0°C ~ 200°C, and the Diagenesis of Siliceous Sediments. *The Journal of Geology*, 70(2): 127 ~ 150.
- Su Wenbo, Zhang ShiHong, Huff W D, Li Huakun, Ettensohn F R, Chen Xiaoyu, Yang Hongmei, Han Yigui, Song Biao, Santosh M. 2008. SHRIMP U-Pb ages of K-bentonite beds in the Xiamaling Formation: Implications for revised subdivision of the Meso-to Neoproterozoic history of the North China Craton. *Gondwana Research*, 14(3): 543 ~ 553.
- Su Wenbo, Li Huakun, Huff W D, Ettensohn F R, Zhang ShiHong, Zhou Hongying, Wan Yusheng. 2010. SHRIMP U-Pb dating for a K-bentonite bed in the Tieling Formation, North China. *Chinese Science Bulletin*, 55(29): 3312 ~ 3323 (in Chinese with English Abstract).
- Tian Hui, Zhang Jian, Li huaiun, Su Wenbo, Zhou Hongying, Yang Ligong, Xiang Zhenqun, Geng Jianzhen, Liu Huan, Zhu Shixing, Xu Zhengqing. 2015. Zircon LA-MC-ICPMS U-Pb dating of tuff from Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Jixian Country of North China and its geological significance. *Acta Geoscientia Sinica*, 36(5): 647 ~ 658 (in Chinese with English Abstract).
- Walther J V, Helgeson H C 1977. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *American Journal of Science*, 277: 1315 ~ 1351.
- Wang Tinghao, Huang Wenhui, Yan Deyu, Tang Xiuyi. 2016. Progress of research on mineralization mode of large coal-Ge deposits in China: Coal-Ge deposit in Wulantuga of Inner Mongolia and Lincang of Yunnan. *Earth Science Frontiers*, 23(3): 113 ~ 123 (in Chinese with English Abstract).
- Wang Xiaolin, Wan Ye, Hu Wenxuan, You Donghua, Cao Jian, Zhu Dongya, Li Zhen. 2017. Experimental Studies on the Interactions between Dolomite and SiO₂-rich Fluids: Implications for the Formation of Carbonate Reservoirs. *Geological Review*, 63(6): 1639 ~ 1652 (in Chinese with English Abstract).
- Wei Shaogang, Song Yang, Tang Juxing, Hou Lin, He Wen, Wang Qin, Lin Bin, Miao Yu, Danzhen Wangxiu, Li Faqiao. 2019. Geochemistry, Si-O isotopic compositions and its tectonic significance of the siliceous rocks in the Duolong deposit, Tibet. *Acta Geologica Sinica*, 93(2): 428 ~ 439 (in Chinese with English Abstract).
- Xiao Chengdong, Zhang Jing, Zhang Baohua, Liu Jinglan, Qin Zhengyong, Li Shiwei. 2007. Chambersite Deposit in Jixian, Tianjin. *Geological Survey and Research*, 30(3): 186 ~ 191 (in Chinese with English Abstract).
- Xiao Yingkai, Li Hualing, Liu Weiguo, Wang Xiufang, Jiang Shaoyong. 2008. Boron isotope fractionation of inorganic carbonate deposits—evidence of B(OH)₃ incorporation of carbonate. *Science in China series D: earth science*, 38(10): 1309 ~ 1317 (in Chinese without English Abstract).
- Yang Rui, Li Hong, Liu Yiqun, Lei Chuan, Lei Yun, Feng Shihai. 2014. Origin of Nodular Cherts in Limestones in Middle Permian Qixia Formation, Chaohu, Anhui Province. *Geoscience*, 28(3): 501 ~ 511 (in Chinese with English Abstract).
- Zhang Kan, Zhu Xiangkun, Yan Bin. 2015. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks. *Chemical Geology*, 412: 82 ~ 91.
- Zhang Kan, Zhu Xiangkun, Wood Rachel A, Shi Yao, Gao Zhaofu,

- Poulton Simon W. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes. *Nature Geoscience*, 11: 345~350.
- Zhang Shuanhong, Zhao Yue, Ye Hao, Hu Jianmin, Wu Fei. 2013. New constraints on ages of the Chuanlinggou and Tuanshanzi Formations of the Changcheng System in the Yan-Liao area in the northern North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 29(7): 2481~2490 (in Chinese with English Abstract).
- Zhang Yan, Qi Fucheng, Chen Wen, Ye Huishou. 2017. Origin and Paleodepositional Environment of the Early-Middle Silurian Bedded Chert on the Northern Margin of the Yangtze Block: Evidence from Geochemical Study. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2322~2350 (in Chinese with English Abstract).
- Zhao Guisheng. 2011. Mesoproterozoic micobialites from North China platform and their paleoecographic significance. China University of Geosciences for Master Degree (in Chinese with English Abstract).
- Zhu Shixing, Zhu Maoyan, Knoll Andrew H, Yin Zongjun, Zhao Fangchen, Sun Shufen, Qu Yuangao, Shi Min, Liu Huan. 2016. Decimetre-scale multicellular eukaryotes from the 1.56-billion-year-old Gaoyuzhuang Formation in North China. *Nature Communication*, 7: 11500.
- Zhuang Hanping, Liu Jinzhong, Fu Jiamo, Lu Jialan. 1997. Some characteristics of organic matter and mineralization of lincang super-large germanium deposit in Yunnan Province, China. *Geochimica*, 26(4): 44~52 (in Chinese with English Abstract).
- ### 参 考 文 献
- 陈登辉, 巩恩普, 梁俊红, 李永杰, 董旭明. 2010. 辽西下白垩统义县组湖相碳酸盐岩中的燧石成因. *地质学报*, 84(8): 1208~1214.
- 丁梯平, 蒋少勇, 万德芳, 李延河, 宋鹤彬, 刘志坚, 姚晓梅. 1996. 硅同位素地球化学. 北京: 地质出版社, 1~125.
- 高林志, 张传恒, 史晓颖, 周洪瑞, 王自强. 2007. 华北青白口系下马岭组凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年. *地质通报*, 26(3): 249~255.
- 高林志, 张传恒, 史晓颖, 宋彪, 王自强, 刘耀明. 2008. 华北古陆下马岭组归属中元古界的 SHRIMP 锆石新证据. *科学通报*, 53(17): 2617~2623.
- 高林志, 张传恒, 刘鹏举, 丁孝忠, 王自强, 张彦杰. 2009. 华北—江南地区中、新元古代地层格架的再认识. *地球学报*, 30(4): 433~446.
- 高林志, 丁孝忠, 庞维华, 张传恒. 2011. 中国中—新元古代地层年表的修正——锆石 U-Pb 年龄对年代地层的制约. *地层学杂志*, 35(1): 1~7.
- 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 张本仁, 李方林, 高山, 鲍征宇. 2003. 地球化学. 北京: 地质出版社, 109~113.
- 黄学光, 朱士兴, 贺玉贞. 2001. 蓟县中、新元古界剖面层序地层研究的几个基本问题. 前寒武纪研究进展, 24(4): 201~221.
- 李怀坤, 陆松年, 李惠民, 孙立新, 相振群, 耿建珍, 周红英. 2009. 侵入下马岭组的基性岩床的锆石和斜锆石 U-Pb 精确定年——对华北中元古界地层划分方案的制约. *地质通报*, 28(10): 1396~1404.
- 李怀坤, 朱士兴, 相振群, 苏文博, 陆松年, 周红英, 耿建珍, 李生, 杨峰杰. 2010. 北京延庆高于庄组凝灰岩的锆石 U-Pb 定年研究及其对华北北部中元古界划分新方案的进一步约束. *岩石学报*, 26(7): 2131~2140.
- 李怀坤, 苏文博, 周红英, 耿建珍, 相振群, 崔玉荣, 刘文灿, 陆松年. 2011. 华北克拉通北部长城系底界年龄小于 1670Ma: 来自北京密云花岗斑岩岩脉锆石 LA-MC-ICPMS U-Pb 年龄的约束. *地学前缘*, 18(3): 108~120.
- 李怀坤, 张传林, 相振群, 陆松年, 张健, 耿建珍, 瞿乐生, 王志先. 2013. 扬子克拉通神农架群锆石和斜锆石 U-Pb 年代学及其构造意义. *岩石学报*, 29(2): 673~697.
- 李怀坤, 苏文博, 周红英, 相振群, 田辉, 杨立公, HUFF W D, Ettensohn F R. 2014. 中—新元古界标准剖面蓟县系首获高精度年龄制约——蓟县剖面雾迷山组和铁岭组斑脱岩锆石 SHRIMP U-Pb 同位素定年研究. *岩石学报*, 30(10): 2999~3012.
- 李延河, 侯可军, 万德芳, 张增杰, 乐国良. 2010. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋. *地质学报*, 84(9): 1359~1373.
- 廖帅, 2017. 贺胜桥东缘二叠系栖霞组燧石结核与燧石条带特征及成因分析, 中国地质大学(北京)硕士论文.
- 刘红光, 刘波. 2017. 显生宙碳酸盐岩中燧石结核的几种成因模式. *地质通报*, 36(9): 1635~1644.
- 陆松年, 李惠民. 1991. 蓟县长城系大红峪组火山岩的单颗粒锆石 U-Pb 法准确定年. *中国地质科学院院报*, 22(1): 137~146.
- 梅冥相, 杜本明, 周洪瑞, 罗志清. 1999. 天津蓟县中元古界雾迷山组复合海平面变化旋回层序的初步研究. *岩相古地理*, 19(5): 12~22.
- 孟祥化, 葛锦, 任国选, 刘自亮, 李现根, 刘贺娟. 2011. 宇地系统场沉积响应范例: 蓟县系雾迷山巨旋回层序及节律. *地学前缘*, 18(4): 107~122.
- 任国选, 孟祥化, 葛锦, 王德海, 郭峰. 2008. 蓟县地区雾迷山组硅质岩成因研究, *沉积学报*, 26(1): 70~76.
- 苏文博, 李怀坤, HUFF W D, Ettensohn F R, 张世红, 周红英, 万渝生. 2010. 铁岭组钾质斑脱岩锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究及其地质意义. *科学通报*, 55(29): 3312~3323.
- 田辉, 张健, 李怀坤, 苏文博, 周红英, 杨立公, 相振群, 耿建珍, 刘欢, 朱士兴, 许振清. 2015. 蓟县中元古代高于庄组凝灰岩锆石 LA-MC-ICPMS U-Pb 定年及其地质意义. *地质学报*, 36(5): 647~658.
- 王婷灏, 黄文辉, 闫德宇, 唐修义. 2016. 中国大型煤—锆矿床成矿模式研究进展: 以云南临沧和内蒙古乌兰图嘎煤—锆矿床为例. *地学前缘*, 23(3): 113~123.
- 王小林, 万野, 胡文瑄, 尤东华, 曹剑, 朱东亚, 李真. 2017. 白云石与富硅流体之水—岩反应实验及其储层地质意义. *地质论评*, 63(6): 1639~1652.
- 韦少港, 宋扬, 唐菊兴, 侯淋, 贺文, 王勤, 林彬, 缪宇, 旦真王修, 李发桥. 2019. 西藏多龙矿集区硅质岩岩石地球化学、Si-O 同位素特征及其构造意义. *地质学报*, 93(2): 428~439.
- 肖成东, 张静, 张宝华, 刘景兰, 秦正永, 李世伟. 2007. 天津蓟县猛方硼石矿床. *地质调查与研究*, 30(3): 186~191.
- 肖应凯, 李华玲, 刘卫国, 王秀芳, 蒋少涌. 2008. 无机碳酸盐沉积的硼同位素分馏——B(OH)₃ 掺入碳酸盐的证据. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 38(10): 1309~1317.
- 杨锐, 李红, 柳益群, 雷川, 雷云, 冯诗海. 2014. 安徽巢湖地区中二叠统栖霞组灰岩中燧石成因, *现代地质*, 28(3): 501~511.
- 赵贵生. 2011. 华北中元古代雾迷山组微生物岩及其古海洋环境意义, 中国地质大学(北京)硕士论文.
- 张拴宏, 赵越, 叶浩, 胡健民, 吴飞. 2013. 燕辽地区长城系串岭沟组及团山子组沉积时代的新制约. *岩石学报*, 29(7): 2481~2490.
- 张岩, 漆富成, 陈文, 叶会寿. 2017. 扬子板块北缘早—中志留世硅质岩成因及古沉积环境的地球化学研究. *地质学报*, 91(10): 2322~2350.
- 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 卢家烂. 1997. 临沧超大型锆矿床有机质与锆矿化的地球化学特征. *地球化学*, 26(4): 44~52.

Formation mechanism of chert bands in the Mesoproterozoic Jixian Section: evidence from boron isotopes and silicon isotopes

ZHAO Yue, LI Yanhe*, FAN Chanfu, HU Bin, GAO Jianfei

*Ministry of Natural Resources Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment,
Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

** Corresponding author: lyh@cei.gov.cn*

Abstract

Marine carbonate-dominated strata from the Jixian section, Tianjin, spanning from the Mesoproterozoic to early Neoproterozoic, are intercalated with a large number of chert bands. Especially, the Wumishan Formation is composed of thickly bedded dolomite intercalated with chert bands and is also characterized by well developed sedimentary rhythm and biological activity. However, the mechanism of formation of the chert bands is debated. We systematically studied the boron isotopic composition of carbonate rocks and the silicon and oxygen isotopes composition of chert bands in the Mesoproterozoic Jixian section. The $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ value of chert bands ranges from 0.6‰~3.3‰ (an average of 2.2‰), which is significantly higher than that of the chemically precipitated chert from hot water environment, but close to the silicon isotope composition of the marine bio-sedimentary siliceous rocks in shallow water environment. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ value of the chert bands is from 21.7‰~27.8‰ (an average value of 25.5‰), obviously higher than that of hydrothermal siliceous rocks, but similar to that of normal marine siliceous rocks. The boron isotopic composition of pristine carbonatic rocks (dolomite and dolomite limestone etc.) associated component ranges from 0.0‰~11.0‰ (an average of 4.8‰), which is obviously lower than that of modern marine carbonate. The $\delta^{11}\text{B}$ values of siliceous banded dolomite samples from Gaoyuzhuang Formation to Wumishan Formation are generally higher ranging from 3.3‰ to 12.9‰ with an average of 8.4‰. Under the acid condition, decrease in local pH would result in more $\text{B}(\text{OH})_3$ with higher $\delta^{11}\text{B}$ incorporated into the lattice of carbonate minerals and an elevated $\delta^{11}\text{B}_\text{c}$ in carbonate phase. This indicates that siliceous banded dolomite may have formed in a local acidic water environment. Combined with the correlation between carbonate, SiO_2 dissolution/precipitation and pH, this study suggests that siliceous banded dolomite was a synsedimentary bio-chemical sedimentary origin of chert bands in Jixian section. Mesoproterozoic seawater had a high concentration of SiO_2 and was basically in a saturated state, with a high Mg/Ca ratio. Biological activities have become an important factor affecting the marine environment. During the flourishing period of biological activities, a large amount of organic matter was deposited at the bottom of the sea, resulting in rapid decreasing of pH (e. g. , $\text{pH} < 7.8$) at the seawater-sediment interface and increasing of the solubility of dolomite and other carbonate; on the contrary, decreased solubility of SiO_2 led to saturation and this gave a rise to the precipitation of silica and form chert bands/lenses. In the weak period of biological activity, the pH value increases to the normal level, with the solubility of SiO_2 increasing and the carbonate solubility decreasing, resulting in precipitation of carbonate such as dolomite and others. The periodic change of biological activity resulted in the formation of striped rhythmic layer of dolomite and chert. The boron isotopic composition of siliceous banded dolomite reflecting $\delta^{11}\text{B}$ and pH of local fluids does not apply to deducing the $\delta^{11}\text{B}$ composition of sea water.

Key words: Proterozoic Jixian section; siliceous banded dolomite; boron isotopes; silicon isotopes; pH value