

中元古代增氧事件:来自华北克拉通燕辽地区铁岭组的地球化学证据*

何雨婷^{1,2,3} 祝禧艳^{4,5} 仇一凡^{1,2} 李杰^{2,5,6} 赵太平^{1,2,5**}
HE YuTing^{1,2,3}, ZHU XiYan^{4,5}, QIU YiFan^{1,2}, LI Jie^{2,5,6} and ZHAO TaiPing^{1,2,5**}

1. 中国科学院广州地球化学研究所,中国科学院矿物学与成矿学重点实验室,广州 510640

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心,广州 510640

3. 中国科学院大学,北京 100049

4. 中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院矿产资源研究重点实验室,北京 100029

5. 中国科学院地球科学研究院,北京 100029

6. 中国科学院广州地球化学研究所,同位素地球化学国家重点实验室,广州 510640

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

5. Institutions of Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

6. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2022-02-01 收稿, 2022-04-14 改回.

He YT, Zhu XY, Qiu YF, Li J and Zhao TP. 2022. Geochemical evidence of shales in the Tieling Formation, North China Craton: Implications for Mesoproterozoic episodic oxygenation events. *Acta Petrologica Sinica*, 38 (6): 1741 – 1755, doi: 10.18654/1000-0569/2022.06.13

Abstract Oxygen is one of the most important factors in the evolution of life. Some recent studies have shown that there were episodic oxygenation events during the quiet period between the two great oxidation events in the Proterozoic era, and the oxygen levels of the atmosphere and ocean were greatly increased around 1.4 billion years ago. However, it is far to confirm the redox state of the epigenetic environment before 1.4 billion years. In this study, molybdenum isotopic composition and characteristics of redox-sensitive elements and rare earth elements of green shales of the ~1.44 Ga Tieling Formation of the Yanliao Basin in the North China Craton were analyzed. It was found that the Fe and Mn contents of the green shales were high with enriched light molybdenum isotopic compositions ($-1.00 \pm 0.07\%$ to $-0.49 \pm 0.06\%$). The Fe-Mn-Mo triadic correlation indicates that the incorporation of Fe-Mn (hydr)oxide by the form of adsorption co-precipitation, resulting in an enrichment of light Mo in Fe-rich sediments isotope, while the Mo isotope is heavier than that in seawater. It indicates these green shales were deposited in oxidized water bodies. In addition, the contents and ratios of redox-sensitive elements also reveal an oxidizing environment for the green shales of Tieling Formation. These results show that an oxygenation event should occur at ~1.44 billion years ago with the expansion of seawater oxidation during this period, and the episodic oxygenation event in Mesoproterozoic may have provided material basis for the evolution of early life.

Key words Mesoproterozoic era; Tieling Formation; Green shale; Molybdenum isotope; Oxygen-enriching event

摘要 氧气是生命演化的重要因素。近期的一些研究表明,元古宙两次大氧化事件之间的平静期存在多次幕式增氧事

* 本文受国家重点研发计划项目(2020YFA0714803)和国家自然科学基金项目(41630211,41872198)联合资助。

第一作者简介:何雨婷,女,1994年生,博士生,地球化学专业,E-mail: Heyuting@gig.ac.cn

** 通讯作者:赵太平,男,1963年生,研究员,博士生导师,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail: Zhaotaiping@gig.ac.cn

件,尤其是14亿年前后大气和海水的氧气水平有着很大程度的提高。但是,目前对于14亿年之前的表生环境氧化还原状态的研究仍存在不足。本次研究通过分析华北克拉通燕辽盆地中元古代~14.4亿年铁岭组绿色页岩的钼同位素组成、氧化还原敏感元素和稀土元素特征,发现绿色页岩的Fe含量和Mn含量较高,并显示富集轻的钼同位素组成($-1.00 \pm 0.07\text{‰} \sim -0.49 \pm 0.06\text{‰}$)特征。Fe-Mn-Mo三者相关性表明,轻的Mo同位素主要以吸附共沉淀的形式进入铁锰(氢)氧化物,造成富铁的沉积物富集轻Mo同位素,而海水中Mo同位素偏重,指示绿色页岩沉积于氧化的水体之中。同时,氧化还原敏感元素含量及比值也指示铁岭组绿色页岩沉积时水体为氧化环境。研究结果表明,~14.4亿年前后发生了一次显著的增氧事件,使得当时海水氧化面积扩大,为早期生命演化提供了物质基础。

关键词 中元古代;铁岭组;绿色页岩;钼同位素;增氧事件
中图法分类号 P588.22

氧气是有氧代谢生命生存、繁衍的关键因素(Mills *et al.*, 2014)。自太古宙大气中出现第一缕氧气开始,地球大气历经了多次的氧化事件才达到了现今大气的氧气水平(Present Atmospheric Level, PAL)(Sperling *et al.*, 2013; Mills *et al.*, 2014)。作为地球表生环境演化的关键时期,前寒武纪存在两次重要的氧化事件,即古元古代的大氧化事件(Great Oxidation Event, GOE)(Bekker *et al.*, 2010)和新元古代氧化事件(Neoproterozoic Oxygenation Event, NOE)(Och and Shields-Zhou, 2012)。古元古代的大氧化事件(GOE)发生在大约24至21亿年前,此时的大气含氧量显著上升,可以达到1%~10% PAL(Holland, 2002);新元古代氧化事件(NOE)发生在新元古代晚期(大约8至5.41亿年前),此时的大气氧水平明显升高甚至接近现今大气水平(Shields-Zhou and Och, 2011)。而对于两次大氧化事件之间的中元古代时期,即18亿年至8亿年间的长达10亿年的漫长时间,大气圈、水圈、生物圈的氧化还原状态则存在争议。

以往研究依据条带状铁建造(Banded Iron Formation, BIF)的沉积缺失(Klein and Beukes, 1993; Huston and Logan, 2004)、黑色页岩中缺乏氧化还原敏感元素富集(Scott *et al.*, 2008; Och and Shields-Zhou, 2012)、碳酸盐岩的Ce负异常(Bellefroid *et al.*, 2018)等现象认为该时期表生环境的演化长期处于“静滞”状态。因此,这段时间也被称为“枯燥期(Boring Billion)”(Brasier and Lindsay, 1998)或“地球的中年期(Earth's Middle Age)”(Cawood and Hawkesworth, 2014)。同时,Planavsky *et al.* (2014)认为,该时期大气氧浓度极低,可能低于0.1% PAL,远远低于真核生物正常新陈代谢所需氧气的阈值(Stolper *et al.*, 2010; Planavsky *et al.*, 2014),真核生物的尺寸、代谢速率可能因此受限,最终导致真核生物的演化停滞(Sperling *et al.*, 2013; Planavsky *et al.*, 2014)。

但是,华北克拉通中元古代沉积富铁沉积岩、碳酸盐岩、黑色页岩的矿物学、地球化学、岩石学等证据表明,中元古代时期的大气氧浓度远高于以往认为的0.1% PAL,在部分时间段内,此时的大气氧含量甚至高达4% PAL(Zhang *et al.*, 2016, 2017b; Shang *et al.*, 2019; Tang *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2021)。该时期生物的演化过程也比以往认为的更为复杂(Zhu *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2021)。真核生物的细胞结构逐渐完善、生物多样性增加、产生多种生物共生组合,并

逐渐向多细胞生物的方向演化,从而使生物向着更高级、更智慧的方向发展。研究结果表明,距今15.6亿年前的蓟县系高于庄组内存在大型多细胞真核生物化石(Zhu *et al.*, 2016),表明当时深部海水已经被氧化(Zhang *et al.*, 2017b)。在元古宙中期尤其是~14亿年延展系(如,华北燕辽地区下马岭组和扬子北缘台子组)开始沉积时,氧气水平超过1% PAL(Canfield *et al.*, 2018),甚至可能达到9% PAL(Liu *et al.*, 2020)。Cr同位素数据表明,在14.4亿年前,蓟县系铁岭组沉积时期的大气氧含量也呈显著上升趋势(Wei *et al.*, 2021),这一时期可能是中元古代除了高于庄组和下马岭组时期的又一个增氧时期。但是,Cr同位素组成容易受到碎屑成分影响,其记录原始海水信号可能会被碎屑所掩盖,导致样品Cr同位素值失真(Tribovillard *et al.*, 2006; Cole *et al.*, 2016)。

钼(Mo)在地壳中的丰度仅为 0.8×10^{-6} (Rudnick and Gao, 2003),但是,Mo是现代海洋中丰度最高的过渡族元素,其含量高达~107nM($\text{nM} = \text{n mol/L}$; Morris, 1975; Collier, 1985; Siebert *et al.*, 2003; Rahaman *et al.*, 2014),Mo在现代氧化海洋中主要以钼酸盐(MoO_4^{2-})的形式存在(Kendall *et al.*, 2017),且不易与其他离子形成配位(Collier, 1985)。Mo在海水中活性很低,属于保守元素,滞留时间可达0.44Myr(Miller *et al.*, 2011),比全球海水混合时间(~1.5kyr)更长(Sarmiento and Gruber, 2006)。每个Mo原子在沉积之前,会在海洋中循环约300次。这样,海洋中的Mo被完全混合,所以现代全球海洋具有均一的Mo同位素组成($\delta^{98}\text{Mo} = 2.34 \pm 0.10\text{‰}$)(Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003; 朱建明等,2008; Nakagawa *et al.*, 2012)。相比受碎屑影响大的Cr同位素,Mo同位素作为氧化还原指标受碎屑影响小,可以记录原始海水的真实信号。在早-中太古代时期(>2.8Ga),黑色页岩的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 普遍小于0.59‰,整个海洋处于还原环境,海洋中的钼全部为岩石碎屑来源,海洋中没有生成 MoO_4^{2-} 。因此,此时的海洋Mo同位素组成基本与陆源碎屑相当(Poulson *et al.*, 2006)。然而,在晚太古代(2.8~2.5Ga)至早元古代(2.5~1.8Ga)期间,海洋Mo同位素组成发生了显著改变。在晚太古代(2.6~2.5Ga)南非开普敦地区Ghaap群黑色页岩中,Mo同位素组成存在富集重的Mo同位素组成趋势,从剖面底部接近陆源碎屑组成(约

$\pm 0.2\%$)波动变化,到剖面顶部, $\delta^{98}\text{Mo}$ 达到最大值,约为1.7‰。其中,在2.45~2.15Ga,黑色页岩的Mo同位素出现了一个转折,其同位素组成与早中太古代类似,普遍小于0.59‰(Wille *et al.*, 2007)。Mo同位素组成反映了这一时期大气已经处于氧化状态,大陆氧化风化过程中,氧化态Mo开始大量进入海洋,与此同时沉积了大型铁锰矿床,它们携带轻的Mo同位素从海水中沉淀出来,导致海水中Mo同位素变重。以往研究认为,中元古代Mo同位素的变化趋于稳定,Mo同位素组成可能为1.2‰(Arnold *et al.*, 2004)。在本次研究中,Mo同位素组成特征再次表明,“Boring Billion”时期地球表生环境并不平静,在中元古代中期海洋存在明显的增氧事件,并且这一增氧事件可能为生命演化提供了物质基础。

1 地质背景

华北克拉通(North China Craton, NCC)是中元古代哥伦比亚-罗迪尼亚超大陆的重要组成部分(Zhao *et al.*, 2000, 2002, 2004; Rogers and Santosh, 2002)。随着哥伦比亚超大陆在~1.8Ga进入裂解阶段(Zhao *et al.*, 2000; Rogers and Santosh, 2002),华北克拉通基底开始发生裂陷(Zhai and Liu, 2003; 翟明国, 2004; 翟明国和彭澎, 2007),在克拉通盆

地的边界上,出现了多个裂陷槽,海水沿裂陷槽不断侵进克拉通内部。华北克拉通北缘呈北东-南西方向展布的燕辽裂陷槽便是其中之一(Lu *et al.*, 2008; 翟明国等, 2014; 陆松年等, 2016)。天津蓟县位于燕辽裂陷槽的沉降中心,形成了巨厚的滨浅海相中-新元古代沉积(王鸿祯, 1985)(图1)。中元古代地层在华北克拉通分布有长城系、蓟县系和待建系。长城系(1.8~1.6Ga)由下至上沉积常州沟组、串岭沟组、团山子组以及大红峪组地层,沉积相特征为浅海相粗碎屑沉积夹火山岩;蓟县系(1.6~1.4Ga)由下至上沉积高于庄组、杨庄组、雾迷山组、洪水庄组和铁岭组地层,沉积相特征为巨厚层碳酸盐岩沉积;待建系(1.4~1.2Ga)主要指下马岭组地层(Canfield *et al.*, 2018),沉积相特征为一套黑色页岩为主的细粒碎屑岩(图2)。这套中元古代地层在区域分布上呈自东北向西南,由老到新依次展布。

铁岭组地层沉积于蓟县系最上部,其底部与洪水庄组整合接触,顶部与下马岭组平行不整合接触。铁岭组地层以碳酸盐岩沉积为主,其命名剖面来源于天津蓟县铁岭村(高振西等, 1934年),又称“铁岭灰岩”。在华北燕山地区及太行山地区,铁岭组地层普遍发育各种叠层石礁丘滨、浅海相潮间带-潮下带碳酸盐岩,夹少量细碎屑岩(杜汝霖和李培菊, 1980)。古地磁证据表明蓟县系沉积地层多处于 30°S ~ 30°N 的低纬度古地理区(张文治和李普, 1980)。根据铁岭组

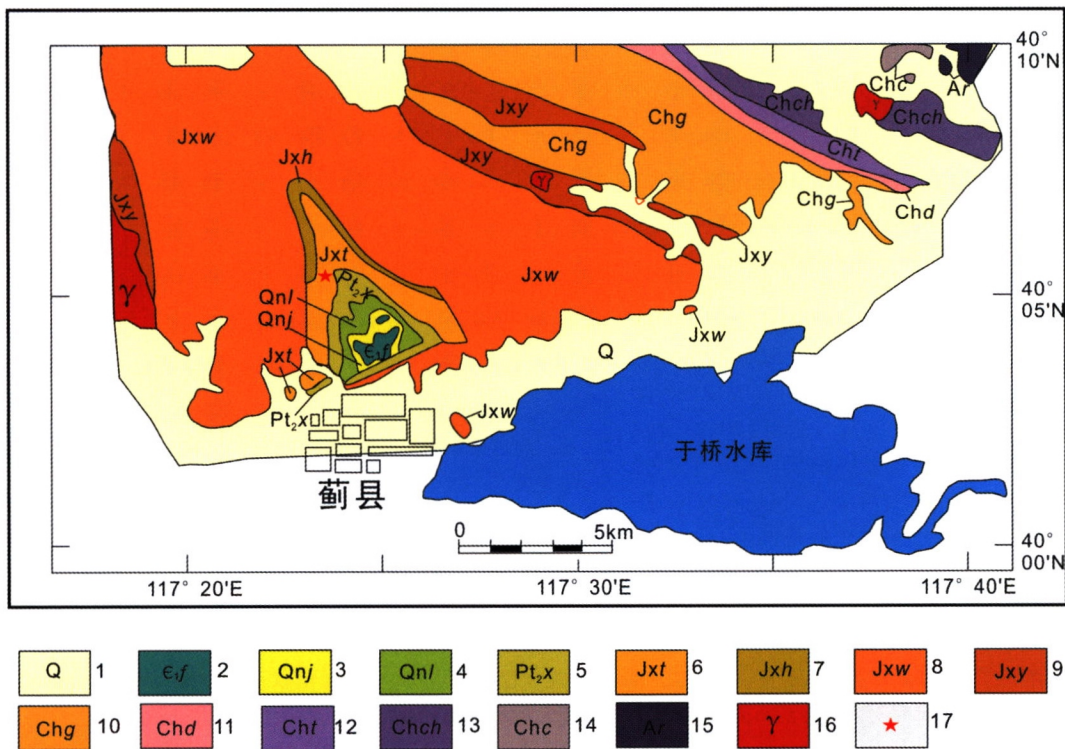


图1 蓟县北部地质简图(据郭文琳等, 2019 修改)

1-第四系;2-府君山组;3-景儿峪组;4-长龙山组;5-下马岭组;6-铁岭组;7-洪水庄组;8-雾迷山组;9-杨庄组;10-高于庄组;11-大红峪组;12-团山子组;13-串岭沟组;14-常州沟组;15-太古宙基底;16-中生代花岗岩;17-采样点

Fig. 1 Geological map of northern Jixian area and the sampling locations (modified after Guo *et al.*, 2019)

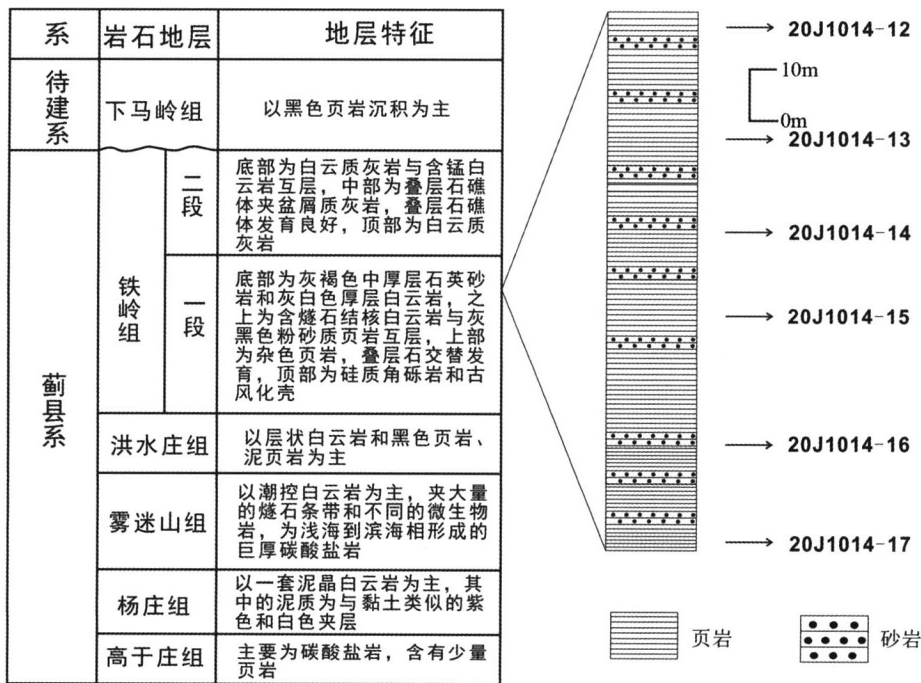


图2 中元古代蓟县系铁岭组岩性综合柱状图

Fig. 2 Integral stratigraphic column of the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic

上部叠层石及白云岩沉积环境的研究(河北省地质矿产局, 1989),铁岭组应该沉积于北半球中低纬度地区的热带-亚热带气候环境(屈原皋等,2004; Zhang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2013)。

铁岭组地层根据岩性差异划分为上、下两个层段(陈晋镛等,1999):铁岭组一段(下部)沉积于潮间带环境,主要由碎屑白云岩和绿色页岩组成;铁岭组二段(上部)沉积于潮间带或潮下带环境,主要由白云质灰岩和叠层石白云岩组成。铁岭组上、下两个地层之间存在较明显的沉积间断和古地磁倒转等现象,上、下部分之间为平行不整合接触关系。铁岭组沉积地层发育大量的叠层石白云岩,与洪水庄组沉积时期的滞留环境相比,铁岭组地层沉积于较为开阔的海洋环境。铁岭组中部碳酸盐岩中钾质斑脱岩薄层的锆石 SHRIMP 年龄为 $1437 \pm 21\text{Ma}$ (苏文博等,2010)。郭文琳等(2019)等在蓟县东北、大五尖采石场的铁岭组中识别出多层钾质斑脱岩,其中两层 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 年龄为 $1445 \pm 12\text{Ma}$ 和 $1442 \pm 10\text{Ma}$ 。以上年代学的新进展将铁岭组的形成时代限定于 $\sim 1.44\text{Ga}$ 。

本次研究的铁岭组实测剖面位于天津蓟州区西官屯地区($40^{\circ}5'32.639''\text{N}$, $117^{\circ}37.712''\text{E}$),全长约为 200m。野外露头新鲜,绿色页岩和细砂岩互层,水平层理发育。以铁岭组一段中上部的绿色页岩为重点研究对象,自上而下共采集样品 5 件绿色页岩样品和 1 件硅质泥岩(图 3)。

2 分析方法

本次研究根据剖面岩性特征,大致等距采样,并经过室

内挑选,最终选择铁岭组 6 个新鲜无污染的样品开展研究。挑选过后的新鲜的样品首先经过去皮处理,去除表面杂质。随后用 60 目、80 目、100 目、200 目砂纸依次打磨抛光,保证表面没有切割过程中残留的污染。样品抛光清洁后,为避免在碎样过程中污染样品,将样品使用严格清洁过的刚玉粉碎机粗碎,对粗碎后得到的样品进行人工挑选,剔除含有后期石英脉的样品;将上一步筛选过后的样品使用蒸馏水清洗,去除附着在表面的污染。随后利用玛瑙研钵磨至大于 200 目。之后对样品进行主微量元素(包括氧化还原敏感元素、稀土元素)以及 Mo 同位素分析测试。

2.1 全岩主、微量元素

全岩主、微量元素分析由武汉上谱分析科技有限责任公司完成,参考《岩石矿物分析》进行硅酸岩石分析。全岩主量元素采用标样 GBW07103、GBW07105、GBW07107、GBW07111、GBW07112。取全岩粉末约 0.5g,与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBO_2 以及 LiBr 混合,灼烧后称量剩余样品,计算烧失量。然后在马弗炉内加热熔融成质地均匀的玻璃,放入 X 射线荧光光谱分析仪(波长色谱 X 射线荧光光谱仪-ZSXPrimus II)中分析其中主量元素氧化物所占比值,误差测试小于 5%。

微量元素采用标样 AGV-2、BHVO-2、BCR-2。在干净的 Teflon 溶样杯中称取约 50mg 样品,外套高压钢套。加入约 0.5mL 浓硝酸和 0.1mL 氢氟酸,混合均匀后保持密封状态放入烘箱,195℃ 加热至少 48h,确保 Teflon 溶样杯中的岩石粉末完全溶解。加入 4g 浓度为 20×10^{-9} 的内标 Rh,利用电感

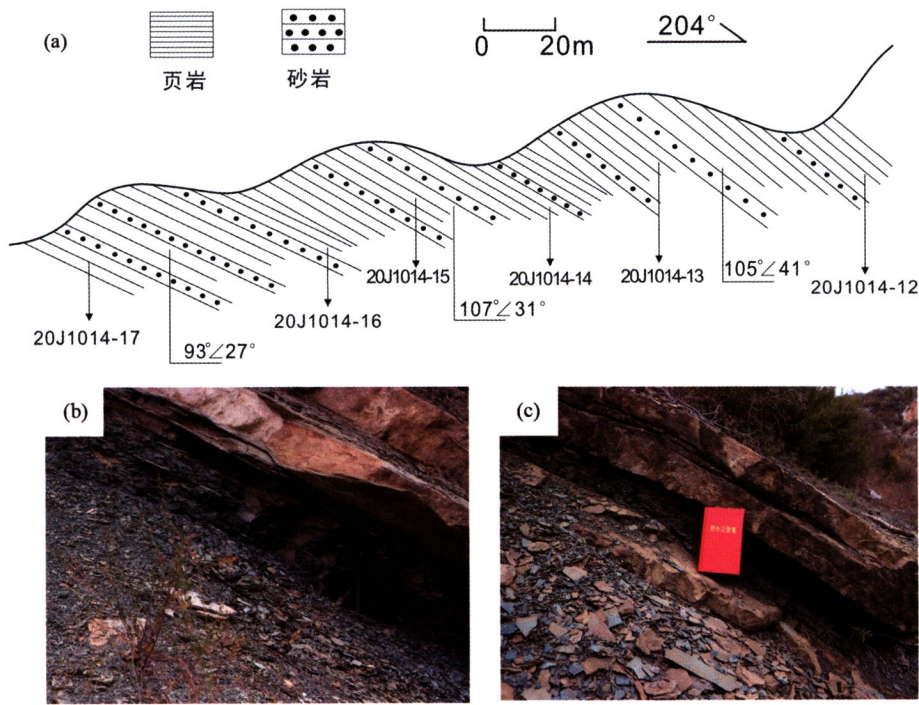


图3 中元古代蓟县系铁岭组采样点实测剖面图(a)及野外露头照片(b,c)

Fig.3 Section of sampling points in Tieling Formation of the Jixian System in the Mesoproterozoic (a) and field outcrop photos (b,c)

耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700e, ICP-MS)测试样品的微量元素含量,测试误差小于5%。

2.2 钼同位素

钼同位素组成分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室完成。选取5件绿色页岩样品和1件硅质泥岩样品进行Mo同位素分析。

在测定样品的钼同位素组成前,首先需要将Mo元素进行分离提纯,以排除干扰元素对钼同位素测试的影响(如同质异位素 ^{92}Zr 、 ^{94}Zr 、 ^{96}Zr 和 ^{96}Ru 、 ^{98}Ru 、 ^{100}Ru 以及Fe、Mn等基体元素的多原子干扰)。称取约0.1~2.8g样品至15mL Teflon样品杯中,加入适量 ^{97}Mo - ^{100}Mo 双稀释剂。溶解后,采用BPHA特效树脂分离纯化Mo(Li *et al.*, 2014)。Mo同位素测试仪器为Thermo Fisher公司生产的Neptune多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS),并采用双稀释剂法进行仪器的分馏校正(Zhang *et al.*, 2017a)。测试过程中采用国际标准溶液NIST-SRM 3134作为参考标样,Mo同位素的表达式为: $\delta^{98}\text{Mo}(\text{‰}) = [({}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo}_{\text{sample}}) / ({}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo}_{\text{NIST-SRM-3134}}) - 1] \times 1000$ 。测试过程中NIST-SRM 3134的外部精度为 $\pm 0.06\text{‰}$ (2σ , $n = 12$),海水标样的测试结果为 $2.05 \pm 0.06\text{‰}$ (2σ , $n = 3$)与参考值在误差范围内一致(Li *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016)。全流程的Mo本底优于1ng,本底对Mo同位素的影响可以忽略。

3 分析结果

3.1 主、微量元素分析结果

全岩主量元素分析结果见表1。其中,样品20J1014-16中硅质成分高,手标本尺度可见夹层状硅质条带, SiO_2 含量达68.46%(表1、图4),不再适合定义为页岩,在后续相关讨论中未予考虑。其余绿色页岩样品成分较均一, SiO_2 含量为58.34%~60.25%, TiO_2 含量为0.50%~0.69%, Al_2O_3 含量15.22%~16.53%, Fe_2O_3^T 含量为6.52%~8.27%,MnO含量为0.018%~0.049%,MgO含量为2.88%~4.51%,CaO含量为0.21%~0.37%, Na_2O 含量为0.15%~0.16%, K_2O 含量为7.38%~7.68%, P_2O_5 含量为0.03%~0.06%。

全岩稀土元素及微量元素分析结果见表1、图5。 $\text{Eu}/\text{Eu}^* [= 2 \times \text{Eu}_{\text{PAAS}} / (\text{Sm}_{\text{PAAS}} + \text{Gd}_{\text{PAAS}})]$ 的变化范围为0.88~1.01, Y/Ho 的变化范围从27.15至29.09。 Th/Co 比值为0.45~1.15, La/Sc 比值为1.68~4.06, La/Th 比值为1.62~4.15。 Sr/Cu 比值为0.75~7.27, Rb/Sr 比值为14.93~18.61。

氧化还原敏感元素的比值,如 V/Cr 比值为1.32~1.44, U/Th 比值为0.12~0.18, Ni/Co 比值为0.49~0.77。

3.2 钼同位素分析结果

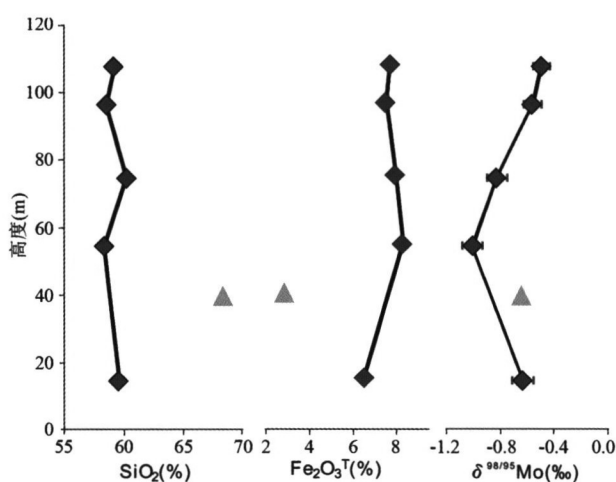
样品钼同位素分析结果见表2。铁岭组绿色页岩均富集

表1 铁岭组绿色页岩和硅质泥岩主量元素(wt%)和微量元素($\times 10^{-6}$)组成Table 1 Major element contents (wt%) and trace element contents ($\times 10^{-6}$) of the green shales and siliceous mudstone in the Tieling Formation 蕲县系中元古代

样品号	20J1014-12	20J1014-13	20J1014-14	20J1014-15	20J1014-16	20J1014-17
岩性	绿色页岩	绿色页岩	绿色页岩	绿色页岩	硅质泥岩	绿色页岩
高度(m)	107.3	96.0	74.4	54.3	39.6	14.4
SiO ₂	59.18	58.58	60.25	58.34	68.46	59.62
TiO ₂	0.62	0.67	0.69	0.50	0.61	0.55
Al ₂ O ₃	16.53	16.57	15.26	15.22	13.30	16.64
Fe ₂ O ₃ ^T	7.72	7.52	7.96	8.27	2.88	6.52
MnO	0.018	0.049	0.022	0.018	0.012	0.023
MgO	2.88	3.30	3.26	4.51	3.86	3.63
CaO	0.28	0.37	0.21	0.27	0.32	0.30
Na ₂ O	0.16	0.15	0.15	0.15	0.12	0.15
K ₂ O	7.51	7.68	7.38	7.49	6.39	7.52
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.03	0.03	0.05	0.06
LOI	4.37	4.54	4.16	4.76	3.37	4.48
Total	99.3	99.46	99.37	99.54	99.38	99.46
Sc	18.2	17.1	16.0	14.7	11.7	16.5
V	95.7	89.7	85.0	76.7	62.7	80.5
Cr	66.4	62.9	64.0	56.6	46.0	60.9
Co	20.1	27.8	17.1	20.4	6.5	33.5
Ni	13.6	13.9	12.0	15.7	9.0	16.3
Rb	337	322	316	322	202	317
Sr	22.0	21.6	20.7	17.5	22.6	17.1
Cu	3.62	2.97	4.48	15.60	3.01	22.80
Mo	0.16	0.18	0.17	0.21	0.16	0.16
Zr	120	140	232	137	194	116
Nb	13.6	14.1	16.0	11.7	14.9	12.8
Th	17.8	15.8	19.6	14.6	14.8	15.0
La	74.0	36.5	31.8	24.6	28.8	51.1
Ce	138.0	55.7	42.7	38.3	43.7	99.3
Pr	14.8	5.16	3.94	3.81	4.33	10.6
Nd	51.7	17.0	13.7	12.8	15.8	38.4
Sm	7.62	3.14	2.74	2.12	2.90	5.58
Eu	1.16	0.54	0.58	0.38	0.50	0.91
Gd	4.43	2.63	2.64	1.61	2.25	3.61
Tb	0.72	0.52	0.54	0.32	0.36	0.59
Dy	3.94	3.31	3.70	1.97	2.40	3.28
Y	24.1	20.1	23.5	12.6	15.2	17.5
Ho	0.83	0.70	0.82	0.44	0.55	0.64
Er	2.49	1.98	2.39	1.41	1.60	2.06
Tm	0.40	0.34	0.40	0.25	0.29	0.34
Yb	2.71	2.24	2.72	1.78	1.96	2.41
Lu	0.41	0.34	0.39	0.26	0.31	0.37
Y/Ho	29.1	28.8	28.8	28.5	27.8	27.2
Th/Cr	0.27	0.25	0.31	0.26	0.32	0.25
La/Sc	4.06	2.13	1.99	1.68	2.47	3.09
La/Th	4.15	2.32	1.62	1.69	1.94	3.40
Th/Co	0.89	0.57	1.15	0.71	2.30	0.45
Eu/Eu*	0.92	0.88	1.01	0.98	0.93	0.95
Sr/Cu	6.08	7.27	4.63	1.12	7.51	0.75
Rb/Sr	15.3	14.9	15.2	18.4	8.9	18.6

表2 铁岭组绿色页岩和硅质泥岩氧化还原敏感元素 ($\times 10^{-6}$) 及钼同位素 (‰) 组成Table 2 Redox sensitive element content ($\times 10^{-6}$) and molybdenum isotopic compositions (‰) of green shales and siliceous mudstone in the Tieling Formation 中元古代蓟县系

样品号	20J1014-12	20J1014-13	20J1014-14	20J1014-15	20J1014-16	20J1014-17
Mo	0.16	0.18	0.17	0.21	0.16	0.16
V	95.6	89.7	85.0	76.7	62.7	80.4
Cr	66.4	62.8	64.0	56.6	46.0	60.9
U	3.15	2.18	2.51	1.70	2.65	1.81
Th	17.8	15.7	19.6	14.6	14.8	15.0
Ni	13.6	13.9	12.0	15.7	8.98	16.3
Co	20.1	27.8	17.1	20.4	6.46	33.5
V/Cr	1.44	1.43	1.33	1.35	1.36	1.32
U/Th	0.18	0.14	0.13	0.12	0.18	0.12
Ni/Co	0.68	0.50	0.70	0.77	1.39	0.49
$\delta^{98/95}\text{Mo}$	-0.49	-0.56	-0.82	-1.00	-0.64	-0.63
2SE	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.04

图4 中元古代蓟县系铁岭绿色页岩 SiO_2 含量、 Fe_2O_3^T 含量和 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 随高度变化图Fig. 4 Variation of SiO_2 , Fe_2O_3^T and $\delta^{98/95}\text{Mo}$ with height of green shale from the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic

轻的钼同位素, 钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 变化从 $-1.00 \pm 0.07\text{‰}$ 至 $-0.49 \pm 0.06\text{‰}$, 平均值为 -0.70‰ (图4)。

4 讨论

4.1 铁岭组的物质来源

沉积物的化学成分主要有3个来源,即陆源碎屑、生物作用来源以及自生海水来源(Piper, 1994)。稀土元素Y和Ho的离子半径相近、物理化学性质相似(Zhang *et al.*, 1994)。但是,相比稀土元素Y,沉积物在水体中对稀土元素Ho的捕获能力更强(Bau, 1996; Zhang and Nozaki, 1996; Nozaki *et al.*, 1997)。因此,陆源碎屑来源和自生海水来源的沉积物中的Y/Ho比值差异明显:以陆源碎屑为主要来源

的沉积物具有均匀且较低的Y/Ho比值,一般介于26~28之间(Kamber and Webb, 2001);其中,上地壳和页岩的Y/Ho平均值介于25~30之间(McLennan, 2001);而以自生海水为主要来源的沉积物具有较高的Y/Ho比值,一般介于60~70之间(Kamber and Webb, 2001)。因此,可以用Y/Ho比值判别沉积物物质来源是陆源碎屑来源还是自生海水沉积。通过计算得出,铁岭组绿色页岩样品Y/Ho比值介于27.1~29.1之间(图6),Y/Ho比值平均值为28.3,介于陆源碎屑为和氧化海水之间,表明沉积物大部分为陆源碎屑沉积,受自生海水影响,与铁岭组绿色页岩样品的沉积环境一致。另外,铁岭组绿色页岩的 $\text{Eu}/\text{Eu}^* [= 2 \times \text{Eu}_{\text{PAAS}} / (\text{Sm}_{\text{PAAS}} + \text{Gd}_{\text{PAAS}})]$ 范围为0.88~1.01,平均值为0.95,与海水热液具有 Eu/Eu^* 正异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$)明显不同,表明绿色页岩沉积过程中受到热液影响较少,沉积物大部分为非热液来源。

此外,相关的判别图解也能示踪沉积物的物质来源。Le Maitre(1976)对各类火成岩的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值进行统计,发现来源于镁铁质火山岩(基性来源)的沉积物的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值小于14,来自长英质火山岩(酸性来源)的沉积物的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值介于18~26之间(Girty *et al.*, 1996)。铁岭组样品 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值在介于7~30.5之间(图7),平均值为26.1,反映铁岭组沉积物物源以长英质(酸性来源)为主。

与基性岩相比,酸性岩显著富集La和Th,贫Sc、Cr和Co(Cullers, 1994)。因此,La/Sc比值、Th/Cr比值等参数都可以用于判断物源(Cullers, 2000; Cullers and Podkovyrov, 2000)。根据前人的研究结果,酸性物质来源沉积物Th/Cr比值在0.067~4.0之间,基性物质来源的沉积物Th/Cr比值在0.002~0.045之间(Cullers, 2000)。铁岭组绿色页岩样品的Th/Cr比值在0.25~0.32之间(图6),平均值为0.28,指示酸性物质来源,与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值显示的结果一致。此外,Th/Co-La/Sc图解和Hf-La/Th图解(图7),也表明铁岭组绿色页岩主要来自长英质物源。

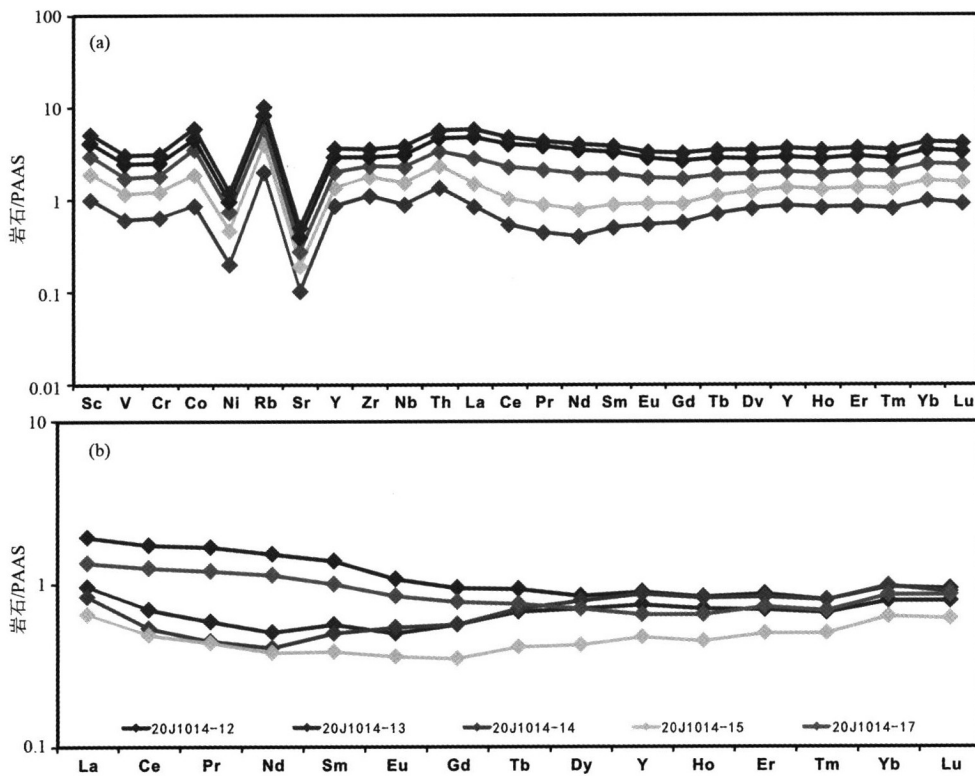


图5 中元古代蓟县系铁岭组 PAAS 标准化微量元素蛛网图 (a) 及 PAAS 标准化稀土元素配分模式图 (b) (标准化值据 Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 5 PAAS-normalized trace element spider diagrams (a) and PAAS-normalized REE patterns (b) of green shale from the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic (normalization values after Taylor and McLennan, 1985)

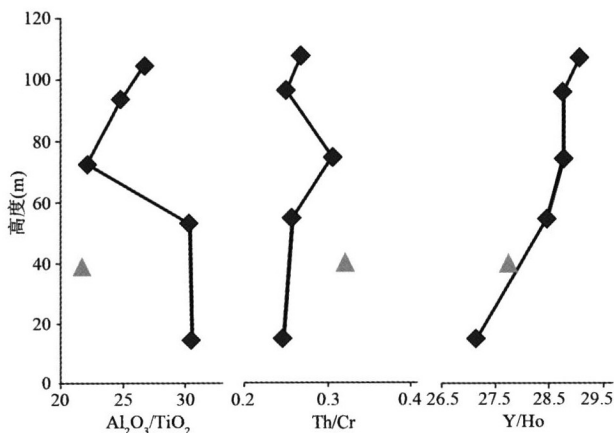


图6 中元古代蓟县系铁岭组 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 Th/Cr 和 Y/Ho 比值随高度变化图

Fig. 6 Variation of ratios about $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Th/Cr and Y/Ho with height of green shale from the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic

4.2 氧化还原环境

氧化还原敏感元素 (Redox Sensitive Elements, RSE) 是指其地球化学行为受海水的氧化还原条件所控制的元素,如

Mo、U、V、Cr、Ni、Co 等元素 (Zhang *et al.*, 2019, 2020; Chen *et al.*, 2020; Shi *et al.*, 2021)。在氧化状态下,水体中的氧化还原敏感元素通常被氧化为高价态的离子,并溶解于水体中。在还原状态下,水体中的氧化还原敏感元素会被还原成低价态并沉积下来,导致微量元素在还原状态的水体中发生不同程度的富集 (Tribouillard *et al.*, 2006),通过分析沉积物中不同微量元素的富集程度可以一定程度上还原沉积时期水体的氧化还原状态。因此,氧化还原敏感元素在沉积物中的含量高低、富集系数及比值变化可以帮助有效地重建古海洋沉积环境的氧化还原状态 (Lyons and Kashima, 2003; Ribouilleau *et al.*, 2003; Sageman *et al.*, 2003; Werne *et al.*, 2003; Algeo, 2004; Algeo and Maynard, 2004; Rimmer, 2004; Rimmer *et al.*, 2004)。

例如,氧化还原元素 V 在氧化状态下,以 +5 价存在,易溶解于水体;在缺氧条件下,+5 价的 V 被还原成 +4 价,甚至 +3 价,形成钒酰基 VO^{2+} ,羧基集团 $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ 和不溶的氢氧化物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 并易于叶啉结合,或以氧化物、氢氧化物的形式沉淀 (Algeo and Maynard, 2004; Tribouillard *et al.*, 2006),在沉积物中产生显著的富集 (Morford and Emerson, 1999)。Cr 的地球化学性质与 V 类似,但 Cr 在还原环境下的沉淀效率更高。当 V/Cr 比值 > 4.25 时,此时海水呈还原状

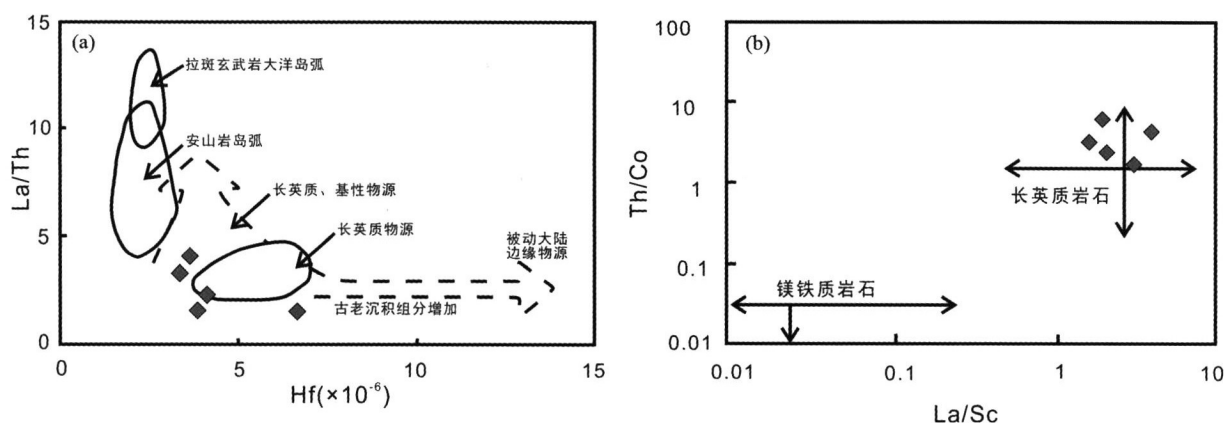


图7 中元古代蓟县系铁岭组 Hf-La/Th (a, 据 Floyd and Leveridge, 1987) 和 La/Sc-Th/Co (b, 据 López *et al.*, 2005) 判别图
Fig. 7 Hf vs. La/Th discriminant diagram (a, base map after Floyd and Leveridge, 1987) and La/Sc vs. Th/Co discriminant diagram (b, based map after López *et al.*, 2005) of green shale from the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic

态;当 V/Cr 比值为 2.00 ~ 4.25 则指示海水呈次氧化状态;当 V/Cr 比值 < 2.00 时,指示海水为氧化环境 (Jones and Manning, 1994)。铁岭组绿色页岩样品 V/Cr 比值在 1.32 ~ 1.44 之间,平均值为 1.37,小于 2.00,指示该阶段海水处于氧化状态(图 8)。

U 的地球化学性质在水体中主要受控于氧化还原状态,受其它因素比如生物过程等的影响不大。因此,U 是非常有效的指示水体氧化还原状态的指标 (Andersen *et al.*, 2010, 2016)。U 在氧化状态中,以 +6 价的铀酰基与碳酸根离子络合形成 $UO_2(CO_3)_4^{4-}$, 在水体中,溶解度高;在还原状态下, +6 价的 U 在 $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ 转换界面被还原成 +4 价的 U, 以沥青油矿或表面活性很大的羟基络合物的形式沉淀,富集在沉积物中 (Algeo and Maynard, 2004; Tribouillard *et al.*, 2006)。Th 对氧化还原状态不敏感,因此,可以用 U/Th 比值来判定海水氧化还原状态。当 U/Th 比值 > 1.25 时,说明水体中更富集氧化还原敏感元素 U, 指示海水为还原状态;当 U/Th 比值 < 0.75 时,指示海水为氧化状态;当 U/Th 比值为 1.25 ~ 0.75, 则指示海水为次氧化状态。铁岭组绿色页岩样品的 U/Th 比值为 0.12 ~ 0.18, 平均值为 0.14, 远小于界限值 0.75, 同样指示该阶段海水处于氧化状态(图 8)。

Ni/Co 比值经常被用作判定海水氧化还原状态的指标。Co、Ni 的性质与 V、Cr 相似,在氧化环境中,Co 和 Ni 都易溶解于海水中,但两者之间又表现出一定的差异性。当 Ni/Co 比值 > 7 时,指示海水呈还原状态,当 Ni/Co 比值在 5 ~ 7 之间时,指示海水呈次氧化状态,当 Ni/Co 比值 < 5 时,指示海水呈氧化状态 (Jones and Manning, 1994)。本研究中心,铁岭组绿色页岩样品的 Ni/Co 比值在 0.48 ~ 1.40 之间,平均值为 0.75, 指示该阶段海水为氧化状态(图 8)。

钼是一种氧化还原敏感元素,它的化合价容易受水体的氧化还原状态影响,从而使 Mo 同位素产生明显分馏。因此,Mo 同位素组成可以成为记录海水氧化还原状态信息的指标

(Scott *et al.*, 2008; Reinhard *et al.*, 2013)。氧化环境下 (> 2.0 mL/L O_2) 的水体,Mo 易被铁-锰氧化物或氢氧化物 (如海洋中的铁锰结核/结壳) 吸附,以共沉淀的形式进入沉积物,使沉积物优先富集轻的 Mo 同位素,并导致海水中富集重的 Mo 同位素。此时,海水与吸附轻的 Mo 同位素的沉积物之间的 Mo 同位素分馏,即 $\delta^{98}Mo_{\text{海水-吸附}}$ 约为 3‰ (Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003)。缺氧环境下 ($O_2 < 10 \mu M$, $H_2S < 11 \mu M$, $\mu M = \mu mol/L$) 的水体,沉积物中的 $\delta^{98}Mo$ 约为 1.6‰ (Poulson *et al.*, 2009)。在硫化环境下 ($H_2S > 11 \mu M$), 海洋中的 Mo 从 MoO_4^{2-} 转化为 MoS_4^{2-} 并进入沉积物。结果表明,在硫化环境下,沉积物与海水的 Mo 同位素组成是一致的,为 2.3‰ (Erickson and Helz, 2000; Kendall *et al.*, 2017)。

铁岭组绿色页岩样品 $\delta^{98}Mo$ 组成均为负值,且 $\delta^{98}Mo$ 最低达到 -1.00‰ (图 4)。一般认为中元古代海洋的 $\delta^{98}Mo$ 组成高于 0‰ (Neubert *et al.*, 2011)。因此,铁岭组绿色页岩样品的低 $\delta^{98}Mo$ 组成说明绿色页岩样品和当时的水体环境之间产生了显著的钼同位素分馏。铁岭组绿色页岩的铁锰含量较高,在次氧化-氧化状态的海水中会使得 Mo 轻同位素选择性被吸附于锰-铁氧化物/氢氧化物 (Fe-ox, Mn-ox), 与绿色页岩共沉淀,造成样品具有明显富集 Mo 轻同位素 (^{95}Mo) 的特征。因此,尽管在氧化环境下,沉积物中的 Mo 同位素组成特征并不能代表海水沉积时的 Mo 同位素组成特征。但是,铁岭组绿色页岩的 Mo 同位素组成特征与氧化还原敏感元素共同说明了,沉积物和沉积界面附近的海水发生了明显的 Mo 同位素分馏,可以在一定程度上指示该时期的海水氧化还原环境,即该时期的海水呈氧化状态。

另外,研究通过对碳酸盐岩 $\delta^{98}Mo$ 组成,真核藻类化石, $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{13}C_{\text{org}}$, L/(Ca + Mg) 等进行地球化学分析发现,早在蓟县系高于庄组沉积时期 (~ 1.56 Ga), 大气-海洋明显氧化 (Zhang *et al.*, 2018; Shang *et al.*, 2019; Fang *et al.*,

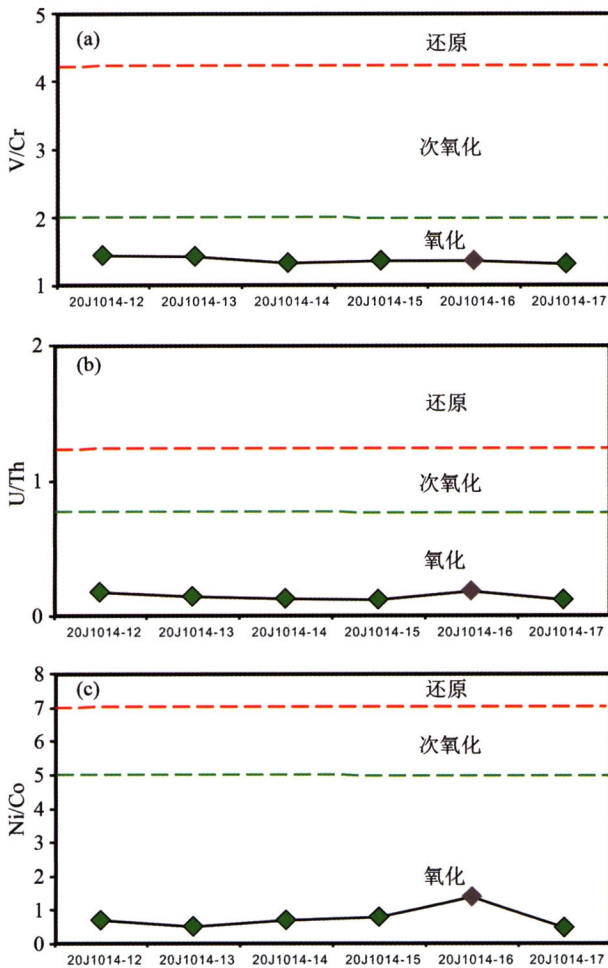


图8 中元古代蓟县系铁岭组样品氧化还原敏感元素比值图

(a) V/Cr 比值随样品变化图; (b) U/Th 比值随样品变化图; (c) Ni/Co 比值随样品变化图

Fig. 8 Redox sensitive element ratio diagrams of green shale from the Tieling Formation in the Jixian System of the Mesoproterozoic

(a) V/Cr ratio varies with samples; (b) U/Th ratio varies with samples; (c) Ni/Co ratio varies with samples

2020; Luo *et al.*, 2021)。另外,罗瑾等(2021)指出,在~1.56Ga的中元古代高于庄组时期发生过一次氧气脉冲事件,该事件导致水体分层,即在较浅水域,水体保持长期氧化,较深的水体仍然是缺氧铁化的。在高于庄组峰期沉积时期全球30%以上的海底区域是有氧的(Luo *et al.*, 2021)。基于以上研究,张水昌等(2022)将华北克拉通燕辽地区高于庄组作为的中元古代增氧事件(Mesoproterozoic Oxygenation Event, MOE)肇始,记录了中元古代第一次的大规模增氧事件。本次研究表明,这种或许开始于高于庄组时期的中元古代增氧事件,在铁岭组页岩沉积中也有记录。

4.3 铁岭组形成时的古气候变化规律

元素在沉积物中的迁移富集规律受控于元素自身的物理化学性质和外界气候、环境等影响因素。因此,沉积物中的元素含量差异及元素比值变化可以在一定程度上反映古气候环境特征。

Sr 和 Rb 均属于分散元素, Sr 主要分散在含钙矿物中, Rb 主要分散于地表岩石和沉积物的含钾矿物中。在风化作用发生时,沉积物中的 Sr 容易发生淋滤, Rb 相对稳定(Chen *et al.*, 2000)。在干燥气候下,不容易发生淋滤,导致 Sr 主要残留在母岩中。同时,干旱季节水量减少,水体中的 Sr 更倾向于进入沉积物,也会使沉积物中的 Sr 含量增加,导致 Rb/Sr 比值降低。因此,沉积物中相对较低的 Rb/Sr 比值反映沉积时的干旱气候。在湿润气候下,降水量较大、气候湿润,风化强烈。母岩中的 Sr 元素迁移至水体, Sr 大量存在于水体中并不会大量进入沉积物。因此,在湿润气候条件下,沉积物中 Sr 含量较低,导致沉积物中的 Rb/Sr 比值较高(叶荷等, 2010)。温暖潮湿气候沉积物呈现高 Rb/Sr 比值(>0.80, PAAS 参考值;后太古代澳大利亚平均页岩, Post-Archean Australian Average Shale, PAAS), Rb/Sr 比值低于0.80, 则代表寒冷干燥气候。铁岭组样品 Rb/Sr 比值在 8.9~18.6(图9), 平均值为 15.2, 高于参考值, 因此指示该时期处于温暖潮湿的环境。

古气候环境还可以通过沉积物的喜干元素 Sr 和喜湿元素 Cu 的比值即 Sr/Cu 比值来判定。Sr 含量高指示干旱的气

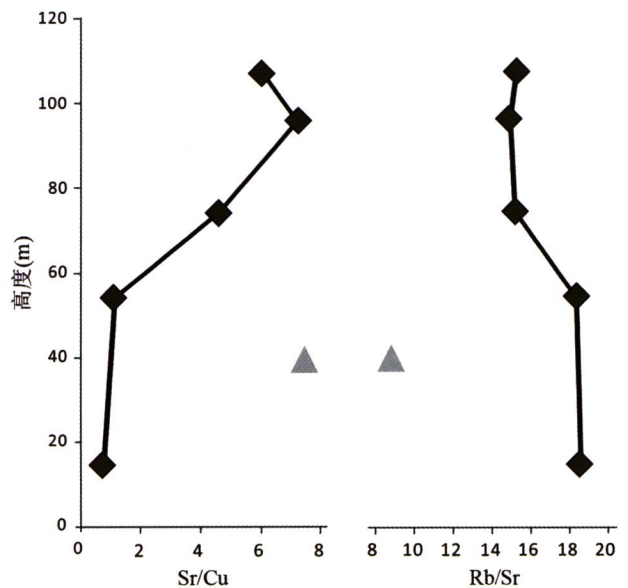


图9 中元古代蓟县系铁岭组 Sr/Cu 和 Rb/Sr 比值随高度变化图

Fig. 9 Variation of Sr/Cu and Rb/Sr ratios with height of green shale from the Tieling Formation in the Jixian system of the Mesoproterozoic

候,含量低指示潮湿的气候。在干旱气候下, Sr/Cu 比值 >10;在湿润气候下, Sr/Cu 比值 <5; Sr/Cu 比值介于 5~10 之间是,指示半湿润气候(Lerman, 1978; 刘刚和周东升, 2007)。铁岭组绿色页岩样品的 Sr/Cu 比值在 0.7~7.5(图 9),平均值为 4.5,指示该时期处于湿润的气候环境。

古气候和氧气含量共同作用于地表,影响地表营养物质的输送,可能对元古宙时期生命的演化产生重要影响。

4.4 古环境对生命演化的影响

在地质历史时期,各阶段氧气含量的变化一直是一个十分重要的问题。氧在地壳中是元素丰度最高的元素(Anders and Grevesse, 1989),但是大气中的氧气含量是经历过两次大氧化事件之后才逐渐达到现今大气的氧气水平。大气中氧气含量的增加导致深部海水中氧气含量的升高,早在元古宙晚期,深海的氧化-还原状态被认为从缺氧向氧化转变形成的。而到了新元古代,Canfield *et al.* (2008)提出了“硫化海洋”模型。基于上述结果, Li *et al.* (2010)提出在海洋深层的水体依旧是铁化的,中等深度的水体则是硫化的,并与表层的氧化水体共存的硫化楔模型。

生物进化过程中,必须有足够的氧气才能保持参与新陈代谢活动。因此,海水的氧化还原状态对生物的生存具有至关重要的作用。因此,氧的改变是深恶进化过程中最主要的制约因素。甾烷是真核生物的专属生物标志物,它的前体四环胆甾烷的生成离不开分子氧的作用。而且,后生动物新陈代谢也需要氧,因此氧气是构成生命进化必需的物质基础(Brocks *et al.*, 2003; Catling and Claire, 2005)。通过统计结果发现,在古元古代的大氧化事件(GOE)与新元古代氧化事件(NOE)两次大氧化事件,分别对应了生物从原核生物演化至真核生物,单细胞生物演化至多细胞生物的两次演化进程(Payne *et al.*, 2009)。埃迪卡拉纪生物多细胞藻类化石和动物化石记录的猛增,不仅表明了生物在数量和种类的多样性发生了改变,而且说明生物从无氧代谢向有氧代谢的演化进程跨越了一大步。值得一提的是,早期后生动物,如海绵等呼吸耗氧生物,新陈代谢过程中所需的最小含氧量约为 0.5% PAL(Mills and Canfield, 2014)。Planavsky *et al.* (2014)根据 Cr 同位素数据结果推测中元古代的大气氧含量极低,甚至低于 0.1% PAL。该时期超低的大气氧含量可能是制约早期后生动物演化的关键因素(Planavsky *et al.*, 2014)。张水昌等(2016)对中元古代下马岭组(~1.4Ga)的沉积环境的进行了数值模拟,发现该时期的大气氧含量已经高达 4% PAL。该时期的氧气浓度已经足够呼吸耗氧生物(如海绵),但是该时期并未发现该类早期后生动物化石。所以,氧气水平是否为制约中元古代生物演化进程的决定因素可能需要重新评估(Zhang *et al.*, 2016)。

高于庄组中真核生物以及分米级多细胞真核生物“Gaoyuzhuang Fossils”(Zhu *et al.*, 2016)均发现于较高氧化状态的阶段。本研究证明,铁岭组页岩沉积时深部海水仍为

氧化状态,表明华北克拉通的表生环境在中元古代中期长时间处于氧化状态,而不同真核生物先后在中元古代中期同一增氧过程中出现,表明该时期氧化的大气圈、水圈能够加速真核生物演化并促进真核生物多细胞化。氧化环境是促进生命演化的重要因素,持续到铁岭组沉积时期的这一增氧事件可能对中元古代生命演化进程起到了重要作用,为真核生物向复杂化、多元化的方向提供了良好的基础。

5 结论

(1)华北燕辽地区铁岭组一段中上部绿色页岩的主、微量元素特征表明其源区主要为长英质陆源碎屑。绿色页岩中喜干元素 Sr 含量较低,低 Sr/Cu 比值和高 Rr/Sr 比值指示其沉积时的气候温暖湿润。

(2)铁岭组绿色页岩中的氧化还原敏感元素(RSE)如, V/Cr 比值、Th/U 比值、Ni/Co 比值等判别指标指示该阶段海水为氧化环境。此外,绿色页岩具有偏轻的 Mo 同位素组成($\delta^{98}\text{Mo}$ 平均值为 -0.70‰)及较高的 Fe-Mn 含量,被认为是由于铁锰(氢)氧化物的形成将大量轻的 Mo 同位素(^{95}Mo)吸附到沉积物中,暗示绿色页岩沉积界面之上的海水为氧化状态。

(3)铁岭组绿色页岩沉积指示中元古代~1.44Ga 期间可能存在一次显著的增氧事件。温暖湿润、氧气含量较高的古环境增强了陆地岩石的风化强度,陆源物质输送到海洋中的通量增加,为真核生物演化提供了物质基础。

致谢 衷心感谢两位匿名评审人对本论文提出的建设性修改意见。感谢中国地质大学(北京)苏文博教授以及中国地质科学院地质力学研究所张拴宏研究员的野外指导和有益探讨。感谢庞岚尹博士、刘书琪对图件绘制的帮助。感谢“难熔元素和同位素分析技术创建与革新及地学应用”项目首席许继锋研究员和项目办主任王长明教授对本专辑的策划和组织。

References

- Algeo TJ. 2004. Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology*, 32(12): 1057-1060
- Algeo TJ and Maynard JB. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3-4): 289-318
- Anders E and Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197-214
- Andersen MB, Stirling CH, Zimmermann B and Halliday AN. 2010. Precise determination of the open ocean $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ composition. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(12): Q12003
- Andersen MB, Vance D, Morford JL, Bura-Nakić E, Breitenbach SFM and Och L. 2016. Closing in on the marine $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ budget. *Chemical Geology*, 420: 11-22
- Arnold GL, Anbar AD, Barling J and Lyons TW. 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans.

- Science, 304(5667): 87–90
- Barling J, Arnold GL and Anbar AD. 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3–4): 447–457
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323–333
- Bekker A, Slack JF, Planavsky N, Krapež B, Hofmann A, Konhauser KO and Rouxel OJ. 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, 105(3): 467–508
- Bellefroid EJ, Hood AVS, Hoffman PF, Thomas MD, Reinhard CT and Planavsky NJ. 2018. Constraints on Paleoproterozoic atmospheric oxygen levels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(32): 8104–8109
- Brasier MD and Lindsay JF. 1998. A billion years of environmental stability and the emergence of eukaryotes: New data from northern Australia. *Geology*, 26(6): 555–558
- Brocks JJ, Buick R, Summons RE and Logan GA. 2003. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4321–4335
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Hebei Province. 1989. *Regional Geology of Tianjin, Beijing, Hebei Province*. Beijing: Geological Publishing House, 1–741 (in Chinese)
- Canfield DE, Poulton SW, Knoll AH, Narbonne GM, Ross G, Goldberg T and Strauss H. 2008. Ferruginous conditions dominated Later Neoproterozoic deep-water chemistry. *Science*, 321(5891): 949–952
- Canfield DV, Dubowski KM, Whinnery JM and Forster EM. 2018. Pilot-reported beta-blockers identified by forensic toxicology analysis of postmortem specimens. *Journal of Analytical Toxicology*, 42(1): 1–5
- Catling DC and Claire MW. 2005. How Earth's atmosphere evolved to anoxic state? A status report. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(1–2): 1–20
- Cawood PA and Hawkesworth CJ. 2014. Earth's middle age. *Geology*, 42(6): 503–506
- Chen J, Wang YJ, Chen Y, Liu LW, Ji JF and Lu HY. 2000. Rb and Sr geochemical characterization of the Chinese loess stratigraphy and its implications for palaeomonsoon climate. *Acta Geologica Sinica*, 74(2): 279–288
- Chen JB, Zhang PY, Gao ZJ and Sun SF. 1999. *Chinese Stratigraphic Code: Mesoproterozoic*. Beijing: Geological Publishing House, 1–89 (in Chinese)
- Chen LW, Huang BC, Yi ZY, Zhao J and Yan YG. 2013. Paleomagnetism of ca. 1.35Ga sills in northern North China Craton and implications for paleogeographic reconstruction of the Mesoproterozoic supercontinent. *Precambrian Research*, 228: 36–47
- Chen XY, Li MH, Sperling EA, Zhang TG, Zong KQ, Liu YS and Shen YN. 2020. Mesoproterozoic paleo-redox changes during 1500–1400Ma in the Yanshan Basin, North China. *Precambrian Research*, 347: 105835
- Cole DB, Reinhard CT, Wang XL, Gueguen B, Halverson GP, Gibson T, Hodgskiss MSW, McKenzie NR, Lyons TW and Planavsky NJ. 2016. A shale-hosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Geology*, 44(7): 555–558
- Collier RW. 1985. Molybdenum in the northeast Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 30(6): 1351–1354
- Cullers RL. 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 4955–4972
- Cullers RL. 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51(3): 181–203
- Cullers RL and Podkovyrov VN. 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: Implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, 104(1–2): 77–93
- Du RL and Li PJ. 1980. The Sinian sub-boundary in the western part of Yanshan. In: *Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences (ed.). Precambrian Geological Research: Sinian Subboundary in China*. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 341–357 (in Chinese)
- Erickson BE and Helz GR. 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7): 1149–1158
- Fang H, Tang DJ, Shi XY, Lechte M, Shang MH, Zhou XQ and Yu WC. 2020. Manganese-rich deposits in the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation (ca. 1.58Ga), North China Platform: Genesis and paleoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 559: 109966
- Floyd PA and Leveridge BE. 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, South Cornwall: Framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144(4): 531–542
- Gao ZX, Xiong YX and Gao P. 1934. Sinian strata in northern China. *Journal of the Geological Society of China*, 13(2): 243–288 (in Chinese)
- Girty GH, Ridge DL, Knaack C, Johnson D and Al-Riyami RK. 1996. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. *Journal of Sedimentary Research*, 66(1): 107–118
- Guo WL, Su WB, Zhang J, Li HM, Zhou HY, Li HK, Ettensohn FR and Huff WD. 2019. Zircon U-Pb dating and Hf isotopes of K-bentonites from the Tieling Formation in a new exposure of the Jixian Section, Tianjin, North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 35(8): 2433–2454 (in Chinese with English abstract)
- Holland HD. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3811–3826
- Huston DL and Logan GA. 2004. Barite, BIFs and bugs: Evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(1–2): 41–55
- Jones B and Manning DAC. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1–4): 111–129
- Kamber BS and Webb GE. 2001. The geochemistry of Late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2509–2525
- Kendall B, Dahl TW and Anbar AD. 2017. The stable isotope geochemistry of molybdenum. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 683–732
- Klein C and Beukes NJ. 1993. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada. *Economic Geology*, 88(3): 542–565
- Le Maitre RW. 1976. The chemical variability of some common igneous rocks. *Journal of Petrology*, 17(4): 589–598
- Lerman A. 1978. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. New York: Springer-Verlag
- Li C, Love GD, Lyons TW, Fike DA, Sessions AL and Chu XL. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. *Science*, 328(5974): 80–83
- Li J, Liang XR, Zhong LF, Wang XC, Ren ZY, Sun SL, Zhang ZF and Xu JF. 2014. Measurement of the isotopic composition of molybdenum in geological samples by MC-ICP-MS using a novel chromatographic extraction technique. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3): 345–354
- Liu AQ, Tang DJ, Shi XY, Zhou XQ, Zhou LM, Shang MH, Li Y and Fang H. 2020. Mesoproterozoic oxygenated deep seawater recorded

- by early diagenetic carbonate concretions from the Member IV of the Xiamaling Formation, North China. *Precambrian Research*, 341: 105667
- Liu G and Zhou DS. 2007. Application of microelements analysis in identifying sedimentary environment; Taking Qianjiang Formation in the Jiangnan Basin as an example. *Petroleum Geology & Experiment*, 29(3): 307 - 310, 314 (in Chinese with English abstract)
- López JMG, Bauluz B, Fernández-Nieto C and Oliete AY. 2005. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: The Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology*, 214(1-2): 1 - 19
- Lu SN, Zhao GC, Wang HC and Hao GJ. 2008. Precambrian metamorphic basement and sedimentary cover of the North China Craton: A review. *Precambrian Research*, 160(1-2): 77 - 93
- Lu SN, Hao GJ and Xiang ZQ. 2016. Precambrian major geological events. *Earth Science Frontiers*, 23(6): 140 - 155 (in Chinese with English abstract)
- Luo J, Long XP, Bowyer FT, Mills BJW, Li J, Xiong YJ, Zhu XK, Zhang K and Poulton SW. 2021. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the Early Mesoproterozoic ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 559: 116754
- Lyons A and Kashima Y. 2003. How are stereotypes maintained through communication? The influence of stereotype sharedness. *Journal of Personality and Social Psychology*, 85(6): 989 - 1005
- McLennan SM. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4): 2000GC000109
- Miller CA, Peucker-Ehrenbrink B, Walker BD and Marcantonio F. 2011. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22), 7146 - 7179
- Mills DB and Canfield DE. 2014. Oxygen and animal evolution; Did a rise of atmospheric oxygen "trigger" the origin of animals? *BioEssays*, 36(12): 1145 - 1155
- Mills DB, Ward LM, Jones C, Sweeten B, Forth M, Treusch AH and Canfield DE. 2014. Oxygen requirements of the earliest animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(11): 4168 - 4172
- Morford JL and Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12): 1735 - 1750
- Morris AW. 1975. Dissolved molybdenum and vanadium in the Northeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Research & Oceanographic Abstracts*, 22(1): 49 - 54
- Nakagawa Y, Takano S, Firdaus ML, Norisuye K, Hirata T, Vance D and Sohrin Y. 2012. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal*, 46(2), 131 - 141
- Neubert N, Heri AR, Voegelin AR, Nägler TF, Schlunegger F and Villa IM. 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. *Earth and planetary science letters*, 304(1-2), 180 - 190
- Nozaki Y, Zhang J and Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1-2): 329 - 340
- Och LM and Shields-Zhou GA. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*, 110(1-4): 26 - 57
- Payne JL, Boyer AG, Brown JH, Finnegan S, Kowalewski M, Krause RA, Lyons SK, McClain CR, McShea DW, Novack-Gottshall PM, Smith FA, Stempien JA and Wang SC. 2009. Two-phase increase in the maximum size of life over 3.5 billion years reflects biological innovation and environmental opportunity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(1): 24 - 27
- Piper DZ. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 114(1-2): 95 - 114
- Planavsky NJ, Reinhard CT, Wang XL, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird RH, Johnson T, Fischer WW and Lyons TW. 2014. Low Mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science*, 346(6209): 635 - 638
- Poulson RL, Siebert C, McManus J and Berelson WM. 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. *Geology*, 34(8): 617 - 620
- Poulson Brucker RL, McManus J, Severmann S and Berelson WM. 2009. Molybdenum behavior during early diagenesis; Insights from Mo isotopes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(6): 1 - 25
- Qu YG, Xie GW and Gong YM. 2004. Relationship between Earth-Sun-Moon 1000Ma ago: Evidence from the stromatolites. *Chinese Science Bulletin*, 49(21): 2288 - 2295
- Rahaman W, Goswami V, Singh SK and Rai VK. 2014. Molybdenum isotopes in two Indian estuaries: Mixing characteristics and input to oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 407 - 422
- Reinhard CT, Planavsky NJ, Robbins LJ, Partin CA, Gill BC, Lalonde SV, Bekker A, Konhauser KO and Lyons TW. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(14): 5357 - 5362
- Riboulleau A, Baudin F, Deconinck JF, Derenne S, Largeau C and Tribouillard N. 2003. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment; The Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 197(3-4): 171 - 197
- Rimmer JH, Riley B, Wang E, Rauworth A and Jurkowski J. 2004. Physical activity participation among persons with disabilities: Barriers and facilitators. *American Journal of Preventive Medicine*, 26(5): 419 - 425
- Rimmer SM. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3-4): 373 - 391
- Rogers JJW and Santosh M. 2002. Configuration of Columbia, a Mesoproterozoic supercontinent. *Gondwana Research*, 5(1): 5 - 22
- Rudnick RL and Gao S. 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*, 3: 1 - 64
- Sageman BB, Murphy AE, Wernicke JP, Ver Straeten CA, Hollander DJ and Lyons TW. 2003. A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195(1-4): 229 - 273
- Sarmiento JL and Gruber N. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics: Secondary Ocean Biogeochemical Dynamics*. New Jersey: Princeton University Press
- Scott C, Lyons TW, Bekker A, Shen Y, Poulton SW, Chu X and Anbar AD. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452(7186): 456 - 459
- Shang MH, Tang DJ, Shi XY, Zhou LM, Zhou XQ, Song HY and Jiang GQ. 2019. A pulse of oxygen increase in the Early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57 ~ 1.56Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115797
- Shi Q, Shi XY, Tang DJ, Fan CH, Wei BL and Li Y. 2021. Heterogeneous oxygenation coupled with low phosphorus bio-availability delayed eukaryotic diversification in Mesoproterozoic oceans: Evidence from the ca 1.46Ga Hongshuizhuang Formation of North China. *Precambrian Research*, 354: 106050
- Shields-Zhou G and Och L. 2011. The case for a Neoproterozoic oxygenation event: Geochemical evidence and biological consequences. *GSA Today*, 21(3): 4 - 11
- Siebert C, Nägler TF, von Blanckenburg F and Kramers JD. 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(1-2): 159 - 171
- Sperling EA, Frieder CA, Raman AV, Girguis PR, Levin LA and Knoll AH. 2013. Oxygen, ecology, and the Cambrian radiation of animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the*

- United States of America, 110(33): 13446–13451
- Stolper DA, Revsbech NP and Canfield DE. 2010. Aerobic growth at nanomolar oxygen concentrations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(44): 18755–18760
- Su WB, Li HK, Huff WD, Etensohn FR, Zhang SH, Zhou HY and Wan YS. 2010. SHRIMP U-Pb dating for a K-bentonite bed in the Tieling Formation, North China. *Chinese Science Bulletin*, 55(29): 3312–3323
- Taylor SR and McLennan SM. 1985. The continental crust: Its composition and evolution. *The Journal of Geology*, 94(4): 57–72
- Tang DJ, Ma JB, Shi XY, Lechte M and Zhou XQ. 2020. The formation of marine red beds and iron cycling on the Mesoproterozoic North China Platform. *American Mineralogist*, 105: 1412–1423
- Tribouillard N, Algeo TJ, Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2): 12–32
- Wang HZ. 1985. *Atlas of the Palaeogeography of China*. Beijing: China Cartographic Publishing House (in Chinese)
- Wei W, Frei R, Kläbe R, Tang DJ, Wei GY, Li D, Tian LL, Huang F and Ling HF. 2021. A transient swing to higher oxygen levels in the atmosphere and oceans at ~1.4 Ga. *Precambrian Research*, 354: 106058
- Werne JP, Lyons TW, Hollander DJ, Formolo MJ and Damsté JSS. 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: Sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology*, 195(1–4): 159–179
- Wille M, Kramers JD, Nägler TF, Beukes NJ, Schröder S, Meisel T, Lacassie JP and Voegelin AR. 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10): 2417–2435.
- Ye H, Zhang KX, Ji JL, Liang MY, Zhang JY, Xu YD and Chen FN. 2010. Major and trace element characters of the sediments and paleoclimatic evolution during about 23.1–5.0 Ma in Xunhua Basin, Qinghai. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 35(5): 811–820
- Zhai MG and Liu WJ. 2003. Palaeoproterozoic tectonic history of the North China Craton: A review. *Precambrian Research*, 122(1–4): 183–199
- Zhai MG. 2004. Decomposition and tectonic significance of the 2.1–1.7 Ga geological event group in the North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 20(6): 1343–1354 (in Chinese with English abstract)
- Zhai MG and Peng P. 2007. Paleoproterozoic events in the North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2665–2682 (in Chinese with English abstract)
- Zhai MG, Hu B, Peng P and Zhao TP. 2014. Meso-Neoproterozoic magmatic events and multi-stage rifting in the NCC. *Earth Science Frontiers*, 21(1): 100–119 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J, Amakawa H and Nozaki Y. 1994. The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 21(24): 2677–2680
- Zhang J and Nozaki Y. 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4631–4644
- Zhang K, Zhu XK, Wood RA, Shi Y, Gao ZF and Poulton SW. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes. *Nature Geoscience*, 11(5): 345–350
- Zhang L, Ren ZY, Ma JL and Xia XP. 2017a. Correction of mass fractionation for isotope dilution analysis by MC-ICP-MS. *Geochemical Journal*, 51(2): 157–165
- Zhang SC, Wang XM, Wang HJ, Bjerrum CJ, Hammarlund EU, Costa MM, Connelly JN, Zhang BM, Su J and Canfield DE. 2016. Sufficient oxygen for animal respiration 1,400 million years ago. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(7): 1731–1736
- Zhang SC, Wang XM, Wang HJ, Hammarlund EU, Su J, Wang Y and Canfield DE. 2017b. The oxic degradation of sedimentary organic matter 1400 Ma constrains atmospheric oxygen levels. *Biogeosciences*, 14(8): 2133–2149
- Zhang SC, Su J, Ma SH, Wang HJ, Wang XM, He K, Wang HT and Canfield DE. 2021. Eukaryotic red and green algae populated the tropical ocean 1400 million years ago. *Precambrian Research*, 357: 106166
- Zhang SC, Wang HJ, Wang XM and Ye YT. 2021. The Mesoproterozoic oxygenation events. *Science China (Earth Sciences)*, 64(12): 2043–2068
- Zhang SH, Li ZX and Wu HC. 2006. New Precambrian palaeomagnetic constraints on the position of the North China Block in Rodinia. *Precambrian Research*, 144(3–4): 213–238
- Zhang T, Sun SL, Sun QS, Zong WM, Shi L and Li YF. 2019. Geochemical characteristics of the Lower Jurassic black shales in the Jinyang Basin, Northeast China: Implications for organic matter accumulation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 360: 012051
- Zhang T, Sun SL, Li YF, Zong WM and Sun QS. 2020. Primary productivity and basin redox conditions within the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from Chaoyang area, Liaoxi sag. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 600: 012052
- Zhang WZ and Li P. 1980. Palaeomagnetism of the Sinian suberathem in the Jixian, China. In: *Collection of Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources*, Chinese Academy of Geological Sciences (1). Beijing: Geological Publishing House, 115–126, 166 (in Chinese)
- Zhao GC, Cawood PA, Wilde SA, Sun M and Lu LZ. 2000. Metamorphism of basement rocks in the Central Zone of the North China Craton: Implications for Paleoproterozoic tectonic evolution. *Precambrian Research*, 103(1–2): 55–88
- Zhao GC, Cawood PA, Wilde SA and Sun M. 2002. Review of global 2.1–1.8 Ga orogens: Implications for a pre-Rodinia supercontinent. *Earth-Science Reviews*, 59(1–4): 125–162
- Zhao GC, Sun M, Wilde SA and Li SZ. 2004. A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: Assembly, growth and breakup. *Earth-Science Reviews*, 67(1–2): 91–123
- Zhao PP, Li J, Zhang L, Wang ZB, Kong DX, Ma JL, Wei GJ and Xu JF. 2016. Molybdenum mass fractions and isotopic compositions of international geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 217–226
- Zhu JM, Zhu XK and Huang F. 2008. The systematics of molybdenum stable isotope and its application to earth science. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 353–360 (in Chinese with English abstract)
- Zhu SX, Zhu MY, Knoll AH, Yin ZJ, Zhao FC, Sun SF, Qu YG, Shi M and Liu H. 2016. Decimetre-scale multicellular eukaryotes from the 1.56-billion-year-old Gaoyuzhuang Formation in North China. *Nature Communications*, 7: 11500

附中文参考文献

- 陈晋镛, 张鹏远, 高振家, 孙淑芬. 1999. 中国地层典-中元古界. 北京: 地质出版社, 1–89
- 杜汝霖, 李培菊. 1980. 燕山西段震旦界. 见: 中国地质科学院天津地质矿产研究所编. 前寒武地质研究: 中国震旦界. 天津: 天津科学技术出版社, 341–357
- 高振西, 熊永先, 高平. 1934. 中国北部震旦纪地层. 中国地质学会会志, 13(2): 243–288
- 郭文琳, 苏文博, 张健, 李惠民, 周红英, 李怀坤, Etensohn FR, Huff WD. 2019. 天津蓟县铁岭组新剖面钾质斑岩脱锆石 U-Pb 测年及 Hf 同位素研究. *岩石学报*, 35(8): 2433–2454
- 河北省地质矿产局. 1989. 河北省北京市天津市区域地质志. 北京: 地质出版社, 1–741

- 刘刚,周东升. 2007. 微量元素分析在判别沉积环境中的应用——以江汉盆地潜江组为例. 石油实验地质, 29(3): 307-310, 314
- 陆松年,郝国杰,相振群. 2016. 前寒武纪重大地质事件. 地学前缘, 23(6): 140-155
- 屈原皋,解古巍,龚一鸣. 2004. 10亿年前的地-日-月关系:来自叠层石的证据. 科学通报, 49(20): 2083-2089
- 苏文博,李怀坤, Huff WD, Ettensohn FR, 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(22): 2197-2206
- 王鸿祯. 1985. 中国古地理图集. 北京: 中国地图出版社
- 叶荷, 张克信, 季军良, 梁美艳, 张键钰, 徐亚东, 陈奋宁. 2010. 青海循化盆地 23.1~5.0Ma 沉积地层中常量、微量元素组成特征及其古气候演变. 地球科学(中国地质大学学报), 35(5): 811-820
- 翟明国. 2004. 华北克拉通 2.1~1.7Ga 地质事件群的分解和构造意义探讨. 岩石学报, 20(6): 1343-1354
- 翟明国, 彭澎. 2007. 华北克拉通古元古代构造事件. 岩石学报, 23(11): 2665-2682
- 翟明国, 胡波, 彭澎, 赵太平. 2014. 华北中-新元古代的岩浆作用与多期裂谷事件. 地学前缘, 21(1): 100-119
- 张水昌, 王华建, 王晓梅, 叶云涛. 2022. 中元古代增氧事件. 中国科学(地球科学), 52(1): 26-52
- 张文治, 李普. 1980. 中国蓟县震旦亚界的古地磁特征. 见: 中国地质科学院天津地质矿产研究所文集(1). 北京: 地质出版社, 115-126, 166
- 朱建明, 朱祥坤, 黄方. 2008. 钼的稳定同位素体系及其地质应用. 岩石矿物学杂志, 27(4): 353-360