

# 海平面变化在湖南西部桑植地区栖霞组 富有机碳沉积物形成中的作用

韦恒叶<sup>1,2</sup>, 汪建国<sup>3</sup>, 遇昊<sup>3,4</sup>, 黄宝华<sup>2</sup>

1. 东华理工大学核资源与环境重点实验室, 江西南昌 330013

2. 东华理工大学地球科学学院, 江西南昌 330013

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

4. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 湖南西部桑植地区中二叠统栖霞组地层旋回性明显, 有机质也呈周期性变化。研究其有机质聚集堆积控制因素将有助于理解海平面变化在富有机碳沉积物形成过程中的作用。选择其中一个旋回作为研究目的时段, 通过黄铁矿形态以及地球化学参数有机碳 TOC、硫同位素、DOP 以及微量元素的研究发现, 初级生产力参数 Ba、Ni、Cu 和 Zn 的变化与 TOC 含量的变化一致, 有机质聚集堆积主要受海洋表层初级生产力的控制, 底部水体氧化还原条件与初级生产力有关。有机质的堆积最终归因于高频相对海平面变化, 海平面快速上升带来丰富的营养物质, 提高海洋表层生物生产力, 海底有机质的分解消耗大量氧气, 氧需求量的增加形成底部水体贫氧—厌氧环境。

**关键词:** 初级生产力; 氧化还原条件; 栖霞组; 相对海平面变化。

中图分类号: P588.2

文章编号: 1000-2383(2013)02-0266-11

收稿日期: 2012-04-15

## Role of Sea Level Fluctuation on the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments in the Chihsian Formation in Sangzhi Area, Western Hunan Province

WEI Heng-ye<sup>1,2</sup>, WANG Jian-guo<sup>3</sup>, YU Hao<sup>3,4</sup>, HUANG Bao-hua<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China

2. Department of Earth Science, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China

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

**Abstract:** The Middle Permian Chihsian Formation in Sangzhi area in western Hunan Province shows remarkable cyclicity, where organic matter cycles also occurred. The study of origin of organic matter accumulation in the Chihsian Formation helps understand the role of sea level fluctuation on the formation of organic-carbon-rich sediments. Using a cycle as the study interval, based on the study of pyrite morphology and geochemical parameters, such as TOC,  $\delta^{34}\text{S}$ , DOP and trace elements, we find out that the variation of ocean surface water primary productivity parameters, such as Ba, Ni, Cu and Zn, are consistent with TOC contents, suggesting organic matter accumulation was controlled by primary productivity. The redox condition in bottom water is related to primary productivity. The ultimate origin for the organic matter accumulation should be the high-frequency sea level fluctuation. Rapid sea level rising brought rich nutrients, flourishing surface water biologic productivity. The decomposition of organic matter from dead body demanded more oxygen concentration, resulting in dysoxic-anoxic environment in bottom water.

**Key words:** primary productivity; redox condition; Chihsian Formation; relative sea level change.

富有机碳沉积物的形成机制一直没有得到最终的解决,其争论主要集中在初级生产力和氧化还原条件两大因素上。主要存在两种观点:一种观点认为高的海洋表层初级生产力是富有机质沉积的主要因素(Calvert, 1987; Pedersen and Calvert, 1990; Calvert and Pedersen, 1992; Calvert *et al.*, 1995; Bergamaschi *et al.*, 1997; Ganeshram *et al.*, 1999);另一种观点认为在缺氧条件下,即使生产力不高,也能形成富有机质的沉积,缺氧才是其主导因素(Thiede and Van Ande, 1977; Demainson and Moore, 1980; Paropkari *et al.*, 1992, 1993; Van der Weijden *et al.*, 1999)。初级生产力与氧化还原条件是两个矛盾体,初级生产力高的时候不会出现长期的水体分层缺氧;水体长期的分层缺氧抑制营养物质的循环,导致海洋表层营养贫乏,降低其生产力。近年来的研究更多从气候和海平面的变化来讨论有机质的富集,初级生产力水平和氧化还原条件受气候波动和海平面起伏的控制(Hetényi *et al.*, 2002; Piper and Calvert, 2009)。扬子区湖南省西部桑植地区二叠系栖霞组地层旋回性明显(韦恒叶和陈代钊,2011),有机质含量较高,是研究有机质富集机制及其与海平面变化关系的最佳选择。本文选择栖霞组地层中一个典型的高频旋回作为研究对象,通过黄铁矿形态以及地球化学参数如有机碳、硫同位素、DOP 以及微量元素的研究,分析初级生产力以及氧化还原条件在有机质富集堆积过程中的作用,探讨高频海平面变化与有机质聚集的关系。

## 1 地层与岩性特征

中二叠统栖霞组沉积时期发生全球大规模海侵,将中上扬子区改造为碳酸盐缓坡环境(颜佳新和方念乔,1994; 颜佳新,2004)。中上扬子区的东缘湖南省西部桑植地区在该时期发育内缓坡、中缓坡和外缓坡亚相(韦恒叶和陈代钊,2011)。研究剖面位于桑植县陈家河镇夹石河 305 省道边(图 1),坐标为北纬  $30^{\circ}11'40''$ 、东经  $109^{\circ}28'22.2''$ 。栖霞组地层连续,地层旋回性明显,高级旋回叠加在三级旋回之上(韦恒叶和陈代钊,2011),其总体面貌以及对应的岩性柱如图 2 所示,选择栖霞组中上部地层中一个典型的高频旋回作为研究时段,分析富有机碳沉积物形成的机理。

高频旋回以黑色纹层状钙质页岩(图 2 中 1 m 处附近)为开始,往上依次发育深灰色含透镜体泥质

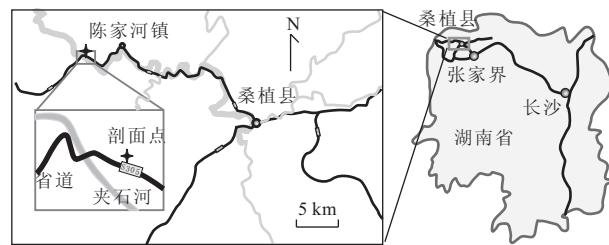


图 1 剖面地理位置

Fig. 1 Geographical location of the Sangzhi section

灰岩(也可称为眼球状泥质灰岩)、深灰色泥质灰岩以及灰色石灰岩,构成一个向上变浅的旋回。钙质页岩在显微镜下见到丰富的黑色有机质、厚壁腕足类完整化石(图 3a,3b)、介形虫和海百合碎屑,以及微纹层组构(图 3b)。腕足类个体大、壁厚的特征反映了较高营养水平的中等深水环境(Flügel, 2004),其营养来源极可能是海侵造成的洋流上涌带来水体底部营养元素。而介形虫以及海百合生物碎屑很可能从动荡的浅水环境中搬运而来。钙质页岩下部样品 ED14 与其上部样品 ED15 相比,ED14 的完整的厚壁腕足类含量远多于 ED15 样品中的量(图 2a,2b),说明 ED14 沉积时期的水体营养水平要高于 ED15 沉积时期,也即 ED14 位于海侵的早期,而 ED15 位于海侵相对较晚时期。钙质页岩之上的含透镜体泥质灰岩(图 2)中,透镜体为含少量海百合碎屑的泥晶石灰岩(图 3c),是风暴细粒组分的沉积。而透镜体之间的泥质灰岩中含有较高的有机质,构成暗色的基质(图 3d)。从宏观和微观上均未有纹层结构的出现,说明沉积水体相对钙质页岩要浅,水动力条件要强些。含透镜体的泥质灰岩之上为不含透镜体的泥质灰岩(图 2 中 2 m 处),宏观上纹层组构不明显,但显微镜下能见到明显的微纹层组构(图 3e),反映较为安静的水体环境。其生物小碎屑破碎严重,为动荡浅水区域破碎后搬运过来后缓慢沉积的产物。其生物碎片要比含透镜体泥质灰岩中的碎片要小,结合纹层状组构特征可以推断,不含透镜体泥质灰岩的沉积水体深度要比含透镜体泥质灰岩要深些。不含透镜体的泥质灰岩之上为薄至中层状灰色石灰岩(图 2),显微镜下见大量的海百合碎屑(图 3f),主要是以小碎片为主,偶尔含有大型的海百合茎,反映较为动荡的水体环境。海百合为浅海固着底栖动物,大型海百合茎的出现说明碎屑的搬运距离较短,沉积水体较浅,而薄至中层状以及含较多的暗色有机质(图 3f)则反映较为局限的环境。根据该沉积旋回的岩石沉积特征以及生物化石所反映的沉积水体相对

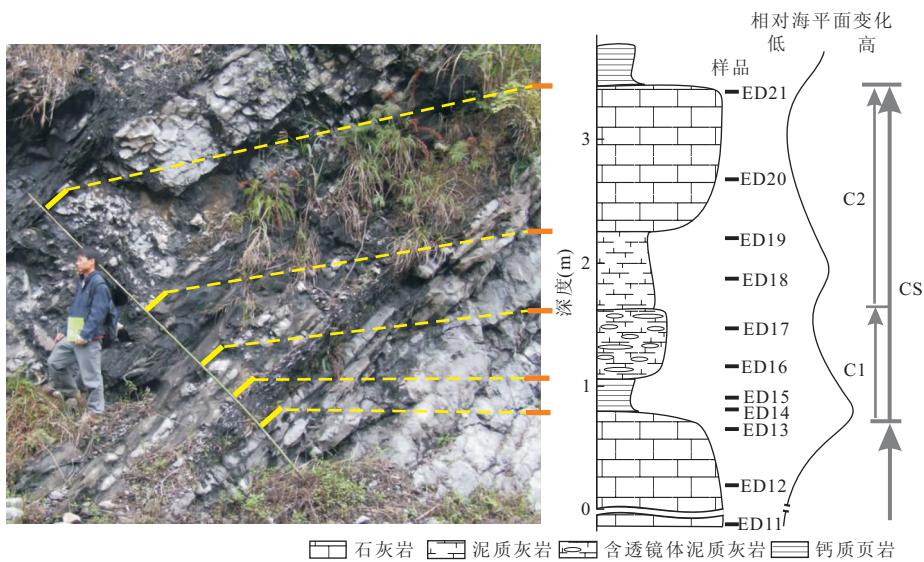


图2 桑植剖面研究层段的总体面貌、岩性柱以及相对海平面变化

Fig. 2 General view of the study interval, the litho-column and relative sea level change at the Sangzhi section

C1 和 C2 为海平面变化旋回, CS 为旋回组

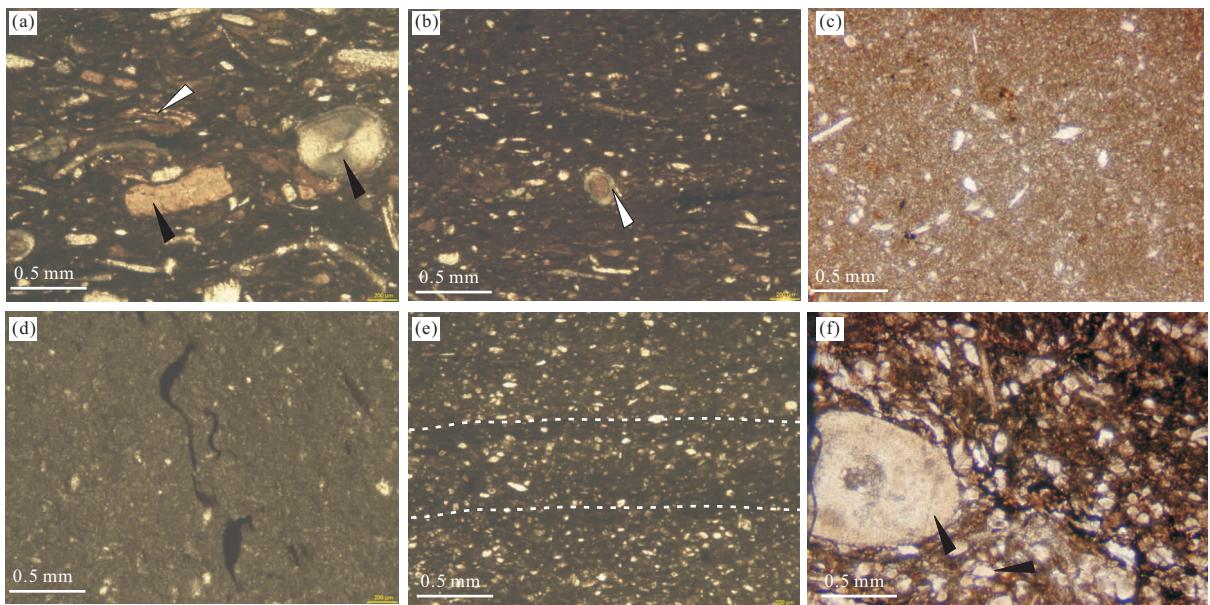


图3 样品岩石薄片

Fig. 3 Thin sections of the samples

单偏光; a. 钙质页岩, 见腕足刺、具疹孔腕足壳以及波纹叶片状腕足壳(箭头), ED14; b. 钙质页岩, 由有机质、细粒灰泥以及部分小型腕足(箭头)组成, 见细纹层组构, ED15; c. 灰岩透镜体, 由泥晶组成, ED16; d. 泥质灰岩, 富含有机质, ED17; e. 泥质灰岩, 镜下见到微纹层状组构, 而宏观上却没有纹层状结构, ED18; f. 海百合灰岩, 箭头指向海百合碎屑, ED21

水深,结合整个栖霞组层序地层分析(韦恒叶和陈代钊,2011),可以勾绘出该沉积旋回的相对海平面变化曲线(如图2). 相对海平面呈现出周期性波动特点,高频的海平面变化旋回(图2中C1和C2)中叠加有低频的海平面变化旋回(图2中CS),每一个海平面变化旋回均表现为快速的海平面上升,紧接着

缓慢的海平面下降.

## 2 实验方法

野外露头研究目的层段长约3.5 m,间隔10~70 cm采集未风化样品. 室内用酒精将岩石表面擦

表1 微量元素、DOP 及 TOC 数据  
Table 1 Trace element, DOP and TOC data

样品号	ED11	ED12	ED13	ED14	ED15	ED16	ED17	ED18	ED19	ED20	ED21
Li	1.69	2.01	3.89	17.36	21.54	1.84	3.13	14.12	10.51	4.49	2.53
Be	0.02	0.12	0.13	0.37	0.26	0.11	0.13	0.23	0.25	0.12	0.10
Sc	1.29	1.92	1.52	2.49	2.21	1.93	1.96	1.73	2.46	1.64	1.52
V	3.07	8.97	7.99	42.92	35.55	4.09	4.99	21.63	23.37	3.96	2.87
Cr	6.53	3.69	7.90	21.33	28.17	17.84	5.54	17.04	30.92	8.24	16.76
Co	0.85	0.82	0.77	1.58	0.99	0.89	0.81	0.88	0.88	0.69	0.75
Ni	4.44	2.87	2.88	13.01	10.36	2.87	3.82	5.72	6.32	3.80	2.76
Cu	0.52	0.35	0.50	5.01	4.18	1.28	0.71	2.02	3.59	0.66	0.12
Zn	7.52	8.27	7.97	31.48	23.08	8.57	8.74	14.11	21.08	9.73	8.42
Ga	0.07	0.17	0.23	1.80	1.02	0.15	0.21	0.78	0.54	0.24	0.07
Rb	0.18	0.69	0.71	6.60	3.70	0.94	0.92	2.35	2.59	0.56	0.32
Sr	1 309	1 256	907	369	223	977	974	451	654	968	1 128
Y	1.09	1.74	2.12	5.71	3.80	1.66	1.88	3.98	4.77	3.86	3.24
Zr	0.56	2.99	4.29	15.06	10.19	1.67	3.37	7.73	7.68	3.36	2.62
Nb	0.49	0.48	0.52	1.79	1.24	0.70	0.61	1.09	1.09	0.54	0.45
Mo	0.24	0.52	0.82	3.20	2.03	0.46	0.31	0.42	0.35	0.22	0.27
Cs	0.03	0.07	0.09	0.68	0.48	0.10	0.10	0.28	0.22	0.08	0.05
Ba	3.53	8.46	6.68	21.67	13.36	5.88	6.05	10.31	11.86	7.66	7.18
Hf	0.02	0.10	0.12	0.42	0.29	0.05	0.11	0.23	0.23	0.11	0.09
Ta	0.04	0.05	0.05	0.13	0.09	0.04	0.04	0.08	0.08	0.05	0.04
Tl	0.04	0.06	0.05	0.25	0.29	0.05	0.05	0.09	0.07	0.05	0.04
Pb	8.54	12.73	9.68	9.33	6.40	2.69	7.83	10.88	4.31	1.87	10.11
Bi	0.01	0.02	0.02	0.10	0.09	0.02	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02
Th	0.06	0.18	0.21	1.18	0.74	0.15	0.22	0.62	0.62	0.24	0.19
U	2.30	3.13	2.11	8.10	4.83	1.58	1.85	3.06	3.38	1.47	2.26
Ni/Co	5.22	3.52	3.73	8.22	10.42	3.21	4.71	6.52	7.22	5.53	3.69
V/Sc	2.38	4.66	5.26	17.26	16.11	2.11	2.54	12.52	9.49	2.41	1.89
Fe <sub>H</sub>	—	—	—	0.168	0.056	0.019	0.072	0.304	0.230	0.020	0.053
Fe <sub>p</sub>	—	—	—	0.078	0.026	0.009	0.033	0.142	0.107	0.009	0.025
DOP	—	—	—	0.621	0.393	0.510	0.803	0.862	0.816	0.431	0.749
TOC	0.11	0.08	0.25	0.71	0.66	0.09	0.1	0.41	0.52	0.18	0.18

注:微量元素单位为  $10^{-6}$ ; Fe<sub>H</sub> 是酸溶铁含量, 单位为%; Fe<sub>p</sub> 是黄铁矿铁含量, 单位为%; TOC 单位为%.

干净, 并将岩石切成小片, 取岩石中间部分, 以避免表面尘土污染, 用玛瑙研磨粉碎至 200 目以下, 将粉末样品根据不同实验要求分为若干份.

制作岩石薄片, 并将其刨光, 在其表面涂上石墨碳, 用于扫描电子显微镜(SEM)分析. 所用仪器为英国牛津公司(OXFORD)产的 HKLCHANNEL5 型能谱(EDS)连接日本电子公司(JEOL)的 JSM-5610LV 型 SEM, 电子束电压为 20 kV, 焦距为 20 mm. 扫描电子显微镜分析在中国地质科学院地质研究所国土资源部大陆动力学重点实验室完成.

总有机碳含量(TOC)测试在中国石油勘探开发研究院实验中心完成. 先称取 200 mg 粉末样品, 加入 10%(体积比)HCl 去除碳酸盐, 再用去离子水清洗 3 遍, 除掉 HCl. 不考虑清洗过程中有机质的损失. 之后在 50 ℃烘箱中烘干过夜. 利用 LECO CS-400 碳硫分析仪测定总有机碳含量. 分析精度小于

10%. 实验结果见表 1.

微量元素测试在中国科学院地质与地球物理研究所微量元素分析实验室完成. 准确称取 40 mg 样品于 Teflon 溶样罐中, 每 10 个样品做 1 个平行样, 最后加一个空白样. 在 Teflon 罐中加入 0.5 mL 的稀盐酸, 超声振荡 15 min, 在电热板上蒸干之后, 依次加入氢氟酸、高氯酸, 盖紧并套上热缩管和钢管, 在 150 ℃烘箱中保温高压溶样 6 d 后, 将其蒸干, 并用 1% 稀盐酸稀释至 50 mL, 待测. 使用 Finnigan MAT 公司 ELEMENT II 型高分辨率电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)分析稀释后的溶液. 空白样中所有微量元素小于 50 ng. 所有微量元素分析精度约为 5%. 元素分析结果列于表 1 中.

酸溶铁(Fe<sub>H</sub>)含量分析在中国科学院地质与地球物理研究所岩矿分析实验室完成. 称取 100 mg 粉末样品, 采用 1N 的冷盐酸在室温条件下浸取 24 h,

期间多次摇晃,最后静止分层,取上层清液2 mL,稀释至10 mL,利用原子吸收分光光度计Z-8000测量稀释溶液中铁的浓度,相对标准偏差为0.2%~2%。

硫同位素比值实验在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室完成。总的还原无机硫(主要以黄铁矿形式存在)的提取利用Canfield *et al.*(1986)创立的铬还原法。称取2~5 g粉末样品,用6 N的HCl除掉碳酸盐后,与100 mL 1 M的CrCl<sub>2</sub>溶液+10 mL酒精在烧瓶中反应约1 h。生成的硫化氢随即被载气(N<sub>2</sub>)通入到醋酸锌(ZnAc)溶液中,滴入2%的AgNO<sub>3</sub>,沉淀出Ag<sub>2</sub>S,再缓慢滴入6 N的NH<sub>4</sub>OH溶液,消掉AgCl沉淀,清洗并烘干称重。根据样品重量以及Ag<sub>2</sub>S的重量算出黄铁矿铁(Fe<sub>p</sub>)的含量。酸溶铁活性较高,可以与硫化氢发生反应形成黄铁矿,是潜在的黄铁矿铁。沉积物中黄铁矿矿化度DOP(Berner, 1970; Raiswell and Berner, 1985; Raiswell *et al.*, 1988)定义为:

$$DOP = \frac{Fe_p}{Fe_p + Fe_H}, \quad (1)$$

上述提取的Ag<sub>2</sub>S粉末与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、纯石英和铜丝按一定比例混合,置入石英玻璃管,在真空系统中1 050 °C温度下加热转换为SO<sub>2</sub>气体,液氮冷冻收集,将收集到的气体SO<sub>2</sub>用Finnigan公司的Delta-S质谱仪测定,采用相对CDT为+1.84‰的LTB-2黄铁矿为工作标准,本文所有δ<sup>34</sup>S值均换算成国际标准对比值(CDT)。硫同位素比值的实验测定误差在±0.2‰(σ)以内。实验结果见表1。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氧化还原条件

水体氧化还原条件可以反映有机质沉积埋藏环境,是影响有机质形成的两大主要因素之一。本次研究中,氧化还原状态的分析主要通过黄铁矿形态以及各种地球化学参数,如硫同位素、DOP值以及微量元素比值来进行。

**3.1.1 黄铁矿形态** 黄铁矿主要形成于缺氧的水体和(或)沉积物中,或者形成于氧化环境的还原微环境中(Jørgensen, 1977; Canfield, 1989)。黄铁矿的形态可以反映当时沉积水体氧化还原条件(Wignall and Newton, 1998; Wilkin and Arthur, 2001)。一般来说,草莓状黄铁矿形成于贫氧一缺氧环境中,其粒径越小,其沉积水体越缺氧。在本次研

究中,扫描电子显微镜下很少见到草莓状黄铁矿,且所见的草莓状黄铁矿均为大小8 μm左右的黄铁矿微晶松散堆积体(图4a)。大部分黄铁矿为不规则、团块状自形黄铁矿(图4b,4c,4d),其中,部分自形黄铁矿内部包裹有草莓状黄铁矿(图4b)。这种自形黄铁矿和大颗粒的草莓状黄铁矿一般形成于沉积物中,而不是形成于水体中,说明沉积水体为非硫化环境(Wei *et al.*, 2012),即黄铁矿形成于沉积物—水界面以下的硫酸盐还原带或还原的微环境中,此类黄铁矿成为成岩黄铁矿。

**3.1.2 硫同位素与DOP** 黄铁矿硫同位素组成可以反映黄铁矿形成的早期成岩环境,DOP常用于反演沉积水体的氧化还原条件。细菌硫酸盐还原(BSR)过程中,开放体系和封闭体系是相对于硫酸盐的供应来提出的(Strauss, 1997),开放体系中硫酸盐可以通过从外界源源不断的补充进来,黄铁矿硫同位素值较轻;封闭体系中,硫酸盐的供应受到限制,硫酸盐浓度则随着反应的进行逐渐减少至零,黄铁矿硫同位素值较重。Habicht and Canfield(1997)认为,硫同位素分馏大于22‰反映封闭体系。部分学者研究认为,硫同位素分馏大于25‰指示封闭体系(Schwarcz and Burnie, 1973; Chambers, 1982)。二叠纪海水硫酸盐δ<sup>34</sup>S值分布在+10.5‰~+13‰之间,栖霞期海水硫酸盐δ<sup>34</sup>S值约为+12‰(Holser and Kaplan, 1966; Claypool *et al.*, 1980)。本次研究中黄铁矿为成岩黄铁矿,细菌硫酸盐还原反应发生在沉积物中,且黄铁矿δ<sup>34</sup>S值分布

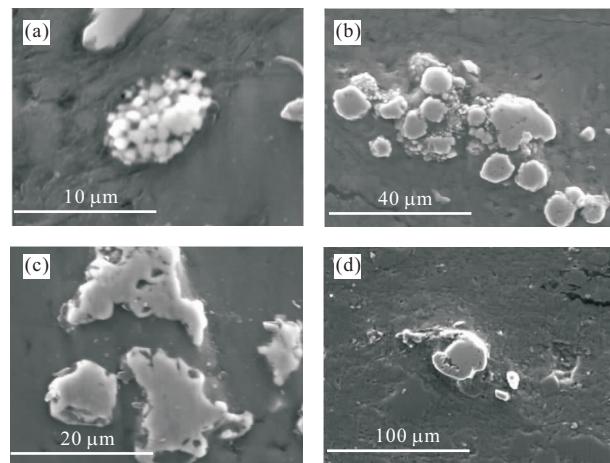


图4 栖霞组中部黄铁矿扫描电镜二次电子图像

Fig. 4 Secondary electron (SE) SEM images of pyrite from the middle Chihsian Formation

a. 松散的草莓状黄铁矿,ED15;b. 草莓状黄铁矿被自形黄铁矿包围,ED15;c. 团块状黄铁矿,ED15;d. 自形黄铁矿,ED16

在 $-17\%$ ~ $-26\%$ 之间(表1和图5).假设沉积物孔隙水中硫酸盐硫同位素与当时海水硫酸盐硫同位素一致(Hudson, 1982),那么硫同位素分馏则分布在 $29\%$ ~ $38\%$ 之间,大于开放体系中硫同位素分馏的下限值,说明了细菌硫酸盐还原反应过程中,沉积物孔隙水与上覆水体连通性好,硫酸盐供应较为充足.黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值在钙质页岩中较负,在泥质石灰岩中次之,而在灰色石灰岩中最重(图5).说明,沉积速率较慢的钙质页岩中孔隙流体与上覆水体联通性较好,而在沉积速率较快的泥质石灰岩和灰色石灰岩中,随着沉积过程,孔隙流体与上覆水体的连通性逐渐变差.

黄铁矿矿化度DOP值小于0.45为常氧环境,0.45~0.75之间为贫氧环境,大于0.75为厌氧/硫化环境(Raiswell *et al.*, 1988; Wignall, 1994; Raiswell *et al.*, 2001).桑植剖面样品DOP分析表明,除了钙质页岩样品ED15落在厌氧范围以及样品ED14位于贫氧区域以外,其他全部为常氧环境(图5).而样品ED15和ED14中见到大量的厚壁腕足类固着底栖动物(图3a,3b),厌氧环境的可能性小,贫氧环境较为合理.深灰色泥质石灰岩、含透镜体泥质石灰岩以及灰色石灰岩DOP值均表明为常氧环境,这与其宏观和微观所表现出来的局限、动荡的沉积特征较为吻合.此外,草莓状黄铁矿只出现在钙质页岩中,而在暗色泥质石灰岩以及灰色石灰岩中黄铁矿形态为非草莓的团块状和自形状(图4),这现象符合常氧环境中草莓状黄铁矿发育较少的规律.

### 3.1.3 微量元素

沉积物中的微量元素可以用来指示沉积水体的氧化还原条件(Rimmer, 2004; Rimmer *et al.*, 2004; Tribouillard *et al.*, 2006).Jones and Manning(1994)认为Ni/Co比值小于5为常氧环境,5~7为贫氧环境,大于7为厌氧环境.Kimura and Watanabe(2001)认为V/Sc比值小于9.1为常氧环境,而大于9.1则为非常氧环境.桑植剖面样品的Ni/Co比值及V/Sc比值表明,钙质页岩形成于厌氧的水体环境,其他的岩石类型则形成于常氧的水体环境.指示厌氧环境的地层(钙质页岩,ED14,ED15)中,在显微镜下却发现各种底栖动物化石(图3a),说明底部水体还会存在少量的氧气,应该属于贫氧环境.Mo和U含量的变化既反映水体的氧化还原条件(Disnar and Trichet, 1983),也反映有机质输入(Lyons *et al.*, 2003; Wilde and Lyons, 2004).在还原的水体环境中,变价微量元素

被还原为价位更低、体积更小的离子,吸附在细小颗粒(或有机质)表面或以与硫化物结合的形式沉淀下来.变价微量元素的含量受水体氧化还原条件决定.样品ED14和ED15同为钙质页岩层,沉积速率差别小,有机碳含量相近,黄铁矿含量中ED14样品为ED15样品的3倍,ED14的Mo和U的含量明显高于ED15的量(图5),说明沉积速率对变价微量元素含量的影响不大,变价元素主要通过结合为硫化物的形式沉淀下来.变价元素含量越高,细菌硫酸盐还原反应形成的硫化氢就越多,水体越为缺氧.从图5来看,Mo和U的含量只在钙质页岩存在一个高峰值,其他均为平直的曲线,说明钙质页岩沉积水体为还原环境,其他则为常氧环境.

综合以上各氧化还原条件参数分析,研究时段沉积水体大部分处于常氧环境中,偶尔出现短期的贫氧环境.贫氧环境只出现在钙质页岩层,对应着相对海平面变化的海侵高峰期,其他的灰岩层段(包括泥质灰岩)均为常氧环境,对应着海平面变化的逐渐下降时期(图5).包汉勇等(2009)利用V/(V+Ni)参数分析得出栖霞组深灰色泥质灰岩一般为缺氧环境(包括贫氧和厌氧),灰色石灰岩则为常氧环境.其结果相对本文的研究结果偏缺氧环境.Algeo and Maynard(2004)对晚石炭世的页岩研究也表明,V/(V+Ni)比值划分的氧化还原水平往往偏向还原.

### 3.2 初级生产力

微量元素生源Ba常用来估算海洋初级生产力的变化(Schmitz, 1987; Stroobants *et al.*, 1991; Dymond *et al.*, 1992; Francois *et al.*, 1995; Paytan and Kastner, 1996).大多数学者认为,在硅藻细胞膜或其他颗粒的还原微环境中,伴随着有机质的分解,硫酸钡晶体发生沉淀(Chow and Goldberg, 1960; Dehairs *et al.*, 1980; Bishop, 1988),沉积物中的元素Ba多数以硫酸钡形式存在(Dehairs *et al.*, 1991; Bishop, 1988),因此,生源钡能反映有机质的输入.微量元素中不变价元素Ni、Cu和Zn均可作为微营养元素,它们与有机质结合沉淀到海底沉积物中(Fernex *et al.*, 1992; Sun and Püttmann, 2000; Nameroff *et al.*, 2004; Piper and Perkins, 2004; Naimo *et al.*, 2005),因此能间接地反映海洋初级生产力状况.这些微营养元素的含量受有机质“雨”堆积速率的控制,其中有机质堆积速率并不等同于沉积速率.与有机质结合的微量元素在有机质沉入海底受到细菌分解时,这些微量元素会有一部分被释放出来,重新进入水体.快速的

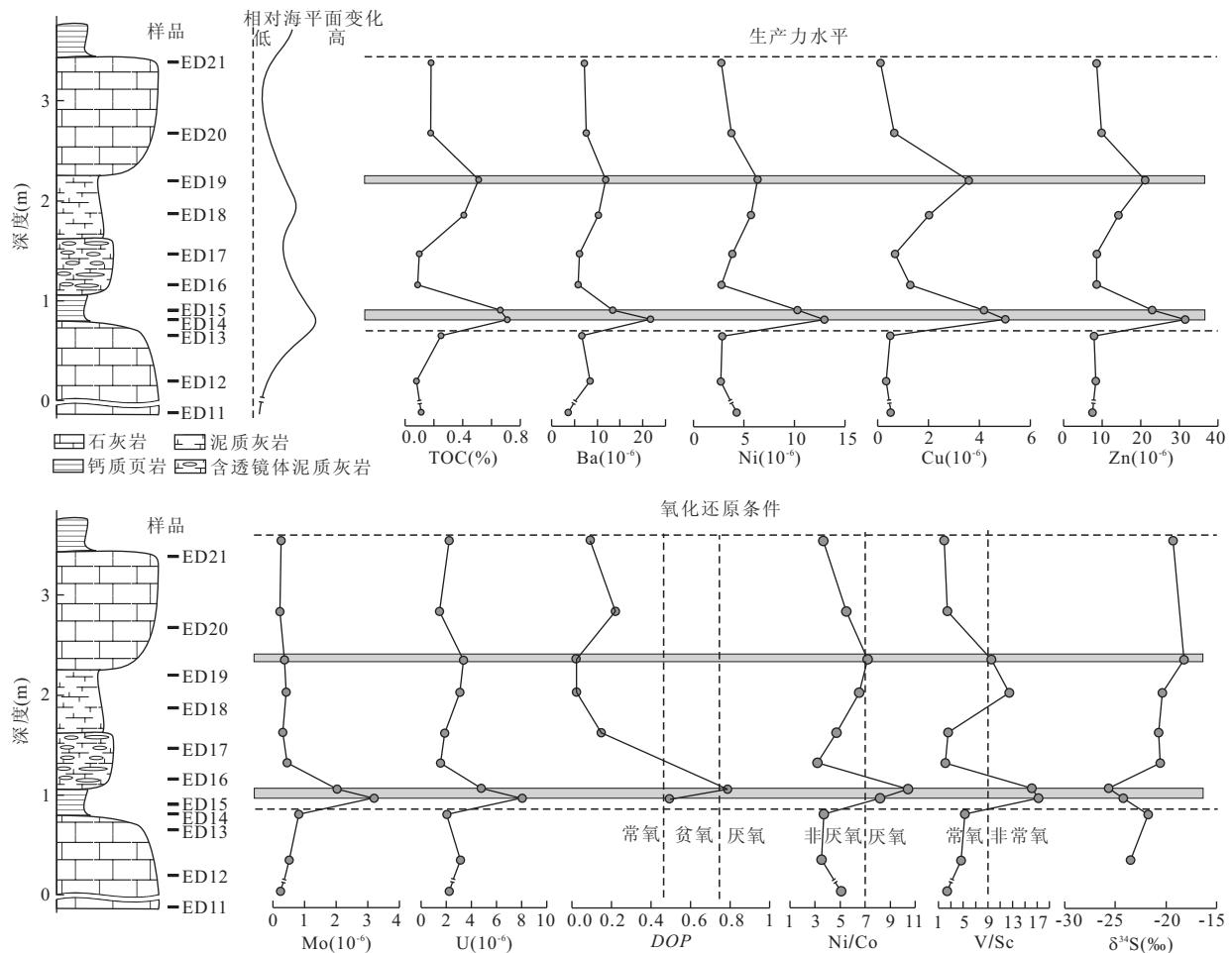


图 5 桑植剖面详细岩性柱以及研究层段 TOC、微量元素含量(Ba、Ni、Cu、Zn、Mo 和 U)、微量元素比值(Ni/Co、V/Sc)、DOP 和  $\delta^{34}\text{S}$  同位素组成变化特征

Fig. 5 Detailed log of the Sangzhi section and variations in TOC, trace elements concentrations (Ba, Ni, Cu, Zn, Mo, U), trace element ratios (Ni/Co, V/Sc), DOP, and  $\delta^{34}\text{S}$  isotopic composition through the study interval

沉积可以减少这部分微量元素的释放;而较慢的沉积速率虽然能减少有机质的稀释,有利于微量元素的堆积,但同样会增加由于细菌分解而导致的微量元素的流失。钙质页岩下部样品 ED14 和上部样品 ED15 同样为钙质页岩层,其沉积速率差别不大,但其 Ba、Ni、Cu 和 Zn 的含量却有明显的变化(图 5),说明沉积速率对这些元素含量的影响不大。由上文(地层与岩性特征部分)可知,样品 ED14 沉积时期营养水平要高于 ED15 沉积时期,也即这 2 个样品的 Ba、Ni、Cu 和 Zn 含量不同是由于营养水平的不同引起的海洋初级生产力不同造成的。总 Ba 含量包括陆源 Ba 的贡献和生源 Ba 的贡献,只有生源贡献的那部分 Ba 才能反映初级生产力。计算生源 Ba 常用的公式为(Dymond *et al.*, 1992; Schroeder *et al.*, 1997):

$$\text{Ba}_{\text{bio}} = \text{Ba}_{\text{tota}} - (\text{Al} \times \text{Ba} / \text{Al}_{\text{alusilicate}}) \quad (2)$$

$\text{Ba}/\text{Al}_{\text{alusilicate}}$  比值采用相应环境中地壳平均值(Turekian and Wedepohl, 1961)。在栖霞中期,整个中上扬子地区(包括桑植地区)为宽缓的碳酸盐岩缓坡环境(牟传龙等,1997;陈洪德等,1999),远离古陆,陆源的 Ba 贡献远小于生源 Ba 的贡献。而且,其相邻地区湖北省西部恩施市(距离本次研究剖面约 80 km)栖霞组下部碳酸盐生源 Ba 的计算中,总 Ba 含量与生源 Ba 含量几乎相同(Wei *et al.*, 2012),陆源贡献的 Ba 很少。桑植剖面比恩施剖面更靠近广海,且研究的层位更接近中二叠统最大海侵的位置(茅口组底部),其陆源 Ba 的贡献相对更低。因此,在本次研究中,可以用总 Ba 含量代表生源 Ba。由上文可知,硫酸盐还原反应体系为开放体系,硫酸盐的供应较为通畅,并没有因为硫酸盐的不足而消耗掉硫酸钡(Bishop, 1988),沉积物中的硫酸钡保存较好。因此,钡的含量可以反映海洋初级生产力的

水平。沉积物 Ba、Ni、Cu 和 Zn 含量在样品 ED14 处存在峰值,在 ED19 也存在小的峰值(图 5),分别对应着相对海平面变化的海侵高峰,表明相对海平面的变化与初级生产力水平的变化一致。

### 3.3 有机质聚集的控制因素

一般认为,底部水体的氧含量主要受到上层或水平方向氧气的供应以及有机质分解对氧的需求的影响,也即氧的供求平衡(Demaison and Moore, 1980)。由于研究层位沉积水体不深,最大深度约在风暴浪基面稍往下,且栖霞期扬子缓坡环境中热带风暴活动强烈,水体处于通风状态,出现水体分层缺氧的可能性较小。桑植地区沉积水体氧化还原条件参数的变化与初级生产力参数的变化一致,贫氧环境是由高的初级生产力水平导致大量的有机碳堆积、有机质分解消耗底部水体氧所引起的(颜佳新和刘新宇,2007;包汉勇等,2009)。值得注意的是,由 DOP、微量元素比值以及黄铁矿硫同位素指示的氧化还原水平中,贫氧程度高峰期位于钙质页岩上部 ED15 沉积时期,而初级生产力的高峰值位于钙质页岩下部 ED14 沉积时期。也即,水体贫氧环境的建立要稍滞后于生产力水平的变化。在非硫化水体环境中,硫酸盐还原带形成于沉积物—水界面(SWI, sediment-water interface)以下几厘米或几十厘米深处(Pedersen and Calvert, 1990)。样品 ED15 和 ED14 相隔 9 cm,在 ED14 沉积物(对应于初级生产力高峰)埋藏进入硫酸盐还原带时,正好是 ED15 沉积时期,ED14 沉积物的中有机质的细菌硫酸盐还原反应生成的硫化氢大量扩散到沉积物表面,消耗掉底部水体的氧,造成贫氧的高峰。所以钙质页岩中缺氧的高峰值稍落后于初级生产力的高峰值的现象可能是由于滞后效应的结果。

初级生产力参数的变化与总有机碳含量 TOC 的变化一致,高的生产力对应着高的 TOC 值,表明有机碳的埋藏受初级生产力的控制(颜佳新和刘新宇,2007;包汉勇等,2009)。初级生产力的变化主要反映营养物质的供应,而营养物质一般来源于陆源营养物质以及海洋上升洋流带来的营养物质。桑植地区栖霞组中部沉积时期远离海岸,缺乏陆源供应。颜佳新和刘新宇(2007)认为,华南地区栖霞期的营养盐不可能来自陆源地表径流,甚至当时来自 Pangea 古陆与全球盛行的巨季风有关的大气粉尘也影响不到该区。生产力的提高受控于洋流营养物质的供应。

栖霞至茅口下部可划分为 3 个三级沉积旋回

(颜佳新和方念乔,1994;韦恒叶和陈代钊,2011),对应 3 个三级海平面变化旋回(颜佳新和方念乔,1994)。本次研究层段位于栖霞组中上部,也即第 2 个三级海平面变化旋回中的海平面下降旋回阶段。在这三级海平面下降过程中,包含有若干次四级海平面的波动(如图 2 中 CS 旋回)以及五至六级海平面波动(图 2 中的 C1 和 C2)。初级生产力以及氧化还原条件的变化均与高频(四至六级)相对海平面的变化相吻合(图 5),海平面的上升对应着高的初级生产力以及还原的水体。短期高频相对海平面的上升时期,由海侵洋流上涌带来丰富的营养物质(颜佳新,2004),引发海洋浮游植物的大量繁殖,形成高的初级生产力,导致大量的有机质堆积埋藏。有机质的分解消耗水体中的氧,导致底部水体贫氧。高频海平面变化是有机质聚集的最终控制因素。

## 4 结论

通过湖南桑植地区栖霞组中部地层一个典型的高频旋回地层中黄铁矿形态、微量元素、硫同位素以及 DOP 值的变化,分析古海洋表层初级生产力以及底水氧化还原条件。研究发现,栖霞时期沉积水体的氧化还原条件受控于初级生产力水平。初级生产力是富有机碳沉积物形成的主要控制因素。初级生产力以及氧化还原条件参数的变化与高频海平面变化旋回一致,海平面的变化调控水体初级生产力的变化,有机质的聚集最终归因于高频海平面变化。

## References

- Algeo, T. J. , Maynard, J. B. , 2004. Trace-Element Behavoir and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type Cyclothem. *Chemical Geology*, 206 (3—4): 289—318. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.009
- Bao, H. Y. , Ma, Z. W. , Hu, C. Y. , et al. , 2009. Productivity of Limestone-Marl Rhythms of Permian Chihsia Formation in Wuhan. *Geological Science and Technology Information*, 28(2): 60—65 (in Chinese with English abstract).
- Bergamaschi, B. A. , Tsamakis, E. , Keil, R. G. , et al. , 1997. The Effect of Grain Size and Surface Area on Organic Matter, Lignin and Carbonhydrate Concentration, and Molecular Compositions in Peru Margin Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6): 1247—1260. doi:10.1016/S0016-7037(96)00394-8
- Berner, R. A. , 1970. Sedimentary Pyrite Formation. *Ameri-*

- can Journal of Science*, 268(1): 1—23. doi: 10. 2475/ajjs. 268. 1. 1
- Bishop, J. K. B., 1988. The Barite-Opal-Organic Carbon Association in Oceanic Particulate Matter. *Nature*, 332(24): 341—343. doi: 10. 1038/332341a0
- Calvert, S. E., 1987. Oceanographic Controls on the Accumulation of Organic Matter in Marine Sediments. In: Brooks, J., Fleet, A. J., eds., *Marine Petroleum Source Rocks*. Blackwell, Oxford, 137—151.
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1992. Organic Carbon Accumulation and Preservation in Marine Sediments: How Important Is Anoxia? In: Whelan, J. K., Farrington, J. W., eds., *Productivity, Accumulation and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments*. Columbia University Press, New York, 231—263.
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., Naidu, P. D., et al., 1995. On the Organic Carbon Maximum on the Continental Slope of the Eastern Arabian Sea. *Journal of Marine Research*, 53(2): 269—296. doi: 10. 1357/0022240953213232
- Canfield, D. E., 1989. Reactive Iron in Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 619—632. doi: 10. 1016/0016—7037(89)90005—7
- Canfield, D. E., Raiswell, R., Westrich, J. T., et al., 1986. The Use of Chromium Reduction in the Analysis of Reduced Inorganic Sulfur in Sediments and Shales. *Chemical Geology*, 54(1—2): 149—155. doi: 10. 1016/0009—2541(86)90078—1
- Chambers, L. A., 1982. Sulfur Isotope Study of a Modern Intertidal Environment, and the Interpretation of Ancient Sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(5): 721—728. doi: 10. 1016/0016—7037(82)90023—0
- Chen, H. D., Qin, J. X., Wang, C. S., et al., 1999. Sequence-Based Lithofacies and Paleogeographic Characteristics and Evolution of Permian in South China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(4): 510—521 (in Chinese with English abstract).
- Chow, T. J., Goldberg, E. D., 1960. On the Marine Geochemistry of Barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20(3—4): 192—198. doi: 10. 1016/0016—7037(60)90073—9
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., et al., 1980. The Age Curves of Sulfur and Oxygen Isotopes in Marine Sulfate and Their Mutual Interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199—260. doi: 10. 1016/0009—2541(80)90047—9
- Dehairs, F., Stroobants, N., Goeyens, L., 1991. Suspended Barite as a Tracer of Biological Activity in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 35(1—4): 399—410. doi: 10. 1016/S0304—4203(09)90032—9
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete Suspended Particles of Barite and the Barium Cycle in the Open Ocean. *Earth Planetary Science Letter*, 49(2): 528—550. doi: 10. 1016/0012—821X(80)90094—1
- Demaison, G. J., Moore, G. T., 1980. Anoxic Environments and Oil Source Bed Genesis. *Organic Geochemistry*, 2(1): 9—31. doi: 10. 1016/0146—6380(80)90017—0
- Disnar, J. R., Trichet, J., 1983. Pyrolyse de Complexes Organométalliques formés Entre un Matériau Organique Actuel d'origine Algaire et Divers Cations Métalliques Divalents ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , et  $\text{Co}^{2+}$ ). *Chemical Geology*, 40(3—4): 203—223. doi: 10. 1016/0009—2541(83)90030—X
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7(2): 163—181. doi: 10. 1029/92PA00181
- Fernex, F., Février, G., Benaïm, J., et al., 1992. Copper, Lead and Zinc Trapping in Mediterranean Deep-Sea Sediments: Probable Coprecipitation with Manganese and Iron. *Chemical Geology*, 98(3—4): 293—308. doi: 10. 1016/0009—2541(92)90190—G
- Flügel, E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. Springer, Berlin, 520.
- Francois, R., Honjo, S., Manganini, S. J., et al., 1995. Biogenic Barium Fluxes to the Deep Sea: Implications for Paleoproductivity Reconstructions. *Global Biochemical Cycles*, 9(2): 289—303. doi: 10. 1029/95GB00021
- Ganeshram, R. S., Calvert, S. E., Pedersen, T. F., et al., 1999. Factors Controlling the Burial of Organic Carbon in Laminated and Bioturbated Sediments off NW Mexico: Implication for Hydrocarbon Preservation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11/12): 1723—1734. doi: 10. 1016/S0016—7037(99)00073—3
- Habicht, K. S., Canfield, D. E., 1997. Sulfur Isotope Fractionation during Bacterial Sulfate Reduction in Organic-Rich Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24): 5351—5361. doi: 10. 1016/S0016—7037(97)00311—6
- Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Sajgó, C., et al., 2002. Variations in Organic Geochemistry and Lithology of a Carbonate Sequence Deposited in a Backplatform Basin (Triassic, Hungary). *Organic Geochemistry*, 33(12): 1571—1591. doi: 10. 1016/S0146—6380(02)00188—2
- Holser, W. T., Kaplan, I. R., 1966. Isotope Geochemistry of Sedimentary Sulfates. *Chemical Geology*, 1: 93—135. doi: 10. 1016/0009—2541(66)90011—8
- Hudson, J. D., 1982. Pyrite in Ammonite-Bearing Shales

- from the Jurassic of England and Germany. *Sedimentology*, 29(5): 639—667. doi: 10.1111/j.1365—3091. 1982. tb00072.x
- Jones, B. , Manning, D. A. C. , 1994. Comparison of Geochemical Indices Used for the Interpretation of Palaeoredox Conditions in Ancient Mudstones. *Chemical Geology*, 111(1—4): 111—129. doi: 10.1016/0009—2541(94)90085-X
- Jørgensen, B. B. , 1977. Bacterial Sulfate Reduction within Reduced Microniches of Oxidized Marine Sediments. *Marine Biology*, 41: 7—17. doi: 10.1007/BF00390576
- Kimura, H. , Watanabe, Y. , 2001. Ocean Anoxia at the Precambrian-Cambrian Boundary. *Geology*, 29(11): 995—998. doi: 10.1130/0091—7613(2001)
- Lyons, T. W. , Werne, J. P. , Hollander, D. J. , et al. , 2003. Contrasting Sulfur Geochemistry and Fe/Al and Mo/Al Ratios across the Last Oxic-to-Anoxic Transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195(1—4): 131—157. doi: 10.1016/S0009—2541(02)00392-3
- Mou, C. L. , Qiu, D. Z. , Wang, L. Q. , et al. , 1997. Permian Sedimentary Facies and Palaeogeography in the Hunan-Hubei-Jiangxi Region. *Journal of Palaeogeography*, 17(6): 1—21 (in Chinese with English abstract).
- Naimo, D. , Adamo, P. , Imperato, M. , et al. , 2005. Mineralogy and Geochemistry of a Marine Sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quat. Int.*, 140—141: 53—63. doi: 10.1016/j.quaint.2005.05.004
- Nameroff, T. J. , Calvert, S. E. , Murray, J. W. , 2004. Glacial-Interglacial Variability in the Eastern Tropical North Pacific Oxygen Minimum Zone Recorded by Redox-Sensitive Trace Metals. *Paleoceanography*, 19(1): 1—19. doi: 10.1029/2003PA000912
- Paropkari, A. L. , Prakash Babu, C. , Mascarenhas, A. , 1992. A Critical Evaluation of Depositional Parameters Controlling the Variability of Organic Carbon in the Arabian Sea Sediments. *Marine Geology*, 107(3): 213—226. doi: 10.1016/0025—3227(92)90168-H
- Paropkari, A. L. , Prakash Babu, C. , Mascarenhas, A. , 1993. New Evidence for Enhanced Preservation of Organic Carbon in Contact with the Oxygen Minimum Zone on the Western Continental Slope of India. *Marine Geology*, 111(1—2): 7—13. doi: 10.1016/0025—3227(93)90185-X
- Paytan, A. , Kastner, M. , 1996. Benthic Ba Fluxes in the Central Equatorial Pacific, Implications for the Oceanic Ba Cycle. *Earth Planetary Science Letters*, 142(3—4): 439—450. doi: 10.1016/0012—821X(96)00120-3
- Pedersen, T. F. , Calvert, S. E. , 1990. Anoxia vs. Productivity: What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary Rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(4): 454—466.
- Piper, D. Z. , Calvert, S. E. , 2009. A Marine Biogeochemical Perspective on Black Shale Deposition. *Earth-Science Reviews*, 95: 63—96. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.03001
- Piper, D. Z. , Perkins, R. B. , 2004. A Modern vs. Permian Black Shale—the Hydrography, Primary Productivity, and Water-Column Chemistry of Deposition. *Chemical Geology*, 206(3—4): 177—197. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.006
- Raiswell, R. , Newton, R. , Wignall, P. B. , 2001. An Indicator of Water-Column Anoxia: Resolution of Biofacies Variations in the Kimmeridge Clay (Upper Jurassic, U. K.). *Journal of Sedimentary Research*, 71(2): 286—294. doi: 10.1306/070300710286
- Raiswell, R. , Berner, R. A. , 1985. Pyrite Formation in Euxinic and Semi-Euxinic Sediments. *American Journal of Science*, 285: 710—724. doi: 10.2475/ajs.285.8.710
- Raiswell, R. , Buckley, F. , Berner, R. A. , et al. , 1988. Degree of Pyritization of Iron as a Paleoenvironmental Indicator of Bottom-Water Oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58: 812—819. doi: 10.1306/212F8E72—2B24—11D7—8648000102C1865D
- Rimmer, S. M. , 2004. Geochemical Paleoredox Indicators in Devonian-Mississippian Black Shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206: 373—391. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.029
- Rimmer, S. M. , Thompson, J. A. , Goodnight, S. A. , et al. , 2004. Multiple Controls on the Preservation of Organic Matter in Devonian-Mississippian Marine Black Shale: Geochemical and Petrographic Evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215: 125—154. doi: 10.1016/j.palaeo.2004.09.001
- Schmitz, B. , 1987. Barium, Equatorial High Productivity, and the Northward Wandering of the Indian Continent. *Paleoceanography*, 2(1): 63—77. doi: 10.1029/PA002i001p00063
- Schroeder, J. O. , Murray, R. W. , Leinen, M. , et al. , 1997. Barium in Equatorial Pacific Carbonate Sediments: Terrogenous, Oxide, and Biogenic Associations. *Paleoceanography*, 12(1): 125—146. doi: 10.1029/96PA02736
- Schwarcz, H. P. , Burnie, S. W. , 1973. Influence of Sedimentary Environments on Sulfur Isotope Ratios in Clastic Rocks: A Review. *Mineralium Deposita*, 8: 264—277. doi: 10.1007/BF00203208

- Strauss, H., 1997. The Isotopic Composition of Sedimentary Sulfur through Time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1—4): 97—118. doi: 10.1016/S0031-0182(97)00067-9
- Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., et al., 1991. Barite Formation in the Southern Ocean Water Column. *Marine Chemistry*, 35(1—4): 411—421. doi: 10.1016/S0304-4203(09)90033-0
- Sun, Y. Z., Püttmann, W., 2000. The Role of Organic Matter during Copper Enrichment in Kuferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Organic Geochemistry*, 31(11): 1143—1161. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00117-0
- Thiede, J., Van Andel, T. H., 1977. The Paleoenvironment of Anaerobic Sediments in the Late Mesozoic South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 33(3): 301—309. doi: 10.1016/0012-821X(77)90082-6
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1—2): 12—32. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012
- Turekian, K. K., Wedepohl, K. H., 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2): 175—192. doi: 10.1130/0016-7606(1961)72
- Van der Weijden, C. H., Reichart, G. J., Visser, H. J., 1999. Enhanced Preservation of Organic Matter in Sediments Deposited within the Oxygen Minimum Zone in the Northeastern Arabian Sea. *Deep-Sea Research I: Oceanographic*, 46(5): 807—830. doi: 10.1016/S0967-0637(98)00093-4
- Wei, H. Y., Chen, D. Z., 2011. Lithofacies Palaeogeography of the Chihsian Age of Permian in Western Hubei-Northwestern Hunan Provinces. *Journal of Palaeogeography*, 13(5): 551—562 (in Chinese with English abstract).
- Wei, H. Y., Chen, D. Z., Wang, J. G., et al., 2012. Organic Accumulation in the Lower Chihsia Formation (Middle Permian) of South China: Constraints from Pyrite Morphology and Multiple Geochemical Proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 353—355: 73—86. doi: 10.1016/j.palaeo.2012.07.005
- Wignall, P. B., 1994. Black Shales. Oxford University Press, Oxford, 127.
- Wignall, P. B., Newton, R., 1998. Pyrite Framboid Diameter as a Measure of Oxygen Deficiency in Ancient Mudrocks. *American Journal of Science*, 298: 537—552. doi: 10.2475/ajs.298.7.537
- Wilde, P., Lyons, T. W., Quinby-Hunt, M. S., 2004. Organic Carbon Proxies in Black Shales: Molybdenum. *Chemical Geology*, 206(3—4): 167—176. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.005
- Wilkin, R. T., Arthur, M. A., 2001. Variations in Pyrite Texture, Sulfur Isotope Composition, and Iron Systematics in the Black Sea: Evidence for Late Pleistocene to Holocene Excursions of the O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Redox Transition. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 65(9): 1399—1416. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00552-X
- Yan, J. X., 2004. Origin of Permian Chihsian Carbonates from South China and Its Geological Implications. *Acta Sedimentologica Sinica*, 22(4): 579—587 (in Chinese with English abstract).
- Yan, J. X., Fang, N. Q., 1994. Depositional Environments, Cycles and Sequences of Chihsia Formation in Hubei Province. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 19(5): 620—627 (in Chinese with English abstract).
- Yan, J. X., Liu, X. Y., 2007. Geobiological Interpretation of the Oxygen-Deficient Deposits of the Middle Permian Marine Source Rocks in South China: A Working Hypothesis. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6): 789—796 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 包汉勇, 马仲武, 胡超涌, 等, 2009. 武汉地区二叠系栖霞组灰岩—含泥灰岩韵律层生物产率. 地质科技情报, 28(2): 60—65.
- 陈洪德, 秦建雄, 王成善, 等, 1999. 中国南方二叠纪层序岩相古地理特征和演化. 沉积学报, 17(4): 510—521.
- 牟传龙, 丘东洲, 王立全, 等, 1997. 湘鄂赣二叠纪岩相古地理研究. 岩相古地理, 17(6): 1—21.
- 韦恒叶, 陈代钊, 2011. 鄂西—湘西北地区二叠纪栖霞期岩相古地理. 古地理学报, 13(5): 551—562.
- 颜佳新, 2004. 华南地区二叠纪栖霞组碳酸盐岩成因研究及其地质意义. 沉积学报, 22(4): 579—587.
- 颜佳新, 方念乔, 1994. 湖北省栖霞组沉积环境、沉积旋回及层序地层划分. 地球科学——中国地质大学学报, 19(5): 620—627.
- 颜佳新, 刘新宇, 2007. 从地球生物学角度讨论华南中二叠世海相烃源岩缺氧沉积环境成因模式. 地球科学——中国地质大学学报, 32(6): 789—796.