

doi:10.3799/dqkx.2016.138

秭归地区震旦系陡山沱组碳酸盐岩结核成因新认识及其地质意义

张明正^{1,2}, 彭松柏^{1,3*}, 张利¹, 方家松⁴, 张先进¹, 韩庆森¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国核工业集团公司二一六大队, 新疆乌鲁木齐 830011

3. 中国地质大学全球大地构造中心, 湖北武汉 430074

4. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 扬子克拉通秭归地区震旦系陡山沱组第四段黑色泥页岩中广泛发育具明显 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常的碳酸盐岩结核, 其是否与古甲烷天然气水合物渗漏有关值得深入研究. 对该碳酸盐岩结核开展的沉积结构构造、岩相学和地球化学研究表明, 碳酸盐岩结核具典型韵律环带结构, 普遍发育有亮晶球体结构、草莓状黄铁矿, 以及与渗漏系统有关的凝块组构, $\delta^{13}\text{C}$ 具明显负异常 (-5.65% ~ -6.76%), U、Mo 元素强烈富集 ($U_{\text{EF}}=8\sim 26$, $Mo_{\text{EF}}=99\sim 320$), Y/Ho 比值为 31.05~37.31, 稀土配分型式为平缓左倾, 主微量元素 K、Sc、V、Cr、Co、Ni、Rb、Sr、Ba、Th、U 和 Mo 等总体显示为缺氧-硫化环境, 与冷泉碳酸盐岩的形成环境和特征一致. 碳酸盐岩结核环带 SiO_2 、MgO、CaO、 CO_2 等地球化学元素含量呈阶段性连续增减变化, 显示碳酸盐岩结核形成经历了初始形成、成岩-交代、成岩后改造 3 个连续演化阶段. 据此, 提出碳酸盐岩结核是新元古代末噶斯奇厄斯冰期 (582~551 Ma) 结束温度回暖, 黑色泥页岩中低温封存固态天然气水合物发生分解释放和成岩-交代形成的冷泉碳酸盐岩结核, 也是古天然气水合物存在的重要地质记录和标志, 这一新认识为华南扬子克拉通在震旦系和下古生界沉积盖层中寻找页岩气(甲烷天然气)储集层位提供了重要地质依据.

关键词: 扬子克拉通; 秭归地区; 陡山沱组第四段; 古天然气水合物; 冷泉碳酸盐岩结核; 地球化学.

中图分类号: P581

文章编号: 1000-2383(2016)12-1977-18

收稿日期: 2016-05-24

New Recognition of Carbonate Nodules Genesis in Sinian Doushantuo Formation in Zigui Area and Its Geological Implication

Zhang Mingzheng^{1,2}, Peng Songbai^{1,3*}, Zhang Li¹, Fang Jiasong⁴, Zhang Xianjin¹, Han Qingsen¹

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Geologic Party No. 216, China National Nuclear Corporation, Urumqi 830011, China

3. Center for Global Tectonics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: The carbonate nodules with strongly negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies are widely developed in the black muddy shale in the fourth member of the Doushantuo Formation from the Sinian System in the Zigui area, Yangtze Craton. Whether they were related to leakage of gas hydrate deserves further studies. Studies of sedimentary structure, petrography and geochemistry of these carbonate nodules show that these nodules have typical oscillatory zoning, sparry sphere structure, framboidal pyrite and agglomerate fabrics, which are related to venting system. The carbonate nodules display obvious negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies (-5.65% to -6.76%), strong enrichment of U and Mo elements ($U_{\text{EF}}=8\sim 26$, $Mo_{\text{EF}}=99\sim 320$) and Y/Ho ratios between 31.05 and 37.31. Their REE distributions display gentle left-sloping patterns and their major and trace elements such as K,

基金项目: 中国地质大学(武汉)教学科研项目(No. 2014A08).

作者简介: 张明正(1987-), 男, 助理工程师, 硕士, 主要从事地质勘探找矿工作. E-mail: zzm11061@163.com

* **通讯作者:** 彭松柏, E-mail: psongbai@aliyun.com

引用格式: 张明正, 彭松柏, 张利, 等, 2016. 秭归地区震旦系陡山沱组碳酸盐岩结核成因新认识及其地质意义. 地球科学, 41(12): 1977-1994.

Sc, V, Cr, Co, Ni, Rb, Sr, Ba, Th, U and Mo indicate a hypoxia and sulfidic setting, which is consistent with characteristics and formation environment of cold seep carbonates. SiO_2 , MgO, CaO and CO_2 contents of oscillatory zoning within the nodules show continuously increase or decrease changes, respectively. They reflect three stages of continuous evolution processes including primary formation, subsequent diagenesis-metasomatism and final diagenetic reworking. Accordingly, it can be proposed that these carbonate nodules were ultimately developed as decomposition, diagenesis and metasomatism of the low temperature stored solid gas hydrate sediment in the black muddy shale when the temperature became higher after the Neoproterozoic Gaskiers glaciation (582–551 Ma). This study provides an important record that confirms existence of the ancient natural gas hydrate and offers an important geological evidence for exploring shale gas (methane gas) reservoirs in the Sinian System and Lower Paleozoic sedimentary covers in the Yangtze Craton of South China.

Key words: Yangtze Craton; Zigui area; fourth member of Doushantuo Formation; ancient natural gas hydrate; cold seep carbonate nodule; geochemistry.

新元古代晚期 Rodinia 超大陆裂解、全球性“雪球事件”冰期快速更替等重大地质事件对地球演化产生了重要影响(Hoffman, 1999; Zheng, 2003; Zhu *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2008). 新元古代晚期全球广泛发育的多期冰碛砾岩和盖帽白云岩就是这些地质事件的重要记录(Hoffman, 1999, 2007, 2011; Hurtgen *et al.*, 2006; Gammon *et al.*, 2012). 近年来的研究发现,一些地区新元古代盖帽白云岩与现代海底甲烷渗漏形成的冷泉碳酸盐岩具有相似的结构和构造特征(Kennedy *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2003, 2006; Wang *et al.*, 2008; 王家生等, 2012), 并且盖帽白云岩存在明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常或负偏移(Halverson *et al.*, 2005; Jiang *et al.*, 2006; Hoffman *et al.*, 2007; 陈寿铭等, 2009), 如我国三峡地区震旦系陡山沱组底部的“盖帽白云岩”(王家生等, 2005; Wang *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2006, 2011)、贵州松桃南华系大塘坡组白云岩(周琦等, 2007b)、西藏日喀则上白垩统碳酸盐岩结核(佟宏鹏和陈多福, 2012)、内蒙古东北部上二叠统林西组碳酸盐岩结核(欧莉华等, 2013), 以及现代南海冷泉碳酸盐岩结核(陈忠等, 2006; 周琦等, 2007a; 韩喜球等, 2013; 方旻等, 2016; 张道军等, 2015)等地区, 也都相继发现与现代甲烷渗漏有明显成因联系的沉积组构、特征矿物, 以及具显著 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常的冷泉碳酸盐岩。

扬子克拉通鄂西秭归地区新元古代震旦系陡山沱组第四段黑色泥页岩中广泛发育的碳酸盐岩结核也存在明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常, 该碳酸盐岩结核是否与古甲烷天然气水合物的渗漏有关值得进一步深入研究. 本文通过对秭归黄牛岩一带震旦系陡山沱组第四段黑色泥页岩中碳酸盐岩结核沉积结构构造、岩相学和地球化学的研究, 提出这些碳酸盐岩结核是新元古代噶斯奇厄斯冰期(Gaskiers)结束气候回

暖, 黑色泥页岩中封存于低温环境的古天然气水合物固流体发生分解释放和成岩—交代作用形成的冷泉碳酸盐岩结核的新认识.

1 地质背景

华南扬子克拉通新元古代晋宁期造山运动后形成统一的变质结晶基底, 之后, 随着新元古代晚期伸展裂解作用的开始, 鄂西黄陵穹隆及周缘地区进入相对稳定沉积构造演化阶段, 并形成一套巨厚的沉积盖层(图1). 黄陵穹隆南部秭归地区的新元古界

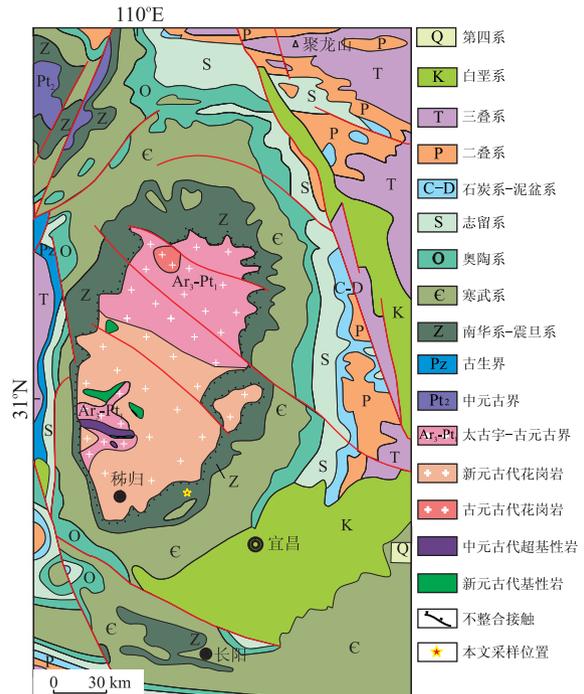


图 1 鄂西黄陵穹隆地区地质简图

Fig. 1 Geological sketch of the Huangling dome in western Hubei

据 Peng *et al.*, 2012

岩石地层层序			岩性特征	同位素年代	冰期年代	
古生界	寒武系	岩家河组 天柱山段	ϵ_{1y} Z_2dn^1	炭质泥岩、粉晶灰岩夹含磷层或磷质结核, 厚度20~54 m	542 Ma (GSSP)	
新元古界	震旦系	灯影组	白马沱段(Z_2dn^b)	灰白色厚-中层状白云岩, 局部硅质条带、结核发育, 厚度75~469 m	551 Ma ^{①②}	Gaskiers(584~582 Ma) ^⑤
			石板滩段(Z_2dn^a)	灰黑色薄层含硅质泥晶灰岩, 极薄层泥晶白云岩条带发育, 厚度50~207 m		
			蛤蟆井段(Z_2dn^b)	浅灰色中层夹厚层白云岩, 厚度3~260 m		
		陡山沱组	四段(Z_1d^4)	黑色薄层硅质泥岩、炭质泥岩夹透镜状、锅底状白云质灰岩, 厚度2~33 m	614 Ma ^③	
			三段(Z_1d^3)	下部灰白色厚层夹中层状白云岩; 上部为薄层状粉晶白云岩, 厚度48~51 m		
			二段(Z_1d^2)	深灰-黑色薄层泥质灰岩、白云岩与薄层炭质泥岩不等厚互层, 厚度71~148 m		
	一段(Z_1d^1)	深灰色厚层含硅质白云岩, 厚度3~8 m	635 Ma (GSSP)	Marinoan(651~635 Ma) ^{①⑥} Sturtian(718~660 Ma) ^{⑦⑧}		
	南华系	南沱组	(Nh_1n)	灰绿色夹紫红色块状杂砾岩、含砂砾泥岩, 夹薄层粉砂泥岩, 厚度63~130 m	740 Ma ^④	Kaigas(757~741 Ma) ^{⑨⑩}
			莲沱组	上段(Nh_1l^2)	紫红色及灰白色凝灰质砂岩和紫褐色及黄绿色砂岩、砂质页岩, 厚度20~90 m	
		下段(Nh_1l^1)		紫红及黄绿色粗-中粒长石石英砂岩及长石砂岩, 厚度40~170 m	780 Ma (GSSA)	
新元古代黄陵花岗岩杂岩			中粒角闪黑云英云闪长岩等			

图 2 秭归地区岩石地层层序、同位素年代及冰期时代综合对比

Fig. 2 Comprehensive comparison for the stratigraphic sequence, isotopic age and glacial epoch in Zigui area

数据来源: ①Condon *et al.* (2005); ②Zhang *et al.* (2005); ③刘鹏举等(2009); ④刘鸿允(1991); ⑤Bowring *et al.* (2003); ⑥Halverson *et al.* (2005); ⑦Macdonald *et al.* (2010); ⑧Fanning and Link(2004); ⑨Hoffman(1999); ⑩Frimmel *et al.* (1996)

分为南华系和震旦系, 南华系分为莲沱组和南沱组, 震旦系分为陡山沱组和灯影组(图 2). 南华系下部的莲沱组主要为陆相紫红色砂岩夹泥质砂岩沉积, 上部的南沱组主要为一套冰碛砾岩. 震旦纪开始该区被海水淹没, 沉积的陡山沱组、灯影组主要为一套海相碳酸盐岩为特征的沉积组合, 从西北向东南依次出现台地相、斜坡相和盆地相沉积, 形成了典型的稳定台地相浅海碳酸盐岩沉积(柳永清等, 2003), 并在南华系顶部与震旦系底部陡山沱组第一段、震旦系顶部陡山沱组第四段(相当于 Gaskiers 冰期)与灯影组底部之间的沉积岩性转换带, 表现出明显的 $\delta^{13}C$ 负异常或负偏移(陈孝红等, 2003; 张同钢等, 2003a, 2003b, 2004; 王家生等, 2005; Wang *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2011).

黄陵穹隆南部秭归黄牛岩、棺材岩一带的震旦系陡山沱组发育有第四段地层, 其中第四段顶部的黑色泥页岩、粉砂质泥页岩中分布有大量具韵律性环带、形态各异、大小不一的扁球状、扁椭球状及少量不规则连生扁椭球状碳酸盐岩结核, 其直径多在 20~80 cm, 最小为几个厘米, 最大可达 150 cm, 其最大长轴(X 轴)平行于层理, 最小短轴(Z 轴)垂直于层理, 具有定向排列特征(图 3a). 平行于最大压扁面(XY 面)多为圆形、椭圆形, 沿最大长轴和最小短轴切面(XZ 面)多为扁椭圆形, 部分较小扁球状

结核可见围岩层理与结核层理近于平行, 较大结核围岩层理则发生明显弯曲包绕结核, 并在形态、颜色上与结核有明显区别, 而且在较小结核中, 可见结核底部围岩与结核层理平行, 顶部围岩呈帐篷状拱起弯曲透镜状增厚的同生沉积压实构造特征.

2 沉积学特征

2.1 宏观沉积学特征

本研究选取了黄陵穹隆南部秭归黄牛岩一带陡山沱组第四段黑色泥页岩中两个具典型韵律性环带的完整碳酸盐岩结核进行详细研究, 取样分析位置见图 3b、3c. 结核样品均呈灰色扁椭球体, 块状构造, 沿最大 XZ 中间面将其切割成约 8 cm 厚的薄板, 薄板内部均见明显韵律性环带结构, 中心色深, 边缘色浅, 环带间距向外逐渐变小. 结核大体可分为内核带、过渡带(通常由多组圈层环带构成)、边缘带 3 部分. 其主要由白云石、方解石以及少量石英等矿物组成, 并见有少量黄铁矿. 碳酸盐岩结核在形态上与现代海洋中冷泉碳酸盐岩椭球状、球状、角砾状、烟筒状、胶结状、固结块状的特征相似, 且均主要由白云石、方解石、文石、石英、黄铁矿等矿物组成, 两者具有明显一致的宏观沉积学特征.

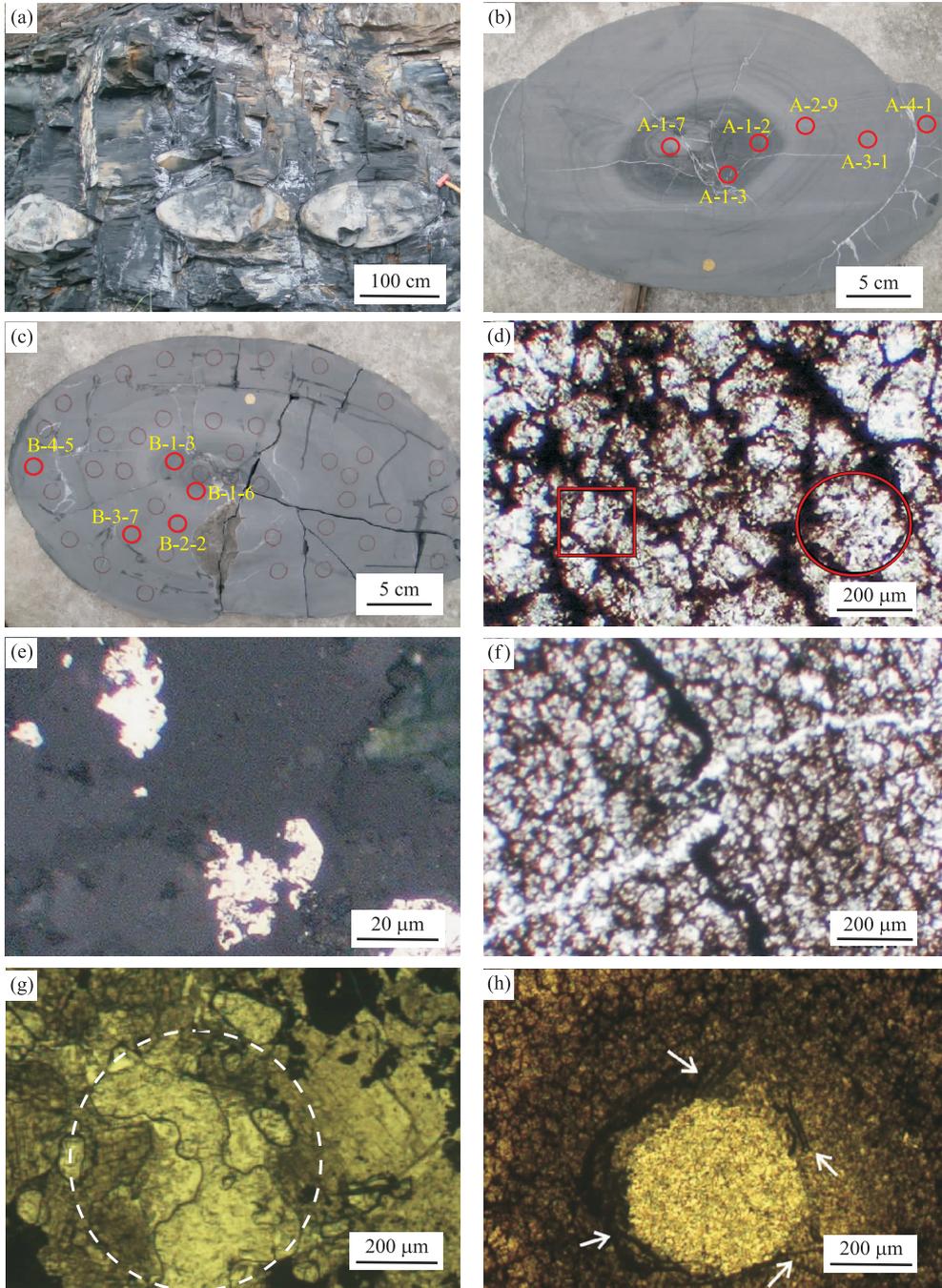


图 3 碳酸盐岩结核野外及显微照片

Fig. 3 Field and micrograph photographs of the carbonate nodules

a. 碳酸盐岩结核野外宏观特征; b, c. 红圈表示碳酸盐岩结核 A 和 B 的钻孔取样位置; d. 白云石球状构造(单偏光), 圆圈内白云石集合体近圆形, 方框中白云石集合体近方形; e. 草莓状黄铁矿集合体(反射光); f. 不同期次裂隙之间的切割关系(单偏光); g. 凝块石沉积结构(单偏光); h. 亮晶球体结构(单偏光)

2.2 微观沉积学特征

笔者通过显微观察发现, 在组成碳酸盐岩结核的白云石有亮晶白云石和泥晶白云石两种. 亮晶白云石紧密堆积生长, 晶形好, 大多为菱形或较规则多边形, 粒径大多 20~50 μm, 最大可达 100 μm, 其集合体形态均为多边形或者近于圆形, 集合体之间被

胶结的深色或暗色碎屑矿物分开(图 3d), 前人其称为球状构造(董进等, 2009). 碎屑矿物包括粘土矿物及少量石英, 颗粒间充填有较多的炭质、铁质, 在显微薄片中呈现棕黄色、深棕色或黑色. 白云石边缘或者碎屑矿物周围普遍发育比较细小的自形一半自形微晶黄铁矿, 粒径为 1~5 μm, 部分为 0.5~

2.0 μm 的黄铁矿紧密堆积, 形成直径达 10~20 μm 的球形草莓状黄铁矿集合体(图 3e). 黄铁矿含量从内核带到边缘带有增多趋势, 一些草莓状黄铁矿集合体边缘呈锯齿状, 其晶面也普遍出现不规则孔洞.

碳酸盐岩结核孔隙中普遍发育脉状孔隙, 长者贯穿整个薄片, 孔隙中胶结物主要为碳酸盐矿物、粘土矿物, 以及少量硅质胶结物, 不同孔隙与孔隙间的不同胶结物还存在切割关系(图 3f), 反映出孔隙及其内部胶结物形成具有多阶段(世代)特征, 表明结核是多期、多阶段生长演化形成的.

此外, 笔者在岩石显微薄片中还发现有与渗漏系统有关的凝块组构, 它是由微晶碳酸盐矿物构成的不规则凝块, 其间为结晶较好的方解石充填(图 3g), 部分薄片中还观察到具有暗色边的亮晶球体结构(图 3h), 直径为 200~250 μm , 而且在其周围还发育有一些类似的管状结构.

因此, 通过显微观察也再次证实了, 该结核与现代海洋中冷泉碳酸盐岩在矿物组成方面的一致性, 而局部发现的凝块组构、亮晶球体结构等也指示了该结核与冷泉碳酸盐岩的相关性.

3 地球化学特征

3.1 主量元素

碳酸盐岩结核的主量元素含量, 从内核带到边缘带具有较大变化. 结核 A 和 B 的 SiO_2 核部平均含量为 68.72%~53.03%, 边缘带平均含量为

7.72%~5.88%; MgO 核部平均含量为 4.61%~8.78%, 边缘带平均含量为 17.61%~17.96%; CaO 核部平均含量为 7.43%~13.05%, 边缘带平均含量为 27.29%~26.97%; CO_2 核部平均含量为 10.25%~19.47%, 边缘带平均含量为 42.10%~42.48%. 它们均表现出从内核带到过渡带、边缘带, 硅质含量逐渐降低, 钙质、镁质和碳质含量逐渐增加, 并呈现出良好的负线性相关演化特征(表 1), 而且内核带与过渡带、边缘带之间相对差异明显, 过渡带与边缘带相对差异较小, 仅个别样品(如 B-3-7)显示过渡带与边缘带之间无明显差异(图 4), 表现出结核阶段性连续生长演化的特征. 尽管结核内核带硅质含量较高, 然而其内核带所占结核整体比重较小, 当假定结核呈规则椭圆球体时, 其内核带仅约占整体的 3%~4%, 将整体结核硅质理想平均化后, 其结核硅质含量仅占约 10%~12%, 比现代墨西哥湾冷泉碳酸盐岩中硅质含量(3.1%~7.5%)(卞友艳和陈多福, 2013)稍高, 而与古天然气渗漏沉积型冷泉碳酸盐岩锰矿的硅质含量(3.34%~17.6%)相近(周琦等, 2007b, 2013). 因此, 本文碳酸盐岩结核不管是与现代海洋中冷泉碳酸盐岩还是现已发现的古天然气渗漏沉积的冷泉碳酸盐岩, 其地球化学矿物组分均具有明显的相似性.

3.2 微量元素

微量元素含量从内核带向边缘带, Sc 、 V 、 U 含量逐渐增加(表 2), 其中结核 A 和 B 的微量元素 Sc 核部平均含量为 2.16×10^{-6} ~ 1.63×10^{-6} , 边缘带

表 1 碳酸盐岩结核主量元素(%)组成

Table 1 Major elements (%) composition of the carbonate nodules

样品号 取样位置 取样编号	碳酸盐岩结核 A						碳酸盐岩结核 B				
	内核带		过渡带		边缘带		内核带		过渡带		边缘带
	A-1-2	A-1-3	A-1-7	A-2-9	A-3-1	A-4-1	B-1-3	B-1-6	B-2-2	B-3-7	B-4-5
SiO_2	72.80	81.77	51.58	14.39	8.40	7.04	56.99	49.06	9.92	7.01	5.88
TiO_2	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.07	0.06	0.04	0.04	0.04	0.07
Al_2O_3	1.66	1.65	1.11	0.97	0.82	1.28	1.11	0.83	0.63	0.74	1.24
Fe_2O_3	2.92	2.71	2.50	0.63	0.53	1.40	1.90	1.34	0.44	0.50	1.51
FeO	0.37	0.30	0.37	0.12	0.10	0.10	0.67	0.60	0.15	0.07	0.08
MnO	0.07	0.04	0.07	0.12	0.13	0.11	0.08	0.08	0.12	0.11	0.10
MgO	3.74	1.86	8.23	16.37	17.41	17.80	7.80	9.75	17.29	18.03	17.96
CaO	5.90	3.01	13.39	25.67	27.57	27.00	11.65	14.44	26.43	27.42	26.97
Na_2O	0.16	0.15	0.19	0.16	0.16	0.19	0.20	0.19	0.17	0.16	0.19
K_2O	0.61	0.55	0.42	0.45	0.40	0.66	0.41	0.28	0.29	0.35	0.60
P_2O_5	0.17	0.11	0.15	0.09	0.06	0.07	0.19	0.12	0.06	0.05	0.03
H_2O^+	1.82	1.86	1.44	1.10	1.00	1.17	1.42	1.22	1.22	1.19	1.32
CO_2	8.19	4.05	18.50	39.49	42.33	41.86	17.54	21.40	42.02	43.12	42.48
Total	98.49	98.13	98.01	99.61	98.95	98.75	100.02	99.35	98.78	98.79	98.43

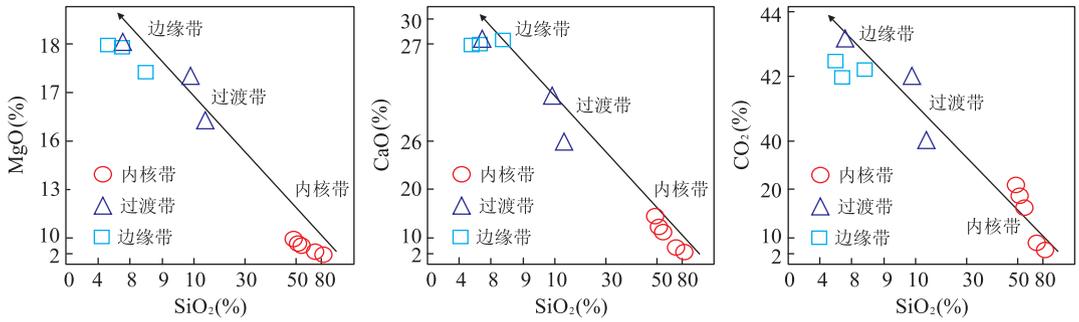


图 4 碳酸盐岩结核中 SiO₂ 与 MgO、CaO、CO₂ 含量相关性

Fig. 4 SiO₂ and MgO, CaO, CO₂ contents for correlation of carbonate nodules

表 2 碳酸盐岩结核微量元素 (10⁻⁶) 组成

Table 2 Trace elements (10⁻⁶) composition of the carbonate nodules

样品号 取样位置 取样编号	碳酸盐岩结核 A						碳酸盐岩结核 B				
	内核带		过渡带		边缘带		内核带		过渡带		边缘带
	A-1-2	A-1-3	A-1-7	A-2-9	A-3-1	A-4-1	B-1-3	B-1-6	B-2-2	B-3-7	B-4-5
Be	0.53	0.43	0.45	0.73	0.70	0.90	0.35	0.45	0.57	0.50	0.78
Sc	2.44	2.14	1.91	2.08	1.82	5.04	1.67	1.58	1.46	1.58	2.61
V	165.0	139.0	135.0	189.0	175.0	278.0	93.8	88.4	147.0	160.0	177.0
Cr	21.4	17.0	26.1	14.6	10.1	15.5	15.7	17.0	9.2	8.0	11.3
Co	3.94	3.22	2.85	2.18	1.97	2.95	3.10	2.60	1.72	1.88	2.75
Ni	35.0	28.4	24.6	23.8	20.2	28.2	18.9	17.4	18.7	19.3	12.4
Cu	31.0	25.1	20.2	9.2	8.6	12.6	15.3	13.3	6.5	6.1	13.1
Zn	90.6	98.7	57.7	29.7	42.1	46.5	32.7	19.1	29.5	33.2	11.1
Ga	2.86	2.92	2.03	1.68	1.46	2.34	1.85	1.56	1.18	1.37	1.81
Rb	16.10	14.90	10.70	9.74	8.15	13.10	10.20	7.37	5.85	7.37	12.60
Sr	70.0	59.6	212.0	92.3	107.0	93.7	89.2	123.0	118.0	94.4	110.0
Y	9.90	6.96	9.33	10.10	9.77	15.20	9.21	6.78	6.93	7.02	9.53
Zr	18.80	17.40	12.70	10.90	8.51	13.50	11.80	8.88	6.79	8.12	12.60
Nb	1.84	1.68	1.24	1.06	0.87	1.39	1.20	0.87	0.67	0.82	1.39
Mo	28.1	23.3	19.30	19.8	14.0	23.7	18.0	15.3	15.6	16.3	14.3
Sn	1.95	1.11	1.16	0.56	0.41	0.59	1.98	1.14	0.38	0.47	0.58
Cs	0.75	0.71	0.50	0.41	0.33	0.57	0.48	0.37	0.26	0.34	0.56
Ba	538	541	3504	142	162	201	1201	2181	1429	500	141
La	9.38	6.80	8.76	10.30	9.66	12.80	10.10	7.57	7.26	7.55	8.57
Ce	14.90	10.90	12.30	13.80	13.20	19.60	14.70	10.20	9.43	10.30	13.10
Pr	1.87	1.36	1.48	1.64	1.54	2.40	1.74	1.19	1.10	1.14	1.58
Nd	6.89	4.96	5.51	5.91	5.45	8.58	6.36	4.23	3.92	4.18	5.85
Sm	1.33	1.03	1.02	1.08	1.01	1.68	1.16	0.82	0.69	0.75	1.13
Eu	0.31	0.24	0.55	0.23	0.20	0.35	0.33	0.35	0.31	0.20	0.24
Gd	1.37	0.95	1.11	1.23	1.07	1.76	1.15	0.86	0.81	0.89	1.09
Tb	0.21	0.15	0.17	0.19	0.18	0.30	0.19	0.14	0.13	0.13	0.19
Dy	1.27	0.96	1.07	1.13	1.08	1.96	1.11	0.77	0.78	0.84	1.17
Ho	0.29	0.21	0.25	0.27	0.28	0.46	0.27	0.19	0.20	0.21	0.30
Er	0.75	0.54	0.74	0.78	0.77	1.29	0.68	0.49	0.60	0.55	0.84
Tm	0.10	0.09	0.09	0.11	0.11	0.21	0.09	0.07	0.08	0.09	0.13
Yb	0.68	0.48	0.63	0.69	0.81	1.41	0.54	0.42	0.54	0.62	0.83
Lu	0.09	0.07	0.09	0.11	0.13	0.21	0.08	0.07	0.09	0.09	0.14
Hf	0.49	0.46	0.32	0.28	0.22	0.37	0.33	0.24	0.17	0.22	0.33
Ta	0.15	0.13	0.10	0.09	0.09	0.12	0.10	0.08	0.07	0.08	0.12
Pb	13.90	11.70	14.30	5.29	5.70	9.77	7.02	29.00	7.30	5.61	6.35
Th	2.33	2.10	1.57	1.39	1.14	1.88	1.53	1.09	0.88	1.05	1.81
U	5.12	3.40	4.44	6.43	4.84	7.89	5.51	4.17	3.41	4.16	6.93
ΣREE	49.30	35.67	43.14	47.59	45.30	68.17	47.66	34.15	32.88	34.58	44.71

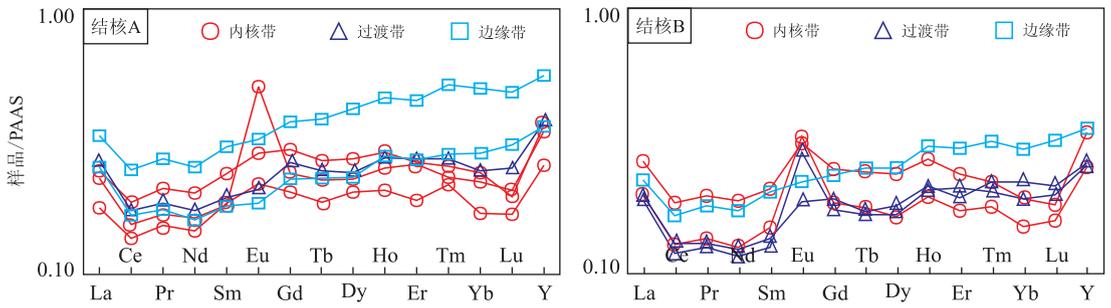


图 5 碳酸盐岩结核澳大利亚后太古宙沉积岩标准化 REE 配分模式

Fig. 5 PAAS-normalized REE distribution pattern of the carbonate nodules

表 3 碳酸盐岩结核碳同位素(‰)分析结果

Table 3 Carbon isotope (‰) analytical results of the carbonate nodules

样品号 取样位置 取样编号	碳酸盐岩结核 A						碳酸盐岩结核 B				
	内核带		过渡带		边缘带		内核带		过渡带		边缘带
	A-1-2	A-1-3	A-1-7	A-2-9	A-3-1	A-4-1	B-1-3	B-1-6	B-2-2	B-3-7	B-4-5
$\delta^{13}\text{C}$	-6.51	-6.63	-6.71	-6.16	-6.11	-5.65	-6.76	-6.72	-6.12	-5.97	-6.37

平均含量为 $3.43 \times 10^{-6} \sim 2.61 \times 10^{-6}$; V 核部平均含量为 $146.33 \times 10^{-6} \sim 91.00 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $226.50 \times 10^{-6} \sim 177.00 \times 10^{-6}$; U 核部平均含量为 $4.32 \times 10^{-6} \sim 4.84 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $6.37 \times 10^{-6} \sim 6.93 \times 10^{-6}$. 而从内核带向边缘带, Cr、Ni、Ba、Mo 含量逐渐减少, 其中结核 A 和 B 的 Cr 核部平均含量为 $21.50 \times 10^{-6} \sim 16.35 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $12.80 \times 10^{-6} \sim 11.30 \times 10^{-6}$; Ni 核部平均含量为 $29.33 \times 10^{-6} \sim 18.15 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $24.20 \times 10^{-6} \sim 12.40 \times 10^{-6}$; Ba 核部平均含量为 $1528.00 \times 10^{-6} \sim 1691.50 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $181.50 \times 10^{-6} \sim 141.00 \times 10^{-6}$; Mo 核部平均含量为 $23.57 \times 10^{-6} \sim 16.65 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $18.85 \times 10^{-6} \sim 14.30 \times 10^{-6}$.

但部分元素含量变化与总体变化略有差异, 如 Co 核部平均含量为 $3.34 \times 10^{-6} \sim 2.85 \times 10^{-6}$, 过渡带平均含量为 $2.18 \times 10^{-6} \sim 1.80 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $2.46 \times 10^{-6} \sim 2.75 \times 10^{-6}$; Rb 核部平均含量为 $13.90 \times 10^{-6} \sim 8.79 \times 10^{-6}$, 过渡带含量平均为 $9.74 \times 10^{-6} \sim 6.61 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $10.61 \times 10^{-6} \sim 12.60 \times 10^{-6}$; Sr 核部平均含量为 $114.20 \times 10^{-6} \sim 106.10 \times 10^{-6}$, 过渡带平均含量为 $92.30 \times 10^{-6} \sim 106.20 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $100.85 \times 10^{-6} \sim 110.00 \times 10^{-6}$; Th 核部平均含量为 $2.00 \times 10^{-6} \sim 1.31 \times 10^{-6}$, 过渡带平均含量为 $1.39 \times 10^{-6} \sim 0.97 \times 10^{-6}$, 边缘带平均含量为 $1.51 \times 10^{-6} \sim 1.81 \times 10^{-6}$. Co、Rb、Sr 这些微量元

素从内核带到过渡带、边缘带表现为从内核带到过渡带含量略有降低, 再到边缘带含量逐渐增加(表 2), 也显示出结核整体与局部位置所含元素含量变化的差异性和阶段性生长演化的特征.

稀土元素 (REE) 总量为 $32.88 \times 10^{-6} \sim 68.17 \times 10^{-6}$. 内核带和边缘带含量相对较高 ($49.30 \times 10^{-6} \sim 68.17 \times 10^{-6}$), 而中间过渡带含量则相对较低 ($32.88 \times 10^{-6} \sim 47.59 \times 10^{-6}$). 按澳大利亚后太古宙沉积岩标准化处理后, REE 配分曲线总体呈平缓左倾趋势(图 5). 两个结核均具明显的 Ce 负异常 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.72 \sim 0.82$), 明显的 La 正异常 ($\text{La}/\text{La}^* = 1.06 \sim 1.41$) 和 Y 正异常 ($\text{Y}/\text{Y}^* = 1.22 \sim 1.45$, $\text{YN}/\text{HoN} = 1.14 \sim 1.37$), Y/Ho 值为 $31.05 \times 10^{-6} \sim 37.31 \times 10^{-6}$, 平均为 34.17×10^{-6} . 内核带与过渡带仅局部表现为显著 Eu 正异常 (A-1-7 中 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.44$, B-1-3 与 B-2-2 中 Eu/Eu^* 分别为 1.98、1.94), 而边缘带无 Eu 异常 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.91 \sim 1.16$, 平均值为 0.99).

3.3 碳同位素

沉积碳酸盐岩具有比较稳定的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值对物质来源(尤其是碳源)及其形成环境具有重要的成因示踪意义. 两个碳酸盐岩结核从内核带到边缘环带的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为: 结核 A 的内核带 $\delta^{13}\text{C} = -6.51\text{‰} \sim -6.71\text{‰}$ 、过渡带 $\delta^{13}\text{C} = -6.16\text{‰}$ 、边缘带 $\delta^{13}\text{C} = -6.11\text{‰} \sim -5.65\text{‰}$; 结核 B 的内核带 $\delta^{13}\text{C} = -6.76\text{‰} \sim -6.72\text{‰}$ 、过渡带 $\delta^{13}\text{C} = -6.12\text{‰} \sim -5.97\text{‰}$ 、边缘带 $\delta^{13}\text{C} = -6.37\text{‰}$ (表 3),

它们均表现出明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏移,核部 $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏移值最高,并且从内核带至边缘带 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移具有逐渐变小的趋势,表现出结核具有连续生长的演化过程。

4 讨论

4.1 形成环境

杨秀恩等(1991)对湖北震旦系陡山沱组晚期地球化学元素组合特征的分析认为,在该时期鄂西黄陵穹隆南部的秭归地区沉积环境总体处于半封闭还原、水体较深的局限海湾(泻湖)环境。雍自权等(2012)对鄂西地区陡山沱组沉积地层剖面的综合对比研究表明,陡山沱组沉积相主要为潮坪相、台内盆地相、台缘浅滩相和斜坡相,而且秭归黄牛岩、九龙湾一带陡山沱组第四段的黑色泥页岩形成于台内盆地相水流闭塞的泻湖环境,由于这种闭塞环境,阻碍了台内盆地与开阔海洋的水体交流,导致水体来源主要为河流淡水,因而沉积环境主要表现为水体安静、硫化缺氧的淡水环境。此外,董进等(2009)对陡山沱组第四段碳酸盐结核中草莓状黄铁矿的研究,也指示其形成于缺氧还原环境。

秭归陡山沱第四段黑色泥页岩中碳酸盐岩结核从内核带至边缘带 Sr/Ba (0.11~0.78)、V/Cr (5.18~17.92)、V/(V+Ni) (0.82~0.93) 含量比值有逐渐增加的趋势,Rb/K (0.0033~0.0023) 和 Th/U (0.62~0.22) 含量比值则相反,这些环境敏感微量元素含量比值的变化均指示,从内核带向边缘带形成由缺氧环境向缺氧-硫化环境演化过渡的特征。在图 6a 中,显示结核内核带形成于淡水河流

沉积环境,而过渡带和边缘带则形成于淡水-半咸水河流沉积环境(Campbell and Williams, 1965; 王益友等, 1979; 郑荣才和柳梅青, 1999)。在图 6b 中,表现为结核内核带形成于缺氧环境,而过渡带、边缘带则形成于缺氧-硫化环境(Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994; Wingnall, 1994)。在图 6c 中,也表现为结核内核带形成于缺氧环境,而过渡带、边缘带则形成于缺氧-硫化环境(Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994; Wingnall, 1994)。上述地球化学环境判别结果表明,碳酸盐岩结核形成于缺氧-硫化的淡水-半咸水河流相环境,这与冷泉碳酸盐岩形成的缺氧-硫化还原环境相似(Yang *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2007; 黄晶等, 2009; 佟宏鹏和陈多福, 2012; Hu *et al.*, 2014)。此外,碳酸盐岩结核 Y/Ho 比值(31.05~37.31)与深海冷泉白烟囱流体的 Y/Ho 比值(30~35)基本一致(Bau and Dulski, 1996),这也表明该结核与冷泉碳酸盐岩的形成环境相似。

碳酸盐岩结核中稀土元素 REE 的平缓配分模式、轻微 La 正异常($\text{La}/\text{La}^* = 1.06 \sim 1.41$)和明显的 Ce 负异常(图 5),均显示有淡水的混入,而且水体环境可能曾出现短暂弱氧化环境(Lawrence and Kamber, 2006; 黄晶等, 2009),这可能与“雪球事件”后气候回暖冰川融化淡水加入有关,并且随着气候回暖温度升高,低温封闭的缺氧甲烷天然气水合物渗漏上涌、喜氧性甲烷氧化菌的形成也进一步加剧了 Ce 亏损($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.72 \sim 0.82$) (Pattan *et al.*, 2005; Hu *et al.*, 2014)。在实验测试分析过程中,较高的 Ba 含量也可能造成 Eu 正异常(Dulski,

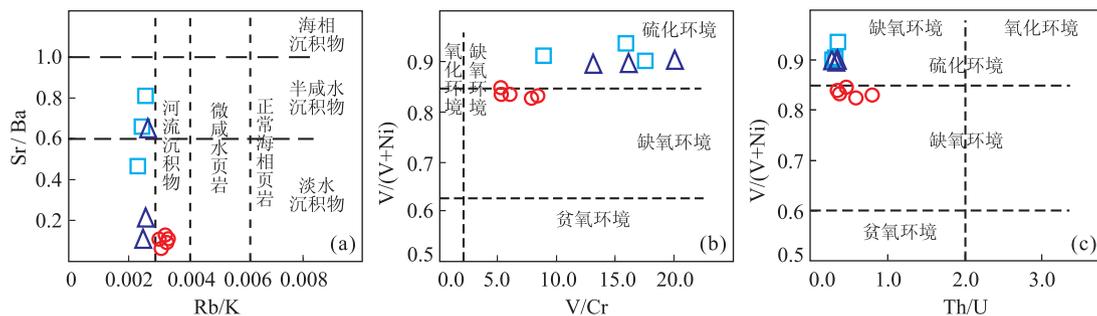


图 6 碳酸盐岩结核形成环境地球化学判别

Fig. 6 Geochemical discrimination diagrams of formation environment for the carbonate nodules

a. Sr/Ba-Rb/K 判别图解,数据来源于 Campbell and Williams(1965)、王益友等(1979)、郑荣才和柳梅青(1999); b. V/(V+Ni)-V/Cr 判别图解,数据来源于 Hatch and Leventhal(1992)、Jones and Manning(1994)、Wingnall(1994); c. V/(V+Ni)-Th/U 判别图解,数据来源于 Hatch and Leventhal(1992)、Jones and Manning(1994)、Wingnall(1994)。(图例同图 5)

1994),但经 PAAS 标准化的 Eu/Eu^* 值仅内核带与过渡带局部呈现出明显的 Eu 正异常,而结核整体过渡带、边缘带则无 Eu 异常特征,说明内核带一过渡带局部在成岩演化过程中可能主要继承了部分早期物源区固态甲烷天然气水合物的特征(Bau and Dulski, 1996). 岩石中 Eu 元素多富集于斜长石中,在震旦纪晚期,距研究区北侧不远(约 60 km)的黄陵穹隆基底北西西向新元古造山带庙湾蛇绿杂岩中变基性岩(变辉长岩、变辉绿岩)具明显 Eu 正异常(彭松柏等, 2010; Peng *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2016),并且在黄陵穹隆北侧樟村坪一带沉积盖层缺失震旦系陡山沱组四段下部沉积地层,表明在震旦纪晚期局部仍存在有少量残留物源剥蚀区,其沉积物来源具有相对富 Eu 的特征,导致形成于局限台内盆地相泻湖沉积环境的碳酸盐结核继承了剥蚀物源区的部分地球化学特征. 之后,随着气候回暖,固态甲烷天然气水合物流体发生分解释放和成岩一交代作用(详见后),沉积环境逐渐转变为缺氧一硫化环境(黄晶等, 2009; Hu *et al.*, 2014),并在流体分解释放和成岩一交代过程中流动速率变化的影响也改变着其物源区环境特征,但物源区总体特征已逐渐趋于稳定,因此,在碳酸盐结核过渡带、边缘带的 Ce、Eu 等异常特征也随之减弱(Solomon *et al.*, 2008; 卞友艳等, 2012).

Algeo and Tribovillard(2009)基于 Mo-U 元素对古海洋环境进行的研究指出,在硫化环境中,Mo、U 会发生强烈富集,(Mo/U)富集系数明显大于正常海水(7.5~7.9). Chen *et al.* (2016)对南海东沙海域天然气水合物的研究中也发现在天然气水合物富集层位 Mo、U 强烈富集,其 Mo 富集系数(元素富集系数 $\text{XEF} = (\text{X}/\text{Al})_{\text{sample}}/(\text{X}/\text{Al})_{\text{PAAS}}$)最高可达 273(当富集系数 >10 时属强烈富集),而且只有在海底发生强烈甲烷渗漏活动时,才形成明显的 Mo 富集层. 本文两个碳酸盐结核核部至边部 Mo 富集系数高达 99~320,平均富集系数可达 158,U 富集系数为 8~26,平均富集系数可达 14.2,Mo、U 元素均发生强烈富集,(Mo/U)富集系数为 9~20,平均富集系数可达 11.7,远超于正常海水. 上述结果也再次印证了本区碳酸盐岩结核的形成与甲烷渗漏活动及天然气水合物分解事件具有密切的成因关系.

综合上述研究,秭归地区陡山沱第四段黑色泥页岩及碳酸盐岩结核经历了由缺氧环境、短暂弱氧化环境到缺氧一硫化环境的形成演化过程,并最终

形成于台内盆地相(泻湖)淡水一半咸水的缺氧一硫化环境,并且与甲烷渗漏活动及天然气水合物分解事件密切相关.

4.2 碳源成因示踪

秭归地区陡山沱第四段黑色泥页岩以及碳酸盐岩结核的碳同位素具有稳定的显著负异常或负偏移($\delta^{13}\text{C} = -5.65\text{‰} \sim -6.76\text{‰}$),这与贵州松桃南华系大塘坡组冷泉碳酸盐岩碳同位素($\delta^{13}\text{C} = -10.28\text{‰} \sim -7.06\text{‰}$)(周琦, 2007b)、西藏日喀则上白垩统冷泉碳酸盐岩碳同位素($\delta^{13}\text{C} = -27.70\text{‰} \sim -4.00\text{‰}$,其中第 3 纹层 $\delta^{13}\text{C} = -6.40\text{‰} \sim -4.00\text{‰}$)(佟宏鹏和陈多福, 2012)、现代南海 1146 钻孔冷泉碳酸盐岩碳同位素($\delta^{13}\text{C} = -5.20\text{‰} \sim -5.9\text{‰}$)(Zhu and Huang, 2003)等地区的研究结果是一致的. 而且陡山沱第四段碳酸盐岩结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常值指示其碳同位素来源具有生物热成因甲烷与海水溶解碳的混合碳源特征(Reeburgh *et al.*, 1980; Anderson and Arthur, 1983; Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1999; Zhu and Huang, 2003; 陈忠等, 2008; 佟宏鹏和陈多福, 2012; 卞友艳和陈多福, 2013; 韩喜球, 2013),并且从核部到过渡带、边缘带 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常值具有逐渐升高的特征.

最近,卞友艳和陈多福(2013)对墨西哥湾北部上陆坡 Green Canyon 140 不同形成时代产出的结核结壳($\delta^{13}\text{C} = -23.2\text{‰} \sim 5.1\text{‰}$)、生物碎屑结壳($\delta^{13}\text{C} = -22.2\text{‰} \sim -8.8\text{‰}$)和块状结壳($\delta^{13}\text{C} = -36.1\text{‰} \sim -26.8\text{‰}$)冷泉碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常差异的研究认为,慢速渗漏冷泉流体与海水发生均一化作用导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高形成以海水源为主的碳同位素值特征. 陈选博和韩喜球(2013)对我国南海东北陆坡发育的烟囱状冷泉碳酸盐岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常差异的研究则认为,冷泉活动过程中渗漏流体状态由集中流向扩散流的转变,致使烟囱体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由中心($\delta^{13}\text{C} = -50.15\text{‰}$)到外侧($\delta^{13}\text{C} = -43.92\text{‰}$)具有逐渐升高的趋势. 这些研究均表明 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常值逐渐升高的原因,主要与生物热成因甲烷流体来源的减少和海水溶解碳来源的增加有关. 而陡山沱第四段碳酸盐岩结核从内核带至边缘带的 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移逐渐升高趋势,也反映出从结核内核带至边缘带的形成演化过程中混入的海水溶解碳比例逐步增加,以及海水交代作用影响越来越强的演化过程. 因而结核内核带保留了更多早期甲烷天然气水合物的特征,而外带则更多反映了海水交代作用均一化的特征. 这与笔者所观察到的内核和

过渡带孔洞、裂隙构造更为发育疏松,边缘带则相对更为致密坚硬,在成岩压实作用中椭球状结核顶部发生压裂垮塌、内凹弯曲的构造现象也是一致的.新元古代碳酸盐岩中碳同位素负异常或负偏移主要有以下两种成因认识:一种认为在新元古代“雪球事件”过程中,伴随大量生物死亡,生物产率下降,海水中 $\delta^{13}\text{C}$ 降低,形成 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移(Hoffman, 1999, 2007, 2011; 张同钢等, 2003);另一种认为在“雪球事件”中低温封存于沉积盆地的甲烷天然气水合物在冰期后回暖升温过程中发生分解释放,产生大量具有极低 $\delta^{13}\text{C}$ 负值有机碳,致使 $\delta^{13}\text{C}$ 发生负偏移(Kennedy *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2003; 王家生等, 2005; Wang *et al.*, 2008).近年来的研究表明,秭归陡山沱第一段盖帽白云岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常冷泉碳酸盐岩和极负异常冷泉碳酸盐岩脉的形成,与南沱冰期后气候回暖升温导致低温封存的固态甲烷天然气水合物分解释放密切相关(王家生等, 2005, 2012; Wang, *et al.*, 2008).尽管在秭归地区陡山沱组第四段中未发育冰碛砾岩,但其形成时代恰好对应于全球新元古代噶斯奇厄斯冰期(约 582 ~ 551 Ma)的相对低温(冰期)还原环境,而且秭归陡山沱组第四段黑色泥页岩及碳酸盐岩结核的上覆灯影组蛤蟆井段底部白云岩,其与南沱组冰碛砾岩上覆陡山沱组底部“盖帽白云岩”沉积结构特征相似,均具有 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常,局部还发育有冰碛砾岩,即它们都是由相对低温(冰期)还原环境转化为相对温暖(白云岩)氧化环境.因此,秭归地区陡山沱组第四段碳酸盐岩结核碳同位素负异常与陡山沱第一段盖帽白云岩中甲烷渗漏形成的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常冷泉碳酸盐岩(或冷泉碳酸盐岩脉)具有相似的成因特征,而且很可能是由来自新元古代噶斯奇厄斯(Gaskiers)冰期低温封存的古天然气水合物结核(主要为甲烷气体),在冰期后气候回暖温度升高发生分解释放和成岩—交代作用形成的冷泉碳酸盐岩结核是古天然气水合物曾经存在的重要遗迹和标志,这也暗示全球新元古代噶斯奇厄斯冰期导致的气候变冷事件实际上已波及到扬子克拉通地区,只是表现形式不同而已(Bowring *et al.*, 2003; Calver *et al.*, 2004; 周琦等, 2007a; Zhu *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2009; 张启锐等, 2009).

4.3 成因演化过程

陡山沱组第四段黑色泥页岩中碳酸盐岩结核普遍见有围岩层理围绕其生长的现象,因而属于典型的同生结核.而在黑色页岩中要支撑大量致密块状

结核垂向上的平行分布,这就要求围岩孔隙度和渗透率要与结核所受重力相协调,即围岩沉积速率和压实速率都要相对较大.但研究表明,陡山沱组一段底界年龄约为 635 Ma,中部陡山沱组二段与三段的界线年龄约为 614 Ma,陡山沱组第四段顶界年龄约为 551 Ma(Condon *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; 尹崇玉等, 2005),陡山沱组底部至中部与中部至顶部地层厚度相差不大,其形成时间却相差约 42 Ma.据此,柳永清等(2009)认为陡山沱组三段、第四段地层沉积期间应发育有无数个沉积停滞或“饥饿”沉积阶段,甚至发生沉积间断.因此,在结核成岩作用过程中,为保持与围岩的平衡,结核在形成初期尚未达到现今的致密块状,整体密度也较小,它是与围岩成岩—交代、沉积压实过程中逐步固结成岩的,为了有效抵抗沉积物对结核的静压力,其外形主要呈现出扁球体状、扁椭球体状形态.

此外,碳酸盐岩结核普遍呈扁球—椭球体状的自由形态、表面无擦痕构造、核内黄铁矿完美的集合体形态,以及结核与围岩粘土矿物中的纸房状构造,也都表明结核在成岩作用过程中表现出明显抵抗压实作用的结构特征(Lash and Blood, 2004; Roberts and Weaver, 2005; Chang *et al.*, 2008; 张先进等, 2013).在本研究中的一些结核薄片中也可以很清楚地看到,结核中有不同时期和阶段胶结物的沉淀和充填,孔隙度由大变小、渗透性由好至差的变化也表明有不同时期的胶结物在结核内部沉淀和充填.

目前,对于同生结核的生长模式主要有两种解释,即透入式(胶结矿物晶体在结核中同时结晶生长)和同心圆生长模式(胶结矿物层在结核外表面上持续生长)(Raiswell and Fisher, 2000),但前人对陡山沱第四段碳酸盐岩结核的研究表明,其成岩过程为非单一—稳定不变成岩环境,而是经历了漫长的多阶段地质环境演化变迁(朱筱敏, 2008),不同生长阶段和环境所表现出的生长特征并不完全相同.因此,陡山沱第四段黑色泥页岩中碳酸盐岩结核的形成实际上经历了多阶段的生长演化过程,其形成演化阶段可大致概括为:结核初始形成期、成岩—交代演化期和成岩后改造期 3 个主要演化阶段(图 7).

4.3.1 初始形成期 海底沉积物中生物有机体发生分解形成的天然气(甲烷气体等)发生渗漏释放,并在其上部天然气水合物稳定界面附近发生汇聚(图 8).由于当时正处于全球新元古代噶斯奇厄斯冰期,缓慢渗漏迁移释放的甲烷气体大量封存于低

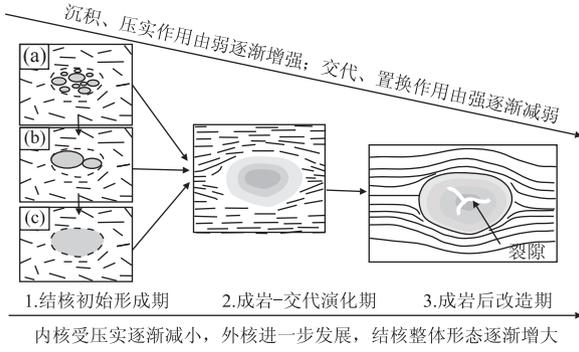


图 7 碳酸盐岩结核成因演化模式

Fig. 7 Origin evolution model of the carbonate nodules

温海底沉积物中(图7a),并逐步汇聚增大形成大小不等的单核或多核气泡状、扁球状具碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常固态或固体天然气水合物(图 7b),形成碳酸盐岩结核的基本初始形态和结构(图 7c).

4.3.2 成岩-交代期 成岩-交代作用早期:封存于低温海底沉积物中的气泡状固体天然气水合物不断与周围富含黏土和碳质的泥质沉积物发生成岩-交代作用. 由于初始结核主体为天然气水合物 CH_4 和 CO_2 ,因而结核总体表现为缺氧环境,其与周围富含黏土、炭质沉积物中硅酸盐类粘土矿物发生成岩-交代作用: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (蒙脱石) + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Al_2O_3 (伊利石) + SiO_2 (石英) + Ca^{2+} + HCO_3^- + $2\text{H}_2\text{O}$ (蔡俊军等, 2014), Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 H_2O 向外带迁移和逃逸,结核内带沉淀析出大量

SiO_2 ,导致结核内带硅质含量明显增高(表 1).

成岩-交代作用晚期:随着 CO_2 的消耗,沉积环境逐渐转变为硫化环境,发生硫酸盐还原作用: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$,产生大量 HCO_3^- 、 HS^- ,在向周围扩散或沿孔隙、裂隙向外带运移过程中与 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Sr 、 Fe 等离子结合形成方解石、文石、黄铁矿等矿物,加速了外带碳酸盐矿物的沉淀(即: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ (方解石,白云石) + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}_2$ (黄铁矿) + H_2),其钙质、镁质、碳质以及部分具负异常碳同位素也随之向边缘带运移,并使内核比边缘带具有更低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值负异常,地球化学元素 Sr/Ba 、 Rb/K 、 V/Cr 、 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 和 Th/U 判别图也反映出这种由缺氧环境向缺氧-硫化环境演化的特征(图 6). 特别是,随着新元古代噶斯奇厄斯冰期结束温度回暖,以温暖海洋环境灯影组底部含膏岩白云岩出现为标志,结核成岩-交代环境也随之发生变化,冰融带入大量淡水混入,水体环境呈现出短暂的氧化环境,硫酸盐还原带产生的 HCO_3^- 与来自海水、河流等其他物源的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子结合,形成新的碳酸盐矿物 $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ (白云石、方解石) + $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,并促使结核进一步生长,导致结核由内向外硅、钙、镁、碳含量呈现出更加明显的阶段性变化(表 1、图 4),而在硫酸盐还原带产生的 HS^- 则与低价铁作用形成含铁

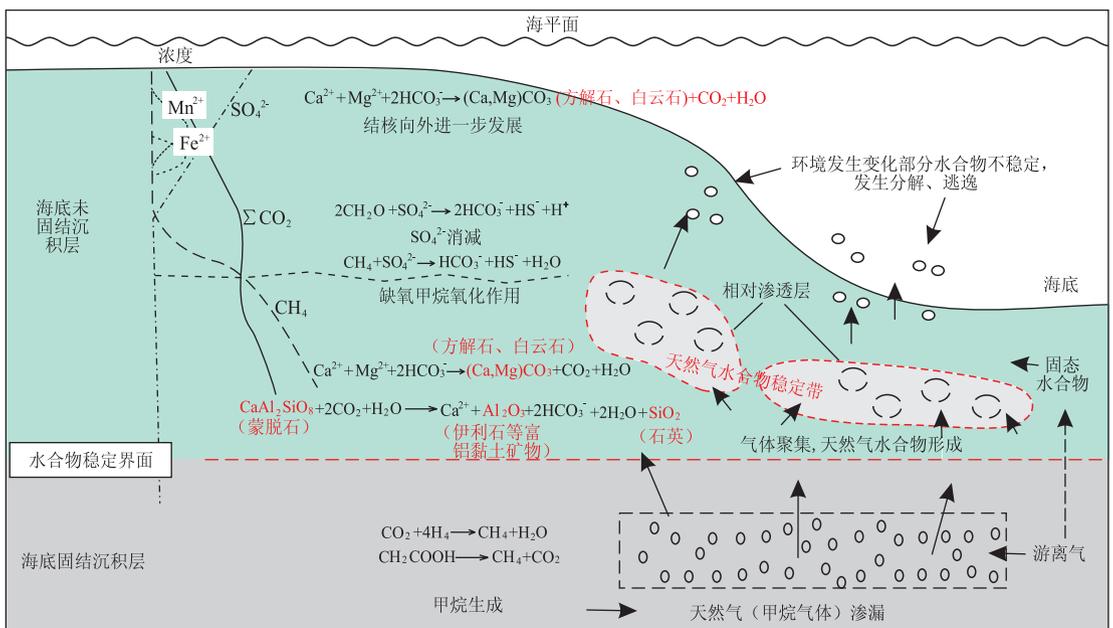


图 8 碳酸盐岩结核形成演化过程

Fig. 8 Formation evolution process of the carbonate nodules

硫化物即草莓状黄铁矿($2\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$) (图 8)。

在成岩—交代过程晚期,由于还伴随有压实作用,围岩与结核的孔隙度逐渐降低,结核局部收缩、凝聚坍塌及溶解作用形成结核内部的溶孔、裂隙和纸房状构造,并最终形成现今环带状结核的雏形。溶解作用也使结核中的孔隙度增大形成网状裂隙,流体胶结物在矿物颗粒之间的迁移性和脉动性增强,并在碳酸盐矿物之间形成不同世代的脉状碳酸盐胶结物,固体碳酸盐岩结核基本定型。

4.3.3 成岩后改造期 在成岩后改造期,基本定型的碳酸盐岩结核,成岩交代作用逐渐减弱,重力压实作用增强,由于碳酸盐岩结核与黑色泥质围岩的能干性明显不同,在相对脆性的碳酸盐岩结核中常形成不切穿围岩的脆性张剪性节理和张性裂隙,甚至个别脆性碳酸盐岩结核由于核内网状裂隙发育、孔隙度很高而发生外壳顶部压碎垮塌的现象,以达到新的力学平衡。

4.4 地质意义

鄂西黄陵穹隆南部秭归地区震旦系陡山沱组中发育的两段黑色泥页岩(即陡山沱组二段和第四段)均富含有机质,其有机质含量分别为 1.44%(陡山沱组二段)和 4.42%(陡山沱组第四段),是寻找页岩气的重要目标层位(雍自权等, 2012)。而陡山沱组第四段结核所测得的有机碳总量高达 9.43%,部分结核样品中有机碳生烃潜力的氢指数和烃指数甚至比围岩还高出约 225%(董进等, 2009),表明其应具有寻找页岩气(甲烷天然气)的巨大潜力。秭归地区陡山沱组第四段碳酸盐岩结核中如此高的有机碳生烃潜力的氢指数和烃指数,表明它们曾经是含有丰富烃源的物质,而这些富含烃源物质最可能的来源是古天然气水合物,并在长期成岩—交代作用和地质演化过程形成重要地质遗迹记录,即冷泉碳酸盐岩结核。这一新的认识为在扬子克拉通震旦系和下古生界盖层寻找新的甲烷天然气赋存层位提供了重要直接的地质依据和标志。

全球新元古代晚期“雪球地球”事件的研究表明,它是由凯噶斯(Kaigas, 757~741 Ma)、江口(司图特)(Sturtian, 约 718~660 Ma)、南沱(马林诺)(Marinoan, 约 651~635 Ma)、噶斯奇厄斯(Gaskiers, 约 583.7~582.1 Ma)4 次重要冰期或全球气候变冷事件系列组成(Bowring *et al.*, 2003; Zheng, 2003; Calver *et al.*, 2004; 储雪蕾, 2004; 孙知明等, 2004; Zhu *et al.*, 2007; 柳永清等,

2009; 张启锐等, 2009; Macdonald *et al.*, 2010; Hoffman, 2011; Gammon, 2012)。尽管目前在华南扬子克拉通地区只发现有江口(司图特)冰期和南沱(马林诺)冰期的直接沉积记录,但陡山沱组第四段黑色泥页岩及冷泉碳酸盐岩结核的沉积形成时代正对应于新元古代末噶斯奇厄斯冰期。冰期结束后全球升温,海洋环境和气候开始发生强烈转化(张同钢等, 2003a, 2003b, 2004; McFadden *et al.*, 2008; 张启锐等, 2009),低温封存于冰盖之下冻土区、海底沉积物中的固态天然甲烷水合物开始发生分解渗漏释放和成岩—交代作用,形成冷泉碳酸盐岩结核,并释放出大量甲烷气体形成温室效应(Kennedy *et al.*, 2001);而且甲烷作为一种强温室效应气体,其效应是相同质量 CO_2 的 20 倍以上,进而导致全球碳循环和气候发生重大变化。因此,陡山沱组第四段黑色泥页岩中冷泉碳酸盐岩结核的形成实际上是新元古代末噶斯奇厄斯冰期事件存在的另一种表现形式。

扬子克拉通秭归地区陡山沱第四段黑色含碳质泥页岩中出现大量的冷泉碳酸盐岩结核是噶斯奇厄斯冰期后甲烷天然气水合物释放事件的重要地质记录,它的出现是该区曾经大量存在古天然气水合物的重要标志,也是寻找页岩气(甲烷天然气)的重要目的层位。最近,在扬子克拉通黔北黄平一带寒武系牛蹄塘组(水井沱组)含碳酸盐岩结核的暗色泥页岩层位中钻探发现有良好的页岩气显示,其中所含碳酸盐岩结核与陡山沱第四段中冷泉碳酸盐岩结核的成因特征类似,实际上,这也从另一个侧面证明陡山沱组第四段含冷泉碳酸盐岩结核黑色泥页岩具有寻找页岩气(甲烷天然气)的巨大潜力和重要烃源富集层位。

5 结论

(1)碳酸盐岩结核及围岩黑色泥页岩经历了由缺氧还原环境、短暂弱氧化环境到缺氧—硫化还原环境的发展演化过程,并最终形成于相对较平静的淡水—半咸水缺氧—硫化还原环境,属于海陆过渡相碳酸盐沉积体系,为局限台内盆地相(泻湖)沉积环境,这种缺氧—硫化还原沉积环境与冷泉碳酸盐岩形成环境相似。

(2)碳酸盐岩结核具典型韵律环带结构,普遍发育有亮晶球体结构、草莓状黄铁矿,以及与渗漏系统有关的凝块组构, $\delta^{13}\text{C}$ 具明显负异常($-5.65\text{‰} \sim -6.76\text{‰}$),并经历了结核初始形成、成岩—交代、成

岩后改造 3 个主要演化阶段形成的冷泉碳酸盐岩结核,是古天然气水合物存在的重要地质记录和标志。

(3)新元古代末期陡山沱组第四段黑色泥页岩中冷泉碳酸盐岩结核的形成与噶斯奇厄斯(Gaskiers)冰期后全球气温上升,封存于低温环境的甲烷天然气水合物固流体发生分解释放和成岩—交代作用过程密切相关。冷泉碳酸盐岩结核及黑色泥页岩中较高的残余有机质含量,为在华南扬子克拉通震旦系和下古生界盖层中寻找页岩气(天然气)储集层位提供了新的重要地质依据。

致谢:在成文过程中中国地质大学(武汉)杜远生教授提出了许多建设性的宝贵意见,感谢两位匿名审稿人提出的修改意见。此外,杨志勇、王宏涛等同学参加了前期部分野外工作和室内资料分析整理,在此一并表示衷心感谢!

References

Algeo, T. J., Tribouillard, N., 2009. Environmental Analysis of Paleoceanographic Systems Based on Molybdenum-Uranium Covariation. *Chemical Geology*, 268(3): 211—225. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.09.001

Anderson, T. F., Arthur, M. A., 1983. Stable Isotopes of Oxygen and Carbon and Their Application to Sedimentologic and Paleoenvironmental Problems. In: Arthur, M. A., ed., *Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM, Short Course*, (10): 1—151. doi:10.2110/scn.83.01.0000

Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of Yttrium and Rare Earth Elements in the Penge and Kuruman Iron Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1—2): 37—55. doi:10.1016/0301-9268(95)00087-9

Bian, Y. Y., Chen, D. F., 2013. Cold Seep Activities Recorded by Geochemical Characteristics of Authigenic Carbonates from Green Canyon 140, Gulf of Mexico. *Geochimica*, 42(3): 212—220 (in Chinese with English abstract).

Bian, Y. Y., Lin, Z. J., Feng, D., et al., 2012. Rare Earth Elements of Seep Carbonates and Using Them to Trace Redox Variation at Seep Sites. *Journal of Tropical Oceanography*, 31(5): 37—44 (in Chinese with English abstract).

Bowring, S., Myrow, P., Landing, E., et al., 2003. Geochronological Constraints on Terminal Neoproterozoic Events and the Rise of Metazoan (Abstract). *EUG, Nice*, 13—19.

Cai, J. J., Lu, Z. Q., He, J. X., et al., 2014. Geochemical Be-

haviors of Carbonates Associated with Gas Hydrate in the Qilian Mountain Permafrost. *Natural Gas Industry*, 34(2): 143—153 (in Chinese with English abstract).

Calver, C. R., Black, L. P., Everard, J. L., et al., 2004. U-Pb Zircon Age Constraints on Late Neoproterozoic Glaciation in Tasmania. *Geology*, 32(10): 893. doi:10.1130/g20713.1

Campbell, F. A., Williams, G. D., 1965. Chemical Composition of Shales of Mannville Group (Lower Cretaceous) of Central Alberta, Canada. *AAPG Bulletin*, 49(1): 81—87. doi:10.1306/a66334ea-16c0-11d7-8645000102c1865d

Chang, L., Roberts, A. P., Tang, Y., et al., 2008. Fundamental Magnetic Parameters from Pure Synthetic Greigite (Fe_3S_4). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B6): 1—16. doi:10.1029/2007JB005502.

Chen, F., Hu, Y., Feng, D., et al., 2016. Evidence of Intense Methane Seepages from Molybdenum Enrichments in Gas Hydrate-Bearing Sediments of the Northern South China Sea. *Chemical Geology*, 443: 173—181. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.09.029

Chen, S. M., Yin, C. Y., Liu, P. J., et al., 2009. Research Advances and Correlations of Carbon Isotopic Compositions in the Ediacaran Doushantuo Formation, East Yangtze Gorges, South China. *Acta Geoscientia Sinica*, 30(4): 475—486 (in Chinese with English abstract).

Chen, X. B., Han, X. Q., 2013. Carbon and Oxygen Isotope Characteristics of the Growth Profile of a Seep Carbonate Chimney from the Northeastern Slope of the South China Sea and Its Formation Model. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(1): 50—55 (in Chinese with English abstract).

Chen, X. H., Li, H. Q., Chen, L. D., et al., 2003. Carbon and Oxygen Isotope Features of the Sinian Carbonate Strata in the Three Gorges Region. *Geological Review*, 49(1): 66—73 (in Chinese with English abstract).

Chen, Z., Yang, H. P., Huang, Q. Y., et al., 2008. Diagenetic Environment and Implication of Seep Carbonate Precipitations from the Southwestern Dongsha Area, South China Sea. *Geoscience*, 22(3): 382—389 (in Chinese with English abstract).

Chu, X. L., 2004. “Snowball Earth” during the Neoproterozoic. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(3): 233—238 (in Chinese with English abstract).

Condon, D., Zhu, M., Bowring, S., et al., 2005. U-Pb Ages

- from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308 (5718): 95 – 98. doi: 10.1126/science.1107765
- Dong, J., Zhang, S. H., Jiang, G. Q., et al., 2009. Southern China Yichang Doushantuo Formation Four Carbonate Nodules Formation Evaluation of Environmental Research and Hydrocarbon Source Rocks. *Science China Earth Sciences*, 39(3): 317–326 (in Chinese).
- Dulski, P., 1994. Interferences of Oxide, Hydroxide and Chloride Analyte Species in the Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 350 (4–5): 194–203. doi: 10.1007/bf00322470
- Fang, Y., Xie, S. Y., He, Z. L., et al., 2016. Thin Section-Based Geochemical Dissolution Experiments of Ooid Carbonates. *Earth Science*, 41(5): 779–791 (in Chinese with English abstract).
- Fanning, C. M., Link, P. K., 2004. U-Pb SHRIMP Ages of Neoproterozoic (Sturtian) Glaciogenic Pocatello Formation, Southeastern Idaho. *Geology*, 32(10): 881–884. doi: 10.1130/G20609.1
- Frimmel, H. E., Klötzli, U. S., Siegfried, P. R., 1996. New Pb-Pb Single Zircon Age Constraints on the Timing of Neoproterozoic Glaciation and Continental Break-Up in Namibia. *The Journal of Geology*, 104(4): 459–469. doi: 10.1086/629839
- Gammon, P. R., McKirdy, D. M., Smith, H. D., 2012. The Paragenetic History of a Marinoan Cap Carbonate. *Sedimentary Geology*, 243–244: 1–16. doi: 10.1016/j.sedgeo.2011.07.004
- Halverson, G. P., Hoffman, P. F., Schrag, D. P., et al., 2005. Toward a Neoproterozoic Composite Carbon-Isotope Record. *Geological Society of America Bulletin*, 117(9): 1181. doi: 10.1130/b25630.1
- Han, X. Q., Yang, K. H., Huang, Y. Y., 2013. Origin and Nature of Cold Seep in Northeastern Dongsha Area, the South China Sea: Evidence from Chimney-Like Seep Carbonates. *Chinese Science Bulletin*, 58(19): 1865–1873 (in Chinese).
- Hatch, J. R., Leventhal, J. S., 1992. Relationship between Inferred Redox Potential of the Depositional Environment and Geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. *Chemical Geology*, 99(1–3): 65–82. doi: 10.1016/0009–2541(92)90031–y
- Hoffman, P. F., 1999. The Break-Up of Rodinia, Birth of Gondwana, True Polar Wander and the Snowball Earth. *Journal of African Earth Sciences*, 28(1): 17–33. doi: 10.1016/s0899–5362(99)00018–4
- Hoffman, P. F., 2011. Strange Bedfellows: Glacial Diamicrite and Cap Carbonate from the Marinoan (635 Ma) Glaciation in Namibia. *Sedimentology*, 58(1): 57–119. doi: 10.1111/j.1365–3091.2010.01206.x
- Hoffman, P. F., Halverson, G. P., Domack, E. W., et al., 2007. Are Basal Ediacaran (635 Ma) Post-Glacial “Cap Dolostones” Diachronous? *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1–2): 114–131. doi: 10.1016/j.epsl.2007.03.032
- Hu, Y., Feng, D., Peckmann, J., et al., 2014. New Insights into Cerium Anomalies and Mechanisms of Trace Metal Enrichment in Authigenic Carbonate from Hydrocarbon Seeps. *Chemical Geology*, 381(18): 55–66. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.014
- Huang, J., Chu, X. L., Chang, H. J., et al., 2009. Trace Element and Rare Earth Element of Cap Carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges. *Chinese Science Bulletin*, 54(22): 3498–3506 (in Chinese).
- Hurtgen, M. T., Halverson, G. P., Arthur, M. A., et al., 2006. Sulfur Cycling in the Aftermath of a 635 Ma Snowball Glaciation: Evidence for a Syn-Glacial Sulfidic Deep Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(3–4): 551–570. doi: 10.1016/j.epsl.2006.03.026
- Jiang, G. Q., Kennedy, M. J., Christie-Blick, N., 2003. Stable Isotopic Evidence for Methane Seeps in Neoproterozoic Postglacial Cap Carbonates. *Nature*, 426(6968): 822–826. doi: 10.1038/nature02201
- Jiang, G., Kennedy, M. J., Christie-Blick, N., et al., 2006. Stratigraphy, Sedimentary Structures, and Textures of the Late Neoproterozoic Doushantuo Cap Carbonate in South China. *Journal of Sedimentary Research*, 76(7): 978–995. doi: 10.2110/jsr.2006.086
- Jiang, G. Q., Shi, X. Y., Zhang, S. H., et al., 2011. Stratigraphy and Paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) in South China. *Gondwana Research*, 19(4): 831–849. doi: 10.1016/j.gr.2011.01.006
- Jiang, S. Y., Zhao, H. X., Chen, Y. Q., et al., 2007. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Phosphate Nodules from the Lower Cambrian Black Shale Sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chemical Geology*, 244(3–4): 584–604. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.07.010
- Jiang, X. F., Peng, S. B., Polat, A., et al., 2016. Geochemis-

- try and Geochronology of Mylonitic Metasedimentary Rocks Associated with the Proterozoic Miaowan Ophiolite Complex, Yangtze Craton, China; Implications for Geodynamic Events. *Precambrian Research*, 279: 37—56. doi:10.1016/j.precamres.2016.04.004
- 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
- Kennedy, M. J., Christie-Blick, N., Sohl, L. E., 2001. Are Proterozoic Cap Carbonates and Isotopic Excursions a Record of Gas Hydrate Destabilization Following Earth's Coldest Intervals? *Geology*, 29(5): 443. doi:10.1130/0091—7613(2001)029<0443;apccai>2.0.co;2
- Lash, G. G., Blood, D., 2004. Geochemical and Textural Evidence for Early (Shallow) Diagenetic Growth of Stratigraphically Confined Carbonate Concretions, Upper Devonian Rhinestreet Black Shale, Western New York. *Chemical Geology*, 206(3—4): 407—424. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.017
- Lawrence, M. G., Kamber, B. S., 2006. The Behavior of the Rare Earth Elements during Estuarine Mixing—Revisited. *Marine Chemistry*, 100(1—2): 147—161. doi:10.1016/j.marchem.2005.11.007
- Liu, H. Y., 1991. China Sinian. Science Press, Beijing, 388(in Chinese).
- Liu, P. J., Yin, C. Y., Gao, L. Z., et al., 2009. New Material of Microfossils from Ediacaran Doushantuo Formation in the Zhangcunping Area, Yichang, Hubei Province and Its Zircon SHRIMP U-Pb Age. *Chinese Science Bulletin*, 54(6): 774—780 (in Chinese).
- Liu, Y. Q., Kuang, H. W., Peng, N., 2009. Barite from the Top Ediacaran Doushantuo Formation in the East Yangtze Gorges Area and Its Geological Implications. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(4): 487—494 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. Q., Yin, C. Y., Gao, L. Z., et al., 2003. Advances in the Study of Sedimentary Facies of the Sinian Candidate Stratotype in the Eastern Areas of the Three Gorges, Hubei. *Geological Review*, 49(2): 187—194 (in Chinese with English abstract).
- MacDonald, F. A., Schmitz, M. D., Crowley, J. L., et al., 2010. Calibrating the Cryogenian. *Science*, 327(5970): 1241—1243. doi:10.1126/science.1183325
- Ou, L. H., Yi, H. S., Xia, G. Q., et al., 2013. Origin and Petroleum Geological Significance of Carbonate Rock Concretions in Linxi Formation, Northeast of Inner Mongolia, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 40(4): 438—444 (in Chinese with English abstract).
- Pattan, J. N., Pearce, N. J. G., Mislankar, P. G., 2005. Constraints in Using Cerium-Anomaly of Bulk Sediments as an Indicator of Paleo Bottom Water Redox Environment; A Case Study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology*, 221(3—4): 260—278. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.06.009
- Peng, S. B., Kusky, T. M., Jiang, X. F., et al., 2012. Geology, Geochemistry, and Geochronology of the Miaowan Ophiolite, Yangtze Craton; Implications for South China's Amalgamation History with the Rodinian Supercontinent. *Gondwana Research*, 21(2—3): 577—594. doi:10.1016/j.gr.2011.07.010
- Peng, S. B., Li, C. N., Kusky, T. M., et al., 2010. Discovery and Its Tectonic Significance of the Proterozoic Miaowan Ophiolites in the Southern Huangling Anticline, Western Hubei, China. *Geological Bulletin of China*, 29(1): 8—20 (in Chinese with English abstract).
- Qiao, P. J., Zhu, W. L., Shao, L., et al., 2015. Carbonate Stable Isotope Stratigraphy of Well Xike-1, Xisha Islands. *Earth Science*, 40(4): 725—732 (in Chinese with English abstract).
- Raiswell, R., Fisher, Q. J., 2000. Mudrock-Hosted Carbonate Concretions; A Review of Growth Mechanisms and Their Influence on Chemical and Isotopic Composition. *Journal of the Geological Society*, 157(1): 239—251. doi:10.1144/jgs.157.1.239
- Reeburgh, W. S., 1980. Anaerobic Methane Oxidation; Rate Depth Distributions in Skan Bay Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(3): 345—352. doi:10.1016/0012—821x(80)90021—7
- Roberts, A. P., Weaver, R., 2005. Multiple Mechanisms of Remagnetization Involving Sedimentary Greigite (Fe_3S_4). *Earth and Planetary Science Letters*, 231(3—4): 263—277. doi:10.1016/j.epsl.2004.11.024
- Solomon, E. A., Kastner, M., Jannasch, H., et al., 2008. Dynamic Fluid Flow and Chemical Fluxes Associated with a Seafloor Gas Hydrate Deposit on the Northern Gulf of Mexico Slope. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1—2): 95—105. doi:10.1016/j.epsl.2008.03.024
- Sun, Z. M., Yang, Z. Y., Pei, J. L., et al., 2004. Doushantuo Paleogeographic Environment in South China and New Progress in the Study of the “Snow-Ball Earth”. *Geological Bulletin of China*, 23(8): 728—731 (in Chinese)

- with English abstract).
- Tong, H. P., Chen, D. F., 2012. First Discovery and Characterizations of Late Cretaceous Seep Carbonates from Xigaze in Tibet. *Chinese Science Bulletin*, 57 (36): 3500—3510 (in Chinese).
- Wang, J. S., Gan, H. Y., Wei, Q., et al., 2005. Stable Isotopes of Carbon and Sulfur of Cap Dolomite in the Three Gorges and Its Mechanism Discussion. *Geoscience*, 19(1): 14—20 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. S., Jiang, G. Q., Xiao, S. H., et al., 2008. Carbon Isotope Evidence for Widespread Methane Seeps in the ca. 635 Ma Doushantuo Cap Carbonate in South China. *Geology*, 36(5): 347. doi:10.1130/g24513a.1
- Wang, J. S., Wang, Z., Hu, J., et al., 2012. Multiple Proxies Indicating Methane Seepage during the Neoproterozoic Cap Carbonate in South China. *Earth Science*, 37 (Suppl. 2): 14—22 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. Y., Guo, W. Y., Zhang, G. D., 1979. Application of Some Geochemical Indicators in Determining of Sedimentary Environment of Funing Group (Paleogene), Jin-Hu Depression, Kiangsu Province. *Journal of Tongji University*, 7(2): 51—61 (in Chinese with English abstract).
- Whiticar, M. J., 1999. Carbon and Hydrogen Isotope Systematics of Bacterial Formation and Oxidation of Methane. *Chemical Geology*, 161(1—3): 291—314. doi:10.1016/S0009—2541(99)00092—3
- Whiticar, M. J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic Methane Formation in Marine and Freshwater Environments: CO₂ Reduction vs. Acetate Fermentation—Isotope Evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (5): 693—709. doi:10.1016/0016—7037(86)90346—7
- Wingal, B. P., 1994. Black Shales. Clarendon Press, Oxford, 45—89.
- Yang, J. H., Jiang, S. Y., Ling, H. F., et al., 2004. Paleogeographic Significance of Redox-Sensitive Metals of Black Shales in the Basal Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China. *Progress in Natural Science*, 14 (2): 152—157. doi:10.1080/10020070412331343291
- Yang, X. E., Cao, W., 1991. Sedimentary Geochemical Characteristics of Sinian Period in Hubei and Its Pattern. *Hubei Geology*, 5(2): 13—21 (in Chinese with English abstract).
- Yin, C. Y., Tang, F., Liu, Y. Q., et al., 2005. New U-Pb Zircon Ages from the Ediacaran (Sinian) System in the Yangtze Gorges: Constraint on the Age of Miaohé Biota and Marinoan Glaciation. *Geological Bulletin of China*, 24(5): 393—400 (in Chinese with English abstract).
- Yong, Z. Q., Zhang, X., Deng, H. B., et al., 2012. Differences about Organic Matter Enrichment in the Shale Section of Ediacaran Doushantuo Formation in West Hubei of China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 39(6): 567—574 (in Chinese with English abstract).
- Yu, J. H., Reilly, S. Y., Wang, L. J., et al., 2008. Where was South China in the Rodinia Supercontinent? Evidence from U-Pb Geochronology and Hf Isotopes of Detrital Zircons. *Precambrian Research*, 164(1—2): 1—15. doi:10.1016/j.precamres.2008.03.002.
- Zhang, D. J., Liu, X. Y., Wang, Y. H., et al., 2015. Sedimentary Evolution and Reservoir Characteristics of Carbonate Rocks since Late Miocene in Xisha Area of the South China Sea. *Earth Science*, 40 (4): 606—614 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q. R., Chu, X. L., Feng, L. J., 2009. Discussion on the Neoproterozoic Glaciations in the South China Block and Their Related Paleolatitudes. *Chinese Science Bulletin*, 54(7): 978—980 (in Chinese).
- Zhang, S. H., Jiang, G. Q., Zhang, J. M., et al., 2005. U-Pb Sensitive High-Resolution Ion Microprobe Ages from the Doushantuo Formation in South China: Constraints on Late Neoproterozoic Glaciations. *Geology*, 33 (6): 473—476. doi:10.1130/g21418.1
- Zhang, T. G., Chu, X. L., Feng, L. J., et al., 2003a. The Effects of the Neoproterozoic Snowball Earth on Carbon and Sulfur Isotopic Compositions in Seawater. *Acta Geoscientia Sinica*, 24 (6): 487—493 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T. G., Chu, X. L., Zhang, Q. R., et al., 2003b. The Sulfur and Carbon Isotopic Records in Carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China. *Chinese Science Bulletin*, 48 (8): 850—855 (in Chinese).
- Zhang, T. G., Chu, X. L., Zhang, Q. R., et al., 2004. The Sulfur and Carbon Isotopic Records in Carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3): 717—724 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. J., Peng, S. B., Li, H. L., et al., 2013. “Three Gorges Landscape Stones”: The Sedimentary Concretion in Eastern Three Gorges Area. *Geological Review*, 59 (4): 627—636 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y. Y., Zheng, Y. F., Chen, F. K., 2009. Trace Element and Strontium Isotope Constraints on Sedimentary Environment of Ediacaran Carbonates in Southern Anhui,

- South China. *Chemical Geology*, 265(3-4): 345-362. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.04.015
- Zheng, R. C., Liu, M. Q., 1999. Study on Palaeosalinity of Chang-6 Oil Reservoir Set in Ordos Basin. *Oil & Gas Geology*, 20(1): 20-25 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., 2003. Neoproterozoic Magmatic Activity and Global Change. *Chinese Science Bulletin*, 48(16): 1639-1656. doi:10.1360/03wd0342
- Zhou, Q., Du, Y. S., Qin, Y., 2013. Ancient Natural Gas Seepage Sedimentary-Type Manganese Metallogenic System and Ore-Forming Model; A Case Study of 'Datangpo Type' Manganese Deposits Formed in Rift Basin of Nanhua Period along Guizhou-Hunan-Chongqing Border Area. *Mineral Deposits*, 32(3): 457-466 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Chen, J. H., Zhang, M. Q., et al., 2007a. The Advances in Study and Metallogenic Significance of Cold Seep Carbonates. *Guizhou Science*, 25(Suppl. 2): 103-110 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Yan, J. X., et al., 2007b. Geological and Geochemical Characteristics of the Cold Seep Carbonates in the Early Nanhua System in Datangpo, Songtao, Guizhou Province. *Earth Science*, 32(6): 845-852 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, M. Y., Strauss, H., Shields, G. A., 2007. From Snowball Earth to the Cambrian Bioradiation; Calibration of Ediacaran-Cambrian Earth History in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1-2): 1-6. doi:10.1016/j.palaeo.2007.03.026
- Zhu, X. M., 2008. *Sedimentary Petrology*. Petroleum Industry Press, Beijing, 130-256 (in Chinese).
- Zhu, Y., Huang, Y., Matsumoto, R., et al., 2003. Geochemical and Stable Isotopic Compositions of Pore Fluids and Authigenic Siderite Concretions from Site 1146, ODP Leg 184: Implications for Gas Hydrate. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. College Station, Texas: Texas A & M University, TX, 1-15. doi:10.2973/odp.proc.sr.184.202.2003
- 143-153.
- 陈寿铭, 尹崇玉, 刘鹏举, 等, 2009. 峡东地区埃迪卡拉系陡山沱组碳同位素特征研究进展与国内外对比. *地球学报*, 30(4): 475-486.
- 陈选博, 韩喜球, 2013. 南海东北陆坡烟卤状冷泉碳酸盐岩生长剖面的碳、氧同位素特征与生长模式. *沉积学报*, 31(1): 50-55.
- 陈孝红, 李华芹, 陈立德, 等, 2003. 三峡地区震旦系碳酸盐岩碳氧同位素特征. *地质论评*, 49(1): 66-73.
- 陈忠, 杨华平, 黄奇瑜, 等, 2008. 南海东沙西南海域冷泉碳酸盐岩特征及其意义. *现代地质*, 22(3): 382-389.
- 储雪蕾, 2004. 新元古代的"雪球地球". *矿物岩石地球化学通报*, 23(3): 233-238.
- 董进, 张世红, Ganqing Jiang, 等, 2009. 华南宜昌陡山沱组四段碳酸盐结核形成环境研究及其烃源岩评价意义. *中国科学(D辑)*, 39(3): 317-326.
- 方畅, 谢淑云, 何治亮, 等, 2016. 基于岩石薄片的鲕粒碳酸盐岩地球化学溶蚀. *地球科学*, 41(5): 779-791.
- 韩喜球, 杨克红, 黄永祥, 2013. 南海东沙东北冷泉流体的来源和性质: 来自烟卤状冷泉碳酸盐岩的证据. *科学通报*, 58(19): 1865-1873.
- 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 等, 2009. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究. *科学通报*, 54(22): 3498-3506.
- 刘鸿允, 1991. *中国震旦系*. 北京: 科学出版社, 388.
- 刘鹏举, 尹崇玉, 高林志, 等, 2009. 湖北宜昌樟村坪埃迪卡拉系陡山沱组微体化石新材料及锆石 SHRIMP U-Pb 年龄. *科学通报*, 54(6): 774-780.
- 柳永清, 旷红伟, 彭楠, 2009. 峡东伊迪卡拉纪陡山沱组顶部重晶石特征与地质意义研究. *地球学报*, 30(4): 487-494.
- 柳永清, 尹崇玉, 高林志, 等, 2003. 峡东震旦系层型剖面沉积相研究. *地质论评*, 49(2): 187-194.
- 欧莉华, 伊海生, 夏国清, 等, 2013. 内蒙古东北部林西组碳酸盐岩结核的成因及油气地质意义. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 40(4): 438-444.
- 彭松柏, 李昌年, Kusky, T. M., 等, 2010. 鄂西黄陵背斜南部元古宙庙湾蛇绿岩的发现及其构造意义. *地质通报*, 29(1): 8-20.
- 乔培军, 朱伟林, 邵磊, 等, 2015. 西沙群岛西科1井碳酸盐岩稳定同位素地层学. *地球科学*, 40(4): 725-732.
- 孙知明, 杨振宇, 裴军令, 等, 2004. 华南陡山沱期古地理环境及"雪球地球"研究新进展. *地质通报*, 23(8): 728-731.
- 佟宏鹏, 陈多福, 2012. 西藏日喀则晚白垩世冷泉碳酸盐岩的发现及其特征. *科学通报*, 57(36): 3500-3510.
- 王家生, 甘华阳, 魏清, 等, 2005. 三峡"盖帽"白云岩的碳、硫稳定同位素研究及其成因探讨. *现代地质*, 19(1):

附中文参考文献

- 卞友艳, 陈多福, 2013. 墨西哥湾北部上陆坡 Green Canyon 140 冷泉活动在自生碳酸盐岩中的地球化学记录. *地球化学*, 42(3): 212-220.
- 卞友艳, 林治家, 冯东, 等, 2012. 冷泉碳酸盐岩的稀土元素地球化学特征及氧化还原条件示踪. *热带海洋学报*, 31(5): 37-44.
- 蔡俊军, 卢振权, 何家雄, 等, 2014. 祁连山冻土区天然气水合物伴生碳酸盐岩的地球化学特征. *天然气工业*, 34(2):

14—20.

王家生,王舟,胡军,等,2012. 华南新元古代“盖帽”碳酸盐岩中甲烷渗漏事件的综合识别特征. *地球科学*, 37(S2): 14—22.

王益友,郭文莹,张国栋,1979. 几种地化标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用. *同济大学学报*, 7(2): 51—61.

杨秀恩,曹微,1991. 湖北震旦纪沉积地球化学特征及其模式. *湖北地质*, 5(2): 13—21.

尹崇玉,唐烽,柳永清,等,2005. 长江三峡地区埃迪卡拉(震旦)系锆石 U-Pb 新年龄对庙河生物群和马雷诺冰期时限的限定. *地质通报*, 24(05): 393—400.

雍自权,张旋,邓海波,等,2012. 鄂西地区陡山沱组页岩段有机质富集的差异性. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 39(6): 567—574.

张道军,刘新宇,王亚辉,等,2015. 西沙地区晚中新世以来碳酸盐岩的沉积演化及储层特征. *地球科学*, 40(4): 606—614.

张启锐,储雪蕾,冯连君,2009. 关于华南板块新元古代冰川作用及其古纬度的讨论. *科学通报*, 54(7): 978—980.

张同钢,储雪蕾,冯连君,等,2003a. 新元古代“雪球”事件对

海水碳、硫同位素组成的影响. *地球学报*, 24(6): 487—493.

张同钢,储雪蕾,张启锐,等,2003b. 陡山沱期古海水的硫和碳同位素变化. *科学通报*, 48(8): 850—855.

张同钢,储雪蕾,张启锐,等,2004. 扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录. *岩石学报*, 20(3): 717—724.

张先进,彭松柏,李华亮,等,2013. 峡东地区的“三峡奇石”——沉积结核. *地质论评*, 4(4): 627—636.

郑荣才,柳梅青,1999. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究. *石油与天然气地质*, 20(1): 20—25.

周琦,陈建华,张命桥,等,2007a. 冷泉碳酸盐岩研究进展及成矿意义. *贵州地质*, (B05): 103—110.

周琦,杜远生,覃英,2013. 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式——以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. *矿床地质*, 32(3): 457—466.

周琦,杜远生,颜佳新,等,2007b. 贵州松桃大塘坡地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征. *地球科学*, 32(6): 845—852.

朱筱敏,2008. *沉积岩石学*. 北京: 石油工业出版社, 130—256.

* * * * *

《地球科学》(中、英文版)获评“2016 中国最具国际影响力学术期刊”

据最新发布的《2016 中国学术期刊国际国内影响力研究报告》,《地球科学》、《Journal of Earth Science》(英文版)2 种期刊均获评“2016 中国最具国际影响力学术期刊”. 其中,《Journal of Earth Science》期刊从 2015 年的“国际影响力优秀学术期刊”步入了“最具国际影响力学术期刊”阵营.

“2016 中国最具国际影响力学术期刊”名单是根据《中国学术期刊国际引证年报(2016 版)》给出的期刊国际影响力指数 CI 进行排序的. 根据 CI 值排序,从我国 6000 种学术期刊中,遴选 TOP 5% 期刊为最具国际影响力学术期刊.

另悉:在中国高校科技期刊研究会举办的优秀科技期刊遴选中,《地球科学》、《Journal of Earth Science》均获评“2016 年度中国高校百佳科技期刊”. 该遴选需要期刊差错率低于万分之三,同时在“期刊荣誉”、“期刊传播与利用”和“期刊国际影响力”3 个方面具有较高显示度.