

https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.122



# 峡东九龙湾剖面埃迪卡拉纪陡山沱组盖帽白云岩无机碳同位素异常成因

蔡应雄<sup>1,2</sup>, 安志辉<sup>1,2</sup>, 杨文武<sup>1,2</sup>, 王宁涛<sup>1,2</sup>, 王保忠<sup>1,2</sup>, 梅玉萍<sup>1,2</sup>,  
丁丽雪<sup>1,2</sup>, 杨小莉<sup>1,2</sup>, 宋松<sup>1,2</sup>

1. 古生物与地质环境演化湖北省重点实验室, 湖北武汉 430205  
2. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北武汉 430205

**摘要:** 峡东地区埃迪卡拉纪陡山沱组盖帽白云岩中异常偏负的无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} < -40\%$ ), 是甲烷释放的关键地质证据, 但其具体成因机制尚不明确. 对九龙湾剖面陡山沱组盖帽白云岩中白云岩和自生碳酸盐岩的碳、氧、硫、锶同位素及元素地球化学进行对比研究. 自生碳酸盐岩极低的无机碳同位素值, 极大的硫酸盐和黄铁矿硫同位素变化范围, 较低的 $\delta^{18}\text{O}_{(\text{CAS, Brt})} - \delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS, Brt})}$ 斜率,  $\Delta^{33}\text{S}_{\text{pyrite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 具有的负相关性, 指示古海洋冷泉环境下 AOM-MSR 作用参与; 氧化还原敏感元素显示自生碳酸盐岩(JF1 和 JF2)形成于缺氧环境, 整个盖帽白云岩形成于氧化(/贫氧)-缺氧-氧化(/贫氧)-缺氧-氧化(/贫氧)环境转变; 古水深指标指示在 JF1 和 JF2 阶段海平面分别下降; 主、微量元素及锶同位素表明, JF1 和 JF2 阶段陆源风化物质输入增加. 九龙湾地区埃迪卡拉纪早期两次海退形成的海底缺氧环境和水化学条件改变, 是形成极负无机碳同位素组成的重要原因.  
**关键词:** 埃迪卡拉纪; 陡山沱组; 盖帽白云岩; 自生碳酸盐岩; 碳同位素负偏; 地球化学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2025)07-2566-18

收稿日期: 2024-10-12

## Origin of Inorganic Carbon Isotope Excursions in Ediacaran Doushantuo Cap Dolostone at Jiulongwan Section in East Yangtze Gorges

Cai Yingxiong<sup>1,2</sup>, An Zhihui<sup>1,2</sup>, Yang Wenwu<sup>1,2</sup>, Wang Ningtao<sup>1,2</sup>, Wang Baozhong<sup>1,2</sup>, Mei Yuping<sup>1,2</sup>,  
Ding Lixue<sup>1,2</sup>, Yang Xiaoli<sup>1,2</sup>, Song Song<sup>1,2</sup>

1. Hubei Key Laboratory of Paleontology and Geological Environment Evolution, Wuhan 430205, China  
2. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, China

**Abstract:** Extremely negative inorganic carbon isotope values ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} < -40\%$ ) from the Ediacaran Doushantuo cap dolostone in East Yangtze Gorges were taken as key evidence for a methane release event, but the origin of the cap dolostone remain contested. Here we investigated carbon, oxygen, sulfur, and strontium isotopes, and major and trace element compositions in both authigenic carbonates and dolostones from the Doushantuo cap dolostone at the Jiulongwan Section. Authigenic carbonates show extremely negative inorganic carbon isotope values, remarkably wide ranges of sulfur isotope values for sulfates and pyrites, a

**基金项目:** 古生物与地质环境演化湖北省重点实验室开放基金(No. PEL-202305); 中国地质调查局项目(Nos. DD20190315, DD20221777, DD20230218).

**作者简介:** 蔡应雄(1981-), 男, 正高级工程师, 主要从事同位素地球化学研究. ORCID: 0000-0001-9402-7199. E-mail: whcyx0226@126.com

**引用格式:** 蔡应雄, 安志辉, 杨文武, 王宁涛, 王保忠, 梅玉萍, 丁丽雪, 杨小莉, 宋松, 2025. 峡东九龙湾剖面埃迪卡拉纪陡山沱组盖帽白云岩无机碳同位素异常成因. 地球科学, 50(7): 2566-2583.

**Citation:** Cai Yingxiong, An Zhihui, Yang Wenwu, Wang Ningtao, Wang Baozhong, Mei Yuping, Ding Lixue, Yang Xiaoli, Song Song, 2025. Origin of Inorganic Carbon Isotope Excursions in Ediacaran Doushantuo Cap Dolostone at Jiulongwan Section in East Yangtze Gorges. *Earth Science*, 50(7): 2566-2583.

positive  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{CAS, Brt})} - \delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS, Brt})}$  correlation with a low slope, and a distinctly negative  $\Delta^{33}\text{S}_{\text{pyrite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$  correlation, which indicates that the extremely  $^{13}\text{C}$ -depleted carbonates were deposited from seawater via anaerobic oxidation of methane coupled to microbial sulfate reduction (AOM-MSR) at paleo-marine cold seeps. Redox-sensitive elements reveal that the authigenic carbonates (JF1 and JF2) were deposited in an anoxic condition, while the whole cap dolostone was deposited in transitional conditions of suboxic-anoxic-suboxic-anoxic-suboxic. Paleodepth indicators imply that the sea level in the Jiulongwan area dropped during the JF1 and JF2 stages, respectively. Results of major and trace elements and strontium isotopes demonstrate that the input of terrigenous weathered materials increased during the JF1 and JF2 stages. In Early Ediacaran Epoch, two regressions in the Jiulongwan area resulted in an anoxic environment and altered hydrochemical conditions, which is an important origin for the extremely negative inorganic carbon isotopes observed in the cap dolostone in this area.

**Key words:** Ediacaran; Doushantuo Formation; cap dolomite; authigenic carbonate; negative carbon isotope excursion; geochemistry.

## 0 引言

新元古代 Marinoan 冰期 (~635 Ma) 结束后, 扬子地台形成一套一米至几米厚的碳酸盐岩, 由于其覆盖于成冰纪冰川沉积序列之上, 被称为盖帽碳酸盐岩. 针对盖帽碳酸盐岩的成因及其无机碳同位素演化特征, 早期多以“雪球地球”假说解释 (Hoffmann *et al.*, 1998; Hoffmann and Schrag, 2002). 但在鄂西黄陵隆起南缘峡东地区, 埃迪卡拉纪陡山沱组底部盖帽白云岩中的自生碳酸盐岩 (在沉积物孔隙中或沉积物/水体界面附近原地无机沉淀形成的碳酸盐矿物) 无机碳同位素负偏异常 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb, V-PDB}} < -40\text{‰}$ ), 有学者 (Jiang *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2008) 认为其与古海洋沉积环境中甲烷厌氧氧化作用 (AOM) 有关, 可作为盖帽碳酸盐岩水合物释放成因的有利证据. 王家生等 (2012) 在长阳地区发现更多碳同位素负偏异常 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb, V-PDB}}$  约为  $-31.89\text{‰}$ ) 的盖帽白云岩剖面, 产出大量枝状、扇形、花瓣状重晶石结晶扇, 类似于现代海底冷泉区重晶石特征, 锶同位素  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  出现异常高值 (~0.718 6), 与相应层位的极低碳稳定同位素记录之间存在时间上先后关系和成因联系, 认为新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩沉积时古海洋存在异常甲烷渗漏事件.

不同矿物相微区碳同位素研究表明, 盖帽白云岩中极负碳同位素值都集中在自生碳酸盐胶结物中 (主要是方解石) (Lin *et al.*, 2011), 基质白云石部分的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb, V-PDB}}$  仍为  $-4\text{‰} \sim -2\text{‰}$ . 岩相学研究发现方解石的形成明显晚于白云石基质. Zhou *et al.* (2010) 认为盖帽白云岩可能代表了二次沉积事件: (1) 冰期结束后冰雪融水引起广泛海侵并伴随最初盖帽白云岩沉积; (2) 由于地壳均衡效应, 海平面相对下

降, 早期沉积的盖帽白云岩受到广泛的喀斯特化影响; (3) 二次海侵过程中富  $\text{Ba}^{2+}$  底层水的带入, 使得早期盖帽喀斯特化形成的空洞和裂隙部分被重晶石充填, 碳同位素负偏异常在盖帽碳酸盐岩成岩后形成. 通过碳酸盐团簇同位素测温、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位素示踪、微量元素含量和黏土矿物特征等研究, Bristow *et al.* (2011) 推算出盖帽白云岩中的极负碳同位素形成时间至少比盖帽白云岩沉积晚 1.6 Ma, 否定了甲烷渗漏对雪球地球崩解的作用.

最新的硫、氧高维稳定同位素 (多硫、三氧) 研究显示峡东地区盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的硫、氧同位素特征与现代冷泉碳酸盐岩完全吻合, 无机碳同位素负偏异常是甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR) 的结果 (Peng *et al.*, 2022). 但通过对盖帽白云岩中不同期次方解石和黄铁矿微区微量元素、稀土元素、碳和硫同位素组成的研究, Cai *et al.* (2023) 认为当时海水硫酸盐浓度较低, 自生碳酸盐岩更多的是由铁锰氧化物驱动着厌氧甲烷氧化形成. 激光原位 U-Pb 定年测得九龙湾盖帽白云岩中无机碳同位素负偏异常的方解石年龄为  $(593.7 \pm 8.7)$  Ma, 晚于盖帽白云岩沉积 (~635 Ma) 约 40 Ma, 史红毅等 (2023) 认为该方解石形成过程中的甲烷释放对 Marinoan 冰期结束无直接影响. 关成国等 (2024) 通过对峡东地区雾河钻井岩心的岩石学观察和碳同位素分析, 发现盖帽白云岩中碳同位素极负的自生方解石不是原生沉淀, 而是在后期成岩过程中形成.

以上研究表明, 峡东地区陡山沱组盖帽白云岩中无机碳同位素异常偏负的自生碳酸盐岩与盖帽白云岩是否同期形成, 仍存在较大争议. 盖帽白云岩中出现无机碳同位素异常偏负的具体成因机制, 也不十分明确. 无机碳同位素异常偏负是否与古海

洋冷泉有关,又是在什么样的古海洋环境中形成?同时期盖帽白云岩在全球广泛分布(Hoffmann *et al.*, 1998; Porter *et al.*, 2004),但无机碳同位素异常偏负为何只在黄陵隆起南缘峡东地区出现?在盖帽白云岩 3~5 m 的厚度范围内,为何出现了两次无机碳同位素异常波动?本文在前人研究基础上,对峡东地区九龙湾剖面陡山沱组盖帽白云岩,进行了不同层段白云岩和自生碳酸盐岩的碳、硫、氧、锶同位素及元素地球化学对比研究,为无机碳同位素异常偏负成因提供新的证据.

## 1 地质概况

扬子陆块在新元古代从裂谷盆地沉积体系过渡至被动大陆边缘构造古地理格局,沉积了青白口系莲沱组,成冰系古城组、大塘坡组和南沱组,埃迪卡拉系陡山沱组、灯影组(或留茶坡组),以及寒武系水井沱组(牛蹄塘组)等连续的地层序列.在埃迪卡拉纪早期,扬子陆块可能存在数个被深水包围的孤立台地,陡山沱组在台地和深水区域都有发育(Zhu *et al.*, 2007).Jiang *et al.*(2011)通过地层对比研究,认为在陡山沱组沉积时期,扬子

陆块北缘是一个被水下障壁阻隔的台盆,扬子陆块在空间格局上自西北向东南依次呈现出陆棚-陆盆-盆地沉积模式(图 1a、1b).在扬子板块整体的沉积环境和古地理格局下,华南埃迪卡拉纪海洋沉积地球化学环境特征受其控制和影响,比如海水地球化学局限和分层状态、海洋化学界面(化跃层)深度动态迁移及其记录的空间差异性、海水地球化学(如海洋碳库扰动)的时空梯度及氧化还原状态的空间不均一性等(Jiang *et al.*, 2008; Ader *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2017).

鄂西地区埃迪卡拉纪整体属于陆棚沉积环境,局部以陆棚内盆地或泻湖沉积相为主,研究剖面位于鄂西黄陵隆起南缘,属于近岸边缘的陆棚泻湖沉积(图 1b、1c).九龙湾剖面陡山沱组可以划分为 4 个岩性段,底部第一段为盖帽白云岩,厚约 5 m,为灰白色厚层-块状白云岩,是一套全球范围内稳定发育的冰后期沉积,与下伏南沱组冰碛岩接触界线截然,界线处可见 1~2 cm 厚的黏土层(王舟, 2017).第二段为富含有机质的黑色页岩与灰黑色薄层状白云岩互层的地层,发育大量的硅磷质结核,结核中保存大量微体化石(Zhou *et al.*, 2007).第三段可

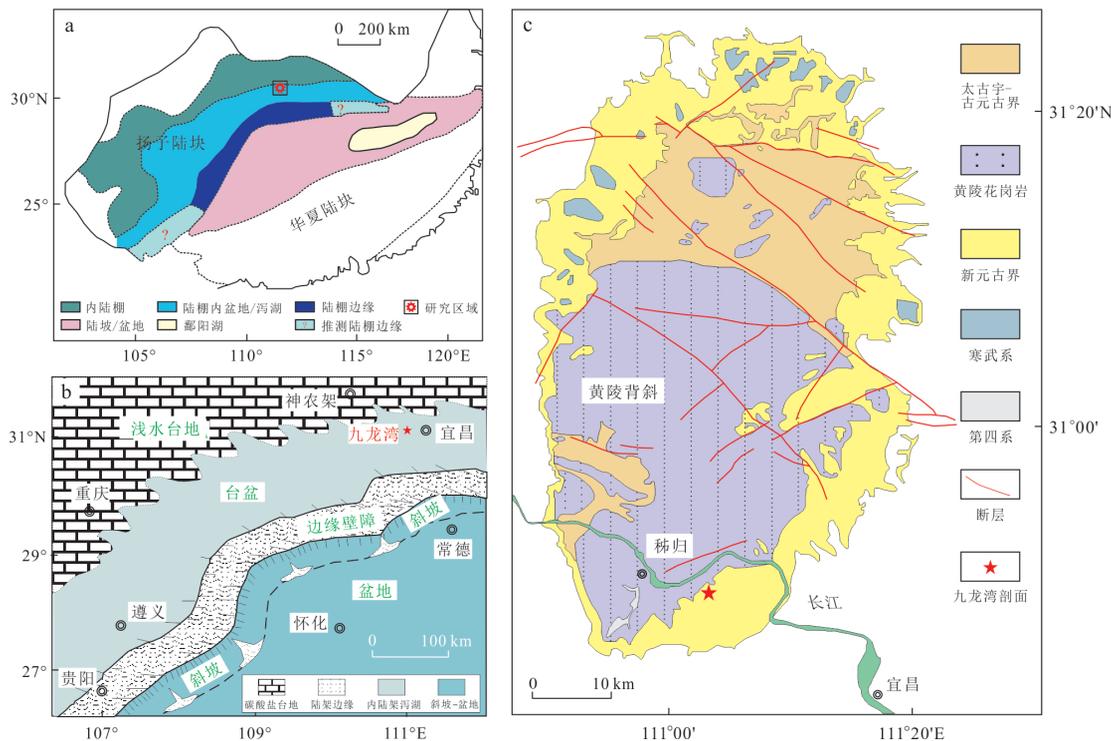


图 1 扬子板块埃迪卡拉纪沉积古地理(a、b)和黄陵背斜周缘地质简图(c)

Fig.1 Paleogeographic map of Ediacaran depositional environment in the Yangtze Block (a, b) and sketch map around Huangling anticline (c)

a、b. 修改自 Jiang *et al.*, 2011; 魏昊明, 2019; c. 修改自 An *et al.*, 2015

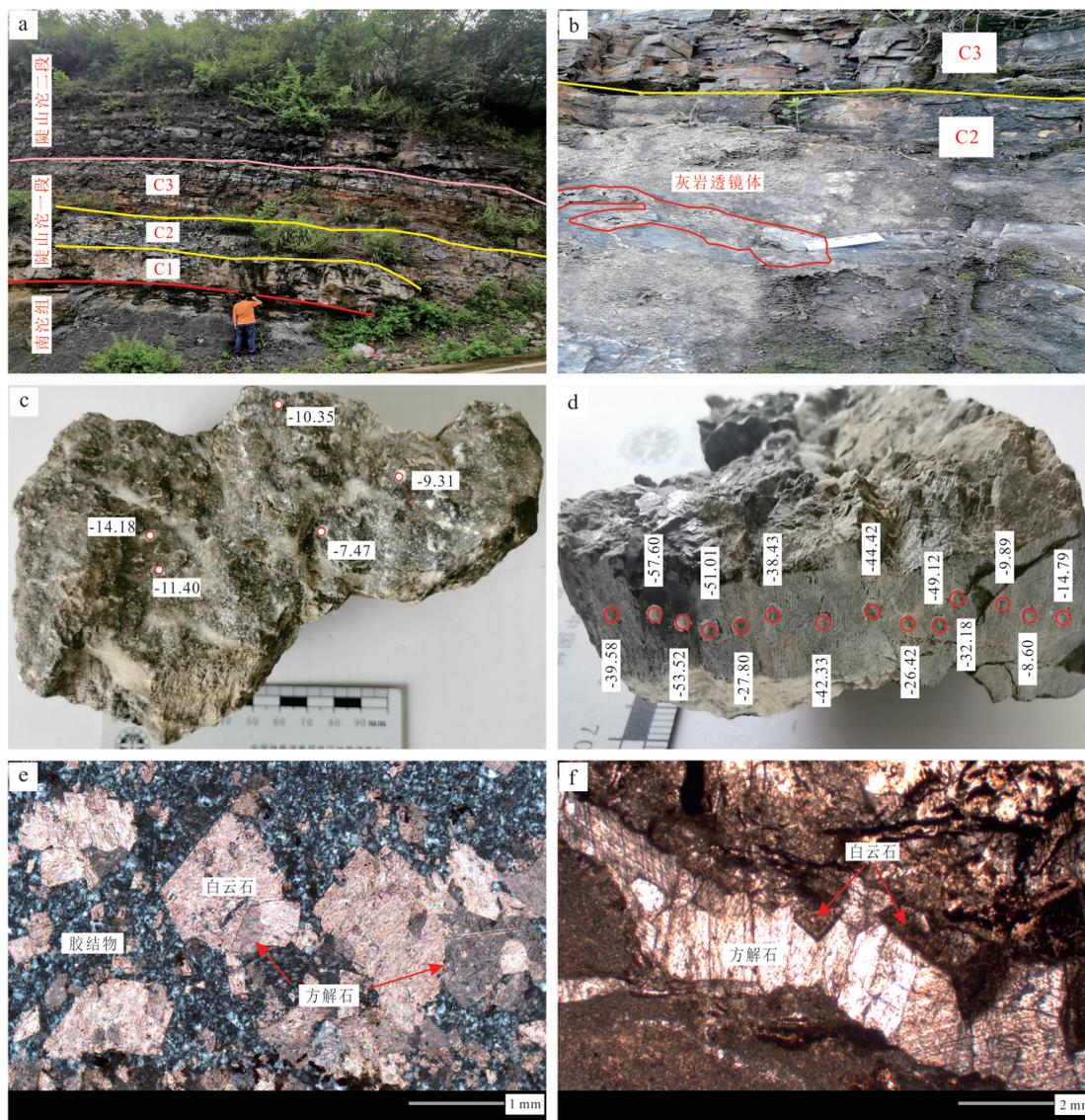


图 2 九龙湾盖帽白云岩地层、岩石手标本和镜下照片

Fig.2 Stratum, specimens and microscopic photographs of the cap dolomite at the Jiulongwan Section

a. 九龙湾盖帽白云岩(C1+C2+C3)野外露头,南沱组冰碛砾岩与盖帽白云岩呈整合接触关系,照片中人身高 1.75 m;b. 盖帽白云岩 C2 中顺层产出灰岩透镜体;c. HNYD06 白云岩手标本,数据为微钻取样后测得的方解石胶结物无机  $\delta^{13}C_{V-PDB}$  值(‰);d. HNYD27-2 灰岩透镜体手标本,数据为微钻取样后测得的无机  $\delta^{13}C_{V-PDB}$  值(‰);e. 白云岩中方解石胶结物显微照片(正交偏光);f. 灰岩透镜体中方解石脉显微照片(单偏光)

分为上下两个部分,下部为灰-浅灰色中厚层状白云岩,含有大量硅质结核和不规则硅质条带;上部为灰色条带状灰岩,二者之间发育一层 20 cm 厚的页岩层(Lu *et al.*, 2013). 第四段整体为一套黑色碳质页岩,局部可见透镜状碳酸盐质结核.

九龙湾剖面盖帽白云岩一般被划分为 3 个部分(Jiang *et al.*, 2003;王家生等,2012):C1 为最下部的一个单元,整体为厚层状白云岩(图 2a),厚 1.1 m,发育层状裂隙、溶蚀孔洞、帐篷构造,局部角砾岩化,在白云石孔隙内充填有方解石胶结物(图 2c、2e、2f);C2 下部为厚 1.6 m 的中薄层状白

云岩,C2 上部为厚层状白云岩,厚 0.7 m,顺层产出 0.1~0.3 m 不等的灰岩透镜体(图 2b、2d),发育重晶石扇和帐篷构造;C3 为一套薄层状泥质白云岩,厚 2.34 m. 在野外地层露头识别中,C3 段岩性特征与上覆陡山沱组第二段底部岩性特征类似,在盖帽白云岩无机碳同位素地层演化曲线中(图 3a),C3 段白云岩的  $\delta^{13}C_{carb,V-PDB}$  都为正值( $> 2.5\%$ ),而 C1 段和 C2 段白云岩的  $\delta^{13}C_{carb,V-PDB}$  基本  $< -3\%$ ,因此本文分析和讨论的盖帽白云岩主要是包含了 C1 和 C2 段共 3.4 m 厚的白云岩地层.

## 2 分析方法

本文以陡山沱组一段与南沱组界线计为 0 m 标志,自下而上采集碳酸盐岩样品 38 件,具体采样位置见附表 1.挑选新鲜岩石样品经过岩锯精细切割,选择合适的手标本微钻取样供无机碳、氧同位素分析,剩余样品在尽可能区分出自生碳酸盐岩和白云岩后粉碎至 200 目.样品的碳、氧、硫、锶同位素及主微量元素分析均在中国地质调查局武汉地质调查中心同位素实验室完成.

**碳酸盐晶格硫酸根(CAS)提取:**依次通过 10% 的 NaCl 溶液浸泡、清洗去除可溶态硫酸盐,和 5% 的 NaClO 溶液浸泡、清洗去除有机硫后,加入 3 mol/L HCl 溶解样品,0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,再加入足量饱和的 BaCl<sub>2</sub> 溶液,产生的硫酸钡过滤、清洗、烘干,最后通过 DDARP 方法(Bao, 2006)将硫酸钡提纯.

**重晶石(Brt)提取:**对碳酸盐晶格硫酸根提取过程中 HCl 溶解后的不溶物,加入 6 mol/L HCl 反应 48 h,去离子水清洗、烘干后,加入 NaOH(1 mol/L)与 DTPA(0.05 mol/L)混合溶液,振荡 24 h,0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,滤液中加入足量饱和的 BaCl<sub>2</sub>,产生的硫酸钡过滤、清洗、烘干,最后通过 DDARP 方法将硫酸钡提纯.

**黄铁矿提取:**通过铬还原法对样品中的黄铁矿硫进行提取(Canfield *et al.*, 1986),称取适量样品装入特制装置的烧瓶中,加入 20 mL 6 mol/L 的盐酸除去样品中的碳酸盐,再加入制备好的 CrCl<sub>2</sub> 溶液,90~95 °C 反应生成的 H<sub>2</sub>S 气体最后被 AgNO<sub>3</sub> 溶液吸收转化为黑色的 Ag<sub>2</sub>S 沉淀,将 Ag<sub>2</sub>S 沉淀过滤、清洗、烘干.

**碳、氧同位素分析:**采用 GasBench II-MAT253 联机分析的方法测定碳、氧同位素组成,烘干后的样品在 GasBench II 恒温槽 72 °C 恒温反应 4 h 后,产生的 CO<sub>2</sub> 气体通过载气经 70 °C 的色谱柱分离后进入 MAT253 测定碳和氧同位素组成,结果以相对 V-PDB 的值给出.分析过程采用标准 GBW04405、GBW04406 和 NBS19 进行质量监控,分析误差范围为  $\pm 0.1\%$ .

**硫同位素分析:**采用元素分析仪与气体同位素质谱仪联机分析(EA IsoLink-Delta V Advantage)的方法测定硫同位素,硫酸钡样品与五氧化二钒按照 1:3 比例装入锡杯(黄铁矿无

需加入五氧化二钒),包裹紧实后通过固体进样器进入元素分析仪反应炉,1 020 °C 高温下与氧气反应产生二氧化硫,经 240 °C 色谱柱分离、水阱干燥后,导入质谱仪测定硫同位素组成,结果以相对 V-CDT 的值给出.分析过程采用标准 IAEA-SO-6、IAEA-SO-5 和 NBS127 进行质量监控,分析误差范围为  $\pm 0.15\%$ .

**硫酸盐氧同位素分析:**采用元素分析仪与气体同位素质谱仪联机分析(FlashEA 1112 HT-Delta V Advantage)的方法测定氧同位素,将硫酸钡样品装入银杯,包裹紧实后通过固体进样器进入元素分析仪裂解炉,1 420 °C 高温下与玻璃碳反应产生一氧化碳,经 90 °C 色谱柱分离后,导入质谱仪测定氧同位素组成,结果以相对 V-SMOW 的值给出.分析过程采用标准 NBS127 进行质量监控,同时使用 IAEA-SO-5 的文献值进行校准,分析误差范围为  $\pm 0.15\%$ .

**锶同位素分析:**称取适量烘干后的样品,用 0.2 mol/L 盐酸溶解,阳离子树脂(Dowex50 $\times$ 8)分离、纯化 Sr 元素,Sr 同位素组成由质谱仪 TRITON 测定,分析流程分别用 NBS987、NBS607 和 GBW04411 进行监控,与样品同时测定的 Sr 全流程空白为  $1 \times 10^{-10}$ ,样品 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值分析误差不超过 0.006%.

**主量元素分析:**样品 105 °C 恒温干燥 2 h,准确称取复合熔剂 7.000 0 g 及样品 0.500 0 g 于坩埚中搅拌均匀,滴加溴化锂溶液和碘化铵溶液作脱模剂,熔融制备待测样片后,使用 Axios max 型 X 荧光光谱仪分析测试,分析流程采用 GSR12 和 GSR13 进行监控,分析精度优于 10%.

**微量元素分析:**称取 50 mg 粉末样品,分别加入 1.0 mL 硝酸和 2.0 mL 氢氟酸密闭消解,再次加入硝酸二次密闭加热,最后加入去离子水加热稀释定容,使用 ICP-OES 等离子光谱仪及 ICP-MS 等离子质谱仪分析测试,分析流程采用 GSR12 和 GSR13 进行监控,分析精度优于 10%.

**稀土元素分析:**称取 50 mg 样品放入溶样杯中,多次加入过量 0.5 mol/L 的超纯醋酸,在 60 °C 的电热板上加热溶解 24 h;再将溶液离心,取上层清液蒸干后加入超纯硝酸溶解;最后通过 ICP-MS 测定稀土元素浓度,分析流程分别用 GSR01、GSS01 和 GSD09 进行监控,分析精度优于 10%.

### 3 分析结果

#### 3.1 碳、氧同位素

测得白云岩、方解石胶结物和灰岩透镜体的无机碳、氧同位素数据, 引用 Peng *et al.* (2022) 的方解石脉和胶结物的无机碳、氧同位素数据, 列于附表。C1、C2 层段白云岩的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值为  $-7.99\text{‰} \sim -2.22\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值为  $-15.97\text{‰} \sim -3.62\text{‰}$ , C3 层段泥质白云岩的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值为  $2.49\text{‰} \sim 4.72\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值为  $-3.89\text{‰} \sim -0.71\text{‰}$ , C3 层段与 C1、C2 层段的无机碳、氧同位素组成差异明显。白云岩的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值从盖帽白云岩底部(约  $-6\text{‰}$  和  $-16\text{‰}$ ) 向顶部(约  $4\text{‰}$  和  $-1\text{‰}$ ) 不断增大(图 3a、3b)。自生碳酸盐岩(方解石胶结物和灰岩透镜体)的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  具有较大变化范围, 为  $-57.60\text{‰} \sim -7.47\text{‰}$ , 出现两次显著的碳同位素负偏(图 3), 本文将它们分别命名为 JF1 和 JF2;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值为  $-11.74\text{‰} \sim -6.17\text{‰}$ , 氧同位素组成变化范围相对较小, 但在 JF1 和 JF2 分别为一次正偏和一次负偏。

#### 3.2 硫、氧同位素

测得白云岩和自生碳酸盐岩的碳酸盐晶格硫酸根(CAS)硫和氧同位素、重晶石(Brt)硫和氧同位素及黄铁矿(Py)硫同位素数据, 引用 Peng *et al.* (2022) 的自生碳酸盐岩的碳酸盐晶格硫酸根(CAS)硫和氧同位素、黄铁矿(Py)硫同位素数据, 列于表 1。白云岩中硫酸盐(CAS 和 Brt)的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值为  $25.93\text{‰} \sim 42.00\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  值为  $11.80\text{‰} \sim 16.06\text{‰}$ , 黄铁矿(Py)的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值为  $24.45\text{‰} \sim 33.41\text{‰}$ ; 自生碳酸盐岩中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值为  $27.44\text{‰} \sim 80.10\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  值为  $7.53\text{‰} \sim 22.20\text{‰}$ , 黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值为  $8.18\text{‰} \sim 73.40\text{‰}$ 。白云岩的硫、氧同位素组成变化范围相对较小; 自生碳酸盐岩的硫、氧同位素组成变化范围极大, 其  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值普遍比白云岩大得多。白云岩中硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值从盖帽白云岩底部(约  $42\text{‰}$ ) 向顶部(约  $26\text{‰}$ ) 不断减小,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  值从底部(约  $12\text{‰}$ ) 向顶部(约  $16\text{‰}$ ) 不断增大(图 3c、3d)。自生碳酸盐岩中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值在 JF1 和 JF2 都是正偏, 但  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  值在 JF1 和 JF2 分别为一次正偏和一次负偏。

表 1 峡东九龙湾剖面盖帽白云岩硫、氧、锶同位素组成

Table 1 Sulfur, oxygen, and strontium isotopes of the cap dolostone at Jiulongwan Section

样品编号	岩性/矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ (V-CDT, ‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CAS}}$ (V-SMOW, ‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}}$ (V-CDT, ‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Brt}}$ (V-SMOW, ‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ (V-CDT, ‰)	$\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}$ ( $1\sigma$ )
HNYD01	白云岩	41.79	11.80	35.77	-	-	-
HNYD03	白云岩	39.52	-	42.00	12.90	-	-
HNYD06	方解石胶结物	44.09	-	42.10	12.24	26.07	0.711 50(1)
HNYD07	方解石胶结物	31.73	14.54	27.44	-	15.74	-
HNYD11	白云岩	29.17	15.73	-	-	27.76	0.709 34(2)
HNYD16-17	白云岩	29.85	-	-	-	24.45	0.710 19(1)
HNYD25	白云岩	30.16	15.11	-	-	30.12	0.710 23(1)
HNYD27-1	灰岩透镜体	46.72	13.34	39.83	-	-	-
HNYD27-2	灰岩透镜体	45.26	12.16	35.10	7.53	27.99	0.710 77(1)
HNYD27-3	灰岩透镜体	49.54	-	46.90	-	11.62	0.710 53(1)
HNYD28-1	灰岩透镜体	39.01	10.42	35.41	-	-	-
HNYD28-2	灰岩透镜体	54.31	-	60.18	15.21	41.15	0.712 70(3)
HNYD29-1	灰岩透镜体	52.33	12.12	52.96	-	32.51	-
HNYD29-2	灰岩透镜体	44.27	10.91	47.03	10.87	8.18	-
HNYD31-32	白云岩	25.93	16.06	-	-	33.41	0.709 35(1)
JLW-C1-1	亮晶方解石脉和胶结物	79.3	20.1	-	-	69.8	-
JLW-C1-1-2	亮晶方解石脉和胶结物	80.1	22.2	-	-	73.4	-
JLW-C1-3	亮晶方解石脉和胶结物	58.2	19.7	-	-	50.6	-
JLW-C1-4	亮晶方解石脉和胶结物	39.0	15.0	-	-	38.4	-
JLW-C1-6	亮晶方解石脉和胶结物	58.8	16.1	-	-	43.2	-

注: JLW 开头样品引自 Peng *et al.* (2022), 其他数据为本文测定; “-”表示该项分析未测或未测出。

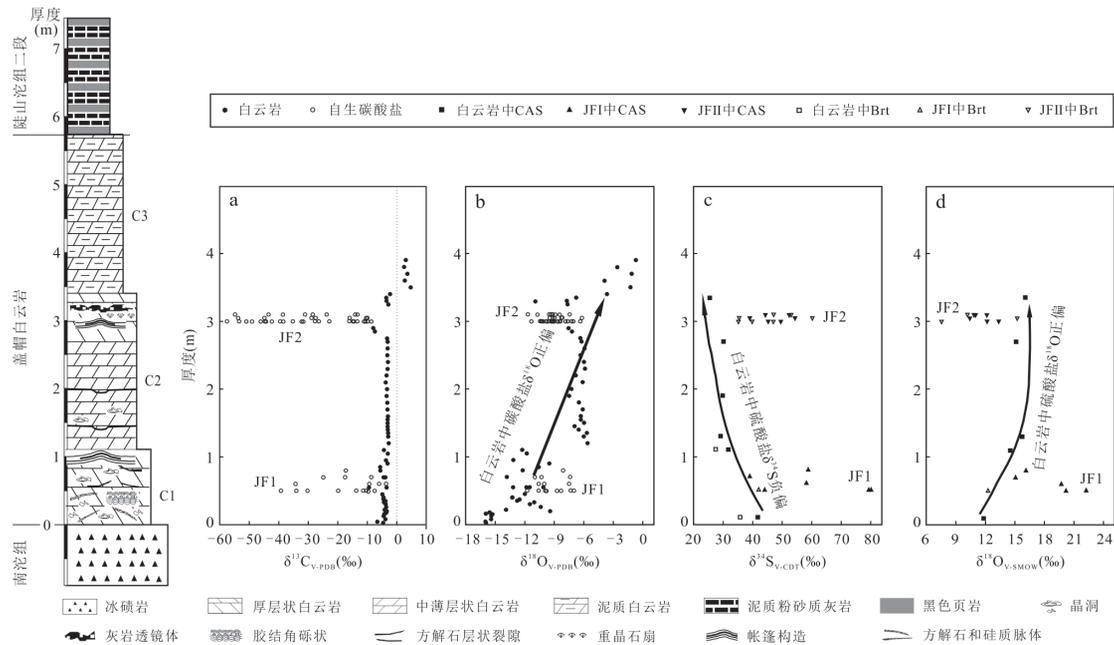


图3 九龙湾盖帽白云岩剖面及碳、氧、硫同位素组成变化

Fig.3 Stratigraphic column and carbon, oxygen and sulfur isotope profiles of the cap dolostone at Jiulongwan Section

a. 碳酸盐无机碳同位素组成; b. 碳酸盐氧同位素组成; c. 硫酸盐 (CAS 和 Brt) 硫同位素组成; d. 硫酸盐 (CAS 和 Brt) 氧同位素组成. 剖面柱状图据 Wang *et al.*, 2008 修改

### 3.3 锶同位素

白云岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.709 34~0.710 23, 平均值 0.709 78; 自生碳酸盐岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.710 53~0.712 70, 平均值 0.711 38 (表 1). 白云岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值变化范围小、相对均一; 自生碳酸盐岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值变化范围大, 且所有自生碳酸盐岩都比白云岩含有更多的  $^{87}\text{Sr}$ .  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值在 JF1 和 JF2 发生两次明显的正偏 (图 7).

### 3.4 主量元素

白云岩的 CaO 含量较自生碳酸盐岩低, 平均值分别为 31.77% 和 42.69%; 白云岩的 MgO 含量较自生碳酸盐岩高, 平均值分别为 14.20% 和 5.21%. 白云岩与自生碳酸盐岩中 CaO 和 MgO 的含量比表明自生碳酸盐岩含有更多的方解石矿物.

白云岩的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、MnO 含量较高, 除样品 HNYD01 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 3.50% 外, 分别为 0.62%~0.91%、0.16%~0.52%, 平均值分别为 0.76%、0.30%; 自生碳酸盐岩的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、MnO 含量总体比白云岩更高, 分别为 0.88%~1.10%、0.33%~1.13%, 平均值分别为 1.00%、0.82%. 所有样品的铁、锰元素含量最低值远远超出形成于正常海水的不同时期的碳酸盐矿物 (其铁元素含量约为  $50 \times 10^{-6}$ , 锰元素含量平均值不超过  $1 \times 10^{-6}$ ) (Veizer, 1983).

### 3.5 微量元素

白云岩中微量元素含量相对较低, 如 Sr 含量为  $90.7 \times 10^{-6}$ ~ $357.0 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $148.1 \times 10^{-6}$ ; Ba 含量为  $20.0 \times 10^{-6}$ ~ $2\ 000.0 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $464.1 \times 10^{-6}$  (表 2). 自生碳酸盐岩的微量元素含量相对较高, Sr 含量为  $141.0 \times 10^{-6}$ ~ $481.0 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $254.2 \times 10^{-6}$ ; Ba 含量为  $209.0 \times 10^{-6}$ ~ $4\ 640.0 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1\ 770.0 \times 10^{-6}$ . Th 的含量则相反, 白云岩中 Th 含量为  $1.01 \times 10^{-6}$ ~ $3.22 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1.78 \times 10^{-6}$ ; 自生碳酸盐岩中 Th 含量为  $0.21 \times 10^{-6}$ ~ $1.04 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $0.54 \times 10^{-6}$ . 氧化还原敏感元素 (U、Mo、V、Ni 等), 除样品 HNYD01 的 Mo 含量异常外, 自生碳酸盐岩普遍比白云岩含量高, 特别是 V 元素, 白云岩中含量为  $8.26 \times 10^{-6}$ ~ $16.20 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $10.45 \times 10^{-6}$ ; 自生碳酸盐岩中含量为  $10.31 \times 10^{-6}$ ~ $65.90 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $26.81 \times 10^{-6}$ .

### 3.6 稀土元素

因 Y 元素离子半径与重稀土元素相近、化学性质相似, 且自然界密切共生, 本文将 Y 元素也作为重稀土元素. 测得白云岩稀土元素 ( $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ ) 含量为  $12.35 \times 10^{-6}$ ~ $108.77 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $33.72 \times 10^{-6}$ ; 自生碳酸盐岩的  $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$  为  $12.01 \times 10^{-6}$ ~ $122.07 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $66.85 \times 10^{-6}$  (表 3). 总体而

表 2 九龙湾剖面盖帽白云岩主、微量元素和有机碳含量及相关计算结果

Table 2 Results of major and trace element and total organic carbon contents of the cap dolostone at Jiulongwan Section

样品编号	岩性	主量元素(%)										微量元素( $10^{-6}$ )										TOC (%)	U/Th	Mn/Sr	Zr/Al	Sr/Ba	V/(V+Ni)
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	MnO	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	Mo	V	Th	Ni	Zr	Sr	Ba	U	Th	Mn	Sr	Al	Ba						
HNYD01	白云岩	4.01	35.68	2.28	0.61	0.52	3.50	1.11	1.62	16.20	3.22	18.70	49.80	357.0	2 000.0	0.072	0.34	11.2	23.5	0.18	0.46						
HNYD06	自生碳酸盐岩	1.56	44.88	4.71	0.14	0.61	0.96	1.21	0.30	15.44	1.04	12.51	24.20	481.0	3 080.0	0.133	1.16	9.8	30.9	0.16	0.55						
HNYD07	自生碳酸盐岩	1.00	32.41	13.22	0.24	0.33	1.03	1.00	0.37	10.31	0.70	12.42	19.00	141.0	525.0	0.044	1.43	18.2	36.0	0.27	0.45						
HNYD11	白云岩	1.25	30.33	16.55	0.26	0.16	0.62	0.61	0.16	8.26	1.01	23.67	16.40	90.7	20.0	0.075	0.60	13.8	24.8	4.54	0.26						
HNYD16-17	白云岩	1.22	31.43	16.71	0.26	0.27	0.76	0.77	0.22	9.92	1.97	20.91	16.00	101.0	25.4	0.076	0.39	20.8	24.8	3.98	0.32						
HNYD25	白云岩	1.48	31.13	16.93	0.33	0.28	0.75	1.04	0.14	9.34	1.54	9.75	13.20	93.4	20.0	0.074	0.68	23.3	16.8	4.67	0.49						
HNYD27-2	自生碳酸盐岩	0.84	44.54	1.89	0.21	0.93	1.05	2.18	0.25	65.90	0.45	17.04	15.10	197.0	209.0	0.126	4.84	36.5	34.1	0.94	0.79						
HNYD28-2	自生碳酸盐岩	0.66	47.89	2.87	0.17	1.09	0.88	1.36	0.17	16.20	0.31	7.17	10.90	254.0	4 640.0	0.086	4.39	33.2	31.4	0.05	0.69						
HNYD29-1	自生碳酸盐岩	0.75	43.71	3.34	0.20	1.13	1.10	2.07	0.22	26.20	0.21	7.68	24.80	198.0	396.0	0.182	9.86	44.2	62.4	0.50	0.77						
HNYD31-32	白云岩	1.32	30.28	18.52	0.33	0.27	0.91	1.00	0.25	8.54	1.16	10.87	12.00	98.6	195.0	0.779	0.86	21.5	17.2	0.51	0.44						

表 3 九龙湾剖面盖帽白云岩稀土元素含量( $10^{-6}$ )及相关计算结果

Table 3 Results of rare earth element contents ( $10^{-6}$ ) of the cap dolostone at Jiulongwan Section

样品编号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y/Ho	$\Sigma$ REE+Y	$\delta$ Ce	$\delta$ Eu
HNYD01	白云岩	16.58	38.45	4.54	19.31	3.95	1.07	3.42	0.50	2.64	15.59	0.46	1.06	0.15	0.90	0.13	33.54	108.77	1.02	1.47
HNYD06	自生碳酸盐岩	2.02	4.15	0.45	1.88	0.35	0.08	0.36	0.05	0.29	2.02	0.05	0.13	0.02	0.14	0.02	38.80	12.01	1.00	1.31
HNYD11	白云岩	2.19	4.67	0.53	2.23	0.48	0.11	0.41	0.07	0.39	3.27	0.08	0.22	0.03	0.23	0.03	41.38	14.95	1.00	1.17
HNYD16-17	白云岩	2.48	4.78	0.61	2.53	0.54	0.14	0.52	0.10	0.60	5.70	0.13	0.36	0.06	0.40	0.07	44.50	19.01	0.89	1.40
HNYD25	白云岩	1.76	3.64	0.40	1.81	0.37	0.09	0.36	0.06	0.37	2.89	0.08	0.20	0.03	0.24	0.03	34.51	12.35	0.99	1.24
HNYD27-2	自生碳酸盐岩	8.95	17.17	1.52	6.47	1.24	0.34	1.44	0.23	1.55	16.73	0.37	1.00	0.15	0.81	0.11	45.04	58.08	1.06	1.26
HNYD27-3	自生碳酸盐岩	14.34	31.59	3.32	14.50	3.02	0.62	3.36	0.61	4.44	38.22	0.99	3.00	0.49	3.15	0.42	38.46	122.07	1.05	0.92
HNYD28-1	自生碳酸盐岩	12.72	32.20	3.07	13.53	2.86	0.61	3.01	0.56	3.85	31.80	0.85	2.40	0.40	2.45	0.34	37.22	110.65	1.19	0.97
HNYD29-1	自生碳酸盐岩	5.66	10.26	0.88	3.61	0.68	0.22	0.77	0.12	0.78	7.26	0.18	0.47	0.07	0.42	0.06	40.47	31.45	1.03	1.61
HNYD31-32	白云岩	2.00	3.98	0.46	1.91	0.44	0.10	0.39	0.06	0.45	3.11	0.09	0.24	0.04	0.23	0.03	36.18	13.53	0.95	1.29

注:  $\delta$ Ce =  $2C_{eN}/(La_N + Pr_N)$ ,  $\delta$ Eu =  $2E_{uN}/(Sm_N + Gd_N)$ , 下标 N 代表稀土元素经澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化之后的数值。

言,白云岩与自生碳酸盐岩的稀土元素含量都较高,自生碳酸盐岩比白云岩更富集稀土元素.经澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化之后的稀土配分曲线均表现为相对平坦的稀土配分模式(图 8).除样品 HNYD29-1 外,白云岩和自生碳酸盐岩不存在明显的铈异常, $\delta\text{Eu}$  分别为 1.17~1.47、0.92~1.31.白云岩表现出弱负铈异常, $\delta\text{Ce}$  为 0.89~1.02;自生碳酸盐岩表现出弱正铈异常, $\delta\text{Ce}$  为 1.00~1.19.

## 4 讨论

### 4.1 数据有效性评估

**4.1.1 成岩作用对样品的影响** 碳酸盐岩的无机碳、氧同位素组成易受到海水、大气水等孔隙混合流体与碳酸盐岩矿物之间的元素交换反应而发生改变(Higgins *et al.*, 2018),由于流体中氧的含量相比碳酸盐岩而言远大于碳的含量,水岩相互作用过程对  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  的影响远大于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ .一般认为碳酸盐岩的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值如果小于  $-10\%$ ,表明其已发生强烈的成岩蚀变(Veizer *et al.*, 1999),但九龙湾盖帽白云岩部分  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值远小于  $-10\%$ ,可能并不是受到强烈水岩作用的结果.在九龙湾盖帽白云岩氧同位素组成变化趋势图中(图 3), $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值从底部的非常偏负(约  $-16\%$ ),到顶部(约  $-1\%$ )逐渐增大.由于盖帽白云岩形成于 Marinoan 冰后期,且位于陆棚内潟湖沉积环境,早期海水中混有大量冰雪融水,海水的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值较低,随着冰雪融水在海水中比例不断减少,白云岩的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值逐渐增大至正常海相碳酸盐的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  变化范围.这与魏广祎(2019)利用碳酸盐岩成岩模型,通过分析  $\delta^{44}\text{Ca}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\text{Mg}/\text{Ca}$  和 Sr 含量等不同指标,得出九龙湾盖帽白云岩下部形成于淡水-海水混合流体的结论一致.此外,九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值在 JF1 和 JF2 分别是一次强烈正偏和负偏,如白云岩地层受到后期水岩作用影响,在间距约 2.3 m 的范围内两次偏移的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值应该会重置、均一化,而不是分别正偏、负偏,且偏移如此之大.

碳、氧同位素相关性可用来评估碳酸盐岩受到成岩蚀变作用的影响程度,如碳酸盐岩受到后期成岩作用的影响较大,其  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  呈正相关(Horacek *et al.*, 2007).Sansjofre *et al.*(2011)统计了 1 213 组 Marinoan 冰期盖帽碳酸盐岩样品(陡山沱组、扎摩克提组、Mirassol d'Oeste 组等),发现所有

样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  都不存在明显的相关性,九龙湾盖帽白云岩的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  相关性与之相同(图 4a、4b).碳酸盐岩的 Sr 元素含量会因为成岩作用而减少, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  值通常也会因成岩作用而变低,Sr 含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  的相关性同样可以反映碳酸盐岩地球化学特征保存程度(Li *et al.*, 2009).九龙湾盖帽白云岩的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}-\text{Sr}$  含量不具相关性、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}-\text{Sr}$  含量具有非常弱的负相关性(图 4c、4d),表明其未受到强烈的成岩蚀变作用.

碳酸盐在埋藏成岩、表生成岩及矿物重结晶过程中,铁、锰含量在成岩及还原表生流体作用下,会比原始沉积显著增高,通常  $\text{Mn}/\text{Sr}<10$ ,表明碳酸盐岩样品遭受成岩作用的影响程度较轻,基本上保持了原始组成(Banner and Hanson, 1990).但是,成冰纪海洋往往由缺氧环境占主导,海水中的可溶性 Mn 含量可能会较高,在缺氧水体中形成的白云岩可能具有高的 Mn/Sr 值(魏广祎, 2019).在纳米比亚、蒙古、塔里木、澳大利亚等同层位盖帽白云岩中发现高 Mn/Sr 比值,都证实与后期热液改造无关(Liu *et al.*, 2014).沈洪娟等(2020)测得贵州松桃南沱组中一套同冰期白云岩的 Mn/Sr 为 9.3~46.0,认为较高的 Mn/Sr 是因为其形成于缺氧富铁的环境,非成岩作用改造的结果.九龙湾盖帽白云岩的 Mn 含量较高(MnO 含量为 0.16%~1.13%),Mn/Sr 基本都大于 10(表 2),可能是因为当时海水中的可溶性 Mn 含量较高,且其形成于贫氧-缺氧环境中,而不是受到强烈成岩蚀变作用的结果.

**4.1.2 陆源碎屑物质对氧化还原敏感元素的影响** 由于氧化还原敏感元素(RSTE)如 U、Mo、V、Ni 等含量较低,容易受到陆源碎屑的影响,应用之前需进行检验.可将 RSTE 与反映陆源来源的 Al、Ti、Sc、Th 和 Zr 等元素含量作相关性分析,若相关性较好,说明该元素受到陆源碎屑影响较大,不能有效地判断海水的氧化还原环境.本文将 U、Mo、V 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Th 和 Zr 元素进行相关性分析(为方便讨论剔除了样品 HNYD01 的 Mo 含量).从图 5 可知,除 U 与 Th( $R^2$  为 0.244)、Mo 与 Zr( $R^2$  为 0.212)存在非常弱的相关性外,其他元素之间几乎不存在相关性,说明样品的氧化还原敏感元素受碎屑来源元素的影响程度低.

**4.1.3 稀土元素有效性评估** 在白云岩化过程中,即使主要构造发生了重结晶,组成成分发生显著变化,REE+Y 配分模式依然不会改变,白云岩化程

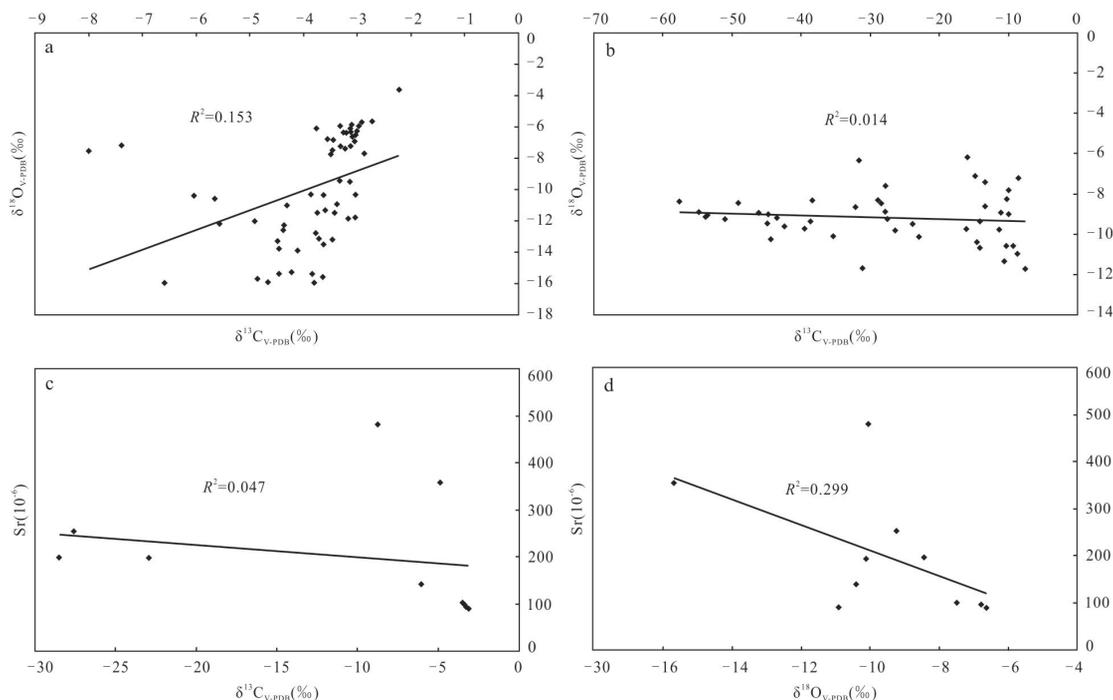


图 4 九龙湾剖面盖帽白云岩碳、氧同位素及锶含量之间相关性

Fig.4 Correlations of carbon isotopes, oxygen isotopes and strontium contents of the cap dolostone at Jiulongwan Section

a. 白云岩碳、氧同位素相关性; b. 自生碳酸盐岩碳、氧同位素相关性; c. 白云岩+自生碳酸盐岩的碳同位素与锶含量相关性; d. 白云岩+自生碳酸盐岩的氧同位素与锶含量相关性

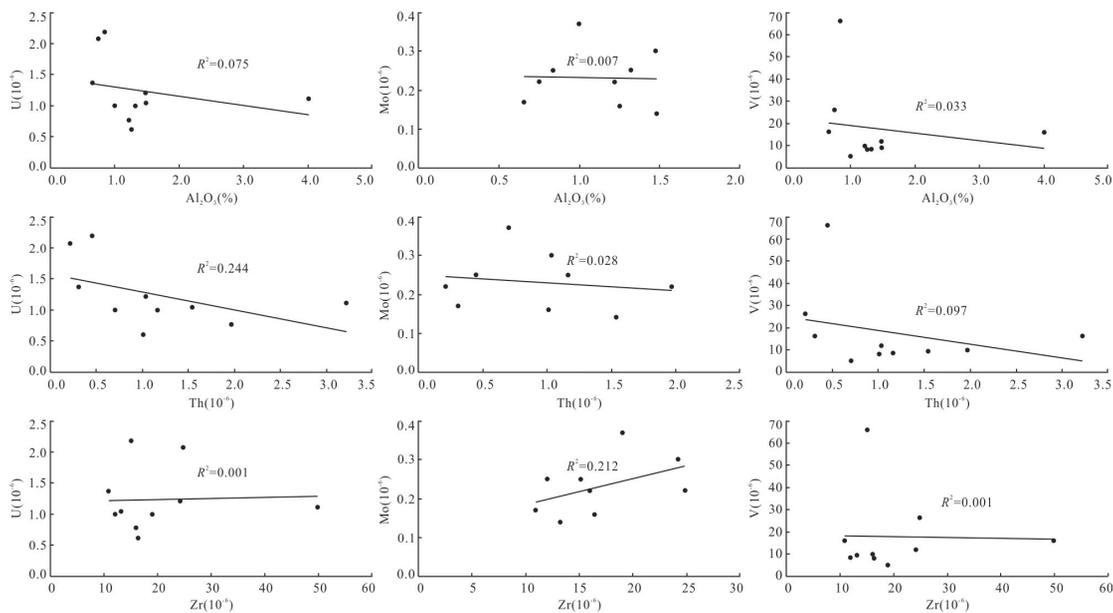


图 5 U、Mo、V 含量与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Th 和 Zr 含量之间相关性

Fig.5 Correlations between U, Mo, and V contents and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th, and Zr contents

度与 REE 含量之间没有相关性 (Frimmel, 2009). 研究表明, REE+Y 在强烈的蚀变作用下也可能保持相对稳定 (Webb and Kamber, 2000), 当水岩比低于 1 000 时, 在成岩流体与碳酸盐岩相互作用过程中, 碳酸盐岩中的 REE+Y 含量仍然保持

不变 (Banner and Hanson, 1990). 九龙湾盖帽白云岩的 Y/Ho 为 33.5~45.0 (表 3), 介于河流水 Y/Ho (25~28) 与海水 Y/Ho (>45) 之间, 相对平坦的稀土配分模式表明其形成于有大量淡水输入的海洋沉积环境 (李伟平, 2017), 与 δ<sup>18</sup>O<sub>carb</sub> 值变化

曲线得出的海水混有大量冰雪融水结论一致. 本文经醋酸溶解分离后的纯碳酸盐中的 REE+Y 含量可以代表与海水保持平衡时的原始值.

#### 4.2 甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR)

九龙湾盖帽白云岩具有极低的无机  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值 ( $< -50\text{‰}$ ), 典型的甲烷渗漏地质特征, 如发育丰富的孔洞和裂隙、被碳酸盐胶结物及同生沉积所充填的平顶晶洞构造、顺层产出的灰岩透镜体、大量树枝状和花瓣状重晶石结晶扇、普遍发育的帐篷构造和旋扭构造以及角砾化等, 都证明存在甲烷渗漏. 现代海底甲烷渗漏环境研究表明, 甲烷的氧化存在有氧氧化和厌氧氧化两种形式, 产生的  $\text{CO}_2$  或  $\text{HCO}_3^-$  都具有极低的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值 ( $< -25\text{‰}$ ), 形成的碳酸盐岩继承极负无机碳同位素组成信号 (王家生等, 2012). 结合下文氧化还原环境分析, 极负无机碳同位素形成于缺氧环境, 渗漏的甲烷发生的应是厌氧氧化 (AOM).

在现代缺氧的海洋沉积物中, 甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR) 会产生极度贫  $^{13}\text{C}$  的方解石和  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围极大的黄铁矿 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  为  $-48\text{‰} \sim 115\text{‰}$ ; Lin *et al.*, 2016)、重晶石 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  为  $18\text{‰} \sim 80\text{‰}$ ; Feng and Roberts, 2011) 和 CAS ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  为  $22\text{‰} \sim 74\text{‰}$ ; Feng *et al.*, 2016). 九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的黄铁矿、重晶石和 CAS 的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值变化范围极大 (图 6), 分别为  $8.18\text{‰} \sim 73.40\text{‰}$ 、 $27.44\text{‰} \sim 60.18\text{‰}$ 、 $31.73\text{‰} \sim 80.10\text{‰}$ , 与 AOM-MSR 作用所

具有的硫同位素变化范围基本一致.

正常海洋沉积物中, 硫酸盐还原作用主要以有机质作为电子供体 (OSR), 孔隙水中的硫酸根  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  的斜率通常大于 0.7 (Antler *et al.*, 2014); 冷泉环境沉积物中微生物优先利用甲烷, 在低通量甲烷扩散环境, 硫酸根甲烷转换带 (SMTZ) 较深, 在 SMTZ 之上的硫酸盐还原作用以有机质硫酸盐还原 (OSR) 为主; 而在高通量甲烷冒泡环境, SMTZ 较浅 (海底之下 2~3 m 内), 孔隙水中的硫酸根主要被甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR) 所消耗, 具有低  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率的特征 (0.24~0.40) (冯东和宫尚桂, 2019). 九龙湾盖帽白云岩中 JF1 和 JF2 自生碳酸盐岩的  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{CAS, Brt})} - \delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS, Brt})}$  斜率分别为 0.26 和 0.16 (图 6), 与 AOM-MSR 作用所具有的  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  斜率特征基本一致.

冷泉重晶石多硫同位素组成 ( $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$ ) 研究显示, 正常海洋沉积环境中 (OSR 为主导)  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  之间呈现明显的正相关, 而富甲烷环境沉积物硫酸根  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  具负相关,  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  之间的负相关性可以被保存在重晶石和碳酸盐岩晶格的硫酸根中 (Gong *et al.*, 2018). 如果沉积环境中有足够的活性铁存在, 瞬时产生的硫化氢快速以黄铁矿的形式保存, 将使黄铁矿  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  之间也具有负相关性. Peng *et al.* (2022) 分析了多个华南埃迪卡拉纪陡山沱组底部盖帽白云岩 (包括九龙湾) 中黄铁矿的  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\delta^{34}\text{S}$ , 发现  $\Delta^{33}\text{S}_{\text{pyrite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$  呈现明显的负相关, 证明存在甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR).

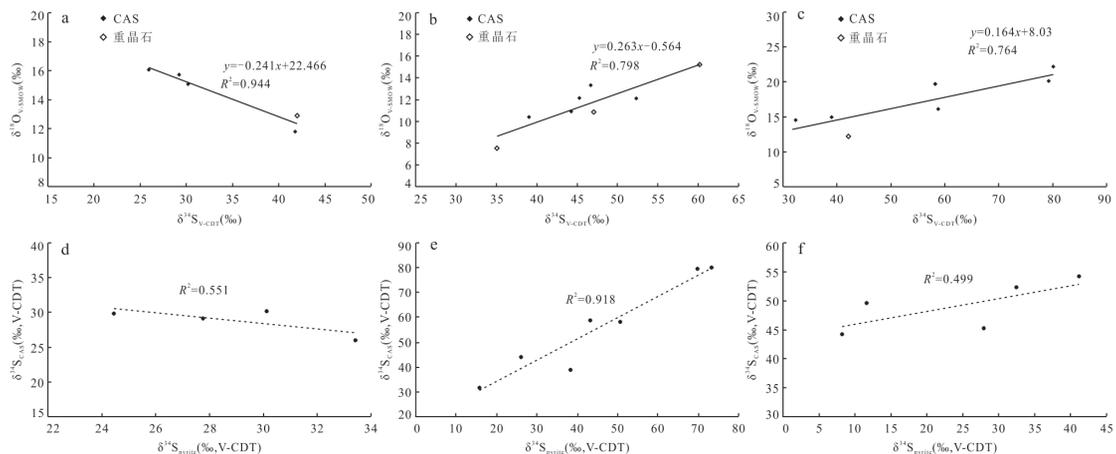


图 6 九龙湾盖帽白云岩硫、氧同位素组成相关性

Fig.6 Correlations between sulfur isotopes and oxygen isotopes of the cap dolostone at Jiulongwan Section

图 a、b、c 分别为白云岩、自生碳酸盐岩 JF1 和 JF2 的  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS, Brt})}$  与  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{CAS, Brt})}$  相关性; 图 d、e、f 分别为白云岩、自生碳酸盐岩 JF1 和 JF2 的  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{pyrite})}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS})}$  相关性

此外, 九龙湾盖帽白云岩未受到强烈的成岩蚀变作用, 自生碳酸盐岩不太可能是由后期热液流体形成; 两次无机碳同位素负偏异常(JF1和JF2), 对应的是氧同位素一次强烈正偏和一次强烈负偏, 说明是两次独立事件(分别对应两次海侵, 见4.4节海平面变化), 自生碳酸盐岩不是在同一流体下沉淀形成; ~635 Ma 九龙湾地区出现短暂、区域性硫酸盐浓度升高(Peng *et al.*, 2022), 达到AOM-MSR作用所需要的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度要求. 这些证据都表明, 九龙湾盖帽白云岩中极负无机碳同位素是古海洋冷泉环境下AOM-MSR作用形成.

### 4.3 氧化还原环境

氧化还原敏感元素(RSTE)包括U、Mo、V、Ni等, 通常富集于强还原环境下的海相沉积物中, 沉积后几乎不发生迁移, 其富集程度、分布状态等可反映沉积物形成时水体的氧化还原状态, 是反演古海水环境的理想指标(Algeo and Maynard, 2008). 沉积物/沉积岩中的总有机碳(TOC)含量与RSTE含量存在一定的相关性(Tribovillard *et al.*, 2006), 在氧化-次氧化的沉积环境中相对丰度较低, 在还原环境下相对丰度随之增加. 九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的RSTE和TOC含量基本上都比白云岩中含量高(表2), 指示在JF1和JF2阶段九龙湾地区古海洋底处于相对缺氧的环境.

单一元素的含量对水体氧化还原状态的指示可能会受区域沉积水体中元素储量的影响, 不同元素之间的比值可以更精确地反映沉积水体的氧化还原环境, 如U/Th、V/(V+Ni)比值. 碳酸盐岩的U/Th比值 $>1.25$ 、V/(V+Ni)比值 $>0.54$ 指示水体缺氧环境; U/Th比值 $<0.75$ 、V/(V+Ni)比值 $<0.46$ 指示水体氧化环境; U/Th比值 $0.75\sim 1.25$ 、V/(V+Ni)比值 $0.46\sim 0.60$ , 水体处于贫氧环境(Hatch and Leventhal, 1992). 九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的U/Th比值为 $1.16\sim 9.86$ , 平均值为4.34, V/(V+Ni)比值为 $0.45\sim 0.79$ , 平均值为0.65, 指示JF1、JF2阶段古海洋底部为缺氧环境. 特别是JF2阶段, U/Th、V/(V+Ni)比值分别为 $4.84\sim 9.86$ 、 $0.69\sim 0.79$ , 远大于1.25和0.54, 指示JF2阶段海底缺氧程度更严重. 白云岩的U/Th为 $0.34\sim 0.86$ , 平均值为0.57, V/(V+Ni)比值为 $0.26\sim 0.49$ , 平均值为0.39, 指示白云岩形成阶段古海洋底部为氧化/贫氧环境.

稀土元素具有较强的金属性, 随着环境的变

化, Ce元素容易发生价位的改变, 导致其溶解度发生变化, 从而与REE发生分离, 呈现Ce正异常或者负异常. 在氧化水体中, 溶解态 $\text{Ce}^{3+}$ 倾向于吸附在黏土、铁锰氢氧化物等颗粒表面随之沉积, 导致海水中出现 $\text{Ce}^{3+}$ 亏损, 表现为Ce负异常. 在缺氧水体中, 颗粒态铁锰结核会将 $\text{Ce}^{4+}$ 还原为 $\text{Ce}^{3+}$ 再释放入周围水体中, 产生Ce正异常或无异常. 九龙湾盖帽白云岩的 $\delta\text{Ce}$ 为 $0.89\sim 1.02$ , 表现出弱Ce负异常; 自生碳酸盐岩的 $\delta\text{Ce}$ 比白云岩稍高,  $\delta\text{Ce}$ 为 $1.00\sim 1.19$ , 表现出弱Ce正异常. 在PAAS标准化稀土元素配分模式图中(图8), 九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩具有与黑海相当的REE+Y含量、相似的平缓的REE+Y配分曲线, 不同于北太平洋和南大西洋深部氧化海水具强烈负Ce异常的REE+Y分布模式, 也不同于海底热液流体具强正Eu异常的REE配分曲线. 这说明在形成自生碳酸盐岩时(JF1和JF2), 九龙湾地区古海洋底为相对封闭、缺氧环境, 与氧化还原敏感元素得到的结论一致.

由于不同地层的氧化还原环境的元素阈值可能不同, 最好的评估氧化还原指标是其变化趋势而不是绝对值(Rimmer, 2004). 在氧化还原指标演化曲线中(图7), 所有指标(包括TOC、U、Mo、V含量, U/Th、V/(V+Ni)比值,  $\delta\text{Ce}$ )变化趋势具有一致性: (1)从九龙湾盖帽白云岩底部向JF1正偏, 在JF1达到第一个正偏峰值, 表明九龙湾地区古海洋在盖帽白云岩沉积初期开始向缺氧环境转变, 在JF1阶段海洋底部变成缺氧环境; (2)从JF1向上左偏, 然后一直维持较低值, 在接近JF2时第二次正偏达到峰值, 且在JF2偏移程度更大, 表明古海洋从JF1阶段缺氧环境向氧化/贫氧环境转变, 维持氧化/贫氧环境一段时间后在JF2阶段再次变成缺氧环境, 且第二次缺氧程度更严重; (3)从JF2向盖帽白云岩顶部又一次左偏, 表明九龙湾盖帽白云岩沉积后期古海洋底部从缺氧环境逐渐恢复至氧化/贫氧环境.

### 4.4 海平面变化

沉积岩在沉积过程中因机械分异、化学分异以及生物化学分异等导致某些元素随着离岸距离的变化而发生变化, 通过对这些元素的分析, 可以反映古海洋水深. Zr/Al比值代表近距离搬运的陆源组分和水体深度变化, 其值越小, 表示离岸越远、水体更深. Sr/Ba比值是依据具有相近化学性质的Sr与Ba在化合物溶解度、迁移能力上存在明显差异,

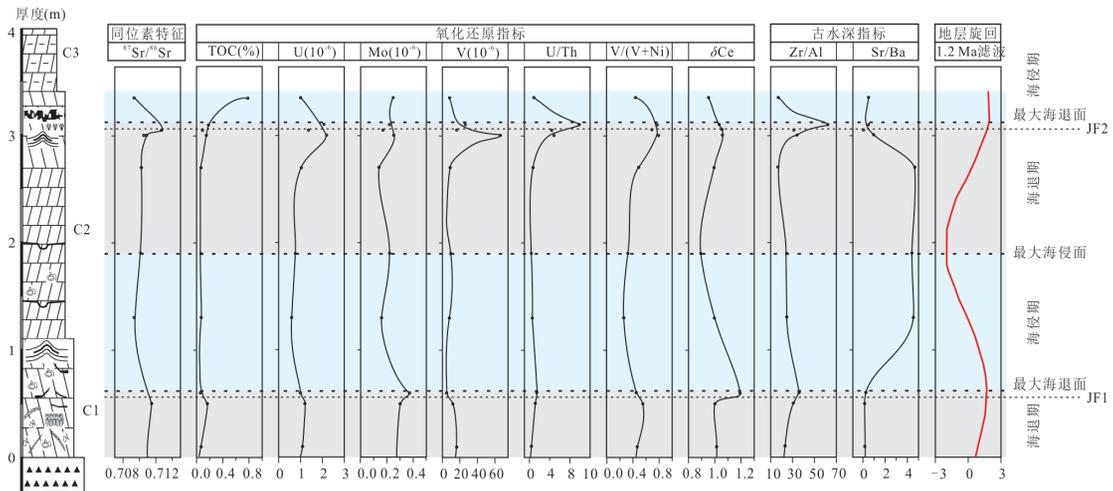


图 7 九龙湾剖面盖帽白云岩地化指标及演化特征

Fig.7 Geochemical records in the cap dolostone at Jiulongwan Section  
剖面柱状图同图 3, 地层旋回据睢瑜(2019)

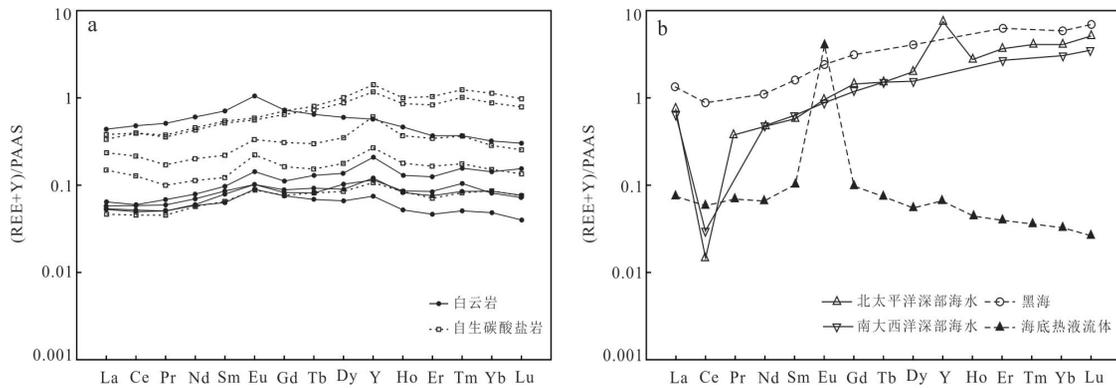


图 8 九龙湾盖帽白云岩(a)与典型海水(b)的PAAS标准化稀土元素配分模式

Fig.8 PAAS-normalized REE patterns in the cap dolostone at Jiulongwan section (a) and in typical seawater (b)

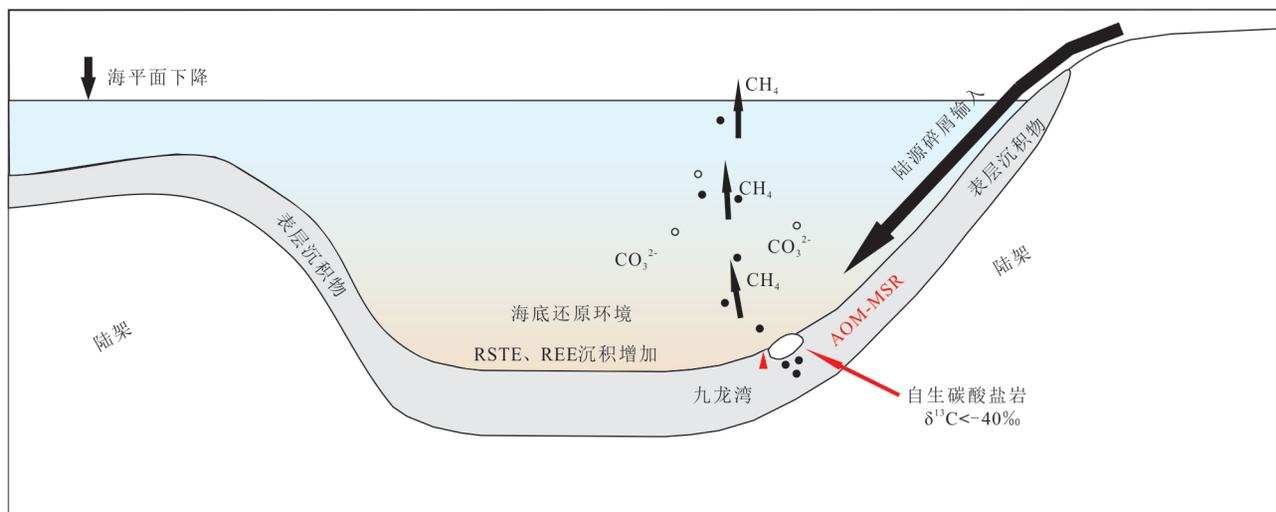
一般认为 Ba 多富集于近岸水体及相应的沉积物中,而 Sr 可在深海中富集, Sr/Ba 比值越大,离岸越远、水体更深. 在九龙湾盖帽白云岩古水深指标演化曲线中(图 7), Zr/Al、Sr/Ba 比值指示的古海洋水深具有一致性,从九龙湾盖帽白云岩底部向 JF1 阶段,水体深度变浅,从 JF1 向上水体深度增加,至 JF2 阶段水体再次变浅,最后至盖帽白云岩顶部,水体恢复变深.

睢瑜(2019)通过地球化学元素含量及磁化率数据作为古气候替代指标,对九龙湾陡山沱组地层进行了旋回地层学研究,得到了与~1.2 Ma 超长斜率周期有关的旋回周期,本文选取其中的盖帽白云岩地层旋回,发现与古水深变化比较一致(图 7). 其显示出在约百万年时间尺度内,九龙湾地区古海洋水体深度发生剧

烈波动,且分别在 JF1 和 JF2 阶段水深最浅.

海洋中河流注入量的大小也可间接地用来判断沉积区的离岸距离,通过分析海相碳酸盐岩的锶同位素( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ),在一定程度上可以确定其形成环境的河流注入量的相对大小. 这是因为大陆风化产物具有较高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值(0.709~0.730),通过河流和(或)地下水运输到海洋中,导致海水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值增大(Montañez *et al.*, 2000). 九龙湾盖帽白云岩在 JF1 和 JF2 阶段,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值急剧增大(均值从 0.709 78 增大至 0.711 38),说明有更多陆源物质输入(包括  $\text{SO}_4^{2-}$ 、REE+Y 及 Sr 元素等). 可能是由于海平面下降,大陆架暴露面积增大,大陆风化产物增多,河流流经距离变长而携带了更多陆源风化物质,此时九龙湾地区也更

a 海退期



b 海侵期

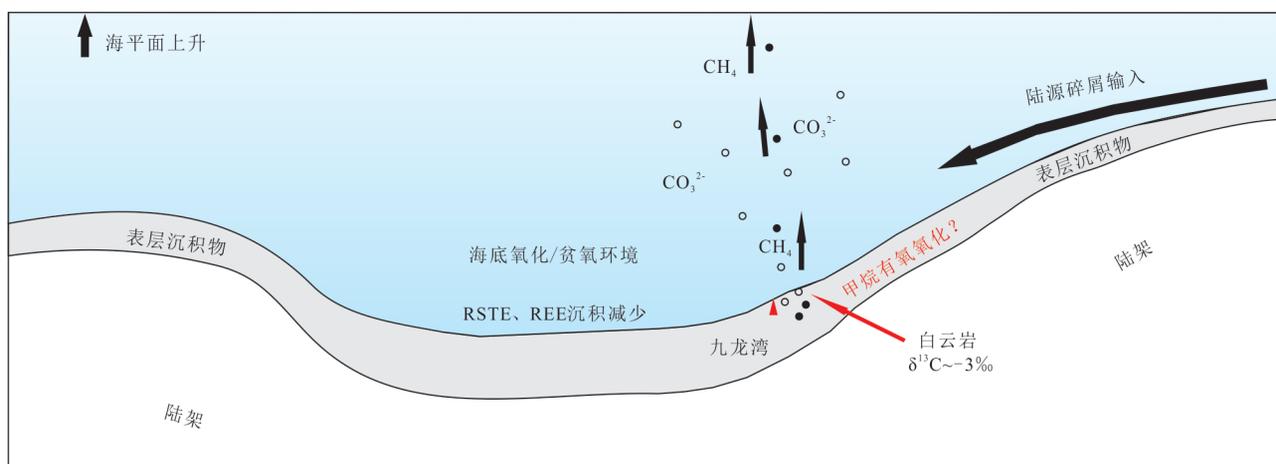


图9 九龙湾盖帽白云岩无机碳同位素异常成因示意图

Fig.9 Schematic diagram illustrating the origin of inorganic carbon isotope excursions in the cap dolostone at Jiulongwan Section

靠近海岸线, 有利于陆源风化物质搬运至此处沉积.

#### 4.5 极负无机碳同位素成因

峡东九龙湾剖面埃迪卡拉纪陡山沱组盖帽白云岩的碳、氧、硫、锶同位素, 氧化还原指标以及古水深指标自下向上都表现出较大波动, 表明当时古海洋环境发生巨大变化. 盖帽白云岩中出现的两次无机碳同位素负偏异常 (JF1 和 JF2), 主要受古海洋海平面变化和水化学条件影响, 两次负偏分别对应两次短暂海退. 海退时, 九龙湾地区变得更加局限, 仅表层海水在缺口处与外海循环, 海水逐渐出现分层, 海底由氧化/贫氧环境变成缺氧环境, 有利于氧化还原敏感元素 (U、Mo、V) 在海底沉积. 在海底冷泉区, 大部分渗漏的甲烷在近海底沉积物中被甲烷厌氧氧化细菌所消耗 (AOM), 形成无机碳同位素异常偏负的自生碳酸盐矿物, 此过程与微

生物硫酸盐的还原作用同时进行 (MSR). 同时大陆风化加强, 有利于更多陆源风化物质 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、REE 及 Sr 元素) 沉积在九龙湾地区 (图 9). 海侵过程中, 九龙湾地区变得相对开阔, 海水与外海充分混合, 少量氧气随海水循环至深部, 海底恢复成氧化/贫氧环境, 甲烷厌氧氧化耦合的微生物硫酸盐还原作用 (AOM-MSR) 终止, 氧化还原敏感元素 (U、Mo、V) 沉积变少. 在海底冷泉区, 假设仍存在甲烷渗漏情况, 甲烷可能被有氧氧化形成  $\text{HCO}_3^-$  溶解于海洋中 (区域内沉积无机碳同位素组成偏低的白云岩,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值约为  $-3\text{‰}$ ), 或部分释放至大气中, 不再形成无机碳同位素异常偏负的自生碳酸盐. 此时大陆风化产物输入减少, 加上九龙湾地区远离海岸线, 陆源风化物质沉积变少.

九龙湾陡山沱组底部盖帽白云岩中出现的无

机碳同位素异常偏负 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb, V-PDB}} < -40\%$ ), 是在特殊古地理架构、两次海退产生的特殊海底环境和水化学条件下, 古冷泉区甲烷渗漏形成, 并经历了后期严苛的地质条件保存. 这可能是全球范围内未在其他盖帽白云岩中大量发现的重要原因.

## 5 结论

(1) 九龙湾盖帽白云岩中自生碳酸盐岩的无机  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值为  $-57.60\% \sim -7.47\%$ , 平均值  $-26.85\%$ , 硫酸盐(碳酸盐晶格硫和重晶石)和黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  值变化范围分别为  $27.44\% \sim 80.10\%$ 、 $8.18\% \sim 73.40\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{CAS, Bnt})} - \delta^{34}\text{S}_{(\text{CAS, Bnt})}$  的斜率为  $\sim 0.2$ ,  $\Delta^{33}\text{S}_{\text{pyrite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$  具有负相关性, 极负无机碳同位素是在古海洋冷泉环境下甲烷厌氧氧化与微生物硫酸盐还原耦合作用 (AOM-MSR) 形成.

(2) 自生碳酸盐岩的氧化还原敏感元素 (U、Mo、V) 和有机碳含量比白云岩明显偏高. 自生碳酸盐岩的 U/Th 平均值为 4.34、V/(V+Ni) 平均值为 0.65,  $\delta\text{Ce}$  为 1.00~1.19, 表现为弱 Ce 正异常. 白云岩的 U/Th 平均值为 0.57、V/(V+Ni) 平均值为 0.39,  $\delta\text{Ce}$  为 0.89~1.02, 表现为弱 Ce 负异常. 自生碳酸盐岩 (JF1 和 JF2) 形成阶段九龙湾地区海底为缺氧环境, 白云岩形成阶段为氧化(/贫氧)环境.

(3) Zr/Al 在 JF1 和 JF2 阶段的平均值分别为 33.5、42.6, 明显大于其他阶段白云岩的平均值 21.4. Sr/Ba 在 JF1 和 JF2 阶段的平均值分别为 0.21、0.50, 明显小于其他阶段白云岩的平均值 2.77. 古水深指标表明, 在 JF1 和 JF2 阶段海平面分别下降, 水体深度变浅, 九龙湾地区离海岸线距离变近. 主、微量元素及锆同位素表明, JF1 和 JF2 阶段陆源风化物质(包括  $\text{SO}_4^{2-}$ 、Sr 元素及稀土元素)输入增加.

(4) 埃迪卡拉纪 ( $\sim 635$  Ma) 九龙湾地区古冷泉甲烷渗漏区域, 2 次海退形成的海底缺氧环境和水化学条件改变, 是形成极负无机碳同位素组成的重要原因.

致谢: 两位匿名审稿专家对本文进行了详尽审阅, 提出了宝贵意见与建议, 在此表示衷心感谢!

附表见 <https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.122>

## References

Ader, M., Macouin, M., Trindade, R. I. F., et al., 2009. A Multilayered Water Column in the Ediacaran Yangtze Platform? Insights from Carbonate and Organic

Matter Paired  $\delta^{13}\text{C}$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1–2): 213–227. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.024>

Algeo, T. J., Maynard, J. B., 2008. Trace-Metal Covariation as a Guide to Water-Mass Conditions in Ancient Anoxic Marine Environments. *Geosphere*, 4(5): 872–887. <https://doi.org/10.1130/GES00174.1>

An, Z. H., Jiang, G. Q., Tong, J. N., et al., 2015. Stratigraphic Position of the Ediacaran Miaohu Biota and Its Constrains on the Age of the Upper Doushantuo  $\delta^{13}\text{C}$  Anomaly in the Yangtze Gorges Area, South China. *Precambrian Research*, 271: 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.10.007>

Antler, G., Turchyn, A. V., Herut, B., et al., 2014. Sulfur and Oxygen Isotope Tracing of Sulfate Driven Anaerobic Methane Oxidation in Estuarine Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 142: 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.03.001>

Banner, J. L., Hanson, G. N., 1990. Calculation of Simultaneous Isotopic and Trace Element Variations during Water-Rock Interaction with Applications to Carbonate Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11): 3123–3137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90128-8)

Bao, H. M., 2006. Purifying Barite for Oxygen Isotope Measurement by Dissolution and Reprecipitation in a Chelating Solution. *Analytical Chemistry*, 78(1): 304–309. <https://doi.org/10.1021/ac051568z>

Bristow, T. F., Bonifacie, M., Derkowski, A., et al., 2011. A Hydrothermal Origin for Isotopically Anomalous Cap Dolostone Cements from South China. *Nature*, 474(7349): 68–71. <https://doi.org/10.1038/nature10096>

Cai, C. F., Liu, D. W., Hu, Y. J., et al., 2023. Interlinked Marine Cycles of Methane, Manganese, and Sulfate in the Post-Marinoan Doushantuo Cap Dolostone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 346: 245–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.02.014>

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. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90078-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90078-1)

Frimmel, H. E., 2009. Trace Element Distribution in Neoproterozoic Carbonates as Palaeoenvironmental Indicator. *Chemical Geology*, 258(3–4): 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.033>

Feng, D., Gong, S. G., 2019. Progress on the Biogeochemi-

- cal Process of Sulfur and Its Geological Record at Submarine Cold Seeps. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 38(6): 1047–1056, 1046 (in Chinese with English abstract).
- Feng, D., Peng, Y. B., Bao, H. M., et al., 2016. A Carbonate-Based Proxy for Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane. *Geology*, 44(12): 999–1002. <https://doi.org/10.1130/G38233.1>
- Feng, D., Roberts, H. H., 2011. Geochemical Characteristics of the Barite Deposits at Cold Seeps from the Northern Gulf of Mexico Continental Slope. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(1–2): 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.017>
- Gong, S. G., Peng, Y. B., Bao, H. M., et al., 2018. Triple Sulfur Isotope Relationships during Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane. *Earth and Planetary Science Letters*, 504: 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.036>
- Guan, C. G., Wang, W., Zhou, C. M., 2024. Revisiting the Carbonate Carbon Isotopic Composition of the Lowermost Doushantuo Formation in Yichang, Hubei Province: Implications for Searching the Original Seawater Carbon Isotopic Signal. *Acta Geologica Sinica*, 98(3): 712–724 (in Chinese with English abstract).
- 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-Y)
- Higgins, J. A., Blättler, C. L., Lundstrom, E. A., et al., 2018. Mineralogy, Early Marine Diagenesis, and the Chemistry of Shallow-Water Carbonate Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 512–534. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.046>
- Hoffman, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P., et al., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281(5381): 1342–1346. <https://doi.org/10.1126/science.281.5381.1342>
- Hoffman, P. F., Schrag, D. P., 2002. The Snowball Earth Hypothesis: Testing the Limits of Global Change. *Terra Nova*, 14(3): 129–155. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2002.00408.x>
- Horacek, M., Brandner, R., Abart, R., 2007. Carbon Isotope Record of the P/T Boundary and the Lower Triassic in the Southern Alps: Evidence for Rapid Changes in Storage of Organic Carbon. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 252(1–2): 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.11.049>
- 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. <https://doi.org/10.1038/nature02201>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.01.006>
- Jiang, G. Q., Zhang, S. H., Shi, X. Y., et al., 2008. Chemocline Instability and Isotope Variations of the Ediacaran Doushantuo Basin in South China. *Science China Earth Sciences*, 51(11): 1560–1569. <https://doi.org/10.1007/s11430-008-0116-2>
- Li, C., Hardisty, D. S., Luo, G., et al., 2017. Uncovering the Spatial Heterogeneity of Ediacaran Carbon Cycling. *Geobiology*, 15(2): 211–224. <https://doi.org/10.1111/gbi.12222>
- Li, D., Ling, H. F., Jiang, S. Y., et al., 2009. New Carbon Isotope Stratigraphy of the Ediacaran-Cambrian Boundary Interval from SW China: Implications for Global Correlation. *Geological Magazine*, 146(4): 465–484. <https://doi.org/10.1017/S0016756809006268>
- Li, W. P., 2017. Geochemistry of Sedimentary Carbonates from the Late Ediacaran to the Early Cambrian in the Lower Yangtze Region of South China (Dissertation). University of Science and Technology of China, Hefei (in Chinese with English abstract).
- Lin, Z. J., Wang, Q. X., Feng, D., et al., 2011. Post-Depositional Origin of Highly  $^{13}\text{C}$ -Depleted Carbonate in the Doushantuo Cap Dolostone in South China: Insights from Petrography and Stable Carbon Isotopes. *Sedimentary Geology*, 242(1–4): 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.10.009>
- Lin, Z. Y., Sun, X. M., Peckmann, J., et al., 2016. How Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane Affects the Sulfur Isotopic Composition of Pyrite: A SIMS Study from the South China Sea. *Chemical Geology*, 440: 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.007>
- Liu, C., Wang, Z. R., Raub, T. D., et al., 2014. Neoproterozoic Cap-Dolostone Deposition in Stratified Glacial Meltwater Plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 404: 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.06.039>
- Lu, M., Zhu, M. Y., Zhang, J. M., et al., 2013. The

- DOUNCE Event at the Top of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China: Broad Stratigraphic Occurrence and Non-Diagenetic Origin. *Precambrian Research*, 225: 86–109. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.018>
- Montañez, I.P., Osleger, D.A., Mack, L.E., et al., 2000. Evolution of the Sr and C Isotope Composition of Cambrian Oceans. *GSA Today*, 10(5): 1–7.
- Peng, Y. B., Bao, H. M., Jiang, G. Q., et al., 2022. A Transient Peak in Marine Sulfate after the 635 Ma Snowball Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119(19): e2117341119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2117341119>
- Porter, S. M., Knoll, A. H., Affaton, P., 2004. Chemostratigraphy of Neoproterozoic Cap Carbonates from the Volta Basin, West Africa. *Precambrian Research*, 130(1–4): 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2003.10.015>
- Rimmer, S. M., 2004. Geochemical Paleoredox Indicators in Devonian-Mississippian Black Shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3–4): 373–391. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.029>
- Sansjofre, P., Ader, M., Trindade, R. I. F., et al., 2011. A Carbon Isotope Challenge to the Snowball Earth. *Nature*, 478(7367): 93–96. <https://doi.org/10.1038/nature10499>
- Shen, H. J., Gu, S. Y., Zhao, S. F., et al., 2020. The Sedimentary Geochemical Records of Ocean Environment during the Nantuo (Marinoan) Glaciation in South China—Carbon and Oxygen Isotopes and Trace Element Compositions of Dolostone in Nantuo Formation, Nanhuan System, in Eastern Guizhou. *Geological Review*, 66(1): 214–228 (in Chinese with English abstract).
- Shi, H. Y., Sun, Y. P., Ouyang, Q., et al., 2023. U-Pb Age of Highly  $^{13}\text{C}$ -Depleted Calcite from the Basal Ediacaran Cap Carbonate in Yichang, Hubei Province. *Journal of Stratigraphy*, 47(1): 1–16 (in Chinese with English abstract).
- Sui, Y., 2019. Cyclostratigraphic Analysis of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Veizer, J., 1983. Chemical Diagenesis of Carbonates: Theory and Application of Trace Element Technique. In: Arthur, M. A., Anderson, T. F., Kaplan, I. R., et al., eds., *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. SEPM, Tulsa.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., et al., 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  Evolution of Phanerozoic Seawater. *Chemical Geology*, 161(1–3): 59–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
- 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): 347–350. <https://doi.org/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(S2): 14–22 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z., 2017. The Diagenesis of Early and Middle Ediacaran Carbonate Sediments in Western Hubei and the Paleoenvironmental Implications of the Doushantuo Glendonite (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Webb, G. E., Kamber, B. S., 2000. Rare Earth Elements in Holocene Reefal Microbialites: A New Shallow Seawater Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1557–1565. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00400-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00400-7)
- Wei, G. Y., 2019. Evolution of Marine Environment from the Late Neoproterozoic to Early Paleozoic (Dissertation). Nanjing University, Nanjing (in Chinese with English abstract).
- Wei, H. M., 2019. The Evolution of Shallow Ocean Redox on Ediacaran Yangtze Platform (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zhou, C. M., Bao, H. M., Peng, Y. B., et al., 2010. Timing the Deposition of  $^{17}\text{O}$ -Depleted Barite at the Aftermath of Nantuo Glacial Meltdown in South China. *Geology*, 38(10): 903–906. <https://doi.org/10.1130/G31224.1>
- Zhou, C. M., Xie, G. W., McFadden, K., et al., 2007. The Diversification and Extinction of Doushantuo-Pertatataka Acritarchs in South China: Causes and Biostratigraphic Significance. *Geological Journal*, 42(3–4): 229–262. <https://doi.org/10.1002/gj.1062>
- Zhu, M. Y., Zhang, J. M., Yang, A. H., 2007. Integrated Ediacaran (Sinian) Chronostratigraphy of South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeo-*

*ecology*, 254(1-2): 7-61. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.025>

### 中文参考文献

- 冯东, 官尚桂, 2019. 海底冷泉系统硫的生物地球化学过程及其沉积记录研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 38(6): 1047-1056, 1046.
- 关成国, 王伟, 周传明, 2024. 湖北宜昌埃迪卡拉系陡山沱组下部无机碳同位素再研究: 探寻碳酸盐岩碳同位素组成的原始海水信号. *地质学报*, 98(3): 712-724.
- 李伟平, 2017. 下扬子埃迪卡拉纪晚期和寒武纪早期沉积碳酸盐岩地球化学研究(博士学位论文). 合肥: 中国科学技术大学.
- 沈洪娟, 顾尚义, 赵思凡, 等, 2020. 华南南华纪南沱冰期海洋环境的沉积地球化学记录——来自黔东南南华系南沱组白云岩碳氧同位素和微量元素的证据. *地质论评*, 66

(1): 214-228.

- 史红毅, 孙云鹏, 欧阳晴, 等, 2023. 湖北宜昌埃迪卡拉系陡山沱组底部盖帽碳酸盐岩中具极负碳同位素值方解石的U-Pb年龄. *地层学杂志*, 47(1): 1-16.
- 睢瑜, 2019. 华南地区埃迪卡拉纪陡山沱组旋回地层学研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 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.
- 王舟, 2017. 鄂西埃迪卡拉纪早中期碳酸盐岩地层成岩作用及其六水碳钙石假晶的古环境意义(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 魏广祯, 2019. 新元古代晚期到古生代早期古海洋地球化学演变(博士学位论文). 南京: 南京大学.
- 魏昊明, 2019. 埃迪卡拉纪扬子地台浅海氧化还原状态的时空演变(博士学位论文). 北京: 中国地质大学.