

米仓山-汉南隆起牛蹄塘组页岩稳定碳同位素组成及其意义

田 涛^{1,2,3}, 周世新³, 付德亮^{1,2}, 杨 甫^{1,2}, 段中会^{1,2}, 李 靖³

(1. 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西西安 710021; 2. 陕西省煤田地质集团有限公司, 陕西西安 710021; 3. 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心, 甘肃兰州 730000)

摘要:利用牛蹄塘组暗色泥页岩样品进行有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)、无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)、氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)、总有机碳(TOC)、微量元素测定,分析米仓山-汉南隆起区早寒武世古海洋环境及其与页岩有机质生产的关系。基于原始海洋巨大溶解有机碳库(DOC)和海洋分层理论,结合不同古海洋微生物种属碳分馏特征,描述米仓山-汉南隆起区早寒武世古海洋环境和有机质生产模式。结果表明:研究区牛蹄塘组页岩中获取的碳氧同位素具有良好的原始性,对研究区古海洋环境具有良好的指示意义; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 明显富集轻碳同位素(^{12}C)显示强烈的负异常,分布在 $-34.032\text{‰} \sim -29.537\text{‰}$,属于L型无定形有机质,且更富集轻碳同位素; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 明显富集重碳同位素(^{13}C),分布在 $-1.21\text{‰} \sim 3.64\text{‰}$;氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 分布在 $-8.94\text{‰} \sim -3.5\text{‰}$;研究区南北部碳氧同位素空间分布具有差异性,与南部西河乡剖面相比,北部宁强铁锁关和两河村剖面的碳同位素具较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$,偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$,且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 呈明显的解耦关系而与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 线性相关;牛蹄塘组页岩碳氧同位素组成取决于海侵过程中藻类、化能自养、甲烷细菌、甲烷氧化菌等特殊的古海洋微生物种属分布或活动强度与上升洋流、海洋分层的有机结合。

关键词:米仓山-汉南隆起;牛蹄塘组;页岩;早寒武世;碳同位素;古海洋环境

中图分类号:P 595 **文献标志码:**A

引用格式:田涛,周世新,付德亮,等.米仓山-汉南隆起牛蹄塘组页岩稳定碳同位素组成及其意义[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(4):40-51.

TIAN Tao, ZHOU Shixin, FU Deliang, et al. Composition of carbon isotope of Niutitang Formation in Micangshan-Hannan Uplift and its significances[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(4): 40-51.

Composition of carbon isotope of Niutitang Formation in Micangshan-Hannan Uplift and its significances

TIAN Tao^{1,2,3}, ZHOU Shixin³, FU Deliang^{1,2}, YANG Fu^{1,2}, DUAN Zhonghui^{1,2}, LI Jing³

(1. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, MLR, Xi'an 710021, China;

2. Shaanxi Coal Geology Group Company Limited, Xi'an 710021, China;

3. Lanzhou Center for Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the shale samples from Niutitang Formation, the organic carbon isotope($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), carbonate carbon isotope($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$), oxygen isotope($\delta^{18}\text{O}$), total organic carbon (TOC), and trace elements in shale were determined to analyze the paleo-oceanographical environment of Early Cambrian in Micangshan-Hannan Uplift and its effect on organic matter production. According to the theories of dissolved organic carbon (DOC) in original ocean and ocean stratification, and combined with the carbon isotope fractionation characteristics of different palaeo-marine microbial species, the paleo-oceanographical environment and organic matter production of the Early Cambrian in the Micangshan-Hannan Uplift were described. The results show that the carbon-oxygen isotopes in Niutitang shale keep original and have a good indication of the paleo-oce-

收稿日期:2019-02-11

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2017GY-150);国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室自主培育课题项目(ZP2019-2)

作者简介:田涛(1987-),男,高级工程师,博士,研究方向为非常规油气地质评价和地球化学。E-mail:tiantao870211@163.com。

anographical environment. The organic matter in Niutitang shale enriched light carbon isotope(^{12}C) and the values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ range from -34.032‰ to -29.537‰ , which are much lower than others. It reflects the amorphous organic matter (AOM) with Type-L in Niutitang shale. The carbonate enriched heavy carbon isotope(^{13}C) and the values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ranges from -1.21‰ to 3.64‰ . The oxygen isotope ranges from -8.94‰ to -3.5‰ . The space distribution of carbon-oxygen isotope is different in Micangshan-Hannan Uplift. Compared to the carbon isotope in the southern Xihexiang, the northern $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ is partial positive and the difference between $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$) is bigger, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ has a good correlation with $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ but not with $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. The composition of carbon-oxygen isotope of Niutitang shale depends on the organic combination of ascending current, ocean stratification and special microorganism in paleo-ocean as algae, methane bacteria, methane-oxidizing bacteria and chemoautotrophic bacteria.

Keywords: Micangshan-Hannan uplift; Niutitang Formation; shale; Early Cambrian; carbon isotope; paleo-oceanographical environment

埃迪卡拉纪至早寒武世早期(约 635 ~ 509 Ma)是地球演化史上的关键时期,发生了一系列重要的表生环境波动和生物演化事件^[1-2],对全球地层沉积系统及其保存的有机质产生了重要影响。碳、氧等同位素地球化学是研究沉积物来源,推断沉积环境的有效手段,促进了古海洋环境的定量化、微观化发展^[3-6]。华南扬子地台是埃迪卡拉系—下寒武统发育最好的地区之一,是该时期古海洋环境演化、碳循环的重要场所,在该区开展了主要集中于埃迪卡拉系—寒武系界线附近的碳、氧同位素研究^[7-10],而针对寒武系梅树村阶—沧浪铺阶的研究较少。已有研究认为沉积有机质来源于光合作用的水生浮游生物,其碳同位素组成由浮游生物所吸收的无机碳源形式和光合作用机制综合作用形成^[11-13]。然而碳循环的复杂性,致使不同区域 $\delta^{13}\text{C}$ 具有多样性,对全球性数据及变化特征的合理解释模型还存在一定的争议^[14-15]。中国南方广泛分布下古生界富有机质黑色页岩,形成于这个特殊的地质历史阶段,页岩中富集的微量元素、稀土元素、稳定碳氧同位素等记录了该时期的古海洋沉积环境。随着中国南方海相页岩气勘探工作的不断深入,四川盆地及其周缘下古生界页岩尤其是下志留统龙马溪组和下寒武统牛蹄塘组黑色页岩成为中国海相页岩气突破的重要层系^[16-17],而页岩沉积过程所处的古海洋环境,是其形成发育质量的重要影响因素^[18-20]。近年来,诸多学者通过微量元素、稀土元素等手段揭示了四川盆地地下古生界沉积区黑色页岩古沉积环境,尤其针对龙马溪组页岩开展了较多的研究工作,并讨论了古沉积环境与有机质富集之间的关系,普遍认为该套黑色富有机质页岩的保存受益于高有机质产率、快速埋藏、缺氧的沉积环境^[21-23],对有机质生产方式及海洋环境模式阐述不详。深水被动大陆边缘是油气勘探新趋势^[24],米仓山-汉南隆起区早寒武世具

被动大陆边缘性质,是中国南方复杂地质区海相页岩气调查评价新区,缺乏稳定碳氧同位素数据在古海洋沉积环境及其与页岩有机质形成关系上的证据。笔者沿早寒武世海水侵入方向,选取宁强铁锁关、南郑西河乡、法镇两河村剖面进行较为系统的牛蹄塘组黑色页岩碳氧同位素样品的采集和测试,以期通过其保存的原始同位素地质信息,了解古海洋碳氧同位素组成、演化模式及其对牛蹄塘组页岩有机质形成的影响,同时也进一步丰富中国早寒武世早期的稳定碳氧同位素数据资料。

1 地质概况

米仓山-汉南隆起位于上扬子西北缘,处于四川盆地与秦岭造山带之间的构造耦合部位,其西邻龙门山构造带,东抵大巴山弧形褶皱带,北接勉略缝合带,南邻四川盆地。早寒武世,研究区长期处于构造拉张背景,具被动大陆边缘性质,海水沿川滇古陆东侧龙门山海槽向东北方向侵入宁强、南郑一带^[25],并受古构造背景的制约,形成比较纷杂的沉积相态。加里东期以来在多次构造运动改造下,逆冲断层、走滑断层等普遍发育,主要构造线在区内呈北东向展布,在与南秦岭的交汇处表现为强烈的弧形逆冲带,轴向近南北的宽缓复背向斜。区内中部隆起区广泛出露太古代—早元古代(A_1-P_1)花岗质基底岩石及少量基性侵入岩;西侧宁强拗陷广泛出露震旦纪—寒武纪($Z-\epsilon$)下古生界海相沉积,包括大量下寒武统牛蹄塘组(ϵ_{1n})呈条带状、片状或不规则状出露;东部镇巴拗陷和南部前陆盆地则主要出露二叠系—白垩系($P-K$)沉积岩(图 1(a))。以宁强拗陷铁锁关剖面为例(图 1(b)),地层由老到新分别为上震旦统灯影组、下寒武统牛蹄塘组、石牌组、沧浪铺组、下奥陶统赵家坝组。牛蹄塘组不整合于灯影组灰白色细晶白云岩之上,石牌

组灰绿色、黄绿色页岩、粉砂质页岩之下,岩性中上部主要为灰黑色—黑色粉砂质页岩、灰黑色泥页岩页岩,底部多见黑色炭质页岩等,黄铁矿含量较高,为陆棚沉积环境,北部宁强铁锁关剖面代表相对浅

水的沉积环境,南部西河乡剖面可能过渡到深水陆棚相沉积。区域内牛蹄塘组沉积厚度大,页岩气调查井揭露区内牛蹄塘组页岩厚度 85 ~ 283 m,露头剖面实测厚度普遍超过 100 m。

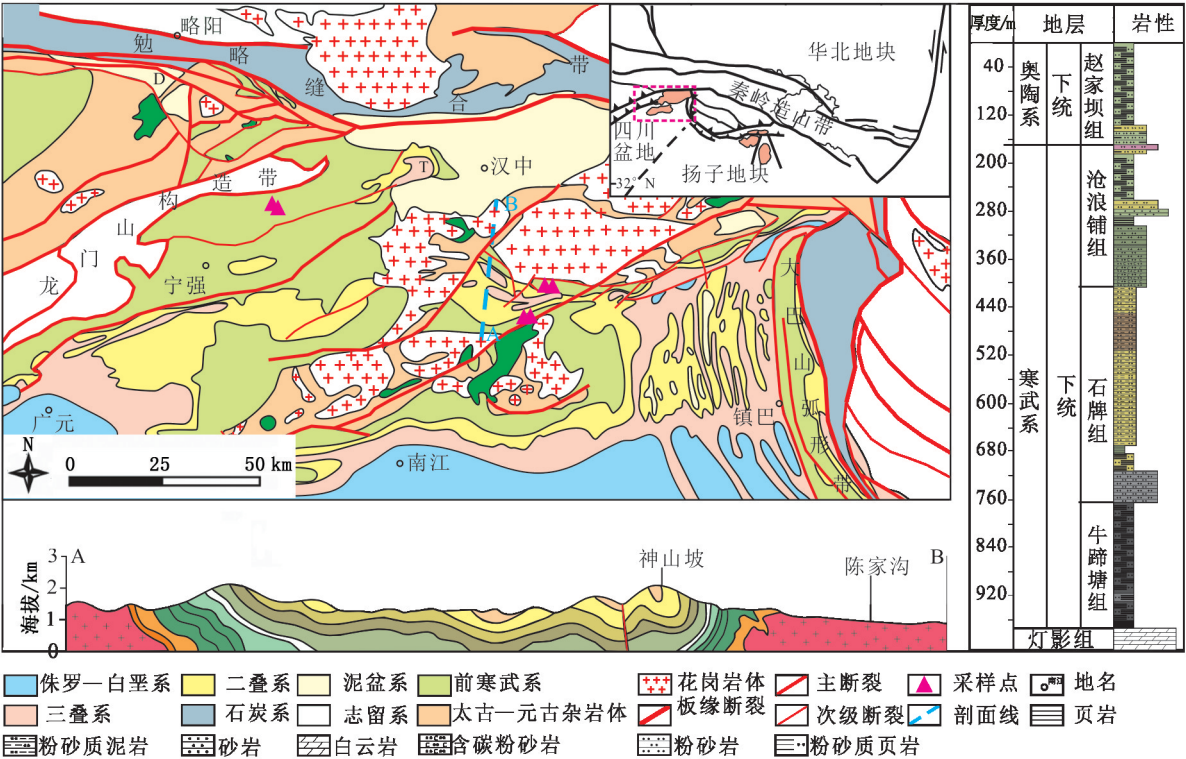


Fig. 1 Geological sketch map of Micangshan-Hannan Uplift and sampling points

2 样品概况与测试方法

样品均采自米仓山-汉南隆起区早寒武世南西-北东向海侵路线上(图 2),共计 28 个,其中宁强铁

黑色炭质页岩、黑灰色泥页岩等,实测总有机碳含量(TOC)为 0.12% ~ 3.0%,等效镜质体反射率(R')分布在 1.36% ~ 2.34%,处于高一过成熟阶段,有机质类型主要为 I 型,含少量 II 型。

稳定碳同位素测试在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心完成。有机碳同位素测定时,将粒径为 0.075 mm 的粉末样品用 50% 盐酸和氢氟酸浸泡 24 h,除去其中的碳酸盐和硅酸盐等无机矿物,然后用去离子水清洗至中性,重复以上步骤直至无机矿物完全去除为止,低温烘干之后,将样品装入石英舟内,送入装有氧化铜的真空高温反应炉中,875 °C 条件下通入高纯 O_2 充分燃烧,将有机碳转化为 CO_2 ,连接美国赛飞默公司制造的 Finnigan-MAT253 型同位素质谱仪测定。无机碳同位素测定时,将粒径为 0.075 mm 的粉末样品称量、烘干,真空条件下与纯磷酸放入恒温 25 °C 振荡器内混合,恒温振荡超过 10 h,运用液氮将反应所产生的 CO_2 转移到气样管中,然后连接 MAT-251 稳定同位素质谱仪测试, $\delta^{13}C$ 分析结果参照国际 PDB 标准。

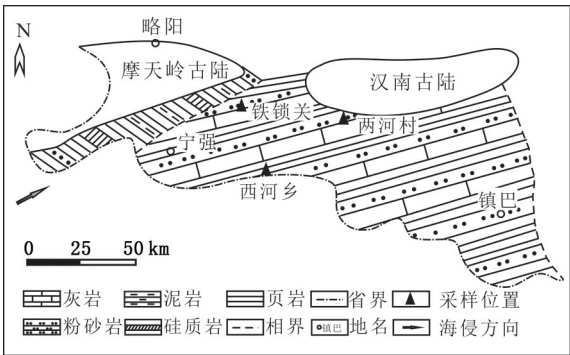


Fig. 2 Lithofacies palaeogeography of Early Cambrian and sampling location

锁关剖面 8 个,回军坝向斜北翼两河村剖面 10 个及南翼西河乡剖面 10 个,所属层位均为下寒武统牛蹄塘组。样品岩性主要为灰黑色—黑色粉砂质页岩、

由于研究区牛蹄塘组黑色页岩中可溶性有机质含量非常低,岩石热解溶解烃(S_1)非常低,处于 0.02 ~ 0.05 mg/g,所得有机质可认为是干酪根组分,所测结果可认为是干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 。

3 实验结果

对采于各个剖面的样品均进行配套的有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)、无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)和氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)分析以及相关微量元素分析,结果见表 1(氧同位素主要用于同位素原始性检验)。结果表明,研究区牛蹄塘组黑色页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 组成变化较大,显示强烈的负异常,分布在 -34.032‰ ~ -29.537‰,与陈兰等^[26]获取的湘黔地区牛蹄塘组页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

(-34.41‰ ~ 29.49‰)和李仁伟等^[27]获取的早寒武世黑色页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-34.4‰ ~ 27.1‰)极为接近。Lewan^[12]曾经对显生宙时期沉积岩中无定形干酪根的碳同位素组成进行过系统的研究,将其归纳成两个类型,即相对富轻碳同位素(^{12}C)的 L-型(-26‰ < $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ < -35‰)和相对富重碳同位素(^{13}C)的 H-型无定形干酪根(-24‰ < $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ < -20‰)。研究区牛蹄塘组黑色页岩有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 均低于 -26‰,属于 L-型无定形有机质,且普遍低于 -30‰,相对 L-型有机质更富集 ^{12}C 。碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 明显富集 ^{13}C ,分布在 -1.21‰ ~ 3.64‰之间。古盐度(Z)^[28]较高,分布在 121.06 ~ 132.02。氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 分布在 -8.94‰ ~ -3.5‰。

表 1 样品测试结果

Table 1 Test results of shale samples

样品 编号	TOC/ %	Ba/ (mg·kg ⁻¹)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ / ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ / ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}$ / ‰	古盐度 Z	Mn/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sr/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mn/Sr
F-03	0.22	501.46	-30.74	2.30	33.04	-3.85	130.09	533.7	146.4	3.65
F-04	0.60	781.23	-30.59	2.44	33.03	-4.33	130.14	599.0	397.9	1.51
F-06	1.85	1 611.85	-30.96	2.55	33.51	-4.65	130.21	271.9	120.8	2.25
F-08	1.82	4 597.27	-30.18	3.50	33.68	-5.83	131.56	187.0	128.8	1.45
F-09	1.87	802.45	-29.81	3.19	33.00	-6.93	130.38	594.5	246.4	2.41
F-11	2.44	2 003.65	-30.21	3.00	33.21	-5.98	130.47	296.2	111.3	2.66
F-12	2.95	692.74	-30.75	3.44	34.19	-4.66	132.02	206.4	85.5	2.41
F-13	2.13	2 952.77	-29.54	2.17	31.71	-4.53	129.49	367.9	153.4	2.40
F-14	1.81	498.4	-31.22	1.78	33.00	-6.01	127.95	193.0	77.0	2.51
F-16	1.15	1 790.75	-31.41	3.15	34.56	-7.08	130.23	487.6	77.7	6.28
Q-03	0.13	545.24	-30.68	1.47	32.15	-7.38	126.64	529.6	160.8	3.29
Q-05	0.15	463.24	-31.43	3.59	35.02	-3.50	132.91	537.1	145.5	3.69
Q-07	0.12	681.6	-31.48	2.91	34.39	-4.38	131.08	537.2	170.0	3.16
Q-08	0.18	481.38	-30.34	3.28	33.62	-3.85	132.10	520.9	149.2	3.49
Q-09	0.20	431.93	-31.10	3.64	34.74	-7.18	131.18	481.4	145.6	3.31
Q-11	0.36	569.16	-32.05	2.97	35.02	-7.37	129.71	454.8	148.5	3.06
Q-12	0.46	410.99	-31.28	2.33	33.61	-8.94	127.62	521.2	149.6	3.48
Q-15	1.77	2 499.01	-33.73	-0.73	33.00	-3.69	123.97	233.0	238.5	0.98
N-06	3.00	1 001.1	-32.86	-1.21	31.65	-7.56	121.06	184.0	126.3	1.46
N-08	2.03	1 046.16	-31.88	-0.84	31.04	-6.88	122.15	158.7	129.1	1.23
N-09	2.65	1 114.75	-32.02	0.15	32.17	-5.7	124.77	133.7	131.7	1.02
N-10	0.54	664.47	-30.19	0.71	30.90	-4.91	126.31	445.1	313.4	1.42
N-12	1.90	1 107.69	-34.03	-0.89	33.14	-5.79	122.59	204.1	96.2	2.12
N-13	2.48	1 196.89	-32.52	-0.37	32.15	-5.78	123.66	173.2	113.3	1.53
N-14	0.29	740.44	-30.45	0.71	31.16	-4.7	126.41	202.4	78.9	2.57
N-15	0.57	662.99	-30.70	-0.51	30.19	-5.66	123.44	466.8	178.3	2.62
N-17	1.36	1 389.9	-31.20	0.84	32.04	-7.07	125.50	194.5	102.9	1.89
N-18	1.25	1 431.13	-30.95	-0.37	30.58	-7.72	122.70	192.1	88.3	2.18

注: $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ^[27]; $Z = 2.048 \times (\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50)$ ^[28]; F 为两河村地区; Q 为宁强铁锁关地区; N 为南郑西河乡地区。

宁强铁锁关剖面总有机碳含量(TOC)为 0.12% ~ 1.77%, 平均值为 0.42%, $^{13}\delta\text{C}_{\text{org}}$ 为 -33.732‰ ~ -30.34‰, 平均值为 -31.51‰, 由底到顶 $^{13}\delta\text{C}_{\text{org}}$ 处于稳定增大趋势, 随之而变的是页岩颜

色变浅, 泥质含量减少, 粉砂质成分增加; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 1.47‰ ~ 3.64‰, 明显正异常, 富 ^{13}C , 呈先增大后减小趋势, 数值趋势转变之处也是岩性由暗色泥页岩转为粉砂质岩的界面; $\delta^{18}\text{O}$ 为 -8.9‰ ~ -3.5‰(图

3(a))。回军坝向斜北翼的两河村剖面 TOC 为 0.22% ~ 2.95%，平均值为 1.68%， $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 为 -31.414‰ ~ -29.537‰，平均值为 -30.54‰，由底至 80 m 处相对稳定，继续往上随着岩性变化 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 波动明显； $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 1.78‰ ~ 3.50‰，明显正异常，富重碳，变化趋势与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 相反； $\delta^{18}\text{O}$ 为 -7.08‰ ~ -3.85‰(图 3(b))。回军坝向斜南翼的南郑西河

乡剖面 TOC 为 0.29% ~ 3.0%，平均值为 1.61%， $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 为 -31.68‰ ~ -34.03‰，平均值为 -31.68‰，强烈负异常，由底到顶 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 波动显著； $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 -1.21‰ ~ 0.84‰，明显不同于宁强铁锁关和法镇两河村剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 测值，偏负异常，可能指示着沉积环境的特殊性； $\delta^{18}\text{O}$ 为 -7.72‰ ~ -4.7‰(图 3(c))。

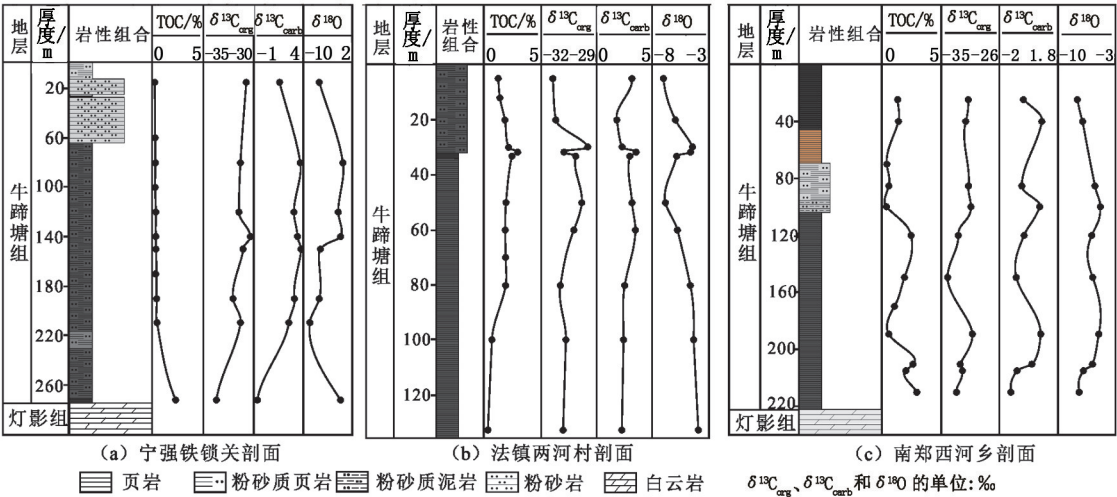


图 3 采样剖面碳氧同位素纵向组成
Fig.3 Vertical distribution characteristics of C—O isotope in sampling section

4 讨 论

4.1 同位素原始性检验

在讨论米仓山-汉南隆起区牛蹄塘组黑色页岩碳同位素组成和地质意义之前，必须首先检验分析结果的真实性，即它们是否真正记录了沉积时同位素组成的原始信息。可通过岩石学特征、微量元素组成特征、氧同位素组成特征等多种标准来验证碳酸盐稳定碳、氧同位素的原始性^[29-31]。通常情况下，当 Mn/Sr<10，尤其是比值处于 2 ~ 3 时，表明碳同位素记录了碳酸盐原始碳同位信息， $\delta^{18}\text{O}$ 处于 -5‰ ~ -10‰ 的样品则记录了原始氧同位素信息^[32-34]。还有学者用 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 数据的离散性来推断岩石碳氧同位素组成是否受到成岩作用影响^[14,35-36]。研究区牛蹄塘组页岩 Mn/Sr 为 0.98 ~ 6.3，集中分布在 2 ~ 4， $\delta^{18}\text{O}$ 为 -8.9‰ ~ -3.5‰(表 1)，且 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 分布离散，不存在明显共变关系， $R^2=0.025$ (图 4)。此外， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 作为推断海洋古盐度的重要指标之一，其数值易受海水盐度的影响， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与古盐度 Z 呈现良好的线性关系， $R^2=0.96$ (图 4)。沉积岩有机碳同位素组成在成岩作用过程中发生的变化可以通过干酪根 H/C 原子比进行检

验^[37-38]，通常要求 H/C 原子比大于 0.2。本文中虽未开展 H/C 原子分析，但同一沉积岩或层位相邻、

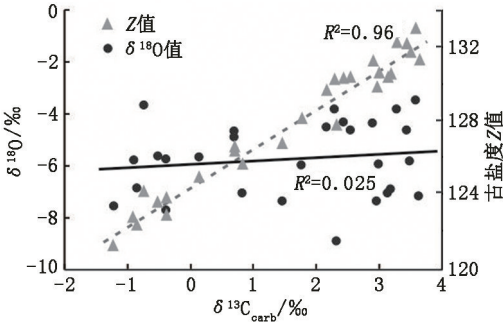


图 4 牛蹄塘组页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Z 交会图
Fig.4 Cross-plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Z of shale in Niutitang Formation

具有相似沉积和成岩作用环境的两套黑色页岩之间的碳酸盐和有机碳同位素的差值($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$)具一致性^[27]或 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 TOC 之间没有明显相关性^[39]时，亦能体现同位素数据的原始性。本文中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 具有良好的一致性，分布在 30.2‰ ~ 35.0‰且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 TOC 没有明显相关性(图 5)。此外，获取的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 还与前人^[26-27]在扬子区下寒武统黑色页

岩获取的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 非常接近,进一步说明表 1 中所列数据的真实可靠性。

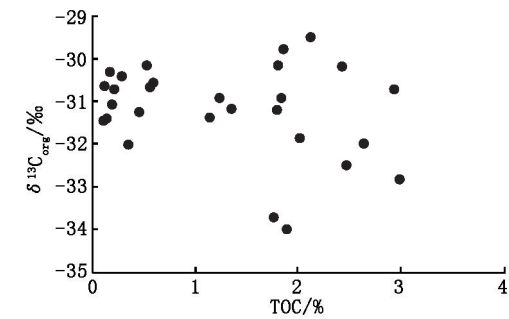


图 5 牛蹄塘组页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 TOC 交会图

Fig. 5 Cross-plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and TOC of shale in Niutitang Formation

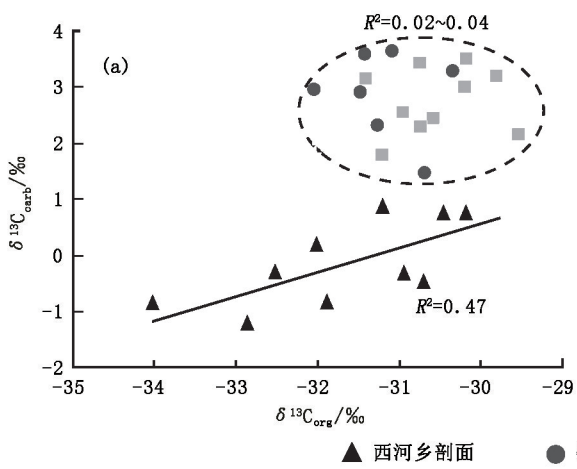


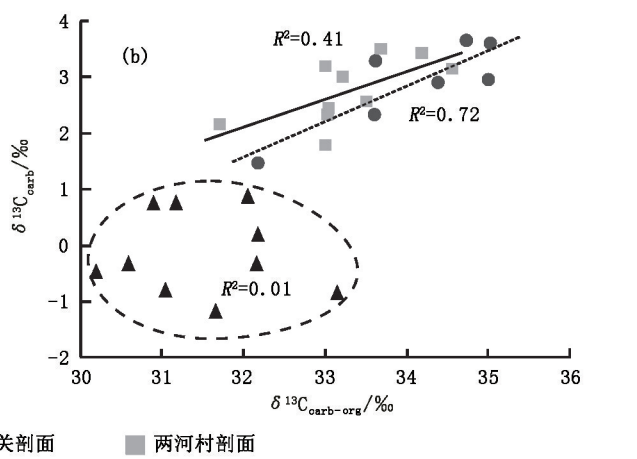
图 6 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 的关系

Fig. 6 Relationships between $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ or $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$

基于深海巨大溶解有机碳库(DOC)理论^[5,40-41],深海中存在大量的有机碳可供碳同位素在地质历史时期进行分馏与重分配,且已有研究表明,较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (大于 -30‰) 和较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ (小于 32‰),可能是由光合作用产生的同位素分馏导致,与之相比较负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和明显偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$,则可能是由于化能自养微生物和甲烷氧化菌产生了更轻的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 所致^[14,42-43]。李仁伟等^[27] 提出了一个由上升洋流所造成的、在碳同位素组成上具有分层结构的古海洋模式,来解释扬子台地晚震旦世至早寒武世黑色页岩有机碳同位素的组成特征。研究区北部两河村剖面在早寒武世为紧邻汉南古陆的滨岸相;南部西河乡剖面为浅海陆棚相的(较)深水陆棚相。据李仁伟等^[27] 提出的古海洋模式,两河村地区表层海的光合作用不受深海低氧带的影响,上升洋流带来大量营养物质而具有高的有机产率,浮游生物在大量繁殖的过程中通过光合作用从海水中选

4.2 同位素组成空间分布

通过系统测试获取了米仓山-汉南隆起区宁强-南郑地区的下寒武统牛蹄塘组原始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素数据,并建立了各同位素变化趋势。所测同位素数据显示,研究区牛蹄塘组页岩中均具有较负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$,且小于现代海洋原地沉积有机物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 。不同之处在于区域北部的宁强铁锁关和法镇两河村地区具偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 呈明显的解耦关系,与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 线性相关;而区域南部的西河乡地区则为相对较小的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 和部分偏负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 较北部更负, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 具良好的相关性,与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 强烈解耦(图 6)。



择性地汲取轻碳同位素(^{12}C)而引起表层海洋无机碳库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的上升,出现较负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$;西河乡地区表层海光合作用所需的 CO_2 相当部分来自低氧带有机质分解的富 ^{12}C 的 CO_2 ,理应出现更负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和偏负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$,数值变化趋势上与实际测试结果相符,但基于光合作用的有机质产物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 一般大于 -30‰ ,而本测试普遍小于 -30‰ ;另一方面,光合作用一般会优先吸收大气中的 CO_2 ,对表层海洋无机碳库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 影响有限。为了更加准确解释研究区同位素测试结果,笔者结合 DOC 及古海洋分层理论,建立与古海洋生物种属密切相关的古海洋分层模式(图 7),各区古海洋生物种属分布或活动强度不同,产生了不同的碳同位素分馏效应。氧化带主要进行藻类等浮游植物的光合作用、甲烷氧化菌和化能自养微生物的氧化作用,产生的有机质均富 ^{12}C ,光合作

用的有机产物 $\delta^{13}\text{C}$ 一般大于 -30‰ , 氧化作用的有机产物 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍小于 -30‰ , 且产生的 CO_2 富 ^{13}C ; 还原带主要进行反硫化细菌的还原作用, 将上升洋流携带而来的大量有机物质分解, 产生富 ^{12}C 的 CO_2 , CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于 -25‰ ; 发酵带为深海缺氧环境, 甲烷细菌分解有机质产生富 ^{13}C 的 CO_2 和极

贫 ^{13}C 的 CH_4 , $\delta^{13}\text{C}$ 小于 15‰ , 进入上层分带, 再次参与碳循环; 原始海底沉积层的热解带, 主要进行古烃类在热异常作用下发生热解, 产生富 ^{12}C 的 CO_2 , $\delta^{13}\text{C}$ 大于 -20‰ 。现今牛蹄塘组碳酸盐、有机质中的 $\delta^{13}\text{C}$ 是当时碳循环不断进行、重分配的一个综合结果。

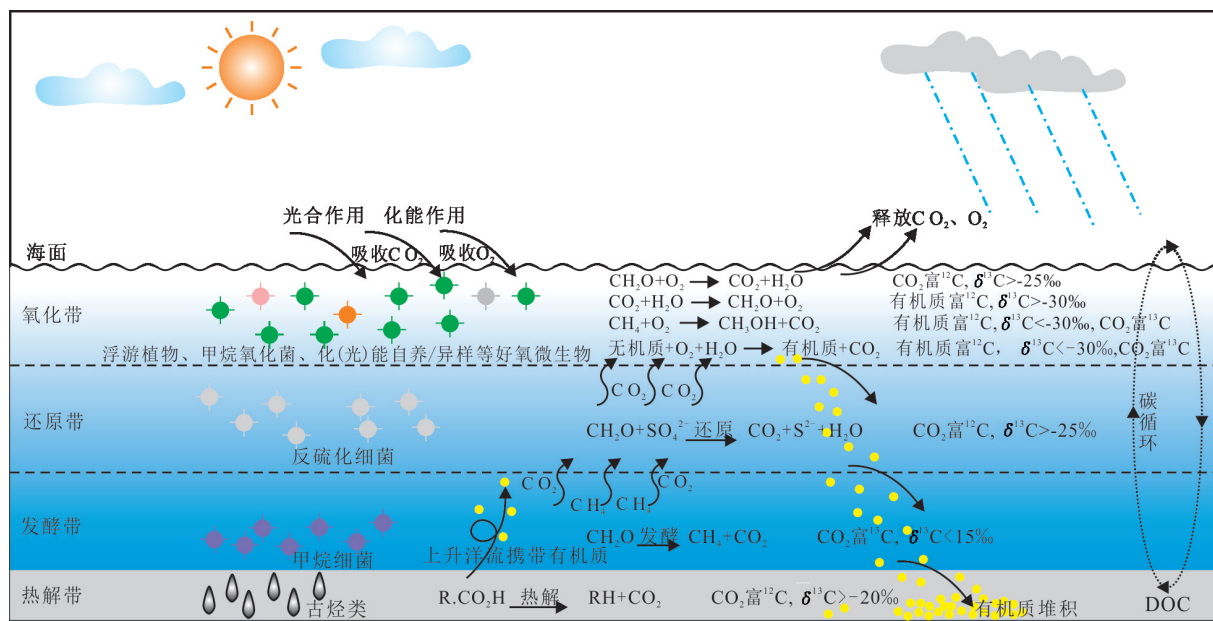


图7 米仓山-汉南隆起区早寒武世海洋分层模式

Fig.7 Ocean layered-model of Early Cambrian in Micangshan-Hannan Uplift

4.3 古海洋沉积与有机质生产模式

不同古海域条件可导致古海洋微生物平面或垂向分布的多样性^[44], 在古海洋沉积环境中, 碳氧同位素组成不仅与海平面升降、有机质产率、埋藏速率等有密切联系^[45], 稳定碳氧同位素空间分布特征在一定程度上揭示了古海洋微生物种属在碳氧同位素分馏过程的重要地位。基于微生物种属的古海洋分层模式和碳氧同位素空间分布特征来描述早寒武世米仓山-汉南隆起区海侵与有机质生产模式。

早寒武世早期海水侵入早期, 西河乡剖面位于研究区西南部, 首先遭受海水侵入(图8(a)), 该区表层海水中自养细菌繁盛并生长部分藻类、浮游植物, 化能自养和光合作用成为富 ^{12}C 有机质产生的主要来源, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 偏负, 且产生的有机物质使化能异养微生物得以繁殖, 产生富 ^{12}C 的 CO_2 而保存在碳酸盐组分中(图8(a'))。海水侵入中期, 海侵面达到宁强铁锁关剖面 and 两河村剖面(图8(b)), 由于海侵时间短, 水深较浅, 该区有机质来源以表层海水浮游植物、藻类的光合作用为主, 以化能自养微生物代谢为辅(图8(b')), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 偏负, 产生富 ^{13}C 的 CO_2

保存在碳酸盐中, 致使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常(图3(a)、(b)); 此时, 西河乡地区海水已较深, 具备一定的缺氧条件, 硫化细菌活跃, 分解上升洋流携带上来的有机物质, 生成富 ^{12}C 的 CO_2 , 致使该时期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 负异常(图3(c)), 氧化带的光合作用、化能自养等仍继续积累负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (图8(c'))。随着海侵的进一步进行(图8(c)), 研究区基本形成较完整的海洋分层结构, 宁强铁锁关、南郑两河村和西河乡地区海底缺氧环境形成, 甲烷细菌活动加强, 分解早期积累的富含 ^{12}C 的有机质, 产生极贫 ^{13}C 的甲烷和富 ^{13}C 的 CO_2 , 上升至氧化带分别被甲烷氧化细菌和浮游植物吸收, 产生极负 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 有机质和富 ^{13}C 的 CO_2 , 碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 偏正(图8(d'))。海侵导致摩天岭、汉南古陆面积缩小, 因剥蚀而带入海洋的有机碳数量减少, 碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 增高, 且强铁锁关、两河村地区古海洋还原带的反硫化细菌活动强度低, 富 ^{12}C 的 CO_2 积累少, 进一步加强该地区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 偏正。此时, 在拉张伸展构造背景下, 西河乡地区受到热异常作用, 来自 DOC 库中的古老烃类热解, 产生了富 ^{12}C 的 CO_2 , 形成负值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 碳酸根离子沉积(图8(e'))。

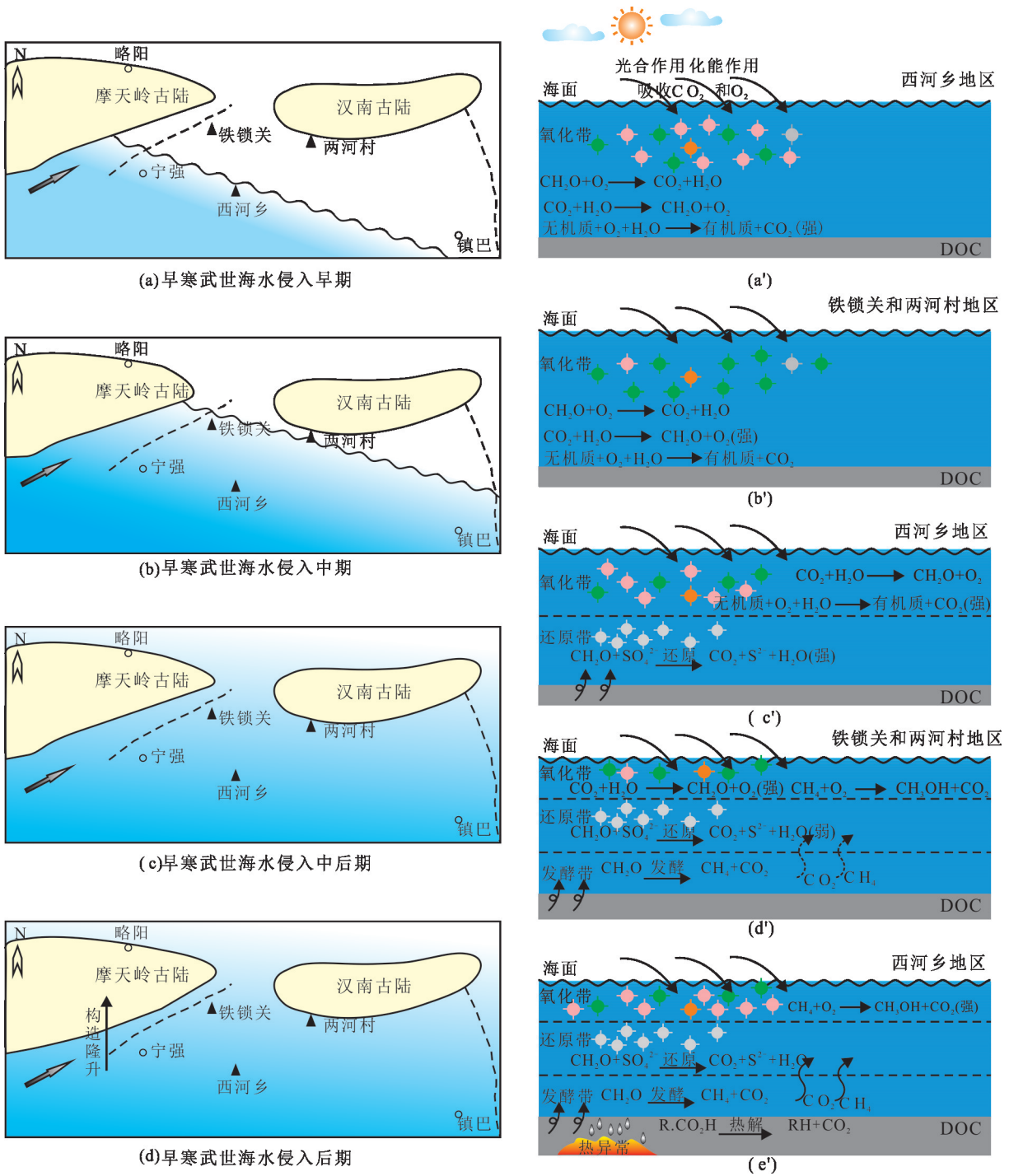


图 8 研究区早寒武世海侵与有机质生产过程

Fig. 8 Process of transgression and carbon isotope fractionation of Early Cambrian in study area

在早寒武世牛蹄塘组沉积后期,阳平关-宁强地区隆起,摩天岭古陆面积增大,碎屑物源丰富,氧化剥蚀进入海洋的有机质增多,同时海洋中的有机质埋藏速率降低,使得碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 逐渐降低,岩性也以粉砂质为主(图 3(a))。隆升导致海水退出变浅,水底氧化-还原条件改变,甲烷菌活动减弱, CH_4 供应不足致使表层海水甲烷氧化细菌活动减弱,有机质产率降低,导致有机质含量较低,富 ^{13}C

的 CO_2 量大幅减少,碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 减小;西河乡、两河村地区海水持续侵入,甲烷菌和甲烷氧化菌始终保持供给关系,有机质不断产出和保存,致使西河乡地区有机质含量(TOC)较高(表 1)。另外, Ba 元素可在一定程度上反映沉积环境的古有机质生产力,含量达到 $1\,000 \sim 5\,000 \mu\text{g/g}$ 可表示较强的古生产力^[46]。西河乡、两河村地区牛蹄塘组 Ba 含量平均值为 $1\,095.5 \mu\text{g/g}$,而宁强地区 Ba 含量平均值为

727.94 $\mu\text{g/g}$ (表1),进一步说明宁强地区古海洋微生物存在衰减过程,导致有机质生产降低。

由于光合作用产生的有机质相对于其他有机质生产方式或来自碎屑和再循环的有机碳更容易被分解,且会对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 产生放大化的影响效应^[36],就整个牛蹄塘组沉积期而言,北部宁强铁锁关和两河村地区有机质主要来源于藻类光合作用,且后期隆升进入了一定量的碎屑有机物质,导致该地区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 解耦现象明显,大部分 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 接近光合作用产物的有机碳同位素值(表1);南部西河乡地区有机质主要来源于甲烷氧化菌、自能化养等非光合作用且受陆源有机质的影响较弱, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 具线性关系(图6(a)), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 偏低。甲烷氧化菌消耗的大量甲烷来自于深水厌氧甲烷细菌的生命代谢,也反映了研究区早寒武世早期海洋普遍为底水缺氧环境。因此,米仓山-汉南隆起区早寒武世碳同位素组成并非依赖于持续上升洋流和光合作用机制相结合的碳同位素分馏效应,而是更多地取决于特殊的古海洋微生物种属分布或活动强度与上升洋流、海洋分层结构的有机结合。

5 结 论

(1)米仓山-汉南隆起区牛蹄塘组页岩中获取的碳氧同位素具有良好的原始性,可有效指示该区古海洋环境与沉积模式。区内 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 组成变化较大,显示强烈的负异常,分布在 $-34.032\text{‰} \sim -29.537\text{‰}$,属于L-型无定形有机质; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 明显富集重碳同位素,分布在 $-1.21\text{‰} \sim 3.64\text{‰}$;氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 分布在 $-8.94 \sim -3.5\text{‰}$ 。

(2)研究区碳氧同位素空间分布具有一定的差异性,北部的宁强铁锁关和两河村剖面具偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$,且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 呈明显的解耦关系,与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 线性相关;而南部的西河乡地区则为相对较小的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$,偏负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 较北部地区更负, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 线性相关而与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-org}}$ 强烈解耦。

(3)米仓山-汉南隆起区牛蹄塘组页岩碳同位素空间组成是早寒武世早期海洋环境碳循环的综合结果,空间分布差异指示着不同区域古海洋环境的不同。碳同位素组成和有机质的形成,取决于该区海侵过程中藻类、化能自养细菌、甲烷细菌、甲烷氧化菌等特殊古海洋微生物种属分布或活动强度与上升洋流、海洋分层结构的有机结合。

参考文献:

- [1] FIKE D A, GROTZINGER J P, PRATT L M, et al. Oxidation of the ediacaran ocean [J]. *Nature*, 2006, 444 (7120): 744-747.
- [2] CHEN X, LING H F, VANCE D, et al. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7142.
- [3] 蒲晓强, 钟少军, 李艳, 等. 南海北部陆坡 NH-1 孔沉积物中碳酸盐碳同位素特征及其地球化学意义 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 33(2): 40-48. PU Xiaoqiang, ZHONG Shaojun, LI Yan, et al. Carbon isotope characteristics of carbonate minerals in sediments of core NH-1 on the northern continental slope of the South China Sea and their geochemical implications [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2009, 33(2): 40-48.
- [4] HALVERSON G P, HOFFMAN P F, SCHRAG D P, et al. Toward a neoproterozoic composite carbon-isotope record [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2005, 117(9): 1181-1207.
- [5] JIANG G, WANG X, SHI X, et al. Organic carbon isotope constraints on the dissolved organic carbon (DOC) reservoir at the Cryogenian—Ediacaran transition [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2010, 299(1): 159-168.
- [6] WANG J, CHEN D, YAN D, et al. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran—Cambrian transition and implications for bioradiation [J]. *Chemical Geology*, 2012, 306-307(2): 129-138.
- [7] 郭庆军, 刘丛强, HARALD S. 晚震旦世至早寒武世扬子地台北缘碳同位素研究 [J]. *地球学报*, 2004, 25(2): 151-156. GUO Qingjun, LIU Congqiang, HARALD S, et al. Isotopic investigation of late neoproterozoic and early cambrian carbon cycle on the northern Yangtze platform, South China [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2004, 25(2): 151-156.
- [8] 王伟, 周传明, 袁训来, 等. 华南埃迪卡拉纪陡山沱海洋中无机碳同位素组成变化 [J]. *地层学杂志*, 2011, 35(4): 349-360. WANG Wei, ZHOU Chuanming, YUAN Xunlai, et al. Variations of the carbonate carbon isotope in Ediacaran Doushantuo Ocean of South China [J]. *Journal of Stratigraphy*, 2011, 35(4): 349-360.
- [9] YANG B, STEINER M, LI G, et al. Terreneuvian small shelly faunas of East Yunnan (South China) and their

- biostratigraphic implications[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2014, 398: 28-58.
- [10] ISHIKAWA T, UENO Y, SHU D, et al. The $\delta^{13}\text{C}$ excursions spanning the Cambrian explosion to the Canglangpuian mass extinction in the Three Gorges area, South China[J]. *Gondwana Research*, 2014, 25(3): 1045-1056.
- [11] GREGOR C B, ROBERT M G, FRED T M. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur: Chemical Cycles in the Evolution of the Earth[C]. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [12] LEWAN M D. Stable carbon isotopes of amorphous kerogen from Phanerozoic sedimentary rocks[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1583-1591.
- [13] ENGEL M H, MACKO S A. Isotope fractionation during primary production: Organic Geochemistry-Topics in Geobiology[C]. Boston: Springer, 1993.
- [14] 王新强, 史晓颖, JIANG G Q, 等. 华南埃迪卡拉纪-寒武纪过渡期的有机碳同位素梯度和海洋分层[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(6): 1142-1154.
- WANG Xinqiang, SHI Xiaoying, JIANG G Q, et al. Organic carbon isotope gradient and ocean stratification across the late Ediacaran-Early Cambrian Yangtze Platform[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(6): 1142-1154.
- [15] BJERRUM C J, CANFIELD D E. Towards a quantitative understanding of the late Neoproterozoic carbon cycle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(14): 5542-5549.
- [16] 蒲泊伶, 董大忠, 吴松涛, 等. 川南地区下古生界海相页岩微观储集空间类型[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(4): 19-25.
- PU Boling, DONG Dazhong, WU Songtao, et al. Microscopic space types of Lower Paleozoic marine shale in southern Sichuan Basin[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2014, 38(4): 19-25.
- [17] 韩超, 吴明昊, 吝文, 等. 川南地区五峰组-龙马溪组黑色页岩储层特征[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2017, 41(3): 14-22.
- HAN Chao, WU Minghao, LIN Wen, et al. Characteristics of black shale reservoir of Wufeng-Longmaxi Formation in the Southern Sichuan Basin[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2017, 41(3): 14-22.
- [18] 王阳, 陈洁, 胡琳, 等. 沉积环境对页岩气储层的控制作用: 以中下扬子区下寒武统筇竹寺组为例[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 845-850.
- WANG Yang, CHEN Jie, HU Lin, et al. Sedimentary environment control on shale gas reservoir: a case study of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the Middle Lower Yangtze area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 845-850.
- [19] LOUCKS R G, RUPPEL S C. Mississippian barnett shale: lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas[J]. *Aapg Bulletin*, 2007, 91(4): 579-601.
- [20] 翟正, 王学军, 李政, 等. 页岩沉积环境对其油气潜力的影响: 以中国和北美对比研究为例[J]. *高校地质学报*, 2016, 22(4): 690-697.
- ZHAI Zheng, WANG Xuejun, LI Zheng, et al. The influence of shale sedimentary environments on oil and gas potential: examples from China and North America[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2016, 22(4): 690-697.
- [21] 张春明, 张维生, 郭英海. 川东南—黔北地区龙马溪组沉积环境及对烃源岩的影响[J]. *地学前缘*, 2012, 19(1): 136-145.
- ZHANG Chunming, ZHANG Weisheng, GUO Yinghai. Sedimentary environment and its effect on hydrocarbon source rocks of Longmaxi Formation in southeast Sichuan and northern Guizhou[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(1): 136-145.
- [22] 张小龙, 李艳芳, 吕海刚, 等. 四川盆地志留系龙马溪组有机质特征与沉积环境的关系[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 851-856.
- ZHANG Xiaolong, LI Yanfang, LÜ Haigang, et al. Relationship between organic matter characteristics and depositional environment in the Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 851-856.
- [23] 赵建华, 金之钧, 金振奎, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩岩相类型与沉积环境[J]. *石油学报*, 2016, 37(5): 572-586.
- ZHAO Jianhua, JIN Zhijun, JIN Zhenkui, et al. Lithofacies types and sedimentary environment of shale in Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(5): 572-586.
- [24] 朱伟林, 崔旱云, 吴培康, 等. 被动大陆边缘盆地油气勘探新进展与展望[J]. *石油学报*, 2017, 38(10): 1099-1109.
- ZHU Weilin, CUI Hanyun, WU Peikang, et al. New development and outlook for oil and gas exploration in passive continental margin basins[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(10): 1099-1109.

- [25] 祝国柱,董王仓,高杰,等. 陕西沉积型磷矿成矿特征及找矿潜力[J]. 化工矿产地志, 2015, 37(4): 221-228.
ZHU Guozhu, DONG Wangcang, GAO Jie, et al. Metallogenic characteristics and ore prospecting potential of Shaanxi deposit [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2015, 37(4): 221-228.
- [26] 陈兰,钟宏,胡瑞忠,等. 湘黔地区早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成变化及其意义[J]. 矿物岩石, 2006, 26(1): 81-85.
CHEN Lan, ZHONG Hong, HU Ruizhong, et al. Composition of organic carbon isotope of Early Cambrian black shale in the Xiang-Qian area and its significances [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2006, 26(1): 81-85.
- [27] 李任伟,卢家烂,张淑坤,等. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成[J]. 中国科学: D 辑, 1999, 29(4): 351-357.
LI Renwei, LU Jialan, ZHANG Shukun, et al. Composition of organic carbon isotope of Ediacaran and Early Cambrian black shale[J]. *Science in China (Series D)*, 1999, 29(4): 351-357.
- [28] KEITH M L, WEBER J N. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(10/11): 1787-1816.
- [29] SCHIDLÓWSKI M, GOLUBIC S, KIMBERLEY M M, et al. An assessment of the ore cambrian/cambrian transition events on the basis of carbon isotope records: Early Organic Evolution[C]. Berlin: Springer, 1992.
- [30] 彭冰霞,范蔚茗,王岳军,等. 贵州乐康 P/T 界限无机碳同位素特征及其意义[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(2): 248-255.
PENG Bingxia, FAN Weiming, WANG Yuejun, et al. The carbon isotopic composition at the P/T boundary for the Lekang section and its environmental signatures[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2006, 30(2): 248-255.
- [31] KAUFMAN A J, KNOLL A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. *Precambrian Research*, 1995, 73(1/2/3/4): 27.
- [32] DERRY L A, BRASIER M D, CORFIELD R M, et al. Sr and C isotopes in lower cambrian carbonates from the Siberian craton: apaleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion' [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1994, 128(3/4): 671-681.
- [33] KAUFMAN A J, KNOLL A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. *Precambrian Research*, 1995, 73(1/2/3/4): 27.
- [34] VEIZER J, ALA D, AZMY K, et al. Sr-87/Sr-86, delta C-13 and delta O-18 evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 59-88.
- [35] 王大锐,冯晓杰. 渤海湾地区下古生界碳、氧同位素地球化学研究[J]. 地质学报, 2002, 76(3): 400-408.
WANG Darui, FENG Xiaojie. Research on carbon and oxygen geochemistry of lower paleozoic in North China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(3): 400-408.
- [36] JIANG G, WANG X, SHI X, et al. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca. 542-520 Ma) Yangtze platform [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2012, 317-318(2): 96-110.
- [37] SCHOPF J W. Precambrian organic geochemistry: preservation of the record: Earth's Earliest Biosphere [C]. New Jersey: Princeton University Press, 1983.
- [38] SCHOPF J W, KLEIN C. The carbon isotopic record: The Proterozoic Biosphere [C]. New York: Cambridge University Press, 1992.
- [39] 王丹,凌洪飞,ULRICH S,等. 湖南会同寒武纪早期有机碳同位素地层学研究[J]. 高校地质学报, 2016, 22(2): 274-288.
WANG Dan, LING Hongfei, ULRICH S, et al. Organic carbon isotope stratigraphy of the early cambrian huitong-section in hunan province, Southeastern Yangtze, China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2016, 22(2): 274-288.
- [40] ISHIKAWA T, UENO Y, SHU D, et al. Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: high-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Three Gorges area, South China [J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 190-208.
- [41] MCFADDEN K A, HUANG J, CHU X, et al. Pulsed oxidation and biological evolution in the ediacaran Doushantuo Formation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(9): 3197-3202.
- [42] HAYES J M, STRAUSS H, KAUFMAN A J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/3): 103-125.
- [43] HOLLANDER D J, SMITH M A. Microbially mediated carbon cycling as a control on the $\delta^{13}\text{C}$ of sedimentary carbon in eutrophic Lake Mendota (USA): new models for interpreting isotopic excursions in the sedimentary re-

cord[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001,65 (23):4321-4337.

[44] 范习贝,梁前勇,牛明杨,等. 中国南海北部陆坡沉积物古菌多样性及丰度分析[J]. *微生物学通报*,2017, 44(7):1589-1601.

FAN Xibei, LIANG Qianrong, NIU Mingyang, et al. The diversity and richness of archaea in the northern continental slope of South China Sea[J]. *Microbiol China*, 2017,44(7):1589-1601.

[45] 罗顺社,汪凯明. 河北宽城地区中元古代高于庄组碳酸盐岩碳氧同位素特征[J]. *地质学报*,2010,84(4): 492-499.

LUO Shunshe, WANG Kaiming. Carbon and oxygen isotope composition of carbonatic rock from the mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in the Kuancheng Area, Hebei province [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010,84 (4):492-499.

[46] MURRAY R W, LEINEN M. Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135° W: tracking sedimentary major, trace, and rare earth element fluxes at the equator and the intertropical convergence zone [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993,57(17):4141-4163.

(编辑 刘为清)