华南南华纪南沱冰期海洋环境的沉积地球化学记录

——来自黔东部南华系南沱组白云岩碳氧同位素和微量元素的证据

沈洪娟[1)],顾尚义[1,2)],赵思凡[1)],吴忠银[1)],冯永[1)]

1)贵州大学资源与环境工程学院,贵阳,550025;

2)贵州大学地质资源与环境教育部重点实验室,贵阳,550025

内容提要:新元古代"雪球地球"事件代表地球经历的极端气候条件,对其后的大气和海洋氧化、生物地球化学循环和真核生物的演化都产生了深远的影响。然而同冰期化学沉积岩的缺乏,严重制约了对冰期海洋环境的了解。笔者等在贵州松桃地区一钻孔岩芯南华系南沱组中采集到一套同冰期白云岩,为南沱冰期海洋环境研究提供了理想材料。岩芯中白云岩层位于南沱组下部,夹持于两套杂砾岩、粉砂质泥岩组合中间,厚度1.61 m。偏光显微镜和扫描电镜观察表明岩性为微晶白云岩。采用Delta V Advantage稳定同位素质谱仪分析白云岩的碳、氧同位素,测定结果为:$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$在-16.97‰~-8.37‰之间,$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$在-9.68‰~-8.42‰之间,与冰期前后碳同位素组成对比,$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$具显著低负值特征。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)微量元素分析结果表明:白云岩样品中铁、锰含量很高,铁含量的平均值约为92867×10^{-6},锰含量的平均值约为10644×10^{-6};Mn/Sr值较大,平均值约为26.89。综合碳、氧同位素的相关性及微量元素特征分析表明,南沱组同冰期白云岩碳同位素组成代表了原始的沉积记录。研究结果表明:① 南沱组白云岩的出现反映了南沱冰期海洋中存在着开放的水体,这些开放水体为此时真核生物提供了重要的栖息场所。② 南沱冰期海洋处于富铁缺氧的环境,白云岩中碳同位素低负值主要是甲烷厌氧氧化的结果。③ 同位素质量平衡计算表明,冰期海洋中较高比例的有机质埋藏和极其有限的大气-海洋气体交换导致了大气中氧浓度的升高。

关键词:南华系南沱组;南华纪南沱冰期;白云岩;碳同位素;甲烷厌氧氧化;大气氧

新元古代地球经历了两次全球性的冰期,国际上称为Marinoan冰期和Sturtian冰期,分别对应于我国华南地区的南沱冰期和长安冰期(黄晶等,2007),古地磁资料表明两次冰期的冰川均到达赤道附近(Schmidt et al., 1995)。Kirschvink(1992)首次提出"雪球地球"假说,Hoffman等(1998)重申了"雪球地球"假说。"雪球地球"假说认为,新元古代的Marinoan冰期和Sturtian冰期全球被冰雪覆盖,地表的化学风化作用及水循环停止,导致生物生产率降低(Kirschivink, 1992; Hoffman et al., 1998, 2002; Hoffman, 1999; 王叶等, 2011)。新元古代冰期沉积与显生宙冰期沉积在成因模式和分布上存在明显区别,表现在新元古代"雪球地球事件"结束后,在全球各大陆广泛分布的Marinoan冰碛岩之上发育有一层厚度不等的盖帽碳酸盐岩,其碳同位素值均具负异常(最低到-5‰)特征(Hoffman et al., 1998, 2002; Kennedy et al., 2001; Feng Dong et al., 2016),这种碳同位素负异常记录在各大陆均有发育,并具同时性(Hoffman et al., 2017)。然而,学术界对于盖帽碳酸盐岩碳同位素负漂移的原因存在较大的争议。Hoffman等(1998)认为该碳同位素负异常是"雪球地球"期间火山作用和地幔去气导致大量CO_2累积的结果,其同位素组成代表了大气CO_2溶解于海水后,海水的溶解无机碳的碳同位素组成(约为-5‰)。而有学者则认为碳同位素的负漂移与冰期后大量的海洋甲烷水合物和永久冻土层中甲烷的释放所致(Kennedy et al., 2001; Jiang Ganqing et al., 2003; 蒋干清等, 2006)。第三种观点认为新元古代冰期海洋深部处于缺氧环境,冰期后的洋流上翻使CO_2去气及同位素组成较轻的碳被带到浅海地带,导致盖帽碳酸盐形成及碳同位素负漂移(Grotzinger et al., 1995; James et al.,

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号:41663005,41762001)的成果。

收稿日期:2019-07-24;改回日期:2019-12-11;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2020.01.016

作者简介:沈洪娟,女,1994年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业,Email:shenhongjuan615@163.com。通讯作者:顾尚义,男,1969年生,博士,教授,主要从事地球化学研究与教学工作,Email:gushangyi@126.com。

2001)。第四种观点认为海洋冰盖融化形成的冰川融水是导致盖帽碳酸盐岩及其中碳同位素异常的原因(Shields, 2005)。显然,冰期海洋化学组成是解决这一争议的理想钥匙。

与“雪球地球”假说提出的新元古代冰期海洋生态系统崩溃相反,生物标志化合物和实体化石证据均表明,“雪球地球”期间海洋生物多样性相对于冰期前没有显著差别(Olcott et al., 2005; Cosseti et al., 2006; 刘鹏举等, 2007; Love et al., 2009; Ye Qin et al., 2015; 叶云涛等, 2017; Riedman et al., 2018)。而冰期沉积岩中波痕(Allen et al., 2008)、氮同位素组成(Johnston et al., 2017)、CIA 值变化等(Rieu et al., 2007; 李明龙等, 2019),均为“雪球地球”事件期间海洋并未被冰完全覆盖,而是存在开放水体的认识提供了证据,同时也表明“雪球地球”期间有着明显的冷暖气候波动,该时期的沉积物并非全是冰川全部消融后的产物。开放水体为极端的新元古代冰期真核生物提供了避难场所,支撑着该时期的海洋生态系统。但现代两极地区冰盖表面存在着较多的融水洼地,其中分布有除细菌之外的多种真核生物(包括原生动物),籍此 Hoffman 认为这些融水洼地为“雪球地球”期间真核生物的栖息场所提供了现代对比(Hoffman, 2016),即真核生物无需开放水域也可以度过“雪球地球”。气候模拟表明,冰期开放水体的存在可能只限于低纬度区域的较短时间段(Pierrehumbert et al., 2011)。海洋冰盖的覆盖程度及在此期间生物生产力状况极大地制约着冰期海洋的海洋氧化还原条件。由于碳循环在调控水圈和大气圈氧化还原状态方面的重要作用,碳酸盐碳同位素的变化与地球表面大气圈和海洋氧化事件紧密联系,记录了区域与全球碳循环的重要变化。

根据“雪球地球”假说及其后的气候模型(Warren et al., 2002),新元古代全球冰期海水相对于碳酸盐矿物处于不饱和状态,不会形成碳酸盐矿物。然而最近 Gernon 等(2016)的模拟研究表明,在新元古代罗迪尼亚超大陆解体的背景下,即使全球海面完全被冰覆盖,裂解过程中产生火山碎屑的蚀变作用也会导致冰期海洋中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相对于碳酸盐矿物呈现饱和状态。事实上,新元古代 Sturtian 冰川沉积岩中存在着同冰期非碎屑成因的碳酸盐矿物,且其碳同位素组成显著区别于碎屑碳酸盐岩(Crossing et al., 1994; Fairchild et al., 2007),为“雪球地球”期间碳酸盐矿物的形成提供了实据。

华南地区新元古代冰期地层出露完整,且从浅海、斜坡到深水盆地各沉积相区均有分布,研究程度高,是国际上“雪球地球”事件研究的重要地点。笔者等在贵州东部地区南华系南沱组下部地层中发现同冰期非碎屑成因的白云岩,为研究南沱冰期海洋环境及碳的生物地球化学循环提供了理想材料,并为冰期后盖帽碳酸盐岩的成因提供了新的启示。

1　地质背景

研究区位于江南造山带西南端黔东地区铜仁市松桃县(图 1)。该区大地构造上处于扬子板块与江南造山带的过渡区,扬子板块和华夏板块在约 830 Ma 前碰撞形成了江南造山带,成为罗迪尼亚超大陆的一部分,随后在新元古代晚期发生裂解,形成裂谷盆地(南华裂谷),在裂陷盆地内形成了南华系沉积(Wang Jian et al., 2003; 杨明桂等, 2012; Lang Xianguo et al., 2018)。受裂陷作用的影响,南沱期在康滇地区及贵州北部及重庆南部形成了一套陆相冰川碎屑沉积,而在贵州东南部、湖南、广西至浙江北部一带则为一套海相冰川碎屑沉积(Wang Jian et al., 2003)。

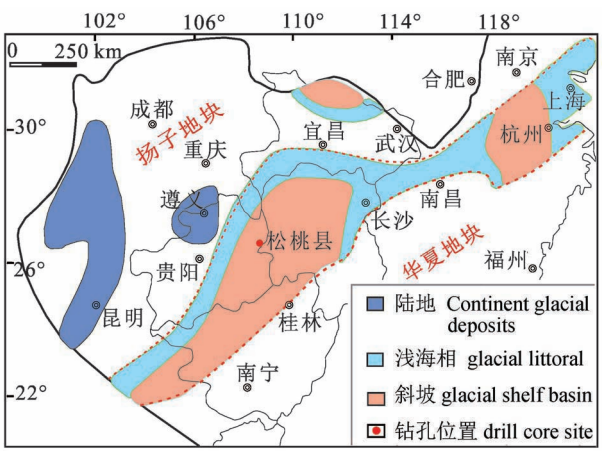


图 1 扬子板块南华纪南沱期古地理图
(据 Lang Xianguo et al., 2018 修编)

Fig. 1 Paleogeographic map of the Nantuo Formation, Nanhuan System, in the Yangtze Block
(After Lang Xianguo et al., 2018)

区域内南沱组在浅海相区与下伏莲沱组呈平行不整合接触,在斜坡相区和深水相区则与下伏大塘坡组或富禄组呈整合接触。南沱组与上覆的陡山沱组呈整合接触,以广泛分布的盖帽白云岩的出现作

为陡山沱组底界的标志。南沱组在浅海相区的厚度为几米到几十米,在深水盆地的厚度大于 2000 m(Jiang Ganqing et al., 2011; Zhang Qirui et al., 2011)。在华南贵州新元古代地层中,沿松桃—镇远—台江一线,与湖南大庸相连构成台地前缘斜坡相(贵州省区域地质志, 2017)。南沱组岩性以杂砾岩、粉砂岩为主,少见泥岩,偶见碳酸盐岩(Lang Xianguo et al., 2018; Gu Shangyi et al., 2019)。根据同位素地质年代学研究结果,南沱组的形成时间大约在 654 Ma 至 635 Ma,与 Marinoan 冰期可以进行对比(Zhang Shihong et al., 2008; Liu Pengju et al., 2015; Bao Xiujuan et al., 2018)。其形成的古纬度为北纬 30°左右的中纬度地区,靠近澳大利亚北部地块(Zhang Shihong et al., 2013)。

2 样品采集和分析方法

2.1 松桃钻孔南沱组岩芯特征

研究样品采自贵州松桃,ZK505 岩芯。该钻孔深度为 1230.4 m,开孔层位为寒武系娄山关组,终孔层位为南华系大塘坡组,其中 1002.05~1230.40 m 为南沱组,共 228.35 m。ZK505 中南沱组与下伏大塘坡组和上覆陡山沱组均为连续沉积,以钻孔岩芯中砾石的出现作为南沱组的底,盖帽碳酸盐岩的出现作为南沱组的顶(图 2a)。

钻孔岩芯连续完整,岩芯采取率接近 100%,岩芯中未发现构造破碎现象。ZK505 岩芯中南沱组岩性以杂砾岩为主,含少量砂岩、粉砂质泥岩、泥质粉砂岩,下部夹有一层 1.61 m 的薄层白云岩。据岩性组合特征看出,研究区南沱冰期经历了四次冰川的进退(图 2a):自南沱组底部(钻孔深度 1230.4 m 处)砾石以孤石出现的杂砾岩至出现泥岩(1187.31 m)看作第一次冰川向海前进,沉积厚度约 43 m。在 1187.31~1150 m 出现的泥质粉砂岩、砂质泥岩、泥岩夹白云岩层视为第一次冰退,沉积厚度约为 37 m;其上出现的杂砾岩可看作第二次冰川前进,以砂岩的出现作为冰川退去的标志,钻孔深度自 1150 m 至 1135.4 m,约 15 m;从其上杂砾岩自 1129.12 m 出现至 1086.26 m 结束,厚约 43 m 可看作第三次冰川前进,在 1086.26 m 至 1051.08 m 的泥岩沉积和粉砂岩沉积反映冰川退去;最后一次冰川进退从 1051.08 m 杂砾岩开始至 1002.05 m 盖帽白云岩出现结束,共沉积 49 m。这一沉积旋回变化与本区其他钻孔及扬子地区其他南沱组剖面可以进行对比(Lang Xianguo et al., 2018; Gu Shangyi et al., 2019)。

岩芯观察表明,钻孔中白云岩与上覆及下伏的粉砂质泥岩呈渐变过渡关系,中间没有截然的岩性变化。另外,南华裂谷南沱冰期前的地层从新元古代梵净山群/四堡群至间冰期的大塘坡组/富禄组均为碎屑沉积为主的层序(Dai Chuanggu et al., 2010),排除了钻孔岩芯中白云岩为巨大的外源砾石的可能性。钻孔岩芯中白云岩层夹持于上下两套冰碛岩之间,以及前述南沱组岩石组合反映的冰川进退情况,说明研究区南沱组中的白云岩并非是冰川全部融化后的产物,而是南沱冰期同冰期白云岩。钻孔岩芯厚度在 1181.02~1182.63 m 的白云岩按自上而下的顺序连续取样 14 件,编号为 DL-1 到 DL-14(图 2b)。岩芯及手标本观察表明,南沱组白云岩为灰白色,块状构造,未见明显的层理。其中分布较多的方解石细脉。通过薄片的偏光显微镜观察(图 3)、茜素红染色及扫描电镜—能谱分析,研究样品主要矿物成分为白云石,白云石均发生了不同程度的重结晶作用,为微晶至细晶结构。

2.2 样品分析方法

2.2.1 碳、氧同位素分析方法

为避免次生矿物对白云岩样品碳氧同位素的影响,选择无风化、无方解石细脉的致密白云岩,使用 0.5~1.2 mm 直径的微钻,对样品进行白云石采样。采用美国 Thermo Fisher 公司 Delta V Advantage 稳定同位素质谱仪测定白云岩的碳氧同位素。简要的分析步骤如下:称取适量烘干至恒重的白云岩样品粉末(150~250 μg)于反应瓶中,用带硅胶隔垫的盖子密封,使用排空针向反应瓶中注入高纯氦气吹扫气路(每个反应瓶吹气时间约 330 s),按顺序依次排空反应瓶中的空气。经排空处理后,通过手动加酸的方式向反应瓶中加入 2~3 滴饱和磷酸,在 70℃的温度下反应约 1 h,平衡一段时间后,纯磷酸与碳酸盐反应产生的 CO_2 通过色谱柱与其他杂质气体分离,然后直接进入 Delta V Advantage 稳定同位素质谱仪进行碳氧同位素测定。采用标准样品 NBS18(碳酸盐岩)进行质量控制,通过重复测试标准物质,$\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 测试精度分别优于 ±0.1‰ 和 ±0.2‰。本次测试在贵州大学地质资源与环境教育部重点实验室完成。

2.2.2 微量元素的分析方法

因白云岩样品中含有次生的方解石细脉及其他陆源碎屑,为尽量避免这些组分对分析结果的影响,每个样品均用 5%的醋酸(优级纯)三步溶样方法进

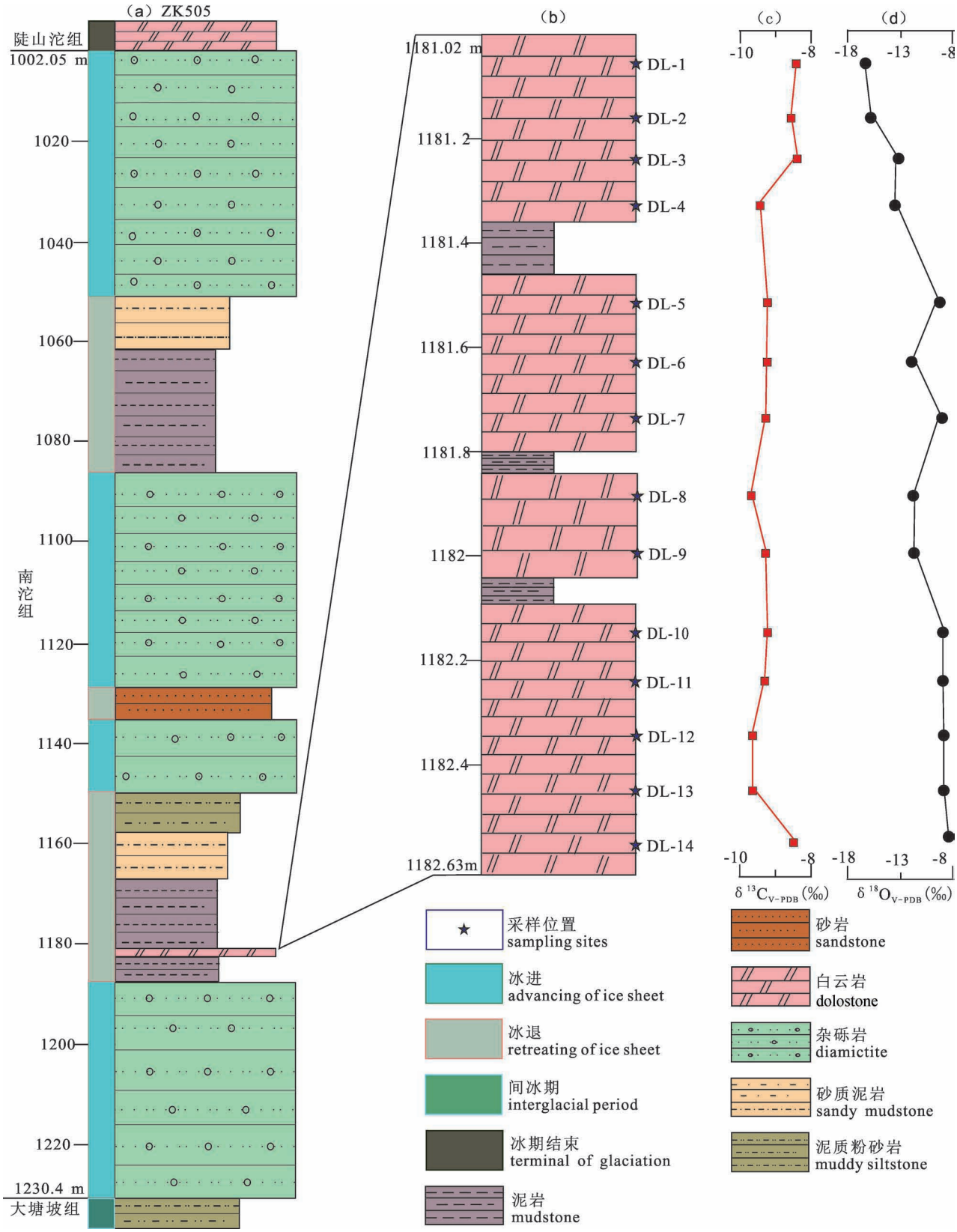


图 2 贵州松桃南华系南沱组 ZK505 岩芯柱状图(a、b)及白云岩段碳、氧同位素变化趋势(c、d)

Fig. 2 Stratigraphic log (a, b) and the composite stable carbon and oxygen isotope chemostratigraphy (c,d) of the Nantuo Formation, Nanhuan System, from the drill core ZK505 in Songtao, Guizhou

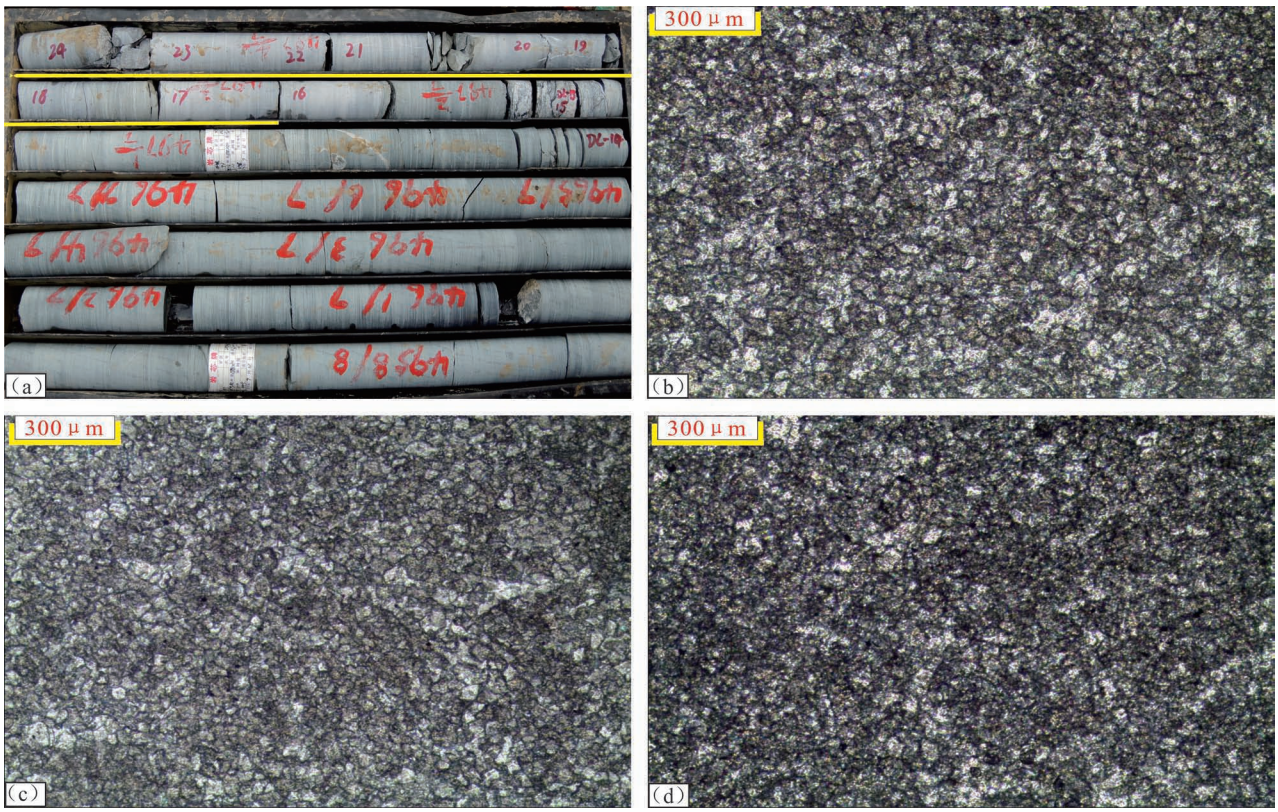


图 3 贵州南华系南沱组白云岩样品的采样位置与显微镜下特征

Fig. 3 Photographs and photomicrographs showing the texture of the dolostone in the Nantuo Formation, Nanhuan System, in Guizhou

(a)白云岩样品所在位置(黄线部分为 1.61m 的白云岩);(b)微晶白云岩样品(DL-3)在单偏光下的光学特征;(c)微晶白云岩样品 DL-8 在单偏光下的光学特征;(d)微晶白云岩样品(DL-12)在单偏光下的光学特征

(a) photograph showing dolostone bed from the drill core ZK505, yellow line indicating the locality of the dolostone; (b) thin section photograph of the micritic dolostone in sample DL-3; (c) thin section photograph of the micritic dolostone in sample DL-8; (d) thin section photograph of the micritic dolostone in sample DL-12

行溶样(Zhang Kan et al., 2015)。第一步溶解 30%~40%的样品,去除样品中方解石细脉、亮晶及次生吸附相的影响;然后再溶解样品总量的 30%~40%的样品,这一部分代表白云岩的组成,最后的 30%~40%的样品残留的陆源碎屑及铁锰氧化物组分较多,也不能代表白云岩的组成。实验前对烧杯进行清洗,清洗步骤简介如下:①先用 1%的清洁剂将烧杯煮沸,然后用去离子水将烧杯冲洗 3 遍;②将用 40%的反王水置于烧杯中,在 400℃温度下煮沸,然后用超纯水冲洗 3 遍;③用 30%的 HNO_3 煮沸,然后用超纯水冲洗 3 遍;④用超纯水煮沸,清洗,晾干;⑤加 2 mL 二次蒸馏的 7N HNO_3 在 120℃的电热板上加热 8~10 h;⑥倒酸,用超纯水冲洗 3 遍,100℃电热板上蒸干后备用。白云岩样品溶样的具体实验流程如下:①选择扫描合格的烧杯,编号,称重,称样前使用反静电枪;②一个样品称量约 50 mg,转入烧杯中;③溶解约 35%的样品,每个样品中加入 0.45 mL 5%的醋酸,超声 5 min,然后再反应 24 h;④反应完成后离心,用移液枪提取上清液,倒掉。残渣用超纯水洗 3 次,每次清洗后都离心,提取上清液,然后倒掉;⑤再溶解约 35%的样品。每个样品中加入 0.45 mL 5%的醋酸,超声五分钟,然后再反应 24 h;⑥离心,用移液枪提取上清液,残渣用超纯水洗 3 次,将每次离心提取的上清液合并,然后置于温度 110℃的电热板上蒸干;⑦蒸干后,每个烧杯中加 0.5 mL 7N HNO_3,置于温度为 100℃的电热板上蒸干;⑧蒸干后,每个烧杯中再加 0.5 mL 7N HNO_3,置于温度 100℃的电热板上蒸干;⑨蒸干后,加入 5 mL 1N HNO_3,置于温度 100℃的电热板上反应过夜;⑩离心后用称量法配制测试溶液,用 ICP-MS 进行测试,

样品数据优于 5%。实验在贵州同微测试科技有限公司完成。

3　样品分析结果

碳氧同位素测试结果以 V-PDB 为相对标准,分析结果见表 1。研究的南沱组白云岩样品$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$分析值均为负值,在-16.95‰~-8.37‰之间,平均值为-11.50‰。钻孔岩芯白云岩层下部样品(DL-14 ~ DL-10) $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值较稳定,变化范围为-8.37‰~-9.22‰,平均值为-9.01‰;中部样品(DL-9~DL-5)在-9.70‰~-12.46‰之间波动,平均值为-11.09‰;上部样品(DL-4~DL-1)呈现逐步降低的趋势,$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值为-12.96‰~-16.95‰,平均值为-15.13‰。样品的$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值整体呈现从下部到上部降低的趋势。

样品的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 的分析值在-8.42‰~-9.68‰之间,平均值为-9.14‰,样品均显示为低负值,但变化幅度较小。整体来看,底部样品(DL-14) $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值最高,为-8.42‰,从 DL-13 到 DL-4 的大部分样品 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 组成比较稳定,在-9.14‰~-9.68‰之间,平均为-9.34‰;顶部白云岩样品(DL-3~DL-1) $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 组成又上升至-8.68‰左右。白云岩样品中铁含量在 1761×10^{-6}~25607×10^{-6} 之间,平均值约为 11186×10^{-6};锰含量在 5176×10^{-6}~15490×10^{-6} 之间,平均值约 11115×10^{-6},铁、锰含量均较高;锶含量在 258×10^{-6}~733×10^{-6} 之间,平均含量为 470×10^{-6};Mn/Sr 值在 9.31~46.04 之间,平均值约为 23.66,Mn/Sr 值较大。

4　讨论

4.1　成岩作用影响评估

4.1.1　成岩作用对碳氧同位素的影响

通常,碳酸盐岩的氧同位素组成受控于沉积水环境中水的同位素组成和沉积温度,由于成岩流体中氧的含量相比碳酸盐岩而言远远超过碳的含量,而碳的含量正好相反,水岩相互作用过程中的同位素交换作用,导致成岩作用对碳酸盐矿物的$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$比 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 大得多。循环的大气降水、冰川融水的注入以及热液等流体与碳酸盐岩发生相互作用时很容易发生氧同位素的交换,使得碳酸盐矿物的氧同位素值明显降低,因此,氧同位素被认为是最容易受成岩作用影响的(Banner et al., 1990; 储雪蕾等, 2003; 张同钢等, 2003; 陈孝红等, 2003; Kaufman et al., 2009; Knauth et al., 2009)。现代湖泊的水体资料显示,水体中氧同位素值与地下水相似,约为-10‰(Charreau et al., 2012)。一般认为,碳酸盐矿物的 $\delta^{18}O$ 大于-10‰可能受后期成岩作用较小(Charreau et al., 2012)。研究的松桃地区南沱组 ZK505 白云岩层剖面(图 2)显示出$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值在-16.95‰~-8.37‰之间,$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值波动范围比较大,除样品 DL-10 ~ DL-14 及 DL-7 外,其余样品 $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值均小于-10‰,因此,大部分样品氧同位素可能受后期成岩作用影响,即后期氧同位素组成较轻的成岩流体与碳酸盐矿物的同位素交换,导致研究样品的氧同位素组成显著低于新元古代-6‰~-9‰的正常值(Gilleaudeau et al., 2013)。通常情

表 1 贵州松桃南沱组白云岩碳氧同位素组成及部分微量元素含量

Table 1 Carbon and oxygen isotope composition and trace element content of dolostone of the Nantuo Formation, Nanhuan System, in Songtao, Guizhou

样品号	样品名	采样深度(m)	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$(‰)	$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$(‰)	Mn($\times10^{-6}$)	Fe ($\times10^{-6}$)	Sr($\times10^{-6}$)	Mn/Sr
DL-1	微晶白云岩	1181.08	-8.68	-16.95	5176	1761	556	9.31
DL-2	微晶白云岩	1181.18	-8.80	-16.73	10952	2260	588	18.63
DL-3	微晶白云岩	1181.26	-8.68	-12.96	15490	25607	733	21.14
DL-4	微晶白云岩	1181.36	-9.31	-13.88	12388	19554	474	26.15
DL-5	微晶白云岩	1181.50	-9.16	-10.01	12252	12976	671	18.26
DL-6	微晶白云岩	1181.68	-9.16	-12.46	10354	9262	301	34.36
DL-7	微晶白云岩	1181.78	-9.22	-9.70	11680	10435	578	20.22
DL-8	微晶白云岩	1181.90	-9.59	-11.51	11360	10175	445	25.56
DL-9	微晶白云岩	1182.00	-9.18	-11.76	11614	9077	507	22.89
DL-10	微晶白云岩	1182.18	-9.14	-9.22	10804	9757	520	20.77
DL-11	微晶白云岩	1182.28	-9.28	-9.31	11854	9220	258	46.04
DL-12	微晶白云岩	1182.36	-9.63	-9.09	10834	7233	265	40.82
DL-13	微晶白云岩	1182.48	-9.68	-9.08	11890	8024	270	44.04
DL-14	微晶白云岩	1182.58	-8.42	-8.37	8959	21259	411	21.79

况下,由于水中氧含量远高于碳酸盐矿物,因此碳酸盐矿物成岩过程中较低的水岩比值(<10)会导致碳酸盐矿物中 $\delta^{18}O$ 发生重置(Banner et al., 1990; Jacobson et al., 1999)。相反,水中溶解无机碳含量要远低于碳酸盐矿物中的碳含量,成岩过程中需要非常高的水岩比值(>1000)才能导致碳酸盐矿物碳同位素组成发生显著变化(Banner et al., 1990)。因此,相对于氧同位素而言,碳酸盐矿物的碳同位素受成岩作用影响要小。

碳酸盐岩的碳、氧同位素的相关图已被广泛用于评估成岩过程(Wang Yinhua et al., 1983)。由于大气降水导致的 ^{18}O 降低和 ^{13}C 的减少同时进行,使得碳酸盐样品受成岩作用影响且 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 呈正相关性(Banner et al., 1990; Jacobson et al., 1999; 兰叶芳等, 2016; Cui Huan et al., 2018)。然而,南沱组白云岩 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 与 $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 相关图(图 4)显示出二者相关系数为 0.08,远低于 1% 置信水平上的相关系数临界值 0.661(n=14),证明两者不存在显著的正相关性,表明成岩作用对碳同位素的影响较小。因此,研究样品受后期成岩作用改造不明显,其碳同位素值代表了原始的沉积记录,反映原始沉积时海水的溶解无机碳的碳同位素组成。

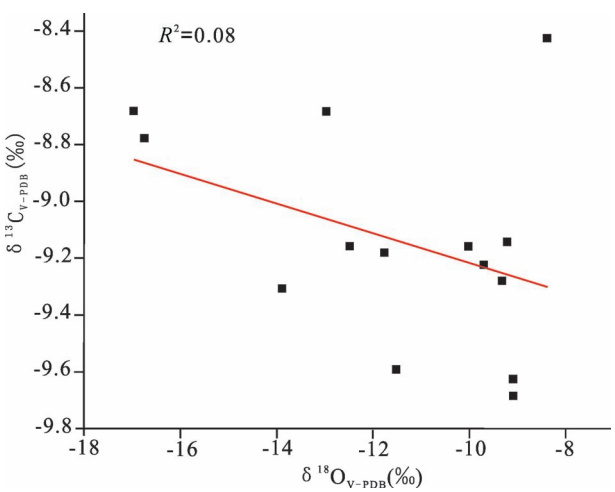


图 4 贵州南沱组白云岩 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 与 $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 相关关系图

Fig. 4 Correlation diagram between $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ and $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ of dolostone in the Nantuo Formation, Nanhuan System, in Guizhou

4.1.2 白云岩中的微量元素组成

现代海洋是氧化环境,海洋碳酸盐岩通常具较高的锶含量和较低的铁、锰含量(黄思静等, 2007; 王驰等, 2009; 孟浩等, 2011)。碳酸盐矿物(尤其是文石)在成岩作用过程中,由于 Sr、Fe 和 Mn 均呈正二价,且与 Ca^{2+} 有相似的离子半径,因此在早期成岩作用过程中所形成的碳酸盐矿物具有较低的 Mn/Sr (Banner et al., 1990)。由于 Sr^{2+} 离子半径相对于 Ca^{2+} 大,碳酸盐在埋藏成岩、表生成岩以及矿物的重结晶过程中都会导致锶含量的降低(Banner et al., 1990; Rimstidt et al., 1998)。在埋藏成岩及还原表生流体作用下,碳酸盐矿物中的铁和锰含量相比原始沉积会显著增高(Veiser, 1983),因此通常利用 Mn/Sr 值来判断碳酸盐岩样品遭受成岩蚀变的程度(Brand et al., 1980)。一般认为,Mn/Sr<10,碳酸盐岩样品遭受成岩作用的影响程度较轻,基本上保持了原始的组成,可以代表原始的沉积记录(Kaufman et al., 1988; Banner et al., 1990)。但对于大气和海洋中氧含量较低的前寒武纪样品而言,这一判别指标不一定适用,即该时期碳酸盐岩样品中铁、锰含量高是原始沉积的碳酸盐矿物的特点而非后期成岩作用形成(Gilleaudeau et al., 2013)。在纳米比亚、澳大利亚和蒙古的盖帽白云岩中也发现其 Mn/Sr 值较高,但都不是后期成岩作用的结果(Yoshioka et al., 2003; Liu Chao et al., 2018)。缺氧海水中的碳酸盐沉积也可能导致前寒武纪白云岩中的 Mn/Sr 较高(Banner, 1995; Hood et al., 2015),因此,不能简单认为碳酸盐岩中 Mn/Sr 值高就是由后期成岩作用引起的。如前所述,碳酸盐矿物的氧同位素和锶含量对成岩作用敏感性较高,因而,样品中的锶含量在成岩作用影响下,其值会降低;相应的,氧同位素组成也会变轻。在碳酸盐样品的氧同位素组成和锶含量的相关图上,若二者呈现正相关性,则表明锶含量受到成岩作用的影响。由图 5a 知,二者的相关性较弱,说明样品的锶含量基本保持原始沉积特征。此外,在碳酸盐矿物深埋藏成岩作用及后期的白云石化过程中,如果成岩流体处于还原环境,则会导致样品中的铁、锰含量升高而锶含量降低。体现在铁、锰与锶的相关图上应为负的线性关系。从图 5b 可以看出,该推论并不成立。

综上所述,研究样品中的铁、锰和锶含量基本反映了原始沉积时的海水特点。样品中较高含量的铁、锰反映其形成于一种缺氧富铁的环境,而非成岩作用改造的结果。

4.2 南沱组白云岩碳同位素低负值原因

由前所述,研究的南沱组下部白云岩的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值在 -8.42‰ ~ -9.68‰,平均为 -9.14‰。这一碳同位素组成与现代海水($\delta^{13}C$ 在 0‰左右)的偏离程

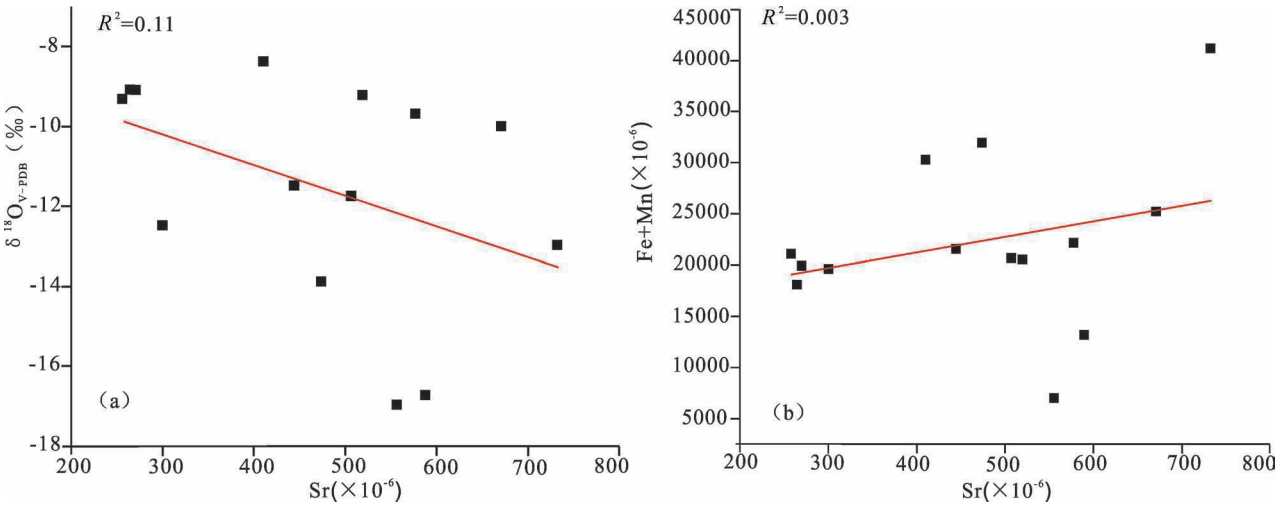


图 5 贵州南沱组白云岩样品中 Sr 与$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 和 Mn+Fe 与 Sr 相关图

Fig. 5 Correlation diagram of Sr vs. $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ and (Mn+Fe) vs. Sr in the dolostone of the Nantuo Formation, Nanhuan System, in Guizhou

度要远高于上覆的伊迪卡拉纪陡山沱组及相当地层盖帽碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$(约-5‰)值(Hoffman et al., 1998; Jiang Ganqing et al., 2007),但碳同位素的变化幅度则低于盖帽碳酸盐岩。反映南沱冰期碳循环与冰期后的陡山沱期可能存在显著差别。稳态条件下的碳同位素平衡可以表达如下(Des Marais, 2001):

$$\delta^{13}C_{in}=\delta^{13}C_{org}\cdot f_{org}+\delta^{13}C_{carb}\cdot(1-f_{org}) \quad (1)$$

式中 $\delta^{13}C_{in}$ 表示通过风化、火山喷发及地幔去气等输入海洋的平均碳同位素组成,一般认为其值为-6‰(±1‰)(Des Marais, 2001)。$\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{13}C_{carb}$ 分别表示有机质和碳酸盐岩的碳同位素组成。f_{org} 为以有机质形式埋藏的碳占总碳的比例,该比例决定了大气氧的含量水平。定义海洋有机质与碳酸盐之间的碳同位素差值 $\epsilon_c=\delta^{13}C_{carb}-\delta^{13}C_{org}$,(1) 式可以写为:

$$\delta^{13}C_{in}=\delta^{13}C_{carb}-f_{org}\cdot\epsilon_c \quad (2)$$

首先假定在南沱冰期生物生产力降低到接近零的极端情况,这时 f_{org} 值接近零。我们得到 $\delta^{13}C_{carb}=\delta^{13}C_{in}=-6‰$,这一值远大于研究的白云岩样品-9.14‰的碳同位素组成,而与冰期后伊迪卡拉纪的盖帽白云岩的数值相当。显然在雪球地球条件下的 $\delta^{13}C_{in}$ 与冰期后的完全不同,不能用稳态条件下的 $\delta^{13}C_{in}$ 计算冰期海洋碳酸盐碳同位素组成。一般情况下 ϵ_c 是一个定值,其值大约在 30‰(Des Marais, 2001)。考虑到冰期生物生产力要比正常条件下低得多,我们取 $f_{org}=0.1$,通过(2)式简单计算可以得出南沱冰期 $\delta^{13}C_{in}$ 值大约在-12‰。这一数值显然只能通过有机质或甲烷氧化这两种途径才能产生。

4.2.1　铁锰氧化物氧化有机质

新元古代由于海洋分层作用形成深部缺氧海水,该海水中存在巨大溶解有机碳(DOC)库的缓冲及氧化现象,该现象常用于解释碳同位素的多次显著负漂移情况(Rothman et al., 2003),被称为 Rothman 模式。即在公式(1)和公式(2)中,$\delta^{13}C_{in}$ 不仅有来自大陆风化和地幔去气等的输入,还有海洋深部溶解有机碳的输入。由于溶解有机碳的碳同位素组成明显亏损^{13}C(其值在-30‰左右)(Rothman et al., 2003),因此溶解有机碳的氧化可以导致沉积的碳酸盐碳同位素具有低负值。使溶解有机碳氧化的氧化剂有溶解氧、硝酸盐、铁和锰的氧化物和硫酸盐等。南沱组白云岩中的铁锰含量很高,平均值分别高达 25607×10^{-6} 和 12252×10^{-6}(表1)。由于海水中锰和铁的含量通常受海水氧化还原条件的控制,在缺氧条件下铁和锰呈可溶的+2价,因此含量较高(Sawaki et al., 2010)。由于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 具有相似的离子半径,因而可以进入白云石的晶格。由此可以推断,研究的白云石样品形成于富铁缺氧的环境,这一推断也得到了稀土元素地球化学研究的证实(Gu Shangyi et al., 2019)。

铁、锰氧化物氧化有机质的反应方程如下(Chen Jianbo et al., 2015):

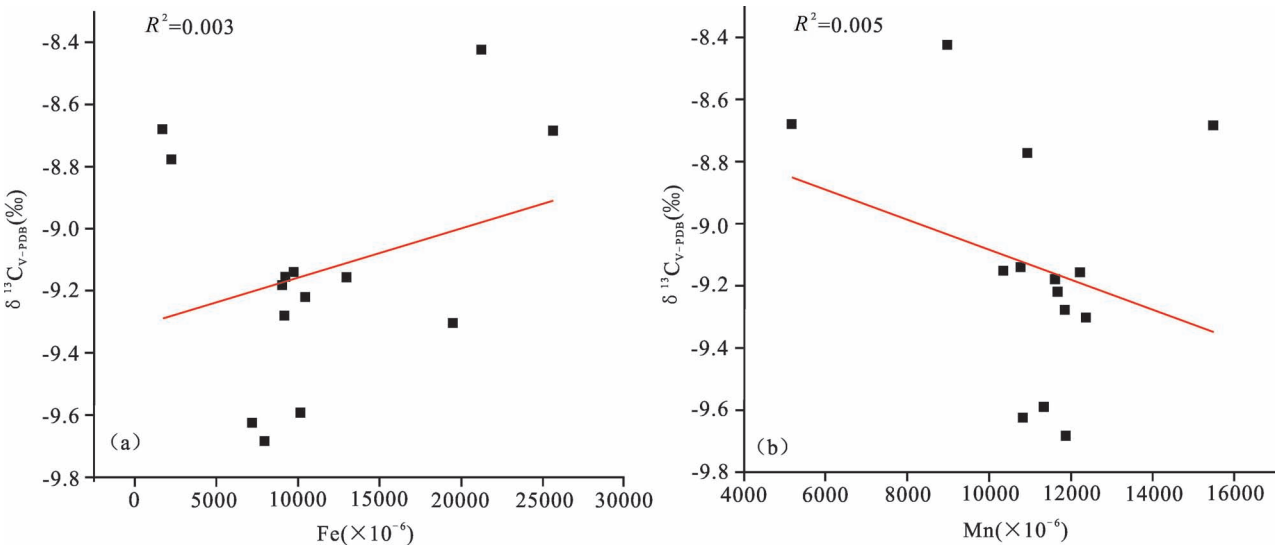


图 6 贵州南沱组白云岩中 Fe 与 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 和 Mn 与 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 相关图

Fig. 6 Correlation diagram of Fe vs. $\delta^{13}C_{V-PDB}$ and Mn vs. $\delta^{13}C_{V-PDB}$ in the dolostone of the Nantuo Formation, Nanhuan System, in Guizhou

$$7H^+ + 4MnO_2 + C_2H_3O_2^- \longrightarrow 4Mn^{2+} + 2HCO_3^- + 4H_2O \quad (3)$$

$$15H^+ + 8FeOOH + C_2H_3O_2^- \longrightarrow 8Fe^{2+} + 2HCO_3^- + 12H_2O \quad (4)$$

方程(3)和(4)表明铁、锰氧化物氧化有机质后被还原成 Fe^{2+}、Mn^{2+},而有机质氧化形成贫^{13}C 的 HCO_3^-。HCO_3^-和 Ca^{2+}结合成白云石的前驱物(可能是文石或低镁方解石),同时 Fe^{2+}、Mn^{2+}进入碳酸盐矿物晶格里面,导致白云岩样品 $\delta^{13}C$ 呈低负值,铁、锰含量高。然而,生物降解使一个地质时期的 $\delta^{13}C$ 如此负偏,前提是生物较为繁盛的时期,需要南沱冰期海洋中存在大量的溶解有机质,但这与南沱冰期全球极低的生物生产力和南沱组及相当层位中非常低的有机碳含量(不超过 0.5%)是不吻合的。在南沱冰期,海洋处于冰冻状态,不适合生物生长(Hoffman et al., 1998, 2002)。若碳同位素低负值主要与铁锰氧化物氧化有机质有关,则白云岩中铁、锰含量与碳同位素组成应呈负相关性。然而图 6 显示,研究样品的铁、锰含量和 $\delta^{13}C$ 之间并没有显著的负相关性,相关系数分别为 0.003(图 6a)和 0.005(图 6b),此结果与之前的假设相左,因此,通过铁、锰氧化物氧化溶解有机碳造成碳同位素值发生低负值的可能性不大。其次,在现代富铁缺氧的水环境中,尽管存在大量铁锰氧化物,由于动力学的限制,有机质被铁锰氧化物氧化的比例相比形成甲烷的比例要低得多(Crowe et al., 2011; Kunz et al., 2015),因而海水中溶解有机碳被氧化形成低碳同位素组成的白云岩可能性较小。Swanson-Hysell 等(2010)的研究表明,正是因为海洋中溶解有机碳的大量减少,才导致 Marinoan 冰期的出现。因此说明 Marinoan 冰期不存在巨大的溶解有机碳库。

4.2.2 甲烷氧化

在现代富铁缺氧的水体中,甲烷浓度很高,铁锰氧化物使甲烷氧化后产生碳同位素值在-10‰~-6‰之间;湖泊沉积物中铁锰(氢)氧化物丰富,自生有机物质通过产甲烷作用降解的比例是铁锰(氢)氧化物分解有机质的 3 倍左右,且现代富铁缺氧湖泊中缺乏 NO_3^-和 SO_4^{2-},由此表明厌氧甲烷氧化与铁或锰(氢)氧化物的还原相关(Kennedy et al., 2008; Crowe et al., 2011; Kuntz et al., 2015)。

本文所研究白云岩样品铁和锰的含量均较高,反映这些白云岩形成于富铁锰的缺氧环境。在包括南沱冰期的前寒武纪海水中硫酸盐浓度极低,在 400 μM 之下,远低于现代海洋硫酸盐浓度(28 mM; Fakhraee et al., 2019),而印度尼西亚的 Matano 湖是一个富铁缺氧的分层淡水湖泊,硫酸盐浓度极低(Crowe et al., 2011),与本研究推断的南沱冰期古海洋环境相似,为探讨这一时期碳的生物地球化学循环提供了现代参照。该湖泊水体在深度约 100 m

处显示出明显的物理化学分层,上部为有氧水体,而下部则为缺氧水体。溶解有机碳在 100 m 深处含量达到最大,为 1 mmol/L, 而超过 100 m 深度急剧下降到不足 0.1 mmol/L。因此,与溶解有机碳被铁锰氧化物氧化形成溶解无机碳设想的情景正好相反,缺氧的深部水体并不存在巨大的溶解有机碳库。相反,深部缺氧水体中富含甲烷,其浓度可达 1.2 mmol/L,远远超过溶解有机碳的量(Crowe et al., 2011)。溶解无机碳同位素在表层有氧的水体中为 −10‰,而在深部缺氧水体中的值为−7.5‰(Crowe et al., 2011)。事实上,在其他类似的深部缺氧富铁的分层湖泊中,甲烷浓度均较高。如法国的 Lac Pavin,甲烷浓度高达 4 mmol/L;西班牙 La Cruz 深层水体中甲烷浓度为 2 mmol/L(Oswald et al., 2016)。在这些湖泊中,表层有氧水体中产生的有机物沉降到深水富铁缺氧的沉积物表面后,在古菌的作用下分解形成甲烷。深部沉积物中产生的甲烷在湖水氧化还原界面附近被铁、锰氧化物氧化形成溶解无机碳,同时铁锰氧化物被还原形成 Fe^{2+} 和 Mn^{2+},深部的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在浓度梯度的作用下向上扩散,形成强烈的循环(Crowe et al., 2011)。低负值甲烷在细菌作用下,以铁锰氧化物作为电子受体,产生厌氧氧化的方程式可以表示如下(Reeburgh, 2007; Bastviken et al., 2008; Crowe et al., 2011):

$$CH_4+8Fe(OH)_3+15H^+ \longrightarrow HCO_3^-+8Fe^{2+}+21H_2O \quad (5)$$

$$CH_4+4MnO_2+7H^+ \longrightarrow HCO_3^{--}+4Mn^{2+}+5H_2O \quad (6)$$

方程(5)和(6) 显示在缺氧环境下铁、锰氧化物使甲烷氧化后产生的碳酸氢根的碳同位素值因获得甲烷的碳同位素值会形成较大的低负值。通过与水体中的溶解无机碳混合后,产生碳同位素的低负值现象(Kennedy et al., 2008)。笔者等通过手标本和薄片观察表明,样品中黄铁矿含量极少(图 3),结合前述元古代极低的海洋硫酸盐浓度值,因而推断,样品中碳同位素低负值由硫酸盐氧化甲烷的可能性较小,由铁锰氧化物厌氧氧化甲烷的可能性较大。因此,甲烷被铁锰氧化物氧化是导致南沱组白云岩样品碳同位素低负值而铁和锰含量高的主要原因。

4.3　南沱组碳酸盐岩碳同位素低负值的意义

贵州南沱组中碳酸盐岩的发现,为新元古代冰期海洋 Ca^{2+}、Mg^{2+} 相对于碳酸盐矿物处于过饱和状态提供了直接的岩石学证据(Gernnon et al., 2016)。该碳酸盐岩成层状产出,而不是呈杂砾岩的胶结物形式产出,排除了冰期海洋中由于冰川磨蚀源区碳酸盐岩形成极细的岩粉作为碳酸盐矿物成核中心的可能。样品中碳同位素组成为较低的负值进一步表明碳酸盐岩的生物成因。由于华南地区南沱冰期时处于中纬度地区(Zhang Shihong et al., 2013),南沱组中碳酸盐岩的出现,反映了该时期中纬度地区也存在着开放的水域,可能为这一时期真核生物提供了避难场所。但是,从前面有关碳同位素低负值的原因分析可知,这一时期的海洋处于极端的富铁缺氧状态,生物生产力低,水体中有机质的发酵作用产生的甲烷及其后的厌氧氧化作用可能对海洋碳循环产生较大的影响。假设新元古代南沱冰期海水中甲烷和有机质的碳同位素与印度尼西亚 Matano 湖相似,分别为−70‰和−30‰(Kunz et al., 2015),有机质通过铁氧化物厌氧氧化和发酵作用形成甲烷的比例也类似。通过质量平衡分析计算得到约 11%的南沱冰期有机质通过形成甲烷而消耗,4%的有机质被铁锰氧化物厌氧氧化,剩余的 85%的有机质通过埋藏进入沉积物。考虑到有机质在透光带可能的循环作用,这一埋藏比例可能偏高,但南沱冰期有机质的较高埋藏比例无疑是该时期大气中氧气浓度升高的主要原因。成冰纪沉积物中并未发现与质量无关的硫同位素分馏现象(Farquhar et al., 2010),表明雪球地球期间大气处于氧化状态,但氧含量水平还有待探讨。虽然南沱冰期海洋处于极端富铁缺氧的环境,但有机质埋藏产生的氧气由于冰期大气与海水极其有限的交换作用,大气氧浓度也会不断累积,Laakso 等(2017)的模拟结果也证明雪球地球冰期大气是可以累积氧的。

南沱组碳酸盐岩碳同位素组成也为解释伊迪卡拉纪盖帽碳酸盐岩的成因提供了新的启示。冰期前碳酸盐岩碳同位素组成普遍为较高的正值($\delta^{13}C>5‰$),而冰期后碳酸盐岩碳同位素值降低到负值($\delta^{13}C<-5‰$),与地幔碳相近,呈显著的负漂移(Hoffman et al., 1998; Shen Yanan, 2002; Higgins et al., 2003; Yoshioka et al., 2003; 王约等,2003; 旷红伟等, 2019)。然而,由于没有南沱冰期海洋碳同位素组成的证据,因此对盖帽碳酸盐岩碳同位素负漂移的成因存在较大争议(Kaufman et al., 1997; Hoffman et al., 1998; Kennedy et al., 2001; Jiang et al., 2003)。即“雪球地球”假说、上翻洋流说、甲烷渗漏说和淡水注入说。

“雪球地球”假说认为,由于洋中脊的热液活动导致海洋中 Ca/Mg 值增加,通过大气—海洋之间的

气体交换使海水中溶解 CO_2 含量增加,海水酸度增大,深海中碳酸盐不断溶解,从而造成深海含有大量的碱度。“雪球地球”期间由于生物生产力几乎为零,根据碳同位素稳态平衡方程(1),冰期后沉淀出的帽碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 值接近于地幔碳的同位素组成(Hoffman et al., 1998)。该解释的前提是冰期海水的碳同位素组成与现代相似,即在 0 左右。显然,研究的同冰期白云岩碳同位素组成证明盖帽碳酸盐碳同位素负漂移的原因并不是大气累积的 CO_2 溶解于海水中造成的。上翻洋流模式提出,“雪球地球”期间海洋会发生物理分层,富含碳酸氢根、低 $\delta^{13}C$ 值及还原的深部海水在冰消期上翻至海洋表面,是导致低 $\delta^{13}C$ 值盖帽碳酸盐岩沉淀的主要原因(Knoll, 1992; Grotzinger et al., 1995)。而气候模型研究表明,冰期海洋的温度和盐度等是比较均匀的,并不存在物理分层现象(Ashkenazy et al., 2013)。此外,前面的分析也说明,冰期海洋也不存在巨大的溶解有机碳库。详细的沉积学和地球化学研究结果表明,甲烷渗漏假说最重要的依据,即盖帽碳酸盐岩中具有极低的碳同位素负值而反映甲烷渗漏成因的样品(Jiang Ganqing et al., 2003; Wang Jiasheng et al., 2008),形成于盖帽碳酸盐岩之后,不能反映盖帽碳酸盐岩的碳同位素特征,淡水注入说获得了越来越多地质地球化学证据支持(Higgins et al., 2003; Shields, 2005; Hoffman, 2011; Liu Chao et al., 2018; Ahm et al., 2018; Wei Guangyi et al., 2019)。“雪球地球”事件之后冰盖的迅速融化形成了厚达 1~2 km 的低密度淡水层覆于咸化的冰期海水之上,大陆上暴露的碳酸盐岩和黄土等的强烈风化导致融水中的碱度增高,从而形成盖帽碳酸盐岩(Hoffman et al., 2016)。盖帽碳酸盐岩碳同位素负漂移的原因是主要是冰期后 CO_2 溶解到低缓冲能力的海洋表层融水中,通过碳同位素动力学分馏效应形成(Ahm et al., 2018)。而盖帽碳酸盐岩沉积之后出现的自生碳酸盐岩及其同期的盖帽碳酸盐岩中的方解石亮晶胶结物具有非常负的碳同位素组成(Jiang Ganqing et al., 2003; Wang Jiasheng et al., 2008; Zhou Chuanming et al., 2016)正是冰期海水富含甲烷气体氧化的结果。

5 结论

(1)贵州南沱组中同冰期白云岩的发现表明新元古代南沱冰期华南地区存在开放的水域,为“雪球地球”期间真核生物提供了避难场所。

(2)贵州南沱组同冰期白云岩碳同位素及微量元素研究表明南沱冰期海洋处于缺氧富铁的环境。

(3)南沱组同冰期白云岩碳同位素-9‰的低负值可能是甲烷厌氧氧化导致的。

(4)南沱冰期海水碳同位素的组成反映“雪球地球”期间有机碳具有较高的埋藏比例,为冰期大气中氧气的聚集提供了地球化学依据。

致谢:野外采样得到了贵州省有色金属和核工业地质勘查局物化探总队骆军高级工程师的大力支持,室内碳氧同位素分析得到了贵州大学资源与环境工程学院李清光博士的无私帮助,以及审稿专家和编辑对本文提出的宝贵意见和建议,在此一并表示诚挚的谢意!

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

陈孝红, 李华芹. 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.

储雪蕾, 张同钢, 张启锐, 冯连君, 张福松. 2003. 蓟县元古界碳酸盐岩的碳同位素变化. 中国科学(D 辑: 地球科学), 33(10): 951~959.

戴传固, 陈建书, 卢定彪, 马会珍, 王雪华. 2010. 黔东及邻区武陵运动及其地质意义. 地质力学学报, 16(1): 81~87.

冯东, 陈多福, 刘芊. 2006. 新元古代晚期盖帽碳酸盐岩的成因与“雪球地球”的终结机制. 沉积学报, 24(2): 85~91.

贵州省地质矿产局. 2017. 贵州省区域地质志. 北京:地质出版社: 1~1153.

黄晶, 储雪蕾, 张启锐, 冯连君. 2007. 新元古代冰期及其年代. 地学前缘, 14 (2): 251~258.

黄思静, 胡作维, 王春梅, 郜晓勇, 邹明亮, 王庆东. 2007. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩成岩作用和白云岩成因的研究现状和存在问题. 地球科学进展, 22(5): 495~503.

蒋干清, 史晓颖, 张世红. 2006. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. 科学通报, 51(10): 1121~1138.

旷红伟, 柳永清, 彭楠, 朱志才, 王玉冲, 刘海, 宋换新, 唐永, 宋昌贵, 范正秀, 夏晓旭, 陈骁帅. 2019. 陡山沱组盖帽碳酸盐岩C同位素特征及形成环境-以扬子北缘神农架地区为例. 地质学报, 93(9): 2139~2157.

兰叶芳, 黄思静, 马永坤, 周小康, 卫哲. 2016. 珠江口盆地珠江组碳酸盐岩碳同位素组成负偏的成因意义. 地质论评, 62(4): 915~928.

李明龙, 陈林, 田景春, 郑德顺, 许克元, 方喜林, 曹文胜, 赵军, 冉中夏. 2019. 鄂西走马地区南华纪古城期-南沱早期古气候和古氧相演化:来自细碎屑岩元素地球化学的证据. 地质学报, 93(9): 2158~2170.

刘鹏举, 尹崇玉, 唐烽, 高林志, 王自强. 2007. 瓮安生物群中后生动物化石研究进展及问题讨论. 地质论评, 53(6): 728~735.

孟浩, 汪益宁, 滕蔓. 2011. 四川盆地白云岩储层及白云岩化作用. 科学技术与工程, 11(32): 1671~1815.

王驰, 李红中, 高俊杰, 瓦西拉里. 2009. 碳酸盐岩地球化学分析方

法综述. 中山大学研究生学刊(自然科学. 医学版), 30(4): 28~40.

王叶, 延晓冬. 2011. 新元古代地球气候研究进展. 气候与环境研究, 16(3): 399~406.

王英华, 本立, 陈承业, 张秀莲. 1983. 氧、碳同位素组成与碳酸盐岩成岩作用. 地质论评, 29(3): 278~284.

王约, 楚靖岩, 王训练, 杨艳飞, 徐一帆. 2009. 华南震旦系陡山沱组磷质震积岩及其与多细胞生物群相关性初探. 地质论评, 55(5): 620~627.

杨明桂, 祝平俊, 熊清华, 毛素斌. 2012. 新元古代—早古生代华南裂谷系的格局极其演化. 地质学报, 86(9): 1367~1375.

叶云涛, 王华建, 翟俪娜, 周文喜, 王晓梅, 张永昌, 吴朝东. 2017. 新元古代重大地质事件及其与生物演化的耦合关系. 沉积学报,35(2) : 203~216.

张同钢, 储雪蕾, 冯连君, 张启锐, 郭建平. 2003. 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.

Ahm A S C, Maloof A C, Macdonald F A, Hoffman P H, Bjerrum C J, Bold U, RoseC V, Strauss J V. 2018. An early diagenetic deglacial origin for basal Ediacaran cap dolostones. Earth and Planetary Science Letters, 506: 292~307.

Allen P A, Etienne J L. 2008. Sedimentary challenge to Snowball Earth. Nature Geoscience, 1(12): 817~825.

Ashkenazy Y, Gildor H, Losch M, Macdonald F A, Schrag D P, Tziperman E. 2013&. Dynamics of a Snowball Earth ocean. Nature, 495(7439): 90~93.

Banner J L. 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. Sedimentology, 42 (5): 805~824.

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.

Bao Xiujuan, Zhang Shihong, Jiang Ganqing, Wu Huaichun, Li Haiyan, Wang Xinqiang, An Zhengze, Yang Tianshui. 2018. Cyclostratigraphic constraints on the duration of the Datangpo Formation and the onset age of the Nantuo (Marinoan) glaciation in South China. Earth and Planetary Science Letters, 483: 52~63.

Brand U, Veizer J. 1980. Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system-1. Trace elements. J. Sediment Petrol., 50: 1219~1236.

Charreau J, Kent-Corson M L, Barrier L, Augier R, Ritts B D, Chen Y, France-Lannord C, Guilmette C. 2012. A high-resolution stable isotopic record from the Junggar Basin (NW China): Implications for the paleotopographic evolution of the Tianshan Mountains. Earth and Planetary Science Letters, 341~344: 158~169.

Chen Jianbo, Thomas J, Algeo, Zhao Laishi, Chen ZhongQiang, Cao Ling, Zhang Lei, Li Yang. 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. Earth-Science Reviews, 149: 181~202.

Chen Xiaohong, Li Huaqin. 2003&. Carbon and oxygen isotope features of the Sinian carbonate strata in the Three Gorges Region. Geological Review, 49(1): 66~73.

Chu Xuelei, Zhang Tonggang, Zhang Qirui, Feng Lianjun, Zhang Fusong. 2003&. Sedimentary rocks from South China. sulfur and carbon isotope variations in Neoproterozoic. Progress in Natural Science, 13 (11): 875~880.

Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou. 2017&. Regional Geology of Guizhou. Beijing: Geological Publishing House: 1~1153.

Corsetti F A, Olcott A N, Bakermans C. 2006. The biotic response to Neoproterozoic Snowball Earth. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 232: 114~130.

Crossing A R, Gostin V A. 1994. Isotopic signatures of carbonates associated with Sturtian (Neoproterozoic) glacial facies, central Flinders Ranges, South Australia. Earth ´s Glacial Record. Cambridge University Press Cambridge: 165~175.

Crowe S A, Katsev S, Leslie K, Sturm A, Magen C, Nomosatryo S, Pack M A, Kessler D, Reeburgh W S, Roberts J A, Gonzalez L, Douglas Haffner G, Mucci A, Sundby B, Fowle D A. 2011. The methane cycle in ferruginous Lake Matano. Geobiology, 9(1): 61~78.

Cui Huan, Alan J, Kaufman, Yongbo Peng, Liu Xiaoming, Rebecca E, Plummer, Lee E I. 2018. The Neoproterozoic Hüttenberg $\delta^{13}C$ anomaly: genesis and global implications. Precambrian Research, 313: 242~262.

Dai Chuanggu, Chen Jianshu, Lu Dingbiao, Ma Huizhen, Wang Xuehua. 2010. Wuling orogeny in eastern Guizhou and its adjacent regions and its geological significance. Journal of Geomechanics, 16(1): 81~87.

Des Marais D J. 2001. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 43(1): 555~578.

Fairchild I J, Kennedy M J. 2007. Neoproterozoic glaciation in the Earth System. Journal of the Geological Society, 164(5): 895~921.

Farquhar J, Wu N, Canfield D E, Oduro H. 2010. Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits. Economic Geology, 105(3): 509~533.

Fakhraee M, Hancisse O, Canfield D E, Crowe S A, Katsev S. 2019. Proterozoic seawater sulfate scarcity and the evolution of ocean—atmosphere chemistry. Nature Geoscience, https://doi. org/10.1038/s41561~019~0351~5.

Feng Dong, Chen Duofu, Liu Qian. 2006&. Fomation of Late Neoproterozoic cap carbonates and temination mechanism of "Snowball Earth". Acta saedmentologica Sinica, 24(2): 85~91.

Gernon T M, Hincks T K, Tyrrell T, Rohling E J, Palmer M R. 2016. Snowball Earth ocean chemistry driven by extensive ridge volcanism during Rodinia breakup. Nature Geoscience, 9(3): 242~248.

Gilleaudeau G J, Kah L C. 2013. Carbon isotope records in a Mesoproterozoic epicratonic sea: carbon cycling in a low-oxygen world. Precambrian Research, 228: 85~101.

Grotzinger J P and Knoll A H. 1995. Anomalous carbonate precipitates: is the Precambrian the key to the Permian? Palaios, 10: 578~596.

Gu Shangyi, Feng Yong, Long Jianxi. 2019. Predominantly ferruginous conditions in South China during the Marinoan glaciation: insight from REE geochemistry of the syn-glacial dolostone from the Nantuo Formation in Guizhou Province, China. Minerals, 9(6): 348~361.

Higgins J A and Schrag D P. 2003. Aftermath of a Snowball Earth. Geochem. Geophys. Geosyst., 4: 1~20.

Hood A V S, Wallace M W. 2015. Extreme ocean anoxia during the Late Cryogenian recorded in reefal carbonates of Southern Australia. Precambrian Res., 261: 96~111.

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.

Hoffman P F. 2011. Strange bedfellows: glacial diamictite and cap carbonate from the Marinoan (635 Ma) glaciation in Namibia. Sedimentology, 58(1): 57~119.

Hoffman P F. 2016. Cryoconite pans on Snowball Earth: supraglacial oases for Cryogenian eukaryotes? Geobiology, 14(6): 531~542.

Hoffman P F, Abbot D S, Ashkenazy Y, Benn D I, Brocks J J, Cohen P A, Cox G M, Creveling J R, Donnadieu Y, Erwin D H, Fairchild I J, Ferreira D, Goodman J C, Halverson G P, Jansen M F, Hir G L, Love G D, Macdonald F A, Maloof A C, Partin C A, Ramstein R G, Rose B E J, Rose C V, Sadler P M, Tziperman E, Voigt A, Warren S G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology—geobiology. Science Advances, 3 (11): e1600983.

Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. Science, 281(5381): 1342~1346.

Hoffman P F, Schrag D P. 2002. The Snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. Terra Nova, 14(3): 129~155.

Huang Jing, Chu Xuelei, Zhang Qirui, Feng Lianjun. 2007 #. Neoproterozoic Glaciation and Its Age. Earth Science Frontiers, 14 (2): 251~258.

Huang Sijing, Hu Zuowei, Wang Chunmei, Gao Xiaoyong, Zou Mingliang, Wang Qingdong. 2007&. The diagenesis and dolan itization of the feixianguan carbonates of Triassic in ne Sichuan basin an overview. Advances in Earth Science, 22(5): 495~503.

James N P, Narbonne G M. and Kyser T K. 2001. Late Neoproterozoic cap carbonates: Mackenzie Mountains, northwestern Canada: precipitation and global glacial meltdown. Can. J. Earth Sci., 38: 1229~1262.

Jacobsen S B, Kaufman A J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. Chemical Geology, 161(1~3): 37~57.

Jiang Ganqing, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang Shihong, Wu Huaichun. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}C$ gradient. Earth Planet, Sci. Lett., 261: 303~320.

Jiang Ganqing, Kennedy M J, Christie-Blick N. 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. Nature, 426(6968): 822~6.

Jiang Ganqing, Shi Xiaoying, Zhang Shihong. 2006#. Methane seeping structure, hydrate decomposition and release and Neoproterozoic Post-glacial "Cap Carbonate". Chinese Science Bulletin, 51(10): 1121~1138.

Jiang Ganqing, Shi Xiaoying, Zhang Shihong, Wang Yue, XiaoShuhai. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635 - 551 Ma) in South China. Gondwana Research, 19(4): 831~849.

Johnson B W, Poulton S W, Goldblatt C. 2017. Marine oxygen production and open water supported an active nitrogen cycle during the Marinoan Snowball Earth. Nature Communications, 8 (1): 1316.

Kaufman A J, Knoll A H, Narbonne G M. 1997. Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic Earth history. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 94 (13): 6600~6605.

Kaufman A J, Sial A N, Frimmel H E, Misi A. 2009. Neoproterozoic to Cambrian palaeoclimatic events in southwestern Gondwana. Developments in Precambrian Geology, 16(09): 369~388.

Kennedy M J, Chrisitie-Blick N, Sohi L E. 2001. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic Excursions a record of hydrate dest abilization following Earth´s coldest intervals. Geology, 29: 443~446.

Kennedy M, Mrofka D, Borch C V D. 2008. Snowball Earth termination by destabilization of equatorial permafrost methane clathrate. Nature, 453(7195): 642~645.

Kirschvink J L. 1992. Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the Snowball Earth. Geological Evolution of the Proterozoic Earth: 51~52.

Knauth L P, Kennedy M J. 2009. The Late Precambrian greening of the Earth. Nature, 460: 728~732.

Knoll A. 1992. The early evolution of eukaryotes: a geological perspective. Science (Washington D C), 256(5057): 622~627.

Kuang Hongwei, Liu Yongqing, Peng Nan, Zhu Zhicai, WangYuchong, Liu Hai, Song Huanxin, Tang Yong, Song Changgu, Fan Zhengxiu, Chen Xiaoshai. 2019&. Caron isotopic characteristics and sedimentology of Ediacaran cap carbonates: a case study from the Shennongjia area, northern Yangtze craton. Acta Geologica Sinica, 93(9): 2139~2157.

Kuntz L B, Laakso T A, Schrag D P, Crowe S A. 2015. Modeling the carbon cycle in Lake Matano. Geobiology, 13(5): 454~461.

Laakso T A, Schrag D P. 2017. A theory of atmospheric oxygen. Geobiology, 15(3): 366~384.

Lang Xianguo, ChenJitao, Cui Huan, Man Ling, Huang Kangjun, Fu Yong, Zhou Chuanming, Shen Bing. 2018. Cyclic cold climate during the Nantuo Glaciation: Evidence from the Cryogenian Nantuo Formation in the Yangtze Block, South China. Precambrian Research, 310: 243~255.

Lan Yefang, Huang Sijing, Ma Yongkun, Zhou Xiaokang, Wei Zhe. 2016&. Genesis of negative carbon and oxygen isotopic compostion of carbonate rocks in Lower Miocene Zhujiang Formation, Pearl River. Geological Review, 62(4): 915~928.

Li Minglong, Chen Lin, Tian Jinchun, Zheng Deshun, Xu Keyuan, Fang Xilin, Cao Wensheng, Zhao Jun, Ran Zhongxia. 2019&. Paleoclimate and paleo-oxygen evolution during the Gucheng period—early Nantuo period of Nanhua System in the Zouma area, West Hubei: evidence from elemental geochemistry of fine clastic rocks. Acta Geologica Sinica, 93(9): 2158~2170.

Liu Chao, Wang Zhengrong, Macdonald F A. 2018. Sr and Mg isotope geochemistry of the basal Ediacaran cap limestone sequence of Mongolia: Implications for carbonate diagenesis, mixing of glacial meltwaters, and seawater chemistry in the aftermath of Snowball Earth. Chemical Geology, 491: 1~13.

Liu Pengju, Li Xianhua, Chen Shouming, Lan Zhongwu, Yang Ben, Shang Xiaodong, Yin Chongyu. 2015. New SIMS U - Pb zircon age and its constraint on the beginning of the Nantuo glaciation. Science Bulletin, 60(10): 958~963.

Liu Pengju, Yin Chongyu, Tang Feng, Gao Linzhi, Wang Ziqiang. 2007&. Progresses and questions on studying metazoan fossils of the Weng´an Biota. Geological Review, 53(6): 728~735.

Love G D, Grosjean E, Stalvies C, Fike D A, Grotzinger J P, Bradley A S, Kelly A E, Bhatia M, Meredith W, Snape C E, Bowring S A, Condon D J, Summons R E. 2009. Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period, Nature, 457: 718~721.

Meng Hao, Wang Yining, Teng Man. 2011&. Sichuan basin, dolomite and dolomitization. Science Technology and Engineering, 11(32):

1671~1815.

Olcott A N, Sessions A L, Corsetti F A, Kaufman A J, Oliviera T F. 2005. Biomarker evidence for photosynthesis during Neoproterozoic glaciation. Science, 310(5747): 471~474.

Oswald K, Jegge C, Tischer J, Berg J, Brand A, Miracle M R, Soria X, Vicente E, Lehmann M F, Zopfi J, Schubert C J. 2016. Methanotrophy under versatile conditions in the water column of the ferruginous meromictic Lake La Cruz (Spain). Frontiers in microbiology, 7: 1762.

Pierrehumbert R T, Abbot D S, Voigt A, Koll D. 2011. Climate of the Neoproterozoic. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 39: 417~460.

Reeburgh W S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. Chemical Reviews, 107: 486~513.

Riedman L A, Sadler P M. 2018. Global species richness record and biostratigraphic potential of early to middle Neoproterozoic eukaryote fossils. Precambrian Research, 319: 6~18.

Rieu R, Allen P A, Plötze M, Pettke T. 2007. Climatic cycles during a Neoproterozoic "snowball" glacial epoch. Geology, 35(4): 299~302.

Rimstidt J D, Balog A, Webb J. 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(11): 1851~1863.

Rothman D H, Hayes J M, Summons R E. 2003. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100(14): 8124~8129.

Sawaki Y, Ohno T, Tahata M, Komiya T, Hirata T, Maruyama S, Windley B F, Han Jian, Shu D, Li Yong. 2010. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China. Precambrian Research, 176: 46~64.

Schmidt P W and Williams G E. 1995. The Neoproterozoic climatic paradox: equatorial palaeolatitude for Marinoan glaciation near sea level in South Australia. Earth Planet. Sci. Lett., 134 (1~2): 107~124.

Shen Yanan. 2002. C-isotope variations and paleoceanographic changes during the late Neoproterozoic on the Yangtze Platform, China. Precambrian Research, 113(1): 121~133.

Shields G A. 2005. Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. Terra Nova, 17(4): 299~310.

Swanson-Hysell N L, Rose C V, Calmet C C, Halverson G P, Hurtgen M T, Maloof A C. 2010. Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling. Science, 328(5978): 608~611.

Veizer J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 11: 265~299.

Wang Chi, Li Hongzhong, Liang Jin, Waxi Lali. 2009&. Study on the geochemis try means of carbonate rocks. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University(Natural Sciences、Medicine), 30(4): 28~40.

Wang Jian, Li Zhengxiang. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: implications for Rodinia break-up. Precambrian Research, 122(1~4): 141~158.

Wang Jiasheng, Jiang Ganqing, Xiao Shuhai, Li Qing, Wei Qing. 2008. Carbon isotope evidence for widespread methane seeps in the ca. 635 Ma Doushantuo cap carbonate in south China. Geology, 36: 347~350.

Wang Ye, Yan Xiaodong. 2011&. The study progress on the earth's climate during the Neoproterozoic. Climatic and Environmental Research, 16(3): 399~406.

Wang Yinhua, Ben Li, Chen Cheng Ye. 1983&. Oxygen and carbon isotopic composition and diagenesis carbonate rocks. Geological Review, 29(3): 278~284.

Wang Yue, Chu Jingyan, Wang Xunlian, Yang Yanfei, Xu Yifan. 2009&. Preliminary discussion on phosphorus seismites from the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation in South China, and its relationship with meta-biotas. Geological Review, 55(5): 620~627.

Warren S G, Brandt R E, Grenfell T C and McKay C P. 2002. Snowball Earth: ice thickness on the tropical ocean. Journal of Geophysical Research Oceans, 107(C10): 3167.

Wei Guangyi, Hood S V A, Chen Xi, Li Da, Wei Wei, Wen Bin, Gong Zheng, Yang Tao, Zhang Zhaofeng, Ling Hongfei. 2019. Ca and Sr isotope constraints on the formation of the Marinoan cap dolostones. Earth and Planetary Science Letters, 511: 202~212.

Yang Minggui, Zhu Pingjun, Xiong Qinghua, Mao Subin. 2012&. Framework and evolution of the Neoproterzoic—Early Paleozoic South-China rift system. Acta Geologica Sinica, 86(9): 1367~1375.

Ye Qin, Tong Jinnan, Xiao Shuhai, Zhu Shixing, An Zhihui, Tian Li, Hu Jun. 2015. The survival of benthic macroscopic phototrophs on a Neoproterozoic Snowball Earth. Geology, 43(6): 507~510.

Ye Yuntao, Wang Huajian, Zhai Lina, Zhou Wenxi, Zhang Yongchang, Wu Chaodong. 2017&. Geological events and their biological responses during the Neoproterozoic Era. Acta Sedimentologica Sinica, 35(2): 203~216.

Yoshioka H, Asahara Y, Tojo B, Kawakami S I. 2003. Systematic variations in C, O, and Sr isotopes and elemental concentrations in Neoproterozoic carbonates in Namibia: implications for a glacial to interglacial transition. Precambrian Res, 124 (1): 69~85.

Zhang Kan, Zhu Xiangkun, Yan Bin. 2015. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks. Chemical Geology, 412: 82~91.

Zhang Qirui, Chu Xuelei, Feng Lianjun. 2011. Chapter 32 Neoproterozoic glacial records in the Yangtze Region, China. Geological Society, London, Memoirs, 36(1): 357~366.

Zhang Shihong, Evans D A D, Li Haiyan, Wu Huaichun, Jiang Ganqing, Dong Jin, Zhao Qingle, Raub T D, Yang Tianshui. 2013. Paleomagnetism of the late Cryogenian Nantuo Formation and paleogeographic implications for the South China Block. Journal of Asian Earth Sciences, 72: 164~177.

Zhang Shihong, Jiang Ganqing, Han Yigui. 2008. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China. Terra Nova, 20: 289~294.

Zhang Tonggang, Chu Xuelei, Feng Lianjun, Zhang Qirui, Guo Jianping. 2003&. The effects of the Neoproterozoic Snowball Earth on carbon and sulfur isotopic compositions in seawater. Acta Geoscientica Sinca, 24(6): 487~493.

Zhou Chuanming, Guan Chengguo, Cui Huan, Ouyang Qing, Wang Wei. 2016. Methane-derived authigenic carbonate from the lower Doushantuo Formation of South China: Implications for seawater sulfate concentration and global carbon cycle in the early Ediacaran ocean. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 461: 145~155.

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

SHEN Hongjuan[1)], GU Shangyi[1,2)], ZHAO Sifan[1)], WU Zhongyin[1)], FENG Yong[1)]

1) *College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang*, 550025;

2) *Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Guizhou University, Guiyang*, 550025

Objectives: The Neoproterozoic Snowball Earth events represent the extreme climate change in the Earth's history and exert a fundamental impact on subsequent atmospheric and oceanic oxygenation, elemental biogeochemical cycling, and eukaryotes diversification in the Ediacaran Era. However, the apparent lack of primary marine precipitates limited the understanding of the syn-glacial ocean chemistry during the Snowball Earth. A bed of syn-glacial dolostone in the Nantuo Formation, Nanhuan Sestem, of a drill core in Guizhou Province, south China, provided the ideal materials for research of ocean chemistry during the Nantuo (Marinoan) Glaciation.

Methods: Observation of dolostone lithology was conducted by polarized light microscope and scanning electron microscope; The stable carbon and oxygen isotopic compositions of the dolostone samples were analyzed by Delta V Advantage stable isotope mass spectrometer in Guizhou University; trace elements of the samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Results: The results show that the values of $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ and $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ of the samples are ranged from −16.97‰ to −8.37‰, and from −9.68‰ to −8.42‰, respectively. Compared with the carbon isotopic compositions of carbonate rocks before and after the Nantuo (Marinoan) Glaciation, $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ values of the dolostone samples in the Nantuo Formation have significantly low negative values. The results of trace element analyses by ICP-MS show that the contents of iron and manganese in the dolostone samples are very high with the average of iron, manganese, and strontium content 92867×10^{-6}, 10644×10^{-6}, and 470×10^{-6}, respectively. The average Mn/Sr in the dolostone samples is 26.89. Based on the correlation of carbon and oxygen isotopes and the characteristics of trace elements, it is suggested that the carbon isotopic composition of dolostone in the Nantuo Formation represents the original sedimentary record.

Conclusions: ① The finding of the dolostone bed in the Nantuo Formation indicates that open waters existed during the Nantuo (Marinoan) Glaciation in south China and the open water provided the oases for eukaryotes. ② Marine chemistry was dominated by anoxic and ferruginous conditions during the Nantuo (Marinoan) Glaciation, and negative carbon isotope excursion during the period was mainly ascribed to the anaerobic oxidation of methane (AOM) by iron and/or manganese oxides under the anoxic and ferruginous conditions. ③ Based on the simple isotope mass balance calculation, it is suggested that high fraction of buried organic matters and limited gas exchange between air and ocean—gas contribute to the rise of atmospheric oxygen level during the Nantuo (Marinoan) Glaciation.

Keywords: Nantuo Formation, Nanhuan System; Nantuo (Marinoan) Glaciation; dolostone; carbon isotopes; anaerobic oxidation of methane; atmosphere oxygennation

Acknowledgements: National Natural Science Foundation of China (Nos. 41663005, 41762001)

First author: SHEN Hongjuan, female, born in 1994, master student, majored in mineralogy, petrology and mineral deposit; Email: shenhongjuan615@163.com

Corresponding author: GU Shangyi, male, born in 1969, professor. Email: gushangyi@126.com

Manuscript received on: 2019-07-24; Accepted on: 2019-12-11; Edited by: LIU Zhiqiang

Doi: 10.16509/j.georeview.2020.01.016