

文章编号: 1009-3850(2006)02-0007-05

贵州梵净山西北陡山沱组底部白云岩帽 地球化学特征及成因探讨

熊国庆

(成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082)

摘要: 通过对贵州梵净山西北新元古代白云岩帽的研究, 发现其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与全球其他地区冰川混积岩 (Marinoan 冰期) 之上的碳酸盐岩帽中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值一样, 发生了一次明显的负偏移, 从 -1.4‰ 变化到 -8.52‰ , 平均值为 -4.52‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值从 -5.44‰ 变化到 -11.34‰ , 平均值为 -8.68‰ 。除了白云岩帽顶部的两个数据之外, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值均大体表现为随剖面向上升高的趋势, 而且两者显示了弱的正相关性。沉积构造和碳同位素值说明, 该套白云岩帽的形成与海底永冻土的固态甲烷释放无关, 应为南沱冰期后, 气候急剧变暖, 大量风化的陆源碱性物质因海平面快速的上升被携带到海洋中, 与 CO_2 发生反应, 快速沉淀下来的结果, 支持了“雪球地球假说”。

关键词: 梵净山; 新元古代; 陡山沱组; 白云岩帽; 地球化学; 贵州

中图分类号: P534.3

文献标识码: A

新元古代气候剧烈变化, 从全球冰席覆盖的冰室气候快速过渡为温室气候, 地层上通常表现为一套温暖条件下形成的碳酸盐岩序列直接覆盖在此前的冰川沉积物之上。这套直接覆盖在新元古代冰川沉积物 (相当于 Marinoan 或 Varanger 期) 之上的、区域上连续分布的、厚度不大的碳酸盐岩在全球各大陆几乎都能见到^[1~9], 被称之为碳酸盐岩帽 (cap carbonate), 具独特的岩相和强烈的负碳同位素特征。

除世界上其他各个大陆发现的碳酸盐岩帽以外, 国内近年来也有很多相关碳酸盐岩直接覆盖在南沱组冰碛砂砾岩之上的报道, 主要集中在南方地区, 如长江三峡^[10, 11]、湖北宜昌峡东^[12, 13]、贵州铜仁^[14, 15]、湖南石门 (杨家坪)^[16]。前人对其进行了详细的岩石学研究和碳、氧同位素分析。研究表明, 它们具有类似的岩相和强烈的负碳同位素偏移, 是震旦纪冰期后海平面快速上升期间, 陆地永冻土中固态甲烷释放导致大量碳酸盐岩沉淀的结果^[6, 17]。

在前人研究的基础上, 笔者等对贵州印江县梵

净山西北 (永义乡附近) (前人也称为张家坝剖面) 陡山沱组底部发现的一套约 10m 厚的薄层状白云岩进行了野外地质研究, 首次进行地球化学分析, 结合沉积物构造特征, 并探讨其成因。

1 地质背景

位于贵州省梵净山风景区西北陡山沱底部的这套约 10m 厚的白云岩与下伏南沱组冰碛砂砾岩直接接触, 未发现明显的沉积间断。主要由两套不同岩相的白云岩组成, 下部岩层厚约 4m, 岩层强烈破碎, 席状裂隙和栉壳状构造十分发育, 等厚边缘胶结物充填这些裂隙中。类似于 Kennedy 等所描述的碳酸盐岩两套异常岩相^[6]中的第一套岩石相的部分特征, 也与陡山沱组底部碳酸盐岩帽中遭受了强烈破碎和胶结的基底层^[17]相似 (图 1); 上部岩层厚约 6m, 以中薄层状微晶白云岩为特征, 黄铁矿呈浸染状分布, 局部成层富集, 向上进入陡山沱组上段黑色薄层状碳质泥岩。蒲心纯等^[18]研究表明, 该地区陡

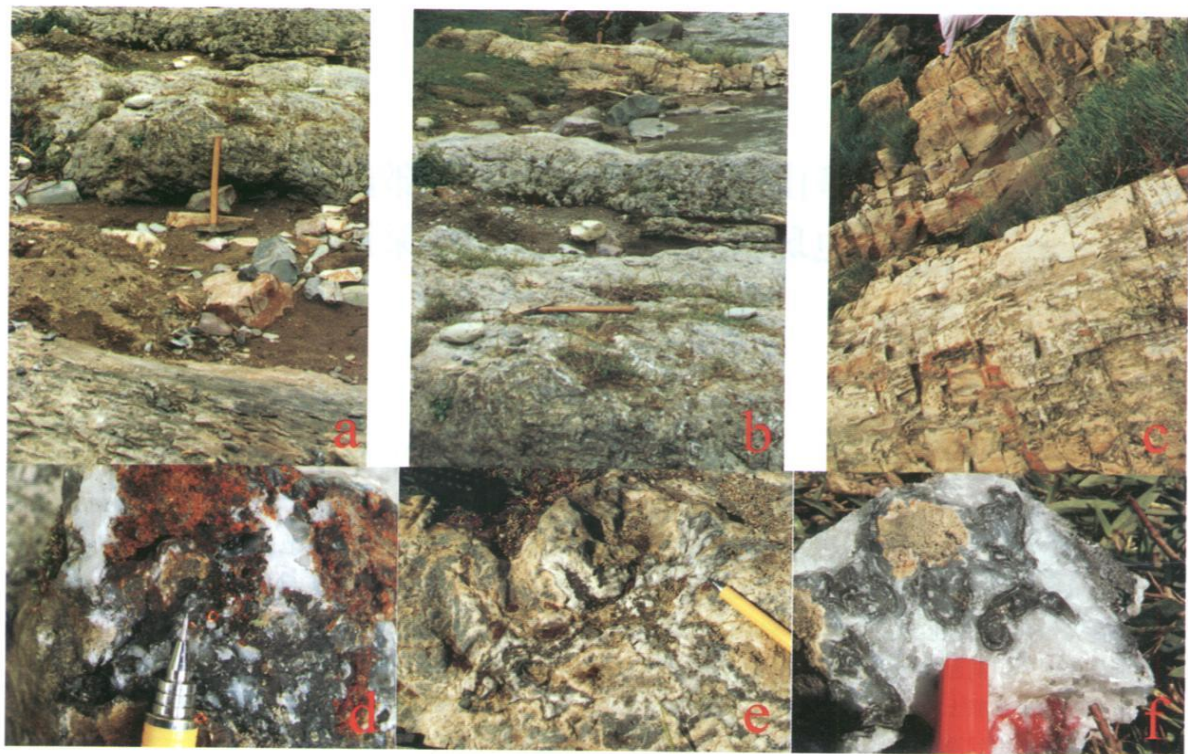


图1 梵净山白云岩帽露头

a. 白云岩帽与南沱组冰碛砂砾岩接触关系; b. 白云岩帽下、上接触关系; c. 白云岩帽上部中、薄层白云岩; d. 白云岩帽下部破碎白云岩; e. 白云岩帽下部席状裂隙; f. 白云岩帽下部胶结白云岩

Fig. 1 Outcrops of the cap dolostones in the Fanjing Mountains

a. Contacts between the cap dolostones and glacial sandstones and conglomerates in the Nantuo Formation; b. Contacts between the upper and lower cap dolostones; c. Medium to thin-bedded dolostones in the upper part of the cap dolostones; d. Fractured dolostones in the lower part of the cap dolostones; e. Sheet fissures in the lower part of the cap dolostones; f. Cemented dolostones in the lower part of the cap dolostones

山沱期处于浅海陆棚环境, 陡山沱组为震旦系第一次大规模海侵旋回, 该套白云岩为一海侵体系域。

2 分析及流程

本文系统采集分析了 18 件样品, 其中南沱冰碛岩 3 件, 其余 15 件为陡山沱组底部白云岩。从白云岩帽下伏的南沱冰碛岩开始, 每间隔约 50cm 采样。白云岩样品在清洗后, 经无污染破碎至 200 目以下。南沱冰碛岩则用小刀刮其基质中的泥质部分, 经点酸试验后用于测定。测试过程中先将样品置于容器中加热至 100℃ 恒温 2~3 小时, 除去有机质。再将样品在真空中与 100% 磷酸反应生成 CO_2 , 反应温度(水浴)为 75℃, 反应时间为 6 小时。收集物在成都地质矿产研究所分析测试中心 MAT-252 质谱仪上进行。为了保证测试结果的准确性, 每测试 9 个样品后加测 1 个标准样品, 标准物质为 GBW-04405 (TTB1)。所有碳、氧同位素组成数据均换算成国际

标准 PDB 值, 数据分析误差为 $\pm 0.1\text{‰}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 测试数据不用校对, 而 $\delta^{18}\text{O}$ 测试数据要加校正系统 $\pm 1.1\text{‰}$ (测样品时标准温度为 25℃ 下反应生成的)。

3 测试结果与讨论

测试结果(表 1, 图 2)显示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与全球其他地区冰川混积岩(Marinoan 期)之上的碳酸盐岩帽中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值一样, 发生了一次明显的负偏差, 从 -1.4‰ 变化到 -8.52‰ , 平均值为 -4.52‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值从 -5.44‰ 变化到 -11.34‰ , 平均值为 -8.68‰ 。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值更偏负一些, 约 -4‰ 。除了白云岩帽顶部的两个数据之外, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值均大体表现为随剖面向上升高的趋势, 与全球 Marinoan 冰期后碳酸盐岩帽 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化一致^[7, 8, 15]。除南沱冰碛岩样品和白云岩帽顶部两个样品外, 白云岩样品 $\text{Mn}/\text{Sr} < 10$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} > -10$

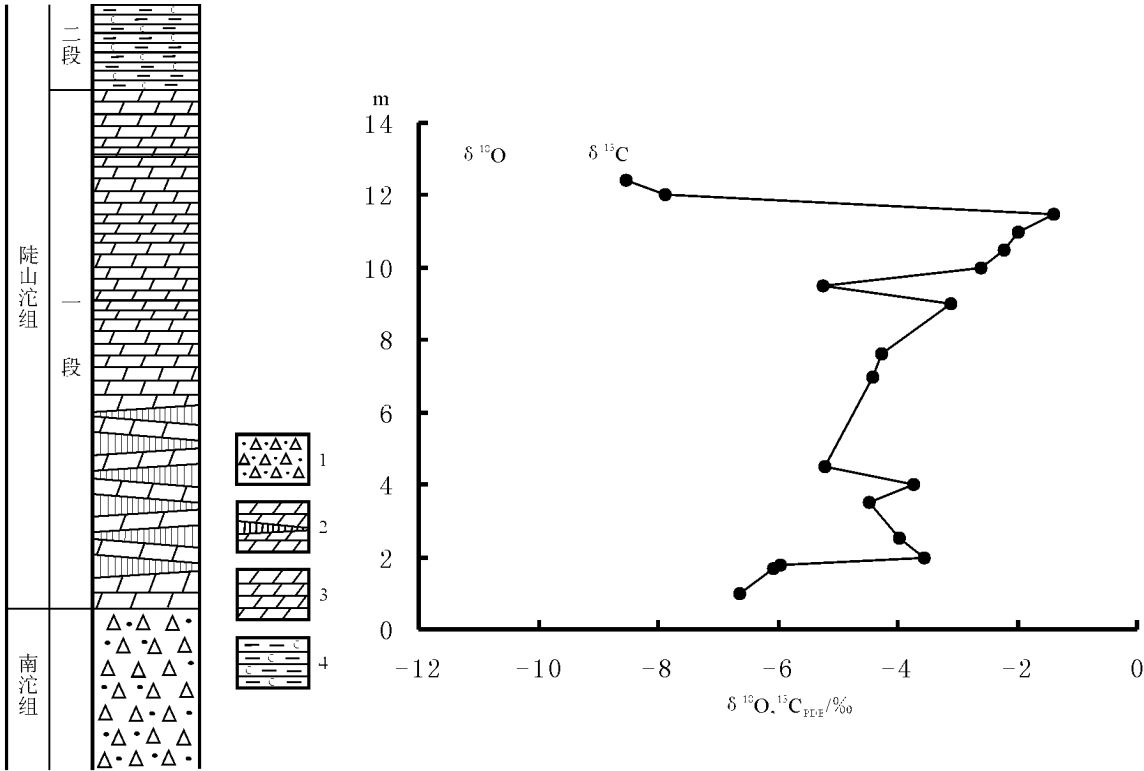


图2 贵州梵净山西北白云岩帽地层及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值变化图
1. 砂砾岩; 2. 栉壳状白云岩; 3. 微晶白云岩; 4. 碳质泥岩

Fig. 2 Stratigraphic section and variations in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values of the cap dolostones in northwestern Fanjing Mountains
1= sandstone and conglomerate; 2= pectinate dolostone; 3= dolomiticite; 4= carbonaceous mudstone

表1 陡山沱组底部白云岩帽地球化学数据
Table 1 Isotopic data for the cap dolostones at the bottom of the Doushantuo Formation

序号	采样位置/ m	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	Mn/Sr
1	1	-6.65	-11.34	11.19
2	1.7	-6.08	-9.84	18.94
3	1.8	-5.97	-9.72	19.91
4	2	-3.56	-8.86	2.99
5	2.5	-3.97	-9.69	4.07
6	3.5	-4.46	-9.44	4.22
7	4	-3.74	-9.38	4.26
8	4.5	-5.22	-10.56	4.74
9	7	-4.42	-8.35	11.05
10	7.6	-4.27	-7.95	7.20
11	9	-3.11	-5.44	0.86
12	9.5	-5.23	-9.36	2.25
13	10	-2.62	-6.61	2.44
14	10.5	-2.22	-5.9	2.00
15	11	-1.98	-6.93	3.57
16	11.5	-1.4	-6.17	2.81
17	12	-7.89	-10.3	9.08
18	12.4	-8.52	-10.66	6.16

注: 样品序号 1~3 为冰川砂砾岩, 4~18 为白云岩。

(图1), $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 的弱正相关性 (图3), 表明该套白云岩未遭受强烈蚀变, 因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值基本代表了原始海洋的碳同位素组成^[19, 20]。

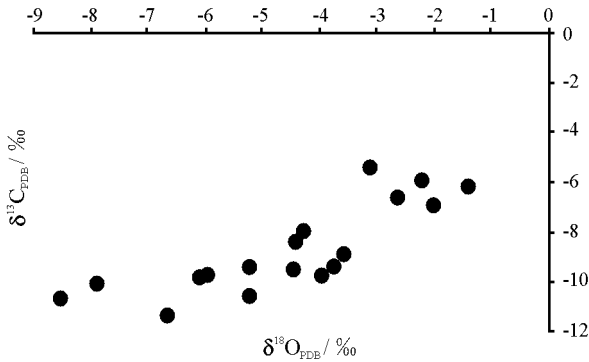


图3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 同位素交会图
Fig. 3 Isotopic cross plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values

碳酸盐岩帽中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值明显的负偏差可能是由于南沱冰期引起海洋表层海水中生物生产率长达数百万年的下降所致。由于自然界碳基本上储藏在有机碳(还原碳)和无机碳(氧化碳)两大碳库内, 两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值大约相差 25 ‰^[21]。因此在影响海相碳酸盐岩碳同位素的众多因素中, 沉积时有机碳氧化与相对埋藏量是最重要的^[22, 23]。对于碳同位素而言, 当海洋生物量高使得被埋藏的有机碳量增

加时,意味着从海水中清除轻碳同位素增加,这样,海洋库溶解的无机碳同位素组成变重,引起海洋沉积无机碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加,反之亦然。因此,海洋灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增高,意味着该沉积时期的海洋生产力高;海洋灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低,意味着该沉积时期的海洋生产力低。研究表明,影响有机碳的相对埋藏量的因素有3个:(1)全球气候的冷暖变化;(2)生物的大量繁殖与灭绝以及(3)海平面的相对变化。当全球被冰川覆盖的时候,造成不能适应如此恶劣环境的生物老属种的大量衰亡或大规模绝灭,而适应新环境的属种在对有机质生产的数量上还没有取代老属种的时候,有机碳的埋藏量相对减少,氧化量增加,更多的 ^{12}C 进入大气,溶解于海水,最后进入同期海相碳酸盐岩,造成其 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移。当气候迅速转暖,冰川开始消融时,新属种的有机碳生产量与衰亡的老属种在数量上达到平衡,这是生态萧条的顶点, $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移达到极小值。与此同时,由于海平面开始上升,碳酸盐岩开始沉淀,因此这时沉淀的碳酸盐岩帽 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移最大。随着海平面的进一步上升,新的碳酸盐岩帽沉积,这时适应环境的新属种对有机质的生产量逐渐增加,使同期海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐步向着正的方向移动,较先前沉积的碳酸盐帽的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要偏正些,而先前沉积碳酸盐岩的沉积环境加深,可能超过了 CCD 界面,不再接受碳酸盐岩沉积。最后海平面达到最大,应环境的新属种在数量上超过老属种的生产量,使得同期海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏移到正值,反映着自然界生物重新恢复生机。所以海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 的高值对应海平面的上升和有机碳埋藏速率的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 的低值则对应了海平面的下降和有机碳埋藏速率的降低。

本次研究的白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化及其沉积构造,均不支持甲烷渗流导致碳酸盐岩大量沉淀的假说。因为在现代渗出物中或至少在某些古代渗出物中沉淀的碳酸岩明显地与小于-25%的,某些情况下低至-50%的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有关^[24~27],许多诸如管状构造、帐篷构造等与渗流有关的沉积构造在本次研究中也未发现。而华南新元古代冰期后碳酸盐岩中也获得了低至-41%的 $\delta^{13}\text{C}$ 值及保存完好的帐篷构造^[20]。因此笔者认为该套白云岩可能与冰期后,陆地大量火山喷发,大大增加了大气中 CO_2 的浓度,引起全球气候变暖,风化作用增强,冰川消融,导致海平面上升,携带大量风化产物进入海洋,与温暖表层海水中 CO_2 迅速反应,形成全球规模的碳酸盐岩沉积,支持

了“雪球地球假说”

4 结 论

梵净山白云岩帽位于陡山沱组底部,直接覆盖在南沱组冰碛砂砾岩之上。陡山沱组为冰川期后海平面快速上升,震旦纪第一次大规模海侵旋回,其底部这套白云岩为一海侵体系域,厚度约10m,主要由两套不同岩相特征的白云岩组成:下部厚约4m,岩层强烈破碎,席状裂隙和栉壳状构造十分发育,等厚边缘胶结物充填这些裂隙中;上部厚约6m,以中、薄层状微晶白云岩为特征,黄铁矿呈浸染状分布在岩层中,局部沿层面富集,表明处于较深水环境。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值,与全球其他地区冰川混积岩(Marinoan期)之上的碳酸盐岩帽中所见到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值一样,发生了一次明显的负偏差,从-1.4‰变化到-8.52‰,平均值为-4.52‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值从-5.44‰变化到-11.34‰,平均值为-8.68‰。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值均大体表现为随剖面向上升高的趋势,而且两者显示了弱的正相关性。其沉积构造和碳同位素值说明这套白云岩帽的形成与海底永冻土的固态甲烷释放无关,应为南沱冰期后,气候急剧变暖,大量风化的陆源碱性物质因海平面快速的上升被携带到海洋中,与 CO_2 发生反应,快速沉淀的结果,支持了“雪球地球假说”。

作者感谢成都地质矿产研究所王剑、孙志明、陈文西,贵州地调院张惠、胡仁发等人的帮助。

参考文献:

- [1] EISBACHER G H. Late Proterozoic rifting, glacial sedimentation and sedimentary cycles in light of Windemere deposition, Western Canada [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1985, 51: 231-254.
- [2] FAIRCHILD I J, HAMBREY M J. The Vendian of NE Spitsbergen: petrogenesis of a dolomite tillite association [J]. *Precambrian Research*, 1984, 26: 111-167.
- [3] DEYNOUX M, TROMPETTE R. Late Precambrian mixtites: glacial and/or non-glacial? Dealing especially with the mixtites of West Africa [J]. *American Journal of Science*, 1976, 9: 219-228.
- [4] NARBONNE G M. New Ediacaran fossils from the Mackenzie Mountains northwestern Canada [J]. *Paleont.*, 1994, 68: 411-416.
- [5] KENNEDY M J. Stratigraphy, sedimentology, and isotope geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions, and carbonate precipitation [J]. *J. Sed. Res.*, 1996, 66: 1050-1064.
- [6] KENNEDY M J, CHRISTIE-BLICK N, SOHI L E. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals [J]. *Geology*, 2001, 29: 443-446.

- [7] MYROW P M, KAUFMAN A J. A newly discovered cap carbonate above Varanger-age glacial deposits in Newfoundland [J]. Can. J. Sed. Res., 1999, 69: 784—793.
- [8] DE ALVARENGA, C J S, SANTOS R V, DANTAS E L. C—O—Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil [J]. Precambrian Research, 2004, 131: 1—21.
- [9] PORTER S M, KNOLL A H, AFFATON P. Chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates from the Volta Basin, West Africa [J]. Precambrian Research, 2004, 130: 90—112.
- [10] 王伟, 松本良, 王海峰, 等. 长江三峡地区上震旦统稳定同位素异常及地层意义[J]. 微体古生物学报, 2002, 19(4): 62—68.
- [11] 陈孝红, 李华芹, 陈立德, 等. 三峡地区震旦系碳酸盐岩碳氧同位素特征[J]. 地质论评, 2003, 49(1): 66—73.
- [12] 王自强, 尹崇玉, 高林志, 等. 湖北宜昌峡东地区震旦系层型剖面化学地层特征及其国际对比[J]. 地质论评, 2002, 48(4): 408—415.
- [13] 柳永清, 尹崇玉, 高林志, 等. 峡东震旦系层型剖面沉积相研究[J]. 地质论评, 2003, 49(2): 187—194.
- [14] 杨瑞东, 王世杰, 董丽敏, 等. 上扬子区震旦纪南沱冰期后碳酸盐岩帽沉积地球化学特征[J]. 高校地质学报, 2003, 9(1): 72—80.
- [15] 姜立君, 张卫华, 高慧, 等. 贵州新元古代陡山沱期碳酸盐岩帽沉积地球化学特征[J]. 地球学报, 2004, 25(2): 170—176.
- [16] MACOUI M, BESSE J, ADER M, GILDER S, YANG Z, SUN Z, AGRINIER P. Combined paleomagnetic and isotopic data from the Doushantuo carbonate, South China: implication for the “snowball Earth” hypothesis [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 224: 387—398.
- [17] GANQING JIANG, KENNEDY M J, NICHOLAS CHRISTIE-BLICK. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic post-glacial cap carbonates [J]. Nature, 2003, 426: 822—826.
- [18] 蒲心纯, 张继庆, 罗安屏, 等. 上扬子区晚震旦世沉积岩沉积相及矿产[M]. 重庆出版社, 1987.
- [19] 严兆彬, 郭福生, 潘家永, 等. 碳酸盐岩 C, O, Sr 同位素组成在古气候、古海洋环境研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(1):
- [20] 中国科学院地球化学研究所. 高等地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [21] 陈锦石, 闻传芬, 钟华. 古生代海洋碳同位素演化[J]. 地质科学, 1995, 30(4): 264—271.
- [22] 李忠雄, 管士平. 扬子地台西缘宁蒗泸沽湖地区志留系沉积旋回及锶、碳、氧同位素特征[J]. 古地理学报, 2001, 3(4): 69—76.
- [23] 彭苏萍, 何宏, 邵龙义, 等. 塔里木盆地寒武纪—奥陶纪碳酸盐岩碳同位素组成特征[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 31(4): 353—357.
- [24] STAKES D S, ORANGE D, PADUAN J B, SALAMY K A, MAHER N. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California [J]. Mar. Geol., 1999, 159: 93—109.
- [25] PECKMANN J, GOEDERT J L, THIEL V, MICHAELIS W, REITNER J. A compressive approach to the study of methane-seep deposits from the Lincoln Creek Formation, western Washington State, USA [J]. Sedimentology, 2002, 49: 855—873.
- [26] CAVAGNA S, CLARI P, MARTIRE L. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: geological evidence from Monferrato (Tertiary, NW Italy) [J]. Sedim. Geol., 1999, 126: 253—270.
- [27] KAUFFMAN E G, ARTHUR M A, HOWE B, SCHOLLE P A. Widespread venting of methane-rich fluids in Late Cretaceous (Campanian) submarine springs (Tepee Buttes), Western Interior seaway, U.S.A. [J]. Geology, 1996, 24: 799—802.

Geochemistry and petrogenesis of the cap dolostones at the bottom of the Doushantuo Formation in northwestern Fanjing Mountains, Guizhou

XIONG Guo-qing

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, Sichuan, China)

Abstract: Similar to the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values for the cap carbonates overlying the Marinoan glacial diamictites in the other parts of the world, there is a markedly negative excursion of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values for the Neoproterozoic cap dolostones in northwestern Fanjing Mountains, Guizhou. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values range from -1.4‰ to -8.52‰ , with an average value of -4.52‰ , and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values range from -5.44‰ to -11.34‰ , with an average value of -8.68‰ . Except two data for the cap dolostones at the top, the rest $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values generally increase upsection, and have a slightly positive correlation. The examination of sedimentary structures and carbon isotope shows that the cap dolostones in the study area are not related with the release of solid methane from the submarine permafrost soil. Instead they should be the products originated from the rapid precipitation of the weathered terrigenous alkaline matter following the reaction with CO_2 due to the warmer climates after the Nantuoan glacial stage. This explanation strongly supports the “snowball Earth” hypothesis.

Key words: Fanjing Mountains; Neoproterozoic; Doushantuo Formation; cap dolostone; geochemistry; Guizhou