

扬子板块北缘下志留统龙马溪组重晶石 结核特征及其成因机制分析

咎博文^{1,2}, 刘树根^{1,2}, 冉波^{1,3}, 叶玥豪^{1,2}, 杨迪¹, 黄瑞^{1,3},
夏国栋^{1,2}, 焦堃^{1,2}

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都理工大学, 四川 成都 610059; 2. 成都理工大学
能源学院, 四川 成都 610059; 3. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

摘要: 在扬子板块北缘城口明中剖面及巫溪徐家坝剖面下志留统龙马溪组底部的硅质岩、泥岩中发现椭球状重晶石结核。其矿物组成主要为重晶石颗粒与作为“基质”的黄铁矿、粘土矿物和石英。通过重晶石岩石学、矿物学及锶同位素分析表明, 重晶石结核形成于早期成岩阶段松软沉积物的孔隙水中。上升洋流带来丰富的营养及富钡物质, 表层海水的高初始生产力促使生物繁盛, 海水中的钡通过生物作用富集形成生物钡, 生物钡(bio-barite)在埋藏过程中的硫酸盐耗竭区(sulfate depleted zones)通过硫酸盐细菌作用(BSR)溶解被激活提供了钡的来源。围岩岩性(黑色泥岩和硅质泥岩)表明重晶石结核形成于缺氧的环境中。上述研究对深入理解早志留世时期扬子板块北缘古海洋环境有一定的启示作用。

关键词: 扬子板块; 下志留统; 龙马溪组; 重晶石结核

中图分类号: P578.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)02-0213-14

An analysis of barite concretions from lower Silurian Longmaxi Formation on the northern margin of the Yangtze block and their genetic mechanism

ZAN Bo-wen^{1,2}, LIU Shu-gen^{1,2}, RAN Bo^{1,3}, YE Yue-hao^{1,2}, YANG Di¹, HUANG Rui^{1,3},
XIA Guo-dong^{1,2} and JIAO Kun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Energy Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Barite concretions were found in siliceous rocks and mudstones in the lower Silurian Longmaxi Formation on the northern margin of the Yangtze block. Their mineral compositions are barite crystals, pyrite, clay or quartz. Based on an analysis of the macroscopic and microscopic morphology of barite and strontium isotopes, the authors hold that barite deposits precipitated from the enclosed pore water in sedimentary column. The high productivity and anoxic bottom water provided the environment for the formation of barite. Bio-barite could be formed by biological effect in the seawater. Afterwards, bio-barite was dissolved by sulfate bacteria (BSR) in the sulfate depleted zones. Sulfate in pore water was evolved from the penecontemporaneous seawater. The host mudstone indicates high preservation potential in an anoxic depositional environment. This study has provided some implications for the further understanding of the paleoenvironment of the northern margin of the Yangtze block in early Silurian.

收稿日期: 2016-10-08; 接受日期: 2017-02-14

基金项目: 中国地质调查项目(121220115003801-04)

作者简介: 咎博文(1992-), 男, 在读矿产普查与勘探硕士, 主要从事油气地质及沉积地质学研究, E-mail: 363280763@qq.com; 通讯作者: 刘树根(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事油气成藏及含油气盆地分析研究, E-mail: lsg@cdut.edu.cn。

Key words: Yangtze block; lower Silurian; Longmaxi Formation; barite concretions

Fund support: China Geological Survey Project(121220115003801-04)

海水中含有大量 SO_4^{2-} , 钡的硫酸盐 BaSO_4 在水中的溶解度很低, 为 2.4 mg/L (20°C), 钡在海水中的平均含量仅为 $20 \text{ }\mu\text{g/g}$ (Rushdi *et al.*, 2000), 在正常的海水条件下, 钡在海水的任何深度都是不饱和的, 却在古今海洋沉积物中广泛形成重晶石 (Jewell, 2000)。前人根据钡的不同来源把重晶石分为 4 大类 (Torres *et al.*, 1996; Hein *et al.*, 2007; Griffith and Paytan, 2012): ① 生物重晶石, 形成于水柱里有机质降解微环境; ② 热液重晶石, 受控于海底热液系统; ③ 成岩重晶石, 形成于成岩阶段沉积物孔隙水环境; ④ 冷泉重晶石, 与冷泉渗流系统相关。

虽然钡矿物(重晶石和毒重石)在扬子板块边缘震旦-志留系黑色岩系中广泛分布, 并且扬子板块北缘重晶石-毒重石成矿带尤为引人注目 (刘家军等, 2010, 2014; Xu *et al.*, 2016), 但是对于重晶石的形成机制, 尤其是它形成的构造环境和成矿过程仍不是很明确。值得一提的是, 无论是热液系统的重晶石还是高生产率区成岩模式的重晶石的形成构造位置都是在大陆边缘, 但是关于板块之间的相互作用或者说断裂促使重晶石形成的具体细节, 地质学家们却没有一致的意见 (Koski and Hein, 2003)。关于扬子板块下古生界重晶石的形成机制, 前人从岩石学、矿物学、地球化学等方面开展了许多工作, 取得了不少成就, 就其成因有不同看法。刘家军等 (2010, 2014) 综合分析了重晶石矿的沉积学和地球化学特征并结合流体包裹体特征, 认为钡的来源是热液喷发, 硫直接来源于海水。Xu 等 (2016) 利用锶、硫、氧同位素对扬子板块北缘的重晶石-毒重石成矿带进行了系统地分析, 认为钡来源于海水, 成矿分带的主要原因是有机质降解形成的富 CO_2 的流体的存在。韩善楚等 (2014) 通过对重晶石矿床有机地球化学研究得出了重晶石热水喷流-生物复合成因的模式。总体而言, 至今仍未有统一的认识。并且关于扬子板块北缘下志留统龙马溪组中的重晶石结核的报道很少, 目前能查阅到的资料, 只在俞剑华等 (1986) 对陕西西乡三郎铺剖面的研究和 1:20 万城口-巫溪地质报告以及褚有龙 (1989) 对中国重晶石矿床成因类型研究中有所提及, 但是均未对其有深入研究。

因此, 本文特挑选了下志留统龙马溪组黑色页岩中共生的重晶石结核进行研究, 着重从重晶石的岩石学、矿物学入手, 结合锶同位素分析, 探讨成岩流体来源, 为重晶石成因机制提供依据, 对古海洋环境进行分析。

1 地质背景

五峰-龙马溪组页岩是四川盆地优质的烃源岩层和页岩气产层 (刘树根等, 2011), 可划分出 4 段沉积亚相: 五峰组下段深水陆棚相、五峰组观音桥段浅水陆棚相、龙马溪组下段黑色页岩段深水陆棚相和龙马溪组上段非黑色页岩段浅水陆棚相 (刘树根等, 2013)。早志留世龙马溪时期, 四川盆地由于受来自于南东方向的挤压作用, 四川盆地北部的沉积基底较低, 主要为深水陆棚环境, 沉积了厚度较大的黑色泥岩 (张海全等, 2013)。本文研究的重点露头为徐家坝剖面 and 明中剖面, 明中剖面位于重庆市城口县, 徐家坝剖面在渝东北巫溪县城以北 20 多公里, 邻近巫溪 1 井。构造上位于南大巴山冲断带, 归属扬子板块北缘。受雪峰隆起、川中隆起和黔中隆起的影响, 海水变得滞留、缺氧 (郭英海等, 2004; 张海全等, 2013), 沉积了一套深水陆棚相的地层 (图 1)。徐家坝和明中剖面以黑色硅质岩、黑色泥岩为主并夹有斑脱岩条带。

城口明中剖面的重晶石结核出露在龙马溪组底部的硅质岩中, 呈鹅卵石形, 大小在 $6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 左右 (图 2e)。在巫溪徐家坝剖面龙马溪组底部泥岩中也发现有重晶石结核。重晶石结核更大, 为 $12 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$ 大小的椭球体 (图 2a、2b、2d)。重晶石结核围岩为富有机质泥(硅)岩 (图 2c、2f)。

2 实验方法

本次实验全在成都理工大学油气藏及开发工程国家重点实验室完成。微观形态观察, 采用 Quant250FEG 高分辨率场发射环境扫描电镜和 Oxford INCAx-max20 能谱仪, 样品室的真空度 $< 6 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$ 。利用背散射电子成像技术获得重晶石结核的新鲜面的成分特征, 即矿物组成元素平均原

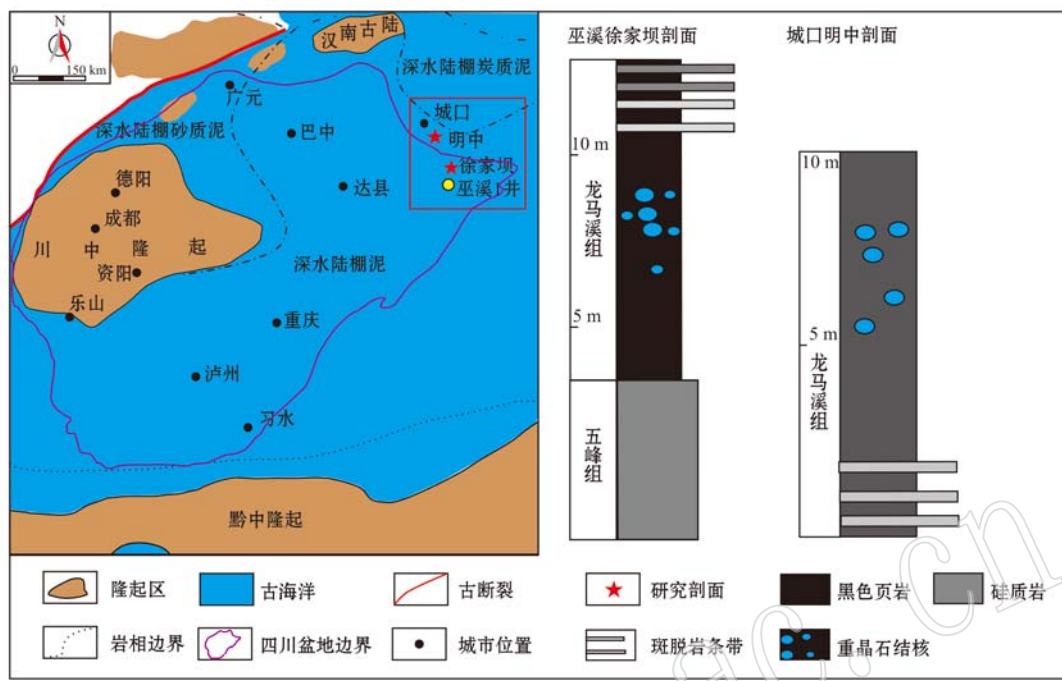


图1 四川盆地早志留世沉积古地理图(据 Ran *et al.*, 2015)及研究剖面岩性柱状图

Fig. 1 Lithofacies-paleogeography map of Sichuan area during Katian-Rhuddanian stages (modified after Ran *et al.*, 2015) and lithological column of the study section

子序数大的部位产生较强的背散电子信号,反应在电脑图像上呈现较亮的区域;而平均原子序数较低的部位则产生较少的背散射电子,呈现较暗的区域。锶同位素测试,在重点实验室的固体同位素分析实验室进行。前期处理在超净化学实验室完成。使用德国 Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Triton plus 型质谱仪上进行 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值测试。标准样品 NBS987 ($1\,000 \times 10^{-6}$) 的测定结果为 0.710 257 39 ($2\sigma = \pm 4.29 \times 10^{-6}$) 和 BCR-2 的测定结果为 0.704 986 41 ($\pm 2\sigma = 2.37 \times 10^{-5}$)。

3 结果分析

3.1 重晶石的岩石学、矿物学特征

重晶石结核出露在龙马溪组底部富有机质硅质岩、泥岩中。从剖面上的重晶石结核产出状态观察,可见层理围绕结核弯曲,结核周围岩石较破碎;通过薄片细致分析,重晶石内部可见保留残余的围岩层理(图3)。结核中重晶石矿物含量高,大约在 80%。在巫溪徐家坝泥岩中重晶石结核,“基质”为泥质和黄铁矿;在城口明中剖面硅质岩中的重晶石结核,“基质”则是硅质和黄铁矿。重晶石成分的电子探针

测试结果显示,其主要组分为 SO_3 、 BaO 为主,微量的 SrO 、 Na_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等(表1)。

重晶石结核从核心到边缘具有明暗相间的圈层,核心部分重晶石颗粒较大,暗色部分重晶石颗粒小,黄铁矿含量较多(图4b)。整体结构上徐家坝剖面重晶石结核是为从多个从核部到边缘粒度变小的正旋回,明中剖面重晶石结核内部是粒度逐渐向边缘变大的逆旋回(图4a)。重晶石晶体为细小的长条板状,毡状,大小混杂,半自形-自形晶。多数重晶石结核中发育 1~2 条石英脉体。

在扫描电镜下观察,徐家坝剖面重晶石晶体为菱形的板状,晶体大小在 $50 \sim 550 \mu\text{m}$ 之间(图5a)。作为“基质”的矿物主要为粘土矿物(图5a)并且能谱图反映重晶石晶体的化学组成纯度高,无类质同像混入物(图5b)。重晶石结核中发育两种类型的黄铁矿:立方体型、莓球状黄铁矿。立方体型黄铁矿颗粒粗大(图5c);草莓状黄铁矿为黄铁矿颗粒的集合体。重晶石晶体表面有溶蚀孔洞发育。通过扫描电镜,明中剖面重晶石形态与徐家坝剖面的相似,为板状、毡状的半自型-自型晶,可见晶体有溶蚀现象(图5f)。晶体大小在 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ (图5d、5e、5f)。作为“基质”的矿物则是石英(图5d、5e)。黄铁矿主要为

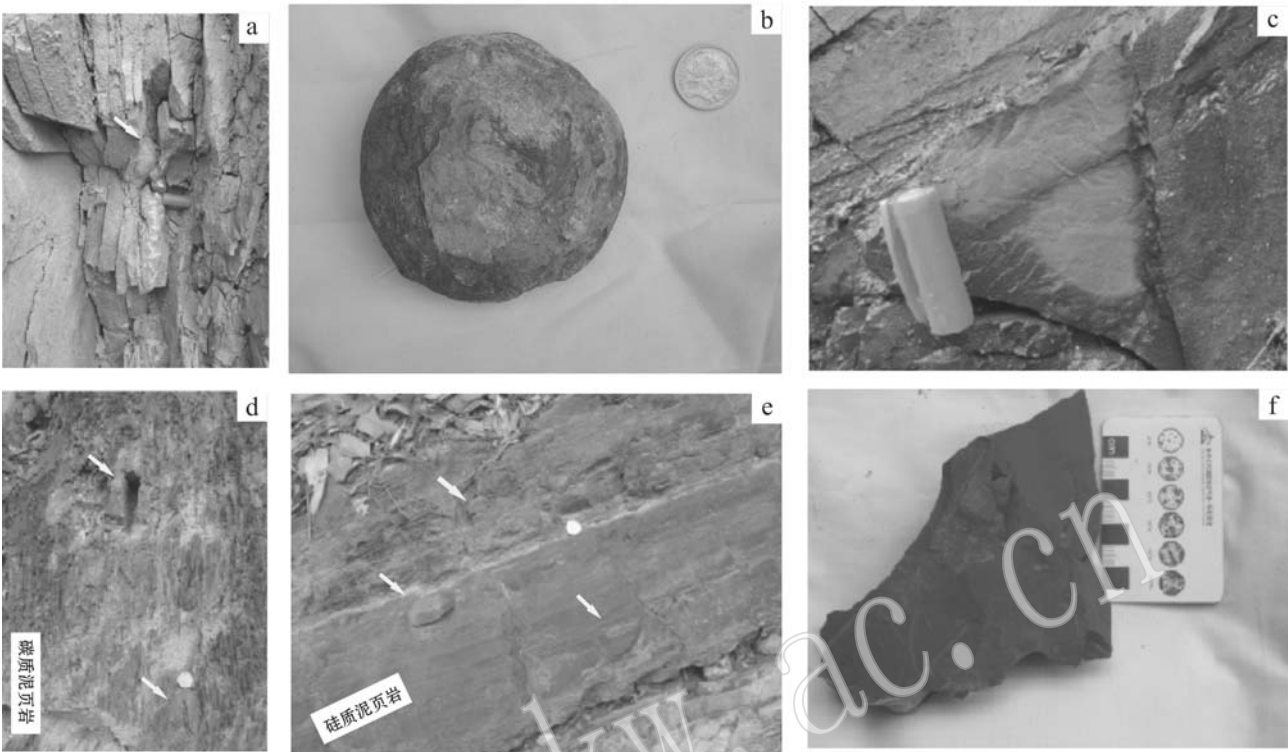


图 2 重晶石结核及剖面野外照片

Fig. 2 The outcrop characteristics of barite concretions and Longmaxi Formation

a—徐家坝剖面重晶石结核发育特征; b—徐家坝剖面重晶石特征, 呈椭球体; c—徐家坝剖面富含有机质泥岩, 见笔石化石; d—徐家坝剖面重晶石结核发育特征, 透镜体状, 椭球状; e—明中剖面重晶石结核发育特征, 围岩为硅质泥岩; f—明中剖面富含有机质硅质泥岩, 见笔石化石

a—barite concretions in the Xujiaba section; b—ellipsoidal barite concretions in the Xujiaba section; c—graptolite fossils of black mudstone in the Xujiaba section; d—lenticular barite concretions hosted by mudstone in the Xujiaba section; e—barite concretions hosted by siliceous mudstone in the Mingzhong section; f—graptolite fossils of black siliceous mudstone in the Mingzhong section

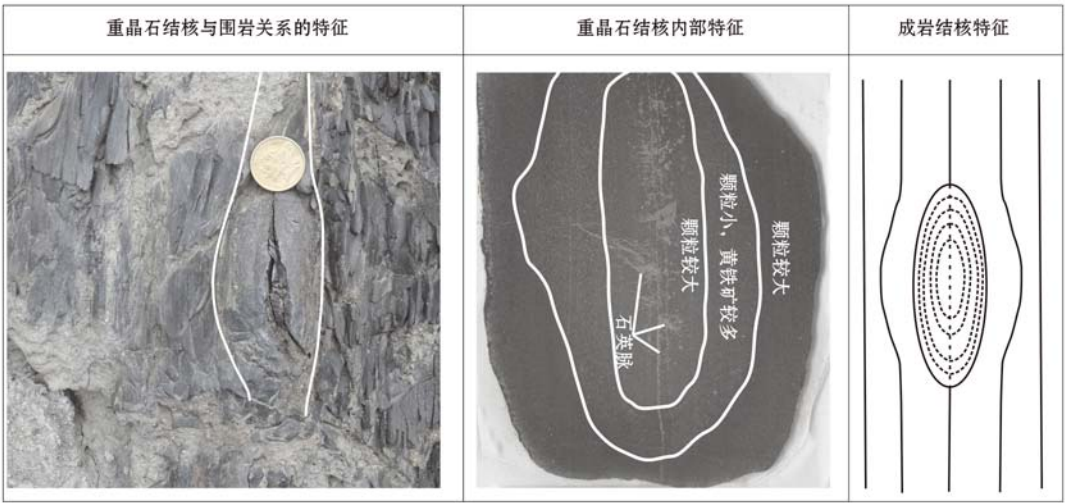


图 3 重晶石结核产出及其结构与典型成岩结核内部特征对比示意图

Fig. 3 The outcrop characteristics of barite concretion and its internal structure compared with internal structure of typical diagenetic nodules

表 1 重晶石成分电子探针测试结果

$w_B/\%$

Table 1 Electron microprobe analyses of oxide compositions of barite

	Na ₂ O	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	SrO	MnO	K ₂ O	BaO	TiO ₂	SO ₃	NiO	Total
X4-1-1	0.13	0.23	0.03	0.05	0.39	0.86	0.00	0.01	63.11	0.08	31.09	0.10	96.16
X4-1-2	0.16	0.24	0.04	0.06	0.45	0.48	0.02	0.03	63.08	0.07	31.50	0.00	96.12
X4-1-3	0.16	0.21	0.00	0.06	0.39	0.35	0.00	0.03	63.18	0.12	31.55	0.01	96.11
X4-2-1	0.26	0.46	0.05	0.11	0.47	1.02	0.00	0.02	50.06	0.12	47.24	0.16	100
X4-2-2	0.31	0.49	0.08	0.14	0.53	0.56	0.03	0.04	49.92	0.11	47.75	0.00	100
X4-2-3	0.32	0.43	0.00	0.13	0.47	0.42	0.00	0.05	50.07	0.18	47.89	0.02	100

注：成都理工大学油气藏及开发工程国家重点实验室电子探针实验室测试，2016。

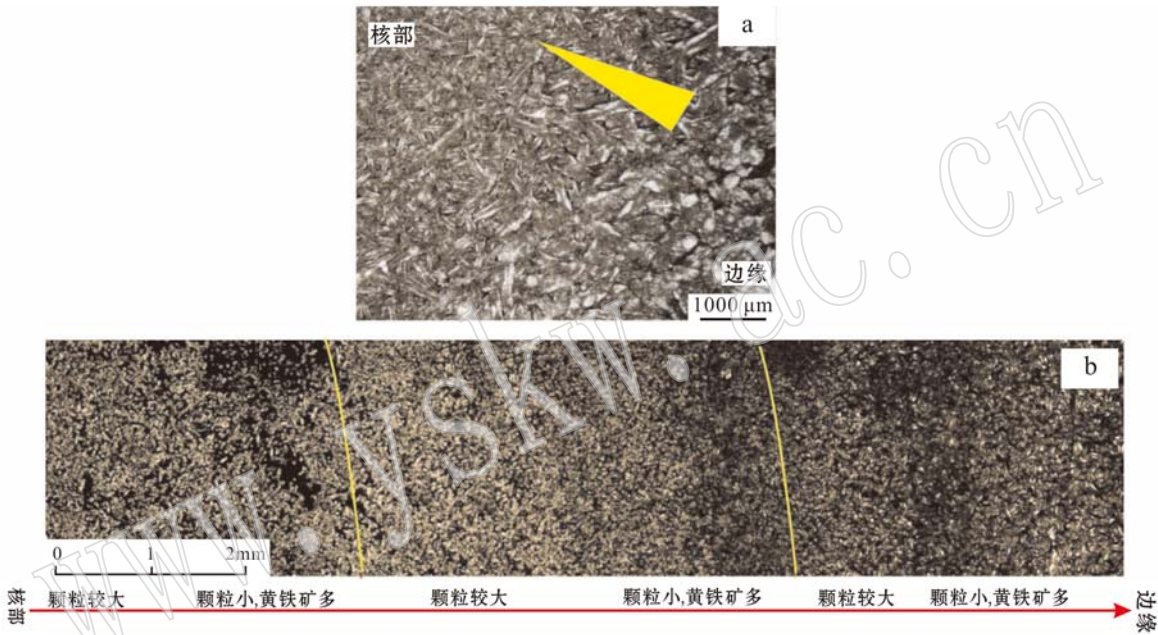


图 4 重晶石结核镜下特征

Fig. 4 Structure characteristics of barite concretions in the Mingzhong and Xujiaba section under the microscope

a—明中剖面的重晶石结核镜下特征(—)，核部到边缘粒度变大的逆旋回；b—徐家坝剖面的重晶石结核镜下特征(—)，核部到边缘多个正旋回
a—structure characteristics of barite concretions in the Mingzhong section (—), barite crystal size significantly increases from core to margin;
b—structure characteristics of barite concretions in the Xujiaba section (—), barite crystal size decreases from core to margin

草莓状(图 5d)。对其进行能谱分析发现，重晶石晶体一般都被硅质侵蚀(图 5h)。重晶石结核内部能发现少量白云石矿物(图 5b)。

从形态学上，前人通过扫描电镜对生物钡形态的研究表明，生物钡是直径小于 5 μm 的椭球或球形自形晶，有时晶体内部会发现包含有机质的球体(Koski and Hein, 2003; Griffith and Paytan, 2012)。通过对重晶石结核底部的围岩样品进行扫描电镜观察，发现有生物钡的特征(图 6a、6b、6c)，并且能观察到生物钡与生物硅伴生的现象(图 6a、6b)，这表明研究区有生物钡的沉积。

3.2 锶同位素结果

本次研究选取了明中剖面的重晶石结核 1 个、徐家坝剖面的重晶石结核 4 个、明中剖面硅质岩 1 个、徐家坝剖面黑色泥岩 2 个，并特选取了四川盆地南缘焦石坝地区 JY-2 井的龙马溪组底部 2 个黑色泥岩样品进行了锶同位素的测试。测试结果为徐家坝剖面重晶石结核的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在 0.708 8~0.709 4 之间，明中剖面重晶石结核 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.708 7，徐家坝黑色页岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.725 1 和 0.733 4，明中剖面硅质岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.724 0，焦石坝黑色泥岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.731 9 和 0.723 6，具体结果如表 2、图 7。

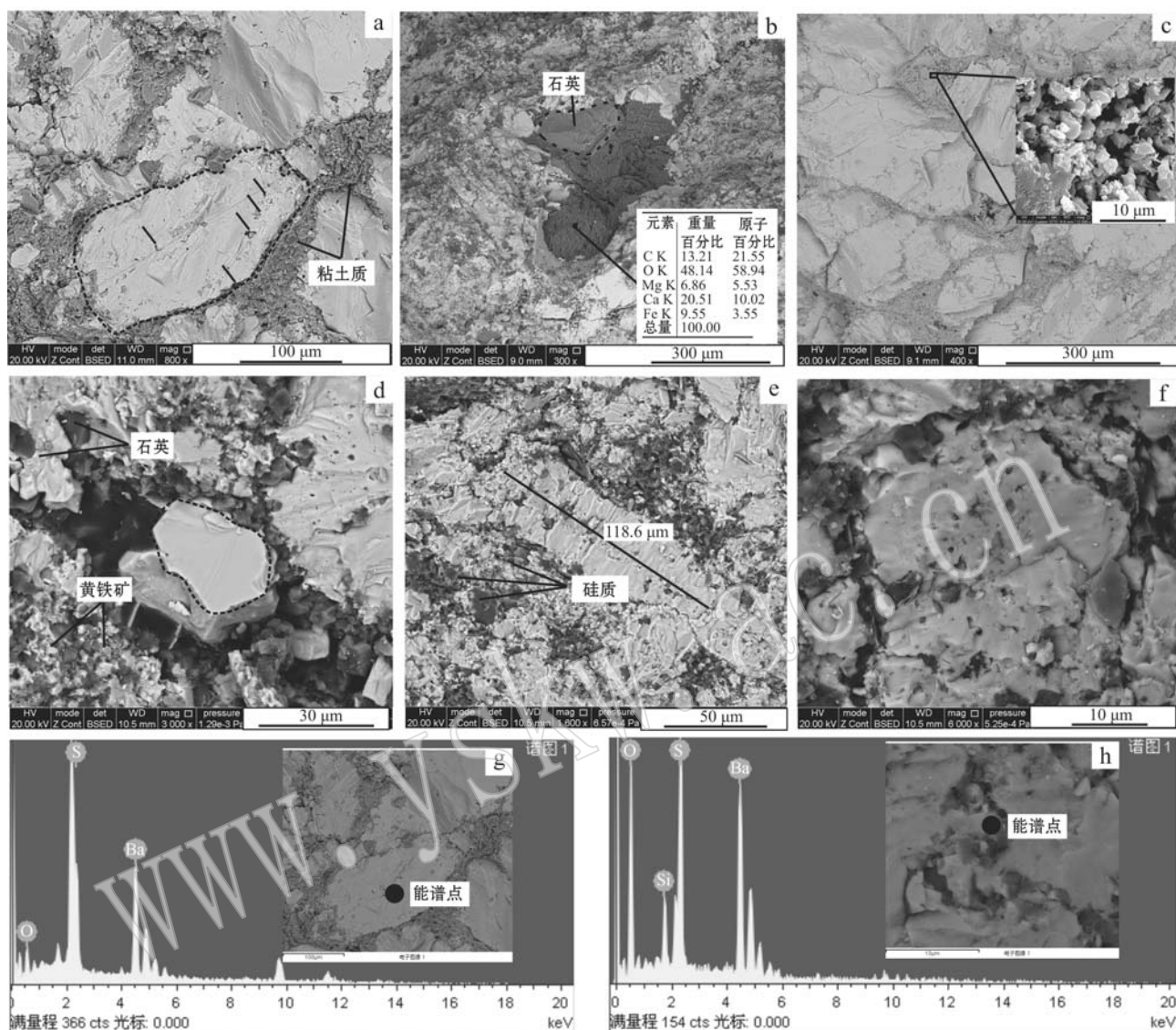


图 5 重晶石结核扫描电镜特征(Ba 元素呈现为最亮色,其次为 Fe 元素,Si 元素为暗色)

Fig. 5 SEM photos of the characteristics of barite crystals in the Mingzhong and Xujiaba section (the Ba element is the most brilliant, followed by Fe element, Si element is darkest)

a—徐家坝剖面重晶石晶体形态大小特征,背散射图像;b—重晶石结核中的白云石矿物及其元素特征,背散射图像;c—徐家坝剖面重晶石结核内部黄铁矿形态特征,为自形立方体状,背散射图像;d—明中剖面重晶石形态特征,发育草莓状黄铁矿,背散射图像;e—明中剖面重晶石形态大小特征,“基质”为硅质,背散射图像;f—明中剖面溶蚀状的重晶石晶体,背散射图像;g—图 a 中重晶石晶体的能谱特征;h—图 f 中重晶石晶体的能谱特征

a—morphological characteristics of barite crystals in the Xujiaba section, BSE; b—dolomite minerals in the barite concretion and its elements, BSE; c—morphological characteristics of pyrite crystals in the barite concretion, BSE; d—morphological characteristics of barite and pyrite crystals in the Mingzhong section, BSE; e—morphological characteristics of barite crystals in the Mingzhong section, BSE; f—the rounded edges and the presence of surface pitting in the barite crystals exhibiting dissolution features; g—the spectrum characteristics of barite crystals in Fig. 5a; h—the spectrum characteristics of barite crystals in Fig. 5f

4 讨论

不同地质环境下形成的重晶石决定了它的地化特征及在地质上的应用,其中仅海底原生成因的重

晶石的研究可以反映古代以及现代海洋的沉积环境等信息,可用于恢复古海洋生产力,同时海洋重晶石还记录了同时代古海洋的锶浓度(Paytan, 1996; 王大勇等, 2006)。重晶石的成因一直是地质学家们争论的焦点。Paytan 等(2002), Koski 等(2003)从岩

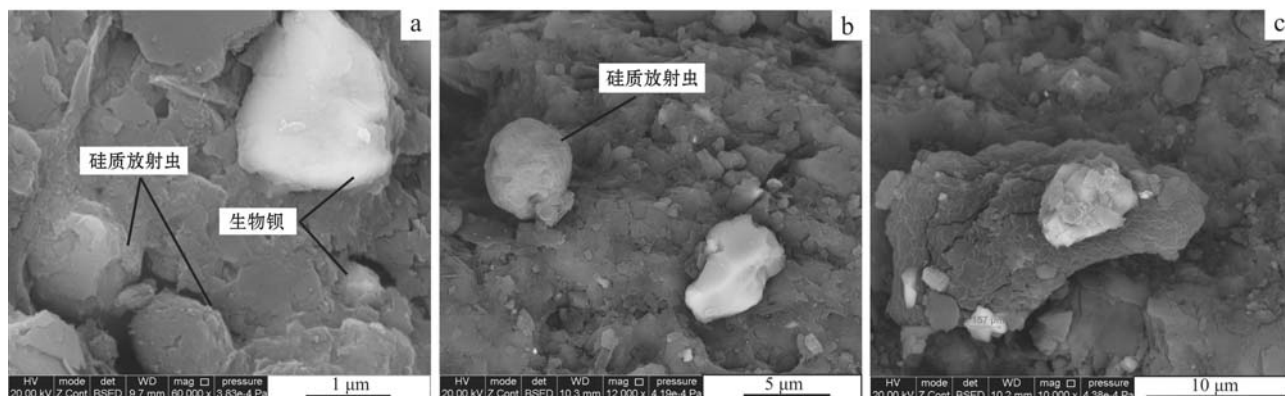


图6 生物钡和硅质放射虫扫描电镜特征(Ba元素呈现为亮色,Si元素为暗色)

Fig. 6 SEM photos of characteristics of radiolarian and bio-barite in the organic shale (the Ba element is the most brilliant, Si element is the darkest)

表2 重晶石结核及其围岩锶同位素测试结果

Table 2 Strontium isotopic compositions of barite concretion, country rocks and mudstone from the Mingzhong, Xujiaba section and JY-2 well

样品编号	岩性	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
XJ-4-1	重晶石结核	0.709 399 51	4.29×10^{-6}
XJ-4-2	重晶石结核	0.709 367 20	2.74×10^{-5}
XJ-4-3	重晶石结核	0.708 819 54	2.82×10^{-5}
XJ-4-4	重晶石结核	0.709 056 39	1.27×10^{-5}
XJ-8	黑色泥岩	0.725 061 58	1.04×10^{-5}
XJ-10	黑色泥岩	0.733 359 00	3.84×10^{-5}
MZ-6-1	重晶石结核	0.708 705 63	4.77×10^{-5}
MZ-8	黑色硅质岩	0.724 038 00	1.16×10^{-5}
J2-1	黑色泥岩	0.731 917 33	3.07×10^{-5}
J2-2	黑色泥岩	0.723 626 26	2.55×10^{-5}

石学、矿物学和地球化学特征等来对各类重晶石进行了区分。主要包括:重晶石产出环境,晶体大小、形态及锶、硫、氧等同位素(表3)。

4.1 龙马溪组底部重晶石结核的成因

4.1.1 岩石学、矿物学的约束

通过对重晶石结核产出状态分析:①可见层理围绕结核弯曲;②薄片可见重晶石内部保留残余的围岩层理(图3)。这初步说明重晶石结核是在成岩阶段比较松软沉积物中形成的(Laurence and Kevin, 1986; Goldberg *et al.*, 2006)。通过扫描电镜的观察发现,徐家坝重晶石结核的晶体大小在50~550 μm (图5a、5b、5c),明中剖面重晶石结核的晶体在30~200 μm (图5d、5e、5f),明显比在海洋水柱中生物成因的重晶石晶体大的多(Griffith and Paytan, 2012)。前人研究已表明热液系统和沉积物孔隙水中都能形成重晶石,但重晶石晶体形态却有所差异(Wang and Li, 1991; Raiswell *et al.*, 2002; Goldberg *et al.*, 2006; Griffith and Paytan, 2012)。本文所观察到的晶体为半自形-自形的板状、毡状晶

表3 不同成因重晶石的特征

Table 3 Characteristics of various geneses of barite

类型	生物成因重晶石	成岩重晶石	热液成因重晶石
产出环境	生产率高的低纬度地区生物体微环境	生产率高的低纬度地区;上升洋流区	热液活动的大陆边缘海底
晶体大小及形态	一般小于5 μm 的椭球或球形的自形晶	20~700 μm 的针状、板状、片状的自形晶-半自形晶	20~90 μm 多面体形、具有发散的维管束状或扇状环带
硫同位素	同时期海水硫同位素值的范围	高于同时期的海水硫同位素值	一般情况下低于同时期的海水硫同位素值;在BSR作用下会高于同时期的海水硫同位素值
氧同位素	同时期海水氧同位素值的范围	高于同时期的海水氧同位素值	高温环境的氧同位素低于同时期的海水,取决于温度的变化
锶同位素	同时期海水锶同位素值的范围	取决于锶的来源;地幔流体会使锶同位素较低;陆源会使锶同位素升高	取决于锶的来源;地幔流体会使锶同位素较低;陆源会使锶同位素升高

体,晶体大小混杂,晶体表面可以看到一些溶蚀状的结构(图 5f),晶体大小形态和热液成因的重晶石晶体有所差别,并且本次研究观察到的晶体形态与 Bréhéret 等(2000)研究提到的早期成岩重晶石结核中的毡状晶体相似。

重晶石结核中伴生大量黄铁矿,从黄铁矿与重晶石的晶体自形程度与接触关系(图 5c)表明重晶石结核中自形的立方体状黄铁矿应该与重晶石形成时期相一致,大量黄铁矿的富集表明其形成于缺氧的孔隙水中(Taylor and Maquacker, 2000)。重晶石晶体大小、黄铁矿的含量从核心到边缘由大变小,由少变多的多次旋回(图 4),大的晶体反映了晶体析出速率较快,而较小的重晶石晶体表明较小析出速率(Goldberg *et al.*, 2006)。

4.1.2 锶同位素的约束

海水锶同位素记录着地质历史中气候变化、造山运动和海底热事件等重大地史事件的信息(黄思静等, 2001, 2005)。壳源锶主要来源于大陆古老岩石,幔源锶主要来源于洋中脊热液。壳源物质一般有较强的放射性来源,致使 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高,高于同时期的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。相反幔源物质的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较低,低于同时期的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比

值(Palmer and Elderfield, 1985; Palmer and Edmond, 1989)。当然,由于锶在海水中的残留时间远远大于海水的混合时间,可以认为同一地质历史时期全球海水锶同位素组成是均一的(胡作维等, 2015)。正是如此,那些未受成岩蚀变的碳酸盐岩和硫酸盐矿物(深海重晶石)记录锶同位素的变化。锶与钡有十分相似的地球化学性质,锶同位素可以作为钡地球化学活动的良好“示踪剂”,示踪重晶石成矿物质的来源。因此,测定重晶石的锶同位素值可以分析其流体来源,作为其形成机理的佐证(刘家军等, 2014)。

本次研究所得重晶石结核 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在 0.708 8~0.709 4 之间,而围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 0.724 0~0.733 4 之间。由于晶体化学习性,铷很难进入到碳酸盐矿物,因此对碳酸盐岩进行锶同位素研究没有必要考虑铷的影响。但是铷容易进入到 SiO_2 矿物,这会使硅质岩、硅质页岩中锶同位素的组成不同程度地接受了地质历史时期中由铷衰变形成的锶(黄思静等, 1999)。所以围岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值都很高且变化很大,可能是样品中的锶受铷放射性衰变而积累,导致样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高。本文所测焦石坝地区龙马溪组 2 个黑色泥岩

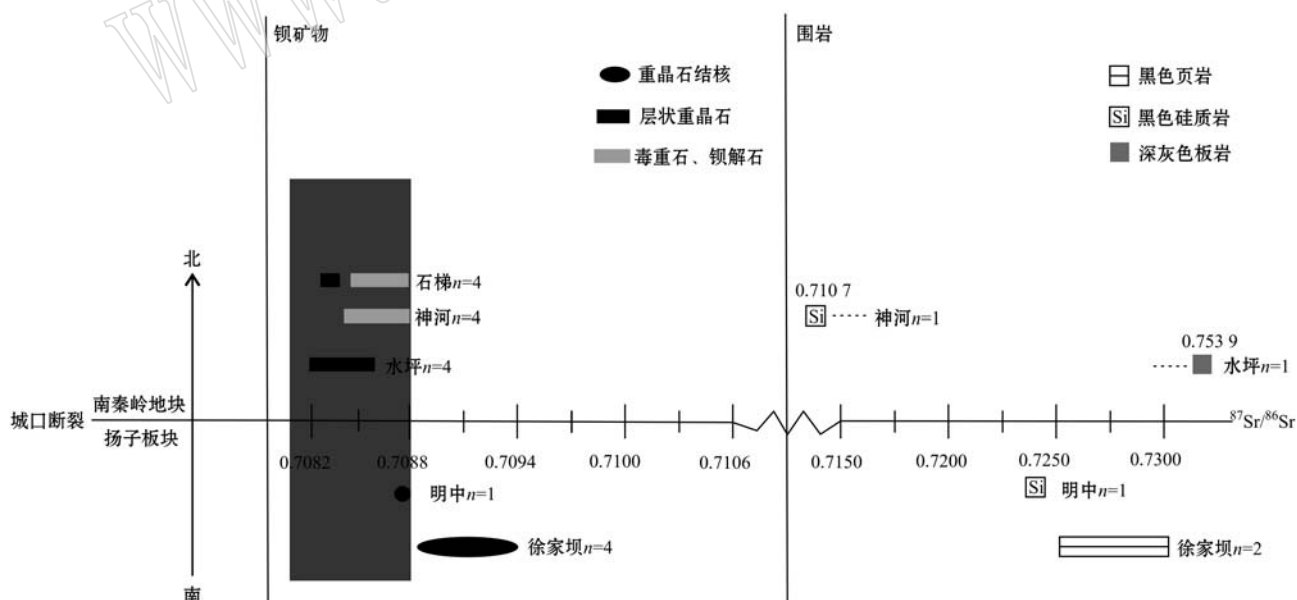


图 7 重晶石及其它钡矿物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征图

Fig. 7 The characteristics of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of barite and other barium minerals

水坪、神河和石梯的数据来源于刘家军等(2014),方框区域代表志留世海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(Haruo *et al.*, 1998)
the data of Shuiping, Shenhe and Shiti are from Liu Jiajun *et al.* (2014), gray zone indicates Sr isotope composition of Silurian seawater according to Haruo *et al.* (1998)

样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.731 9 和 0.723 6, 这也反映出 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高是由于 ^{87}Rb 的衰变引起。并且虽然这里没有关于 ^{87}Rb 的数据, 围岩高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也意味典型的被动大陆边缘陆源物质的输入 (Xu *et al.*, 2016)。

通过比较分析重晶石、海水及围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 本文认为重晶石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值比同时期的全球海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高 (0.707 8)。南秦岭志留系中的层状钡矿床也比同时期海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高 (0.707 9)。整个早志留世从鲁丹阶到卢德福德阶的全球海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在 0.707 8 ~ 0.708 8 之间 (Haruo *et al.*, 1998)。重晶石结核若是成岩早期的产物, 重晶石中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值会受到成岩过程中孔隙中残留的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和围岩中的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值共同的影响, 这样重晶石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值比同时期的全球海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高也就不难理解了。

无论如何, 这都表明重晶石不是热液直接与海水作用形成的, 黑色页岩中的重晶石结核的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值并不能充分反演区域深部流体的来源, 并且锶 (钡) 的来源与海水有密切关系。

4.2 钡来源分析

一般情况下, 海水中钡有以下几种来源: 有机质的降解和生物体的腐烂分解; 古陆上的含钡金属的硅酸盐和磷酸盐化合物, 如钡长石, 钡铝石等。分散于碱性长石和云母等矿物中的钡, 由于长期的风化分解, 钡呈离子状态, 形成真溶液, 随河水搬运到海水中富集。此外, 海底火山的气液喷发带来大量的热液钡卤水 (褚有龙, 1989)。

浮游生物繁盛的环境下, 浮游生物的死亡, 在其骨骼体腔内的过饱和微环境中有机质分解释放钡在微环境下发生重晶石的沉淀 (Bernstein *et al.*, 1992; Bernstein and Byrne, 2004)。因此高生产力地区的生物钡含量往往较高 (严德天等, 2009)。倪建宇等 (2006) 对现代赤道东北太平洋海域沉积物的钡含量研究发现生物钡含量极高, 这表明了生物生产力与钡的富集有一定联系。浮游生物和藻类对钡具有富集作用, 表层水中钡质量分数低是生物吸收的结果, 由此可见, 引起海洋中钡沉淀的主要机制是生物而不是化学沉淀 (高怀忠, 1998)。通过对围岩样品的扫描电镜观察, 可以发现一些生物钡的特征 (图 6), 并且生物钡与硅质放射虫有密切关系 (图 6a、6b)。巫溪县巫溪 1 井的地化分析表明, 五峰-龙马溪组 90 个页岩中钡的平均含量为 $3\,668 \times 10^{-6}$ 。

根据生物钡计算公式: $\text{Ba}_{\text{bio}} = \text{Ba} - \text{Ti}(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{PAAS}}$ [其中数值均为质量分数, $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{PAAS}} = 0.11$ 为晚太古代标准页岩中陆源钡与钛的比值]。

巫溪 1 井生物钡的平均含量为 $3\,261 \times 10^{-6}$, 远远高于上扬子地块内部页岩的钡含量 (图 8), 是地壳克拉克值 6 倍多。城口剖面的地化分析也反映出高钡的特征, 22 个样品的钡平均含量为 $3\,287 \times 10^{-6}$, 生物钡的平均含量为 $2\,809 \times 10^{-6}$ 。

早志留世鲁丹阶时期, 扬子板块离赤道较近, 位于冈瓦纳大陆西缘的气候较热区域 (王洪浩等, 2016)。海洋中的生物生产力高, 受隆起后构造控制, 底层海水形成缺氧环境 (郭英海等, 2004; 张海全等, 2013)。扬子板块北缘的重晶石结核分布在陆棚边缘, 处于上升洋流和火山物质带来大量的营养物质的高生产率的大陆边缘地区。并且, 研究区硅质岩建造与生物有密切关系 (Li *et al.*, 2005; Ran *et al.*, 2015), 这说明了本次研究的重晶石钡来源与生物作用有一定的关系。

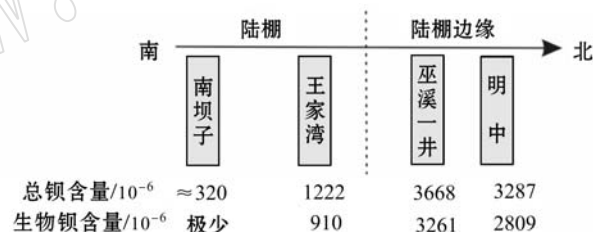


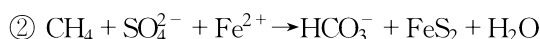
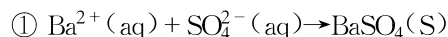
图 8 上扬子地区钡含量纵向分布图

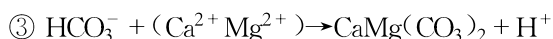
(南坝子和王家湾数据来自于严德天等, 2009)

Fig. 8 Lateral distributions of total Ba and biogenic Ba in the upper Yangtze block (the data of Nanbazi and Wanjiawa are from Yan Detian *et al.*, 2009)

4.3 重晶石结核的形成机制

通过以上分析, 结合前人研究, 本文认为徐家坝剖面发育的重晶石结核为成岩早期形成的。其钡的来源要是由于生物死亡后在其体腔内微环境中有机质分解释放钡沉积的生物重晶石。海水上层形成的生源钡与陆源、火山物质来源的钡分别以重晶石、硅铝酸盐矿物、有机质还有蛋白石沉淀于海底。伴随着埋藏, 钡由于微生物硫酸盐作用 (BSR) 发生了活化、迁移并且再次沉积 (Torres *et al.*, 1996)。结核中重晶石、黄铁矿、白云石 (图 5b、5c) 矿物共生, 这表明结核的形成可能经历了一个氧化还原过程:





一般情况下, BaSO_4 的溶解度很低, 随着沉积物的不断埋深, 伴随着微生物细菌作用消耗大量的 SO_4^{2-} , 当埋藏到一定的深度孔隙水中的 SO_4^{2-} 发生亏损(硫酸盐耗竭区), 有机质的分解和生物钡的溶解, 形成大量的 CH_4 气体和 Ba^{2+} 向上扩散。当向上扩散的 Ba^{2+} 超过了向下重晶石的埋藏, 也就是说当 Ba^{2+} 扩散出了硫酸盐耗竭区, 就会在 SO_4^{2-} 亏损附近形成重晶石前缘带(Torres *et al.*, 1996; Lash, 2015; Zhou, 2015)(图9)。向上扩散的 CH_4 和残留海水中的 SO_4^{2-} 导致甲烷气体的厌氧氧化(AOM), 这有利于形成黄铁矿和一些自生碳酸盐矿物(Zhou *et al.*, 2015)。因此, 结核中重晶石、黄铁矿和白云石矿物的共生表明, 重晶石的形式有AOM和硫酸盐-甲烷转化(SMT)的存在。并且重晶石结核中相对低含量的白云石可能反映孔隙水中较低比值的甲烷/钡的浓度比值(Aloisi *et al.*, 2004)。同时, 重晶石结核中晶体形态的变化能反映孔隙水中硫酸盐浓度的变化和甲烷通量的变化。

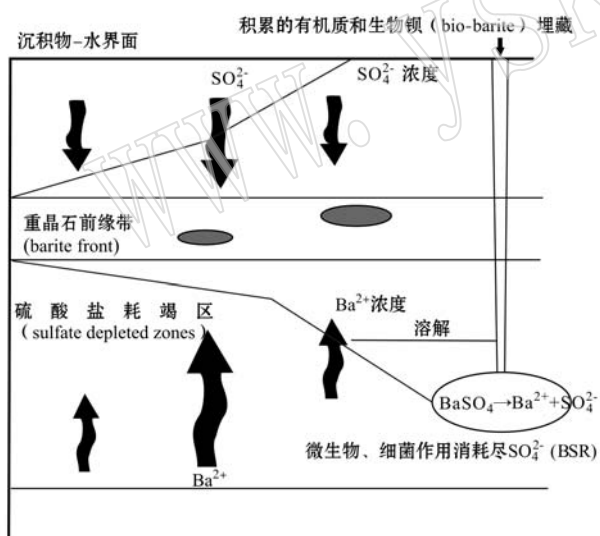


图9 成岩重晶石的形成机制

Fig. 9 The formation mechanism of diagenetic barite

龙马溪组底部重晶石结核为成岩成因符合其岩石学、矿物学及地球化学特征。前人对重晶石进行了大量的硫同位素组成研究(Shen *et al.*, 2000; Strauss, *et al.* 2001; Goldberg *et al.*, 2005; Peryt *et al.*, 2005; Mazumdar and Strauss, 2006; 刘家军等, 2008; Xu *et al.*, 2016)。其结果表明, 重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般相对较高, 最高的甚至高达 64.0‰

(Johnson *et al.*, 2009)。对于高 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 学者们有所争论。普遍认为是热化学的硫酸盐还原作用(TSR)或者微生物硫酸盐还原作用(BSR)导致重硫的强烈富集。本文认为, 早志留世扬子板块缺氧的海洋背景为厌氧细菌活动提供了有利条件。海平面上升高利于有机质的保存和缺氧环境, 这导致微生物活动强烈, 有机质丰富, 缺氧环境对硫酸盐还原菌大量繁殖, 发生硫酸盐还原提供了条件, 这可以使重晶石更加富集 ^{34}S 。因此, 微生物硫酸盐还原作用(BSR)可能与重晶石的形成有一定关系。

4.4 古环境意义

成岩重晶石结核最合适的产出位置是在贫氧和缺氧相互交替转换的地方。前人把重晶石析离出来的位置叫做重晶石前缘带(barite front)(Torres *et al.*, 1996; 柳永清等, 2009; Lash, 2015; Zhou, 2015)。重晶石的形成需要沉积物提供足够的有机质, 以使细菌进行氧化还原作用, 使孔隙水保持在还原状态。这就需要沉积物是在表层海水高的初始生产率和底层水缺氧的环境, 并且要求沉积物的沉积速率不能过快, 否则沉积物堆积至水面, 硫酸盐会被氧化消耗(Bréhéret and Brumsack, 2000)。火山喷发物可以使气候变暖并且为海水带来营养物质同时上升洋流也提供了营养物质使表层水的初始生产率升高, 下部海水处于缺氧状态沉积了富含有机质的黑色页岩, 这为重晶石的形成提供了外部环境(图10)。因此, 在扬子板块北缘下志留统龙马溪组重晶石结核的发育的主要控制因素为上升洋流; 上升流是受大洋环流、地形或季风等作用而产生深层水涌升的一种洋流, 在上升流活动区域极易形成缺氧强还原条件的富有机质沉积、硅质沉积和磷酸盐等沉积(张尚峰等, 2012)。研究区上升洋流不仅提供了生物繁盛需求的大量营养物质, 而且是钡元素运输的主要方式。

5 结论

(1) 扬子板块北缘下志留统重晶石结核的岩石学、矿物学以及钡同位素特征表明其形成于成岩早期松软的沉积物的孔隙水中。

(2) 表层海水高的初始生产率和底层水缺氧为重晶石的形成提供了外部环境。

(3) 生物钡通过硫酸盐细菌作用(BSR)溶解再次活化提供了钡流体。

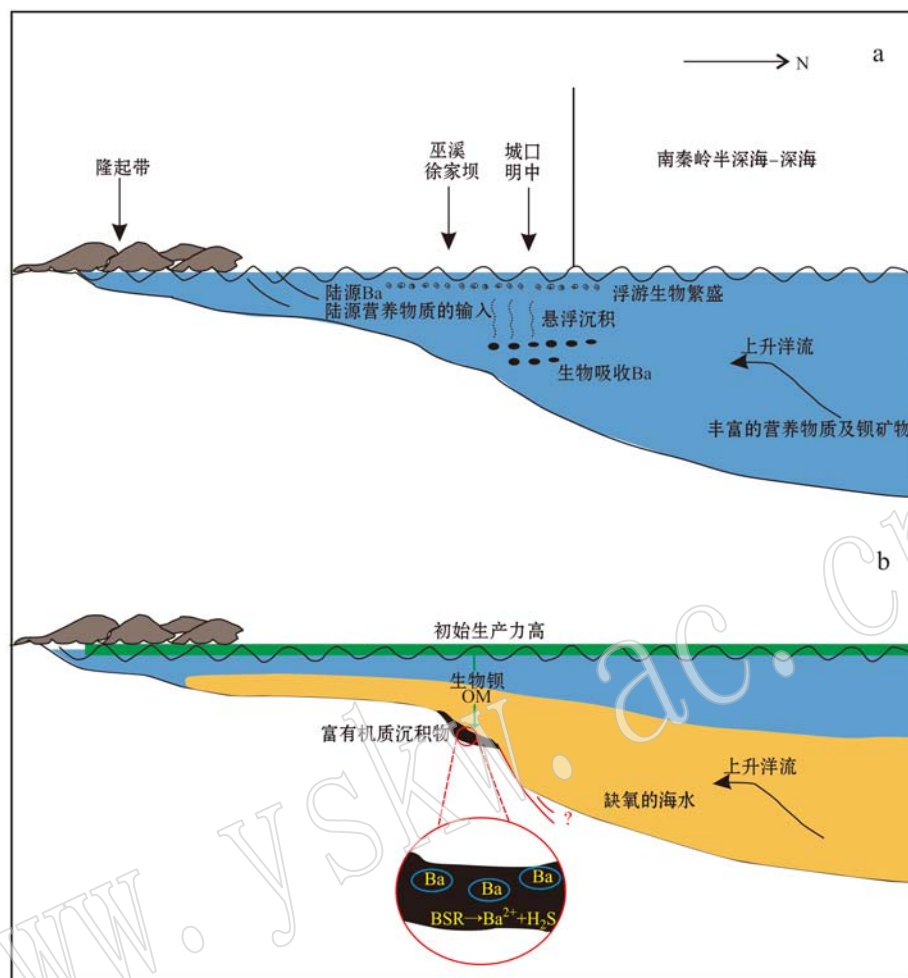


图 10 重晶石结核形成环境示意图

Fig. 10 Model showing redox conditions and OM and biogenic Ba accumulations that prompted the formation of barite concretion

a—生物对海水中钡的富集作用；b—早期成岩阶段生物钡转化形成重晶石结核

a—accumulation of barium in seawater by bioactivity; b—bio-barite transformed to form barite concretion in the early diagenetic stage

(4) 成岩早期形成的重晶石需要在沉积物孔隙水缺氧的环境中。它的形成可以代表沉积物缓慢堆积甚至沉积间断的状态。

(5) 上升洋流不仅提供了生物繁盛需求的大量营养物质,而且是钡元素运输的主要方式,因此本次研究认为其是重晶石结核形成的主要控制因素。

References

- Aloisi G, Wallmann K, Bollwerk, S M, *et al.* 2004. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (8): 1 735~1 748.
- Bernstein R E and Byrne R H. 2004. Acantharians and marine barite [J]. *Marine Chemistry*, 86: 45~50.
- Bernstein R E, Byrne R H, Betzer P R, *et al.* 1992. Morphologies and transformation s of celestite in seawater: the role of acantharians in strontium and barium geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3 273~3 279.
- Bréhéret J G and Brumsack H J. 2000. Barite concretions as evidence of pauses in sedimentation in the Marnes Bleues Formation of the Vocontian Basin (SE France)[J]. *Sedimentary Geology*, 130(3): 205~228.
- Chu Youlong. 1989. Genetic types of barite deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 8(4): 91~96(in Chinese with English abstract).
- Gao Huaizhong. 1998. The biochemical sedimentary metallogenic model of barite and witherite deposits in lower Cambrian in China[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 18(2): 70~77(in Chinese with English abstract).
- Goldberg T, Mazumdar A, Strauss H, *et al.* 2006. Insights from stable

- S and O isotopes into biogeochemical processes and genesis of Lower Cambrian barite pyrite concretions of South China[J]. *Organic Geochemistry*, 37(10): 1 278~1 288.
- Goldberg T, Poulton S W and Strauss H. 2005. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulphate, Yangtze Platform, China: Diagenetic constraints and seawater evolution[J]. *Precambrian Research*, 137(3): 223~241.
- Griffith E M and Paytan. 2012. Barite in the ocean-occurrence, geochemistry, and palaeoceanographic applications[J]. *Sedimentology*, 59(6): 1 817~1 835.
- Guo Yinghai, Li Zhuangfu, Li Dahua, *et al.* 2004. Lithofacies palaeogeography of the Early Silurian in Sichuan area[J]. *Journal of Palaeogeography*, 6(1): 20~29(in Chinese with English abstract).
- Han Shanchu, Hu Kai and Cao Jian. 2014. Organic geochemistry of barite deposits hosted in the Early Cambrian black shales from the Tianzhu County, Guizhou Province[J]. *Geochimica*, 43(4): 386~398(in Chinese).
- Haruo Qing, Barnes C R, Dieter B, *et al.* 1998. The strontium isotopic composition of Ordovician and Silurian brachiopods and conodonts: Relationships to geological events and implications for coeval seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10): 1 721~1 733.
- Hein J R, Zierenberg R A, Maynard J B, *et al.* 2007. Barite-forming environments along a rifted continental margin, Southern California Borderland[J]. *Deep Sea Res. II: Topical Studies in Oceanography*, 54 (11~13): 1 327~1 349.
- Hu Zuowei, Li Yun, Li Beikang, *et al.* 2015. An overview of the strontium isotopic composition of Phanerozoic seawater[J]. *Advances in Earth Science*, 30(1): 37~49(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Ma Jianming and Leng Dexun. 1999. The strontium isotopes of deep-sea siliceous rocks from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou, Guangxi[J]. *Acta Sdimentologica Sinica*, 17 (4): 542~546(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Shi He, Liu Jie, *et al.* 2001. Progress in strontium isotope stratigraphy[J]. *Advance in Earth Sciences*, 16(2): 194~200(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Wu Sujuan, Sun Zhilei, *et al.* 2005. Seawater strontium isotopes and paleo-oceanic events over the past 260 Ma[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(2): 133~141(in Chinese with English abstract).
- Jewell P. 2000. Bedded barite in the geologic record[J]. *SEPM Spec. Public*, 66: 147~161.
- Johnson C A, Emsbo P, Poole F G, *et al.* 2009. Sulfur- and oxygen-isotopes in sediment-hosted stratiform barite deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 133~147.
- Koski R A and Hein J R. 2003. Stratiform Barite Deposits in the Roberts Mountains Allochthon, Nevada: A Review of Potential Analogs in Modern Sea-Floor Environments[R]. U. S. Geological Survey, 1.
- Lash G G. 2015. Authigenic barite nodules and carbonate concretions in the Upper Devonian shale succession of western New York—A record of variable methane flux during burial [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 59: 305~319.
- Laurence M N and Kevin L S. 1986. Geologic and geochemical evidence of possible bedded Barite Deposits in Devonian Rocks of the valley and ridge province, appalachian mountains[J]. *Economic Geology*, 81: 1 408~1 430.
- Li Yue, Matsumoto R and Kershaw S. 2005. Sedimentary and biotic evidence of a warm-water enclave in the cooler oceans of the latest Ordovician glacial phase, Yangtze Platform, South China block[J]. *Island Arc*, 14(4): 623~635.
- Liu Jiajun, Lü Zhicheng, Wu Shenghua, *et al.* 2014. Strontium isotopic composition and its genetic significance of the Dabashan large barium metallogenic belt in southern Qinling Mountains[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 23~30(in Chinese with English abstract).
- Liu Jiajun, Wu Shenghua, Liu Zhenjiang, *et al.* 2008. Sulfur isotopic compositions of the large barium metallogenic belt in the northern Yangtze Block and its significance[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(3): 269~275(in Chinese with English abstract).
- Liu Jiajun, Wu Shenghua, Liu Zhenjiang, *et al.* 2010. A discussion on the origin of witherite deposits in large scale barium metallogenic belt, southern Qinling Mountains, China: Evidence from individual fluid inclusion[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 222~238(in Chinese with English abstract).
- Liu Shugen, Ma Wenxin, Luba J, *et al.* 2011. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan basin, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(8): 2 239~2 252(in Chinese with English abstract).
- Liu Shugen, Wang Shiyu, Sun Wei, *et al.* 2013. Characteristics of black shale in Wufeng Formation and Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 16(6): 621~635(in Chinese with English abstract).

- Liu Yongqing, Kuang Hongwei and Peng Nan. 2009. Barite from the top Ediacaran Doushantuo Formation in the East Yangtze gorges area and its geological implications[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(4): 487~494(in Chinese with English abstract).
- Mazumdar A and Strauss H. 2006. Sulfur and strontium isotopic compositions of carbonate and evaporite rocks from the late Neoproterozoic early Cambrian Bilara Group (Nagaur-Ganganagar Basin, India): Constraints on intrabasin correlation and global sulfur cycle[J]. *Precambrian Research*, 149(3~4): 217~230.
- Ni Jianyu, Pan Jianming, Hu Chuanyu, *et al.* 2006. Biogenic barium distribution in surface sediments of South China Sea and its relationship to primary productivity[J]. *Geochimica*, 35(6): 615~622(in Chinese with English abstract).
- Palmer M R and Edmond J M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(1): 11~26.
- Palmer M R and Elderfield H. 1985. Sr Isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 314: 526~528.
- Paytan A. 1996. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite[J]. *Science*, 274(5291): 1355~1357.
- Paytan A and Mearon S. 2002. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization[J]. *Geology*, 30(8): 47~750.
- Peryt T M, Halas S, Kovalevych V M, *et al.* 2005. The sulphur and oxygen isotopic composition of Lower Cambrian anhydrites in East Siberia[J]. *Geological Quarterly*, 49(2): 235~242.
- Raiswell R, Bottrell S H, Dean, *et al.* 2002. Isotopic constraints on growth conditions of multiphase calcite-pyrite-barite concretions in Carboniferous mudstones[J]. *Sedimentology*, 49: 237~254.
- Ran Bo, Liu Shugen, Jansa L, *et al.* 2015. Origin of the Upper Ordovician-lower Silurian cherts of the Yangtze block, South China, and their palaeogeographic significance[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 108: 1~17.
- Rushdi A, MacManu J, Collier R, *et al.* 2000. Marine barite and celestite saturation in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 69: 19~31.
- Shen Yanan, Schidlowski M and Chu Xuelei. 2000. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 158(1): 99~108.
- Strauss H, Banerjee D M and Kumar V. 2001. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic to early Cambrian seawater—evidence from the cyclic Hansera evaporites, NW India[J]. *Chemical Geology*, 175(1~2): 17~28.
- Taylor K G and Maquacker J H S. 2000. Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England[J]. *Sedimentary Geology*, 131: 77~86.
- Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, *et al.* 1996. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts[J]. *Chemical Geology*, 127(1): 125~139.
- Wang Dayong, Lu Xiancai, Xu Shijin, *et al.* 2006. Application of abyssal benthic barite to paleoceanographic studies[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 26(4): 67~72(in Chinese with English abstract).
- Wang Honghao, Li Jianghai, Sun Weitong, *et al.* 2016. Global palaeo-plate reconstruction and lithofacies palaeogeography in the Silurian[J]. *Journal of Palaeogeography*, 18(2): 185~196(in Chinese with English abstract).
- Wang Zhongcheng and Li Guizhi. 1991. Barite and witherite deposits in Lower Cambrian shales of South China: Stratigraphic distribution and geochemical characterization[J]. *Economic Geology*, 86: 354~363.
- Xu Lingang, Bernd L, Mao Jingwen, *et al.* 2016. Strontium, sulfur, carbon, and oxygen isotope geochemistry of the Early Cambrian Strata-bound barite and Witherite deposits of the Qinling-Daba region, Northern margin of the Yangtze Craton, China[J]. *Economic Geology*, 111: 695~718.
- Yan Detian, Wang Jianguo and Wang Zhuozhuo. 2009. Biogenic barium characteristics of Upper Ordovician Lower Silurian in Yangtze region and its paleogeographic significance[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition)*, 24(4): 16~19(in Chinese).
- Yu Jianhua, Fang Yiting and Zhang Daliang. 1986. The Ordovician-Silurian boundary section at Sanlangpu of Xixiang, Shaanxi province[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences Edition)*, 22(3): 475~488(in Chinese with English abstract).
- Zhang Haiquan, Xu Xiaosong, Liu Wei, *et al.* 2013. Late Ordovician-early Silurian sedimentary facies and palaeogeographic evolution and its bearings on the black shales in the middle-upper Yangtze area[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 33(2): 17~24(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shangfeng, Xu Guangcai, Zhu Rui, *et al.* 2012. Research status and development trend of upwelling sedimentation[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 34(1): 7~11(in Chinese).

Zhou Xiqiang, Chen Daizhao, Dong Shaofeng, *et al.* 2015. Diagenetic barite deposits in the Yurtus Formation in Tarim Basin, NW China: Implications for barium and sulfur cycling in the earliest Cambrian [J]. *Precambrian Research*, 263: 79~87.

附中文参考文献

- 褚有龙. 1989. 中国重晶石矿床的成因类型[J]. *矿床地质*, 8(4): 91~96.
- 高怀忠. 1998. 中国早寒武世重晶石及毒重石矿床的生物化学沉积成矿模式[J]. *矿物岩石*, 18(2): 70~77.
- 郭英海, 李壮福, 李大华, 等. 2004. 四川地区早志留世岩相古地理[J]. *古地理学报*, 6(1): 20~29.
- 韩善楚, 胡凯, 曹剑. 2014. 贵州天柱早寒武世黑色岩系重晶石矿床有机地球化学研究[J]. *地球化学*, 43(4): 386~398.
- 胡作维, 李云, 李北康, 等. 2015. 显生宙以来海水锶同位素组成研究的回顾与进展[J]. *地球科学进展*, 30(1): 37~49.
- 黄思静, 麻建明, 冷德勋. 1999. 广西钦州石炭-二叠纪深海硅质岩的锶同位素组成及其地质意义[J]. *沉积学报*, 17(4): 542~546.
- 黄思静, 石和, 刘洁, 等. 2001. 锶同位素地层学研究进展[J]. *地球科学进展*, 16(2): 194~200.
- 黄思静, 吴素娟, 孙志雷, 等. 2005. 中新生代海水锶同位素演化和古海洋事件[J]. *地学前缘*, 12(2): 133~141.
- 刘家军, 吕志成, 吴胜华, 等. 2014. 南秦岭大巴山大型钡成矿带中锶同位素组成及其成因意义[J]. *地学前缘*, 21(5): 23~30.
- 刘家军, 吴胜华, 柳振江, 等. 2008. 扬子地块北缘大型钡成矿带中硫同位素组成及其意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 27(3): 269~275.
- 刘家军, 吴胜华, 柳振江, 等. 2010. 南秦岭大型钡成矿带中毒重石矿床成因新认识——来自单个流体包裹体证据[J]. *地学前缘*, 17(2): 222~238.
- 刘树根, 马文辛, Luba J, 等. 2011. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. *岩石学报*, 27(8): 2 239~2 252.
- 刘树根, 王世玉, 孙玮, 等. 2013. 四川盆地及其周缘上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组黑色页岩特征[J]. *成都理工大学学报*, 16(6): 621~635.
- 柳永清, 旷红伟, 彭楠. 2009. 峡东伊迪卡拉纪陡山沱组顶部重晶石特征与地质意义研究[J]. *地球学报*, 30(4): 487~494.
- 倪建宇, 潘建明, 扈传昱, 等. 2006. 南海表层沉积物中生物钡的分布特征及其与初级生产力的关系[J]. *地球化学*, 35(6): 615~622.
- 王大勇, 陆现彩, 徐士进, 等. 2006. 深海沉积重晶石在古海洋研究中的应用[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 26(4): 67~71.
- 王洪浩, 李江海, 孙唯童, 等. 2016. 志留纪全球古板块再造及岩相古地理[J]. *古地理学报*, 18(2): 185~196.
- 严德天, 汪建国, 王卓卓. 2009. 扬子地区上奥陶-下志留统生物钡特征及其古地理意义[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 24(4): 16~19.
- 俞剑华, 方一亭, 张大良. 1986. 陕西西乡三郎铺奥陶系与志留系界线剖面[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 22(3): 475~488.
- 张海全, 许效松, 刘伟, 等. 2013. 中上扬子地区晚奥陶世-早志留世岩相古地理演化与黑色页岩的关系[J]. *沉积与特提斯地质*, 33(2): 17~24.
- 张尚锋, 许光彩, 朱锐, 等. 2012. 上升流沉积的研究现状和发展趋势[J]. *石油天然气学报*, 34(1): 7~11.