

引用格式：杨向荣，严德天，余小慧，冉倍，齐爽怡，杨梦洁. 四川盆地万和剖面下志留统龙马溪组黄铁矿成因及其对气候的影响[J/OL]. 沉积学报, 2025, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.023. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.023.[YANG XiangRong, YAN DeTian, SHE XiaoHui, RAN Bei, QI ShuangYi, YANG MengJie. Formation Mechanism of Pyrite in the Longmaxi Formation, Wanhe Section of the Sichuan Basin, and its Influence on Climate[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, 2025, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.023. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.023.]

四川盆地万和剖面下志留统龙马溪组黄铁矿成因及其对气候的影响

杨向荣^{1,2}，严德天³，余晓慧³，冉倍¹，齐爽怡¹，杨梦洁¹

1.长江大学，地球科学学院，武汉 430199

2.长江大学储层微观结构演化及数字表征实验室，武汉 430100

3.中国地质大学（武汉），构造与油气资源教育部重点实验室，武汉 430070

摘要 【目的】早志留世一晚奥陶世出现显著的气候转变，其机制缺乏深入研究。【方法】选取四川盆地西南部万和剖面下志留统龙马溪组为研究对象，利用沉积学、矿物学和地球化学方法，分析沉积—成岩作用过程，探究黄铁矿的形成机理，进而探讨黄铁矿对全球气候转变的潜在影响。【结果】龙马溪组黑色页岩具有较高的有机碳/总磷（C_{org}/P）摩尔比值、铀（U）—钒（V）富集指数，指示了相对硫化缺氧的沉积水体条件。缺氧的底层水体促进了早成岩作用阶段的生物硫酸盐还原作用与早期草莓状黄铁矿的形成。【结论】早成岩阶段硫酸盐驱动下的甲烷厌氧氧化作用促进了龙马溪组自形黄铁矿（ $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}} > 10\text{‰}$ ，高 Co 含量，低 V 含量）的形成。早成岩甲烷厌氧氧化过程可能会向大气—海洋释放一定量的温室气体，进而对该时期海水的水化学条件或全球气候产生潜在影响。

关键词 早志留世；黄铁矿；黑色页岩；温室气候；华南地区；扬子板块

第一作者简介 杨向荣，男，1992 年出生，博士，讲师，沉积学与地球化学，E-mail: m15727044911@163.com

通信作者 严德天，男，教授，博士生导师，E-mail: yandetian@cug.edu.cn

中图分类号：P571 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-0550（2025）00-0000-00

0 引言

奥陶纪—志留纪转折期是地质历史一个重要的时期，其中，晚奥陶世对应着显生宙以来的第一次生物灭绝事件（Harper, 2024），而早志留世则对应着赫南特冰期的结束和气候的变暖（Finnegan *et al.*, 2011; Melchin *et al.*, 2013）。近年来，这一重要时期的气候转变过程及其影响下的海洋环境—生物演化特征一直是学者关注的前沿问题（陆扬博等，2017；熊小辉等，2018；Harper, 2024）。

华南上扬子地区下志留统龙马溪组黑色页岩是我国南方下古生界一套重要的海相地层组合，是华南地区含气页岩的重要目的层（邹才能等，2015；邱振和邹才能，2020）。富碳、富硅是这套烃源岩的重要特征，并且这一特征被认为受沉积—成岩作用的双重控制（聂海宽等，2017；王玉满等，2018）。黑色页岩的沉积—成岩作用显著影响着沉积物的沉积结构、有机质含量和矿物组成，其中，前人针对龙马溪组黑色页岩的富碳机理开展了大量工作，提出海平面上升导致的底层海水水体缺氧，以及强烈的化学风化作用、火山活动和上升洋流引

发的表层海洋生物生产力提高是导致龙马溪组页岩中有机质富集的重要驱动力（王玉满等，2018；Yang *et al.*, 2021, 2022, 2023, 2024）。该时期强烈的火山活动不仅促进了表层海洋硅质生物的繁盛，还促进了页岩中石英和黄铁矿等矿物的沉淀和富集（卢龙飞等，2018；Zou *et al.*, 2018；邱振和邱才能，2020；Yang *et al.*, 2021）。此外，黑色页岩经历了显著的成岩作用改造，其中早期的压实作用、溶蚀作用、胶结作用等显著影响了页岩中原生粒间孔的大小，促进了碳酸盐矿物的形成和转化，而晚期有机酸的运移和黏土矿物的转化则促进了不稳定矿物的溶蚀和成岩石英的形成（赵建华等，2016；Liang *et al.*, 2024a, b）。

黑色页岩中黄铁矿是尤其重要的一类矿物，其形成不仅与沉积时期古海洋水体/沉积物孔隙水的氧化还原条件有关，反映古气候条件控制下的古海洋环境变化（Liang *et al.*, 2024a, b）。同时，黄铁矿还是页岩中潜在的脆性矿物，这类矿物的成岩演化对页岩生烃、储集和成藏过程具有重要影响，是石油地质领域研究的重要对象之一（Liang *et al.*, 2024a）。近些年来，越来越多的学者开始关注黑色页岩中黄铁矿的成因机理，总体认为草莓状黄铁矿的形成受到缺氧海洋水体/孔隙水的控制，而在水岩界面下孔隙水中黄铁矿的形成与早成岩阶段的微生物硫酸盐还原、硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化、晚成岩阶段的硫酸盐热还原等作用有关（Cai *et al.*, 2021, 2023；Chen *et al.*, 2023, 2024, 2025；Liang *et al.*, 2024a）。

四川盆地下志留统龙马溪组黑色页岩为一套海相地层，其较好地保存了早志留时期的气候和海洋环境信息，是研究该时期气候条件转变、生物演化过程的良好层位。因此，本次研究选取华南上扬子地区万和剖面龙马溪组黑色页岩及碳酸盐岩透镜体为研究对象，拟通过沉积学、矿物学、元素/同位素地球化学相结合的方法综合分析研究区黑色页岩的沉积环境。以此为基础，揭示龙马溪组页岩中黄铁矿的发育模式与成因机理，并为奥陶纪—志留纪转折期这一重要地质时期的气候转变机理提供新的视角。

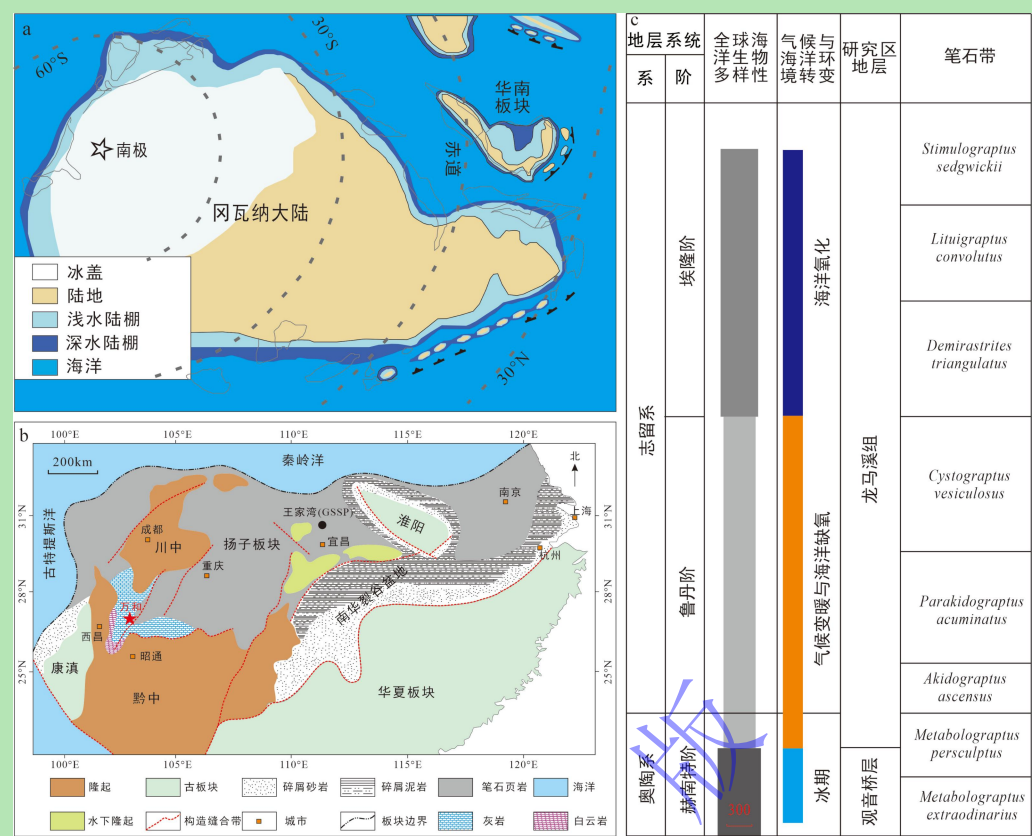


图 1 研究区地质背景、位置及上奥陶统-下志留统地层发育情况

(a) 晚奥陶世—早志留世冈瓦纳大陆及周缘古地理图 (据 Torsvik and Cocks, 2013; Zou *et al.*, 2018 修改); (b) 晚奥陶世—早志留世华南板块古地理图及剖面位置 (据 Lu *et al.*, 2023 修改), 红色五角星代表研究剖面 (万和剖面); (c) 晚奥陶世—早志留世全球海洋生物多样性 (Harper, 2024)、气候与海洋环境转变 (据 Melchin *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2022 修改)、研究区地层和笔石带对应关系 (据 Chen *et al.*, 2017a 修改)

Fig.1 Geological background, location of the study area and stratigraphic development of the Upper Ordovician and Lower Silurian

(a) Paleogeographic map of the Upper Ordovician-early Silurian showing Gondwana and surrounding areas (modified from Torsvik and Cocks, 2013; Zou *et al.*, 2018); (b) simplified geological map of the Upper Ordovician-early Silurian showing location of South China and the studied sections (modified from Lu *et al.*, 2023); red star indicates Wanhe study area; (c) time scale and graptolite biozones (Chen *et al.*, 2017a); climate and oceanic environment changes (Melchin *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2022); record of global marine genus diversity (Harper, 2024) in the Upper Ordovician-early Silurian

1 区域地质概况

古生代华南板块位于冈瓦纳大陆西北缘 (图 1a), 由扬子地台和华夏陆块拼接而成 (图 1b)。晚奥陶世凯迪期, 华南板块从南半球漂移至赤道, 分布方向不再与冈瓦纳大陆平行, 最终位置接近同时期冈瓦纳大陆西北缘的澳大利亚板块 (Torsvik and Cocks, 2013)。早志留世, 华南板块继续向北半球漂移, 板块南端仍接近赤道, 此时全球大多中低纬度的板块发育相似或相同的浅海底栖型动物, 并伴随着间冰期大规模的海侵事件在全球范围内沉积了一套暗色富有机质碎屑岩。晚奥陶世—早志留世, 扬子板块构造格局和古沉积环境发生了较大的变化, 扬子地块受到碰撞拼合作用的影响造成板内变形 (苏文博等, 2006)。奥陶纪晚期, 各边缘隆起规模进一步扩张, 大多出露于海平面之上, 使上扬子海转换为较浅的局限性海域

（Wang *et al.*, 1993）。志留纪早期，华夏板块和扬子板块的汇聚作用形成前陆盆地，此时扬子克拉通在构造转换阶段，边缘仍处于挤压构造环境，板内各隆起范围不断扩大。

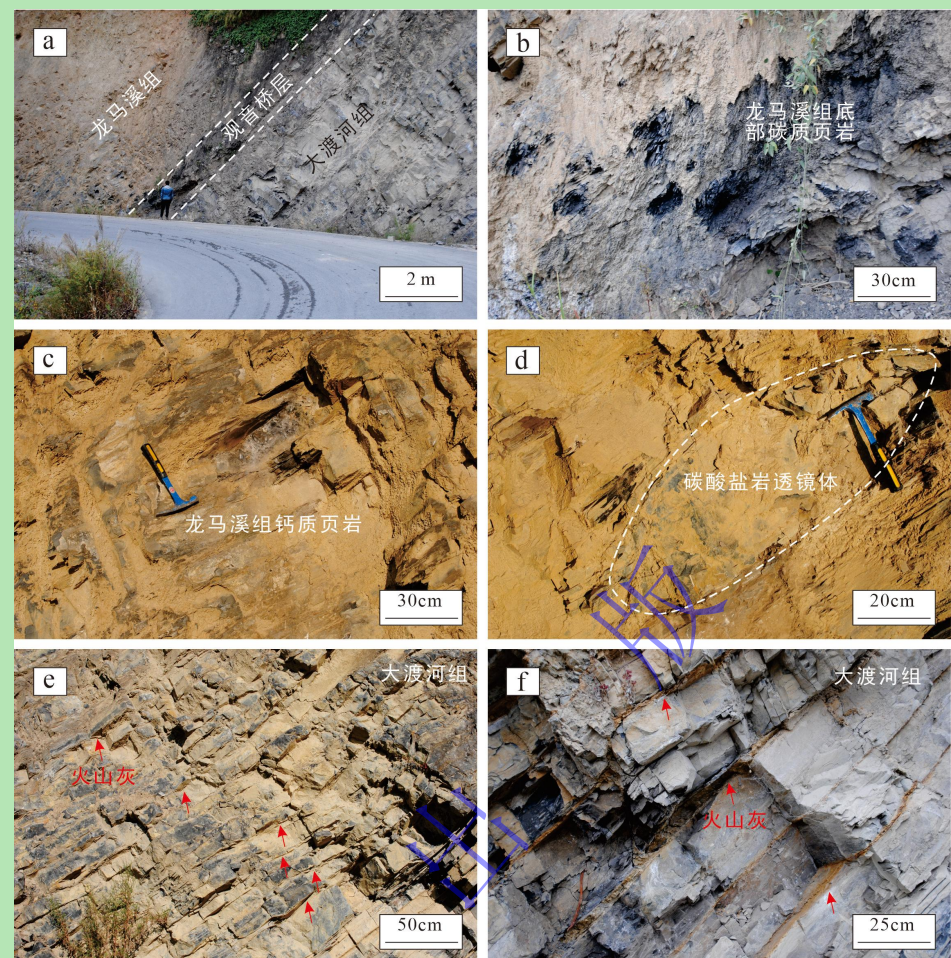


图 2 万和剖面大渡河组-龙马溪组地层照片

（a）万和剖面大渡河组、观音桥层和龙马溪组界限划分；（b）龙马溪组底部发育黑色碳质页岩；（c）龙马溪组黑色钙质页岩；（d）龙马溪组下部发育顺层碳酸盐岩透镜体；（e）大渡河组可见大量火山灰（斑脱岩）沉积；（f）大渡河组火山灰（斑脱岩）特征

Fig.2 The graphs of Daduhe Formation and Longmaxi formations in the Wanhe section

(a) boundary between Guanyinqiao Member (in Daduhe Formation) and Longmaxi Fomation in Wanhe section; (b) carbonaceous shale at the base of Longmaxi Formation; (c) calcareous shale in the lower Longmaxi Formation; (d) carbonate lenticle in the lower Longmaxi Formation; (e) large amounts of volcanic ash (bentonite) in the Daduhe Formation; (f) characteristics of volcanic ash (bentonite) in the Daduhe Formation

奥陶纪志留纪转折期，华南扬子地区分布着以五峰组和龙马溪组为代表的黑色笔石页岩，其沉积时期对应大洋缺氧和气候变暖（图 1b，c）。此外，在该区域还可见一层厚度不一的壳相泥质灰岩，称为观音桥层，与全球冰期的发育相对应（图 1c）。龙马溪组下部的黑色页岩地层一般也都不超过 80 m。扬子海为一个地处被动大陆边缘的陆表海，存在明显的同期异相现象（图 1b），例如在川东南地区上奥陶统五峰组为一套黑色页岩沉积；在滇东北永善地区五峰组转变为大渡河组的泥灰岩与灰岩互层沉积，并且其向上泥岩厚度逐渐增厚；而在四川西南部上奥陶统的五峰组和观音桥层则被一套称为铁足菲克组的灰白色白云质灰岩和白云岩所代替（唐鹏等，2017）。这一岩性上的差异性可能反映了扬子海水深的变化，即由川西南向东南逐渐加深。

本次研究选取的剖面（万和剖面，GPS：27°45'18.85" N，103°28'35.50" E）位于四川盆地西南部（图 1b），该剖面地层连续，自下而上分别发育宝塔组、临湘组、大渡河组、观音桥层和龙马溪组。其中，临湘组为青灰色薄层小瘤状泥质灰岩，大渡河组以薄层—中层泥岩与灰岩互层。龙马溪组黑色页岩沉积于观音桥层介壳灰岩之上（图 2a），底部以碳质页岩为主（图 2b），向上逐渐转变为富碳酸盐矿物的钙质页岩（图 2c），并可见大量碳酸盐岩透镜体（图 2d），另外，大渡河组可见大量火山灰（图 2e，f）。

2 方法

2.1 总有机碳（TOC）含量和无机碳—氧同位素（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ）

总有机碳（TOC）含量使用 Elementar Vario EL 仪器测定，实验在中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室进行。测试前，样品在 1 M 浓度的盐酸（HCl）中充分反应并静置 24 h，以期除去页岩中的碳酸盐矿物，TOC 测试的分析精度高于 0.1%。研究样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 测量使用 Finnigan MAT 253 同位素比值质谱仪，实验在中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室进行。样品在 72 °C 的条件下与纯磷酸进行反应，产生的二氧化碳被质谱仪收集分析。无机碳—氧同位素采用国内标样 GBW-04416（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}=+1.6\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}=-11.7\text{‰}$ ）和 GBW-04417（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}=-6.0\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}=-24.1\text{‰}$ ），每十个样品穿插测试一组标样，分析精度优于 0.05‰。

2.2 主量与微量元素含量

全岩主量元素分析实验在武汉上谱分析科技有限责任公司进行，样品预处理采用熔融法，助熔剂为四硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂的混合物（45:10:5），硝酸铵和溴化锂分别用作氧化剂和释放剂，熔融温度为 1 050 °C，熔融时间为 15 min。主量元素通过 X 射线荧光光谱法（XRF）测定。标准曲线使用以下国家标准物质制备：GBW07101-14、GBW07401-08 和 GBW07302-12。相对标准偏差（RSD）小于 2%，分析精度大于 5%。

全岩微量元素分析实验在武汉上谱分析科技有限责任公司进行，分析仪器为 Agilent 7700e ICP-MS，测试方法见国标 GB /T14506. 30—2010，分析精度高于 5%。微量元素的富集系数按 $\text{XEF} = [(\text{X}/\text{Al})_{\text{sample}}/(\text{X}/\text{Al})_{\text{PAAS}}]$ 来计算，其中 PAAS 代表后太古界澳大利亚沉积岩，X 和 Al 分别代表微量元素（钼、铀、钒）和铝的含量。

2.3 X 射线粉晶衍射（XRD）

实验在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室进行，矿物组成分析测试依照《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法(SY/T5163-2018)》进行，采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线（40 kV，40 mA）， 2θ 测量范围为 5-60°，以 0.017° 的步长（2 θ ）进行测量。使用 Jade 软件对原始衍射数据进行解释，对页岩中矿物含量进行半定量分析。

2.4 电子探针

实验在武汉上谱分析科技有限责任公司进行，仪器型号为日本电子（JEOL）JXA8230。测试条件为：电流 5×10^{-8} A、电压 20 kV、束斑 1 μm ，数据校正采用日本电子（JEOL）的 ZAF 校正方法进行修正。测试的元素包括 Co、Fe、S、Cu，测试精度高于 1%。

2.5 原位黄铁矿硫同位素

实验在武汉上谱分析科技有限责任公司进行，对龙马溪组两个碳酸盐透镜体样品中的 5 个黄铁矿进行了原位硫同位素分析，仪器采用多接收质谱 MC-ICP-MS（Neptune Plus），关键参数包括：束斑约 44 μm ，能量强度为 5 mJ/cm²，频率为 2 Hz，标样推荐值 SP-Po-01 为 $1.4\pm0.4\text{‰}$ ，SP-CP-01 为 $5.5\pm0.3\text{‰}$ 。

3 结果

3.1 TOC、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$

龙马溪组黑色页岩的 TOC 含量介于 0.3%~3.4%（表 1）。其中观音桥层的 TOC 值较低（约为 0.3%），而龙马溪组黑色页岩的 TOC 值较高（1.3%~1.9%）。龙马溪组黑色页岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值分布范围为-2.9‰~0.7‰， $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值分布范围为-6.9‰~-10.2‰（表 1）。碳酸盐岩透镜体的 TOC 含量（0.4%~0.8%）较低， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值分布范围为-3.8‰~-8.5‰， $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值分布范围为-10.6‰~-10.9‰（表 1）。

表 1 万和剖面龙马溪组页岩与碳酸盐岩透镜体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 、TOC 值
Table 1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and TOC values in the shales and carbonate lenticle, Longmaxi Formation

样品编号	高度/m	地层	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}/\text{‰}$	TOC/%
WH-1	31.15	观音桥层	-2.9	-9.5	0.3
WH-2	31.30	龙马溪组	0	-9.3	3.4
WH-3	31.40	龙马溪组	0.6	-8.6	/
WH-4	32.15	龙马溪组	0.7	-9.6	1.9
WH-5	33.55	龙马溪组	-0.5	-10.2	1.5
WH-6	35.40	龙马溪组	0	-7.3	1.9
WH-7	37.20	龙马溪组	-0.5	-6.9	/
WH-8	38.20	龙马溪组	0.1	-6.9	1.3
WH-9	39.70	龙马溪组	-0.3	-8.4	/
WH-10	40.70	龙马溪组	0.3	-7.8	1.5
WH-11	42.70	龙马溪组	0	-6.9	1.5
WH-12	44.80	龙马溪组	0.7	-7.6	1.6
T1-1	34.20	1 号透镜体	-8.4	-10.6	0.6
T1-2	34.20	1 号透镜体	-8.3	-10.8	0.6
T1-3	34.20	1 号透镜体	-8.5	-10.8	0.4
T2-1	37.00	2 号透镜体	-3.8	-10.7	0.8
T2-2	37.00	2 号透镜体	-3.8	-10.9	0.8

3.2 全岩主量与微量元素含量

龙马溪组黑色页岩主量元素含量见表 2，其中 SiO₂（9.1%~36.8%）和 CaO（19.8%~46.9%）

含量最高，MgO（1.0%~9.3%）和 Al₂O₃（1.7%~7.3%）含量中等，TiO₂（0.1%~0.3%）、Fe₂O₃（0.8%~2.5%）、MnO（0.02%~0.03%）、Na₂O（0.1%~0.3%）、K₂O（0.4%~1.9%）、P₂O₅（0.05%~0.14%）含量较低。龙马溪组黑色页岩微量元素中氧化还原敏感元素 V（16.8~330.0 μg/g）、Co（3.1~7.1 μg/g）、U（1.7~24.0 μg/g）含量较高，计算得到的 V_{EF} 和 U_{EF} 值较高，范围分别为 1.3~11.7 和 4.5~41.3。

表 2 万和剖面地层主量元素、TOC/P、主要微量元素含量及富集指数值
Table 2 Major elements, trace elements, TOC/P ratios and enrichment factors of trace elements in Wanhe section

样品	SiO ₂ /%	TiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MnO /%	MgO /%	CaO /%	Na ₂ O /%	K ₂ O /%	P ₂ O ₅ /%	TOC/P /(%/%)	V /(μg/g)	Co /(μg/g)	U /(μg/g)	V _{EF} /(μg/g)	U _{EF} /(μg/g)
WH-1	9.1	0.1	1.7	0.8	0.02	1.0	46.9	0.2	0.4	0.1	14	16.8	3.1	1.7	1.3	6.3
WH-2	32.7	0.2	3.5	1.4	0.02	3.2	27.6	0.3	0.8	0.1	203	330.0	5.4	24.0	11.7	41.3
WH-5	33.5	0.2	5.2	1.9	0.02	2.6	27.1	0.2	1.4	0.1	115	90.1	6.3	7.9	2.2	9.3
WH-6	25.9	0.2	3.9	1.8	0.02	9.3	24.9	0.1	1.0	0.0	250	62.2	5.4	4.9	2.0	7.8
WH-8	32.3	0.2	4.8	2.0	0.02	7.6	22.5	0.2	1.2	0.1	150	64.8	4.6	5.5	1.7	7.0
WH-12	36.8	0.3	7.3	2.5	0.03	5.8	19.8	0.2	1.9	0.1	126	75.7	7.1	5.4	1.3	4.5

3.3 矿物特征

万和剖面龙马溪组黑色页岩中的矿物类型主要包括石英（16%~34%）、长石（0%~2%）、方解石（17%~58%）、白云石（6%~43%）、黄铁矿（1%~3%）和黏土矿物（16%~24%）。根据晶体大小、形态特征和元素组成，龙马溪组黑色页岩中黄铁矿主要包含三种类型，莓球状黄铁矿（图 3a）、充填莓球状黄铁矿（图 3b）和自形黄铁矿（图 3c），而碳酸盐岩透镜体中主要见自形黄铁矿（图 3d）。其中，碳酸盐岩透镜体中自形黄铁矿通常具有较大的颗粒，粒径介于 30~200 μm，并且具有较高的钴含量（0.06%~0.1%）和较低的铜（0~0.03%）和钒（0~0.01%）含量。

表 3 万和剖面黑色页岩矿物组成
Table 3 Mineral compositions of black shales in the Wanhe section

样品编号	石英/%	钾长石/%	斜长石/%	方解石/%	白云石/%	菱铁矿/%	黄铁矿/%	黏土矿物/%
WH-5	34	0	2	30	13	0	2	19
WH-6	19	0	0	58	6	0	1	16
WH-8	16	0	2	17	43	0	1	21
WH-12	28	0	0	37	8	0	3	24

3.4 原位黄铁矿硫同位素

第一个碳酸盐岩透镜体中的 3 个自形黄铁矿硫同位素值分别为 11.4‰，9.1‰和 18.3‰，

第二个碳酸盐岩透镜体中的 2 个自形黄铁矿硫同位素值分别为 18.0‰和 18.7‰。

4 讨论

4.1 火山活动

火山活动对气候条件和海洋生态系统均具有重要影响，其原因在于火山活动不仅喷发 CO₂、CH₄ 温室气体，同时也可以喷发大量生物生存所必需的微量营养元素。奥陶纪—志留纪转折期火山活动在扬子地区被广泛认可，在四川盆地及周缘五峰组—龙马溪组中发育大量火山灰层，这些火山灰厚度不一，一般为 1~6 cm，并在区域上可以进行对比。地球化学证据也指示该时期扬子地区存在火山活动，其证据源自火山活动会释放异常的汞、硫、碳信号，即火山活动可以导致沉积物中具有异常高的汞含量、较低的碳同位素和较低的硫同位素（苏文博等，2006；Yang *et al.*, 2012, 2022；邱振和邱才能，2020）。

研究区万和剖面在下部大渡河组中可以观察到多层火山灰（图 2e, f），并在其发育段可见碳同位素负漂移，指示火山活动在该时期较强（Yang *et al.*, 2020）。前人发现龙马溪组下部地层较低的碳同位素值和较高的初级生产力水平（Yang *et al.*, 2021）是源自火山活动，这一较低的碳同位素值可以用来解释碳酸盐岩透镜体中的低碳同位素值。然而，本研究认为火山活动对研究区地层沉积的影响有限，其原因体现在三个方面：（1）万和剖面龙马溪组中火山灰沉积较难观察到（图 2c, d）；（2）碳酸盐岩透镜体具有较低的总有机质含量（表 1），这与强火山活动和高生产力水平的耦合关系不一致；（3）火山活动的影响不应仅仅对透镜体的碳同位素有影响，而对同沉积的泥岩的碳同位素没有影响（表 1）。

4.2 古海洋底层水体氧化还原条件

古海洋水体氧化还原条件不仅影响沉积物中有机质的保存与富集，同时也显著影响浅部沉积物中孔隙水体的水化学条件，进而影响沉积物的早成岩作用过程。根据水体中溶解氧水平，海洋水体的氧化还原状态被划分为富氧（>2 mL/L）、贫氧（0.2~2 mL/L）、亚贫氧（0~0.2 mL/L）和缺氧（0），而缺氧又可分为铁化缺氧和硫化缺氧（Yang *et al.*, 2020；Algeo and Li, 2020）。近年来，有机碳/总磷（C_{org}/P）摩尔比值、铀（U）、钒（V）富集指数（U_{EF}、V_{EF}）被广泛用于揭示海相沉积物底层水体的氧化还原状态（Algeo and Li, 2020；Li *et al.*, 2025）。通常，氧化水体条件具有较低的 C_{org}/P 比值（<50）和较低的 U_{EF}（~1.2）、V_{EF} 值（~1.1），而在硫化缺氧条件下则具有最高的 C_{org}/P 比值（>80）和较高的 U_{EF}（~2.4）、V_{EF} 值（~1.6）（Algeo and Li, 2020；Li *et al.*, 2025）。

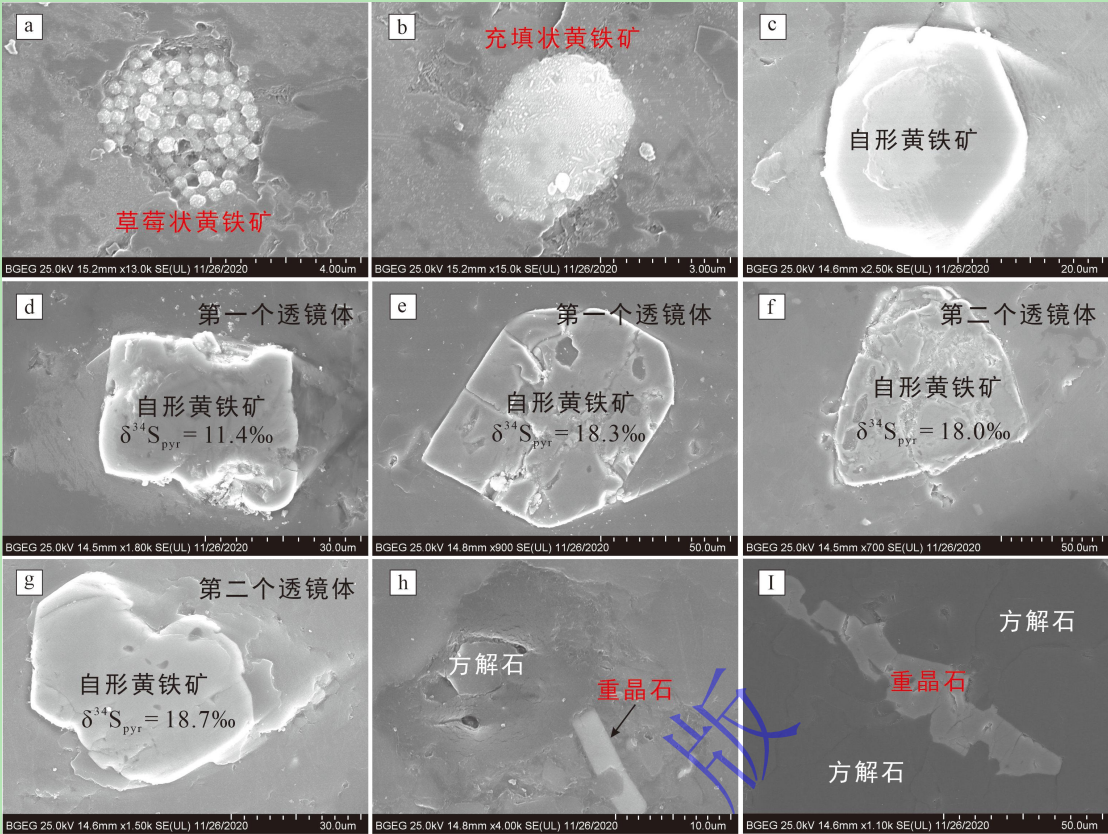


图3 龙马溪组页岩扫描电镜照片

(a) 龙马溪组钙质页岩中发育草莓状黄铁矿；(b) 龙马溪组钙质页岩中发育充填状黄铁矿；(c) 龙马溪组钙质页岩中发育自形黄铁矿；(d~g) 龙马溪组下部碳酸盐岩透镜体中发育自形黄铁矿；(h, i) 龙马溪组下部碳酸盐岩透镜体中发育方解石和重晶石

Fig.3 The SEM images for the Longmaxi shales

(a) framboidal pyrite in black shales, Longmaxi Formation; (b) infilled framboidal pyrite in black shales, Longmaxi Formation; (c) euhedral pyrite in black shales, Longmaxi Formation; (d–g) euhedral pyrite in carbonate lenticle; (h, i) calcite and barite in carbonate lenticle

万和剖面观音桥层灰岩具有较低的 C_{org}/P 比值 (<80) 和 V_{EF} 值 (<1.6)，指示观音桥层形成于相对氧化—缺氧的波动底层水体条件（图 4）。相反，龙马溪组下部页岩则具有较观音桥层更高的 C_{org}/P 比值 (>80) 和 V_{EF} 值 (>1.6)（图 4），指示其形成于相对硫化缺氧的底层水体条件。 U_{EF} 值从观音桥层到龙马溪组整体展现出较高的值 (>2.4)，指示硫化缺氧的水体条件，其与 C_{org}/P 和 V_{EF} 的结果不一致，这可能与当时相对浅水的该地区具有滞留的水体条件有关。这一由观音桥层向龙马溪组逐渐硫化缺氧的变化趋势与前人基于氧化还原敏感元素、硫同位素、铁组分方法重建的古海洋氧化还原条件结果相一致（Yan *et al.*, 2012; Zou *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2022）。

通常，龙马溪组沉积期硫化缺氧的底层水体形成被认为与海平面的变化以及火山活动有较高的相关性（Zou *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2021, 2022, 2023, 2024）。首先，火山活动对海洋、湖泊的施肥作用，极大增加了水体的生产力，同时火山带来的富硫物质可以促进硫酸盐还原作用并有利于有机质的保存。火山作用带来的营养元素（铁、磷、氮、硅等），可以激发初级生产力并促进硫化缺氧水体的形成（Yang *et al.*, 2021, 2022）。其次，龙马溪组沉积对应冰盖的消融与海平面的升高，进而促进了大陆风化作用和海洋分层，这进一步导致

了底层硫化缺氧水体的发育 (Yang *et al.*, 2023, 2024)。然而, 前文已提及火山活动对研究区龙马溪组沉积早期的影响可能极其有限。因此, 本研究认为近岸停滞的水体环境和较强的陆源风化物输入更可能是导致研究区底层水体缺氧的主控因素。

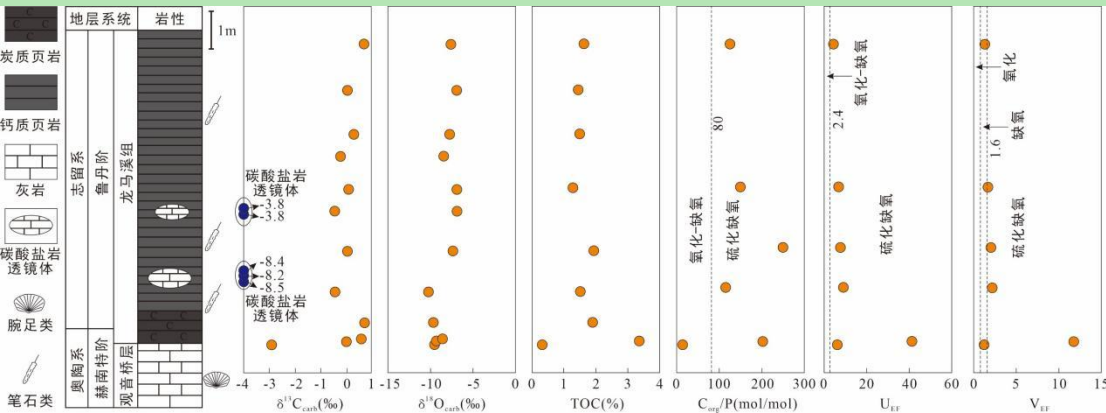


图4 万和剖面龙马溪组黑色页岩和碳酸盐岩透镜体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 、TOC、 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 、 U_{EF} 和 V_{EF} 值变化图
Fig.4 General trends of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, TOC, $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$, U_{EF} and V_{EF} in the Longmaxi Formation, Wanhe section

4.3 龙马溪组碳酸盐岩透镜体中黄铁矿形成机制

沉积黄铁矿的生成大部分与硫酸盐还原菌及甲烷古菌有关, 同时还与冷泉、热液所提供的甲烷等流体相关 (Yan *et al.*, 2012; Matveeva *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2025)。前人研究发现, 华南扬子地区在奥陶纪—志留纪转折期可能具有强烈的火山热液的信号 (Matveeva *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2021, 2022)。因此, 以火山活动、热液活动和冷泉气体等为背景和依据, 深入探究研究区沉积—成岩过程中黄铁矿的形成机制显得尤为重要。

火山活动可为黄铁矿的发育提供充足的硫元素, 因此有学者认为龙马溪组底部页岩较低的黄铁矿硫同位素值 (<0) 就是由于火山活动释放了大量富 ^{32}S 的 SO_2 气体 (Li *et al.*, 2021)。然而, 本研究发现自形黄铁矿均具有较火山活动显著高的硫同位素值 ($\sim 20\text{‰}$), 因此可以排除火山活动的影响。通常, 海底冷泉的形成以沉积地层的发育为基础, 沉积盆地在演化过程中, 沉积物厚度的增加使得下层沉积物承受的压力不断增加并导致成岩作用的发生 (Cai *et al.*, 2021, 2023; Chen *et al.*, 2023, 2024, 2025)。万和剖面龙马溪组碳酸盐透镜体的长轴方向与地层走向一致, 顺层发育, 无穿层现象, 指示其极可能形成于同沉积—早成岩阶段 (图 2c, d)。通常, 同沉积—早成岩阶段硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化过程是同时产生自生碳酸盐矿物和黄铁矿的重要途径, 其中甲烷可以来源于冷泉流体或者成岩流体。其中, 前人发现冷泉活动在海洋中广泛发育, 并认为其是形成碳酸盐透镜体的一个重要过程 (Matveeva *et al.*, 2015)。冷泉流体中的甲烷流体可能来自地层长期存在油气系统的渗漏, 也可能与天然气水合物分解有关。甲烷的渗漏可以进一步诱发硫酸盐驱动下的甲烷厌氧氧化作用, 并形成大量自生碳酸盐矿物、黄铁矿以及少量的重晶石, 这些特殊条件下形成的矿物在后期的埋藏压实过程中与周围岩石一起产生差异压实现象。目前, 古代冷泉碳酸盐岩发育时代主要集中在白垩纪和新生代, 最古老的冷泉碳酸盐岩沉积可以追溯到约 635 Ma 的陡山沱组沉积期。然而, 冷泉驱动的这一碳酸盐透镜体成因过程仍需要未来更进一步的工作 (如稀土元素标准化曲线、

锆同位素等）来厘定。正常的成岩作用过程也可以产生甲烷（甲烷细菌氧化有机质），进而在硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化带促进碳酸盐透镜体的发育，其具体过程涉及早成岩阶段的产甲烷作用、硫酸盐驱动下的甲烷厌氧氧化作用、硫酸盐还原作用和晚成岩阶段的硫酸盐热还原作用等，下文来将具体针对这些部分进行讨论。

4.3.1 硫酸盐还原作用影响下的草莓状黄铁矿形成过程

当海洋底层水体及其下部的孔隙水体为缺氧条件且硫酸盐溶度较高时，有机质在硫酸盐还原菌的作用下氧化有机质（Wu *et al.*, 2022）。这一过程会降低沉积物中的有机质含量并降低孔隙水体中硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）的浓度，同时释放碳酸氢根离子（ HCO_3^- ）和硫化氢（ H_2S ），其化学反应式为（1）：



如果水体中含亚铁离子（ Fe^{2+} ），就会与 H_2S 生成草莓状黄铁矿反应式为（2）：



此外，硫酸盐还原过程中也会产生大量的富含 ^{12}C 的 CO_2 ，可以与水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合形成碳酸盐矿物。

通常，草莓状黄铁矿可以经历成岩胶结并形成充填莓球状黄铁矿（Liang *et al.*, 2024a）。其中，草莓状黄铁矿既可在同沉积阶段也可在成岩作用期间形成（Fenchel and Finlay, 1995）。同沉积作用形成的草莓状黄铁矿与缺氧的硫化水体条件有关，晶体粒径较小（ $<5\ \mu\text{m}$ ），而成岩作用期间形成的黄铁矿粒径较大（ $>5\ \mu\text{m}$ ）（Raiswell and Berner, 1985）。研究区龙马溪组页岩底部具有较高的 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值（ >150 ），指示相对硫化缺氧的水体条件，因此沉积物中部分草莓状黄铁矿可直接形成于硫化水体的水柱当中。此外，早成岩作用阶段，缺氧的孔隙水体中微生物硫酸盐还原作用（MSR）也导致了研究区草莓状黄铁矿的形成，其证据为前人发现龙马溪组页岩中草莓状黄铁具有较低的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值（约-20‰）（Bottrell and Newton, 2006）。奥陶纪—志留纪转折期海洋硫酸盐库的硫同位素值约为 25‰~33‰（Wilkin and Barnes, 1996），草莓状黄铁矿这一较低的黄铁矿硫同位素值被认为只可能与生物作用（硫酸盐还原菌具有较高的硫同位素分馏作用）有关（Bottrell and Newton, 2006）。因此，龙马溪组碳酸盐岩透镜体中草莓状黄铁矿的形成受到硫化水体和早成岩作用中硫酸盐还原菌的还原作用的双重影响。

4.3.2 硫酸盐驱动—甲烷厌氧氧化作用控制下的自形黄铁矿形成过程

通常，沉积物由上至下分别发生甲烷有氧氧化、硫酸盐还原作用、甲烷厌氧氧化作用和产甲烷作用（Wilkin and Barnes, 1996; Boetius *et al.*, 2000; Moore *et al.*, 2004; Roberts *et al.*, 2004; Zuo *et al.*, 2021）。其中上部的甲烷在有氧层会被氧化形成氧气（ O_2 ）和二氧化碳（ CO_2 ），化学反应式为（3）：



在下部缺氧层依次发生硫酸盐还原作用、甲烷厌氧氧化作用和产甲烷作用（Wilkin and

Barnes, 1996; Boetius *et al.*, 2000; Moore *et al.*, 2004; Roberts *et al.*, 2004; Zuo *et al.*, 2021)。其中, 底部产甲烷菌可矿化有机质, 并形成甲烷 (CH_4) 和二氧化碳 (CO_2), 化学反应式为 (4):



此外, 下部的甲烷也可来源于冷泉或者深部有机质的热还原作用。总之, 这些富 ^{12}C 的甲烷可在硫酸盐—甲烷过渡带 (SMTZ) 与硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 发生硫酸盐驱动—甲烷厌氧氧化作用 (SD-AOM) (Boetius *et al.*, 2000; Roberts *et al.*, 2004; Moore *et al.*, 2004), 其化学反应式为 (5):



这一过程中, 大量富 ^{12}C 的 CO_2 可与孔隙水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合形成碳酸盐矿物, 而形成的 H_2S 则可与孔隙水中的亚铁离子 (Fe^{2+}) 结合形成黄铁矿。

硫酸盐还原作用是控制自然界中硫循环的重要过程之一 (Canfield and Raiswell, 1999)。它既可以在早成岩作用过程中的低温条件下由硫酸盐还原菌驱动 (低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$), 也可以在中晚成岩作用阶段由高温条件 (高于 $130\text{ }^\circ\text{C}$) 或者热液流体侵入驱动 (硫酸盐热还原作用: TSR) (Orr, 1974; Krouse *et al.*, 1988; Cai *et al.*, 2022)。这些过程都可以促进黄铁矿的形成和富集。

龙马溪组碳酸盐岩透镜体中发育较多大粒径的自形黄铁矿 (可达 $50\text{ }\mu\text{m}$), 它们较草莓状黄铁矿具有更高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值 ($11.4\text{‰} \sim 18.7\text{‰}$, 图 3d~g), 这一同位素值与该时期的海水硫同位素值相近, 指示黄铁矿形成过程中硫同位素的分馏程度较低。此外, $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值的波动性可能与微生物参与下的硫酸根离子硫同位素分馏程度存在波动性有关, 或者与开放体系和封闭体系的差异性有关 (Li *et al.*, 2024)。多种可能性可以解释这些较高的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值, 例如硫酸盐热还原作用 (Liang *et al.*, 2024a) 和较高的沉积速率 (Liu *et al.*, 2021)。第一, 随着埋藏深度的增加, 埋藏温度会显著升高, 这会导致矿物成分发生显著变化, 并使 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值升高 (Cai *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2024a)。本研究中的黄铁矿具有较高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值和较高的 Co 含量可能就是经历 TSR 的信号, 华南上扬子地区龙马溪组的最大埋藏深度在 $2\text{ }500\text{ m}$ 至 $4\text{ }000\text{ m}$ 之间, 有机质成熟度 (R_o) 介于 $2\% \sim 4\%$, 表明这些岩石经历了温度较高的深埋藏中—晚成岩阶段 (Guo *et al.*, 2020)。同时, 前人也提出龙马溪组下部页岩中的自形黄铁矿在相对封闭的条件下由于硫酸盐热还原作用 (TSR) 大量消耗孔隙水中硫酸盐, 形成具有高硫同位素值 ($>10\text{‰}$) 的黄铁矿 (Li *et al.*, 2024a)。然而, TSR 驱动下形成的黄铁矿仍存在问题, 其原因如下: (1) 龙马溪组方解石脉流体包裹体的均一温度在 $128\text{ }^\circ\text{C} \sim 138\text{ }^\circ\text{C}$ (Nie *et al.*, 2020), 而团簇同位素证据表明龙马溪组下覆观音桥层白云岩形成温度低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Hu *et al.*, 2022)。这些温度刚好达到或稍低于硫酸盐热还原作用 (TSR) 的最低温度 ($>120\text{ }^\circ\text{C}$) (Cai *et al.*, 2022); (2) 通常, 晚期成岩作用期间的强烈压实和孔隙度损失会导致硫酸盐热还原作用产生的黄铁矿具有无定形和半自形结构, 且其黄铁矿直径较小 (Hu *et*

al., 2021), 这与本研究中较大的自形黄铁矿粒径不一致 ($> 200 \mu\text{m}$)。这一差异性可能源于研究区位于盆地边缘相, 埋深较深水硅质页岩/碳质页岩更浅, 导致埋藏温度较低, TSR 作用的影响较弱, 但仍旧无法排除 TSR 对灰岩透镜体中黄铁矿形成的影响, 后续仍需通过黄铁矿的 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值对 TSR 过程进行分析 (Cai *et al.*, 2022)。第二, 较高的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值需要地层的沉积速率较高, 平均约为 50 cm/ka (Hu *et al.*, 2021), 甚至超过 100 cm/ka (Liu *et al.*, 2021), 然而, 旋回地层学分析结果显示本次研究剖面的龙马溪组页岩沉积速率约为 39.2 cm/ka (Zhong *et al.*, 2020)。这一结果表明沉积速率不是导致较高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值主要因素。

龙马溪组灰岩透镜体具有中草莓状黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值约为 -20‰ (Zuo *et al.*, 2021), 由于硫酸盐还原菌的硫同位素分馏值约为 $16\text{‰}\sim 46\text{‰}$ (Canfield and Raiswell, 1999), 因此, 高 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值若由 MSR 来解释, 那黄铁矿应在封闭程度很高的环境中形成。此外, 硫酸盐还原驱动—甲烷厌氧氧化作用 (SD-AOM) 发生在微生物的新陈代谢过程中, 这一过程中厌氧甲烷氧化古菌 ANME 往往与硫酸盐还原菌 SRB 形成共同体, 甲烷氧化的同时伴随硫酸盐还原。前人发现这一过程也可导致较高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值, 这是由于先期 MSR 作用大量消耗富 ^{32}S 的硫酸盐, 封闭体系下导致残留硫酸盐具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 这会进一步引发 SD-AOM 形成的黄铁矿具有较高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值。而灰岩透镜体整体具有较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值, 指示了 MSR 或者硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化 (SD-AOM) 作用, 为了进一步明确这一高 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ 值是由 MSR 还是 SD-AOM 引发的, 仍需对黄铁矿中的微量元素含量进行分析。黄铁矿中的微量元素, 如钴 (Co) 和钒 (V), 能为早期成岩作用中黄铁矿的形成过程提供关键证据 (Cai *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2023, 2024, 2025)。在早期成岩作用期间, Co 几乎没有被迁移, 因此在与 MSR 相关的黄铁矿形成过程中, Co 的利用率较低 (Chen *et al.*, 2023)。相反, SD-AOM 相关的黄铁矿形成过程中, Co 的吸收量较大 (Lin *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023)。因此, MSR 形成的黄铁矿通常具有较低的 Co 含量 ($< 100 \mu\text{g/g}$) 和较高的 V (最高达 $120 \mu\text{g/g}$) 含量, 而 SD-AOM 形成的黄铁矿则具有较高的 Co 含量 (最高约 $1400 \mu\text{g/g}$) 和较低的 V ($< 20 \mu\text{g/g}$) 含量 (Lin *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023)。在龙马溪组碳酸盐岩透镜体中, 自形黄铁矿普遍具有较高的 Co 含量 ($> 700 \mu\text{g/g}$, 图 5a) 和较低的 V ($< 20 \mu\text{g/g}$, 图 5b) 含量, 表明这些黄铁矿的形成应主要受控于 SD-AOM。然而, 考虑到四川盆地西北部及米仓山地区五峰组—龙马溪组下部为黑色硅质岩和碳质页岩, 局部地区见含钴页岩。并且, 五峰组—龙马溪组沉积期具有强烈的火山活动也得到前人的认可 (邱振等, 2019; Wang *et al.*, 2023), 那么有理由相信黄铁矿中较高的 Co 和 V 含量也可能与火山热液活动有关。因此, 未来仍旧需要更进一步地厘清研究区火山热液和早成岩作用对黄铁矿中微量元素分布的影响。

总之, 早志留世研究区成岩过程中甲烷细菌氧化有机质为硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化作用提供了充足的甲烷, 这些甲烷可能来自产甲烷菌或者有机质的热还原作用, 但它们可与硫酸盐发生反应, 形成一系列的伴生矿物 (黄铁矿、碳酸盐矿物、重晶石等) (图 3h, i)。因此, 研究区龙马溪组灰岩透镜体中这些重要矿物的形成和高黄铁矿硫同位素值为早成岩阶段甲

烷厌氧氧化作用提供了矿物学和地球化学证据。此外，前人也发现龙马溪组页岩具有较高的重晶石硫同位素（咎博文等，2017；Zan *et al.*，2020）和较低的碳酸盐矿物碳同位素（Chen *et al.*，2017b，2020），进而提出龙马溪组页岩中碳酸盐岩和重晶石透镜体均与早成岩期强烈的甲烷厌氧氧化作用具有重要相关性。

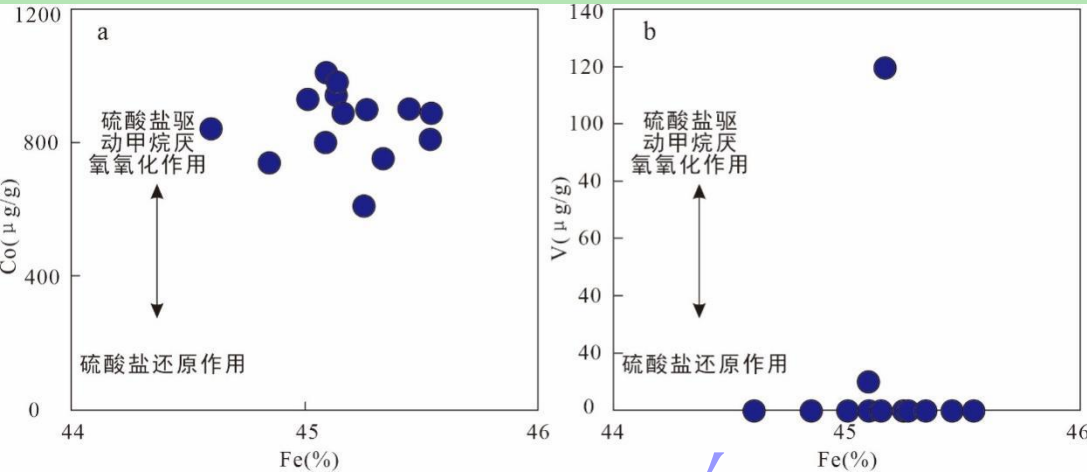


图 5 灰岩透镜体中黄铁矿元素含量相关性图

(a) 铁 (Fe) 与钴 (Co) 含量相关性图；(b) 铁 (Fe) 与钒 (V) 含量相关性图 (据 Chen *et al.*，2023，2024 修改)

Fig.5 The elemental concentrations in euhedral pyrite within carbonate lenticle

(a) Crossplot of Fe vs. Co; (b) Crossplot of Fe vs. V (modified from Chen *et al.*，2023，2024)

4.4 甲烷释放对早志留世古气候条件的指示意义

志留纪是显生宙气候最不稳定的时期之一（Sproson，2020），在此期间，全球范围内观察到了多次大规模的碳同位素扰动、冰川作用和生物灭绝事件。这一时期全球气候条件的转变机理得到众多学者的关注，而本次研究所关注的华南扬子地区龙马溪组沉积期对应着晚奥陶世第二幕生物大灭绝后的生物复苏，以及赫南特冰期的结束和全球气候的逐渐转暖。

目前，强烈的火山活动和米兰科维奇旋回被认为与志留纪早期的全球气候波动具有重要相关性（Yang *et al.*，2021，2022；Sproson *et al.*，2022）。首先，由于太阳对地球的照射是地球获得热量的主要因素，所以对于地球历史气候的主宰就是地球的倾角、岁差和偏心率的共同作用（Hinnov，2013；Zan *et al.*，2020；Sproson *et al.*，2022）。很多学者针对龙马溪组进行了米兰科维奇旋回的分析，并识别到偏心率和斜率等信号，基于此结果提出早志留世扬子海表层海水中古生产力的提高和海洋水体的缺氧受到了偏心率的控制（Jin *et al.*，2020；Zhang *et al.*，2021；Xiong *et al.*，2023）。因此，米兰科维奇理论控制下的高生产力和缺氧水体条件被认为促进了有机质的埋藏与富集（Zhang *et al.*，2021；Xiong *et al.*，2023），这一过程进一步影响了志留纪的全球气候条件（Sproson *et al.*，2022）。其次，研究发现奥陶纪—志留纪转折期火山活动频发，并且其对全球气候、海洋环境转变以及生物演化均具有重要影响，这一认识也得到岩石学和地球化学证据的支持（Hu *et al.*，2020；Yang *et al.*，2021，2022）。四川盆地及周缘五峰组—龙马溪组发育大量火山灰层，持续时间为(448±2)Ma 至(440.4±5.6) Ma，并可在区域上进行对比（Su *et al.*，2009；Du *et al.*，2020；葛祥英等，2024）。前人认

为这一强烈的火山活动与扬子北缘早古生代秦岭洋的闭合以及华夏板块与扬子板块的碰撞有关 (Xiong *et al.*, 2023)。早志留世如此强烈的火山活动释放的大量温室气体 (如 CO₂) 促进了该时期冰期的结束和全球气候的转暖 (Yang *et al.*, 2021)。

甲烷是大气中重要的温室气体,其对全球气候变暖的促进作用是二氧化碳的 28 倍 (Voigt *et al.*, 2017), 而沉积物早成岩作用阶段的甲烷厌氧氧化作用过程则是甲烷释放作用的一个重要过程 (Bottrell and Newton, 2006), 这使得甲烷渗漏事件成为气候转变中的一个可能驱动机制。前人研究认为无论是火山活动或是米兰科维奇旋回, 均直接或间接促进了古海洋生产力的提高并导致了底层海洋水体的缺氧 (Jin *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021; Xiong *et al.*, 2023)。这一缺氧水体条件为早成岩过程中硫酸盐驱动下的甲烷厌氧氧化事件提供了较好的环境基础。因此, 该时期大量的甲烷释放作用可能对早志留世全球气候变暖具有一定的促进作用。然而, 具体有多少甲烷在这一成岩过程中被消耗和被释放仍缺乏定量表征, 因此未来需要更多更深入的工作去揭示该时期甲烷释放对全球气候的影响机制。

5 结论

(1) 四川盆地西南部万和剖面发育连续的上奥陶统大渡河组一下志留统, C_{org}/P 摩尔比值、U_{EF}、V_{EF} 值由观音桥层到龙马溪组黑色页岩逐渐升高, 指示这一时期扬子海底层水体条件逐渐由氧化向硫化缺氧转变。

(2) 龙马溪组可见大量灰岩透镜体, 其中发育的黄铁矿类型主要为草莓状黄铁矿和自形黄铁矿。其中草莓状黄铁矿粒径较小, 其形成主要受早成岩作用阶段下的硫酸盐还原作用影响。而自形黄铁矿具有较大的粒径 (>30 μm), 考虑到这些自形黄铁矿具有较高的 Co 含量、较高的 δ³⁴S_{pyr} 值以及较低的 V 含量, 其形成可能与早成岩作用阶段硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化作用具有强烈关系。但仍不排除深埋藏过程中 TSR 和热液活动的影响。

(3) 甲烷气体是一种重要的温室气体, 那么甲烷的释放与消耗对全球气候具有潜在影响, 考虑到龙马溪组下部黑色页岩沉积经历了显著的早成岩甲烷厌氧氧化过程, 那么甲烷释放在晚奥陶世赫南特冰期的结束及早志留世全球气候的转暖过程中可能起到了一定促进作用。

致谢 感谢张宝和李潼在样品前处理与实验过程中的帮助。

参考文献 (References)

葛祥英, 牟传龙, 门欣, 等. 2024. 四川盆地五峰—龙马溪组黑色页岩中钾质斑脱岩 U-Pb 年代学及其成因环境研究[J]. 沉积与特提斯地质, 44 (3): 641-655. [GE Xiangying, MOU Chuanlong, MEN Xin, et al. 2024. Discussion on U-Pb dating and tectonic setting of K-bentonites in black shales of Wufeng-Longmaxi formations in the Sichuan Basin[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 44(3): 641-655.]

卢龙飞, 秦建中, 申宝剑, 等. 2018. 中上扬子地区五峰组-龙马溪组硅质页岩的生物成因证据及其与页岩气富集的关系[J]. 地学前缘, 25(4): 226-236. [LU Longfei, QIN Jianzhong, SHEN Baojian, et al. 2018. The origin of biogenic silica in siliceous shale from Wufeng-Longmaxi Formation in the Middle and Upper Yangtze region and its relationship with shale gas enrichment[J]. Earth Science Frontiers, 25(4): 226-236.]

陆扬博, 马义权, 王雨轩, 等. 2017. 上扬子地区五峰组—龙马溪组主要地质事件及岩相沉积响应[J]. 地球科学, 42(7): 1169-1184. [LU Yangbo, MA Yiquan, WANG Yuxuan, et al. 2017. The sedimentary response to the major geological events and lithofacies characteristics of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in the Upper Yangtze area[J]. Earth Science, 42(7): 1169-1184.]

聂海宽, 金之钧, 马鑫, 等. 2017. 四川盆地及邻区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组底部笔石带及沉积特征[J]. 石油学报, 38 (2): 160-174. [NIE Haikuan, JIN Zhijun, MA Xin, et al. 2017. Graptolites zone and sedimentary characteristics of Upper

- Ordovician Wufeng Formation Lower Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its adjacent areas[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 38(2): 160-174.]
- 邱振, 卢斌, 陈振宏, 等. 2019. 火山灰沉积与页岩有机质富集关系探讨: 以五峰组—龙马溪组含气页岩为例[J]. *沉积学报*, 37(6): 1296-1308, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2019.088. [QIU Zhen, LU Bin, CHEN Zhenhong, et al. 2019. Discussion of the relationship between volcanic ash layers and organic enrichment of black shale: a case study of the Wufeng-Longmaxi gas shales in the Sichuan Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 37(6): 1296-1308, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2019.088.]
- 邱振, 邹才能. 2020. 非常规油气沉积学: 内涵与展望[J]. *沉积学报*, 38(1): 1-29. [QIU Zhen, ZOU Caineng. 2020. Unconventional petroleum sedimentology: Connotation and prospect[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 38(1): 1-29.]
- 苏文博, 李志明, 史晓颖, 等. 2006. 华南五峰组—龙马溪组与华北下马岭组的钾质斑脱岩及黑色岩系: 两个地史转折期板块构造运动的沉积响应[J]. *地学前缘*, 13(6): 82-95. [SU Wenbo, LI Zhiming, SHI Xiaoying, et al. 2006. K-bentonites and black shales from the Wufeng-Longmaxi formations (Early Paleozoic, South China) and Xiamaling Formation (Early Neoproterozoic, North China): Implications for tectonic processes during two important transitions[J]. *Earth Science Frontiers*, 13(6): 82-95.]
- 唐鹏, 黄冰, 吴荣昌, 等. 2017. 论上扬子区上奥陶统大渡河组[J]. *地层学杂志*, 41(2): 119-133. [TANG Peng, HUANG Bing, WU Rongchang, et al. 2017. On the Upper Ordovician Daduhe Formation of the Upper Yangtze Region[J]. *Journal of Stratigraphy*, 41(2): 119-133.]
- 王玉满, 李新景, 董大忠, 等. 2017. 上扬子地区五峰组—龙马溪组优质页岩沉积主控因素[J]. *天然气工业*, 37(4): 9-20. [WANG Yuman, LI Xinjing, DONG Dazhong, et al. 2017. Main factors controlling the sedimentation of high-quality shale in Wufeng-Longmaxi Fm, Upper Yangtze region[J]. *Natural Gas Industry*, 37(4): 9-20.]
- 王玉满, 陈波, 李新景, 等. 2018. 川东北地区下志留统龙马溪组上升洋流相页岩沉积特征[J]. *石油学报*, 39(10): 1092-1102. [WANG Yuman, CHEN Bo, LI Xinjing, et al. 2018. Sedimentary characteristics of upwelling facies shale in Lower Silurian Longmaxi Formation, Northeast Sichuan area[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 39(10): 1092-1102.]
- 熊小辉, 王剑, 熊国庆, 等. 2018. 渝东北奥陶—志留纪之交沉积地球化学及其环境演化: 以城口地区燕麦剖面湘组—龙马溪组为例[J]. *沉积学报*, 36(2): 257-266. [XIONG Xiaohui, WANG Jian, XIONG Guoqing, et al. 2018. Sedimentation and geochemistry of Upper Ordovician-Lower Silurian from northern Chongqing, and its environmental evolution: a study of Linxiang Formation to Longmaxi Formation of Yanmai profile from Chengkou region[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 36(2): 257-266.]
- 胥博文, 刘树根, 冉波, 等. 2017. 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[J]. *岩石矿物学杂志*, 36(2): 213-226. [ZAN Bowen, LIU Shugen, RAN Bo, et al. 2017. An analysis of barite concretions from Lower Silurian Longmaxi Formation on the northern margin of the Yangtze block and their genetic mechanism[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(2): 213-226.]
- 赵建华, 金之钧, 金振奎, 等. 2016. 四川盆地五峰组—龙马溪组含气页岩中石英成因研究[J]. *天然气地球科学*, 27(2): 377-386. [ZHAO Jianhuo, JIN Zhijun, JIN Zhenkui, et al. 2016. The genesis of quartz in Wufeng-Longmaxi gas shales, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 27(2): 377-386.]
- 邹才能, 翟光明, 张光亚, 等. 2015. 全球常规—非常规油气形成分布、资源潜力及趋势预测[J]. *石油勘探与开发*, 42(1): 13-25. [ZOU Caineng, ZHAI Guangming, ZHANG Guangya, et al. 2015. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 42(1): 13-25.]
- Algeo T J, Li C. 2020. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 8-26.
- Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 407(6804): 623-626.
- Bottrell S H, Newton R J. 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes[J]. *Earth-Science Reviews*, 75(1/2/3/4): 59-83.
- Cai C F, Li K K, Liu D W, et al. 2021. Anaerobic oxidation of methane by Mn oxides in sulfate-poor environments[J]. *Geology*, 49(7): 761-766.
- Cai C F, Li H X, Li K K, et al. 2022. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins and beyond: A review[J]. *Chemical Geology*, 607: 121018.
- Cai C F, Liu D W, Hu Y J, et al. 2023. Interlinked marine cycles of methane, manganese, and sulfate in the post-Marinoan Doushantuo cap dolostone[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 346(7/8/9): 245-258.
- Canfield D E, Raiswell R. 1999. The evolution of the sulfur cycle[J]. *American Journal of Science*, 299: 697-723.
- Chen X, Fan J X, Wang W H, et al. 2017a. Stage-progressive distribution pattern of the Lungmachi black graptolitic shales from Guizhou to Chongqing, central China[J]. *Science China Earth Sciences*, 60(6): 1133-1146.
- Chen C, Wang J S, Thomas J A, et al. 2017b. Negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ shifts in Upper Ordovician (Hirnantian) Guanyinqiao Bed of South China linked to diagenetic carbon fluxes[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 487: 430-446.
- Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. 2020. New evidence for compaction-driven vertical fluid migration into the Upper Ordovician (Hirnantian) Guanyinqiao bed of South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 550: 109746.
- Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. 2023. Sulfate-driven anaerobic oxidation of methane inferred from trace-element chemistry and nickel isotopes of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 349: 81-95.
- Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. 2024. Application of pyrite trace-metal and S and Ni isotope signatures to distinguish sulfate- versus iron-driven anaerobic oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 662: 122211.
- Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. 2025. Trace elements of pyrite in the Ediacaran Doushantuo Formation reveal ancient methane release events[J]. *Precambrian Research*, 416: 107627.
- Du X B, Lu Y C, Duan D, et al. 2020. Was volcanic activity during the Ordovician-Silurian transition in South China part of a global phenomenon? Constraints from zircon U-Pb dating of volcanic ash beds in black shales[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 114: 104209.
- Fenchel T, Finlay B J. 1995. Ecology and evolution in anoxic worlds[M]. Oxford, New York: Oxford University Press, 276.
- Finnegan S, Bergmann K, Eiler J M, et al. 2011. The magnitude and duration of Late Ordovician-Early Silurian glaciation[J]. *Science*, 331(6019): 903-906.
- Guo X S, Li Y P, Borjigen T, et al. 2020. Hydrocarbon generation and storage mechanisms of deep water shelf shales of Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 47(1): 204-213.
- Harper D A T. 2024. Late Ordovician Mass Extinction: Earth, fire and ice[J]. *National Science Review*, 11(1): nwad319.
- Hinnov L A. 2013. Cyclostratigraphy and its revolutionizing applications in the Earth and planetary sciences[J]. *GSA Bulletin*, 125(11/12): 1703-1734.
- Hu D P, Li M H, Zhang X L, et al. 2020. Large mass independent sulphur isotope anomalies link stratospheric volcanism to the Late Ordovician mass extinction[J]. *Nature Communications*, 11(1): 2297.
- Hu X L, Müller I A, Zhao A K, et al. 2022. Clumped isotope thermometry reveals diagenetic origin of the dolomite layer within Late Ordovician black shale of the Guanyinqiao Bed (SW China)[J]. *Chemical Geology*, 588: 120641.
- Hu Y J, Cai C F, Liu D W, et al. 2021. Distinguishing microbial from thermochemical sulfate reduction from the Upper Ediacaran in South China[J]. *Chemical Geology*, 583: 120482.
- Jin S D, Deng H C, Zhu X, et al. 2020. Orbital control on cyclical organic matter accumulation in Early Silurian Longmaxi Formation

- shales[J]. *Geoscience Frontiers*, 11(2): 533-545.
- Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, et al. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs[J]. *Nature*, 333(6019): 415-419.
- Li S, Wignall P B, Poulton S W. 2025. Co-application of rhenium, vanadium, uranium and molybdenum as paleo-redox proxies: Insight from modern and ancient environments[J]. *Chemical Geology*, 674: 122565.
- Li S J, Xiao Q L, Cai S Y. 2024. Pyrite trace metal and sulfur isotopic compositions track metalliferous fluid circulation within the Ordovician/Silurian organic-rich black shales in the eastern Sichuan Basin, southwestern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 294: 104617.
- Li Y F, Zhang T W, Shen B J, et al. 2021. Carbon and sulfur isotope variations through the Upper Ordovician and Lower Silurian of South China linked to volcanism[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 567: 110285.
- Liang C, Ji S C, Cao Y C, et al. 2024a. Characteristics, origins, and significance of pyrites in deep-water shales[J]. *Science China Earth Sciences*, 67(2): 313-342.
- Liang C, Wang J R, Cao Y C, et al. 2024b. Authigenic calcite in shales: Implications for tracing burial processes and diagenetic fluid evolution in sedimentary basins[J]. *Earth-Science Reviews*, 258: 104935.
- Lin Z Y, Sun X M, Chen K Y, et al. 2022. Effects of sulfate reduction processes on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite in modern seep environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 333: 75-94.
- Liu J R, Antler G, Pellerin A, et al. 2021. Isotopically “heavy” pyrite in marine sediments due to high sedimentation rates and non-steady-state deposition[J]. *Geology*, 49(7): 816-821.
- Liu M, Chen D Z, Jiang L, et al. 2022. Oceanic anoxia and extinction in the latest Ordovician[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 588: 117553.
- Lu Y B, Yue Y, Lu Y C, et al. 2023. Sedimentary response to the Early Silurian (Rhuddanian-Aeronian) post-glacial transgression and Kwangsi Orogeny in the Upper Yangtze region, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 623: 111639.
- Matveeva T, Savvichev A S, Semenova A, et al. 2015. Source, Origin, and Spatial Distribution of Shallow Sediment Methane in the Chukchi Sea[J]. *Oceanography*, 28(3): 202-217.
- Melchin M J, Mitchell C E, Holmden C, et al. 2013. Environmental changes in the Late Ordovician–Early Silurian: Review and new insights from black shales and nitrogen isotopes[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 125(11/12): 1635-1670.
- Moore T S, Murray R W, Kurtz A C, et al. 2004. Anaerobic methane oxidation and the Formation of dolomite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 229(1/2): 141-154.
- Nie H K, He Z L, Wang R Y, et al. 2020. Temperature and origin of fluid inclusions in shale veins of Wufeng–Longmaxi Formations, Sichuan Basin, South China: Implications for shale gas preservation and enrichment[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 193: 107329.
- Orr W L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-study of big Horn Basin Paleozoic oils[J]. *AAPG Bulletin*, 58(11): 2295-2318.
- Raiswell R, Berner R A. 1985. Pyrite Formation in euxinic and semi-euxinic sediments[J]. *American Journal of Science*, 285(8): 710-724.
- Roberts J A, Bennett P C, González L A, et al. 2004. Microbial precipitation of dolomite in methanogenic groundwater[J]. *Geology*, 32(4): 277-280.
- Sproson A D. 2020. Pacing of the latest Ordovician and Silurian carbon cycle by a ~4.5 Myr orbital cycle[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 540: 109543.
- Sproson A D, Pogge von Strandmann P A E, Selby D, et al. 2022. Osmium and lithium isotope evidence for weathering feedbacks linked to orbitally paced organic carbon burial and Silurian glaciations[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 577: 117260.
- Su W B, Huff W D, Ettensohn F R, et al. 2009. K-bentonite, black-shale and flysch successions at the Ordovician-Silurian transition, South China: Possible sedimentary responses to the accretion of Cathaysia to the Yangtze Block and its implications for the evolution of Gondwana[J]. *Gondwana Research*, 15(1): 111-130.
- Torsvik T H, Cocks L R M. 2013. Gondwana from top to base in space and time[J]. *Gondwana Research*, 24(3/4): 999-1030.
- Voigt C, Lamprecht R E, Marushchak M E, et al. 2017. Warming of subarctic tundra increases emissions of all three important greenhouse gases—carbon dioxide, methane, and nitrous oxide[J]. *Global Change Biology*, 23(8): 3121-3138.
- Wang K, Orth C J, Attrep J M, Jr, et al. 1993. The great latest Ordovician extinction on the South China Plate: Chemostratigraphic studies of the Ordovician-Silurian boundary interval on the Yangtze Platform[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104(1/2/3/4): 61-79.
- Wang Y, Tan J Q, Wang W H, et al. 2023. The influence of Late Ordovician volcanism on the marine environment based on high-resolution mercury data from South China[J]. *GSA Bulletin*, 135(3/4): 787-798.
- Wilkin R T, Barnes H L. 1996. Pyrite Formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4167-4179.
- Wu N Y, Xu C L, Li A, et al. 2022. Oceanic carbon cycle in a symbiotic zone between hydrothermal vents and cold seeps in the Okinawa Trough[J]. *Geosystems and Geoenvironment*, 1(3): 100059.
- Xiong M, Chen L, Tan X C, et al. 2023. Effects of the astronomical orbital cycle on organic matter accumulation during the Late Ordovician–Early Silurian in the Upper Yangtze area, South China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 242: 105496.
- Yan D T, Chen D Z, Wang Q C, et al. 2012. Predominance of stratified anoxic Yangtze Sea interrupted by short-term oxygenation during the Ordo-Silurian transition[J]. *Chemical Geology*, 291: 69-78.
- Yang S C, Hu W X, Fan J X, et al. 2022. New geochemical identification fingerprints of volcanism during the Ordovician-Silurian transition and its implications for biological and environmental evolution[J]. *Earth-Science Reviews*, 228: 104016.
- Yang X R, Yan D T, Chen D Z, et al. 2020. Spatial variation of carbon isotopic compositions of carbonate and organic matter from the Late Ordovician sedimentary succession in the Yangtze Platform, South China: Implications for sea-level eustasy and shoaling of marine chemocline[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 202: 104540.
- Yang X R, Yan D T, Zhang B, et al. 2021. The impact of volcanic activity on the deposition of organic-rich shales: Evidence from carbon isotope and geochemical compositions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 128: 105010.
- Yang X R, Yan D T, Zhang B, et al. 2023. Anomalous weathering trends during the Early Silurian warming: Implications for the biotic crisis and recovery[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 632: 111859.
- Yang X R, Yan D T, Liu M, et al. 2024. Zinc isotopic evidence for enhanced continental weathering and organic carbon burial in the Early Silurian[J]. *Chemical Geology*, 662: 122209.
- Zan B W, Yan J X, Liu S G, et al. 2020. Llandovery (Lower Silurian) nodular barite from the northern margin of Yangtze Block, South China, and its paleoceanographic implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 537: 109415.
- Zhang X, Zhang T S, Zhao X M, et al. 2021. Effects of astronomical orbital cycle and volcanic activity on organic carbon accumulation during Late Ordovician–Early Silurian in the Upper Yangtze area, South China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 48(4): 850-863.
- Zhong Y Y, Wu H C, Fan J X, et al. 2020. Late Ordovician obliquity-forced glacio-eustasy recorded in the Yangtze Block, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 540: 109520.
- Zou C N, Qiu Z, Poulton S W, et al. 2018. Ocean euxinia and climate change “double whammy” drove the Late Ordovician mass extinction[J]. *Geology*, 46(6): 535-538.

Zuo Q W, Xu Y R, Yu B S, et al. 2021. Nano SIMS sulfur isotope studies of pyrite from the Early Paleozoic marine shale: Implications for the sedimentary environment[J]. Marine and Petroleum Geology, 124: 104802.

Formation Mechanism of Pyrite in the Longmaxi Formation, Wanhe Section of the Sichuan Basin, and its Influence on Climate

YANG XiangRong^{1,2}, YAN DeTian³, SHE XiaoHui³, RAN Bei¹, QI ShuangYi¹,
YANG MengJie¹

1. School of Geosciences, Yangtze University, Wuhan 430199, China

2. Laboratory of Reservoir Microstructure Evolution and Digital Characterization, Yangtze University, Wuhan 430100, China

3. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430070, China

Abstract: [Objectives] The Upper Ordovician-early Silurian experienced changes in climate; however, debate continues as to the triggering mechanisms. [Methods] In this study, the Longmaxi Formation in the Wanhe section, located in southwestern Sichuan Province, was selected for analysis of the depositional and diagenetic processes using sedimentological, mineralogical and geochemical methods. The study also evaluated the formation mechanism of pyrite in a carbonate lenticle found in the Longmaxi Formation, which reveals the influences of early diagenesis on the changes of climate at the time. [Results] The high C_{org}/P ratios, high U_{EF} and V_{EF} values in the black shales in the Longmaxi Formation indicated that they were mainly deposited in euxinic water conditions. The organic matter in the sediments was anaerobically oxidized by microbial sulfate reduction (MSR) due to the anoxia of waters above the water-rock interface. [Conclusion] The sulfate-driven anaerobic oxidation of methane (SD-AOM) resulted in the precipitation of euhedral pyrite with high Co content and high $\delta^{34}S_{pyr}$ values ($>10\%$) and low V content. The influence of thermochemical sulfate reduction (TSR) in late diagenesis on the formation of pyrite in the study areas will require further investigation. Given that methane is a greenhouse gas, the study suggests that the release of methane during early diagenesis influenced hydrochemical conditions in the seawater and/or the warming climate in the early Silurian.

Keywords: Early Silurian; pyrite; black shale; warming climate; South China; Yangtze Block

Foundation: National Natural Science Foundation of China (42402123, 41690131); College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (Yz2024027)

Corresponding author: YAN DeTian, E-mail: yandetian@cug.edu.cn

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 等线 Light, 小六