

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2023.2-3.014

陕南地区埃迪卡拉纪陡山沱组下部海绿石的成因机制:对古海水氧化还原条件的启示

刘宇晨¹,徐东滔²,王新强^{2,3*},刘金高^{4,5}

LIU Yuchen¹, XU Dongtao², WANG Xinqiang^{2,3*}, LIU Jingao^{4,5}

- 1.中国地质大学(北京)数理学院,北京100083;
 - 2.中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京100083;
 - 3.中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室,北京100083;
 - 4.中国地质大学(北京)科学研究院,北京100083;
 - 5.中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京100083
- 1.School of Science, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;
- 2.School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;
- 3.State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;
- 4.Institute of Earth Science, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;
- 5.State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

摘要:海绿石是海洋环境中一类重要的自生矿物,在古环境研究方面具有广泛的应用。基于中国陕南地区埃迪卡拉纪陡山沱组下部海绿石的分布特征,对其开展了综合的岩相学、原位微区成分定量分析、X-射线衍射(XRD)分析等研究,旨在探讨海绿石的形成机制,剖析研究区埃迪卡拉纪早期的氧化还原环境。偏光显微镜和扫描电镜(SEM)观察结果表明,海绿石多以胶体沉淀物的形式充填于石英、长石等碎屑矿物颗粒之间的孔隙中,为早期成岩阶段自生沉淀成因。由于海绿石的形成需要Fe(II)和Fe(III)的同时存在,Fe氧化还原界面附近(次氧化)最有利于海绿石的发育,因此研究区陡山沱组下部海绿石的形成指示了次氧化的孔隙水条件。能谱(EDS)定量分析表明,研究区陡山沱组的海绿石具有高K₂O和Al₂O₃、低Fe₂O₃含量,该化学组分是前寒武纪海绿石的典型特征。碎屑矿物溶解及海水与孔隙水之间的物质交换提供了海绿石演化过程所需的元素。与贵州瓮安地区同时期的含海绿石地层相比,研究区海绿石的分布层位相对局限,表明古海水氧化还原环境和古地理环境对于海绿石分布位置具有共同调控作用。

关键词:古海洋学;两河口;陡山沱组;粘土矿物;氧化还原环境

中图分类号:P578.963 文献标志码:A 文章编号:1671-2552(2023)02/03-0363-13

Liu Y C, Xu D T, Wang X Q, Liu J G. The genesis of glaucony in the lower Ediacaran Doushantuo Formation, southern Shaanxi: implication to seawater redox condition. *Geological Bulletin of China*, 2023, 42(2/3): 363-375

Abstract: Glaucony is an important authigenic mineral in marine environment and has been widely used in palaeoenvironmental research. In this study, we report the occurrence of the glaucony in the lower Ediacaran Doushantuo Formation in southern Shaanxi Province for the first time. Integrated studies including petrography, in-situ microanalysis and X-ray diffraction(XRD) are carried out to constrain the diagenesis of the glaucony and the oceanic redox condition in the early Ediacaran of this area. Microscopic observations using polarizing microscope and scanning electron microscope(SEM) show that the glaucony mainly fills the pores of quartz, feldspar and

收稿日期:2021-05-02 修订日期:2021-12-13

资助项目:国家自然科学基金项目《华南埃迪卡拉纪氮同位素的时空变化及环境背景》(批准号:41872032)、《新元古代中期华南及其近缘板块古地理位置动态重建》(批准号:41830215)和高等学校学科创新引智计划《深时生命与环境演化学科创新引智基地》(编号:B20011)

作者简介:刘宇晨(1998-),男,地球化学(创新班)专业。E-mail:liuyc_cugb@163.com

*通信作者:王新强(1981-),男,博士,副教授,从事古生物学与地层学的教学和科研工作。E-mail:wxqiang307@126.com

other clastic minerals in the form of colloidal precipitates, suggesting authigenic precipitation during the early diagenesis. Since both Fe (II) and Fe (III) are simultaneously required for glauconitization, glaucony prefers to precipitate around the Fe redoxcline (suboxic conditions). Accordingly, the occurrence of glaucony in the lower Doushantuo Formation of study section implies suboxic pore water environments. The results of energy dispersive spectroscopy (EDS) show that the glaucony is characterized by high K_2O and Al_2O_3 but low Fe_2O_3 contents which are typical of Precambrian glaucony. The dissolution of detrital minerals along with ion exchange between the seawater and pore-water supplied the elements required for glaucony formation. Compared with contemporaneous glaucony-bearing strata in Weng'an area, Guizhou, the limited vertical distribution of glaucony in the study area indicates that the marine redox condition and paleogeography may have played a joint role in regulating the formation and spread of glaucony.

Key words: palaeoceanography; Lianghekou; Doushantuo Formation; clay; redox

地球表层环境在新元古代经历了至少 2 次全球性的冰川事件 (Sturtian 冰期和 Marinoan 冰期), 被称为“雪球地球” (Hoffman et al., 1998; 2017)。雪球地球消失后, 大陆风化作用的增强导致大量的营养盐输入到海洋中, 促进了海洋初级生产力, 使海洋环境含氧量增加, 促进了埃迪卡拉纪真核生物的快速演化 (Planavsky et al., 2010; Sahoo et al., 2012)。过去十多年, 不同学者对埃迪卡拉纪的海洋氧化还原环境开展了大量研究, 取得了一些重要的研究进展。目前相对主流的观点认为, 埃迪卡拉纪海洋环境尤其是深海仍以缺氧为主, 但存在几次短暂的增氧事件 (Sahoo et al., 2016; Li et al., 2018)。然而, 对于不同时期海洋氧化还原结构的细节仍缺乏深入的了解, 如氧化或缺氧程度、氧化还原界面的深度等。

近年的研究表明, 沉积岩中一些含铁自生矿物 (如海绿石) 可以为沉积期孔隙水或底层水的化学和氧化还原条件提供重要的信息 (汤冬杰等, 2016)。海绿石是一类富钾、富铁的含水层状硅酸盐矿物, 具有二八面体结构, 其晶体化学式结构式为 $[(K, Na, Ca)(Fe, Al, Mg, Mn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2]$ (Odin et al., 1981)。广义上的海绿石包含海绿石质蒙脱石、海绿石质云母和铁质伊利石 (Odin et al., 1981; Banerjee et al., 2015; 2016)。海绿石根据 K_2O 的含量可分为贫 K 的初生海绿石 (2% ~ 4% K_2O)、低成熟度海绿石 (4% ~ 6% K_2O)、成熟海绿石 (6 ~ 8% K_2O) 和高成熟度海绿石 (>8% K_2O) 4 种类型 (Odin et al., 1981; Amorosi, 1995; 1997)。关于海绿石的成因机制目前主要存在 3 种理论。早期有学者根据海绿石的 X 射线衍射数据和化学组分的研究, 提出了层状晶格理论 (layer lattice theory) (Burst et al., 1958), 认为海绿石是降解的层状硅酸盐矿物 (如云母) 通过同时固定 K 和 Fe 形成的。这类成因的海绿石往往具有 K_2O 和 Fe_2O_3 的正相关关系。新

生理理论 (verdissement theory) (Odin et al., 1981) 认为海绿石伴随着宿主矿物海绿石质蒙脱石的溶蚀和重结晶而形成, 期间 K_2O 含量升高, Fe_2O_3 含量基本保持不变, 因此新生理理论成因的海绿石应具持续增加的 K_2O 和稳定的 Fe_2O_3 含量。假像替代理论 (pseudomorphic replacement) (Dasgupta et al., 1990) 则认为碎屑物质如钾长石、石英、云母的溶解为海绿石形成提供了 K、Si 等组分, 使微孔隙水环境中的 K 含量达到最佳的高值, 最终贫 K 贫 Fe 的原生海绿石因与孔隙水发生物质交换而逐渐向高成熟度的方向演化, 因此假像替代成因的海绿石应具备 K_2O 含量高且稳定、 Fe_2O_3 含量低且变化大的特征。上述 3 种理论均可以为特定地史时期形成的海绿石提供较合理的解释, 但都不具备普适性。

海绿石作为一种指相矿物, 在古环境研究方面具有重要的作用, 但前提条件是区分原地海绿石和异地海绿石 (Fischer, 1990)。原地海绿石通常具有较高的 K 含量和高成熟度, 颜色为深绿色—翠绿色, 颗粒形态多为薄膜状、胶体状和色素浸染状, 表面具有“V”字形裂痕, 寄主岩性往往缺乏层理构造。而异地海绿石可进一步分为准原地海绿石和碎屑海绿石, 是先成海绿石经过搬运异地再沉积的结果, 通常以颗粒或碎屑形态产出, 晶形部分破坏或完全消失, 对古环境分析是一种干扰 (张琴等, 2016)。现代海绿石主要形成于水深 100 ~ 300 m 外陆架至大陆坡上部的深水环境, 水动能条件较弱, 沉积速率缓慢 (Odin et al., 1981; 1988; 赵全基等, 1992; Banerjee et al., 2016), 因此通常作为慢速、弱还原和较深水环境的指相矿物, 层序地层学研究中常被作为海进体系域和“凝缩段”的标志 (Amorosi, 1995; Kitamura, 1998; Harris et al., 2000)。然而, 目前报道的前寒武纪海绿石主要形成于沉积速率较高的潮间带—浅潮下带环境 (Banerjee et al., 2016),

如天津中元古代铁岭组二段发育的海绿石 (Mei et al., 2008; 周锡强等, 2009; 汤冬杰等, 2016), 可能反映中元古代低氧背景下较浅的氧化还原界面。海绿石的形成过程需要 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的共同参与 (Banerjee et al., 2016), 海水中只有次氧化界面附近的区域才能同时为海绿石提供不同价态的铁离子, 而古海水的氧化还原环境限制了海绿石演化过程所需 Fe 的可获得性, 使不同海水氧化还原背景下的海绿石仅能在特定位置沉淀和演化, 因此海绿石可作为古海水次氧化界面的指示矿物 (汤冬杰等, 2016; Tang et al., 2017a; Algabri et al., 2020)。

华南埃迪卡拉纪陡山沱组沉积于 Marinoan 冰期结束后, 地层保存良好, 化石丰富, 已经成为研究埃迪卡拉纪生物与环境协同演化的重要窗口 (Jiang et al., 2011)。过去对陡山沱组古环境方面的研究主要是利用地球化学替代指标, 而从矿物学角度开展的研究较少 (Bristow et al., 2009; Algabri et al., 2020)。本文首次报道了陕南汉中地区陡山沱组下部的海绿石。在详细野外工作的基础上, 利用偏光显微镜和场发射扫描电镜 (SEM) 对研究区海绿石进行了详细的微相研究, 结合能谱 (EDS) 原位微区

成分定量、XRD 等综合手段, 分析了陡山沱组海绿石的成因机制及离子来源, 对于揭示埃迪卡拉纪早期海洋氧化还原状态具有重要意义。

1 地质背景

研究区位于陕西汉中镇巴地区, 处于秦岭造山带以南, 在古地理上位于扬子板块西北缘 (汪泽成等, 2019; 周晓峰等, 2020; Xiao et al., 2021)。研究区埃迪卡拉纪地层序列发育于 Rodinia 超大陆裂解末期和 Gondwana 超大陆完成聚合之间的过渡背景下, 在该时期一直处于离散型板块边缘, 受控于超大陆裂解后经过热沉降作用形成的成盆构造环境, 地层序列较完整, 沉积了厚层的海相碳酸盐岩和碎屑岩 (周传明等, 2019; 周晓峰等, 2020)。根据地层的发育特征和空间展布, 陕南地区的扬子板块可进一步划分为大巴山分区与四川盆地分区, 而大巴山分区包括宁强-镇巴、司上-鸡心岭和高川 3 个地层小区 (陕西省地质矿产局, 1989)。本次选取的两河口剖面属于司上-鸡心岭小区, 地处镇巴县两河口村以东约 1 km, GPS 坐标为北纬 $32^{\circ}23'8.36''$ 、东经 $107^{\circ}59'22.23''$, 该剖面成冰系—寒武系均较好出露 (图 1)。

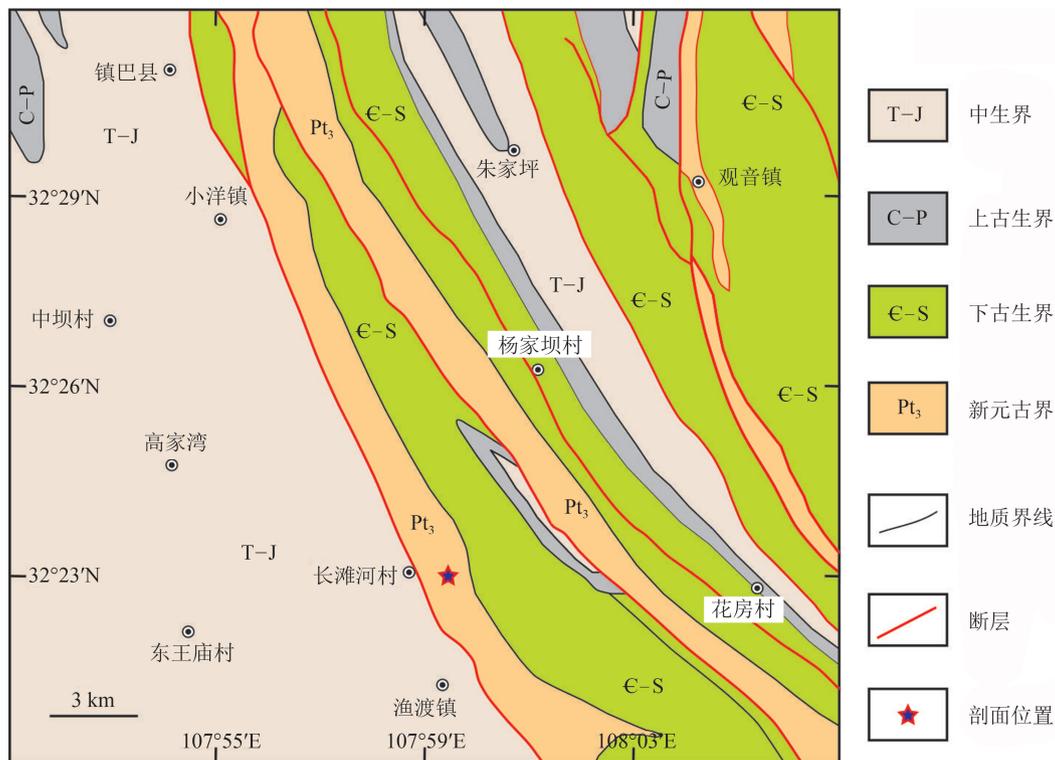


图 1 镇巴地区地质图 (据全国 1:25 万地质图^①修改)

Fig. 1 Geological map of the Zhenba area

两河口剖面的陡山沱组呈整合接触关系上覆于南沱组(图2),呈平行不整合接触关系下伏于灯影组。南沱组为典型的冰碛岩沉积,顶部发育坠石构造(?) (图版 I-a)。根据岩性组成的差异,陡山沱组可以划分为4个岩性段(Zhang et al., 2017):陡山沱组一段呈整合接触关系上覆于南沱组冰碛砾岩,该段沉积受陆源碎屑影响较大,底部以红色粉砂岩为主,夹少量灰质白云岩和灰白色粉砂岩(图版 I-b),向上逐渐过渡为粉砂质页岩与白云岩互层,粉砂岩中的小型板状交错层理和水平层理(图版 I-f)指示水动能条件整体较弱;陡山沱组二段整体呈现砂岩和粉砂质页岩的互层结构,向上互层结构逐渐由砂岩夹粉砂质页岩(图版 I-c)过渡到粉砂质页岩夹砂岩(图版 I-d),反映出水体的加深过程;陡山沱组三段以粉砂质页岩为主,上部含灰白色粉砂岩夹层,粉砂质页岩中可见粒序层理;陡山沱组四段以粉砂质页岩为特征,发育藻席构造和负载构造(图版 I-e)。

华南地区陡山沱组及其相邻地层具有较好的年代地层约束,为地层的划分和对比提供了可靠的年代学格架。湖北三峡地区陡山沱组的盖帽白云岩顶部和距盖帽白云岩顶部以上5 m处的火山灰中,取得的锆石 TIMS U-Pb 年龄分别为 635.23 ± 0.57 Ma 和 632.50 ± 0.48 Ma (Condon et al., 2005), 将陡山沱组底界的年龄限定在 635 Ma 左右。最近 Zhou et al. (2019) 在云南峨山剖面南沱组冰碛岩顶部的凝灰岩层中取得的锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 年龄为 634.57 ± 0.88 Ma, 该年龄在误差范围内与三峡地区盖帽白云岩的年龄一致。三峡地区陡山沱组顶部凝灰岩层中获得的 SHRIMP U-Pb 年龄为 555.2 ± 6.1 Ma (Zhang et al., 2005), TIMS U-Pb 年龄为 551.07 ± 0.61 Ma (Condon et al., 2005), 故将陡山沱组的顶部年龄限定为 551 Ma 左右。然而,根据区域地层对比,上述凝灰岩层可能属于上覆的灯影组而非陡山沱组顶部,因此陡山沱组的顶界年龄可能为 551 Ma (An et al., 2015)。

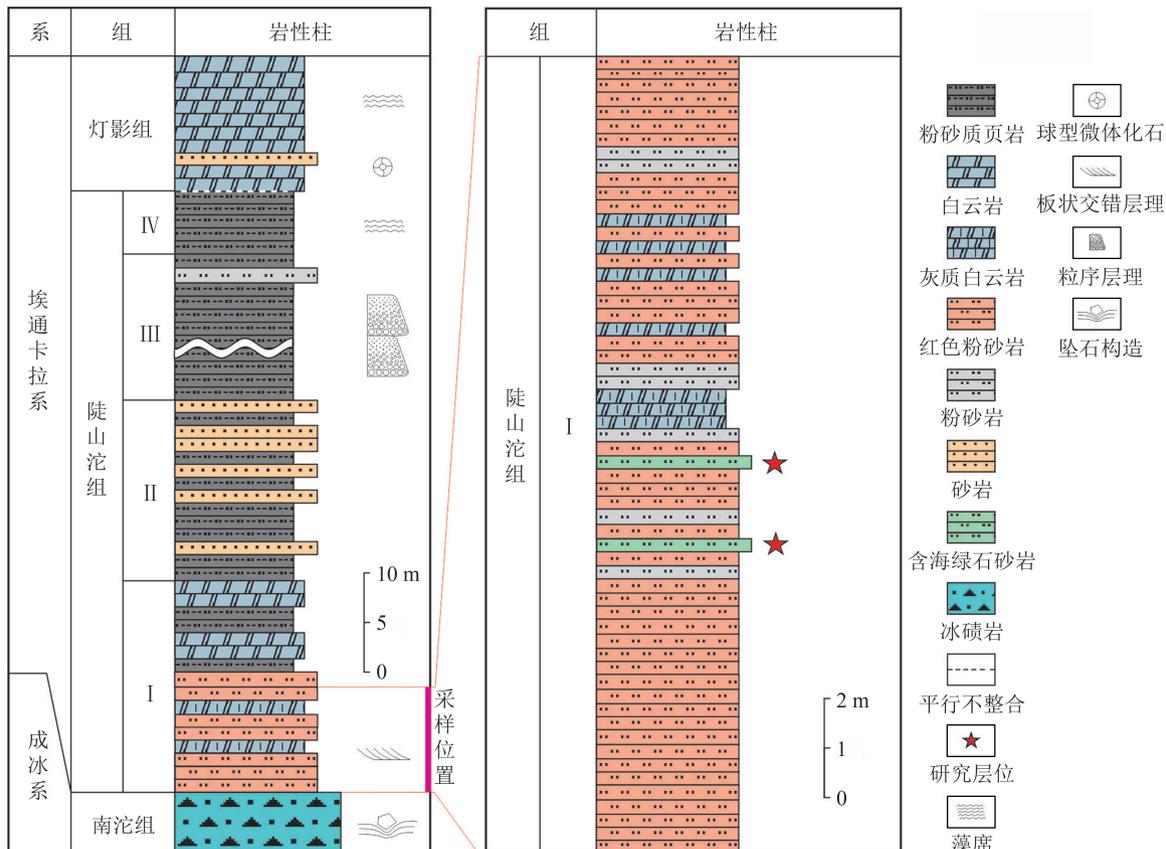
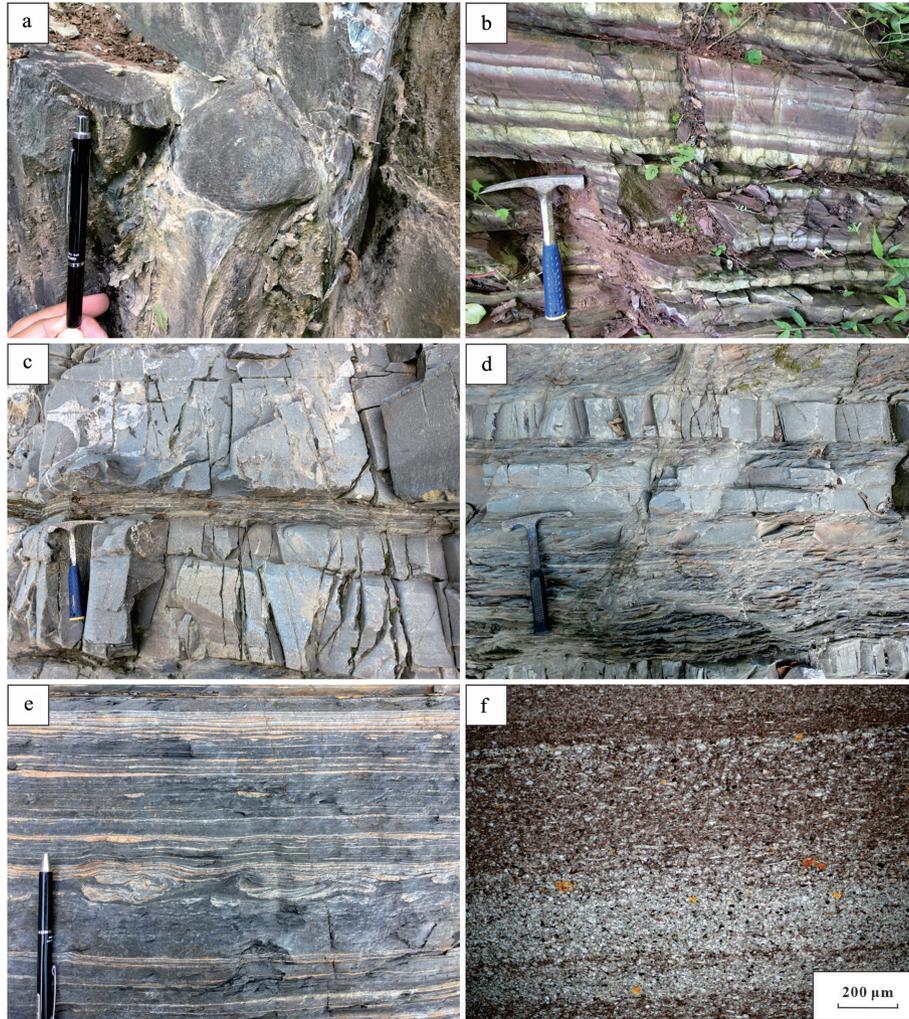


图2 陕南两河口陡山沱组沉积地层柱状图(据 Zhang et al., 2017 修改)

Fig. 2 Lithostratigraphic column of the Doushantuo Formation in Lianghekou section, southern Shaanxi

图版 I Plate I



a. 南沱组坠石构造(?) ; b. 陡山沱组一段粉砂岩中的红灰韵律层; c, d. 陡山沱组二段下部(c)与上部(d)砂岩与页岩的互层结构; e. 陡山沱组四段的负载构造; f. 低倍单偏光显微照片, 示陡山沱组一段粉砂岩中的水平层理

2 样品与方法

样品采自陕南汉中镇巴县两河口剖面陡山沱组下部。首先将采集的样品磨制成探针片, 利用 Olympus BX53 偏光显微镜对其进行详细的镜下观察, 海绿石产出层位分别位于距陡山沱组底界约 5.2 m 和 6.7 m 的含长石细砂岩中(图 2)。挑选含海绿石的岩石粉末开展 XRD 分析, 并进行矿物学标定, 随后筛选出代表性的探针片用于超微组构观察和原位微区成分定量分析。

超微组构观察与原位微区成分定量分析工作在中国地质大学(北京)场发射扫描电镜(FESEM)实验室完成。进行超微观察与定量分析前, 对探针

片表面喷涂约 6 nm 厚的铂(Pt)层以增强其导电性。实验室采用 Zeiss Supra 55 型场发射扫描电镜, 使用二次电子探头模式(SE2)分析海绿石的形态特征, 利用背散射探头(AsB)表征海绿石与其他典型矿物的成分差异。原位微区成分的定量分析通过与电镜相连的 Oxford X-art 型电制冷能谱仪(EDS)完成。设置加速电压为 20 kV, 工作距离为 15 mm, 信号采集区域直径约 2 μm, 标样为美国 MINM25-53 矿物及合成物, 分析误差一般小于 3%。

XRD 分析工作在中国地质大学(北京)粉晶衍射实验室通过 SmartLab 型 X 射线衍射仪完成。对选取的全岩样品进行纯水清洗和简单破碎后, 使用玛瑙研钵将岩石碎块磨至 200 目以下粉末, 最后在 3°~70° 区间进行 XRD 分析, 设置扫描步长为

0.02°,扫描速度为1°/min。

3 结果

3.1 海绿石分布特征

两河口剖面海绿石主要分布在陡山沱组底部砂岩中。砂岩为细粒等粒结构,粒径0.1~0.2 mm,

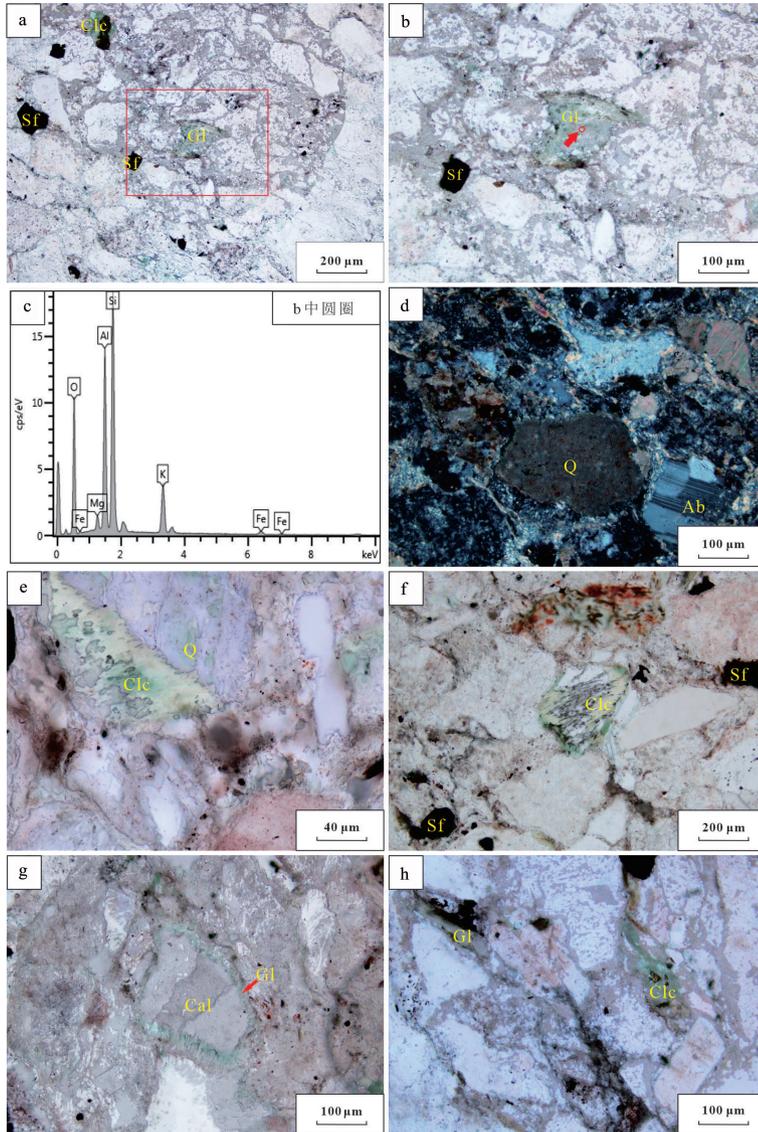
颗粒支撑,主要矿物为石英、长石、绿泥石、海绿石、白云母等(图版II-a、d、e、g)。石英含量约占60%,呈无色透明的粒状;长石含量约占10%,均为钠长石,镜下可见聚片双晶;方解石含量约占10%,呈半自形粒状分布于砂岩中;绿泥石含量约占2%,在单偏光下可见淡绿色—亮黄色的较强多色性,呈不规则片状分布于砂岩中;白云母含量约占2%,具一组极完全解理,在正交偏光镜下可见高级干涉色,呈片状分布于砂岩中。岩屑含量约占5%,以硅质碎屑为主;杂基含量约占4%,呈土黄色分布于石英等碎屑矿物之间;胶结物含量约占7%,以显晶石英粒状胶结物为主,石英自生加大边较少,其次为海绿石胶结。单偏光下可见海绿石胶结物具有浅黄色—深绿色的较强多色性,以孔隙充填物的形式存在于石英、长石等碎屑颗粒之间。

偏光显微镜下观察结果显示,海绿石以胶体沉淀物的形式充填于石英、长石等碎屑矿物颗粒之间的孔隙中(图版II-a、b、g、h),其大小和分布受限于孔隙,不具备固定形状,为自生沉淀成因,属原地海绿石。此外,在场发射扫描电镜的二次电子探头模式(SE2)下还可进一步观察到海绿石的超微形态特征(图3-a~d),海绿石以片状晶体集合物的形式充填在石英、方解石等碎屑矿物颗粒表面或边部的溶蚀结构中。

3.2 含海绿石砂岩 XRD 分析结果

本次对两河口剖面陡山沱组底部的含海绿石砂岩开展了XRD分析。分析结果显示,石英具有较强的4.26 Å基底(100)与3.34 Å基底(011)衍射峰,其余衍射峰强度较弱;钠长石具有较强的4.03 Å基底(201)、3.68 Å基底(130)与3.19 Å基底(040)衍射峰;方解石具有较强的3.03 Å基底(104)衍射峰;海绿石具有较弱的10.13 Å基底(001)、4.61 Å基底(020)、2.72 Å基底(023)、2.37 Å基底(14)与1.51 Å基底(116)衍射峰;斜绿泥石、白云母衍射峰较其余矿物更弱,但均

图版II Plate II



a~h. 陕南两河口陡山沱组下部含海绿石砂岩显微特征; a、b. 低倍(a)和高倍(b)单偏光显微照片, 示含海绿石砂岩的颗粒支撑结构, b为a的局部放大; c. 为b图圆圈处海绿石的EDS谱图; d. 高倍正交偏光显微照片, 示钠长石的双晶特征; e、f. 高倍(e)和低倍(f)单偏光显微照片, 示斜绿泥石与石英的接触关系; g. 高倍单偏光显微照片, 示海绿石与方解石的接触关系; h. 高倍单偏光显微照片, 示斜绿泥石与海绿石的分布特征。Q—石英; Ab—钠长石; Gl—海绿石; Cal—方解石; Clc—斜绿泥石; Sf—硫化物

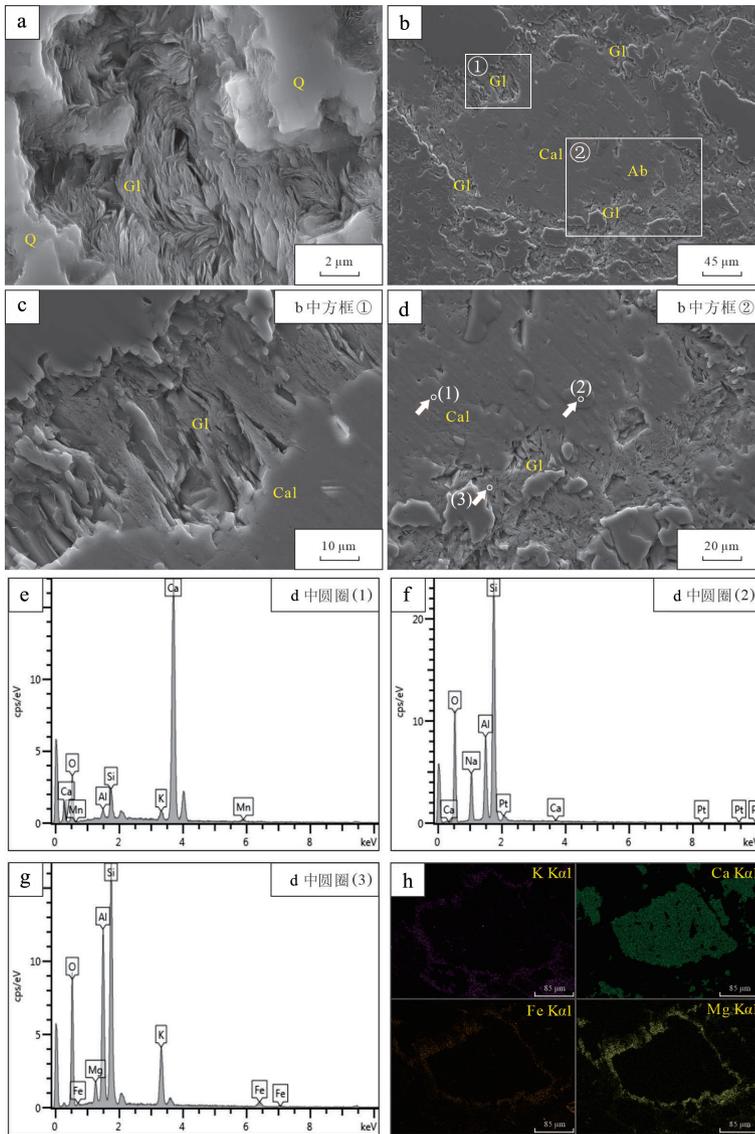


图 3 海绿石与其他矿物间的接触关系

Fig. 3 Contact relationship between glauconite and other minerals
 a—SE(二次电子)照片, 示石英颗粒间具有片状晶体结构的海绿石; b~d—SE(二次电子)照片, 示海绿石与钠长石之间的接触关系, c 和 d 均为 b 的局部放大; e~g—d 中圆圈①处的方解石(e)、钠长石(f)和海绿石(g)的 EDS 图谱; h—b 的 EDS 面扫描结果, 示海绿石围绕方解石生长;
 Q—石英; Ab—钠长石; Gl—海绿石; Cal—方解石

能有效识别(图 4)。XRD 分析结果与镜下观察一致, 均指示样品由海绿石、斜绿泥石、石英、钠长石等特征矿物组成。

3.3 海绿石主量元素组成

本次针对含海绿石砂岩开展了原位微区成分定量分析工作, 共获得了 82 个海绿石的主量元素数据(表 1)。分析结果显示, 与显生宙海绿石相比

(Odin et al., 1981; Dasgupta et al., 1990; Amorosi, 1997), 本次研究的海绿石具有高 K_2O 和 Al_2O_3 、低 Fe_2O_3 含量的特征。其中, K_2O 含量较高, 变化范围为 8.12% ~ 10.63% (平均值 9.49%), 与显生宙高成熟度海绿石的 K_2O 含量相当; Al_2O_3 含量的变化范围为 23.3% ~ 34.14% (平均值 27.73%), 比前寒武纪海绿石的 Al_2O_3 含量高 (Dasgupta et al., 1990; Deb et al., 1998; Guimaraes et al., 2000; Ivanovskaya et al., 2006; Banerjee et al., 2008; Mei et al., 2008; 周锡强等, 2009; Drits et al., 2010; Sarkar et al., 2014; Banerjee et al., 2015); 海绿石具有较低的 Fe_2O_3 含量, 其变化范围为 1.48% ~ 4.59% (平均值 2.84%), 与 Al_2O_3 含量无显著相关关系。此外, 陡山沱组海绿石的 MgO 和 SiO_2 含量变化较大, MgO 含量变化范围为 1.3% ~ 7.3% (平均值 3.27%), SiO_2 含量变化范围为 51.01% ~ 59.83% (平均值 56.39%)。陡山沱组海绿石的 Na_2O 、 CaO 、 MnO 和 P_2O_5 含量较低, 在晶体结构化学式计算中可忽略不计。总体而言, 两河口剖面陡山沱组海绿石的 K_2O 含量与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 含量之间未呈现明显的相关关系(图 5、图 6-b~d), 这与以往报道的前寒武纪海绿石主量元素含量协变图基本一致 (Dasgupta et al., 1990; Deb et al., 1998; Guimaraes et al., 2000; Ivanovskaya et al., 2006; Banerjee et al., 2008; Mei et al., 2008; 周锡强等, 2009; Drits et al., 2010; Sarkar et al., 2014; Banerjee et al., 2015)。

3.4 海绿石的晶体结构化学式

基于电价平衡原则, 通过海绿石结构单元中所含有的 $O_{10}(OH)_2$, 以 $Fe(III)$ 近似代表总铁 (Fe_T), 可计算海绿石的化学式原子数, 从而得到其化学式 (Banerjee et al., 2015)。两河口剖面陡山沱组海绿石的晶体结构化学式显示, 海绿石的四面体位置基本被 Si 所占据(变化范围 3.36~3.77, 平均 3.53), 剩余位置被 Al 所占据(变化范围 0.23~0.64, 平均 0.47)。在八面体位置处, $Al^{3+}(\text{oct})$ 与 $Fe^{3+}(\text{oct})$ 存在较显著的负相关关系(图 6-a) ($R^2=0.78$,

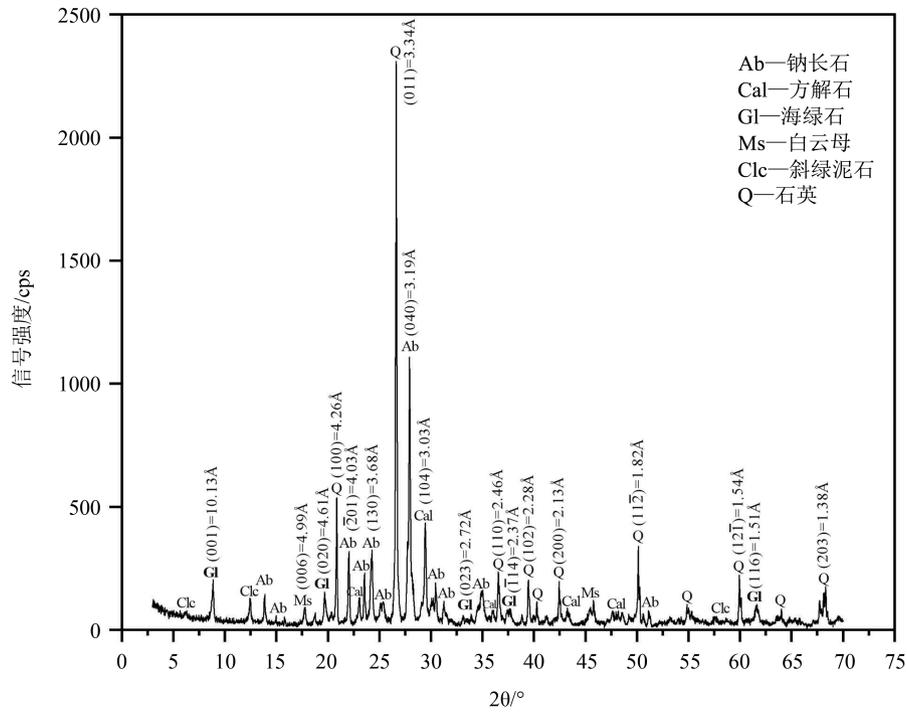


图 4 含海绿石砂岩 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of glauconitic sandstone

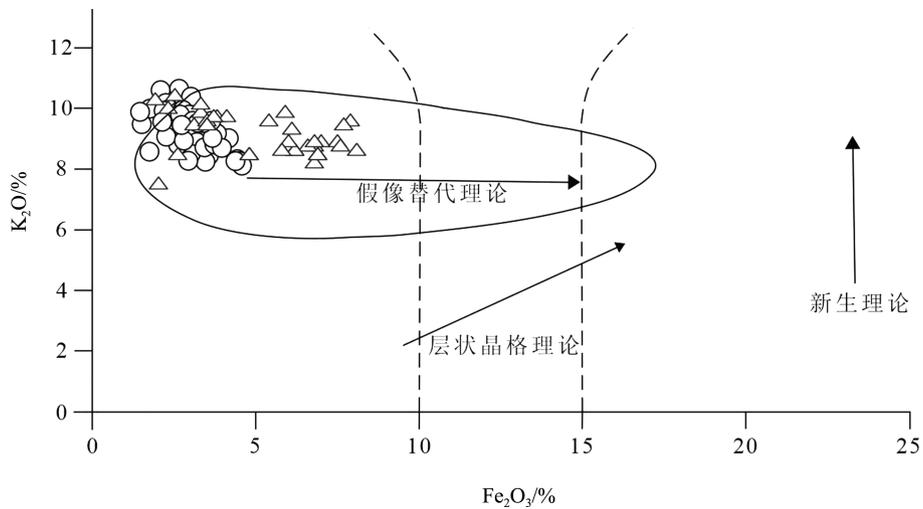


图 5 陡山沱组海绿石 K₂O 与 Fe₂O₃ 协变图

(图中圆圈代表本研究所选取的陕南地区陡山沱组海绿石样品的 K₂O-Fe₂O₃ 数据点; 三角形代表瓮安地区陡山沱组海绿石的 K₂O-Fe₂O₃ 数据点 (Algabri et al., 2020); 黑色闭合曲线代表其他作者发表的前寒武纪海绿石 K₂O-Fe₂O₃ 分布范围 (Odin et al., 1981; Dasgupta et al., 1990; Dep et al., 1998; Guimaraes et al., 2000; Ivanovskaya et al., 2006; Banerjee et al., 2008; Mei et al., 2008; Drits et al., 2010; Banerjee et al., 2015; 汤冬杰等, 2016; Tang et al., 2017a; Bansal et al., 2020); 图中的 3 个箭头代表海绿石的 3 种成因机制理论)

Fig. 5 Cross plot between K₂O and Fe₂O₃ of the glaucony in the Doushantuo Formation

$n=82$), 这与 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 在八面体位置的相互取代有关 (Odin et al., 1981; Dasgupta et al., 1990;

Banerjee et al., 2008; 2012a, b), 其中 Al³⁺ 是主要阳离子, 其含量变化范围为 1.37~1.79 (平均值 1.57);

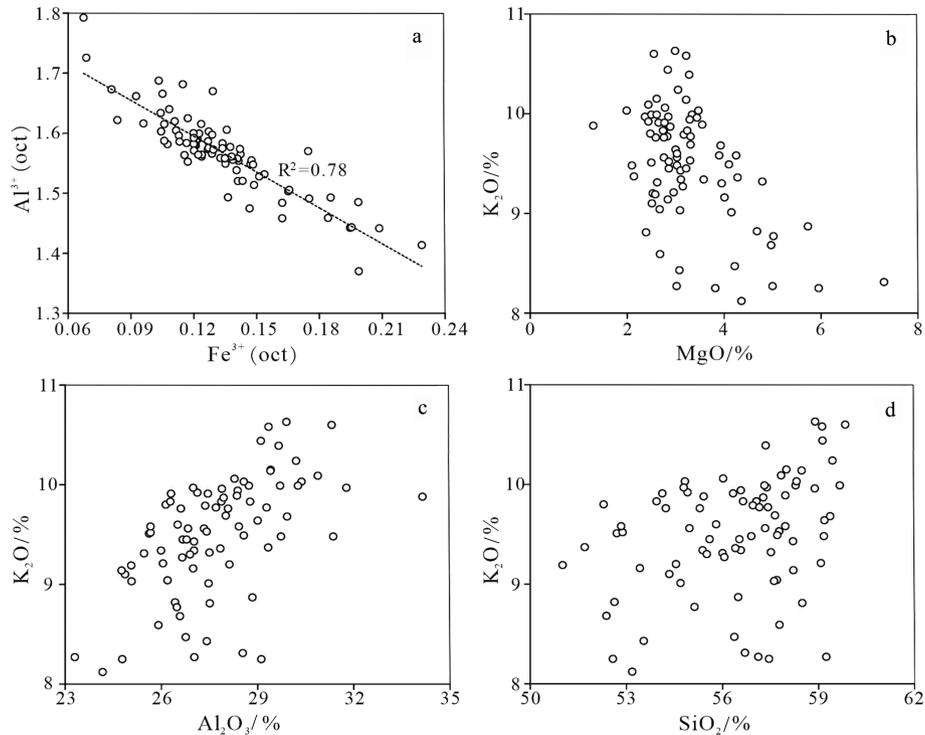


图 6 陡山沱组海绿石中 K_2O 与其他主要元素协变图及八面体位置的 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 协变图

Fig. 6 Cross plots between K_2O and other major elements, and cross plot between octahedral Al^{3+} and Fe^{3+} of the glaucony in the Doushantuo Formation

a—海绿石八面体位置 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 协变图; b~d— K_2O 与 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 协变图

Fe^{3+} 的含量较低,其含量变化范围为 0.07~0.23 (平均值 0.13); 三价阳离子 R^{3+} 总数的变化范围为 1.57~1.86 (平均值 1.70)。 Mg^{2+} 含量变化范围为 0.12~0.65 (平均值 0.30)。上述计算结果表明,两河口剖面陡山沱组海绿石与国际粘土协会公布的海绿石化学组成一致 (Bailey, 1980)。

4 讨论

4.1 共生序列

海绿石与其他矿物的共生关系是海绿石化过程的客观反映,探明样品中矿物的共生序列是分析海绿石形成机制的重要前提。基于岩石学与岩相学观察,陕南镇巴地区两河口剖面陡山沱组含海绿石砂岩的沉积成岩演化序列可以依次划分为以下 3 个阶段。

(1) 原始陆源碎屑组分的沉积。在陡山沱组底部,随着 Marinoan 冰期结束后的全球海平面升降与 CO_2 浓度上升 (Hoffman et al., 1998), 较强的大陆风化作用使得陆源碎屑物质的输入增多,石英、长石

等陆源碎屑在这一阶段逐渐沉积,构成了含海绿石砂岩的主要矿物组分 (图版 II -a, b, d)。

(2) 自生硫化物与方解石的形成。在碎屑矿物沉积以后,有机物周围发生的微生物硫酸盐还原作用促进了自生硫化物的形成 (图版 II -a, b, f)。随着孔隙水中的碳酸根离子过饱和,方解石逐渐沉淀在石英、钠长石等先前沉积的碎屑颗粒周围 (图版 II -g、图 3-b)。

(3) 海绿石的准同生胶结作用。在碎屑物质和早期胶结物沉淀以后,海绿石以胶结物的形式充填在碎屑颗粒周围的孔隙中 (图版 II -a, b, g; 图 3-a~d), 其自形程度明显低于周围早先形成的矿物。

4.2 海绿石化过程及离子来源

两河口剖面陡山沱组海绿石微相特征和高成熟度 ($K_2O > 8\%$) 均显示出原地海绿石的特征 (张琴等, 2016)。如前所述,海绿石的成因机制目前主要有 3 种理论: 层状晶格理论、新生理论和假像替代理论。陡山沱组海绿石缺乏 K_2O 和 Fe_2O_3 的正相关关系 (图 5), 不能用层状晶格理论解释。其稳定的

高 K_2O 含量也不能用新生理理论解释(图 5)。事实上,两河口剖面海绿石的 K_2O 和 Fe_2O_3 投图大部分落在假像替代理论的趋势线上(图 5),微相观察同样发现石英等碎屑矿物的溶解现象(图 3),因此假像替代理论可以合理地解释研究剖面海绿石的成因。

从化学组成看,两河口剖面陡山沱组下部海绿石 K_2O 含量高($9.38\% \pm 0.6\%$), Fe_2O_3 含量低($2.88\% \pm 0.63\%$),具有前寒武纪海绿石的特点(Banerjee et al., 2016; 汤冬杰等, 2016; Tang et al., 2017a; Algabri et al., 2020)。研究剖面海绿石中的 K 离子可能有多种来源,包括海水、碎屑颗粒的溶解、大陆风化作用及火山作用。现代海水的 K 离子浓度约为 400×10^{-6} ,在早期成岩阶段,海水与孔隙水的充分交换至少可以成为海绿石所需 K 离子的部分来源(Murav'yev et al., 1985)。粉晶衍射与显微观察的结果显示,研究样品中几乎不含有钾长石矿物(图版 II -a, f~h),但其他碎屑(如云母)的溶解可以提供一定的 K 离子;研究剖面陡山沱组早期属于近岸滨海沉积环境,Marinoan 冰期结束以后大陆风化作用的增强将大量的陆源碎屑输入海洋,为研究区域的局部海水带来较高浓度的 K、Al、Mg 和 Si 元素。此外,该时期较强的火山作用也可能使局部海水富集 K 元素,南沱组顶部和陡山沱组底部出现的凝灰岩层均能指示这种较强火山作用的存在(Condon et al., 2005; Zhou et al., 2019)。海水中局部富集的 K、Al、Mg 元素最终通过孔隙水与海水之间的交换参与海绿石的演化。

研究剖面海绿石中的 Fe 同样可能有多重来源,包括含铁淡水输入、热液流体、火山活动、富铁的碎屑矿物及富铁海水。前人报道了两河口剖面主量、微量和稀土元素(REE)结果,陡山沱组顶部显示出强烈的正 Eu 异常,其余部分均缺少或显示出弱的正 Eu 异常,表明陡山沱组中下部未受到强烈热液作用的影响(Xiao et al., 2021)。研究剖面海绿石 Fe_2O_3 含量与瓮安剖面陡山沱组下部 I 型海绿石 Fe_2O_3 含量相似,而明显比陡山沱组中上部 II 型海绿石 Fe_2O_3 低(Algabri et al., 2020)。瓮安剖面 I 型海绿石发育于陆源碎屑中,而 II 型海绿石主要与磷灰石共生,因此碎屑物质可能不是陡山沱组海绿石 Fe 的主要来源。大量研究表明,陡山沱组沉积期间深海环境以缺氧富铁为主(Li et al., 2010; 2018),因

此富铁海水可能是陡山沱组海绿石 Fe 的重要来源。区域火山活动和碎屑矿物的溶解也是 Fe 的部分来源。综上所述,陡山沱组含海绿石砂岩形成于 Fe 氧化还原界面附近,大陆风化作用输入和陆源碎屑物质的溶解为海绿石的演化提供了 Al、Si 及部分 K、Fe 等元素来源,富铁海水与孔隙水的交换及火山活动提供了海绿石形成所需的 K、Fe,海绿石最终以孔隙水胶体沉淀的形式产出于碎屑颗粒之间。

4.3 埃迪卡拉纪早期古海洋氧化还原环境演变

前人对古海洋氧化还原状态的重建大多利用地球化学手段,特别是氧化还原敏感元素含量及其同位素比值(Algeo et al., 2020; 程锦翔等, 2022)。埃迪卡拉纪海洋氧化还原环境变化对浅水区真核生物的演化具有重要影响(Li et al., 2018)。有学者对两河口剖面及相邻的小洋剖面陡山沱组(二者相距不超过 5 km)开展了详细的主量、微量元素和有机碳含量分析(Xiao et al., 2020; Xiao et al., 2021),旨在探讨研究区的氧化还原环境和古生产力变化。在小洋剖面,氧化还原敏感元素,如 Mo、V、U 等在陡山沱组下部含量较低,与后太古宙页岩(PAAS, Post-Archean Australian Shale)相比仅呈轻度富集或不富集的特征,结合同期较低的 C_{org}/P 值和较高的 Th/U 值,指示该地区陡山沱组下部沉积于氧化的水体环境(Xiao et al., 2020)。两河口剖面陡山沱组下部 Mo 和 U 的富集程度与小洋剖面相当,结合二者富集系数的相关性研究认为,研究区沉积于次氧化的环境。氧化还原敏感元素的富集程度及相关比值是传统的氧化还原环境替代指标(Jones et al., 1994; Tribouillard et al., 2006),在古环境研究方面被广泛应用。然而,这些指标均是建立在现代海洋环境的基础上,是否适用于前寒武纪仍存在不确定性,尤其是低的氧化还原元素含量具有多解性(Sahoo et al., 2012)。有学者对传统的氧化还原指标进行了重新评估(Algeo et al., 2020),提出利用某一指标的临界值判断氧化还原环境具有较大风险,需要不同体系的指标相互验证。因此,研究区陡山沱组氧化还原环境的推测(Xiao et al., 2020; Xiao et al., 2021),需要其他证据的支持。

海绿石作为一种指相矿物,近年来已经成功用于前寒武纪海洋氧化还原环境研究(汤冬杰等, 2016; Tang et al., 2017a; Algabri et al., 2020)。海绿石形成过程中需要 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的共同参与(Banerjee

et al., 2016), 因此通常认为其主要形成于 Fe 化变带附近 (Meunier et al., 2007; 汤冬杰等, 2016; Tang et al., 2017a), 化变带界面的上下波动有利于海绿石同时获得 Fe(II) 和 Fe(III)。在 K 和 Fe 供应充足的情况下, 如果水体处于还原环境, 则优先沉淀磁绿泥石 (Tang et al., 2017b); 相反, 如果水体氧逸度较高则会促进针铁矿的沉淀 (Hillier et al., 1992)。因此, 本次研究在陡山沱组底部发现的原生沉淀海绿石可以指示当时的孔隙水为次氧化条件, 其氧逸度可能与 Fe 化变带相当。在海绿石形成的早期成岩阶段, 沉积体系仍处于开放状态, 海水和孔隙水之间存在活跃的交流, 笔者推测, 研究区底层海水中氧气含量更高, 为次氧化—氧化的环境, 这与前人通过地球化学数据得出的结论一致 (Xiao et al., 2020; Xiao et al., 2021)。

此外, 两河口剖面陡山沱组的海绿石在宏观上仅局限分布于底部的砂岩中, 且具有含量较低的特征, 这与瓮安地区陡山沱组海绿石在整个二段均有分布且向上缓慢减少的分布特征 (Algabri et al., 2020) 明显不同, 可能指示了复杂的古地理环境和古海水氧化还原环境对于海绿石演化的共同调控作用。瓮安地区陡山沱组下部为浅水潮坪相沉积, 陆源碎屑含量较高, 随着海侵过程陆源碎屑输入减少、内碎屑输入增多, 整体呈现出内陆架的海相沉积特征, 海绿石含量向上缓慢减少, 结合其他地球化学指标, 如 Ce 异常等, 可能反映了海水的缓慢氧化过程 (Algabri et al., 2020)。陕南地区陡山沱组沉积期间地形差异较大, 沉积相在纵向上演化较迅速 (汪泽成等, 2019; 李智武等, 2019; 周晓峰等, 2020; Xiao et al., 2021), 沉积环境由底部的滨海相快速过渡为中上部可见滑塌构造的斜坡相, 整体上呈现海水加深的特征, 海绿石含量从有到无的突然转变可能是由伴随着海水加深的缺氧环境引起的。陕南和瓮安地区陡山沱组中的海绿石均反映了华南埃迪卡拉纪早期海相沉积背景, 间接否定了三峡地区甚至瓮安地区可能属于陆相湖泊环境的观点 (Bristow et al., 2009)。

5 结 论

(1) 陕南地区两河口剖面陡山沱组的海绿石具有高 K_2O 和 Al_2O_3 、低 Fe_2O_3 含量的化学组分特征, 与已报道的前寒武纪海绿石相似。碎屑矿物的溶

解及海水与孔隙水之间的物质交换为海绿石提供了形成过程所需的元素, 使海绿石最终以胶体填隙物的形式沉淀在碎屑颗粒之间。

(2) 海绿石的演化过程受控于古海水的氧化还原条件, Fe 氧化还原界面在海水氧化还原结构中的变化最终会对海绿石的沉淀位置产生影响, 前寒武纪—显生宙海水的逐渐氧化过程, 可能导致海绿石的形成环境由浅水环境过渡为深水环境, 因此海绿石可作为海水次氧化界面的指示矿物。

(3) 除海水的氧化还原状态外, 海绿石含量在地层垂向上的变化还受古地理环境的影响。陕南地区和瓮安地区的陡山沱组都属于浅海相沉积, 海绿石含量在上述 2 个地区地层垂向上的不一致变化, 实质上反映了因古地理环境不同而导致的海水氧化还原环境差异, 其中陕南地区陡山沱组海绿石垂向分布的局限性, 可能反映了由古地理环境改变所引起的沉积环境趋于缺氧。

致谢: 中国地质大学(北京)盛楠硕士、谢宝增博士、马坚白博士在原位微区成分定量分析方面提供帮助, 中国地质大学(北京)秦政博士在 XRD 分析方面提供帮助, 评审专家对论文提出了宝贵的修改意见, 一并表示感谢。

注释

①中国地质调查局. 全国 1:25 万地质图. 国家地质资料数据中心, 2013.

参考文献

- Algabri M, She Z B, Jiao L X, et al. Apatite-glaucyony association in the Ediacaran Doushantuo Formation, South China and implications for marine redox conditions[J]. *Precambrian Research*, 2020, 347: 105842.
- Algeo T J, Liu J S. A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis[J]. *Chemical Geology*, 2020, 540: 119549.
- Amorosi A. Glaucyony and Sequence Stratigraphy: A Conceptual Framework of Distribution in Siliciclastic Sequences [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1995, 65(4b): 419-425.
- Amorosi A. Detecting Compositional, Spatial, and Temporal Attributes of Glaucyony: A Tool for Provenance Research[J]. *Sedimentary Geology*, 1997, 109(1/2): 135-153.
- An Z H, Jiang G Q, Tong J N, et al. Stratigraphic position of the Ediacaran Miaohe biota and its constrains on the age of the upper Doushantuo delta C-13 anomaly in the Yangtze Gorges area, South China [J]. *Precambrian Research*, 2015, 271: 243-253.
- Bailey S W. Summary of Recommendation of AIPEA Nomenclature Committee on Clay Minerals[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65: 1-7.

- Banerjee S, Jeevankumar S, Eriksson P G. Mg-Rich Ferric Illite in Marine Transgressive and Highstand Systems Tracts: Examples from the Paleoproterozoic Semri Group, Central India[J]. Precambrian Research, 2008, 162(1/2): 212-226.
- Banerjee S, Chattoraj S L, Saraswati P K, et al. Substrate Control on Formation and Maturation of Glauconites in the Middle Eocene Harudi Formation, Western Kutch, India[J]. Marine and Petroleum Geology, 2012a, 30(1): 144-160.
- Banerjee S, Chattoraj S L, Saraswati P K, et al. The Origin and Maturation of Lagoonal Glauconites: A Case Study from the Oligocene Maniyara Fort Formation, Western Kutch, India[J]. Geological Journal, 2012b, 269(8): 259-269.
- Banerjee S, Mondal S, Chakraborty P P, et al. Distinctive compositional characteristics and evolutionary trend of Precambrian glaucony: Example from Bhalukona Formation, Chhattisgarh basin, India [J]. Precambrian Research, 2015, 271: 33-48.
- Banerjee S, Bansal U, Thorat A V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition[J]. Journal of Palaeogeography, 2016, 5(1): 43-71.
- Bansal U, Banerjee S, Nagendra R. Is the rarity of glauconite in Precambrian Bhima Basin in India related to its chloritization? [J]. Precambrian Research, 2020, 336: 105509.
- Bristow T F, Kennedy M J, Derkowski A, et al. Mineralogical constraints on the paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(32): 13190-13195.
- Burst J F, Houston T. "Glauconite" pellets Their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations[J]. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologist, 1958, 42(2): 310-327.
- Condon D, Zhu M Y, Bowring S, et al. U-Pb Ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China[J]. Science, 2005, 308(5718): 95-98.
- Dasgupta S, Chaudhuri A K, Fukuoka M. Compositional Characteristics of Glauconitic Alterations of K-Feldspar from India and Their Implications[J]. Journal of Sedimentary Research, 1990, 60: 277-281.
- Deb S P, Fukuoka M. Fe-Illites in a Proterozoic Deep Marine Slope Deposit in the Penganga Group of the Pranhita Godavari Valley: Their Origin and Environmental Significance [J]. Journal of Geology, 1998, 106(6): 741-749.
- Drits V A, Ivanovskaya T A, Sakharov B A, et al. Nature of the Structural and Crystal-Chemical Heterogeneity of the Mg-Rich Glauconite (Riphean, Anabar Uplift)[J]. Lithology and Mineral Resources, 2010, 45(6): 555-576.
- Fischer H. Glauconite formation: discussion of the terms authigenic, perigenic, allogenic and meta-allogenic [J]. Eclogae Geologicae Helvetiae, 1990, 83(1): 1-6.
- Guimaraes E M, Velde B, Hillier S, et al. Diagenetic/Anchimetamorphic Changes on the Proterozoic Glauconite and Glaucony From the Paranoá Group, Mid-Western Brazil [J]. Revista Brasileira de Geociências, 2000, 30(3): 363-366.
- Harris L C, Whiting B M. Sequence-stratigraphic significance of Miocene to Pliocene glauconite-rich layers, on- and offshore of the US Mid-Atlantic margin[J]. Sedimentary Geology, 2000, 134(1): 129-147.
- Hillier S, Velde B. Chlorite Interstratified with a 7-a Mineral - an Example from Offshore Norway and Possible Implications for the Interpretation of the Composition of Diagenetic Chlorites [J]. Clay Minerals, 1992, 27(4): 475-486.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al. A Neoproterozoic snowball earth[J]. Science, 1998, 281(5381): 1342-1346.
- Hoffman P F, Abbot D S, Ashkenazy Y, et al. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology [J]. Science Advances, 2017, 3(11): e1600983.
- Ivanovskaya T A, Gor'kova N V, Karpova G V, et al. Phyllosilicates (Glauconite, Illite, and Chlorite) in Terrigenous Sediments of the Arymas Formation (Olenek High) [J]. Lithology and Mineral Resources, 2006, 41(6): 547-569.
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in South China [J]. Gondwana Research, 2011, 19(4): 831-849.
- Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indexes used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/4): 111-129.
- Kitamura A. Glaucony and carbonate grains as indicators of the condensed section: Omma Formation, Japan [J]. Sedimentary Geology, 1998, 122(1/4): 151-163.
- Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. Science, 2010, 328(5974): 80-83.
- Li C, Cheng M, Zhu M Y, et al. Heterogeneous and dynamic marine shelf oxygenation and coupled early animal evolution[J]. Emerging Topics in Life Sciences, 2018, 2(2): 279-288.
- Mei M X, Yang F J, Gao J H, et al. Glauconites Formed in the High-energy Shallow-Marine Environment of the Late Mesoproterozoic: Case Study from Tieling Formation at Jixian Section in Tianjin, North China [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(4): 146-158.
- Meunier A, Albani A E. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: a critical review[J]. Terra Nova, 2007, 19(2): 95-104.
- Murav'yev V I, Daynyak L G, Golovin B. Changes in the Composition of Glauconite in Contact with Sea Water [J]. International Geology Review, 1985, 27(7): 850-858.
- Odin G S, Matter A. De glauconiarum origine [J]. Sedimentology, 1981, 28: 611-641.
- Odin G S, Fullagar P D. Chapter C4 Geological Significance of the Glaucony Facies [J]. Developments in Sedimentology, 1988, 45: 295-332.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, et al. The evolution of the marine phosphate reservoir [J]. Nature, 2010, 467(7319): 1088-1090.
- Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, et al. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation [J]. Nature, 2012, 489: 546-549.
- Sahoo S K, Planavsky N J, Jiang G Q, et al. Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran ocean [J]. Geobiology, 2016, 14(5): 457-468.
- Sarkar S, Choudhuri A, Banerjee S, et al. Seismic and Non-Seismic Soft-Sediment Deformation Structures in the Proterozoic Bhandar Limestone, Central India [J]. Geologos, 2014, 20(2): 89-103.

- Tang D J, Shi X Y, Ma J B, et al. Formation of shallow-water glaucony in weakly oxygenated Precambrian ocean: An example from the Mesoproterozoic Tieling Formation in North China [J]. *Precambrian Research*, 2017a, 294: 214-229.
- Tang D J, Shi X Y, Jiang G Q, et al. Ferruginous seawater facilitates the transformation of glauconite to chamosite: An example from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation of North China [J]. *American Mineralogist*, 2017b, 102(11): 2317-2332.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232 (1/2): 12-32.
- Xiao D, Cao J, Luo B, et al. Neoproterozoic postglacial paleoenvironment and hydrocarbon potential: A review and new insights from the Doushantuo Formation Sichuan Basin, China [J]. *Earth - Science Reviews*, 2021, 212: 103453.
- Xiao W Y, Cao J, Luo B, et al. Marinoan glacial aftermath in South China: Paleo-environmental evolution and organic carbon accumulation in the Doushantuo shales [J]. *Chemical Geology*, 2020, 555: 119838.
- Zhang S H, Jiang G Q, Zhang J M, et al. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on late Neoproterozoic glaciations [J]. *Geology*, 2005, 33 (6): 473-476.
- Zhang Y, Zhang X L. New *Megasphaera*-like microfossils reveal their reproductive strategies [J]. *Precambrian Research*, 2017, 300: 141-150.
- Zhou C M, Huyskens M H, Lang X G, et al. Calibrating the terminations of Cryogenian global glaciations [J]. *Geology*, 2019, 47(3): 251-254.
- 程锦翔, 邓敏, 王正和, 等. 康滇古陆西侧早志留世古海洋氧化-还原环境及优质烃源岩发育模式——以盐源地区 CYD2 井为例 [J]. *地质通报*, 2022, 41(10): 1813-1828.
- 李智武, 冉波, 肖斌, 等. 四川盆地北缘震旦纪—早寒武世隆-坳格局及其油气勘探意义 [J]. *地学前缘*, 2019, 26(1): 59-85.
- 陕西省地质矿产局. 陕西省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1989.
- 汤冬杰, 史晓颖, 马坚白, 等. 中元古代海绿石: 前寒武纪海洋浅化变层深度的潜在指示矿物 [J]. *地学前缘*, 2016, 23(6): 219-235.
- 汪泽成, 刘静江, 姜华, 等. 中—上扬子地区震旦纪陡山沱组沉积期岩相古地理及勘探意义 [J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(1): 39-51.
- 张琴, 梅啸寒, 谢寅符, 等. 不同类型海绿石的发育特征及分类体系探讨 [J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(6): 952-963.
- 赵全基, 彭汉昌, 张壮域. 中国陆架海绿石分布特征及其意义 [J]. *海洋科学*, 1992, 16(5): 41-44.
- 周传明, 袁训来, 肖书海, 等. 中国埃迪卡拉纪综合地层和时间框架 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2019, 49(1): 7-25.
- 周晓峰, 杨风丽, 杨瑞青, 等. 扬子克拉通埃迪卡拉系陡山沱组构造-岩相古地理恢复及油气意义 [J]. *古地理学报*, 2020, 22(4): 647-662.
- 周锡强, 李楠, 梁光胜, 等. 天津蓟县中元古界铁岭组叠层石灰岩中原地海绿石的沉积学意义 [J]. *地质通报*, 2009, 28(7): 985-990.