

黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩 岩石学、地球化学特征及意义

兰叶芳, 任传建, 李小彩, 任戍明, 高柱

贵州工程应用技术学院矿业工程学院, 贵州毕节 551700

摘要: 在剖面实测、薄片鉴定和阴极发光分析的基础上, 结合元素和同位素地球化学分析, 研究黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩的岩石学和地球化学特征并揭示其地质意义。结果表明: 1) 中二叠统栖霞和茅口组主要发育泥晶灰岩和颗粒灰岩, 不具阴极发光或显示弱阴极发光, 而白云石化作用主要发育于栖霞组上部和茅口组一段, 白云石具有暗玫瑰红色阴极发光; 2) 栖霞组—茅口组碳酸盐岩相对富集 Ni、V、Cr、U, 贫亲铜元素, 具有稀土总量低(Σ REE+Y 为 2.11~8.10 $\mu\text{g/g}$), 轻稀土相对亏损和重稀土相对富集的左倾型稀土分配特征; 3) 易于在陆源组分中富集的 Ti、Al、Zr、Th 等元素含量均较低、具有低 Mn 含量($<50 \times 10^{-6}$)和 Mn/Sr 比值(<1)、结合阴极发光和 REE 组成特征, 说明研究区中二叠统碳酸盐岩样品受陆源物质影响或改造的程度较小, 而极低的 Re、Cd、Mo、U、Cu 含量以及明显的 Ce 负异常表明, 中二叠世研究区以氧化环境为主; 4) 碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 1.2‰ ~ 4.6‰(平均值 3.6‰), $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 -7.4‰ ~ -10.1‰(平均值 -9.08‰), 碳氧同位素之间无明显相关性, 碳同位素的变化与区内的海侵—海退旋回相一致, 而氧同位素的偏负则反映的是渐进埋藏成岩作用的增温效应。

关键词: 碳酸盐岩; 地球化学特征; 成岩蚀变; 沉积环境; 栖霞—茅口组; 毕节地区

中图分类号: P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2022.030301

Petrological and Geochemical Characteristics and Their Significance of Middle Permian Carbonate Rocks in Bijie Area, Northwestern Guizhou

LAN Ye-fang, REN Chuan-jian, LI Xiao-cai, REN Shu-ming, GAO Zhu

School of Mining Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie, Guizhou 551700

Abstract: Based on field observations, thin section identification, and cathodoluminescence analysis, combined with elemental and isotope geochemical analysis, the petrological and geochemical characteristics of the Middle Permian carbonate rocks in northwestern Guizhou were studied. The results show that: 1) Grainstone and micritic limestone dominate the Middle Permian strata, and the rock samples exhibit weak to no luminescence. Dolomitization mainly occurs in the upper part of Qixia Formation and the first member of Maokou Formation; the dolomites have dark rose cathodoluminescence. 2) The carbonate rocks of Qixia–Maokou Formation are relatively rich in Ni, V, Cr and U, and poor in chalcophile elements. They generally have a left-leaning REE distribution pattern with low total REE (Σ REE 2.11~8.10 $\mu\text{g/g}$), relative deficit of LREE, and relative enrichment of HREE. 3) The contents of elements such as Ti, Al, Zr, and Th, which are easily enriched in terrigenous components, are low. The low Mn content ($<50 \times 10^{-6}$) and Mn/Sr ratio (<1), combined with the characteristics of cathodoluminescence and REE composition, indicate that the Middle Permian carbonate samples in the study area

本文由贵州省科技计划项目(编号: 黔科合基础[2017]1407)、贵州省高校优秀科技创新人才支持计划(编号: 黔教合 KY 字[2015] 504)、贵州工程应用技术学院高层次人才科研启动基金项目(编号: 院科合字 G2017006 号)、贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(编号: 黔教合 KY 字[2018]404; 黔教合 KY 字[2022]124)和创新创业项目(编号: 202010668007)资助。

收稿日期: 2021-11-17; 改回日期: 2022-02-26; 网络首发日期: 2022-03-08。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 兰叶芳, 女, 1984 年生。博士, 副教授。主要从事沉积地质学领域的教学和科研工作。通讯地址: 551700, 贵州省毕节市学院路 1 号贵州工程应用技术学院矿业工程学院。E-mail: wssbdnn@163.com。

are less affected or modified by terrigenous materials. The extremely low Re, Cd, Mo, U, Cu content and obvious negative Ce anomaly indicate that the environment of the study area was dominated by oxidation conditions during the Middle Permian. 4) The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ ranges from 1.2‰ to 4.6‰ (mean 3.6‰), and from -7.4‰ to -10.1‰ (mean -9.08‰), respectively. There is no obvious correlation between $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$. The variation of carbon isotope is consistent with the transgression-regression cycle in the area, while the negative oxygen isotope is mainly the result of burial diagenesis.

Key words: carbonate rocks; elemental and isotope geochemistry; diagenetic alteration; sedimentary environment; Qixia–Maokou Formation; Bijie area

内源成因的碳酸盐岩赋存了其沉积介质的多源信息(黄清华等, 2021), 其稳定同位素、痕量元素和稀土元素等地球化学特征被广泛应用于了解古海平面变化(徐立恒等, 2009)、构造运动以及生物灭绝信息(彭冰霞, 2006; 曾旭等, 2021)、重建和恢复古气候、古温度和古盐度(张秀莲, 1985)、古生产力和氧化还原条件(Hesselbo et al., 2020; 赵坤等, 2021)、分析成岩环境和成岩演化(陈荣坤, 1994; 汤好书等, 2009; 杜洋等, 2016)。黔西北毕节地区二叠系海相碳酸盐岩沉积分布广泛, 地层出露良好, 是铅锌矿等固体矿产资源的重要赋矿围岩, 如贵州第一个超大型铅锌矿床——猪拱塘铅锌矿床便是在中二叠统栖霞组碳酸盐岩中发现的隐伏超大型 MVT 型铅锌矿床(何良伦等, 2020)。同时二叠系栖霞和茅口组作为重要的油气烃源岩层和储集层, 在四川盆地不断取得发现和突破(任利明等, 2021; 何溥为等, 2021)。因此, 二叠系地层作为中国南方重要油气及沉积矿产发育最好的储层之一(郭强强, 2019), 由于具有较大的勘探开发前景而广受关注。自 1981 年完成了贵州省全省范围内 1:20 万的系统区域地质调查以来, 前人在黔西北地区开展的工作和研究主要集中在区域构造演化(窦新钊, 2012)、古生物学与地史学(杨绳武, 1985; 金玉玕等, 1999)、岩相古地理(陈文一等, 1984; 张明发等, 2014)以及层序地层学(陈洪德等, 1999)等方面, 为进一步的沉积成岩作用研究奠定了良好的基础。总的来讲, 岩石学分析可以说是碳酸盐岩沉积和成岩作用研究的基石, 而元素和同位素等沉积地球化学分析手段近来在碳酸盐岩研究领域得到越来越广泛的应用(White, 2013; 施泽进等, 2019)。因此, 在前人研究的基础上, 本文以黔西北毕节地区中二叠统栖霞组和茅口组地层碳酸盐岩为研究对象, 讨论其岩石学特征、同位素和元素组成特点和变化规律, 进而尝试探讨其沉积和成岩指示意义。

1 区域地质背景

毕节地区位于贵州省西北部, 大地构造位置处于扬子准地台西缘黔北台隆的遵义断拱, 属于上扬

子地层分区。区内出露寒武系至第四系地层, 其中二叠系和三叠系地层出露齐全、发育完整, 缺失中—上奥陶统、志留系、下—中泥盆统, 下石炭统岩关组、上侏罗统、白垩系以及古近系(贵州省地质矿产局, 1987)。在黔中隆起和海平面变化的影响下, 贵州石炭纪至早二叠世的古地理格局总体表现为“南海北陆”。早二叠世亚丁斯克末期, 海平面的小幅度上升使贵州广泛沉积煤系地层(邓旭升等, 2020), 研究区演变为滨岸沼泽环境, 沉积梁山组黏土岩、石英砂岩及含煤岩系, 其泥岩含量由南向北逐渐增多。随着大规模的海侵事件开始, 海侵范围逐渐扩大, 贵州完全被海水淹没, 其大部分地区演变为浅水碳酸盐岩台地沉积(图 1), 研究区内连续沉积了栖霞组和茅口组以生屑灰岩、白云质灰岩和灰岩为主的地层。在台地边缘发育海绵生物礁灰岩和颗粒灰岩(邓旭升等, 2020)。茅口晚期的东吴运动造成地壳不均匀抬升, 海侵范围缩小, 茅口组上部地层发育不同程度的岩溶作用。晚二叠世吴家坪期, 形成北西向南东依次为陆相—海陆交互—海相沉积的古地理格局(邓旭升等, 2020), 研究区内沉积上二叠统海陆过渡相以细砂岩、粉砂岩、泥岩、煤层以及灰岩交替发育的龙潭组含煤岩系(陈文一等, 1984)。

2 样品采集与分析测试方法

此次研究选取二叠系地层发育连续、出露良好的毕节大新桥剖面(位置见图 2)进行野外观察、描述和测量。剖面起点为梁山组, 终点为茅口组与龙潭组界线处, 露头主要特征如图 3 所示, 共采集栖霞组和茅口组样品 35 件(样品分布如图 4)。首先借助于野外观察、手标本鉴定和显微镜下的铸体薄片分析(辅助茜素红 S 染色和铁氰化钾染色技术)进行岩石学特征研究。在成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室完成阴极发光特征分析, 分析仪器为英国剑桥仪器公司 CL8200MK5 阴极发光仪(配以莱卡偏光显微镜), 测试条件为束电压 12 kV、束电流 300 μA。在岩石学特征研究的基础上, 挑选新鲜洁净无污染的 10 件样品(包括 4 件栖霞组泥晶灰岩和 6 件茅口组生屑灰岩和内碎屑灰岩样品), 粉

碎并用玛瑙钵研磨至 200 目, 进行配套的元素和同位素测试和分析, 相应的地球化学测试在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。元素分析参照冯兴雷等(2012)的方法进行, 常量和微量元素分析采用醋酸溶解法。微量元素分析所用仪器为 ELEMENT XR 等离子体质谱仪, 测试温度为 21.5℃, 相对湿度为 21.7%, 测试项目参数包括 Li、Bi、Th、U、Nb、Ta、Zr、Hf 等。常量元素分析精度优于 5%, 微量和稀土元素测定值的标准偏差小于 10%。碳氧同位素分析在 MAT 253 稳定同位素质谱仪上完成, 以美洲拟箭石 Pee Dee Belemnite 作为标准(简称 PDB, 全文同), 分析测试精度为 0.1‰。

3 岩石学特征

3.1 野外宏观特征

根据野外观察, 二叠系下部地层梁山组为灰白色黏土岩夹土黄色泥岩(图 3a), 中厚层石英砂岩夹硅质岩, 黑色黏土质粉砂岩及页岩, 顶部含不稳定煤层, 并以此作为梁山组与栖霞组的界线(图 3b); 栖霞组底部主要由燧石条带状灰岩、泥灰岩以及含生屑泥晶灰岩组成, 往上为泥晶生屑灰岩、含泥质灰岩和含燧石条带灰岩组成, 顶部为波状泥质灰岩, 而珊瑚和软体动物化石为栖霞组中下部地层中常见的生物化石(图 3c, d); 茅口组以出现白云质团块灰

岩与下伏栖霞组的泥质条带灰岩相区别(图 3e), 茅口组下部为白云质团块灰岩(即俗称的豹斑灰岩), 见腕足化石发育(图 3f), 中上部主要由泥晶和亮晶生屑灰岩、白云质灰岩组成, 而上段为灰至深灰色薄-中厚层生屑灰岩夹燧石团块(图 3g), 顶部发育条带状灰岩(图 3h); 茅口组之上的龙潭组底部植被覆盖, 零星见黏土岩及泥质粉砂岩。

3.2 镜下微观特征

3.2.1 矿物组成

中二叠统栖霞组和茅口组岩石的矿物组成以方解石占主导(方解石含量大多>90%), 发育少量的白云石, 显微镜下同时可见极少量的玉髓和石英等硅质矿物和泥质矿物。除了晚期充填裂隙以及粒间孔隙的粒状-块状嵌晶方解石显示相对较强的橘黄色阴极发光之外, 其余方解石在相同阴极发光条件下为较弱的阴极发光甚至不发光(图 5a, b)。白云石主要分布在栖霞组上部和茅口组一段顶部地层中, 呈星散状(半自形-自形晶, 图 5c)、斑块状(多具雾心亮边、他形晶和半自形-自形晶, 图 5d)、交代生物骨架(以交代燧最为常见, 半自形晶居多, 图 5e, f)以及鞍形白云石(晶体粗大、晶面弯曲、波状消光, 图 5g, h, i)等赋存状态。不同产出形式的白云石均显示暗玫瑰红色阴极发光(图 5f, i), 其中斑块状白云石有时可见环带状阴极发光。

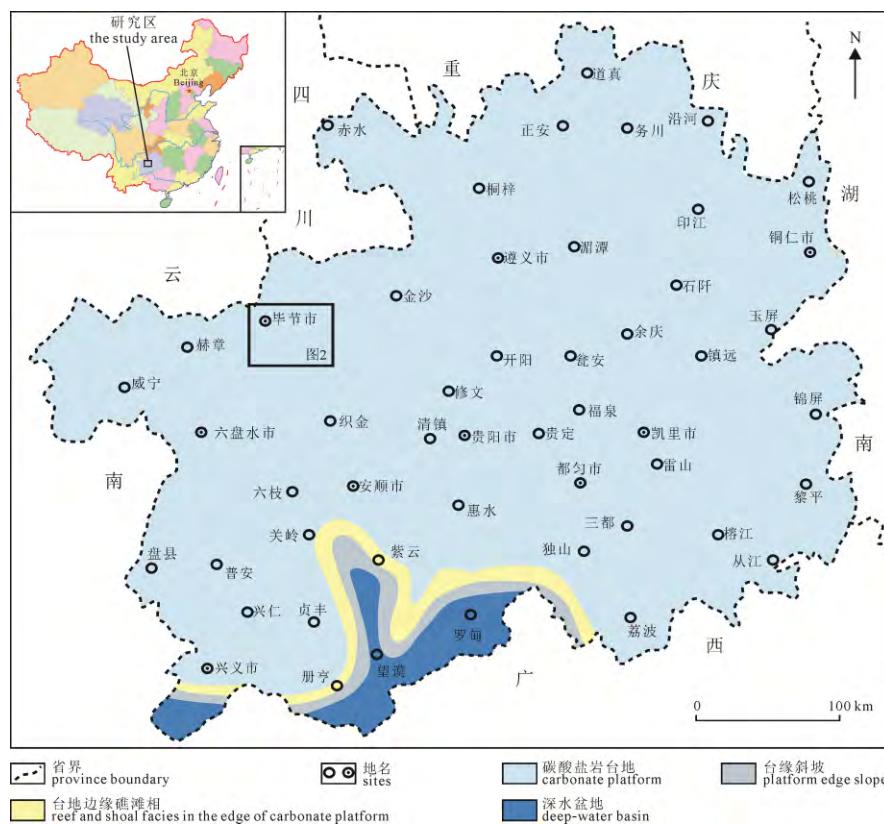


图 1 贵州早二叠世空谷期—中二叠世古地理图(据邓旭升等, 2020 修改)

Fig. 1 Early Permian Kungurian–Middle Permian palaeogeographic map for Guizhou Province
(modified from DENG et al., 2020)

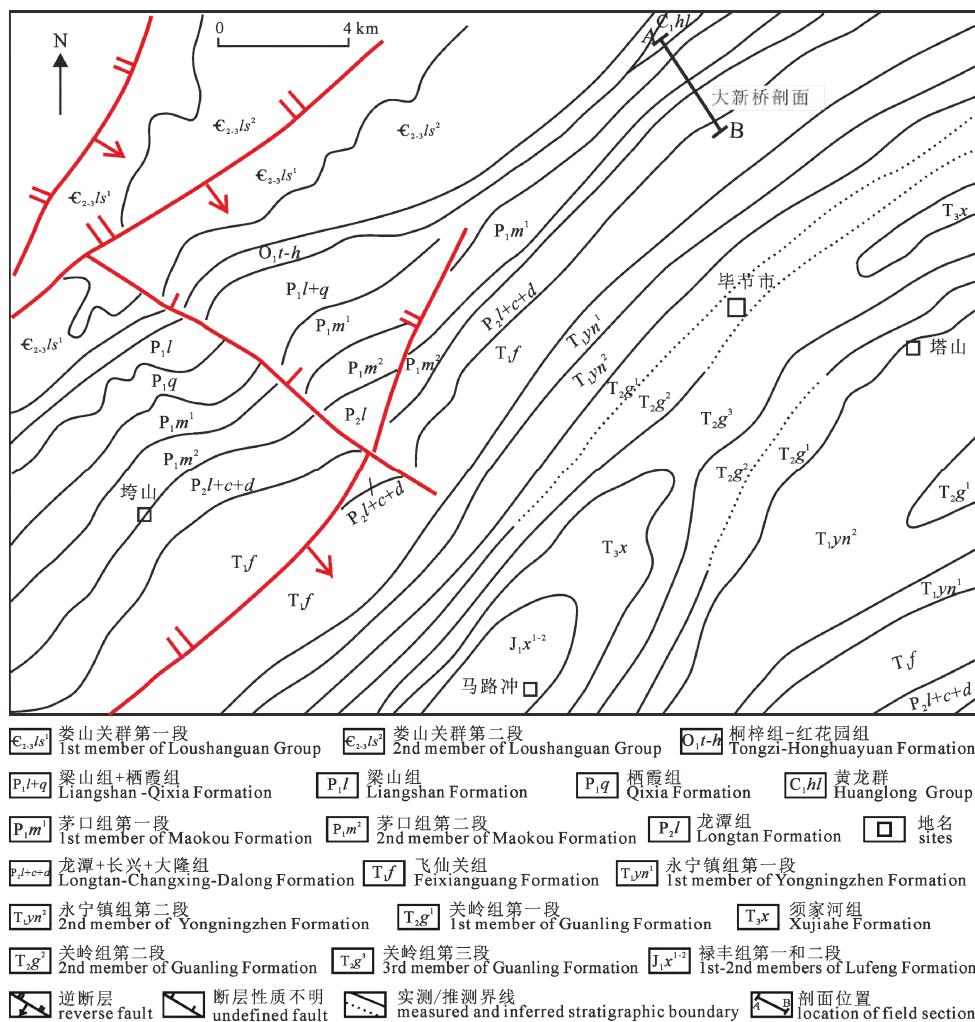


图 2 大新桥剖面位置及其地质构造简图(据贵州 108 地质队, 1976 修改绘制)

Fig. 2 Regional geological map and the location of field section
(modified from Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources 108 Geological Brigade, 1976)

3.2.2 岩石类型

薄片显微分析表明, 研究区中二叠统栖霞组和茅口组地层中主要发育具粒屑结构的颗粒灰岩、具泥微晶结构的泥晶灰岩以及极少量的重结晶灰岩, 各类岩石中微裂缝均十分发育, 并且多被后期亮晶粒状-块状方解石充填。白云石含量均未超过 50%, 因而不构成白云岩, 仅发育少量白云化灰岩。根据碳酸盐岩的结构成因分类, 各种岩石类型和特征分述如下:

(1) 颗粒灰岩类

颗粒类型主要包括生物碎屑和内碎屑两大类, 其中生物碎屑以䗴、有孔虫、珊瑚和棘皮动物最为常见, 少量双壳、介屑、苔藓虫以及腕足碎片。䗴在两个地层中广泛分布(种属不同), 珊瑚化石在整个栖霞组中更为发育(珊瑚碎屑在栖霞组样品中的含量可达 30%以上), 而茅口组地层中珊瑚碎屑的含量一般不超过 10%。进一步根据泥晶基质和亮晶胶结物的含量可以细分出泥晶生屑灰岩(图 5j, k)、微亮晶内碎屑灰岩(图 5l)、亮晶生屑灰岩(图 5m)、泥晶-亮晶

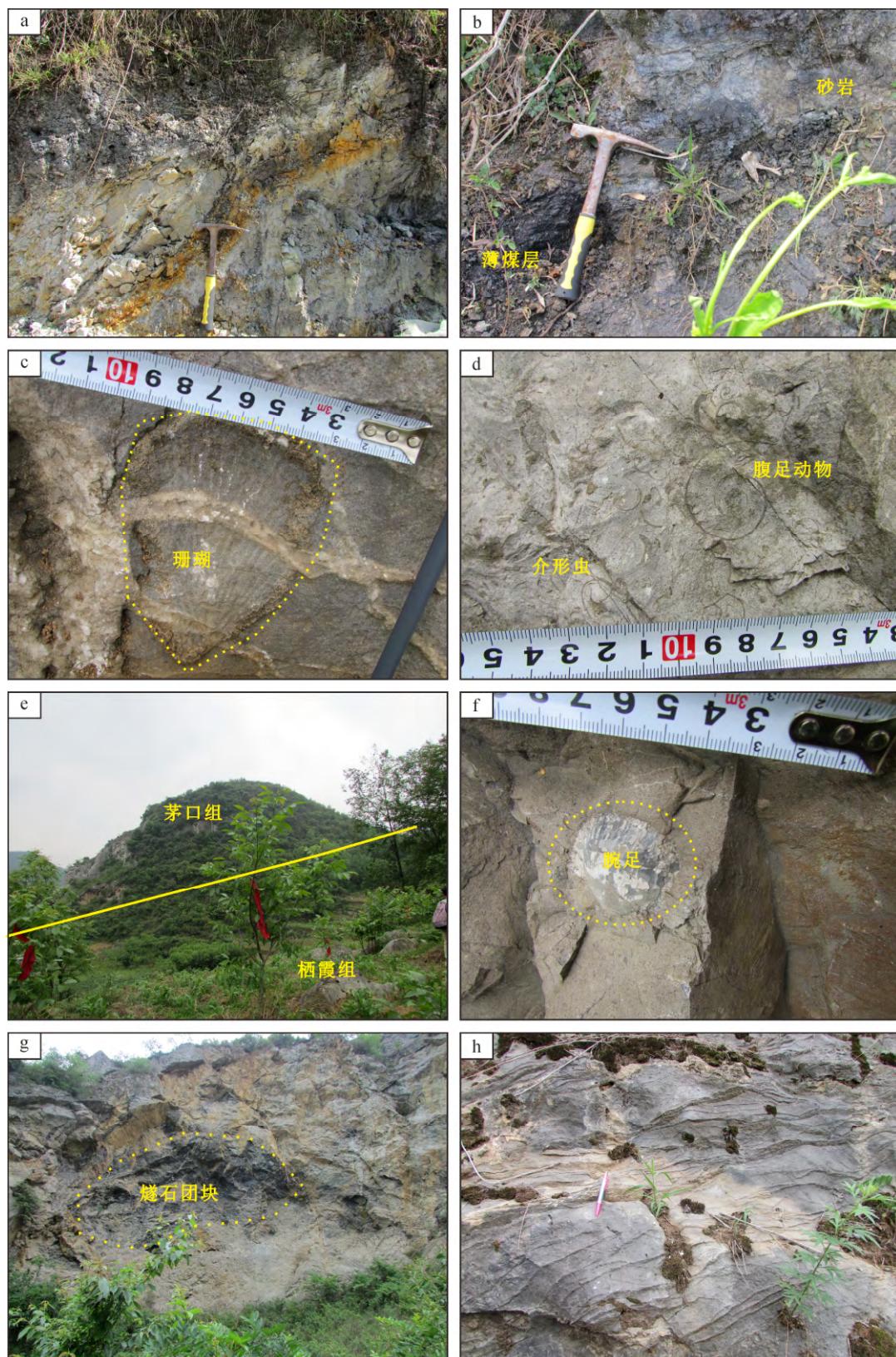
生屑灰岩、亮晶-泥晶生屑灰岩、泥晶-亮晶(含)生屑内碎屑灰岩等岩石类型。尽管不发育真正的白云岩, 但白云化作用在栖霞组上部和茅口组一段的顶部颗粒灰岩中发育, 白云化颗粒灰岩(白云化泥晶生屑灰岩、白云化亮晶内碎屑灰岩等)中白云石含量变化在多在 5%左右, 极个别样品中白云石含量可达约 30%。

(2) 含生屑-生屑泥晶灰岩类

生屑含量 10%~45%, 与颗粒灰岩中的生物类型相同, 部分泥晶重结晶为微亮晶、粉晶。当生屑含量在 10%~25%之间时称为含生屑泥晶灰岩(包括含䗴泥晶灰岩、含珊瑚泥晶灰岩等); 生屑含量超过 25%时命名为生屑泥晶灰岩。含生屑泥晶灰岩主要分布在栖霞组下部(图 5n)。

(3) 重结晶灰岩类

重结晶灰岩在研究区中二叠统地层中并不常见, 仅发育在茅口组顶部地层中。显微镜下可见岩石已重结晶为亮晶或微亮晶方解石, 原始结构不保存或保存较差。



a—二叠系梁山组底部发育灰白色黏土岩夹黄泥岩; b—梁山组顶部发育薄煤层,以此作为与栖霞组灰岩的界线; c—栖霞组下部地层中发育珊瑚化石,其被后期发育的裂缝切割; d—栖霞组中部地层中见大量软体动物化石发育; e—栖霞组与茅口组的界线; f—茅口组灰岩中发育的腕足化石; g—茅口组上段灰岩中燧石团块发育; h—茅口组顶部的条带状灰岩。

a—gray clay rock intercalated with yellow mudstone at the bottom of Permian Liangshan Formation; b—thin coal seams developed at the top of Liangshan Formation, and serves as the boundary between Liangshan Formation and Qixia Formation limestone; c—coral fossils developed in the lower strata of Qixia Formation that were later cut by fractures; d—mollusk fossils were found in the middle stratum of Qixia Formation; e—the boundary between Qixia Formation and Maokou Formation; f—brachiopods from the limestone of Maokou Formation; g—chert block in the upper limestone of Maokou Formation; h—banded limestone at the top of Maokou Formation.

图3 大新桥剖面中下二叠统碳酸盐岩的野外宏观特征

Fig. 3 Field macro-characteristics of Middle and Lower Permian carbonate rocks in Daxinqiao section

此外，栖霞组和茅口组碳酸盐岩中孔隙极为不发育，仅可识别的极少量孔隙包括微裂缝、粒间孔、粒间溶孔、生物体腔孔及其相应的溶蚀扩大孔，以及白云石晶间孔和白云石晶体被溶蚀后只剩余其轮廓的晶模孔(图 5l, o)。

4 地球化学特征

4.1 碳氧同位素地球化学特征

黔西北地区二叠系栖霞组和茅口组地层碳酸盐岩样品同位素分析结果显示， $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 $1.2\text{\textperthousand} \sim 4.6\text{\textperthousand}$ ，平均值为 $3.6\text{\textperthousand}$ ；氧同位素变化在 $-7.4\text{\textperthousand} \sim -10.1\text{\textperthousand}$ 之间，平均值为 $-9.08\text{\textperthousand}$ (表 1)。

4.2 常量元素地球化学特征

常量元素测试结果列于表 2，分析表明：1)栖霞组—茅口组地层中 CaO 含量均在 53% 以上， MgO 含量在 5% 以下且其含量相对较高的样品均出现在茅口组，这与薄片岩矿鉴定结果完全一致，说明两个地层以发育灰岩为主，局部白云化主要发生在茅口组(图 5c–f, 图 6a)。2)Si 含量高的样品主要集中在栖霞组(图 6b)，镜下可见典型的硅质交代特征(图 5j, k)，成岩硅化作用也是导致 Si 含量高的一个原因，野外观察硅质主要赋存在燧石结核或燧石条带之中。3) Fe 含量为 $420 \times 10^{-6} \sim 810 \times 10^{-6}$ 、 Mn 含量为 $30 \times 10^{-6} \sim 46 \times 10^{-6}$ 。前人研究表明，当 Mn 含量为 $20 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$ 时，碳酸盐矿物具有弱的阴极发光，其发光性虽然一定程度上依赖于 Fe 的含量，但主要受控于 Mn 含量(黄思静, 2010)。因此，低 Mn 含量是导致研究区碳酸盐矿物整体显示较弱阴极发光甚至不发光的主要控制因素(图 5f)。4)栖霞组具有比茅口组更高的 Sr 含量(图 6c)，茅口组具有低 Sr 含量的几个样品(DQ-17, DQ-24, DQ-25)对应着相对较高的 MgO 含量(图 6d)，镜下可见发育局部白云化作用(图 5d, e)，相对较低的 Sr 含量可能与 Sr 在白云石中的分配系数较小有关，白云化作用是 Sr 的损耗过程。

表 1 黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩碳氧同位素特征(数据引自兰叶芳等, 2018)

Table 1 Carbon and oxygen isotope characteristics of Middle Permian carbonate rocks in Bijie area (data from LAN et al., 2018)

样品号	地层	岩石名称	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{\textperthousand}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{\textperthousand}$
DQ-3	栖霞组	生屑泥晶灰岩	3.7	-7.4
DQ-8	栖霞组	泥晶生屑灰岩	2.9	-8.9
DQ-11	栖霞组	泥晶生屑灰岩	2.6	-10.1
DQ-13	栖霞组	含生屑泥晶灰岩	3.1	-8.2
DQ-17	茅口组	白云化生屑灰岩	4.3	-9.5
DQ-18	茅口组	亮晶-泥晶生屑灰岩	4.5	-9.3
DQ-24	茅口组	白云化生屑灰岩	4.5	-9.6
DQ-25	茅口组	白云化生屑灰岩	4.6	-9.4
DQ-26	茅口组	白云化生屑灰岩	4.2	-9.6
DQ-35	茅口组	泥晶生屑灰岩	1.2	-8.8

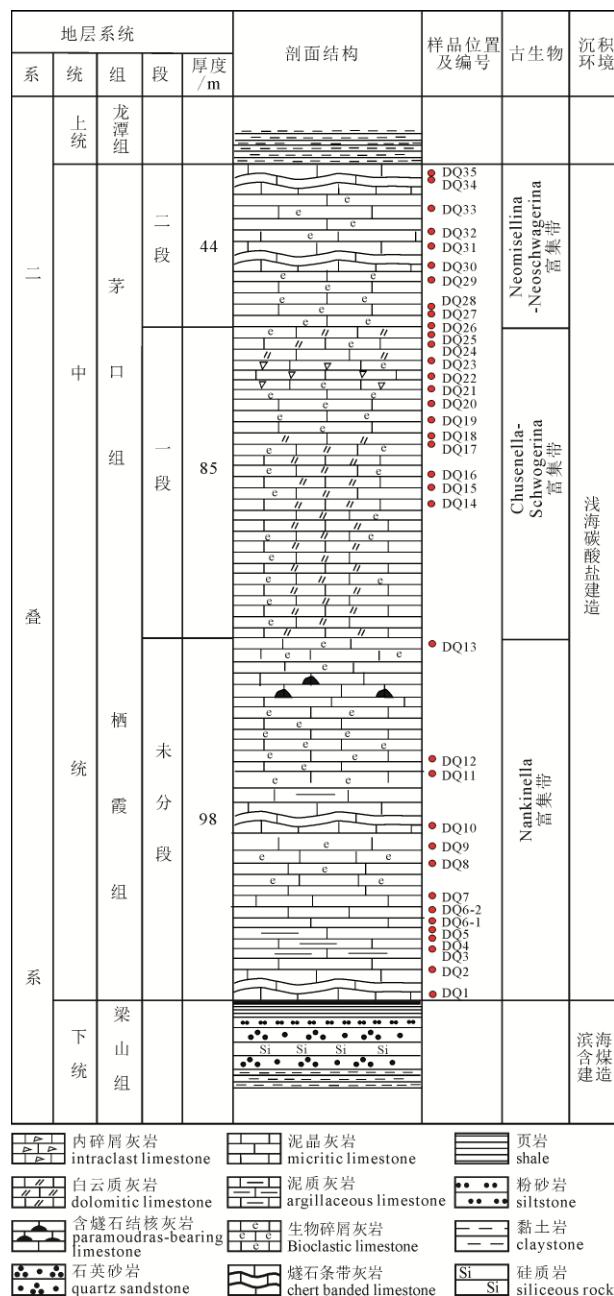
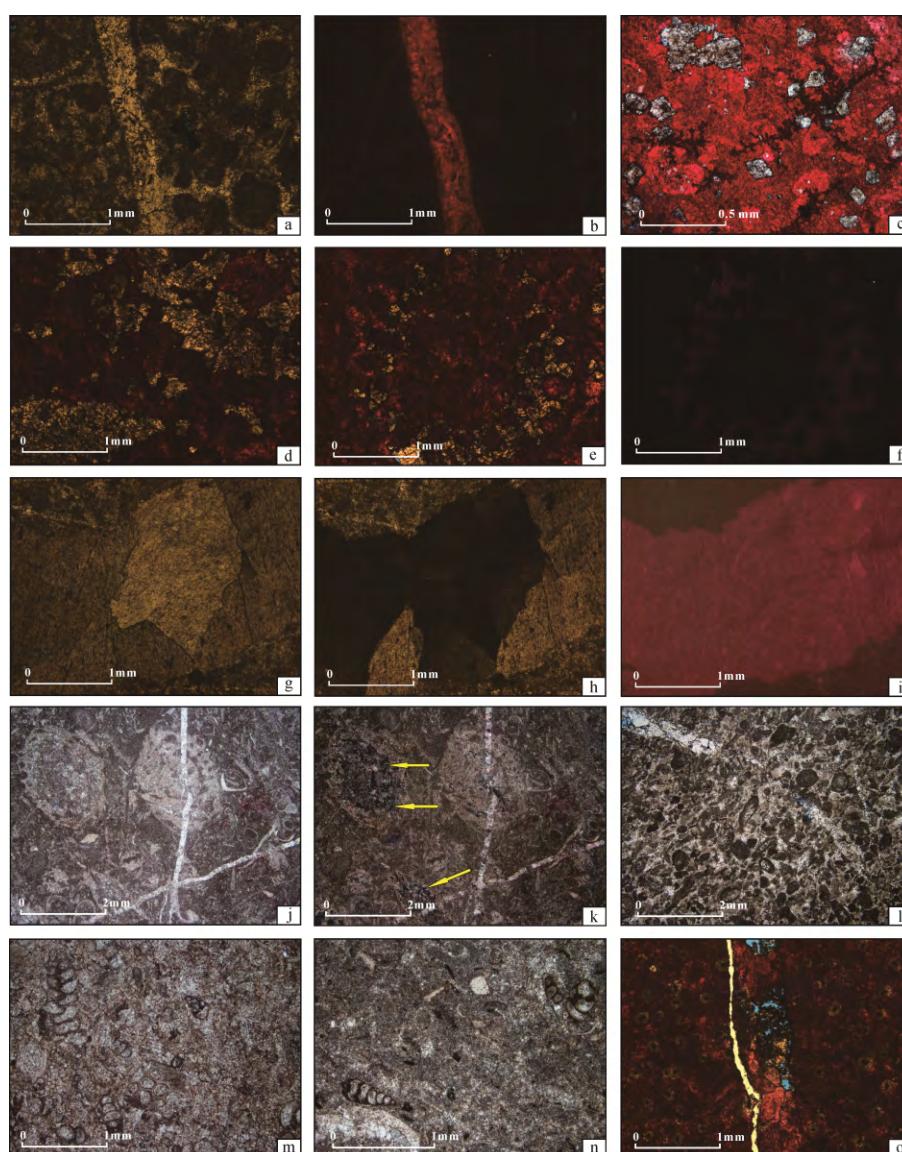


图 4 毕节大新桥剖面二叠系中统实测剖面综合柱状图
(据兰叶芳等, 2018 修改)

Fig. 4 Geologic columnar section of the Middle Permian strata in Daxinqiao (modified from LAN et al., 2018)



a—亮晶-泥晶含生屑内碎屑灰岩, 泥晶基质部分重结晶, 微裂缝中充填亮晶方解石, DQ26, 茅口组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; b—为 a 对应的阴极发光照片, 显示后期微裂缝中充填的方解石具有橘黄色的阴极发光, 其余部分不发光; c—星散状分布的白云石, 半自形-自形晶, DQ17, 茅口组, 蓝色铸体薄片, 茜素红 S 染色, 单偏光; d—斑块状分布的他形-半自形晶白云石, DQ25, 茅口组, 蓝色铸体薄片, 茜素红 S 染色, 单偏光; e—白云石交代燧, 勾勒出生屑颗粒的大致轮廓, DQ25, 茅口组, 蓝色铸体薄片, 茜素红 S 染色, 单偏光; f—e 对应的阴极发光照片, 白云石显示暗玫瑰红色阴极发光, 其余方解石完全不具阴极发光; g—晶体粗大的鞍形白云石, DQ10, 栖霞组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; h, i—分别为 g 对应的正交偏光和阴极发光照片, 显示鞍形白云石的波状消光和玫瑰红色阴极发光特征; j—泥晶含生屑灰岩, 颗粒蚀变明显, 微裂缝切穿生屑, DQ8, 栖霞组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; k—为 j 对应的正交偏光照片, 可见燧内部的硅化作用(箭头所指); l—微亮晶含生屑内碎屑灰岩, 微裂缝中充填粒状亮晶方解石, 残余极少量孔隙, DQ24, 茅口组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; m—微亮晶含生屑灰岩, 生屑颗粒以底栖有孔虫为主, DQ6, 栖霞组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; n—为含生屑泥晶灰岩, DQ8, 栖霞组, 蓝色铸体薄片, 单偏光; o—白云石的选择性交代作用勾绘出燧颗粒形态, 微裂缝中可见溶蚀孔隙的发育, DQ8, 栖霞组, 蓝色铸体薄片, 茜素红 S 染色, 单偏光。

a—sparry-micrite bioclastic limestone, where the micrite matrix was partially recrystallized and sparry calcite filled in the microcracks (DQ26, Maokou Formation, blue casting thin section, plane polarized light); b—the cathodoluminescence photograph of Fig. 5a. It shows that the calcite that filled in the later micro-cracks has orange cathodoluminescence, while the rest do not; c—scattered dolomite with hemihedral to euhedral crystals (DQ17, Maokou Formation, blue casting thin section, stained by alizarin red S, plane polarized light); d—patchy alloid-hemihedral crystalline dolomite (DQ25, Maokou Formation, blue casting thin section, stained by alizarin red S, plane polarized light); e—*Pseudoschwagerina* sp. were dolomitized and retained its outline (DQ25, Maokou Formation, blue casting thin section, stained by alizarin red S, plane polarized light); f—the cathodoluminescence photograph of Fig. 5e where dolomite exhibited dark rose luminescence, while calcite was non-luminescent; g—saddle-shaped dolomite with coarse crystals (DQ10, Qixia Formation, blue casting thin section, plane polarized light); h, i—crossed polarized light and cathodoluminescence photographs of the dolomite in Fig. 5g, respectively, showing the wave extinction and rose red luminescence; j—micritic bioclastic limestone where the fossils were strongly altered and microcracks cut through it (DQ8, Qixia Formation, blue casting thin section, plane polarized light); k—crossed polarized light photo of Fig. 5j showing the internal silicification (arrow); l—microsparry clastic limestone with bioclastics and very few residual pores. The microcracks were filled with granular sparry calcite (DQ24, Maokou Formation, blue casting thin section, plane polarized light); m—microsparry bioclastic limestone dominated by benthic foraminifera (DQ6, Qixia Formation, blue casting thin section, plane polarized light); n—bioclastic micritic limestone (DQ8, Qixia Formation, blue casting thin section, plane polarized light); o—selective dolomitization of *Pseudoschwagerina* sp. Dissolution pores were developed in the micro-cracks (DQ8, Qixia Formation, blue casting thin section, stained by alizarin red S, plane polarized light).

图 5 中二叠统碳酸盐岩显微特征

Fig. 5 Microscopic features of the Middle Permian carbonate rocks

表 2 黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩常量元素分析表
Table 2 Concentrations of major elements of the Middle Permian carbonate rocks in Bijie area

样号	层位	CaO /%	MgO /%	Si /%	Al /%	Fe /%	Na /%	K /%	MnO /%	Ti /%	P /%	Sr / 10^{-6}	Mn/Sr	烧失量 /%
DQ-3	栖霞组	54.68	0.923	0.325	0.114	0.081	0.039	0.034	0.006	0.018	0.006	463	0.10	43.71
DQ-8	栖霞组	54.49	0.598	1.370	0.076	0.080	0.016	0.019	0.004	0.010	0.012	1229	0.03	43.32
DQ-11	栖霞组	54.86	0.608	0.753	0.034	0.067	0.023	0.016	0.005	0.010	0.008	947	0.04	43.50
DQ-13	栖霞组	54.82	0.695	0.471	0.091	0.052	0.046	0.015	0.004	0.010	0.011	1091	0.03	43.74
DQ-17	茅口组	54.94	1.240	<0.010	<0.010	0.042	0.021	0.010	<0.004	0.010	0.007	272	0.11	43.65
DQ-18	茅口组	55.72	0.366	0.184	0.034	0.040	0.037	<0.010	<0.004	0.013	0.006	308	0.10	43.58
DQ-24	茅口组	53.53	2.210	0.095	0.055	0.047	0.048	0.011	0.006	0.017	0.006	301	0.15	43.91
DQ-25	茅口组	53.75	2.140	0.024	0.043	0.039	0.020	0.014	0.004	0.009	0.006	322	0.10	43.91
DQ-26	茅口组	55.45	0.561	0.159	0.067	0.046	0.048	0.010	0.004	0.016	0.009	347	0.09	43.62
DQ-35	茅口组	54.66	0.539	0.599	0.154	0.074	0.060	0.035	0.004	0.014	0.010	430	0.07	43.73

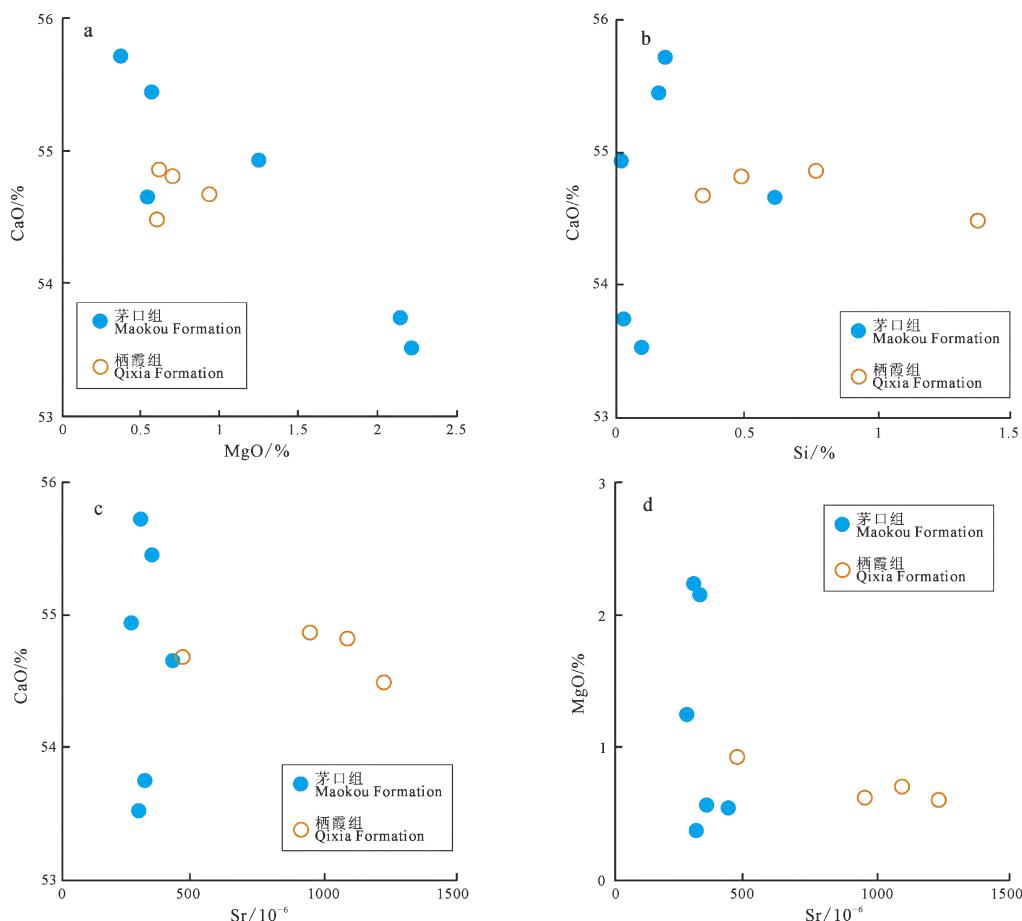


图 6 黔西北毕节地区栖霞组—茅口组碳酸盐岩常量元素交会图
Fig. 6 Crossplot of constant elements of carbonate rocks in the Qixia and Maokou Formation in Bijie area

4.3 微量元素地球化学特征

微量元素测试结果列于表 3。处于扬子准地台西缘的研究区栖霞组和茅口组碳酸盐岩整体具有贫亲铜元素特征, Zn、Cu、Ga、Cd、Tl、Pb、Bi 等元素的含量均远低于扬子地台东的数据, 而同时表现为亲铁元素 Ni(平均含量为 14.2×10^{-6}) 和亲石元素 V、Cr、U(平均含量依次为 17.8×10^{-6} 、 12.9×10^{-6} 和 1.5×10^{-6}) 的相对富集。泥质含量较高的泥灰岩和泥质条带灰岩具有较高的 Ni 含量和 U 含量。

4.4 稀土元素地球化学特征

稀土元素在示踪物质来源、流体演化以及水岩反应等方面具有重要作用(游超等, 2022; 金松等, 2022)。研究区栖霞—茅口组碳酸盐岩样品稀土元素测试结果及相关地球化学参数见表 4。由于沉积岩或黏土的 REE 丰度可被看作是地壳的丰度, 因此在研究沉积岩样品时, 最好采用有关地区的黏土或页岩的 REE 平均值进行标准化, 这能更好地反映 REE 分馏特征。此次研究根据 23 个澳大利亚后太古代页

岩的平均含量标准化结果如表 5 所示。

(1)稀土总量特征

如表 4 所示, 研究区栖霞—茅口组碳酸盐岩样品稀土总量(Σ REE+Y)整体较低: 在所有测试样品中, Σ REE+Y 最大值为 $8.10 \mu\text{g/g}$, 最小值为 $2.11 \mu\text{g/g}$, 平均值为 $3.70 \mu\text{g/g}$ 。栖霞组底部两个样品(DQ-3 和 DQ-8) Σ REE+Y 质量分数相对较高, 但是所有样品的 Σ REE+Y 总量均小于 $10 \mu\text{g/g}$ 。栖霞组灰岩 Σ REE+Y 为 $2.35 \times 10^{-6} \sim 8.10 \times 10^{-6}$ (平均值为 5.23×10^{-6}); 茅口组灰岩 Σ REE+Y 为 $2.11 \times 10^{-6} \sim 3.39 \times 10^{-6}$ (平均值为 2.72×10^{-6}), 符合碳酸盐岩稀土含量低的特点。

(2)轻重稀土比值

栖霞组样品的轻、重稀土比值(LREE/HREE)

为 $0.65 \sim 1.89$ (均值 = 1.11); 茅口组的相应比值为 $0.34 \sim 1.31$ (均值 = 0.56), 总体表现为轻稀土相对亏损和重稀土相对富集的特征。栖霞组的轻、重稀土比值较茅口组高, 说明两者的沉积环境存在差异, 栖霞组沉积水体更有利于轻稀土元素的沉积。

(3)Ce 和 Eu 异常

研究区二叠系栖霞组—茅口组地层中, 样品 DQ-3 和 DQ-35 为 Ce 的轻微亏损或不发生 Ce 的亏损, 其余样品均表现为 Ce 的强烈亏损, 也就是在页岩标准化的稀土元素分配模式图上, 曲线在 Ce 处多呈谷(负异常)。 δ Eu 值绝大多数均大于 1 (除 DQ-3 和 DQ-25 的 δ Eu 为 0.9, 略微小于 1), 总体表现为铕正异常, 曲线在 Eu 处多呈峰(图 7)。

表 3 黔西北毕节地区栖霞组—茅口组碳酸盐岩微量元素分析表(单位: $\mu\text{g/g}$)

Table 3 Concentrations of trace elements / ($\mu\text{g/g}$) of carbonate rocks in Qixia and Maokou Formation in Bijie area

元素	DQ-3	DQ-8	DQ-11	DQ-13	DQ-17	DQ-18	DQ-24	DQ-25	DQ-26	DQ-35	扬子地台东 ¹⁾
Li	0.463	0.519	0.581	0.424	0.218	0.34	0.309	0.286	0.375	0.605	9
Be	0.065	0.011	0.033	0.016	0.023	0.022	0.011	0.02	0.026	0.041	0.65
Sc	0.335	0.260	0.186	0.203	0.193	0.198	0.185	0.195	0.204	0.288	1.4
V	18.4	12.5	13.4	12.6	8.29	10.9	13.8	12.1	20.2	55.4	16
Cr	11.9	10.3	3.56	4.74	13.8	20.9	19.3	11.9	14.1	18.6	9.7
Co	0.878	0.880	0.959	0.828	0.802	0.791	0.796	0.816	0.886	1.030	1.5
Ni	11.7	12.8	15.8	15.2	12.6	12.9	12.1	13.0	13.2	22.9	6
Cu	2.75	2.61	1.69	1.32	1.75	1.26	2.17	2.39	1.64	2.19	4.1
Zn	3.38	8.17	6.65	6.34	3.69	2.28	3.22	3.49	4.49	5.57	19
Ga	0.231	0.135	0.055	0.132	0.056	0.078	0.043	0.076	0.073	0.230	2
Rb	0.914	0.406	0.314	0.252	0.129	0.131	0.123	0.133	0.210	0.975	11
Mo	0.112	0.047	0.127	0.055	0.040	0.036	0.052	0.049	0.056	0.432	0.68
Cd	0.106	0.111	0.069	0.359	0.410	0.118	0.361	0.265	0.400	0.256	0.18
In	0.008	0.012	0.011	0.007	0.014	0.011	0.010	0.010	0.014	0.008	
Sb	0.098	0.048	0.081	0.046	0.088	0.093	0.067	0.067	0.111	0.286	
Cs	0.070	0.022	0.018	0.010	0.007	0.006	0.004	0.004	0.008	0.067	0.7
Ba	4.95	7.36	4.07	3.88	4.14	7.62	5.32	4.78	6.81	5.90	92
W	0.054	0.042	0.021	0.025	0.015	0.020	0.011	0.009	0.015	0.015	0.26
Re	0.006	<0.002	0.022	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.16	
Tl	0.043	0.005	0.013	0.003	<0.002	0.002	0.002	<0.002	0.002	0.052	0.16
Pb	0.832	0.880	0.840	0.461	0.305	0.378	0.391	0.325	0.579	0.670	8.5
Bi	0.021	0.003	0.003	0.002	<0.002	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.003	0.067
Th	0.177	0.061	0.028	0.025	0.016	0.018	0.017	0.018	0.028	0.077	1.3
U	2.250	0.943	5.470	2.170	0.212	0.337	0.291	0.276	0.378	2.430	1.8
Nb	0.130	0.085	0.062	0.035	0.024	0.024	0.026	0.021	0.045	0.161	
Ta	0.010	0.006	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.012	
Zr	1.150	0.625	0.468	0.349	0.205	0.226	0.214	0.169	0.372	1.350	
Hf	0.035	0.015	0.010	0.007	0.007	0.008	0.004	0.005	0.007	0.038	
Sr/Ba	93.54	166.98	232.68	281.19	65.70	40.42	56.58	67.36	50.95	72.88	
V/(V+Ni)	0.61	0.49	0.46	0.45	0.40	0.46	0.53	0.48	0.60	0.71	
V/Cr	1.55	1.21	3.76	2.66	0.60	0.52	0.72	1.02	1.43	2.98	

注: 1)扬子地台东数据来源于迟清华和鄢明才(2007)。

5 地质意义讨论

5.1 陆源物质的影响

海水中 Ti 的含量很低, 海洋沉积物中 Ti 主要源于陆源碎屑物质, 而 Al_2O_3 主要来自陆源, Ti 与 Al 元素是良好的陆源物质供应指示剂(Robison and

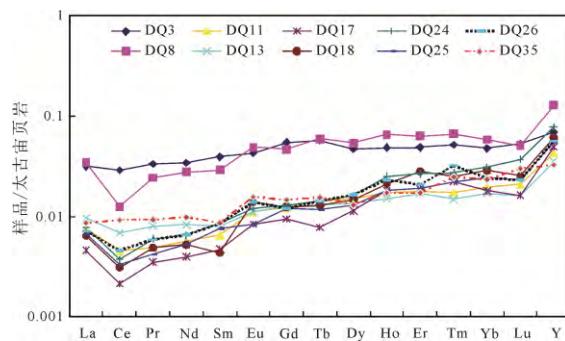


图 7 黔西北毕节地区栖霞—茅口组碳酸盐岩稀土分配型式图(数据源于表 5)

Fig. 7 Rare earth distribution pattern of carbonate rocks in the Qixia-Maokou Formation in Bijie area, northwestern Guizhou (data from Table 5)

Rowell, 1980; 谢建成等, 2006)。栖霞组和茅口组地层中 Ti 平均含量仅 127×10^{-6} , 低于碳酸盐岩中 Ti 的平均含量 400×10^{-6} , 而其 Al 含量也非常低, 由此进一步佐证栖霞组和茅口组沉积时陆源碎屑物质供应较匮乏。此外, 微量元素中的 Zr、Th 等元素通常来源于陆源碎屑物质, 海相碳酸盐岩在受到陆源混染时常表现为该类元素的富集(胡俊杰等, 2014)。由测试结果可知, 在研究区样品中, 栖霞组底部(DQ-3)和茅口组顶部(DQ-35)具有相对较高的 Zr 和 Th 含量, 其余样品的 Zr 和 Th 含量极低(平均值分别为 0.33×10^{-6} 和 0.03×10^{-6}), 说明沉积物所含微量元素主要源于自身沉积, 能够反映古海洋环境(胡俊杰等, 2014)。

5.2 成岩蚀变的影响

(1) 阴极发光特征

海相碳酸盐沉积中的碳酸盐组分不具阴极发光或只有很弱的阴极发光, 而在非海相环境中沉淀的碳酸盐胶结物则具有较强的阴极发光, 因此碳酸盐

表 4 黔西北毕节地区栖霞组—茅口组碳酸盐岩稀土元素分析表/($\mu\text{g/g}$)

Table 4 Concentrations of rare earth elements (REEs) ($\mu\text{g/g}$) of the Middle Permian carbonate rocks in Bijie area

样品号	DQ-3	DQ-8	DQ-11	DQ-13	DQ-17	DQ-18	DQ-24	DQ-25	DQ-26	DQ-35
La	1.200	1.320	0.289	0.365	0.175	0.244	0.298	0.256	0.273	0.328
Ce	2.290	0.993	0.358	0.546	0.170	0.247	0.296	0.264	0.364	0.734
Pr	0.294	0.215	0.043	0.071	0.031	0.043	0.053	0.037	0.052	0.082
Nd	1.130	0.915	0.187	0.274	0.131	0.173	0.214	0.175	0.216	0.326
Sm	0.218	0.161	0.036	0.044	0.026	0.024	0.047	0.042	0.047	0.048
Eu	0.046	0.053	0.012	0.012	0.009	0.015	0.013	0.009	0.015	0.017
Gd	0.256	0.217	0.057	0.059	0.044	0.058	0.06	0.056	0.056	0.068
Tb	0.044	0.046	0.011	0.010	0.006	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012
Dy	0.221	0.253	0.070	0.063	0.053	0.069	0.075	0.060	0.077	0.061
Ho	0.048	0.065	0.017	0.015	0.018	0.021	0.025	0.018	0.023	0.017
Er	0.139	0.181	0.051	0.048	0.054	0.080	0.076	0.054	0.059	0.049
Tm	0.021	0.027	0.007	0.006	0.009	0.010	0.011	0.009	0.013	0.010
Yb	0.134	0.165	0.055	0.048	0.051	0.081	0.087	0.068	0.068	0.066
Lu	0.023	0.022	0.009	0.007	0.007	0.011	0.016	0.010	0.010	0.013
Y	1.860	3.470	1.150	0.957	1.330	1.640	2.110	1.500	1.520	0.879
$\sum \text{REE}$	6.06	4.63	1.20	1.57	0.78	1.09	1.28	1.07	1.28	1.83
$\sum \text{REE} + \text{Y}$	7.92	8.10	2.35	2.53	2.11	2.73	3.39	2.57	2.80	2.71
$\sum \text{LREE}$	5.18	3.66	0.93	1.31	0.54	0.75	0.92	0.78	0.97	1.54
$\sum \text{HREE}$	2.75	4.45	1.43	1.21	1.57	1.98	2.47	1.78	1.84	1.18
$\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE}$	1.89	0.82	0.65	1.08	0.34	0.38	0.37	0.44	0.53	1.31
La/Yb	8.96	8.00	5.25	7.60	3.43	3.01	3.43	3.76	4.01	4.97
Ce/Yb	17.09	6.02	6.51	11.38	3.33	3.05	3.40	3.88	5.35	11.12
La/Lu	52.17	60.00	32.11	52.14	25.00	22.18	18.63	25.60	27.30	25.23
La/Sm	5.50	8.20	8.03	8.30	6.73	10.17	6.34	6.10	5.81	6.83
Gd/Yb	1.91	1.32	1.04	1.23	0.86	0.72	0.69	0.82	0.82	1.03
Sm/Nb	0.19	0.18	0.19	0.16	0.20	0.14	0.22	0.24	0.22	0.15
Eu/Sm	0.21	0.33	0.33	0.27	0.35	0.63	0.28	0.21	0.32	0.35

表 5 黔西北栖霞组—茅口组碳酸盐岩稀土元素根据 23 个澳大利亚后太古代页岩的平均含量标准化结果
Table 5 Normalized results of rare earth elements (REEs) in carbonate rocks of Qixia–Maokou Formation in northwestern Guizhou Province based on the average content of 23 Australian post-archaeozoic shales

样号	DQ-3	DQ-8	DQ-11	DQ-13	DQ-17	DQ-18	DQ-24	DQ-25	DQ-26	DQ-35
La	0.031	0.035	0.008	0.010	0.005	0.006	0.008	0.007	0.007	0.009
Ce	0.029	0.012	0.004	0.007	0.002	0.003	0.004	0.003	0.005	0.009
Pr	0.033	0.024	0.005	0.008	0.004	0.005	0.006	0.004	0.006	0.009
Nd	0.034	0.028	0.006	0.008	0.004	0.005	0.006	0.005	0.007	0.010
Sm	0.039	0.029	0.006	0.008	0.005	0.004	0.008	0.008	0.008	0.009
Eu	0.043	0.049	0.011	0.011	0.008	0.014	0.012	0.008	0.014	0.016
Gd	0.055	0.047	0.012	0.013	0.009	0.012	0.013	0.012	0.012	0.015
Tb	0.057	0.059	0.014	0.013	0.008	0.013	0.014	0.012	0.014	0.016
Dy	0.047	0.054	0.015	0.013	0.011	0.015	0.016	0.013	0.016	0.013
Ho	0.048	0.066	0.017	0.015	0.018	0.021	0.025	0.018	0.023	0.017
Er	0.049	0.064	0.018	0.017	0.019	0.028	0.027	0.019	0.021	0.017
Tm	0.052	0.067	0.017	0.015	0.022	0.025	0.027	0.022	0.032	0.025
Yb	0.048	0.059	0.020	0.017	0.018	0.029	0.031	0.024	0.024	0.023
Lu	0.053	0.051	0.021	0.016	0.016	0.025	0.037	0.023	0.023	0.030
Y	0.069	0.129	0.043	0.035	0.049	0.061	0.078	0.056	0.056	0.033
δ Eu	0.904	1.299	1.187	1.079	1.180	1.656	1.128	0.851	1.356	1.355
δ Ce	0.889	0.424	0.723	0.780	0.528	0.551	0.539	0.609	0.702	1.032
Dy _N /Sm _N	1.20	1.86	2.31	1.70	2.42	3.41	1.89	1.69	1.94	1.51
La _N /Sm _N	0.80	1.19	1.17	1.21	0.98	1.48	0.92	0.89	0.84	0.99
La _N /Yb _N	0.66	0.59	0.39	0.56	0.25	0.22	0.25	0.28	0.30	0.37

注: 稀土元素含量单位: $\mu\text{g/g}$, PAAS 据 McLennan, 1989。

矿物的阴极发光性在检测海相碳酸盐矿物成岩蚀变性方面具有很好的实用性(黄思静, 2010)。根据偏光显微镜的分析, 用于元素和同位素分析的 10 个样品中, 栖霞组的 4 个样品以泥微晶结构为主, 亮晶胶结物不发育, 而茅口组的 6 个样品亮晶胶结物含量更高, 结合 Fe、Mn、含量和阴极发光分析, 这些样品均具有相当低的 Mn 含量和较低的 Fe 含量, 显示不发光或弱发光的阴极发光性, 表明为没有经历或经历弱成岩蚀变的海相碳酸盐。

(2) Mn/Sr 比值

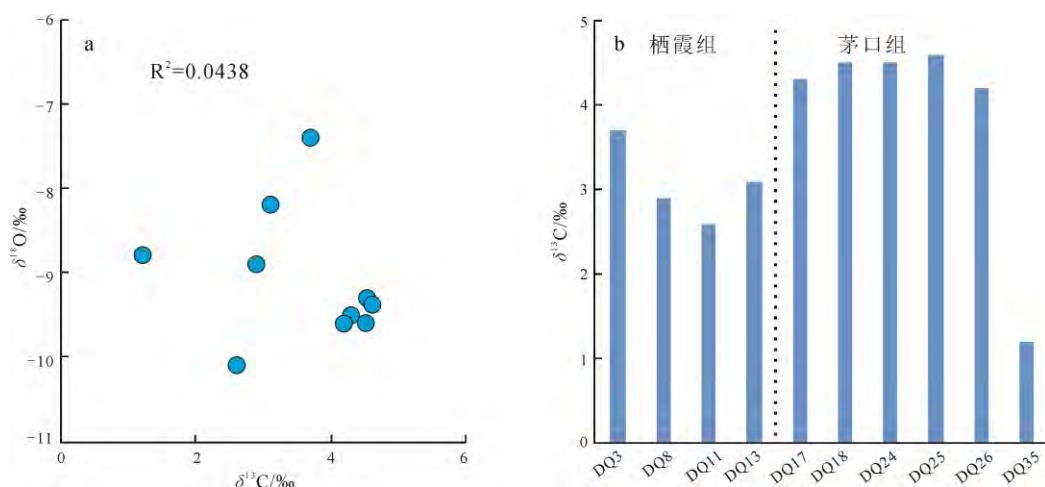
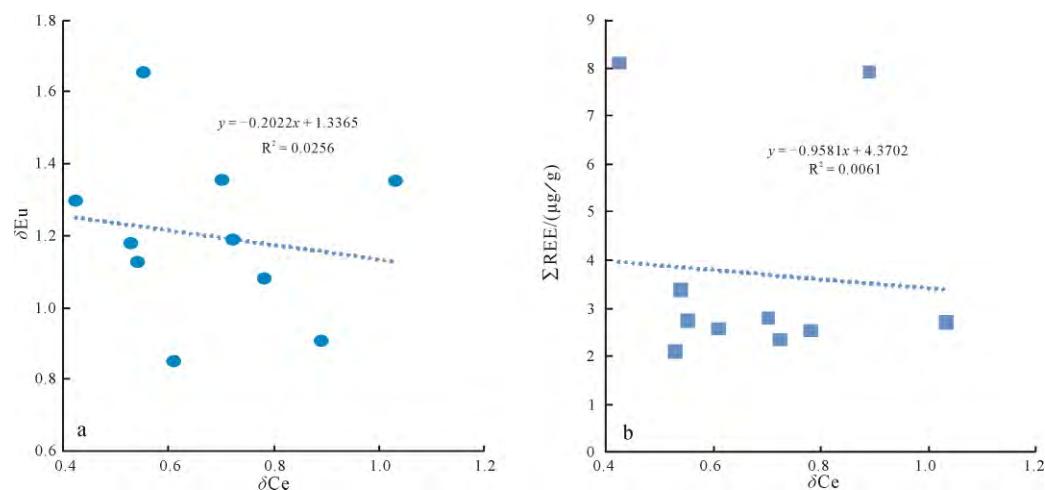
海相碳酸盐岩的成岩蚀变在很大程度上表现为 Sr 的丢失和 Mn 的获取(黄思静, 2010), 因而成岩蚀变越弱、对海水代表性越好的样品往往具有较低的 Mn 含量和和较高的 Sr 含量, 人们常用 Mn/Sr 比值来判别碳酸盐矿物的成岩蚀变程度。Kaufman et al.(1993)研究认为, 只有当碳酸盐中 Mn/Sr<3 时, 用其同位素组成来反演新元古代构造和古气候以及进行化学地层对比时才是有价值的。姚春彦等(2011)研究新疆阿克苏地区早寒武世碳酸盐岩沉积环境时将里选择 Mn/Sr<3 作为评价尤尔美那克剖面白云岩样品成岩作用的阈值。而 Korte et al.(2006)在研究二叠—三叠纪海水锶同位素演化时, 将相当于 Mn/Sr 比值小于 0.63 视为可以较好代表古海水的标准。此

次研究样品的 Mn/Sr 比值均小于 0.2(表 2), 可以认为其经历的成岩蚀变较小。

(3) C、O 同位素

通常认为, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 不具有明显的相关性反映海相沉积碳酸盐岩基本保存了原始的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 组成(Kaufman and Knoll, 1995)。如图 8a 所示, 研究区碳酸盐岩样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 不具明显相关性, 表明样品在一定程度上反映了原始沉积的特点。但是, 前人众多测试结果表明, 大多数海相无机碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ (PDB 标准)均在 0‰附近(黄思静, 2010), 而此次研究的毕节地区中二叠统碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显偏离 0 附近。

由于自然界中的碳主要分布于有机碳库(还原碳储库, 富 ^{12}C)和无机碳库(碳酸盐, 氧化碳储库, 富 ^{13}C)中, 与无机碳源有关的大多数含碳物质具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 而与有机碳源有关的含碳物质具有较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(黄思静, 2010)。海平面的升降控制着两大碳库的转化, 在海平面上升期, 生物有机碳的埋藏量增加, 入海的有机碳显著减少, 溶于海水中的 CO_2 富 ^{13}C , 因而碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值增高; 反之, 在海平面下降期, 入海的有机碳显著增加, 加上海洋生物作用减弱, 海相 $\delta^{13}\text{C}$ 降低(田景春和曾允孚, 1995)。对于研究区, 从栖霞初期开始 $\delta^{13}\text{C}$ 为 3.7‰,

图 8 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 相关性(a)以及 $\delta^{13}\text{C}$ 在中二叠统地层中的纵向变化特征(b)Fig. 8 The correlation of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (a), and longitudinal variation of $\delta^{13}\text{C}$ (b) in the Middle Permian strata图 9 研究区栖霞—茅口组碳酸盐岩 δCe - δEu (a) 和 δCe - ΣREE (b) 相关性图解Fig. 9 Correlation diagram of δCe - δEu (a) and δCe - ΣREE (b) in the carbonate rocks of Xixia-Maokou Formation in the study area

对应的是区域海侵期，同时也是有机碳埋藏量增大的成煤期，尔后发生了短暂的海退，从而使碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 降低至 $2.6\text{\textperthousand}$ 。从栖霞中期开始，随着海侵规模的逐渐扩大， $\delta^{13}\text{C}$ 值从 $3.1\text{\textperthousand}$ 增加到茅口组一段结束时期(海平面最高时期)的 $4.6\text{\textperthousand}$ ，到了茅口晚期，随着区内发生海退， $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐降低到 $1.2\text{\textperthousand}$ (图 8b)。上述的碳同位素变化趋势与田景春和曾允孚(1995)采用贵州罗甸二叠系剖面无重结晶和无方解石脉碳酸盐岩样品进行的分析趋势相一致，均体现出二叠纪栖霞—茅口期碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与海平面升降的相关关系。同时，成岩作用对碳酸盐碳同位素的影响与岩石中的碳酸盐含量有关，当碳酸盐含量小于 10% 时，成岩作用的影响显著，而碳酸盐含量较高时，成岩作用对稳定同位素的组成影响较小，只要未经过强烈的变质或其他变化，是可以代表碳酸盐沉积时的原始同位素变化的(沈立建等, 2016)。因此，通过栖霞和茅口组碳酸盐岩中

稳定碳同位素组成，可以初步判断当时的沉积环境信息(王春连等, 2013)。

对于氧同位素，一方面对于温度特别敏感，另一方面在地质历史时期中，海相碳酸盐矿物在沉积以后与孔隙水、大气水或其他非海相流体发生同位素交换都会改变原始沉积的碳酸盐中的 $\delta^{18}\text{O}$ 。因此，从氧同位素的角度来说，研究区中二叠统碳酸盐岩已遭受了成岩蚀变，结合区域上地层为渐进埋藏过程，无任何的抬升暴露，认为氧同位素偏负主要是埋藏成岩作用过程中与更富 ^{18}O 的流体发生交换的结果。

(4)REE 组成

一般来说，作为内源沉积岩，碳酸盐岩的元素组成主要继承古海水，REE 在碳酸盐岩成岩过程中具有较好的稳定性，即使经历较强蚀变，碳酸盐岩中 $\text{REE}+\text{Y}$ 也十分稳定(翟大兴等, 2015)。但是，也会受到陆源矿物和后期成岩作用的影响，造成 REE

分配倾向 Ce 富集、Eu 亏损及 Dy_N/Sm_N 偏低, 导致 δCe 与 δEu , ΣREE 具有良好相关性(胡俊杰等, 2014; 杜洋等, 2016)。研究区样品除 DQ-3 和 DQ-35 外, δCe 均值小于 1, 具备现代海水稀土元素的 La 和 Eu 正异常以及 Ce 负异常(亏损)的重要特征(翟大兴等, 2015); 相对较高的 Dy_N/Sm_N 为 1.2~3.4, La_N/Sm_N 为 0.8~1.5; 根据图 9, 研究区栖霞—茅口组碳酸盐岩 δCe 及 δEu 与 ΣREE 之间几乎无相关性, 表明陆源物质和成岩作用对研究区样品元素含量的影响有限(Bau and Dulski, 1996; 胡俊杰等, 2014)。综上分析认为, 此次分析的碳酸盐岩样品的元素地球化学特征可以反映研究古水介质及沉积环境特征, 栖霞组样品的可靠性更高。

5.3 氧化还原条件分析

具有敏感性氧化还原元素可以作为重建沉积水体氧化还原环境的有效指标, 这些元素的溶解度及其比值与水体的氧化还原环境具有很好的耦合性。Re、Cd、Mo、U、Cu 等微量元素在还原条件下富集, 而在氧化条件下其含量较低甚至缺失(胡俊杰等, 2014; 杜洋等, 2016)。毕节地区中二叠统栖霞—茅口组碳酸盐岩样品的 Re 元素含量大多低于检测线, Cd 和 Mo 含量均小于 $1 \mu\text{g/g}$, U 含量($0.21\text{--}5.47 \mu\text{g/g}$), Cu 含量($1.32\text{--}2.75 \mu\text{g/g}$), 二者含量也很低, 这些元素的低含量指示其沉积环境的富氧特征。

由于在沉积成岩作用过程中, 稀土元素组成并不明显地受到成岩作用的影响而发生变化(吴明清和欧阳自远, 1992), 因此可以认为样品的稀土组成可反映古海水的稀土分配特点。Ce 异常受到氧化还原条件控制(Lawrence et al., 2006), Ce 在氧化条件下以更难溶的 Ce^{4+} 存在, 从而自水体中去除而造成 Ce 负异常(翟大兴等, 2015)。稀土元素从河流迁移进入河口港湾、陆架浅海到深海大洋、其间经历从相对还原过渡到相对氧化环境的全过程, 反映到稀土元素分布模式图上即产生了 Ce 的逐渐亏损(吴明清和欧阳自远, 1992)。对于如栖霞组底部 DQ-3 和茅口组顶部 DQ-35 为 Ce 轻微亏损或不具 Ce 亏损的样品, 可能反映当时处于相对还原的滨海环境; 而其余具有明显 Ce 负异常(Ce 亏损)的样品, 表明当时可能处于相对氧化的古海洋环境, 其海水的稀土元素组成与现代海水相差不大。总体而言, 综合上述分析认为, 毕节地区中二叠世沉积期海水整体为氧化环境。

6 结论

黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩广泛发育, 地层出露良好。通过野外剖面观察、薄片和阴极发光分析以及元素和同位素地球化学研究, 得出以下

结论:

(1) 中二叠统栖霞和茅口组地层中岩石类型以粒屑结构的颗粒灰岩和泥微晶结构的泥晶灰岩占主导, 整体显示不发光-弱阴极发光特征。栖霞组上部和茅口组一段发育不彻底的白云化作用形成豹斑灰岩, 白云石呈星散状、斑块状、交代生物颗粒以及鞍形白云石等形式产出, 具有暗玫瑰红色阴极发光。

(2) 碳氧同位素分析表明, 中二叠统碳酸盐岩的碳同位素分布在 $1.2\text{‰}\text{--}4.6\text{‰}$ (PDB)区间, 氧同位素变化在 $-7.4\text{‰}\text{--}-10.1\text{‰}$ (PDB)之间。碳氧同位素之间不具有明显的相关性, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数值离散特征明显。碳同位素全为正值表明其未受大气淡水或有机质的显著影响, 其变化趋势与海平面变化相一致, 而氧同位素的偏负则主要是埋藏成岩作用过程中相对较高温度影响的结果。

(3) 由常量和微量元素分析得知, 栖霞组—茅口组岩石中亲铁元素 Ni 以及亲石元素 V、Cr、U 相对富集, 而易于富集在陆源组分中的 Ti、Al、Zr、Th 等元素含量低, 说明在沉积和成岩过程中受陆源物质影响或改造的程度较小; Si 含量高的样品主要集中在栖霞组和茅口组上部地层中, 在野外以燧石条带或结核形式产出, 而白云化作用主要发生在茅口组地层, 从而使得其具有相对较低的 Sr 含量。

(4) 中二叠统碳酸盐岩总体具有典型的低稀土总量、铈负异常和铕正异常特征; 轻、重稀土的分异显示为 LREE 相对亏损的左倾型稀土分配型式。结合 Ce 负异常和极低的 Re、Cd、Mo、U、Cu 含量, 表明栖霞组—茅口组地层中陆源物质匮乏, 总体以氧化环境为主。

Acknowledgements:

This study was supported by Department of Science and Technology of Guizhou Province (No. [2017]1407), Department of Education of Guizhou Province (No. KY[2015] 504), Guizhou University of Engineering Science (No. G2017006), Department of Education of Guizhou Province (Nos. KY[2018]404 KY[2022]124, and 202010668007).

参考文献:

- 陈洪德, 王成善, 刘文均, 覃建雄. 1999. 华南二叠纪层序地层与盆地演化[J]. 沉积学报, 17(4): 529-535.
- 陈荣坤. 1994. 稳定氧碳同位素在碳酸盐岩成岩环境研究中的应用[J]. 沉积学报, (4): 11-21.
- 曾旭, 林潼, 周飞, 李洁, 张懿, 沈晓双, 房永生, 王科. 2021. 柴达木盆地一里坪地区新近系沉积环境及碳酸盐岩碳氧同位素特征[J]. 天然气地球科学, 32(1): 73-85.
- 陈文一, 王立亭, 叶念曾, 蔡英, 马忠魏, 凌长富. 1984. 贵州早二叠世岩相古地理研究[J]. 贵州地质, 1(1): 9-43, 45-64.

- 迟清华, 鄭明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社: 54-55.
- 邓旭升, 杜远生, 余文超, 吴开彬, 卢树藩, 张晗彬. 2020. “黔中隆起”和贵州晚古生代古地理演化及其对铝土矿的控矿作用[J]. 古地理学报, 22(5): 872-892.
- 窦新钊. 2012. 黔西地区构造演化及其对煤层气成藏的控制[D]. 北京: 中国矿业大学.
- 杜洋, 樊太亮, 高志前. 2016. 塔里木盆地中下奥陶统碳酸盐岩地球化学特征及其对成岩环境的指示——以巴楚大板塔格剖面和阿克苏蓬莱坝剖面为例[J]. 天然气地球科学, 27(8): 1509-1523.
- 冯兴雷, 付修根, 谭富文, 陈文彬. 2012. 北羌塘盆地那底岗日剖面上侏罗统碳酸盐岩稀土元素地球化学特征与沉积环境分析[J]. 新疆地质, 30(2): 210-215.
- 贵州 108 地质队. 1976. 毕节幅 G-48-10 1/20 万区域地质测量报告[R]. 贵阳: 贵州 108 地质队.
- 贵州省地质矿产局. 1987. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社: 5-367.
- 郭强强. 2019. 贵州德江地区中-晚二叠世沉积相及岩相古地理研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 何良伦, 吴大文, 王军, 柏光辉, 杨坤光, 刘雨. 2020. 贵州第一个超大型铅锌矿床——黔西北猪拱塘铅锌矿床: 发现与启示[J]. 矿物学报, 40(4): 523-528.
- 何溥为, 胥旺, 张连进, 伏美燕, 吴冬, 邓虎成, 徐会林, 孙启蒙. 2021. 川中磨溪—高石梯地区栖霞组白云岩特征及成因机制[J]. 沉积学报, 39(6): 1532-1545.
- 胡俊杰, 李琦, 李娟, 张立, 孔秀, 刘勇. 2014. 羌塘盆地角木日地区二叠系碳酸盐岩元素地球化学特征及其对古沉积环境的指示[J]. 高校地质学报, 20(4): 520-527.
- 黄清华, 席党鹏, 王辉, 张文婧, 王建伟, 曹维福, 贾卧, 王丽静. 2021. 松辽盆地北部中二叠统碳酸盐岩元素和稳定同位素地球化学特征与古环境[J]. 现代地质: 35(5): 1282-1295.
- 黄思静. 2010. 碳酸盐岩的成岩作用[M]. 北京: 地质出版社: 1-8, 54-68.
- 金松, 王春连, 高立湧, 张成信, 王占兵, 王畅, 孟都, 商朋强. 2022. 闽北羊角尾萤石矿成因: 来自稀土、微量元素地球化学的证据[J]. 地球学报, 43(3): 371-382.
- 金玉玕, 王向东, 尚庆华, 王玥, 盛金章. 1999. 中国二叠纪年代地层划分和对比[J]. 地质学报, 73(2): 97-108.
- 兰叶芳, 黄树光, 任成明, 周汝贤. 2018. 黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩成岩作用[J]. 新疆石油地质, 39(5): 507-516.
- 彭冰霞. 2006. 峨眉山 LIP 事件在乐康剖面的沉积地球化学记录及其与生物灭绝关系[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所).
- 任利明, 张连进, 王俊杰, 兰雪梅, 唐青松, 温梦晗, 文雯. 2021. 7000 m 以深复杂断裂成组气藏开发早期评价技术——以川西北双鱼石构造栖霞组气藏为例[J]. 天然气工业, 41(7): 73-81.
- 沈立建, 刘成林, 王立成. 2016. 云南兰坪盆地古近系云龙组上段沉积环境研究——来自碳、氧同位素的证据[J]. 地球学报, 37(3): 301-306.
- 施泽进, 张瑾, 李文杰, 田亚铭, 王勇, 尹观. 2019. 四川盆地 Guadalupian 统碳酸盐岩稀土元素和碳-锶同位素特征及地质意义[J]. 岩石学报, 35(4): 1095-1106.
- 汤好书, 陈衍景, 武广, 杨涛. 2009. 辽东辽河群大石桥组碳酸盐岩稀土元素地球化学及其对 Lomagundi 事件的指示[J]. 岩石学报, 25(11): 3075-3093.
- 田景春, 曾允孚. 1995. 贵州二叠纪海相碳酸盐岩碳、氧同位素地球化学演化规律[J]. 成都理工学院学报, 22(1): 78-82.
- 王春连, 刘成林, 徐海明, 王立成, 张林兵. 2013. 江陵凹陷古新世盐湖沉积碳酸盐碳氧同位素组成及其环境意义[J]. 地球学报, 34(5): 567-576.
- 吴明清, 欧阳自远. 1992. 镍异常——一个寻迹古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂[J]. 科学通报, (3): 242-244.
- 谢建成, 杜建国, 许卫, 杨晓勇. 2006. 安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征[J]. 地质论评, 52(3): 396-408.
- 徐立恒, 陈践发, 李玲, 马广宇, 刘钰丹. 2009. 普光气藏长兴—飞仙关组碳酸盐岩 C、O 同位素、微量元素分析及古环境意义[J]. 地球学报, 30(1): 103-110.
- 杨绳武. 1985. 贵州石炭、二叠系床板珊瑚化石[J]. 贵州地质, (1): 17-36.
- 姚春彦, 马东升, 丁海峰, 张晓勇. 2011. 新疆阿克苏地区早寒武世碳酸盐岩沉积环境:微量元素和碳同位素证据[J]. 地球化学, 40(1): 63-71.
- 游超, 王春连, 刘殿鹤, 余小灿, 颜开, 刘思晗, 周博文. 2022. 江西都昌田螺石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球学报, 43(3): 359-370.
- 翟大兴, 张永生, 田树刚, 邢恩袁, 吴非蒙, 朱常伟, 蒋苏扬. 2015. 兴蒙地区晚二叠世林西组灰岩微量元素与碳、氧同位素特征及沉积环境讨论[J]. 地球学报, 36(3): 333-343.
- 张明发, 秦守荣, 董文兰, 况忠, 杨志勇. 2014. 从缝类演化讨论贵州二叠系下限问题[J]. 地层学杂志, 38(1): 105-108.
- 张秀莲. 1985. 碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系[J]. 沉积学报, 3(4): 17-30.
- 赵坤, 满玲, 贺然, 李松倬, 祝圣贤, 郎咸国. 2021. 川东北地区晚埃迪卡拉纪灯影期海水氧化还原环境重建[J]. 沉积学报: <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.083>.

References:

- BAU M, DULSKI P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. Precambrian Research, 79(1-2): 37-55.
- CHEN Hong-de, WANG Cheng-shan, LIU Wen-jun, QIN Jian-xiong. 1999. Permian sequence stratigraphy and basin evolution in south of China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 17(4): 529-535(in Chinese with English abstract).
- CHEN Rong-kun. 1994. Application of stable oxygen and carbon isotope in the research of carbonate diagenetic environment[J]. Acta Sedimentologica Sinica, (4): 11-21(in Chinese with English abstract).
- CHEN Wen-yi, WANG Li-ting, YE Nian-zeng, CAI Ying, MA Zhong-wei, LING Chang-fu. 1984. A study on the Early Permian lithofacies and paleogeographical map of Guizhou[J]. Guizhou Geology, 1(1): 9-43, 45-64(in Chinese with English abstract).

- abstract).
- CHI Qing-hua, YAN Ming-cai. 2007. Handbook of Applied Geochemical Abundance Data[M]. Beijing: Geological Publishing House: 54-55(in Chinese).
- DENG Xu-sheng, DU Yuan-sheng, YU Wen-chao, WU Kai-bin, LU Shu-fan, ZHANG Han-bin. 2020. 'Qianzhong Uplift' and evolution of the Late Paleozoic palaeogeography and its control on formation of bauxite in Guizhou Province[J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 22(5): 872-892(in Chinese with English abstract).
- DOU Xin-zhao. 2012. Tectonic evolution and its control on coal-bed methane reservoir in western Guizhou[D]. Beijing: China University of Mining Technology(in Chinese with English abstract).
- DU Yang, FAN Tai-liang, GAO Zhi-qian. 2016. Geochemical characteristics and their implications to diagenetic environment of Lower-Middle Ordovician carbonate rocks, Tarim Basin, China: A case study of Bachu Dabantage outcrop and Aksu Penglaiba outcrop[J]. Natural Gas Geoscience, 27(8): 1509-1523(in Chinese with English abstract).
- FENG Xing-lei, FU Xiu-gen, TAN Fu-wen, CHEN Wen-bin. 2012. REE geochemical characteristics and sedimentary environment analysis of the Middle-Upper Jurassic in the Nadi Kangri Area, North Qiangtang Basin[J]. Xinjiang Geology, 30(2): 210-215(in Chinese with English abstract).
- Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources 108 Geological Brigade. 1976. The map of G-48-10 in 1/200,000 regional geological survey report[R]. Guiyang: Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources 108 Geological Brigade(in Chinese).
- Guizhou Geology and Mineral Exploration and Development Bureau. 1987. Regional Geography of Guizhou[M]. Beijing: Geological Publishing House: 5-367(in Chinese).
- GUO Qiang-qiang. 2019. Study on sedimentary facies and lithofacies palaeogeography of the Middle-Late Permian in the Dejiang area of Guizhou[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- HE Liang-lun, WU Da-wen, WANG Jun, BAI Guang-hui, YANG Kun-guang, LIU Yu. 2020. The first super-large Pb-Zn deposit in Guizhou-the Zhugongtang Pb-Zn deposit in Northwest Guizhou: discovery and enlightenment[J]. Acta Mineralogica Sinica, 40(4): 523-528(in Chinese with English abstract).
- HE Pu-wei, XU Wang, ZHANG Lian-jin, FU Mei-yan, WU Dong, DENG Hu-cheng, XU Hui-lin, SUN Qi-meng. 2021. Characteristics and genetic mechanism of Qixia Formation dolomite in Moxi-Gaositi Area, central Sichuan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 39(6): 1532-1545(in Chinese with English abstract).
- HESSELBO S P, KORTE C, ULLMANN C V, EBBESEN A L. 2020. Carbon and oxygen isotope records from the southern Eurasian Seaway following the Triassic-Jurassic boundary: Parallel long-term enhanced carbon burial and seawater warming[J]. Earth-Science Reviews, 203: 103131.
- HU Jun-jie, LI Qi, LI Juan, ZHANG Li, KONG Xiu, LIU Yong. 2014. Geochemical characteristics and its application to depositional environment analysis of Permian carbonates in Jiaomuri Area, Qiangtang Basin[J]. Geological Journal of China Universities, 20(4): 520-527(in Chinese with English abstract).
- HUANG Qing-hua, XI Dang-peng, WANG Hui, ZHANG Wen-jing, WANG Jian-wei, CAO Wei-fu, JIA Wo, WANG Li-jing. 2021. Element and isotope geochemical characteristics of Middle Permian carbonates and paleoenvironment in the Northern Songliao Basin[J]. Geoscience, 35(5): 1282-1295(in Chinese with English abstract).
- HUANG Si-jing. 2010. Carbonate diagenesis[M]. Beijing: Geological Publishing House: 1-8, 54-68(in Chinese).
- JIN Song, WANG Chun-lian, GAO Li-Yong, ZHANG Cheng-xin, WANG Zhan-bing, WANG Chang, MENG Du, SHANG Peng-qiang. 2022. Evidence from REE and Trace Element Geochemistry for Genesis of Yangjiaowei Fluorite Deposit in Northern Fujian[J]. Acta Geoscientica Sinica, 43(3): 371-382(in Chinese with English abstract).
- JIN Yu-gan, WANG Xiang-dong, SHANG Qing-hua, WANG Yue, SHENG Jin-zhang. 1999. Chronostratigraphic subdivision and correlation of the Permian in China[J]. Acta Geologica Sinica, 73(2): 97-108(in Chinese with English abstract).
- KAUFMAN A J, JACOBSEN S B, KNOLL A H. 1993. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate[J]. Earth and Planetary Science Letters, 120(3-4): 409-430.
- KAUFMAN A J, KNOLL A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. Precambrian Research, 73(1-4): 27-49.
- KORTE C, JASPER T, KOZUR H W, VEIZER J. 2006. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of Permian seawater[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 240(1-2): 89-107.
- LAN Ye-fang, HUANG Shu-guang, REN Shu-ming, ZHOU Ru-xian. 2018. Diagenesis of Middle Permian carbonate rocks in Bijie Area, Northwestern Guizhou[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 39(5): 507-516(in Chinese with English abstract).
- LAWRENCE M G, GREIG A, COLLERSON K D, KAMBER B S. 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways[J]. Aquatic Geochemistry, 12(1): 39-72.
- MCLENNAN S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy, 21(1): 170-200.
- PENG Bing-xia. 2006. Sedimentary geochemical records for Emeishan LIP in Lekang section and its relation to the Late Permian mass extinction[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science(in Chinese with English abstract).
- REN Li-ming, ZHANG Lian-jin, WANG Jun-jie, LAN Xue-mei,

- TANG Qing-song, WEN Meng-han, WEN Wen. 2021. Early-stage development evaluation technology for complex fault group gas reservoirs below 7 000 m: A case study of Qixia Formation gas reservoir in Shuangyushi structure of northwestern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 41(7): 73-81(in Chinese with English abstract).
- ROBISON R A, ROWELL A J A. 1980. Potential series boundary within the Cambrian[J]. *The 26th International Geological Congress(Abstracts)*, Paris, 26: 279.
- SHEN Li-jian, LIU Cheng-lin, WANG Li-cheng. 2016. A Study of the sedimentary environment of the Upper Member of the Paleogene Yunlong Formation in Lanping Basin, Yunnan Province: Evidence from carbon and oxygen stable isotopes[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(3): 301-306(in Chinese with English abstract).
- SHI Ze-jin, ZHANG Jin, LI Wen-jie, TIAN Ya-ming, WANG Yong, YIN Guan. 2019. Characteristics of rare earth element and carbon-strontium isotope and their geological significance of Guadalupian carbonate in Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(4): 1095-1106(in Chinese with English abstract).
- TANG Hao-shu, CHEN Yan-jing, WU Guang, YANG tao. 2009. Rare earth element geochemistry of carbonates of Dashiqiao Formation, Liaohe Group, eastern Liaoning province: Implications for Lomagundi Event[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 3075-3093(in Chinese with English abstract).
- TIAN Jing-chun, ZENG Yun-fu. 1995. The evolution pattern of the carbon and oxygen isotopes in the Permian marine carbonate rocks from Guizhou[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 22(1): 78-82(in Chinese with English abstract).
- WANG Chun-lian, LIU Cheng-lin, XU Hai-ming, WANG Li-cheng, ZHANG Lin-bing. 2013. Carbon and oxygen isotopes characteristics of Palaeocene saline lake facies carbonates in Jiangling Depression and their environmental significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(5): 567-576(in Chinese with English abstract).
- WHITE W M. 2013. *Geochemistry*[M]. New Jersey: Wiley-Blackwell.
- WU Ming-qing, OUYANG Zi-yuan. 1992. Cerium anomaly: a chemical tracer for changes in REDOX conditions in the ancient oceans[J]. *Chinese Science Bulletin*, (3): 242-244(in Chinese).
- XIE Jian-cheng, DU Jian-guo, XU Wei, YANG Xiao-yong. 2006. The geological and geochemical characteristics of manganese-bearing sequences of Guichi, Anhui Province, East China[J]. *Geological Review*, 52(3): 396-408(in Chinese with English abstract).
- XU Li-heng, CHEN Jian-fa, LI Ling, MA Guang-yu, LIU Yu-dan. 2009. Carbon, oxygen isotope and trace element characteristics of carbonate rocks in Changxin-Feixianguan Formation of Puguang gas pool and its palaeoenvironment significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(1): 103-110(in Chinese with English abstract).
- YANG Sheng-wu. 1985. Carboniferous and Permian tabulata of Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, (1): 17-36(in Chinese with English abstract).
- YAO Chun-yan, MA Dong-sheng, DING Hai-feng, ZHANG Xiao-yong. 2011. Reconstruction of the Early Cambrian carbonate sedimentary environment in Akesu area of Xinjiang, China: Evidences from trace elements and carbon isotope excursion[J]. *Geochimica*, 40(1): 63-71(in Chinese with English abstract).
- YOU Chao, WANG Chun-lian, LIU Dian-he, YU Xiao-can, YAN Kai, LIU Si-han, ZHOU Bo-wen. 2022. REE Geochemistry of Fluorite from Kantian Fluorite Deposit and Its Geological Implications in Ningdu Area, Jiangxi Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 359-370(in Chinese with English abstract).
- ZENG Xu, LIN Tong, ZHOU Fei, LI Jie, ZHANG Yi, SHEN Xiao-shuang, FANG Yong-sheng, WANG Ke. 2021. Carbon and oxygen isotope characteristics of carbonate and Neogene depositional environment in the Yiliping area of Qaidam Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 32(1): 73-85(in Chinese with English abstract).
- ZHAI Da-xing, ZHANG Yong-sheng, TIAN Shu-gang, XING En-yuan, WU Fei-meng, ZHU Chang-wei, JIANG Su-yang. 2015. The Late Permian sedimentary environments of Linxi Formation in Xingmeng area: Constraints from carbon and oxygen isotopes and trace elements[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(3): 333-343(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Ming-fa, QIN Shou-rong, DONG Wen-lan, KUANG Zhong, YANG Zhi-yong. 2014. On the lower boundary of the Permian system in Guizhou province based on Fusulinid data[J]. *Journal of Stratigraphy*, 38(1): 105-108(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xiu-lian. 1985. Relationship between carbon and oxygen stable isotope in carbonate rocks and paleosalinity and paleotemperature of seawater[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 3(4): 17-30(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Kun, MAN Ling, HE Ran, LI Song-zhuo, ZHU Sheng-xian, LANG Xian-guo. 2021. Redox conditions of the Late Ediacaran Dengying period in northeastern Sichuan, China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.083>(in Chinese with English abstract).