

山东淄博地区太原组菱铁质结核成因及古环境意义*

王东东^{1,2} 胡鸿畅¹ 毛 强¹ 吕大炜¹

1 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东青岛 266590

2 伯明翰大学地理、地球与环境科学学院, 英国伯明翰 B15 2TT

摘要 华北地区晚古生代海陆过渡相地层中广泛发育菱铁质结核层, 同沉积阶段形成的菱铁质结核中蕴含了丰富的沉积期古环境信息。以华北东部山东淄博地区石炭—二叠系太原组菱铁质结核层为例, 通过岩石学、沉积学、地球化学等方面的测试与分析, 开展菱铁质结核的成因条件、成岩阶段、古环境等研究, 主要获得以下认识: (1) 淄博地区菱铁质结核是在同沉积阶段形成的, 菱铁质结核内部的化学成分及特征可以有效地反映沉积期的古环境特征; (2) 淄博地区菱铁质结核形成于海陆过渡相的半咸水、弱还原—还原、弱碱性—碱性环境; (3) 淄博地区菱铁质结核形成于早二叠世 Asselian-Sakmarian 过渡期 (295.6±1.1—296.7±1.1 Ma), 对应早二叠世不连续的冰期 P1 末期; (4) 淄博地区菱铁质结核形成期, 陆地风化程度较高, 气候整体温暖湿润; 陆表海的底层海水温度介于 9.3~19.6 °C 之间, 平均为 13 °C。

关键词 菱铁质结核 发育阶段 形成环境 古海水温度 华北地区 晚古生代

第一作者简介 王东东, 1983 年生, 男, 副教授、博士生导师, 主要从事沉积学、能源地质学方面的教学和科研工作。E-mail: wdd02_1@163.com。

通讯作者简介 吕大炜, 1980 年生, 男, 教授、博士生导师, 主要从事煤地质、深时古气候方面教学和科研工作。E-mail: lvdawei95@163.com。

中图分类号: P512.2 文献标志码: A

Genesis and palaeoenvironmental significance of siderite nodules in the Taiyuan Formation, Zibo area of Shandong Province, China

WANG Dongdong^{1,2} HU Hongchang¹ MAO Qiang¹ LÜ Dawei¹

1 College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China

2 School of Geography, Earth and Environment Sciences, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK

Abstract Siderite nodules are widely developed in the Late Paleozoic marine-continental transitional facies strata in North China. The siderite nodules formed in the syndeositional stage contain rich sedimentary palaeoenvironmental information. This study focuses on the siderite nodule layer within the Taiyuan Formation in the Zibo area of eastern North China. By conducting petrological, sedimentological, and geochemical analyses, we explored the formation conditions, diagenetic stage, and palaeoenvironmental context of the siderite nodules. The main conclusions are as follows: 1) The siderite nodules in Zibo area were

* 山东省自然科学基金项目 (编号: ZR2019MD021), 中国博士后基金项目 (编号: 2019M652507) 和河北省资源勘测重点实验室开放课题联合资助。[Co-funded by the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2019MD021), China Postdoctoral Foundation Project (No. 2019M652507) and the Open Project of Hebei Key Laboratory of Resource Survey]

收稿日期: 2023-07-11 改回日期: 2023-10-25

formed in the syndepositional stage. The chemical composition and characteristics of siderite nodules can effectively reflect the palaeoenvironmental characteristics of the sedimentary period; 2) Siderite nodules were formed in brackish water, weak reduction-reduction, weak alkaline-alkaline environment of marine-continental transitional facies; 3) The siderite nodules were formed in the Early Permian Asselian-Sakmarian transition period ($295.6 \pm 1.1 \sim 296.7 \pm 1.1$ Ma), correlating with the terminal phase of the Early Permian's discontinuous glacial P1; 4) During their formation, the region experienced significant terrestrial weathering, with a generally warm and humid climate. The bottom seawater temperature of the epicontinental sea was between $9.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $19.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, with an average of $13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words siderite nodules, development stage, formation environment, ancient seawater temperature, North China, Late Paleozoic

About the first author WANG Dongdong, born in 1983, associate professor, doctoral supervisor, is mainly engaged in the teaching and scientific research on sedimentology and energy geology. E-mail: wdd02_1@163.com.

About the corresponding author LÜ Dawei, born in 1980, professor, doctoral supervisor, is mainly engaged in the teaching and scientific research on coal geology and deep-time paleoclimate. E-mail: lvdawei95@163.com.

菱铁质结核是沉积岩中较常见的一种包体,是 Fe^{2+} 在特定的地质环境中形成和富集的结果。研究表明,酸碱度、氧化还原条件、硫离子浓度、二价铁离子浓度、有机质的丰度、温度等条件控制着菱铁质结核的形成,且氧化还原条件和酸碱度为主控因素(Bojanowski and Clarkson, 2012; Baumann *et al.*, 2016)。菱铁质结核的形成环境需要大量的二价铁离子(Fe^{2+})与 CO_3^{2-} ,而低价铁(Fe^{2+})多存在于还原环境,因此菱铁质结核大多形成于还原环境(Passey, 2014)。当菱铁质结核在地层中富集并达到一定规模时,是一种很好的铁矿资源。同时,菱铁质结核极具环境敏感性(Quan *et al.*, 2014),同沉积阶段形成的菱铁质结核蕴含着丰富的成因期古环境信息(Chen and Lee, 2014; Trzeziok *et al.*, 2014; Weibel *et al.*, 2016)。前人对海相地层中菱铁质结核/矿层的研究较为深入,提出了多种成因模式(Zang *et al.*, 2010; 李金虎等, 2011; Bojanowski and Clarkson, 2012);而对陆相和海陆交互相地层中菱铁质结核的成因阶段、成因条件及其蕴含的古环境信息等研究较为薄弱(Trzeziok *et al.*, 2014; Weibel *et al.*, 2016),仅有少数学者在华北地区晚古生代地层中开展过菱铁质结核分布范围和地层对比等研究(邱明, 1984; 庄军, 1988)。华北地区晚古生代晚石炭—早二叠世太原组和中二叠世山西组中广泛发育菱铁质结核(雒昆利等, 2000; 吕大炜等,

2014),该时期又是全球冰期—间冰期重大气候状态转换的重要时期(Chen and Lee, 2014; Yang *et al.*, 2015)。该时期发育的菱铁质结核处于何种成岩阶段、成因条件如何、结核中是否保存了相关有效的古环境信息,均不清晰。

本研究以华北东部淄博地区海陆交互相太原组地层中的菱铁质结核层为研究对象,查明菱铁质结核的成因阶段、古环境特征等信息,同时进一步丰富铁质碳酸盐岩成因的基础理论及其在古环境方面的指示意义。

1 地质背景

淄博地区位于华北克拉通盆地东部,地史中发生过多期构造运动,构造形态复杂(图1)。淄博地区属于典型的华北地层区,古生代地层发育较全;石炭—二叠系由老至新依次发育本溪组、太原组、山西组、下石盒子组、上石盒子组及石千峰组(图2)。其中,太原组为海陆交互相含煤地层,在整个华北东部地区均有分布,厚度约为180 m,由灰岩、泥岩、页岩、煤层、砂岩组成,发育有菱铁质结核层。

晚古生代,华北东部地区发育潮坪、障壁—潟湖、河控浅水三角洲和河流—湖泊4大沉积体系(吕大炜, 2006)。本溪组及太原组中下部主要发育潮坪、障壁—潟湖沉积;太原组顶部至山西组主要发育河控浅水三角洲沉积,石盒子组及石千峰组

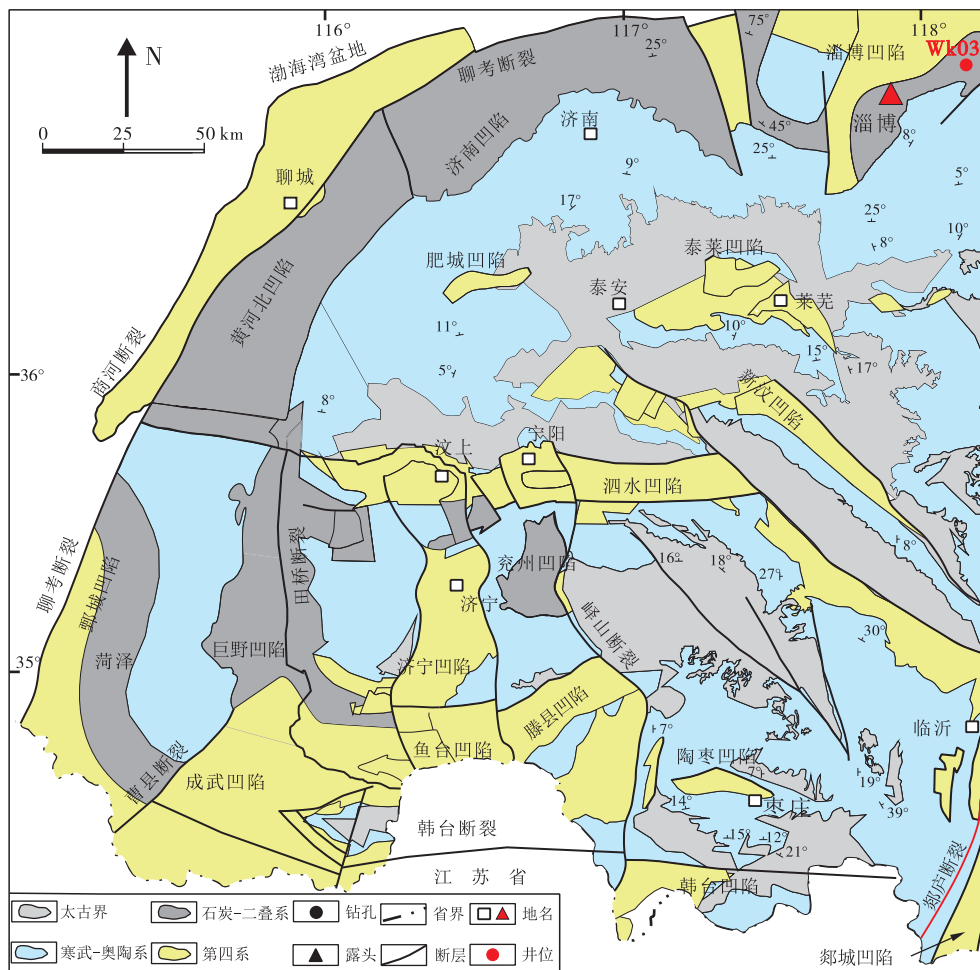


图1 淄博地区位置和华北东部鲁西地区区域地质图 (据 Lü and Chen, 2014)

Fig. 1 Location of Zibo area and regional geological map of western Shandong Province in eastern North China (after Lü and Chen, 2014)

为陆相沉积。淄博地区晚古生代先后发育了台地—潟湖—障壁岛—潮坪沉积，菱铁质结核主要发育在潮坪—潟湖环境(图2)。

2 样品与实验测试

本研究所用到的样品均采集于淄博地区的钻井 Wk03，该钻井揭示在太原组主要发育3层典型的菱铁质结核层，自下而上菱铁质结核样品编号为 JH3、JH2、JH1(图2)。

扫描电镜(SEM)测试，仪器型号：飞纳电镜能谱一体机 PhenomProX。在正常室温和湿度下，施以10 kV或15 kV的加速电压，进行背散射、二次电子、能谱分析。

X射线衍射测试，仪器型号：D8-Advance，X射线衍射仪。全岩X衍射测试前，需要将样品进

行预处理，采测试标准为 GB/T14506.14-2010《硅酸盐岩化学分析方法》。

主微量元素测试，选取一些保存较好的样品将表面的氧化物和污渍清理干净，然后制成大小10×10 mm~32×32 mm、厚度在1~20 mm范围内的块状样品，进行大量的点扫描和线扫描测试矿物的主微量元素浓度。主量元素测试，仪器型号：AL104，PW2404X射线荧光光谱仪；微量元素测试，仪器型号：ELEMENTXR等离子体质谱分析仪。测试标准为 GB/T14506.30-2010《硅酸盐岩化学分析方法》。

碳氧同位素测试，仪器型号：MAT-253，稳定同位素质谱仪。将100~300 μg的样品粉碎至200目的粉末，在25℃下，将样品粉末与高浓度的磷酸(100%)进行反应，收集产生的CO₂用于δ¹³C和δ¹⁸O的测试。测试标准为 SY/T5238-2019《碳

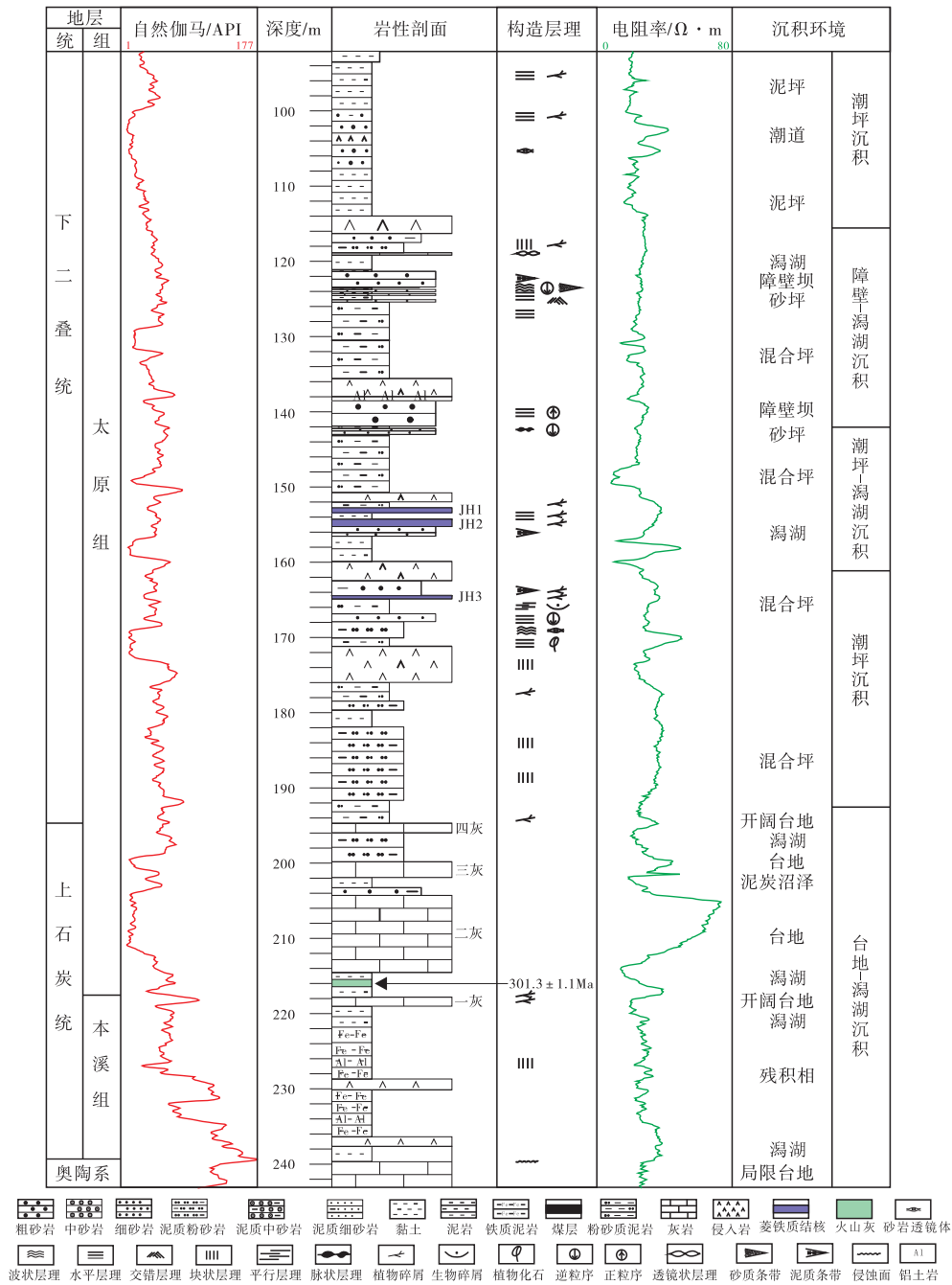


Fig. 2 Sedimentary environment and evolution of the Carboniferous-Permian in Zibo area (Well Wk03)(Zircon age by Lü et al., 2022)

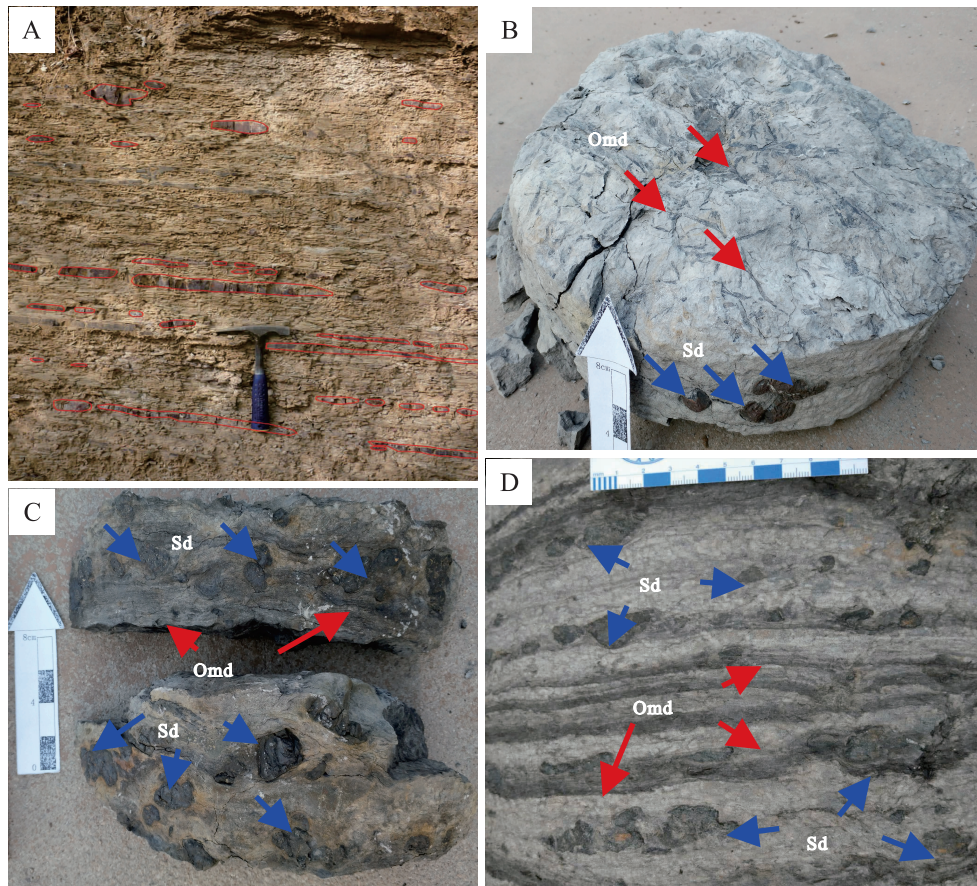
酸盐岩碳、氧同位素分析方法》。 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$ 测试均以PDB为标准。为了减少试验数据的偶然性,对进行主、微量元素、碳氧同位素的样品同一位置进行了2次测验,以增强数据的科学性。

3 实验结果

淄博地区菱铁质结核呈层状分布在太原组中,

厚度在8~20 cm之间,结核呈大小不等的椭圆—圆形,直径1~5 cm。结核层多与泥质细砂岩和粉砂质泥岩交互出现,大都出现在有机质含量高的层位,植物碎屑等非常丰富(图3)。

淄博地区菱铁质结核的矿物成分包括(表1): (1)碳酸盐矿物,主要为菱铁矿和方解石,且以多种形态分布的菱铁矿为主(47.7%~58.3%,图4);方解石(0.3%~1.5%)呈星点状充填在



A—淄博地区菱铁质结核野外露头层状分布，平行整合接触；B-D—JH1、JH2、JH3 菱铁质结核，Wk03 井。Sd—菱铁质结核；Omd—有机质碎片
图 3 淄博地区露头及 Wk03 井太原组菱铁质结核特征

Fig. 3 Characteristics of siderite nodules in outcrop and the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area

表 1 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核的主要矿物组成 (wt%)

Table 1 Main mineral composition of siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area (wt%)

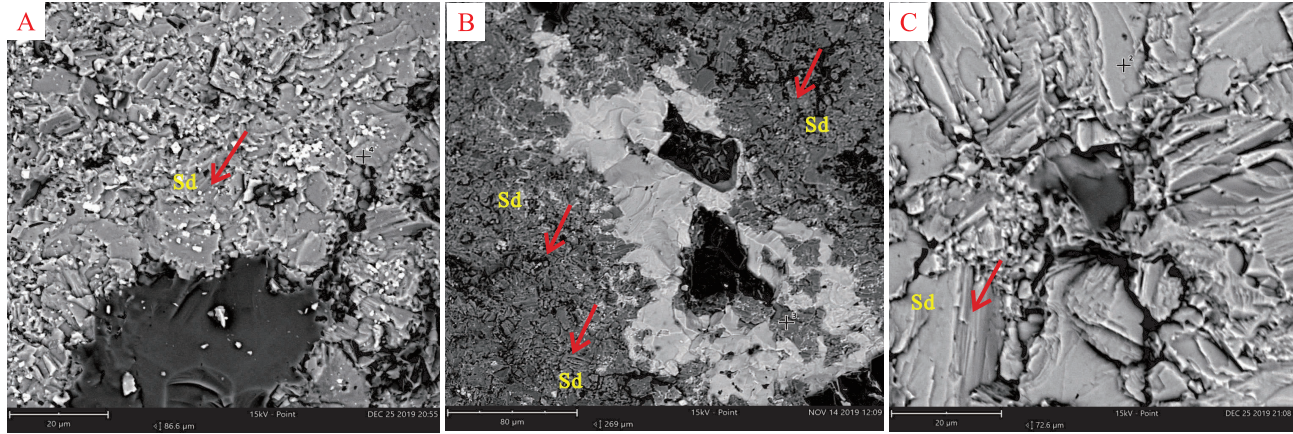
样品编号	黏土	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	石膏	硬石膏
JH1	17.2	11.8	/	1.9	0.6	/	58.3	9.5	0.3	0.4
JH2	30.7	14.6	/	/	0.3	/	47.7	6.2	0.5	/
JH3	26.0	13.8	0.3	0.8	1.5	0.7	51.0	4.1	0.7	1.1

结核缝隙中。(2) 碎屑矿物，主要有石英、钾长石、斜长石；以石英为主 (11.8%~14.6%)，颗粒完整，直径在 0.2~5.0 μm 之间；长石含量较少。(3) 黏土矿物，含量在 17.2%~30.7% 之间，以高岭石为主，无规律地充填在各矿物之间。(4) 硫化物：以黄铁矿为主 (4.5%~9.1%)，呈多种形态，发育在菱铁矿周边甚至被菱铁矿包裹着。

淄博地区菱铁质结核中常量元素 Fe 的含量 (表 2) 介于 43.87%~53.92%，平均为 48.84%，铁质含量相差较小，分布比较均匀。Si 的平均含

量为 18.16%，Mg、Ca、Na、K、Ti、P 的平均含量都较低，P 的含量最少，平均含量仅为 0.04%。而围岩中常量元素以 Si 为主，介于 55.58%~70.04% 之间，平均 62.26%，其次为 Al，含量介于 16.73%~20.35% 之间。Fe 的含量为 2.66%~6.40%，相对结核较少。Mg、Ca、Na、K、Ti、P 元素含量与结核类似，含量均低，其中，P 元素含量相较结核有略微增加；淄博地区菱铁质结核中微量元素以 Co、Zn、Ba、V 为主，但除了 Co 元素之外，其他元素都明显亏损于地壳 (表 3)。

淄博地区菱铁质结核稀土元素的含量



A—层状菱铁矿, JH1, Wk03 井, 扫描电镜; B—粒状菱铁矿, JH2, Wk03 井, 扫描电镜; C—层状、块状菱铁矿, JH3, Wk03 井, 扫描电镜

图 4 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁矿的扫描电镜形态特征

Fig. 4 Morphological characteristics under SEM of the Taiyuan Formation siderite of Well Wk03 in Zibo area

表 2 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核及围岩常量元素含量 (wt%)

Table 2 Content of major elements of siderite nodules and surrounding rock in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area (wt%)

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	NaO	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	TFe
JH1-1	15.23	3.18	53.92	0.98	0.67	0.05	0.33	0.38	0.10	0.03	37.74
JH1-2	16.55	5.45	48.90	1.25	0.96	0.05	0.53	0.46	0.14	0.03	34.23
JH2-1	30.52	9.74	45.45	2.89	1.12	0.15	1.01	0.60	0.11	0.02	31.82
JH2-2	21.00	6.10	43.87	1.81	1.09	0.01	0.75	0.71	0.15	0.05	30.71
JH3-1	24.95	4.15	63.40	1.83	0.78	0.11	0.24	0.19	0.06	0.01	44.38
JH3-2	17.92	4.05	53.51	0.86	0.39	0.01	0.13	0.21	0.07	0.01	37.46
WY1-1	59.48	17.40	4.16	1.12	0.22	0.29	2.73	0.01	0.49	0.02	2.91
WY1-2	65.01	16.73	4.14	2.11	0.60	0.08	2.80	0.02	0.93	0.07	2.90
WY2-1	55.58	17.98	6.40	1.66	0.389	0.38	2.60	0.05	0.46	0.03	4.48
WY2-2	64.71	17.84	4.01	1.77	0.31	0.09	2.99	0.02	0.94	0.08	2.81
WY3-1	58.75	20.35	2.95	0.51	0.31	0.29	1.79	0.02	0.60	0.02	2.07
WY3-2	70.04	17.05	2.66	0.76	0.21	0.18	2.05	0.01	1.13	0.03	1.86

注: 每个层位在不同部位取样, 分别做了 2 组测试数据。

表 3 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核微量元素含量 (×10⁻⁶)

Table 3 Content of trace elements of siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area (×10⁻⁶)

样品编号	V	Zn	Sr	Ni	Cu	Cr	Co	Ba	Th	U
JH1-1	60.25	53.38	29.89	52.26	20.93	33.18	39.52	61.01	2.02	0.46
JH1-2	70.20	59.90	34.60	57.30	19.80	37.00	70.50	63.04	2.32	0.63
JH2-1	112.24	68.63	49.82	51.05	24.76	38.52	63.03	112.39	4.02	0.89
JH2-2	79.60	33.10	49.00	30.30	18.30	51.90	47.00	90.00	2.97	0.86
JH3-1	30.95	107.86	17.93	51.81	3.79	66.35	50.01	29.80	1.61	0.40
JH3-2	20.20	52.50	16.90	33.40	6.52	51.80	46.90	31.50	1.47	0.35
平均	62.24	62.56	33.02	46.02	15.68	46.46	52.83	64.62	2.40	0.60
地壳平均值	140.00	94.00	480.00	89.00	63.00	110.00	19.00	390.00	6.00	2.00

注: 每个层位在不同部位取样, 分别做了 2 组测试数据。

表 4 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核稀土元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 4 Content of rare earth element of siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area ($\times 10^{-6}$)

样品编号	JH1-1	JH1-2	JH2-1	JH2-2	JH3-1	JH3-2	NASC
La	33.9	43.7	31.8	31.0	56.5	52.3	32
Ce	87.6	70.4	80.4	57.7	210.9	141.0	73
Pr	8.7	8.5	7.4	7.0	20.1	20.0	7.9
Nd	34.3	34.5	29.5	28.2	77.3	76.5	33
Sm	6.6	6.5	6.0	5.8	16.0	16.1	5.7
Eu	1.6	1.6	1.4	1.4	3.3	4.0	1.2
Gd	7.9	6.0	6.7	4.9	13.6	12.7	5.2
Tb	1.1	1.1	1.0	0.9	1.7	2.2	0.9
Dy	5.8	5.5	5.6	5.3	8.6	12.4	5.8
Ho	1.2	1.1	1.1	1.1	1.5	2.3	1
Er	3.5	3.4	3.5	3.5	4.4	6.8	3.4
Tm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	1.0	0.5
Yb	3.2	3.5	3.5	4.0	3.8	6.3	3.1
Lu	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.7	0.5
δEu	1.3	1.3	1.2	1.1	1.4	1.3	/
δCe	1.0	1.4	1.0	1.0	1.2	1.1	/
$(La/Yb)_N$	1.3	1.2	1.1	1.0	1.4	1.2	/
$(La/Sm)_N$	1.2	1.2	1.2	1.0	0.7	0.6	/
$(Gd/Yb)_N$	1.3	1.0	1.2	1.0	2.0	1.8	/
$\Sigma LREE$	172.8	165.2	156.5	131.1	384.1	309.9	152.8
$\Sigma HREE$	23.5	21.6	22.4	20.8	34.7	44.4	20.3
$\Sigma LREE/\Sigma HREE$	7.4	7.6	7.0	6.3	11.0	7.0	7.5
ΣREE	196.3	186.8	178.9	151.9	418.8	354.3	173.1

注： $\Sigma LREE$ 、 $\Sigma HREE$ 分别代表轻、重稀土元素的含量，经北美页岩（NASC）标准化后的记为 $(REE)_N$ 。每个层位在不同部位取样，分别做了 2 组测试数据。

表 5 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 组成特征、Z 值、古温度和 pH 值

Table 5 $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$, Z value, paleotemperature and pH value of siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area

样品编号	$\delta^{13}C_{(PDB)}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{(PDB)}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{\text{校正}(PDB)}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{(SMOW)}/\text{‰}$	Z	T/°C	pH 值
JH1-1	-3.8	-3.9	-1.3	29.5	118.9	10.6	7.6
JH1-2	-2.6	-3.6	-1.0	29.8	121.5	9.3	8.3
JH2-1	-0.9	-6.0	-3.4	27.4	123.8	19.6	8.1
JH2-2	-3.7	-5.5	-2.9	27.9	118.3	17.3	7.3
JH3-1	-1.8	-4.2	-1.6	29.2	122.8	11.8	7.7
JH3-2	-2.1	-3.7	-1.1	29.7	122.5	9.7	7.3
平均	-2.5	-4.5	-1.9	28.9	121.3	13.1	7.7

注：氧同位素的换算标准： $\delta^{18}O_{PDB} = 0.97 \delta^{18}O_{SMOW} - 29.94$ ；每个层位在不同部位取样，分别做了 2 组测试数据。

(ΣREE) 比较低，在 $(151.9 \sim 418.8) \times 10^{-6}$ 之间，平均 276.7×10^{-6} 。 $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 介于 6.3 ~ 11.0 之间，平均 7.7 (表 4)。 $\delta^{13}C$ (PDB) 值在 $-0.9\text{‰} \sim -3.9\text{‰}$ 之间，平均 -2.5‰ ； $\delta^{18}O$ (PDB) 值在 $-6\text{‰} \sim -3.6\text{‰}$ 之间，平均 -4.5‰ (表 5)。

4 讨论

4.1 菱铁质结核成岩阶段分析

4.1.1 野外分布形态与矿物特征

淄博地区菱铁质结核呈层状分布，与上下岩层

呈平行整合接触, 没有切穿围岩层理(图 3-A); 在扫描电镜下可见到层状、块状等泥晶菱铁矿(图 4)(Wang *et al.*, 2023); 结核内存在多种形态的黄铁矿, 以草莓状较常见(图 5), 在一定程度上反映了结核形成于同生成岩阶段(国家经济贸易委员会, 2003)。

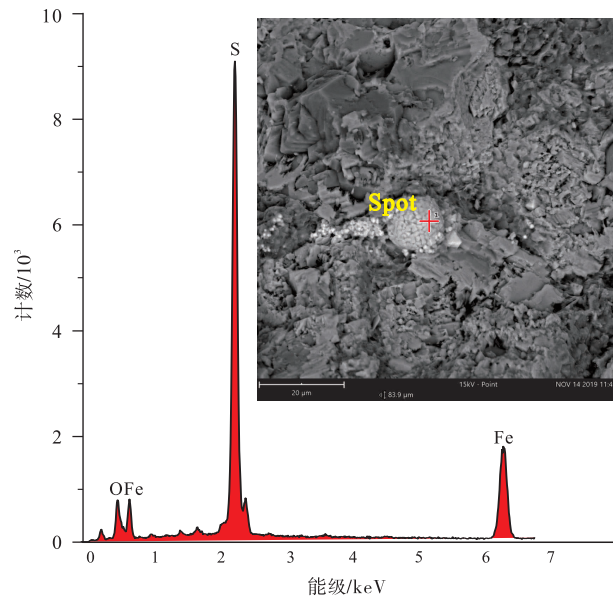


图 5 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁矿结核中草莓状黄铁矿特征(扫描电镜)(据 Wang *et al.*, 2023)

Fig. 5 Characteristics of strawberry pyrite in siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area (under SEM) (after Wang *et al.*, 2023)

4.1.2 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性

一般认为, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 表现离散状态且不具明显正相关性, 则指示菱铁矿在形成的过程中受到成岩作用的影响比较弱(毛玲玲等, 2014)。淄博地区菱铁矿结核中的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -2.5‰ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 平均值为 -4.5‰ (表 5), 二者分布离散且呈弱负相关性 ($R^2 = 0.0727$), 反映了菱铁矿结核基本没有遭受后期成岩作用, 基本保持了形成时原始同位素的组成特征。

4.1.3 $\delta^{18}\text{O}$ 组成特征

氧同位素组成特征是成岩作用的敏感指标, $\delta^{18}\text{O}$ 值的降低往往是与大气降水或热液流体发生同位素交换的结果, Kaufman 和 Knoll (1995) 通过研究碳酸盐岩中的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成, 认为岩石样品中记录的变化最小的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与新元古代海水的原始 $\delta^{18}\text{O}$ ($-5\text{‰} \sim 0\text{‰}$) 记录的值一致。

一般认为, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} > -5\text{‰}$, 表明菱铁矿结核及围岩遭受的后期成岩改造较弱(毛玲玲等, 2014; 孟昊等, 2016); $-10\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -5\text{‰}$, 反映菱铁矿结核及围岩进入成岩早期, 但成岩作用影响比较小(Kaufman and Knoll, 1995); 而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -10\text{‰}$, 表示成岩蚀变作用强烈(Li *et al.*, 2009)。淄博地区菱铁矿结核中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值介于 $-6.0\text{‰} \sim -3.6\text{‰}$ 之间, 平均值为 -4.5‰ (表 5), $\delta^{18}\text{O}$ 组成特征反映菱铁矿结核受到成岩作用的影响较小, 基本保留了原始的地质信息。

4.1.4 稀土元素特征

Shields 和 Stille (2001) 认为随着成岩过程的进行, 沉积岩中 REE 配分模式表现为 Ce 逐渐富集, Eu 逐渐亏损, MREE 逐渐富集。因此, 稀土元素的特征可以反映沉积物是否受到成岩作用影响。一般认为, δCe 与 δEu 呈明显的相关性且 δCe 与 ΣREE 呈明显的正相关性时, 说明成岩作用对稀土元素的丰富程度产生了一定的影响(苑广尧和李凤杰, 2023)。淄博地区菱铁矿结核中 δCe 与 δEu 、 δCe 与 ΣREE 的相关系数 R^2 分别为 0.2744 和 0.0534, 相关性很差(表 4), 表明菱铁矿结核层内稀土元素基本没有受到成岩作用的影响。

4.2 淄博地区菱铁矿结核成因条件特征

菱铁矿结核形成的稳定区域比较狭窄, 其形成的稳定与黄铁矿的稳定区域有一部分重叠(Hatch and Leventhal, 1992)。一般来说, 菱铁矿结核的形成需要一定的 pH 值与氧化还原范围才会形成稳定的菱铁矿结合区域(pH 值通常介于 7.0~7.8 之间, 据张一杰, 2020; 氧化还原电位(Eh) 介于 $-0.3 \sim 0$ 之间, 弱还原—还原环境)。本研究通过元素分析, 黄铁矿特征探讨研究区菱铁矿结核的成因条件特征。

4.2.1 氧化还原条件

(1) 敏感元素比值法

在沉积物中, U、V、Ni、Cu、Zn 等元素为氧化还原敏感元素。Cu 和 Zn 在沉积过程中因介质氧逸度的差异而形成不同的沉积分带, 当介质的氧逸度降低时, 保存在沉积物中的 Cu 会向 Zn 过渡, 导致 Cu/Zn 的值减小, 因此可利用沉积物中的 Cu/Zn 值来指示沉积环境含氧量的变化; Ni 为亲硫元素, 在氧化条件下溶于水, 在还原条件下富集

并形成沉淀 (NiS) (樊秋爽等, 2022)。一般认为 Cu/Zn、V/(V+Ni) 值可以作为氧化还原变化的有效指标, Cu/Zn < 0.38 时反映缺氧环境, V/(V+Ni) 值为 0.46~0.60 反映贫氧环境 (樊秋爽等, 2022; 腾格尔等, 2004)。淄博地区菱铁质结核中的 Cu/Zn 值介于 0.04~0.39 之间, 平均 0.25; V/(V+Ni) 值介于 0.37~0.72 之间, 平均 0.54 (表 6)。上述指标指示菱铁质结核形成于弱还原—还原的陆表海底层海水环境中。

表 6 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核典型的常量/微量元素比值

Table 6 Typical major/trace element ratios of siderite nodules in the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area

样品编号	Cu/Zn	Th/U	V/(V+Ni)	Sr/Ba	Sr/Cu	Mg/Ca
JH1-1	0.39	4.39	0.54	0.49	1.43	1.46
JH1-2	0.33	3.67	0.55	0.55	1.75	1.30
JH2-1	0.36	4.51	0.69	0.44	2.01	2.58
JH2-2	0.55	3.45	0.72	0.54	2.68	1.66
JH3-1	0.04	4.02	0.37	0.61	4.73	2.34
JH3-2	0.12	4.20	0.37	0.54	2.59	2.20
平均	0.25	4.04	0.54	0.53	2.53	1.92

注: 每个层位在不同部位取样, 分别做了 2 组测试数据。

(2) 黄铁矿特征

黄铁矿的粒径、数量和颗粒大小及草莓状黄铁矿的形态特征可以有效地指示菱铁质结核形成时的氧化还原条件 (Wei *et al.*, 2016; 樊秋爽等, 2022)。淄博地区菱铁质结核内黄铁矿含量为 4.5%~9.1%, 含量较大; 可清晰见草莓状、自形晶体及团窝状 3 种形态的黄铁矿, 且以草莓状为主 (图 5), 反映菱铁质结核形成于还原性的陆表海底层海水环境中。

4.2.2 酸碱度条件

通过菱铁质结核中的 Fe、Co、Ni 含量, 可以定量反映沉积环境中的酸碱度条件。在地表沉积体系中, Fe、Co、Ni 元素经风化剥蚀后, 会按照不同的水介质条件迁移沉淀, 进而发生分离。在酸性条件下, 游离氧将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺ 进而形成 (Fe₂O₃ · nH₂O) 沉淀, 却无法氧化 Co 和 Ni 使其沉淀。在碱性条件下, 游离氧不仅能氧化 Fe²⁺, 还能使 CO²⁺ 氧化并形成 (CoO · OH) 沉淀, 但基本不能 Ni²⁺ 氧化, 从而 Ni 能迁移得更远, 进一步与 Fe 和 Co 发生分离 (许琪, 1991)。

许琪 (1991) 通过深入研究沉积物中 Fe、Co、Ni 含量与沉积介质 pH 的关系, 得到一经验公式用以反演沉积环境的 pH 值:

$$X_{\text{pH}} = 13.09(\ln\text{Co} + \ln\text{Ni})/\ln\text{Fe}$$

通过公式反演, 淄博地区菱铁质结核形成于 7.3~8.3 的 pH 环境中, 平均值为 7.7 (表 5)。反映研究区菱铁质形成于弱碱性环境中。

4.2.3 古盐度特征

菱铁质结核中的 δ¹⁸O 与 δ¹³C 组成特征、主微量元素比值特征, 可以恢复成因环境中的古盐度。

(1) 碳、氧同位素法

碳酸盐岩中 δ¹³C、δ¹⁸O 数值会随着盐度的变化而变化且呈正相关性; δ¹³C 与盐度的关系更密切, 且受到成岩作用与温度的影响比较小, 温度每上升 1 °C, δ¹³C 仅增加 0.035‰ (伊海生等, 2007)。

本研究为二叠纪煤系中菱铁质结核样品, 需要消除年代效应对 δ¹⁸O 值影响 (邵龙义等, 1996)。以第四纪海相碳酸盐岩的 δ¹⁸O 值为标准 (δ¹⁸O = -1.0‰), 而二叠纪海相碳酸盐岩 δ¹⁸O 值约为 -3.6‰, 二者相差 2.6‰。可用 Δδ¹⁸O = -2.6‰ 将晚古生代二叠纪碳酸盐岩的 δ¹⁸O 值校正成相当于第四纪样品的 δ¹⁸O 值 (表 5)。Keith 和 Weber (1964) 将 δ¹³C 与 δ¹⁸O 用于恢复古盐度, 并提出了一个古盐度计算公式:

$$Z = 2.048 \times (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50)$$

(PDB 标准)

式中, δ¹³C、δ¹⁸O 均以 PDB 为标准。若 Z > 120, 则指示咸水环境; 若 Z < 120, 则指示淡水环境。

淄博地区菱铁质结核中 Z 值介于 118.3~123.8 之间, 平均值为 121.3, Z 值分布在 120 左右 (表 5), 且 δ¹³C 与 Z 值呈明显的正相关性 (R² = 0.95), 反映了沉积期为海相与陆相过渡的状态。

(2) 微量元素含量以及比值法

研究表明, Sr、Ba、Th、U 元素对沉积环境的盐度变化较为敏感。水体盐度比较低时, Sr、Ba 元素均以重碳酸盐岩的形式存在。当水体盐度增加到一定程度时, Ba 元素会与水体中的硫酸根离子结合形成 BaSO₄ 沉淀, 导致 Sr 元素的含量相对富集。Sr/Ba 值大小与古盐度的高低呈明显的正相关性 (汪宗欣, 2018); Th、U 元素会因表生风化而分离, U 元素容易被化学淋滤而随水迁移, 在海相中的含量较为富集。Th 元素则更易被黏土矿物和残留物吸

附于岩层之中，其在陆相中更为富集。Th/U值可以有效地指示海陆环境（王宪峰等，2020）。

因此，Sr/Ba、Th/U值可以用来恢复古盐度，当Sr/Ba<0.5，指示陆相环境；0.5<Sr/Ba<1，指示过渡相环境；Sr/Ba>1，反映海相环境（汪宗欣，2018）。Th/U>7.0，指示陆相环境；2.0<Th/U<7.0，指示过渡相环境；Th/U<2.0，指示海相环境（王宪峰等，2020）。

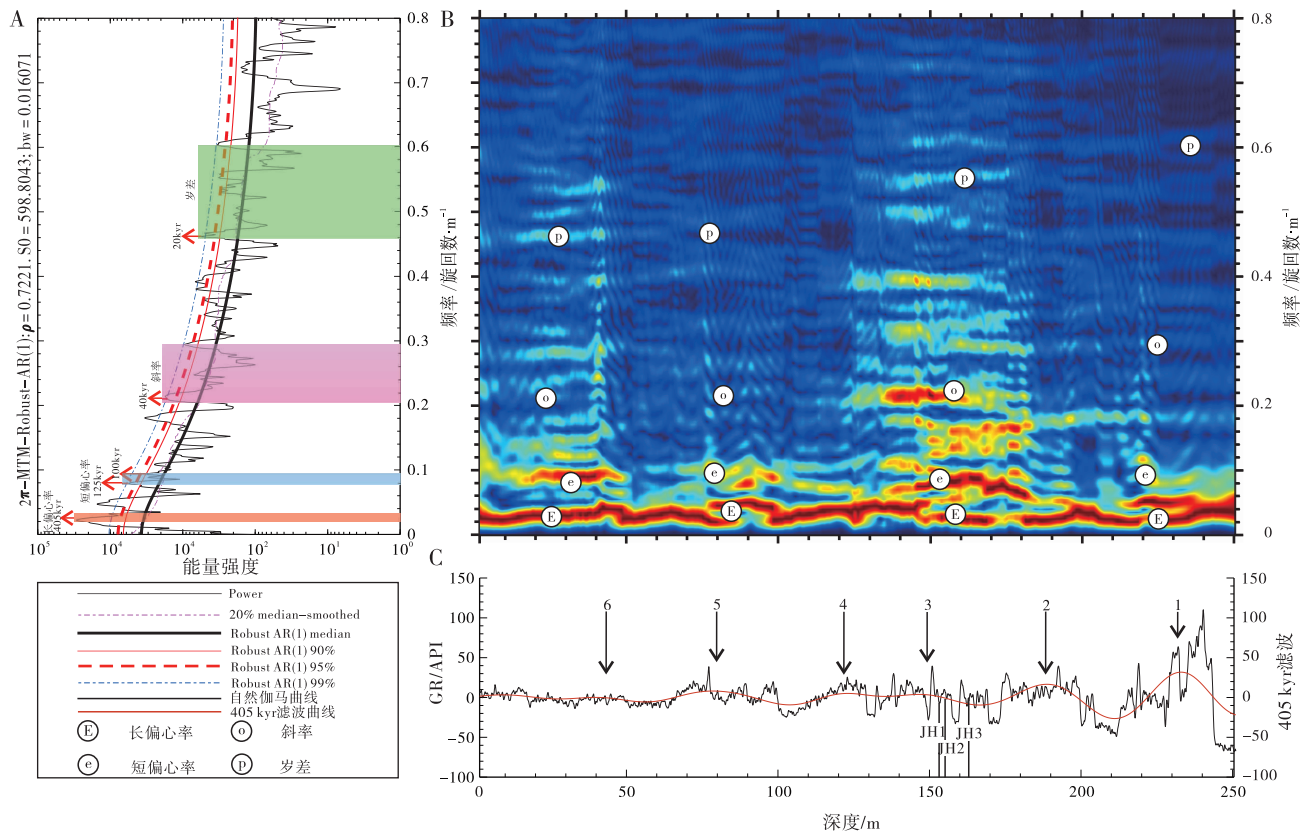
淄博地区菱铁质结核中 Sr/Ba 值介于 0.44~0.61 之间，平均值为 0.53（表 6）；Th/U 值介于 3.50~4.50 之间，平均值为 4.04（表 6）；反映了淄博地区菱铁质结核形成于海陆过渡相环境。

4.3 菱铁质结核形成期的年代约束

时间序列分析法认为地球轨道的周期性变化会引起太阳平均辐照率的周期性变化，这些变化会记录在沉积地层中，其研究的主要周期为~405 ka 长偏心率、~100 ka 短偏心率、~40 ka 斜率和~20 ka 岁差（Strasser *et al.*, 2006）。天文周期强迫作用可

以在宏观上对地表环境、生物群和气候等施以影响（Husinec and Read, 2018）。Laskar 等（2011）计算出过去 250 Ma 到未来 250 Ma 时间范围内的天文周期参数解决方案，认为长偏心率周期（~405 kyr）在整个中生代范围内（250 Ma 以来）的计算误差极小。天文周期分析也逐渐扩展到包括石炭系、二叠系在内的新生代之前的地层中（Fang *et al.*, 2018；Falahatkah *et al.*, 2021）。因此，运用旋回地层学，可以对古气候变化进行研究，构建较高分辨率的天文时间尺度（ATS），进行轨道旋回的统计分析，目前已应用于新生代、中生代和古生代地层（吴怀春和房强，2020）

淄博地区太原组属石炭—二叠系，其内发现 1 层火山凝灰岩（图 2），年龄为 301.3±1.1 Ma（Lü *et al.*, 2022），但太原组内菱铁质结核沉积期未有较好的限定。本研究通过使用 Wk03 井的 GR 数据，对淄博地区太原组进行天文周期分析。首先对数据进行了插值、去均势等预处理以消除地层环境中“噪声”的影响（吴怀春等，2011），随后对处



A—MTM 频谱分析；B—FFT 演化频谱分析；C—滤波结果和去趋势后的 GR 数据

图 6 淄博地区 Wk03 井太原组自然伽马曲线频谱分析

Fig. 6 Spectrum analysis of natural gamma curves of the Taiyuan Formation in Well Wk03 in Zibo area

理后的数据进行 MTM 功率谱分析 (2π 多锥度法) (Thomson, 1982) 和 FFT 谱图分析 (快速傅里叶变换) (Kodama and Hinnov, 2014), 识别出地层中的米兰科维奇旋回信号 (图 6)。以 COCO 分析 (Correlation Coefficient) (Li *et al.*, 2018) 确定地层沉积速率, 再运用高斯带通滤波方法对特定的轨道信号进行提取, 以此建立了 Wk03 井太原组的年代标尺。

对数据进行 MTM 分析及演化 FFT 分析, 识别出置信度大于 90% 的显著峰谱为 44.5 m、32.3 m、21.7 m、12.5 m、10.8 m、4.8 m、3.4 m、2.2 m、1.7 m, 主旋回带为 44.5~32.3 m、12.5 m、10.8 m、4.8~3.4 m、2.2~1.7 m (图 6-A)。长偏心率 (~405 ka)、短偏心率 (~125 ka、~100 ka)、斜率 (~40 ka) 和岁差 (~20 ka) 理论比值为 1:0.31:0.23:0.1:0.05, 而在 Wk03 井识别出的各个旋回周期比值为 1:0.28:0.24:0.1:0.05, 与理论比值十分接近, 淄博地区 Wk03 井中太原组各级沉积旋回与天文轨道周期相互对应。

将 Wk03 井的 GR 数据去均势处理后, 对其进行 COCO 分析, 分析时以 2000 次蒙特卡洛模拟进行迭代。根据 H_0 显著性水平得到淄博地区太原组沉积速率的最优解为 10.3 cm/kyr (图 7)。

综合 COCO 分析得到的最优沉积速率解, MTM 功率谱分析以及演化 FFT 分析的结果。405kyr 信号长度为 44.5 m。对相应频率进行滤波, 得到约 6.5 个长偏心率 (405 kyr) 周期 (图 6)。

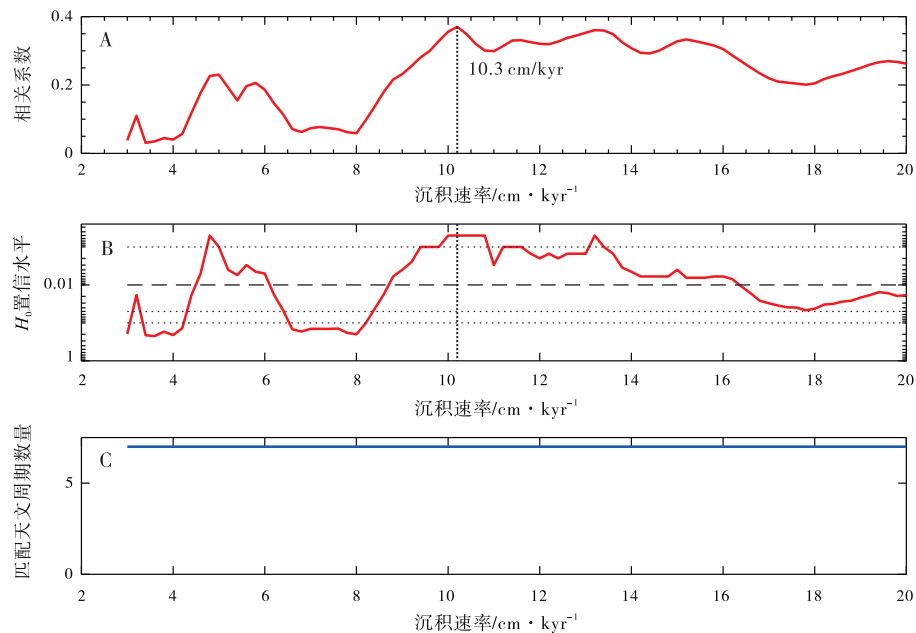
淄博地区 Wk03 井中太原组内菱铁质结核层 JH1 和 JH3 分别距凝灰岩 63 m、51 m, 深度差为 12 m (图 2), 以最优沉积速率进行反演, 则淄博地区菱铁质结核层 JH1 沉积的时间为 295.6 ± 1.1 Ma, 结核层 JH3 沉积时间为 296.7 ± 1.1 Ma, 菱铁质沉积期对应为早二叠世 Asselian-Sakmarian 过渡期。

4.4 菱铁质结核形成期古气候特征

菱铁质结核是一种环境敏感性强的沉积物, 同沉积阶段形成的菱铁质结核蕴含着沉积期的古环境信息 (Weibel *et al.*, 2016)。

4.4.1 元素含量对古气候的指示

在沉积物中, 某些元素含量或比值对于气候变化比较敏感。Sr 为典型的喜干型元素, 含量高时代表干旱的气候, 反之则指示湿润的气候; Mg 在高温下更易沉积, P 在干燥的环境下更易富集; Sr/Cu、Mg/Ca、P 是敏感的气候指标 (饶耕玮等, 2020)。通常情况下: $1.0 < \text{Sr}/\text{Cu} < 10.0$, 反映



A—太原组的相关系数, 在 10.3 cm/kyr 处具有较高值 (置信度大于 99%); B—太原组零假设置信水平, 在 10.3 cm/kyr 处小于 0.001;

C—太原组在检验沉积速率中贡献天文参数的数量, 在 10.3 cm/kyr 处为 7

图 7 淄博地区 Wk03 井太原组 COCO 分析最优沉积速率结果

Fig. 7 COCO analysis of optimal deposition rate of the Taiyuan Formation in Well Wk03 in Zibo area

温暖湿润气候; Sr/Cu > 10.0, 反映干旱炎热气候, 而且具有一定的正相关性 (尘福艳等, 2019)。Mg/Ca > 0.5, 指示温暖湿润气候; Mg/Ca < 0.5 时, 则反映炎热干旱气候 (张彬和姚益民, 2013)。

淄博地区菱铁质结核 Sr/Cu 值在 1.43~4.73 之间, 平均 3.39; Mg/Ca 值在 1.30~2.58 之间, 平均 1.92 (表 6), 反映菱铁质结核形成的于温暖湿润性气候。菱铁质结核中 P 的含量介于 0.01‰~0.06‰ 之间, 平均值仅为 0.04‰ (表 2) 表明菱铁质结核形成时的古气候为相对温暖湿润气候。

4.4.2 化学蚀变指标对古气候的指示

化学蚀变指数 (CIA) 常用来判断物源区的风化程度 (Nesbitt and Young, 1982), 进而反映一定古气候的信息。前人将 CIA 划分为 3 个区间: 当 CIA 值在 50~65 之间, 指示寒冷干燥气候, 风化程度弱; 在 65~85 之间, 指示温暖湿润的气候, 风化程度中等; 在 85~100 之间, 指示炎热潮湿的热带亚热带气候, 风化程度强 (Nesbitt and Young, 1982; 徐小涛和邵龙义, 2018)。CIA 的计算公式如下:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

成岩作用中钾交代作用可使岩石中钾的含量增加, 导致 CIA 计算值偏低, 因此需要对 CIA 值进行校正 (徐小涛和邵龙义, 2018)。钾交代作用可用 Nesbitt 和 Young (1982) 提出的 A-CN-K 三角图和 Panahi 等 (2000) 提出的 CIA_{corr} 公式这 2 种方法进行校正, 计算公式如下:

$$CIA_{corr} = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O_{corr})] \times 100$$

$$K_2O_{corr} = [m \cdot Al_2O_3 + m \cdot (CaO^* + Na_2O)] / (1 - m)$$

$$m = K_2O / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$$

上述公式中的氧化物均以摩尔量进行计算

本研究运用 A-CN-K 三角图对 CIA 值进行校正, 并将结核 CIA 值与围岩 CIA 值进行对比讨论, 探讨结核的气候指示意义及可靠性。

淄博地区太原组菱铁质结核 CIA_{corr} 值介于 85.86~96.00 之间, JH3 两组 CIA 数据差值较大, 删除异常值 96.00, 平均值为 87.09; 围岩 CIA_{corr} 值介于 83.16~87.55 之间, 平均值为 86.14 (表 7; 图 8-A, 8-B)。在结核 CIA 校正图上, 落点大部分位于矫正线之上, 表明结核几乎未遭受到钾交代作用, 也侧面印证了结核受到后期成岩作用的影响极小

(图 8-A)。校正后的结核和围岩 CIA 值具有相似数值、相同趋势的特征 (图 8-C), 因此, 同沉积阶段的菱铁质结核具有良好的气候指示性, 结核的 CIA 值指示该时期气候温暖湿润, 风化程度较高。

表 7 淄博地区 Wk03 井太原组菱铁质结核及围岩化学蚀变指数

Table 7 Chemical alteration index of siderite nodules and surrounding rock of the Taiyuan Formation of Well Wk03 in Zibo area

样品编号	JH1-1	JH1-2	JH2-1	JH2-2	JH3-1	JH3-2	平均
JH-CIA	86.17	88.35	85.86	87.63	87.06	96.00	87.01
WY-CIA	82.13	83.46	81.53	83.45	87.50	85.86	84.00
JH-CIA _{corr}	86.17	88.35	85.56	88.33	87.06	96.00	87.09
WY-CIA _{corr}	84.99	87.55	83.16	87.56	87.50	86.06	86.14

4.4.3 菱铁质结核形成期古海水温度恢复

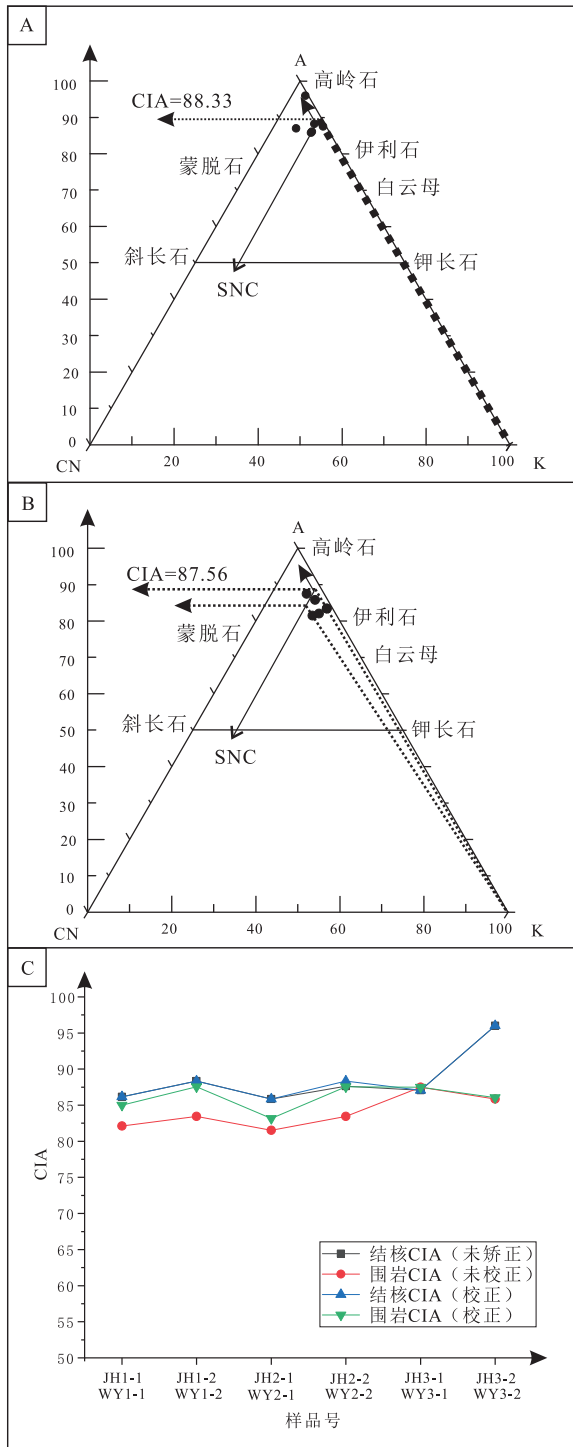
在利用 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 进行古温度测定时, 对于古生代及以前的样品要考虑“年代效应”的影响 (邵龙义等, 1996) 和成岩作用的影响 (陈波和朱茂炎, 2023)。前文已经论述过, 不再赘述。

菱铁质结核中的氧同位素具有明显的温度计效应 (杨雪琪等, 2017)。研究表明: 当温度每升高 1 °C, 其 $\delta^{18}O$ 值降低 0.24‰ (Li and Ku, 1997)。可以根据 $\delta^{18}O$ 随温度升高而降低的变化关系来作为古水温测定的可靠依据。可以根据 Given 和 Wilkinson (1985) 校正后的氧同位素估算古温度计算公式:

$$t(^{\circ}C) = 16.9 - 4.38 [(\delta^{18}O_{CaCO_3} + 2.8)] + 0.1 [(\delta^{18}O_{CaCO_3} + 2.8)]^2$$

前人研究发现早二叠世 Sakmarian - Adinskian 全球古气温在 10~15 °C 之间 (Given and Wilkinson, 1985)。中国华南地区早二叠世 Asselian - Adinskian 的古海水温度为 24~30 °C (Chen *et al.*, 2013)。华南地区早二叠纪赤道附近古海水温度在 26~30 °C 之间 (陈波等, 2013)。华北南部早二叠世 Asselian - Sakmarian 的陆表古温度约 20 °C (Yang *et al.*, 2016)。

淄博地区在早二叠世位于低纬度地区 (马醒华等, 1993)。菱铁质结核形成于 Asselian - Sakmarian 过渡期 (295.6 ± 1.1—296.7 ± 1.1 Ma), 处于早二叠世不连续的冰期 P1 末 (祝圣贤, 2019)。为气候相对寒冷期 (程成, 2018; 杨江海等, 2021), 且伴随海平面大幅下降 (严雅娟, 2015; 祝圣贤, 2019)。



A—菱铁质结核 CIA 值校正图；B—围岩 CIA 值校正图；C—结核与围岩 CIA 值对比图。SNC：华北克拉通南缘平均上地壳化学风化趋势 (Yang *et al.*, 2016)

图 8 淄博地区 Wk03 井太原组结核、围岩 A-CN-K 图 (Nesbitt and Young, 1982) 及 CIA 值对比

Fig. 8 A-CN-K diagram (Nesbitt and Young, 1982) and CIA value comparison diagram of the Taiyuan Formation nodules and surrounding rocks of Well Wk03 in Zibo area

该时期华北东部陆表海的底层古海水温度在 9.3 ~ 19.6 °C 之间，平均为 13 °C (表 5)。

5 主要地质认识

对华北东部淄博地区太原组菱铁质结核的成因条件与古环境研究主要获得以下认识：

1) 淄博地区太原组菱铁质结核是在同沉积阶段形成于弱还原—还原、弱碱性—碱性、海水与淡水混合的海陆过渡半咸水环境中。同沉积阶段形成的菱铁质结核蕴含的古环境信息具有较高的可信度。

2) 淄博地区太原组菱铁质结核形成于早二叠世 Asselian-Sakmarian 过渡期 (295.6 ± 1.1—296.7 ± 1.1 Ma)，对应早二叠世不连续的冰期 P1 末期。

3) 淄博地区太原组菱铁质结核形成期，陆地风化程度较高，气候整体温暖湿润，陆表海底层古海水温度介于 9.3 °C ~ 19.6 °C 之间，平均为 13 °C。

参考文献 (References)

尘福艳, 杨创, 谭富荣, 孙娇鹏, 丁文龙. 2019. 微量元素分析在判别沉积介质环境中的应用: 以冀中拗陷东北部石炭—二叠系为例. 中国煤炭地质, 31(6): 15-22. [Chen F Y, Yang C, Tan F R, Sun J P, Ding W L. 2019. Application of trace element analysis in sedimentary media environment differentiation: a case study of permo-carboniferous in northeastern part of central Hebei depression. Coal Geology of China, 31(6): 15-22]

陈波, 朱茂炎. 2023. 氧同位素在古温度重建及水循环研究中的应用. 科学通报, 68(12): 1528-1543. [Chen B, Zhu M Y. 2023. Oxygen isotope application in paleotemperature reconstruction and water cycle in the deep time. Chinese Science Bulletin, 68(12): 1528-1543]

陈波, Joachimski Michael M, 沈树忠, Lambert Lance L, 赖旭龙, 王向东, 陈军, 袁东勋. 2013. 二叠纪冰期和古气候历史: 来自牙形刺氧同位素的证据. 见: 中国古生物学会第十一次全国会员代表大会暨第 27 届学术年会论文摘要集. 浙江: 107-108. [Chen B, Joachimski M M, Shen S Z, Lambert L L, Lai X L, Wang X D, Chen J, Yuan D X. 2013. Permian glacial and paleoclimatic history: evidence from oxygen isotope of conodonts. In: Abstract Volume, The 11th National Congress of the Palaeontological Society of China (PSC) and The 27th Annual Conference of PSC. Zhejiang: 107-108]

程成. 2018. 陕西镇安西口二叠系沉积序列演化及古气候、古环境和古地理响应. 合肥工业大学博士学位论文: 67-68. [Cheng C. 2018. The evolution of Permian sedimentary sequences in Zhen'an, Shaanxi, China, and its response to the changes of Permian paleoclimate, paleoenvironment and paleogeography. Doctoral dissertation of Hefei University of Technology: 67-68]

- 樊秋爽,夏国清,李高杰,伊海生. 2022. 古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展. 沉积学报, 40(5): 1151-1171. [Fan Q S, Xia G Q, Li G J, Yi H S. 2022. Analytical methods and research progress of redox conditions in the paleo-ocean. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(5): 1151-1171]
- 国家经济贸易委员会. 2003. 碎屑岩成岩阶段划分标准: SY/T5477-2033. 北京:石油工业出版社, 1-4. [State Economic Trade Commission. 2003. Diagenetic Stage Division of Clastic Rocks: SY/T5477-2033. Beijing: Petroleum Industry Press, 1-4]
- 李金虎,张智慧,秦明,仇建军,司荣军. 2011. 新疆且日克其菱铁矿床稀土元素地球化学特征. 矿产与地质, 25(1): 69-73. [Li J H, Zhang Z H, Qin M, Qiu J J, Si R J. 2011. Geochemical characteristics of rare earth elements in Qierikeqi siderite deposit of Xinjiang. *Mineral Resources and Geology*, 25(1): 69-73]
- 雒昆利,王五一,姚改焕,端木合顺,米娟层,张红民. 2000. 韩城矿区石炭—二叠系煤的含硫量和硫的成因. 西安科技学院学报, 20(4): 289-292, 298. [Luo K L, Wang W Y, Yao G H, Duanmu H S, Mi J C, Zhang H M. 2000. Sulfur content of permo-carboniferous coal and its geneses in Hancheng Mine. *Xi'an University of Science & Technology Journal*, 20(4): 289-292, 298]
- 吕大炜. 2006. 济阳拗陷上古生界煤成气储层沉积及储盖组合特征. 山东科技大学硕士学位论文: 11-24. [Lü D W. 2006. Reservoir deposit and association of reservoir rock and cap rock of Upper Paleozoic in Jiyang depression. Masteral dissertation of Shandong University of Science and Technology: 11-24]
- 吕大炜,刘海燕,孟彦如,李建委,宗瑞芳,张燕,王绪冰. 2014. 华北板块晚古生代海侵事件沉积类型及分布. 中国煤炭, 40(8): 35-38. [Lü D W, Liu H Y, Meng Y R, Li J W, Zong R F, Zhang Y, Wang X B. 2014. Sediment types and distribution of transgression events in Late Paleozoic Era in North China plate. *China Coal*, 40(8): 35-38]
- 马醒华,邢历生,杨振宇,徐树金,张景鑫. 1993. 鄂尔多斯盆地晚古生代以来古地磁研究. 地球物理学报, 36(1): 68-79. [Ma X H, Xing L S, Yang Z Y, Xu S J, Zhang J X. 1993. Paleomagnetic study since late Paleozoic in the Ordos Basin. *Chinese Journal of Geophysics*, 36(1): 68-79]
- 毛玲玲,伊海生,季长军,夏国清. 2014. 柴达木盆地新生代湖相碳酸盐岩岩石学及碳氧同位素特征. 地质科技情报, 33(1): 41-48. [Mao L L, Yi H S, Ji C J, Xia G Q. 2014. Petrography and carbon-oxygen isotope characteristics of the Cenozoic lacustrine carbonate rocks in Qaidam Basin. *Geological Science and Technology Information*, 33(1): 41-48]
- 孟昊,任影,钟大康,高崇龙,高宙,王点,姜杨锦丰,李谨杰. 2016. 四川盆地东部寒武系龙王庙组地球化学特征及其古环境意义. 天然气地球科学, 27(7): 1299-1311. [Meng H, Ren Y, Zhong D K, Gao C L, Gao Z, Wang D, Jiang Y J F, Li J J. 2016. Geochemical characteristic and its paleoenvironmental implication of Cambrian Longwangmiao Formaiton in eastern Sichuan Basin, China. *Natural Gas Geoscience*, 27(7): 1299-1311]
- 邱明. 1984. 试论菱铁质结核的成因及其在地层对比中的应用. 矿物岩石, 4(1): 50-56. [Qiu M. 1984. The origin of siderite concretions and their application in stratigraphic correlation. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 4(1): 50-56]
- 饶耕玮,刘晓东,刘平辉,戴朝成,黄光辉. 2020. 苏宏图白垩系黏土岩元素地球化学和黏土矿物特征及其古气候意义. 科学技术与工程, 20(25): 10160-10169. [Rao G W, Liu X D, Liu P H, Dai C C, Huang G H. 2020. Elemental geochemistry and clay minerals of Cretaceous clay rocks in suhongtu and the paleoclimatic significance. *Science Technology and Engineering*, 20(25): 10160-10169]
- 邵龙义. 1994. 碳酸盐岩氧、碳同位素与古温度等的关系. 中国矿业大学学报, 23(1): 39-45. [Shao L Y. 1994. The radition of the oxygen and carbon isotope in the carbonate rocks to the paleotemperature etc. *Journal of China University of Mining & Technology*, 23(1): 39-45]
- 邵龙义,窦建伟,张鹏飞. 1996. 西南地区晚二叠世氧、碳稳定同位素的古地理意义. 地球化学, 25(6): 575-581. [Shao L Y, Dou J W, Zhang P F. 1996. Paleogeographic significances of carbon and oxygen isotopes in Late Permian rocks of southwest China. *Geochimica*, 25(6): 575-581]
- 腾格尔,刘文汇,徐永昌,陈践发. 2004. 缺氧环境及地球化学判别标志的探讨: 以鄂尔多斯盆地为例. 沉积学报, 22(2): 365-372. [Tonger, Liu W H, Xu Y C, Chen J F. 2004. The discussion on anoxic environments and its geochemical identifying indices. *Acta Sedimentologica Sinica*, 22(2): 365-372]
- 汪宗欣. 2018. 元素地球化学对沉积环境的反映及其油气地质意义. 中国石油大学(北京)硕士学位论文: 43-45. [Wang Z X. 2018. The response of elemental geochemistry to depositional environment and its petroleum geological significance. Masteral dissertation of China University of Petroleum(Beijing): 43-45]
- 王宪峰,彭军,于乐丹,许天宇. 2020. 陆相地层古盐度地球化学研究方法综述. 四川地质学报, 40(2): 301-308. [Wang X F, Peng J, Yu L D, Xu T Y. 2020. A review of the research methods of paleosalinity geochemistry in continental strata. *Acta Geologica Sichuan*, 40(2): 301-308]
- 吴怀春,房强. 2020. 旋回地层学和天文时间带. 地层学杂志, 44(3): 227-238. [Wu H C, Fang Q. 2020. Cyclostratigraphy and astrochronozones. *Journal of Stratigraphy*, 44(3): 227-238]
- 吴怀春,张世红,冯庆来,方念乔,杨天水,李海燕. 2011. 旋回地层学理论基础、研究进展和展望. 地球科学, 36(3): 409-428. [Wu H C, Zhang S H, Feng Q L, Fang N Q, Yang T S, Li H Y. 2011. Theoretical basis, research advancement and prospects of cyclostratigraphy. *Earth Science*, 36(3): 409-428]
- 许琪. 1991. 用煤层中铁、钴、镍的含量计算成煤沼泽的古 pH 值和古 Eh 值. 沉积学报, 9(4): 78-86. [Xu Q. 1991. Using iron, cobalt, and nickel contents in coal seam to calculate the palaeo-pH value and palaeo-eh value of coal-forming swamp. *Acta Sedimentologica Sinica*, 9(4): 78-86]
- 徐小涛,邵龙义. 2018. 利用泥质岩化学蚀变指数分析物源区风化程度时的限制因素. 古地理学报, 20(3): 515-522. [Xu X T, Shao L Y. 2018. Limiting factors in utilization of chemical index of

- alteration of mudstones to quantify the degree of weathering in provenance. *Journal of Palaeogeography* (Chinese Edition), 20(3): 515-522]
- 严雅娟. 2015. 贵州早二叠世碳酸盐岩地层古岩溶特征及对晚古生代冰期的响应. 中国地质大学博士学位论文: 67-71. [Yan Y J. 2015. Palaeokarst characteristics of early Permian carbonate rocks in Guizhou, South China: implications for the Late Paleozoic glaciation. Doctoral dissertation of China University of Geosciences: 67-71]
- 杨江海, 王圆, 刘佳, 马睿, 杜远生, 刘超, 余文超. 2021. 南华北早二叠世泥岩沉积与深时陆地古温度重建. *沉积学报*, 39(3): 540-549. [Yang J H, Wang Y, Liu J, Ma R, Du Y S, Liu C, Yu W C. 2021. Early Permian mudrock deposits and deep-time land surface temperature reconstruction, southern North China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39(3): 540-549]
- 杨雪琪, 钟大康, 任影, 谢瑞, 姜杨锦丰, 蒲强, 钟泞聪, 唐自成. 2017. 重庆东部地区寒武系龙王庙组碳、氧同位素特征及其意义. *古地理学报*, 19(5): 865-878. [Yang X Q, Zhong D K, Ren Y, Xie R, Jiang Y J F, Pu Q, Zhong N C, Tang Z C. 2017. Characteristics and significance of carbon and oxygen isotopes of the Cambrian Longwangmiao Formation, eastern Chongqing. *Journal of Palaeogeography* (Chinese Edition), 19(5): 865-878]
- 伊海生, 林金辉, 周恩恩, 李军鹏. 2007. 青藏高原北部新生代湖相碳酸盐岩碳氧同位素特征及古环境意义. *古地理学报*, 9(3): 303-312. [Yi H S, Lin J H, Zhou K K, Li J P. 2007. Carbon and oxygen isotope characteristics and palaeoenvironmental implication of the Cenozoic lacustrine carbonate rocks in northern Qinghai-Tibetan Plateau. *Journal of Palaeogeography* (Chinese Edition), 9(3): 303-312]
- 苑广尧, 李凤杰. 2023. 柴达木盆地北缘古近系稀土元素地球化学特征及其地质意义. *天然气地球科学*, 34(8): 1374-1384. [Yuan G Y, Li F J. 2023. Geochemical characteristics and geological significance of Paleogene rare earth elements in the northern margin of Qaidam Basin. *Natural Gas Geoscience*, 34(8): 1374-1384]
- 张彬, 姚益民. 2013. 利用微量元素统计分析东营凹陷新生代沙四晚期湖泊古环境. *地层学杂志*, 37(2): 186-192. [Zhang B, Yao Y M. 2013. Trace element and palaeoenvironmental analyses of the Cenozoic lacustrine deposits in the upper Es4 submember of the Dongying Basin. *Journal of Stratigraphy*, 37(2): 186-192]
- 张一杰. 2020. 黔西地区晚二叠世煤系高频层序格架内含菱铁矿岩层成岩演化. 中国矿业大学硕士学位论文: 61-64. [Zhang Y J. 2020. Diagenetic evolution of siderite bearing strata in high frequency sequence of Late Permian coal measures in western Guizhou. Masteral dissertation of China University of Mining and Technology: 61-64]
- 祝圣贤. 2019. 华北中部晚石炭—早二叠世古气候记录. 成都理工大学硕士学位论文: 41-43. [Zhu S X. 2019. Paleoclimate records in permo-carboniferous of central North China. Masteral dissertation of Chengdu University of Technology: 41-43]
- 庄军. 1988. 菱铁矿的鲕粒结构特征及形成环境. *煤田地质与勘探*, 16(2): 7-10, 72. [Zhuang J. 1988. Characteristics of oolitic structure and formation environment of siderite. *Coal Geology & Exploration*, 16(2): 7-10, 72]
- Baumann L M F, Birgel D, Wagreich M, Peckmann J. 2016. Microbially-driven formation of Cenozoic siderite and calcite concretions from eastern Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 109(2): 211-232.
- Bojanowski M J, Clarkson E N K. 2012. Origin of siderite concretions in microenvironments of methanogenesis developed in a sulfate reduction zone: an exception or a rule? *Journal of Sedimentary Research*, 82: 585-598.
- Chen B, Joachimski M L, Shen S Z, Lambert L L, Lai X L, Wang X D, Chen J, Yuan D X. 2013. Permian ice volume and palaeoclimate history: Oxygen isotope proxies revisited. *Gondwana Research*, 24(1): 77-89.
- Chen J T, Lee J H. 2014. Current progress on the geological record of microbialites and microbial carbonates. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 88: 260-275.
- Falahatkah O, Kadkhodaie A, Ciabeghodsai A A, Wood D A. 2021. Astronomical forcing variations of the Upper Dalan Member (Late Permian) in the South Pars gas field, Persian Gulf, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, 209: 104689.
- Fang Q, Wu H C, Wang X L, Yang T S, Li H Y, Zhang S H. 2018. Astronomical cycles in the Serpukhovian-Moscovian (Carboniferous) marine sequence, South China and their implications for geochronology and icehouse dynamics. *Journal of Asian Earth Sciences*, 156: 302-315.
- Given R K, Wilkinson B H. 1985. Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 55: 109-119.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99: 65-82.
- Husinec A, Read J F. 2018. Cyclostratigraphic and $\delta^{13}\text{C}$ record of the lower Cretaceous adriatic platform, Croatia: assessment of milankovitch-forcing. *Sedimentary Geology*, 373: 11-31.
- Kaufman A, Knoll A. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73: 27-49.
- Keith M L, Weber J N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(10-11): 1787-1816.
- Kodama K P, Hinnov L A. 2014. *Rock Magnetic Cyclostratigraphy*. New Jersey: Wiley, 52-89.
- Laskar J, Fienga A, Gastineau M, Manche H. 2011. La2010: A new orbital solution for the long-term motion of the Earth. *Astronomy & Astrophysics*, 532: A89.
- Li D, Ling H F, Jiang S Y, Pan J Y, Chen Y Q, Cai Y F, Feng H Z. 2009.

- New carbon isotope stratigraphy of the Ediacaran-Cambrian boundary interval from SW China: implications for global correlation. *Geological Magazine*, 146(4): 465–484.
- Li H C, Ku T L. 1997. $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{C}$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 133(1–2): 69–80.
- Li M S, Kump L R, Hinnov L A, Mann M E. 2018. Tracking variable sedimentation rates and astronomical forcing in Phanerozoic paleoclimate proxy series with evolutionary correlation coefficients and hypothesis testing. *Earth and Planetary Science Letters*, 501: 165–179.
- Lü D W, Chen J T. 2014. Depositional environments and sequence stratigraphy of the Late Carboniferous-Early Permian coal-bearing successions (Shandong Province, China): sequence development in an epicontinental basin. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 16–30.
- Lü D W, Wang L J, Isbell J L, Lu C Y, Li P P, Wang Y J, Zhang Z H. 2022. Records of chemical weathering and volcanism linked to paleoclimate transition during the Late Paleozoic Icehouse. *Global and Planetary Change*, 217: 103934.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715–717.
- Panahi A, Young G M, Rainbird R H. 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2199–2220.
- Passey R S. 2014. The habit and origin of siderite spherules in the Eocene coal-bearing Prestfjall Formation, Faroe Islands. *International Journal of Coal Geology*, 122: 76–90.
- Quan C, Liu Z H, Utescher T, Jin J H, Shu J W, Li Y X, Liu Y S. 2014. Revisiting the Paleogene climate pattern of East Asia: a synthetic review. *Earth-Science Reviews*, 139: 213–230.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175: 29–48.
- Strasser A, Hilgen F J, Heckel P H. 2006. Cyclostratigraphy-concepts, definitions, and applications. *Newsletters on Stratigraphy*, 42: 75–114.
- Thomson D J. 1982. Spectrum estimation and harmonic analysis. *Proceedings of the IEEE*, 70: 1055–1096.
- Trzeziok D, Krzykowski T, Niedzwiedzki R, Brom K, Gorzelak P, Salamon M A. 2014. Palaeoenvironment of the Upper Cretaceous (coniacian) concretion-bearing lagerstätten from Poland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 401: 154–165.
- Wang D D, Mao Q, Liu K Y, Lyu D W, Liu H Y, Yin Y T, Hu H C. 2023. Genetic mechanism of Carboniferous-Permian coal measures siderite nodules in an epicontinental sea basin: an example from the Zibo area in North China. *Ore Geology Reviews*, 154: 105254.
- Wei H Y, Wei X M, Qiu Z, Song H Y, Shi G. 2016. Redox conditions across the G-L boundary in South China: evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions. *Chemical Geology*, 440: 1–14.
- Weibel R, Lindström S, Pedersen G K, Johansson L, Dybkjær K, Whitehouse M J, Boyce A J, Leng M J. 2016. Groundwater table fluctuations recorded in zonation of microbial siderites from end-Triassic strata. *Sedimentary Geology*, 342: 47–65.
- Yang J H, Cawood P A, Du Y S. 2015. Voluminous silicic eruptions during Late Permian Emeishan igneous Province and link to climate cooling. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 166–175.
- Yang J H, Cawood P A, Du Y S, Li W Q, Yan J X. 2016. Reconstructing Early Permian tropical climates from chemical weathering indices. *Geological Society of America Bulletin*, 128(5–6): 739–751.
- Zang W S, Wu G G, Zhang D, Li J W, Zhang X X, Liu A H, Zhang Z Y. 2010. Genesis of the Xinqiao gold-sulfide orefield, Anhui Province, China. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 78(2): 548–556.

(责任编辑 李新坡; 英文审校 徐 杰)