

华南成冰纪间冰期海洋-大气-陆地变化： 来自元素地球化学的证据

杨闯^{1,2}, 孙瑞阳^{1,2}, 周汀^{1,2}, 肖加飞¹, 尹润生^{1*}

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 新元古代成冰纪地球经历了全球性的 Sturtian 冰期和 Marinoan 冰期。两次冰期间存在的成冰纪间冰期, 是华南锰矿和多金属黑色页岩等矿产形成的关键期, 然而目前对该间冰期的形成机制和海洋-大气-陆地环境变化尚不清晰。本研究对贵州五河剖面成冰纪地层(大塘坡组)开展了元素地球化学研究。结果表明, 成冰纪间冰期的形成受到大规模火山作用驱动, 除直接向海洋输送大量的火山组分(Hg、Tl等)外, 还引起全球变暖, 导致大陆化学风化增强并使得陆源物质(如 Ta、Nb、Zr、Hf等)向海洋的输送增多。火山作用和陆源风化还可能向海洋输送大量的营养物质, 引起海洋生产力增大, 表层海水的氧化加速海水中 Mn 元素的沉淀, 从而对该时期大规模锰矿的形成起到重要控制作用。成冰纪间冰期与海底火山(或热液)活动相关的元素(如 In、Sn、Ag、Cu、Zn、Ni、Bi等)含量普遍不高, 甚至出现异常, 表明成冰纪间冰期的产生不受海底火山作用驱动而更可能受陆地大规模火山作用驱动。本研究结果表明成冰纪间冰期海洋-大气-陆地系统的环境变化存在密切耦合关系。

关键词: 成冰纪间冰期; 元素地球化学; 火山作用; 化学风化; 物质循环

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2023)01-0135-12 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.089

Ocean-atmosphere-land changes in South China during the Cryogenic interglacial interval: evidence from element geochemistry

YANG Chuang^{1,2}, SUN Rui-yang^{1,2}, ZHOU Ting^{1,2}, XIAO Jia-fei¹, YIN Run-sheng^{1*}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Two global glaciation events (named Sturtian and Marinoan) occurred on the Earth during the Neoproterozoic Cryogenian period. The Cryogenian interglacial interval between these two glaciation events, was a key period for the formation of manganese resources and polymetallic mineralized black shales in South China. However, the formation mechanism and ocean-atmosphere-land environmental changes of this interglacial interval are poorly understood. In this study, we have investigated the elemental geochemistry of the Cryogenic glacial-interglacial stratigraphic sequences (the Datangpo Formation) in the Wuhe Section, Guizhou, SW China. The results demonstrate that the occurrence of the Cryogenic interglacial interval was driven by the large scale volcanism, which had not only directly released large amounts of volcanic components (e. g., Hg and Tl) into the ocean, but also had triggered the global warming, leading to the enhancement of continental chemical weathering and the increase of inputted terrigenous substances (e. g., Ta, Nb, Zr and Hf) into the ocean. The volcanism and terrigenous weathering could also have introduced abundant nutrients into the ocean, leading to the increase of marine productivity. The oxidation of surface seawater accelerated the precipitation of Mn in seawater, thereby played an important role for controlling the formation of large-scale manganese ore deposit in this period. The common relatively low (or even abnormally low) contents of elements (e. g., In, Sn, Ag, Cu, Zn, Ni and Bi) associated with the submarine volcanic (hydrothermal fluids) activities during the Cryogenic interglacial interval suggest that the emergence of the Cryogenic interglacial interval was not driven by the submarine

收稿编号: 2022-075, 2022-5-1 收到, 2022-8-22 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41873047, 41972095)

第一作者简介: 杨闯(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床学、矿物学、岩石学。E-mail: yangchuang@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 尹润生(1982—), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 同位素地球化学。E-mail: yinrunsheng@mail.gyig.ac.cn.

volcanism, but more likely driven by the large-scale terrestrial volcanism. Results of this study show that there is a close coupling relationship among evolved environmental changes of the ocean-atmosphere-land system during the Cryogenic interglacial interval.

Key words: Cryogenic interglacial interval; elemental geochemistry; volcanism; chemical weathering; material cycling

0 引言

新元古代成冰纪是地球演化史上的一个关键时期(Li et al., 2008; Hoffman et al., 2017),其间发生了两次全球性的冰期,称为“雪球地球”事件,两次冰期分别称为 Sturtian 冰期(718~660 Ma)和 Marinoan 冰期(650~635 Ma)。目前普遍的认识是 Rodinia 超大陆的裂解(~750 Ma)是触发 Sturtian 冰期的主要诱因(Murphy et al., 2004)。Rodinia 超大陆的裂解伴随着大规模火山岩的喷发(Frimmel et al., 1996; Wingate et al., 1998),引发硅酸盐化学风化,从而快速消耗大气中的 CO₂,使大气 CO₂ 浓度快速降低触发了“冰室效应”,最终导致“雪球地球”的出现(Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998)。在这两次冰期间还存在着一个全球性的间冰期(660~650 Ma),其间全球海洋沉积了大量的黑色页岩(如中国南部、加拿大、阿曼、澳大利亚等),产出有了锰矿等重要关键矿产(Lehmann et al., 2022)。前人对该时期地层的碳同位素、铁同位素、氧同位素、硫同位素进行了研究,揭示了海洋生产力、海洋氧化还原条件及海洋-大气-陆地系统的重大变化(张同钢等, 2003; 常华进等, 2009; Hoffman et al., 2017; Cui et al., 2018),但对该间冰期的驱动因素及海洋-大气-陆地系统的协同变化机制的理解尚不清晰。

成冰纪间冰期地层的元素地球化学研究,有望揭示这一重要地质历史时期海洋-大气-陆地系统环境变化和物质循环的重要信息。主量元素的浓度比值变化(如化学风化指数)可以反映当时风化强弱(Nesbitt and Young, 1982; 冯连君等, 2004; Wang et al., 2020);微量元素的含量和比值除了可以指示海底热液、火山作用、陆源风化外,还可以指示海洋氧化还原条件的变化(陈多福和陈先沛, 1992; 杨绍祥和劳可通, 2006; 常华进等, 2009; Dai et al., 2018)。前人对华南大塘坡组岩系中的主、微量元素研究发现成冰纪间冰期存在元素地球化学异常(Wu et al., 2016; Xiao et al., 2017),同时对该时期锰矿的物源和沉淀机制进行了探讨,但仍缺乏对海洋-大气-陆地系统协变机制的深入研究。鉴于此,本研究以贵州成冰纪间冰期五河剖面黑色页岩及粉砂岩为研究对象,对该岩系开展全岩主、微

量元素研究,以期揭示成冰纪间冰期的元素地球化学异常及其环境意义,以及成冰纪间冰期海洋-大气-陆地系统的协变机制。

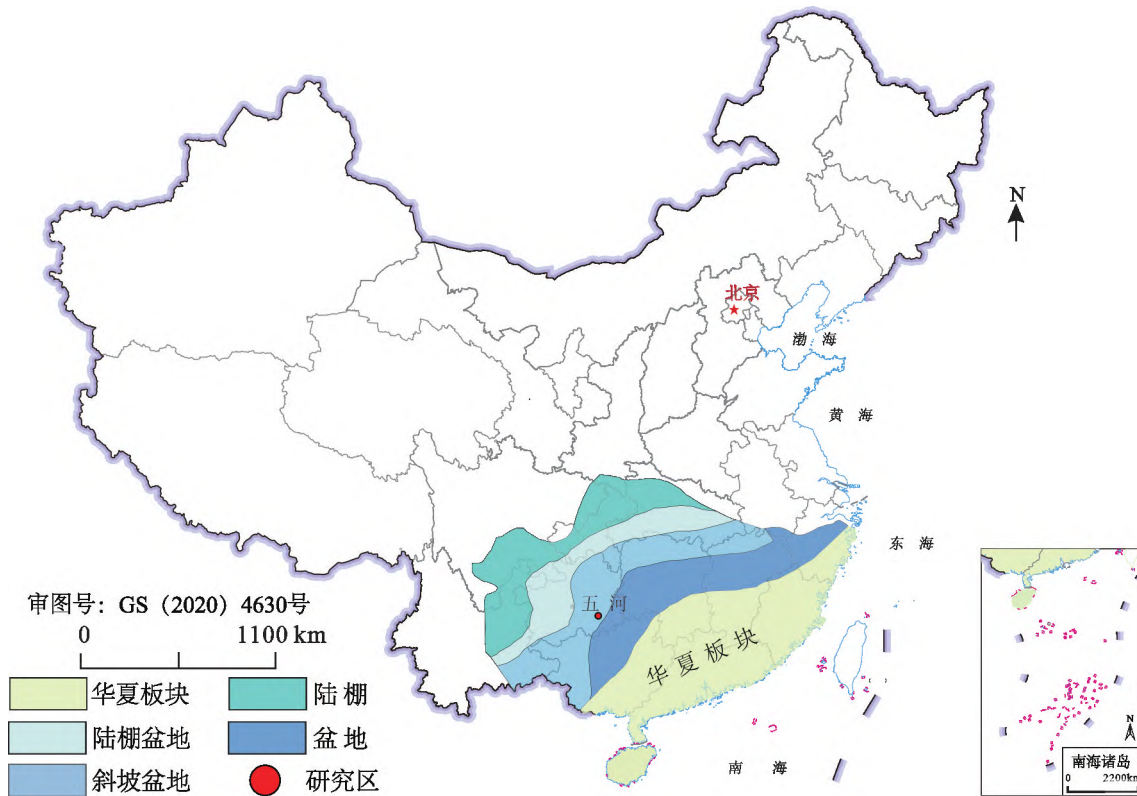
1 地质背景与研究方法

1.1 地质背景概况

研究区位于扬子板块与华夏板块交界处(图1)。扬子板块和华夏板块之间的洋壳在大约 866~835 Ma 向西北俯冲到了扬子板块之下。随后在约 835~820 Ma 扬子板块和华夏板块发生碰撞,导致华南板块的形成(周金城等, 2009)。在约 820 Ma 华南板块进一步发生断裂(Li et al., 2003; Wang and Li, 2003),最终形成了南华裂谷盆地(周金城等, 2009)。该盆地由西北向东南形成了浅水台地向斜坡盆地相过渡的沉积环境,发育了从拉伸纪到埃迪卡拉纪的新元古代沉积岩(图1),其中成冰纪沉积岩由西北向东南逐渐变厚(Jiang et al., 2003)。成冰纪间冰期,南华盆地的浅水台地至斜坡相区域,沉积了大量的碳酸盐岩、黑色页岩、菱锰矿和少量条带状铁建造(周琦, 1989; Feng et al., 2017)。

新元古代(1000~541 Ma)以 Rodinia 超大陆分裂为标志(Li et al., 2003)。华南新元古代地层的年龄约束较好。大塘坡组与铁丝坳组的沉积界面处的凝灰岩 U-Pb 年龄为(662.9±4.3) Ma(Zhou et al., 2004)和(667.3±9.9) Ma(尹崇玉等, 2006),可将铁丝坳组的时代与 Sturtian 冰期对应起来(Zhou et al., 2004; 尹崇玉等, 2006)。而根据南沱组下部灰层的 U-Pb 年龄[(654.5±3.8) Ma],进一步为大塘坡组上界限定了最大年龄(Zhang et al., 2008)。对南沱组上部白云岩中的凝灰岩层测得 U-Pb 年龄为(635.2±0.6) Ma,进一步限定了南沱组与 Marinoan 冰期相对应(Condon et al., 2005)。年代学证据表明,华南冰川作用与全球范围内成冰纪冰川作用是同一时期发生的(Calver et al., 2013; Rooney et al., 2015)。

本次研究的重点是华南成冰纪大塘坡组的贵州省剑河县五河剖面(图1)。大塘坡组主要分布在斜坡相和盆地相中(Xu et al., 1990; Xiao et al., 2014; Wu et al., 2016),大塘坡组中的超重黄铁矿是由后期埋藏成岩过程中加入热液的硫酸盐热化



底图据 Jiang 等(2003)

图1 成冰纪冰期华南古地理图及五河剖面位置

Fig. 1 Paleogeographic map of South China in the Cryogenian interglacial interval and location of the Wuhe section

学还原作用形成(Cui et al., 2018)。下部铁丝坳组与国际上的成冰纪 Sturtian 冰期地层相对应,其为厚度约为 4 m 的冰碛岩。而上部南沱组与国际上的成冰纪 Marinoan 冰期地层相对应(Condon et al., 2005),是一套厚约 150 m 的冰碛岩。两冰期之间以岩屑砂岩、石英砂岩的两界河组(张启锐和兰中伍, 2016)和富锰的大塘坡组为代表的间冰期沉积。通常大塘坡组沉积物可分为 3 段,从下到上依次:I 段为底部富锰碳酸盐层段,为约 0.3 m 含锰白云岩及约 0.2 m 灰色粉砂岩;II 段由约 8 m 的富有机质黑色页岩组成;III 段由约 60 m 粉砂岩组成(图 2)(Xu et al., 1990; Zhou et al., 2004; 覃英等, 2013; 朱祥坤等, 2013; 谢小峰等, 2014; Wu et al., 2016)。

1.2 样品采集与前处理

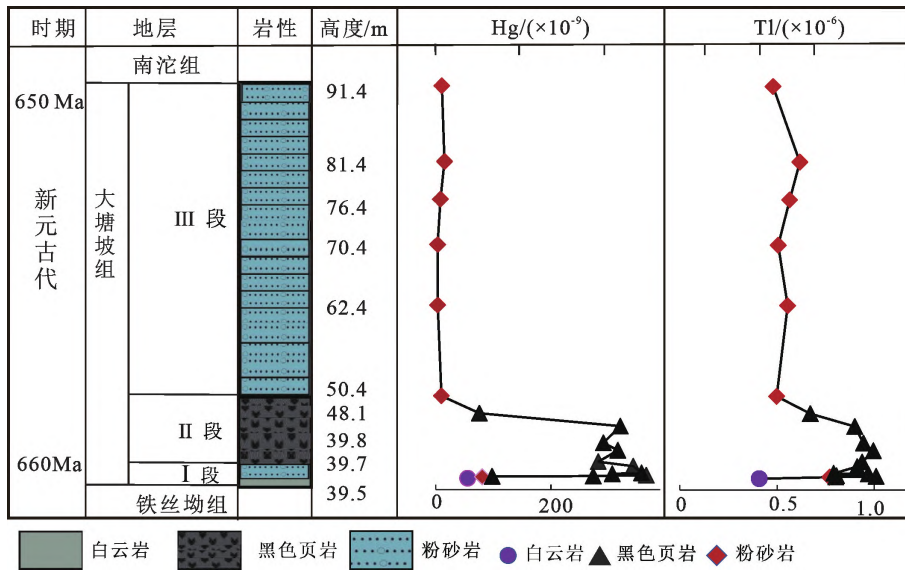
本次研究采集大塘坡全岩样品 19 件,其中 I 段 2 件、II 段 11 件、III 段 6 件。样品的岩性信息及相对空间关系见表 1 和图 2。去除风化表面的新鲜样品经玛瑙研钵磨至 200 目并充分混匀后,在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室进行全岩主、微量元素含量分析。

1.3 样品分析测试

样品的主量元素含量采用 ARL Perform' X

4200 X 射线荧光分析仪(XRF)完成。样品的处理流程如下:①将 200 目样品置于 105 °C 烘箱中烘干 12 h,称取约 1.0 g 烘干样品置于恒重陶瓷坩埚中,在 1000 °C 马弗炉中灼烧 2 h,取出待冷却至室温再称量,计算烧失量;②分别称取 6.0 g 助熔剂、0.6 g 样品、0.3 g 氧化剂置于铂金坩埚中,在 1150 °C 熔样炉中熔融 14 min,取出坩埚转移到耐火砖上冷却,然后将玻璃片取出以备 XRF 测试(Hu, 2009)。所有主量元素的检测限为 0.01%,分析误差小于 3%。

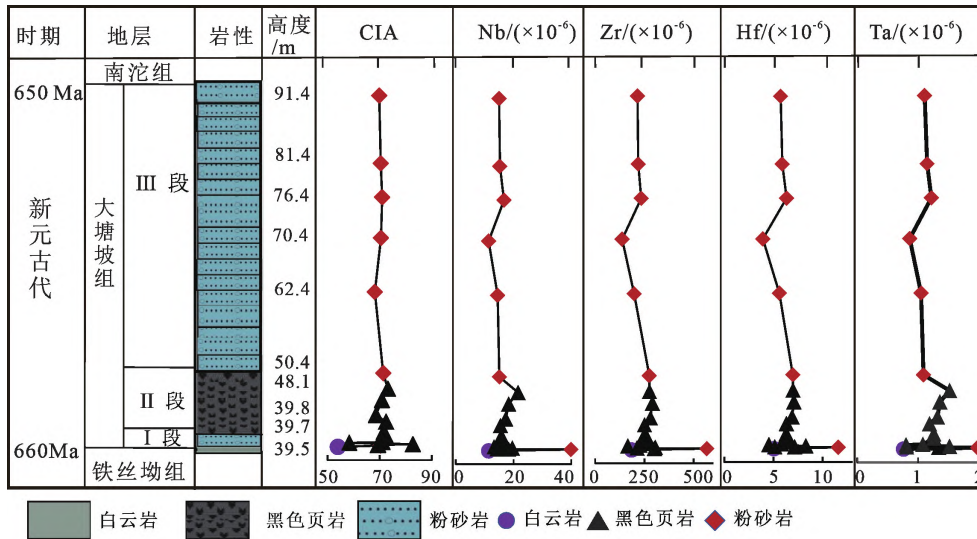
微量元素含量采用德国生产的 Plasma Quant~MS Elite 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析。具体实验如下:①将 200 目样品准确称取粉末样品 50 mg 置于 Teflon 溶样罐中;②依次缓慢加入 1 mL 二次蒸馏高纯 HNO₃ 和 1 mL 二次蒸馏高纯 HF;③将 Teflon 溶样罐放入钢套,拧紧后置于 185 °C 烘箱中加热 36 h 以上,待溶样罐冷却;④溶样罐开盖后置于 140 °C 电热板上蒸干,然后加入 1 mL HNO₃ 并再次蒸干,然后再加入 2 mL 高纯 HNO₃、4 mL 超纯水和 1 mL 内标 Rh(浓度为 1 μg/g);⑤将 Teflon 溶样罐放入钢套,拧紧后置于 150 °C 烘箱中加热 8 h 以上;⑥将溶液转入 15 mL 试管中,并用 3% HNO₃ 稀释至 560 倍以备 ICP-MS 测试(Liang et al.,



Hg 含量数据来源于 Zhou 等(2021)。剖面底图据 Yu 等(2016)

图 2 五河剖面 Hg 和 Tl 的含量变化

Fig. 2 Changes of Hg and Tl contents of rocks in the Wuhe section



剖面底图据 Yu 等(2016)

图 3 五河剖面 CIA、Nb、Ta、Zr、Hf 的含量变化

Fig. 3 Changes of CIA values, and contents of Nb, Ta, Zr, and Hf of rocks in the Wuhe section

2000)。测试过程采用岩石标准参考物质 (SRM) AGV-2 进行质量控制,分析误差小于 10%。

2 结果与讨论

五河剖面样品的测试结果见表 1。

2.1 主量元素

由分析结果(表 1)可见,大塘坡组全岩样品中 I 段含锰白云岩和粉砂岩单元 ($n=2$) 各主要元素的含量为: Al_2O_3 为 9.36% ~ 19.75% (均值为 14.56%)、 K_2O 为 1.78% ~ 4.17% (均值为 2.98%)、

Na_2O 为 1.85% ~ 2.94% (均值为 2.05%)、 CaO^* 为 0.05% ~ 8.40% (均值为 4.23%)。II 段富含有机质黑色页岩单元含量 ($n=11$): Al_2O_3 为 12.08% ~ 21.36% (均值为 16.49%)、 K_2O 为 2.2% ~ 3.77% (均值为 3.13%)、 Na_2O 为 0.91% ~ 2.38% (均值为 1.77%)、 CaO^* 为 0.00% ~ 2.20% (均值为 0.25%)。III 段粉砂岩单元含量为 ($n=6$): Al_2O_3 为 15.22% ~ 18.58% (均值为 17.43%)、 K_2O 为 2.61% ~ 3.74% (均值为 3.38%)、 Na_2O 为 1.90% ~ 2.20% (均值为 1.99%)、 CaO^* 为 0.06% ~ 0.68% (均值为 0.24%)。

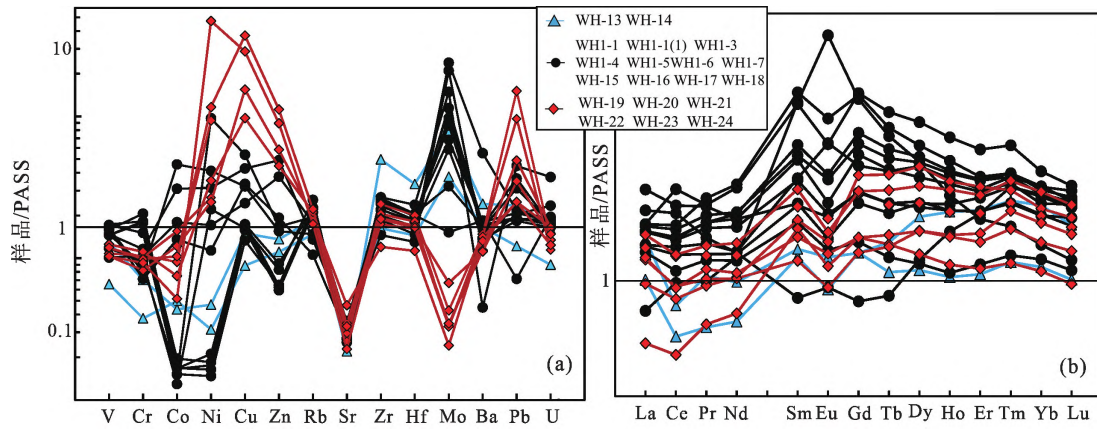
表 1 大塘坡组主要元素和微量元素分析数据
Table 1 Data of major elements and trace elements of rocks from the Datangpo Formation

样品编号	WH-13	WH-14	WHI-1	WHI-1(I)	WH-15	WH-16	WH-17	WHI-3	WHI-4	WHI-5	WHI-6	WHI-7	WHI8	WHI9	WH20	WH21	WH22	WH23	WH24
段	段 I	段 I	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 II	段 III	段 III	段 III	段 III	段 III	段 III
岩性	白云岩	粉砂岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩
高度/m	39.5	39.7	39.8	39.8	39.9	40.1	40.2	41.1	41.7	43.2	44.2	46.4	48.1	50.4	62.4	70.4	76.4	81.4	91.4
Al ₂ O ₃	9.23	19.7	14.8	15.1	21.4	12.1	14.6	17.6	17.3	17.9	16.6	16.6	17.5	16.7	17.4	18.6	18.4	18.3	15.2
SiO ₂	50.9	64.5	68.6	63.6	56.5	54.9	71.9	69.0	66.9	66.5	68.2	68.6	67.9	65.7	62.1	63.4	63.0	63.4	67.1
MgO	5.07	1.01	1.03	0.92	1.11	1.81	0.70	0.84	0.83	0.86	0.80	0.84	0.89	2.17	2.51	1.93	1.97	1.88	1.67
CaO	9.78	0.15	0.19	0.22	0.46	2.51	0.09	0.10	0.10	0.13	0.12	0.12	0.10	0.18	0.83	0.39	0.33	0.32	0.17
Na ₂ O	1.81	2.24	1.96	2.44	0.91	1.80	1.68	1.69	1.76	1.70	2.38	1.80	1.41	1.92	1.98	1.95	1.90	1.98	2.20
K ₂ O	1.77	4.17	2.98	2.32	2.20	2.49	2.89	3.60	3.66	3.62	3.39	3.52	3.77	3.14	3.35	3.74	3.70	3.72	2.61
MnO	1.89	0.04	1.05	2.40	0.18	6.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.12	0.23	0.07	0.07	0.06	0.14
P ₂ O ₅	0.41	0.07	0.09	0.12	0.11	0.23	0.06	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.12	0.09	0.09	0.08	0.08
TiO ₂	0.39	0.90	0.59	0.57	0.73	0.57	0.66	0.70	0.67	0.64	0.73	0.75	0.77	0.65	0.67	0.68	0.73	0.72	0.65
CaO*	8.40	0.05	0.07	0.05	0.31	2.20	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.03	0.01	0.07	0.67	0.27	0.21	0.21	0.06
ClA	63.0	75.0	74.0	75.0	85.0	66.0	75.0	76.0	75.0	76.0	73.0	75.0	76.0	76.0	73.0	75.0	75.0	75.0	75.0
Hg	55.7	81.0	98.2	273	366	306	357	343	282	316	291	320	76.1	9.97	3.50	3.37	8.22	15.3	10.7
Li	21.3	9.7	27.4	29.1	250	31.80	8.82	8.42	8.84	8.02	9.05	10.3	10.2	52.0	64.1	75.2	63.3	59.5	56.8
Be	2.41	3.15	3.45	4.07	4.62	3.22	1.94	2.07	2.16	2.34	2.48	2.32	2.35	2.96	3.16	3.16	3.47	3.47	2.66
Sc	6.23	7.64	10.3	10.5	8.97	12.7	12.1	14.6	14.2	14.3	13.4	14.1	14.7	13.8	15.3	13.0	15.3	14.2	12.1
V	42.1	83.4	64.8	94.8	104	104	94.9	111	102	110	93.2	93.4	75.4	69.2	75.2	66.4	80.4	76.3	66.1
Cr	19.2	35.8	52.9	59.1	36.3	40.8	45.3	93.0	105	76.8	90.6	92.6	47.9	53.1	51.7	41.9	56.6	50.2	47.3
Co	5.09	4.44	18.3	31.5	13.8	46.7	1.54	1.69	1.70	1.55	1.71	2.00	1.32	9.60	15.8	12.4	7.64	10.5	5.27
Ni	8.30	12.4	45.1	82.8	29.9	109	256	4.64	5.58	3.89	4.32	4.87	58.4	247	70.5	65.7	93.2	307	—
Cu	13.3	22.4	36.6	64.3	50.1	48.1	80.4	26.4	25.1	20.0	23.7	26.0	24.4	—	—	232	146	558	431
Zn	47.2	57.9	160	209	82.0	66.0	71.2	27.2	26.6	27.5	25.3	39.0	35.3	—	—	248	191	477	381
Ga	16.3	24.0	22.0	15.9	15.0	19.7	19.7	23.3	23.1	23.0	22.2	23.0	25.3	21.7	23.1	22.5	24.0	23.2	20.1
As	6.35	13.1	15.9	31.8	34.6	38.3	6.91	13.9	9.55	9.24	9.78	7.72	4.24	1.43	1.16	2.02	1.83	3.16	3.56
Rb	98.9	126	120	91.0	71.0	99.3	131.	150	151	153	141	149	173	132	147	133	142	149	117
Sr	67.9	46.2	56.2	72.5	61.0	76.0	53.4	62.2	67.5	61.5	73.6	65.9	57.2	54.3	61.9	97.8	72.8	69.5	48.0
Y	37.0	41.3	41.7	37.3	32.8	54.8	27.8	45.3	37.4	42.9	47.0	46.3	41.3	48.9	40.0	29.9	40.5	34.6	32.9
Zr	185	567	301	212	306	166	227	267	250	251	281	291	276	275	198	137	234	219	215
Nb	11.4	39.9	18.3	14.3	19.6	13.3	15.3	16.3	15.8	15.5	17.3	18.3	21.6	15.1	14.5	11.4	16.7	15.3	15.0
Mo	3.38	7.14	2.89	21.5	13.4	18.9	5.27	10.5	10.3	8.74	7.74	6.16	1.37	0.30	0.22	0.22	0.30	0.31	0.60

续表 I

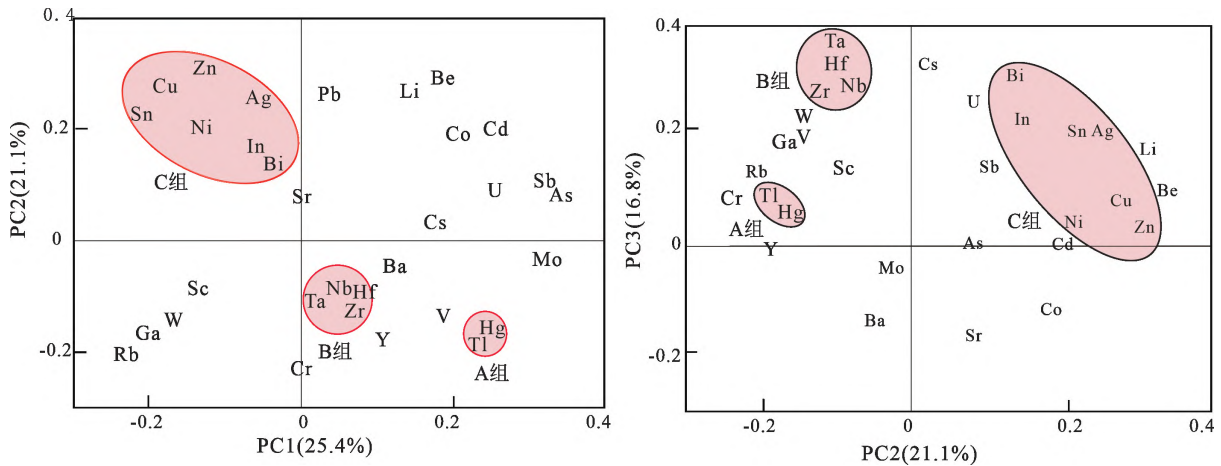
样品编号	WH-13	WH-14	WHI-1	WHI-1(1)	WH-15	WH-16	WH-17	WHI-3	WHI-4	WHI-5	WHI-6	WHI-7	WHI8	WH19	WH20	WH21	WH22	WH23	WH24	
段 I	白云岩	粉砂岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	
段 II	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	
段 III														粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	粉砂岩	
岩性																				
高度/m	39.5	39.7	39.8	39.8	39.9	40.1	40.2	41.1	41.7	43.2	44.2	46.4	48.1	50.4	62.4	70.4	76.4	81.4	91.4	
Ag	0.20	0.55	0.44	0.36	0.85	0.87	0.80	0.34	0.33	0.32	0.35	0.35	0.91	1.22	1.04	0.78	0.74	0.88	0.83	
Cd	0.18	0.30	0.69	0.81	0.66	0.41	0.15	0.19	0.17	0.18	0.19	0.17	0.16	0.80	0.50	0.20	0.19	0.31	0.28	
In	0.03	0.09	0.08	0.09	0.08	0.10	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.09	0.18	0.12	0.09	0.11	0.11	0.09	
Sn	1.86	4.26	2.82	2.12	3.46	3.06	3.87	2.98	3.02	2.93	2.98	3.17	4.27	19.60	12.50	5.05	5.07	7.67	6.53	
Sb	0.47	0.97	0.72	1.56	3.09	1.99	0.78	1.02	0.75	0.91	0.89	0.76	0.97	1.44	0.84	0.39	0.34	0.63	0.55	
Cs	3.50	5.55	5.09	5.30	15.7	4.22	6.82	7.28	7.25	7.63	7.09	7.46	7.11	5.38	6.39	4.75	5.48	7.43	3.86	
Ba	545	797	557	1817	148	428	451	564	568	555	537	593	608	488	471	467	437	376	368	
La	39.0	47.0	45.8	33.8	53.7	50.4	44.3	48.8	48.6	48.8	50.4	49.9	59.1	38.3	45.5	29.1	48.0	42.8	43.2	
Ce	62.9	72.5	95.0	80.5	111	124	85.1	99.4	98.1	98.9	105	103	115	74.8	91.7	57.8	91.7	79.2	78.7	
Pr	7.28	9.22	10.7	9.00	11.0	12.8	9.92	11.8	11.5	11.8	13.2	12.2	12.7	8.82	10.2	7.38	10.6	9.10	9.51	
Nd	28.7	34.4	39.6	38.6	39.4	53.2	38.0	47.1	44.4	46.1	54.0	47.5	46.0	35.2	39.2	29.8	41.2	35.0	35.9	
Sm	6.32	6.56	9.09	12.9	5.24	12.8	7.41	10.6	9.01	9.90	13.5	10.1	8.09	7.50	8.03	7.21	8.64	6.22	6.93	
Eu	1.06	1.23	2.08	3.42	1.07	2.07	1.27	1.80	1.50	1.58	2.33	1.76	1.34	1.32	1.48	1.18	1.38	1.07	1.25	
Gd	5.42	5.41	8.09	11.0	4.33	11.3	5.69	9.41	7.14	8.51	11.2	8.95	6.81	7.74	7.18	5.81	7.19	5.42	5.81	
Tb	0.83	0.94	1.31	1.54	0.74	1.72	0.88	1.45	1.13	1.32	1.60	1.39	1.08	1.29	1.13	0.94	1.20	0.93	0.98	
Dy	5.02	6.42	8.10	8.27	5.27	9.93	5.17	8.46	6.71	7.70	8.92	8.25	6.83	8.09	6.89	5.40	7.40	6.02	6.01	
Ho	1.03	1.39	1.62	1.50	1.27	1.96	1.05	1.68	1.40	1.58	1.76	1.66	1.44	1.60	1.40	1.09	1.54	1.25	1.24	
Er	3.00	4.03	4.44	3.87	3.97	5.33	3.14	4.64	4.01	4.39	4.70	4.62	4.27	4.49	4.00	3.08	4.32	3.62	3.48	
Tm	0.45	0.60	0.67	0.53	0.64	0.77	0.47	0.68	0.59	0.65	0.68	0.67	0.64	0.63	0.60	0.45	0.66	0.57	0.53	
Yb	3.07	4.08	4.30	3.40	4.28	4.77	3.18	4.38	3.89	4.11	4.45	4.44	4.24	4.02	3.91	3.01	4.34	3.76	3.44	
Lu	0.46	0.59	0.65	0.50	0.64	0.70	0.48	0.67	0.61	0.64	0.65	0.69	0.64	0.61	0.58	0.45	0.64	0.56	0.52	
Hf	5.04	11.60	7.15	5.13	8.29	4.53	5.82	6.46	6.29	6.31	6.89	7.07	6.99	6.96	5.60	3.92	6.33	5.89	5.72	
Ta	0.76	1.98	1.34	0.81	1.52	0.80	1.08	1.26	1.26	1.19	1.32	1.36	1.52	1.09	1.05	0.86	1.22	1.15	1.11	
W	1.05	1.49	1.32	1.29	1.48	1.39	2.20	1.99	2.05	1.80	2.08	2.26	2.55	2.20	2.14	1.59	2.07	1.94	1.91	
Tl	0.41	0.77	0.80	1.01	0.81	0.97	0.79	0.91	0.94	1.00	0.95	0.90	0.67	0.50	0.56	0.51	0.57	0.62	0.48	
Pb	12.4	24.1	37.2	22.1	45.6	20.8	18.7	19.1	19.7	19.2	31.7	21.3	7.28	154	98.1	25.4	25.4	49.8	35.5	
Bi	0.13	0.32	0.30	0.39	0.56	0.36	0.45	0.41	0.39	0.42	0.32	0.41	0.55	0.94	0.68	0.49	0.50	0.56	0.40	
U	1.51	2.69	2.87	3.10	6.27	3.94	2.77	3.07	2.88	3.15	2.95	3.07	3.29	2.26	1.92	2.08	2.77	2.77	2.48	

注:主量元素含量(%)和微量元素含量($\times 10^{-6}$)均为质量分数, Hg 含量($\times 10^{-9}$); CIA = $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$, CaO 是硅酸盐中 CaO, 即全岩中的 CaO 扣除化学沉积的 CaO 的摩尔分数, CIA 的计算遵循 McLennan 提出的方法 (Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt et al., 1996; McLennan, 1993); “—”表示无数据。



PAAS 数据来源于 McLennan 和 Taylor(1991)

图 4 大塘坡组样品微量元素 PAAS 标准化蜘蛛网图 (a) 和稀土元素 PAAS 标准化配分曲线图 (b)
Fig. 4 The spidergrams of the PAAS-normalized trace elements of samples(a) and the PAAS-REE distribution patterns of samples(b)



各元素之间的元素距离表示相关性强弱

图 5 PC1、PC2 及 PC3 主成分散点图

Fig. 5 Plots of PC1 versus PC2 and PC2 versus PC3 for principal component analysis

从大塘坡组 I 段至 III 段,其 CAI 总体上呈增大趋势。I 段 CIA 为 63~75,均值为 69 ($n=2$);II 段 CIA 值为 66~85,均值为 75 ($n=11$);III 段 CIA 值为 73~76,均值为 75 ($n=6$) (图 3)。

2.2 微量元素

大塘坡组样品的微量元素组成如表 1 所示。蜘蛛网图(图 4)分析发现,样品都贫 V、Cr、Sr,其中 II 段比 I 段富集 Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Mo、Pb 和 U,II 段富集 Zr 和 Hf,而 III 段和 II 段相比,III 段更为富集 Ni、Sr、Cu、Rb、Zn、Pb,而贫 Co、Mo、Ba、U (图 4a)。稀土配分曲线分析发现,大塘坡组样品没有显著的热液活动现象(图 4b)。

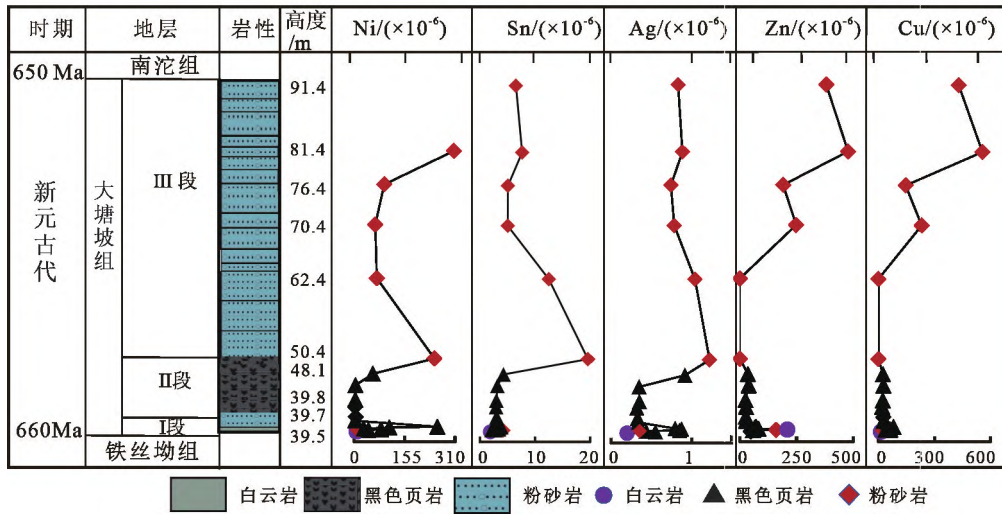
对所测元素进行主成分分析 (principal component analysis, PCA), 结果发现,根据 PC1、PC2 及

PC3 所测微量元素可分成 A 组、B 组和 C 组三个簇团(图 5),其中 A 组元素包括 Hg 和 Tl;B 组元素包括 Zr、Hf、Nb 和 Ta;C 组元素包括 In、Sn、Ag、Cu、Zn、Ni 和 Bi。

所有样品的 A 组元素含量间均呈正相关关系。如图 2 所示, A 组元素 I 段和 II 段最高, III 段迅速降低。

所有样品的 B 组元素 (如 Nb、Ta、Zr、Hf 等) 含量彼此间均呈正相关。如图 3 所示, B 组元素含量随着 I 段、II 段和 III 段 CAI 的变化而变化,在 I 段、II 段中最高,在 III 段中逐渐降低。

所有样品的 C 组元素 (如 Ni、Sn、Ag、Cu、Zn 等) 含量间均呈正相关。不同于 A、B 组元素, C 组元素在 I 段、II 段中最低,在 III 段中略有增加(图 6)。



剖面底图据 Yu 等(2016)

图 6 五河剖面 Ni、Sn、Ag、Cu、Zn 的含量变化

Fig. 6 Changes of contents of Ni, Sn, Ag, Cu, and Zn of rocks in the Wuhe section

3 讨论

3.1 成冰纪间冰期大陆风化作用及气候指示

化学蚀变指数 (chemical index of alteration, CIA) 的大小能反映源区化学风化作用和陆源输入 的强度 (Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt et al., 1996), 风化产物中主成分 Al_2O_3 含量将随化学风化的 强度变化。一般 CIA 值为 50~100, 不同的数值代 表了不同的气候条件: CIA 为 80~100, 代表炎热潮 湿的热带气候条件下的强烈风化; CIA 为 60~80, 代 表温暖湿润气候条件下的中等风化; CIA 为 50~60, 代表寒冷干燥气候条件下低等化学风化强度形成 的冰碛岩和冰碛黏土。

从下至上, 大塘坡组的 CIA 总体呈增大趋势: I- II 段 CIA 为 63~75, 均值为 69; II 段 CIA 为 66~85, 均值为 75; III 段 CIA 为 73~76, 均值为 75 (图 3)。 前人研究表明, 鄂西走马地区大塘坡组成冰纪间冰 期早期的气候依然寒冷 (CIA 为 54~62, 均值为 59), 中晚期间冰期气候变得更为温暖湿润 (CIA 为 70~81, 均值为 75) (李明龙等, 2019); 湖南省杨家 坪大塘坡组上段剖面的 CIA 为 74 (冯连君等, 2004); 重庆酉阳大塘坡组剖面 CIA 从底部的 67 逐 渐上升到顶部的 74 (郭宇等, 2018); 贵州松桃地区 大塘坡组底部黑色页岩的 CIA 依然较低, 为 52~68 (齐靓等, 2015)。本研究与鄂、渝、黔、湘地区大塘 坡组 CIA 有相似的演化规律, 总体上反映了华南物 源区大塘坡期从早到晚由寒冷—温暖—寒冷的气 候逐渐转变的规律。大塘坡间冰期大陆化学风化

增强时, 加速了长石矿物的 Nb、Ta、Zr、Hf 等金属微 量元素不断向海洋输入 (图 3)。

3.2 成冰纪间冰期海洋物质来源的变化

3.2.1 Hg、Tl 对火山物质输入的指示

最近的一 项研究发现了大量的镁铁质-超镁铁质岩脉。而发生 在 Sturtian 冰期开始时期的 Franklin (Cox et al., 2016) 大规模火山作用 (~717 Ma), 都可能对成冰 纪大陆弧岩浆作用产生重要影响 (Zhao et al., 1994; Frimmel et al., 1996; Stein and Goldstein, 1996; Wingate et al., 1998)。与成冰纪间冰期的相 关地层中广泛发育火山凝灰岩层, 是全球大规模火 山作用活动的地质证据 (尹崇玉等, 2006; 杨瑞东 等, 2010), 以及南华纪早期引发的大规模火山作用 所喷发的锰质和细粒火山物质迅速堆积成含锰的 凝灰质沉积物 (杨绍祥和劳可通, 2006)。大规模火 山作用可向海洋释放大量的汞, 可被有机质吸附而 进入海洋沉积物 (Grasby et al., 2019)。值得一提 的是, 大塘坡 I-II 段的黑色页岩 Hg 含量极高, 表明 期间发生了大规模火山作用 (Zhou et al., 2021)。

五河剖面 A 组元素 (Hg、Tl) 是与火山有关的代 表性元素组合。有研究发现, 成冰纪间冰期地层 (Yin et al., 2015; Grasby et al., 2019) 及现代火山 喷气的沉积物 (Wahrenberger et al., 1995; Krupp and Seward, 1987) 中 A 组元素含量普遍较高。而且 A 组元素 (Hg、Tl) 之间存在较强的相关性, 表明 A 组元素具有相似的来源和地球化学性质。大塘坡 I- II 段的黑色页岩中的 A 组元素含量均明显升高 (图 2), 表明上述元素在大规模火山作用期间因海洋氧

化还原条件的变化而沉积。在大塘坡 I-II 段沉积期间所处海洋为还原条件,有利于 A 组元素被有机质吸附到,并被埋藏到黑色页岩中,导致 A 组元素含量在大塘坡 I-II 段表现为正异常。Hg 一般不用来指示海洋的氧化还原状态 (Deng et al., 2022; Yin et al., 2022),但在本研究中,Hg 与指示海洋还原状态的元素(U、V 和 Mo)之间存在较强的相关性,说明 Hg 可能有指示海洋氧化还原状态的潜质。

3.2.2 Nb、Ta、Zr、Hf 对陆源输入的指示 华南大塘坡组间冰期 CIA 数据与中国南部和世界其他地区(例如刚果、澳大利亚)的许多成冰纪间冰期记录有相同的规律(Wang et al., 2020),而且其 Nb、Ta、Zr、Hf 等元素的强烈富集来源于大陆风化作用(Dai et al., 2018)。表明间冰期硅酸盐风化增强,成冰纪间冰期温暖的气候条件无疑会促进大陆风化作用,导致陆源物质向海洋的输送增加,这可由大塘坡 I-III 段较高的 CIA 值所支持。B 组元素(如 Nb、Ta、Zr、Hf 等)主要赋存于黏土矿物、碎屑物和硫化物等陆源物质(Shen et al., 2019, 2012),其在海洋沉积物中的变化通常可用于指示大陆风化和陆源物质向海洋输入的相对强弱。在本研究中,五河剖面的 B 组元素间呈现正相关关系,且其含量在大塘坡 I-II 段出现峰值(图 3),表明 B 组元素主要来源于陆源输入,且陆源输入伴随着间冰期的发生而增强。发生在大塘坡组 I-II 段期间的大规模火山作用可释放了巨量的温室气体,促使全球温度急剧上升,导致了风化强度处于峰值(Yang et al., 2018),进而在大塘坡组 I-II 段形成 B 组元素的峰值。在大

塘坡 III 段,由于大规模火山作用的停止或减弱,大气中的温室气体浓度可随着大陆化学风化的持续进行而降低,因此该阶段的陆源输入较 I-II 段略有减弱,导致 B 组元素的含量介于大塘坡组 I-II 段之间。这点与 CIA 的变化趋势基本吻合。

3.2.3 In、Sn、Ag、Cu、Zn、Ni、Bi 对海底热液活动的指示 前人根据微量元素异常认为,贵州松桃沉积锰矿的物源为海底热液(王砚耕,1990;陈多福和陈先沛,1992)。本研究 C 组元素(如 In、Sn、Ag、Cu、Zn、Ni、Bi 等)为代表性的亲硫元素,是海底热液的代表性元素组合。已有研究表明,在海底热液活动频繁的大洋热液区及洋中脊地区沉积物中 C 组元素含量普遍较高(Von Damm, 1995; Eckhardt et al., 1997; Kuhn et al., 2000, 2003; Hübner et al., 2004)。鉴于 C 组元素在五河剖面的含量总体较低,本研究认为在成冰纪间冰期期间乃至成冰纪,研究点所在的区域的热液活动不强。值得一提的是,大塘坡组 I-II 段样品 C 组元素的含量较低,可能表明海底热液活动较弱(图 6)。所以,陆地火山作用更可能是触发成冰纪间冰期出现的主因,这点可由大塘坡 I-II 段极高的 A 组元素(指示火山)含量和 B 组元素(指示陆源输入)所支持。

3.3 成冰纪间冰期海洋-大气-陆地系统协变机制

根据上述研究表明,在成冰纪间冰期发生期间,全球海洋-大气-陆地系统受到大规模火山作用驱动而发生了一系列显著变化并彼此呈现密切联系(图 7),包括:①发生在 Sturtian 冰期开始时期的 Franklin(Cox et al., 2016)大规模火山作用(~717

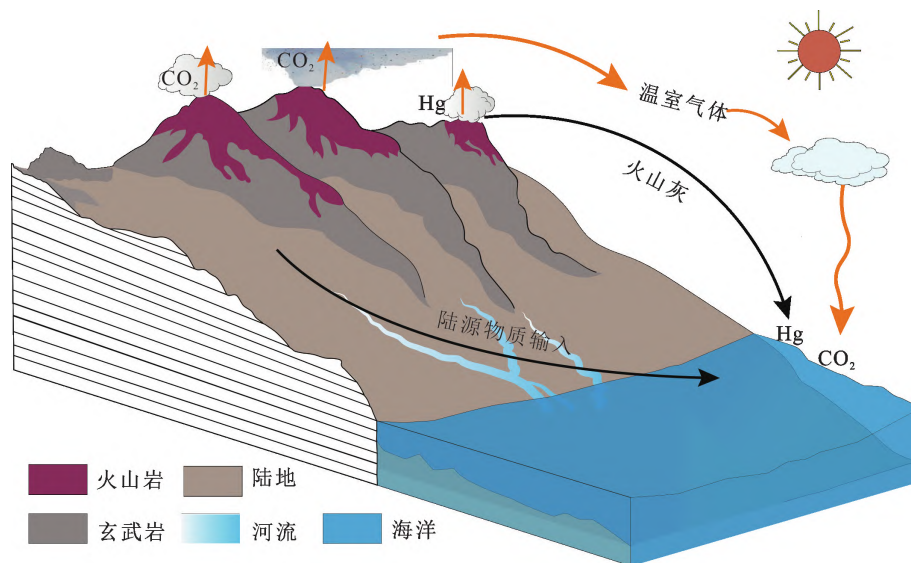


图 7 成冰纪间冰期元素化学物质循环示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the elemental geochemical cycling of materials during the Cryogenian interglacial interval

Ma),向大气中释放了巨量的温室气体(如 CO₂)和火山物质(以 A 组元素为代表),一方面导致全球大气 CO₂ 浓度的增加而引发全球变暖,加速全球冰川的融化并使得 Sturtian 冰期的终结,另一方面还造成火山指示元素(A 组元素)向陆地和海洋的输入异常,导致华南地区大塘坡 I-II 段沉积物中 A 组元素出现峰值;②火山作用所驱动的全球变暖效应,在较高的大气 CO₂ 浓度背景下,可导致陆地化学风化速率增高,从而加速陆源物质向海洋的输入,使得海洋沉积物 B 组元素在整个成冰纪间冰期(尤其是大塘坡 I-II 段期间)显著升高。与此同时,火山物质和陆源物质中存在的营养元素(如 Fe、Mn、Si、Cu、Zn、Ba、Mo 等元素)在进入海洋后,可显著提高海洋生产力,促进表层海水的氧化和有机质的生成。与此同时,有机质在沉降和埋藏过程中,不仅可以形成黑色页岩沉积,还可以消耗海水中的溶解氧并造成底层海水厌氧甚至硫化环境,从而更有利于海水组分(A 组元素)的沉淀;③在成冰纪间冰期,C 组元素含量较低表明海底火山(或热液)活动总体较弱,且并不能向海洋贡献较多的金属元素。

4 结论

(1)大塘坡组的 CAI 值指示成冰纪间冰期是温暖湿润气候,主要原因是火山作用造成的全球变暖驱动成冰纪间冰期产生的,而成冰纪间冰期的形成对全球海洋-大气-陆地系统的物质循环带来了重要的改变,如加速了火山及海水组分(A 组: Hg、Tl)和陆源物质(B 组: Nb、Ta、Zr、Hf 等)在海洋沉积物中的沉积,并提高了海洋生产力和有机质埋藏,造成了成冰纪间冰期初期的大规模黑色页岩沉积,同时还导致表层海水氧化,加速了 Mn 元素的沉淀,对该时期大规模锰矿的形成起到重要控制作用。

(2)鉴于指示海底火山(或热液)活动的元素(C 组: In、Sn、Ag、Cu、Zn、Ni、Bi 等)在成冰纪间冰期的含量普遍不高,甚至出现异常,所以成冰纪间冰期的产生更可能是受到陆地大规模火山作用的影响,而非海底火山作用。

本研究对了解成冰纪间冰期的环境变化和物质循环具有一定的启示意义。未来在华南不同沉积相地区开展类似研究,有望进一步揭示成冰纪间冰期的形成机制和海洋-大气-陆地协同变化的细节。

参考文献 (References):

Calver C R, Crowley J L, Wingate M T D, Evans D A D, Raub T D,

- Schmitz M D. 2013. Globally synchronous Marinoan deglaciation indicated by U-Pb geochronology of the Cottons Breccia, Tasmania, Australia. *Geology*, 41(10): 1127-1130
- Condon D, Zhu M Y, Bowring S, Wang W, Yang A H, Jin Y G. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo formation, China. *Science*, 308(5718): 95-98
- Cox G M, Halverson G P, Stevenson R K, Vokaty M, Poirier A, Kunzmann M, Li Z X, Denyszyn S W, Strauss J V, Macdonald F A. 2016. Continental flood basalt weathering as a trigger for Neoproterozoic Snowball Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 446: 89-99
- Cui H, Kitajima K, Spicuzza M J, Fournelle J H, Denny A, Ishida A, Zhang F F, Valley J W. 2018. Questioning the biogenicity of Neoproterozoic superheavy pyrite by SIMS. *American Mineralogist*, 103(9): 1362-1400
- Dai S F, Nechaev V P, Chekryzhov I Y, Zhao L X, Vysotskiy S V, Graham I, Ward C R, Ignatiev A V, Velivetskaya T A, Zhao L, French D, Hower J C. 2018. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: Key evidence of H-O isotopes. *Lithos*, 302-303: 359-369
- Deng C Z, Lehmann B, Xiao T T, Tan Q P, Chen D, Tian Z D, Wang X Y, Sun R Y, Yin R S. 2022. Intracontinental and arc-related hydrothermal systems display distinct $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ features: Implication for large-scale mercury recycling and isotopic fractionation in different tectonic settings. *Earth and Planetary Science Letters*, 593: 117646
- Eckhardt J D, Glasby G P, Puchelt H, Berner Z. 1997. Hydrothermal manganese crusts from Enarete and Palinuro seamounts in the Tyrrhenian Sea. *Marine Georesources & Geotechnology*, 15(2): 175-208
- Feng L J, Huang J, Lu D B, Zhang Q R. 2017. Major and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Fulu iron formation, South China. *Geological Magazine*, 154(6): 1371-1380
- Frimmel H E, Klötzli U S, Siegfried P R. 1996. New Pb-Pb single zircon age constraints on the timing of Neoproterozoic glaciation and continental break-up in Namibia. *Journal of Geology*, 104(4): 459-469
- Grasby S E, Them T R II, Chen Z H, Yin R S, Ardakani O H. 2019. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record. *Earth-Science Reviews*, 196: 102880
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281(5381): 1342-1346
- Hoffman P F, Abbot D S, Ashkenazy Y, Benn D I, Brocks J J, Cohen P A, Cox G M, Creveling J R, Donnadieu Y, Erwin D H, Fairchild I J, Ferreira D, Goodman J C, Halverson G P, Jansen M F, Le Hir G, Love G D, Macdonald F A, Maloof A C, Partin C A, Ramstein G, Rose B E J, Rose C V, Sadler P M, Tziperman E, Voigt A, Warren S G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Science Advances*, 3(11): e1600983
- Hübner A, Rahders E, Rahner S, Halbach P, Varnavas S P. 2004. Geochemistry of hydrothermally influenced sediments off Methana (western Hellenic volcanic arc). *Geochemistry*, 64(1): 75-94
- Jiang G Q, Sohl L E, Christie-Blick N. 2003. Neoproterozoic strati-

- graphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze block (South China): Paleogeographic implications. *Geology*, 31 (10): 917–920
- Kirschvink J L. 1992. Late Proterozoic low-latitude global glaciation: The snowball Earth. In: *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. New York: Cambridge University Press, 51–52
- Krupp R E, Seward T M. 1987. The Rotokawa geothermal system, New Zealand; an active epithermal gold-depositing environment. *Economic Geology*, 82(5): 1109–1129
- Kuhn T, Burger H, Castradori D, Halbach P. 2000. Volcanic and hydrothermal history of ridge segments near the Rodrigues Triple Junction (Central Indian Ocean) deduced from sediment geochemistry. *Marine Geology*, 169(3–4): 391–409
- Kuhn T, Bostick B C, Koschinsky A, Halbach P, Fendorf S. 2003. Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: Possible Mo sources, formation process and phase associations. *Chemical Geology*, 199(1–2): 29–43
- Lehmann B, Pašava J, Šebek O, Andronikov A, Frei R, Xu L G, Mao J W. 2022. Early Cambrian highly metalliferous black shale in South China: Cu and Zn isotopes and a short review of other non-traditional stable isotopes. *Mineralium Deposita*, 57(7): 1167–1187
- Li Z X, Li X H, Kinny P D, Wang J, Zhang S, Zhou H. 2003. Geochronology of Neoproterozoic syn-rift magmatism in the Yangtze Craton, South China and correlations with other continents: Evidence for a mantle superplume that broke up Rodinia. *Precambrian Research*, 122(1–4): 85–109
- Li Z X, Bogdanova S V, Collins A S, Davidson A, De Waele B, Ernst R E, Fitzsimons I C W, Fuck R A, Gladkochub D P, Jacobs J, Karlstrom K E, Lu S, Natapov L M, Pease V, Pisarevsky S A, Thrane K, Vernikovsky V. 2008. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis. *Precambrian Research*, 160(1–2): 179–210
- Liang Q, Jing H, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513
- McLennan S M, Taylor S R. 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: Tectonic setting and secular trends. *The Journal of Geology*, 99(1): 1–21
- McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 101(2): 295–303
- Murphy J B, Pisarevsky S A, Nance R D, Keppie J D. 2004. Neoproterozoic—Early Paleozoic evolution of peri-Gondwanan terranes: Implications for Laurentia-Gondwana connections. *International Journal of Earth Sciences*, 93(5): 659–682
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885): 715–717
- Nesbitt H W, Young G M, McLennan S M, Keays R R. 1996. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *The Journal of Geology*, 104(5): 525–542
- Rooney A D, Strauss J V, Brandon A D, Macdonald F A. 2015. A Cryogenian chronology: Two long-lasting synchronous Neoproterozoic glaciations. *Geology*, 43(5): 459–462, doi: 10.1130/g36511.1
- Shen J, Algeo T J, Hu Q, Zhang N, Zhou L, Xia W C, Xie S C, Feng Q L. 2012. Negative C-isotope excursions at the Permian-Triassic boundary linked to volcanism. *Geology*, 40(11): 963–966
- Shen J, Algeo T J, Chen J B, Planavsky N J, Feng Q L, Yu J X, Liu J L. 2019. Mercury in marine Ordovician/Silurian boundary sections of South China is sulfide-hosted and non-volcanic in origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 511: 130–140
- Stein M, Goldstein S L. 1996. From plume head to continental lithosphere in the Arabian-Nubian shield. *Nature*, 382(6594): 773–778
- Von Damm K L. 1995. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: Humphris S E, Zierenberg R A, Mullineaux L S, Thomson R E (eds.). *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. AGU, 91: 222–247
- Wang J, Li Z X. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up. *Precambrian Research*, 122(1–4): 141–158
- Wang P, Du Y S, Yu W C, Algeo T J, Zhou Q, Xu Y, Qi L, Yuan L J, Pan W. 2020. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history. *Earth-Science Reviews*, 201: 103032
- Wingate M T D, Campbell I H, Compston W, Gibson G M. 1998. Ion microprobe U-Pb ages for Neoproterozoic basaltic magmatism in South-Central Australia and implications for the breakup of Rodinia. *Precambrian Research*, 87(3–4): 135–159
- Wu C Q, Zhang Z W, Xiao J F, Fu Y Z, Shao S X, Zheng C F, Yao J H, Xiao C Y. 2016. Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence. *Ore Geology Reviews*, 75: 76–99
- Xiao J F, He J Y, Yang H Y, Wu C Q. 2017. Comparison between Datangpo-type manganese ores and modern marine ferromanganese oxyhydroxide precipitates based on rare earth elements. *Ore Geology Reviews*, 89: 290–308
- Xiao S H, Zhou C M, Zhu M Y. 2014. International symposium and field workshop on Ediacaran and Cryogenian stratigraphy. *Episodes*, 37(3): 218–221
- Xu X, Huang H, Liu B. 1990. Manganese deposits of the Proterozoic Datangpo Formation, South China: Genesis and palaeogeography. In: Parnell J, Ye L J, Chen C M, eds. *Sediment-Hosted Mineral Deposits*. Beijing: International Association of Sedimentologists, 39–49
- Yang J H, Cawood P A, Du Y S, Condon D J, Yan J X, Liu J Z, Yan H, Yuan D X. 2018. Early Wuchiapingian cooling linked to Emeishan basaltic weathering? *Earth and Planetary Science Letters*, 492: 102–111
- Yin R S, Feng X B, Chen B W, Zhang J J, Wang W X, Li X D. 2015. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition. *Environmental Science & Technology*, 49(3): 1347–1355
- Yin R S, Chen D, Pan X, Deng C Z, Chen L M, Song X Y, Yu S Y,

- Zhu C W, Wei X, Xu Y, Feng X B, Blum J D, Lehmann B. 2022. Mantle Hg isotopic heterogeneity and evidence of oceanic Hg recycling into the mantle. *Nature communications*, 13(1):1-7
- Yu W C, Algeo T J, Du Y S, Maynard B, Guo H, Zhou Q, Peng T P, Wang P, Yuan L J. 2016. Genesis of Cryogenian Datangpo manganese deposit: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321-337
- Zhang S H, Jiang G Q, Han Y G. 2008. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China. *Terra Nova*, 20(4): 289-294, doi: 10.1111/j.1365-3121.2008.00819.x
- Zhao J X, McCulloch M T, Korsch R J. 1994. Characterisation of a plume-related ~ 800 Ma magmatic event and its implications for basin formation in central-southern Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 121(3-4): 349-367
- Zhou C M, Tucker R, Xiao S H, Peng Z X, Yuan X L, Chen Z. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32(4): 437-440, doi: 10.1130/g20286.1
- Zhou T, Pan X, Sun R Y, Deng C Z, Shen J, Kwon S Y, Grasby S E, Xiao J F, Yin R S. 2021. Cryogenian interglacial greenhouse driven by enhanced volcanism: Evidence from mercury records. *Earth and Planetary Science Letters*, 564: 116902
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶, 张启锐. 2009. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义. *地质论评*, 55(1): 91-99
- 陈多福, 陈先沛. 1992. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球化学特征. *沉积学报*, 10(4): 35-43
- 冯连君, 储雪蕾, 张启锐, 张同钢, 李禾, 姜能. 2004. 湘西北南华系溁水河组寒冷气候成因的新证据. *科学通报*, 49(12): 1172-1178
- 郭宇, 李余生, 凌云, 张怀国, 侯元军. 2018. 渝东南地区含锰岩系沉积地球化学特征及成因机制. *地质学报*, 92(11): 2331-2348
- 李明龙, 陈林, 田景春, 郑德顺, 许克元, 方喜林, 曹文胜, 赵军, 冉中夏. 2019. 鄂西走马地区南华纪古城期-南沱早期古气候和古氧相演化: 来自细碎屑岩元素地球化学的证据. *地质学报*, 93(9): 2158-2170
- 齐靓, 余文超, 杜远生, 周琦, 郭华, 王佳武, 王萍, 徐源. 2015. 黔东南华纪铁丝坳期-大塘坡期古气候的演变: 来自 CIA 的证据. *地质科技情报*, 34(6): 47-57
- 覃英, 安正泽, 王佳武, 李代平. 2013. 贵州松桃锰矿整装勘查区道坨隐伏超大型锰矿床的发现及地质特征. *矿产勘查*, 4(4): 345-355
- 王砚耕. 1990. 一个浅海裂谷盆地的古老热水沉积锰矿——以武陵山震旦纪锰矿为例. *岩相古地理*, 10(1): 38-45
- 谢小峰, 覃英, 温官国, 谢兴友. 2014. 浅论贵州铜仁松桃锰矿区大塘坡组地层与锰矿成矿的关系. *贵州地质*, 31(1): 32-37
- 杨瑞东, 高军波, 程玛莉, 魏怀瑞, 许利群, 文雪峰, 魏晓. 2010. 贵州从江高增新元古代大塘坡组锰矿沉积地球化学特征. *地质学报*, 84(12): 1781-1790
- 杨绍祥, 劳可通. 2006. 湘西北锰矿床成矿模式研究——以湖南花垣民乐锰矿床为例. *沉积与特提斯地质*, 26(2): 72-80
- 尹崇玉, 王砚耕, 唐烽, 万渝生, 王自强, 高林志, 邢裕盛, 刘鹏举. 2006. 贵州松桃南华系大塘坡组凝灰岩锆石 SHRIMP II U-Pb 年龄. *地质学报*, 80(2): 273-278
- 张启锐, 兰中伍. 2016. 南华系、莲沱组年龄问题的讨论. *地层学杂志*, 40(3): 297-301
- 张同钢, 储雪蕾, 张启锐, 冯连君, 霍卫国. 2003. 陡山沱组古海水的硫和碳同位素变化. *科学通报*, 48(8): 850-855
- 周金城, 王孝磊, 邱检生. 2009. 江南造山带形成过程中若干新元古代地质事件. *高校地质学报*, 15(4): 453-459
- 周琦. 1989. 松桃大塘坡菱锰矿床矿枕形成机理初探. *贵州地质*, 6(1): 1-7
- 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 安正泽, 张飞飞, 闫斌, 李津, 高兆富, 覃英, 潘文. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征. *地质学报*, 87(9): 1335-1348

(本文责任编辑:刘莹,胡宇思;英文审校:张兴春)