

鄂尔多斯盆地 Toarcian 大洋缺氧事件时期菱铁矿的成因及其地质意义

陈杨¹, 金鑫^{1,2}, 黄一舟³, 张云望¹, 陈俞超¹, 王琴¹, 时志强^{1,2}

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059

2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 成都 610059

3. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

摘要 【目的】在海相托阿尔期大洋缺氧事件(Toarcian Oceanic Anoxic Event, T-OAE)地层中,大量菱铁矿的形成被认为与该事件时期低硫酸盐浓度以及内陆铁的供应增加有关。在同期的湖相地层中也发育丰富的菱铁矿;然而,关于湖相菱铁矿的成因机制及其与T-OAE之间的联系尚未有研究。因此,探究湖相菱铁矿的形成机制对认识T-OAE时期湖泊的生物地球化学循环过程具有重要意义。【方法】对湖相安崖剖面中的菱铁矿样品进行矿物学和碳同位素地球化学分析,结合主、微量元素对菱铁矿铁源、碳源以及沉积环境进行研究,探讨其形成机制及其与T-OAE的联系。【结果】扫描电镜(SEM)下观察到黄铁矿与菱铁矿存在共生现象;菱铁矿的无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)值范围变化较广,为 -11.25% ~ 16.32% ;菱铁矿有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)值则为 -32.03% ~ -14.33% ;稀土元素特征表现为轻稀土元素相对富集、重稀土元素相对亏损,并且存在Eu负异常,其值范围为0.69~0.85。【结论】安崖剖面T-OAE时期菱铁矿样品的铁源主要来自陆源输入,碳源则分别来自产甲烷带产生的 HCO_3^- ,以及次氧化带有机质分解和甲烷有氧氧化所产生的碳。菱铁矿形成时的流体环境为次氧化至缺氧环境。T-OAE时期大陆风化作用的加剧和地表径流输入的增多为湖泊输入了丰富的铁源。同时,该时期广泛的缺氧条件、充足的有机质含量,以及湖泊自身相对较低的硫酸盐浓度,为菱铁矿的形成提供了有利的条件。

关键词 鄂尔多斯盆地;菱铁矿;成因机制;早侏罗世;缺氧事件

第一作者简介 陈杨,男,2000年出生,硕士研究生,沉积地质学, E-mail: cy2022cdut@163.com

通信作者 金鑫,男,教授,沉积地质学, E-mail: jinxin2012cdut@163.com

中图分类号 P512.2 **文献标志码** A

0 引言

菱铁矿(FeCO_3)是自然界一种普遍存在的铁矿物,不仅在各个时代中均有发育,而且是条带状铁建造(Banded Iron Formation, BIF)中的常见矿物之一^[1-9]。菱铁矿的形成条件苛刻,通常需要低硫酸盐浓度、充足的 HCO_3^- 和丰富的活性 Fe^{2+} ,这表明菱铁矿一般在还原条件下形成^[10-12]。然而,水体的酸碱度和氧化还原电位的变化也对菱铁矿沉淀起着限制作用。因此,自生菱铁矿是指示沉积环境的重要指标^[13]。通过氧化还原电位的分类,发现菱铁矿主要在次氧化带和产甲烷带形成^[9-10]。此外,前人通过大量统计分析发现,海相与非海相地

层沉积的菱铁矿碳同位素和氧同位素存在显著差异,这些同位素数据可以用于判断其沉积环境^[14]。菱铁矿在全球铁循环和碳循环研究中也起着重要作用,特别是有关于异化铁还原的研究^[5,15-19]。例如,来自南非~2.5 Ga 库鲁曼组条带状铁建造的 C、O、Fe 同位素显著变化记录了生物铁循环,且铁同位素值的范围记录了沉积物在固结成岩之前通过异化铁还原作用发生的铁转化差异,突出了菱铁矿记录生物介导铁循环的能力^[5]。

早侏罗世 Toarcian 大洋缺氧事件 (Toarcian Oceanic Anoxic Event, T-OAE; ~183 Ma) 是中生代典型的极热事件之一,在海相和陆相地层中均有广泛记录^[20-29]。T-OAE 以强烈的碳同位素负偏移 (Negative Carbon-Isotope Excursion, N-CIE)、大规模的有机质埋藏以及广泛的黑色页岩沉积为主要特征,并伴随着水文循环加剧、大陆风化作用加强以及海平面上升等现象^[20-23,30]。在 T-OAE 时期,全球碳循环的扰动可能与 Karoo-Ferrar 大火成岩省 (Large Igneous Province, LIP) 爆发而释放的大规模火山成因 CO₂ 和 CH₄ 有关^[31],还可能与陆地有机物的大量分解以及海洋或陆地甲烷水化合物的分解释放生物甲烷有关^[32-33]。目前在 T-OAE 期间的海洋和湖泊沉积物中均发育有菱铁矿^[24-28]。英国卡迪根湾盆地 T-OAE 时期中菱铁矿研究表明,菱铁矿的形成与该时期全球海洋低硫酸盐浓度以及内陆铁的供应增加有关,并且与 T-OAE 时期水文循环变化以及硫化物和蒸发岩的大规模沉积相对应^[28]。此外,在西藏南部早白垩世 Aptian 缺氧事件 (OAE 1a) 期间,也发现了大量菱铁矿的沉积^[34]。菱铁矿和黄铁矿的共生关系揭示了 OAE 1a 硫酸盐浓度增强的原因。两种铁矿物的共生现象表明,当时海水的硫酸盐浓度接近可形成黄铁矿的临界值,而来自大陆风化作用、火山作用、热液活动的产物以及河流输入等途径的硫酸盐供给,促进了黄铁矿的形成^[34]。

前人研究表明,在鄂尔多斯盆地安崖剖面 Toarcian 阶富县组黑色泥页岩中出现了幅度达 -12.5‰ 的全岩有机碳同位素负偏和 -11.3‰ 的长链正构烷烃碳同位素负偏,同时伴随着水文循环的增强、氧化还原条件的扰动、植物群危机、甲烷循环增强以及重金属元素富集等现象,表明 T-OAE 对鄂尔多斯盆地的生物—环境产生了极大的影响^[24-26,35-38]。与此同时,Toarcian 阶富县组中还沉积有大量的菱铁矿且在部分层位有少量黄铁矿^[24]。通过分析菱铁矿的分布特征、含量、伴生的矿物组合及其所蕴藏的地球化学信号,可以对湖泊古环境进行精确恢复与重建。此外,结合菱铁矿与黄铁矿的研究视角以及碳同位素的分析,能够精确恢复与重建湖泊古环境,并全面解析湖泊中的碳—硫—铁循环过程,进一步探讨缺氧事件期间湖泊水体的生物地球化学响应机制。因此,对 Toarcian 阶富县组中的菱铁矿进行综合研究,将会增进我们对缺氧事件时期湖泊生物—环境相互作用规律的理解,其蕴含的地球化学信息将揭示菱铁矿与 T-OAE 之间的内在联系。

本文以鄂尔多斯盆地东北部安崖剖面 Toarcian 阶富县组中的菱铁矿样品为研究对象,综合前人对该剖面的 T-OAE 研究认识^[24-26,35-39],通过测试分析菱铁矿样品中的主、微量元素,无机碳、氧同位素、有机碳同位素以及岩石学特征,对安崖剖面 T-OAE 时期菱铁矿的沉积过程与模式进行研究,并探讨其与 T-OAE 的联系。

1 区域地质背景

鄂尔多斯盆地是我国晚古生代以来形成的一个大型内陆坳陷沉积盆地,总面积达 $37 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[40]。同时,鄂尔多斯盆地含有丰富的油气、煤炭等储藏,是中国中生代最大的煤和烃类储层盆地之一^[41]。

鄂尔多斯盆地在晚三叠世开始呈现内陆坳陷盆地的特征,三叠纪末期印支运动将盆地整体抬升使得三叠系经历了严重的侵蚀,形成了早侏罗时代沟壑纵横的古地貌特征^[42-43],不仅导致上三叠统延长组与下侏罗统富县组之间形成了广泛的不整合面或假整合面^[44],还导致了全盆地早侏罗统地层在岩性、岩相以及地层厚度方面的显著变化^[41]。鄂尔多斯盆地侏罗系序列自下而上包括富县组、延安组、直罗组和安定组(图 1a)^[45-46]。

安崖剖面位于鄂尔多斯盆地东北部(图 1b),剖面厚度约 49 m(本次研究仅涉及剖面 4~29.5 m 层段),主要为下侏罗统富县组,与下伏地层上三叠统延长组呈不整合接触^[47]。富县组岩性主要由黑色页岩、泥岩、砂岩和粉砂岩组成,其中黑色页岩富含有机质,菱铁矿以层状和结核状形态与泥岩和黑色页岩交替出现(图 1c)^[24-25]。根据岩性组成、沉积构造和遗迹化石,将安崖剖面富县组划分为河流、三角洲、半深湖、深湖和浅湖 5 个沉积相^[24,39,42,47]。

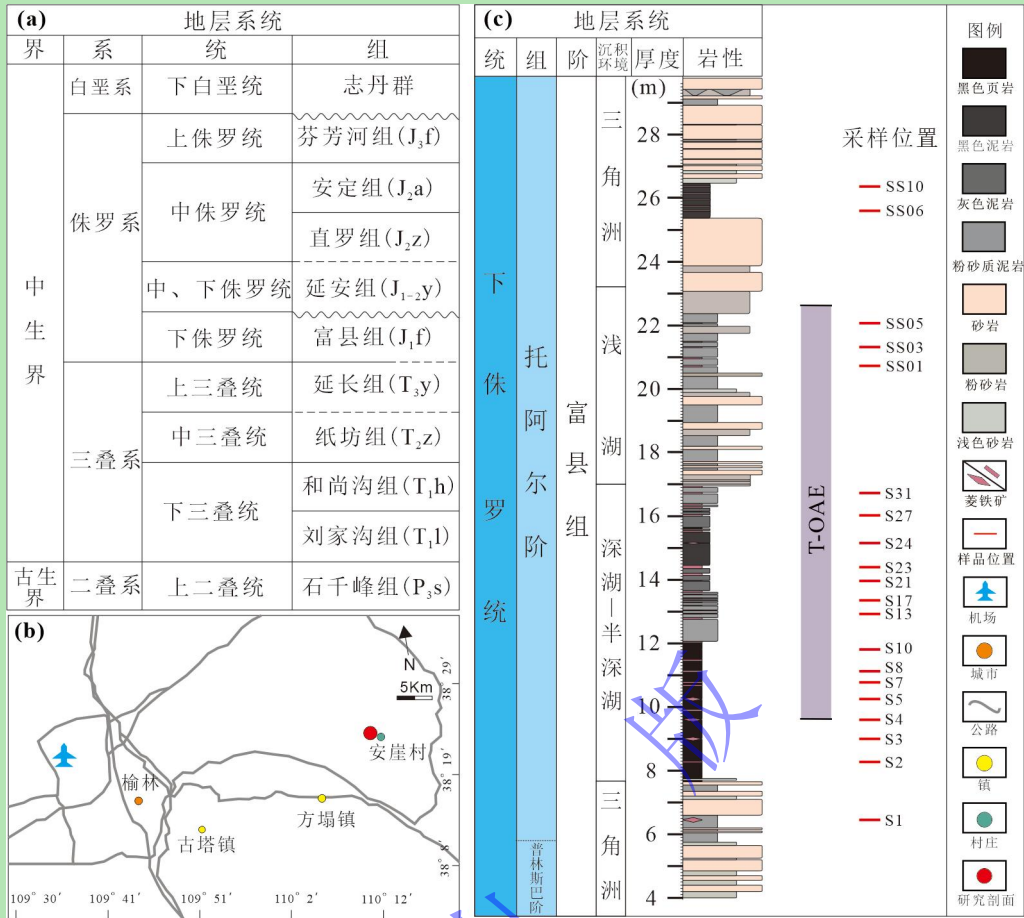


图 1 鄂尔多斯盆地中生代地层及研究区位置剖面和岩性划分

(a) 研究区地层发育简表 (据文献[45]修改); (b) 研究剖面位置 (据文献[25]修改); (c) 安崖剖面岩性柱 (据文献[25,39]修改)

Fig.1 Mesozoic stratigraphy of the Ordos Basin, along with the location and lithological log of the Anya section

2 实验方法

2.1 矿物学及岩相学观察

从安崖剖面选取了 20 件菱铁矿样品制作光学薄片进行镜下鉴定。薄片鉴定在 Nikon LV100POL 光学显微镜下进行, 显微镜图像采用高清数码相机 Digital Sight DS-U3 拍摄。显微镜下观察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。

从安崖剖面选取了 9 件菱铁矿样品进行了扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 和能谱分析 (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)。在分析之前, 先使用高精度镀膜仪给薄片表面镀碳以增强薄片导电性, 从而使薄片图像更加清晰。采用场发射环境扫描电子显微镜 (FEI Quanta 250 FEG, USA) 与能量色散谱进行分析, 实验在成都理工大学地球与行星科学学院完成。

2.2 地球化学测试

2.2.1 主、微量元素测试

在进行地球化学测试之前，首先将样品用砂纸打磨去除表面风化部分，之后用去离子水冲洗，冲洗之后将样品放入恒温 55 °C 的烘箱中烘干，最后用碎样机（GJ-1B 密封化验制样粉碎机，钵体材质为钨钢）将样品研磨至粒径 200 目以下。

主微量分析采用 PE 3800 型（美国）电感耦合等离子光谱（ICP-OES）及 Agilent Technologies 7700 Series9 型（美国）电感耦合等离子质谱（ICP-MS）来测定元素组成，详细方法参考国家标准 GB/T 3286（1~9）—2014。具体步骤如下，首先称取 0.1 g 样品，放入 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少量水湿润样品，加入 10 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸，2 mL 高氯酸，于电热板上加热 10 min 后关闭电源，放置过夜后，加热至高氯酸烟冒尽，趁热加入 8 mL 王水，再次加热至溶液体积只剩 2~3 mL，用去离子水冲洗杯壁，微热 5~10 min 至溶液清亮，冷却后将溶液转入 10 mL 的聚乙烯试管中，用去离子水稀释，摇匀，静置澄清后移去清液 1 mL 于聚乙烯试管中，用硝酸（3+97）稀释至 10 mL，摇匀，待测。最后将处理好的试样放入仪器中进行测试。实验误差都在限定值内，主量元素误差不超过 3%，微量元素误差不超过 5%。以上分析均在成都谱谱检测技术有限公司完成。

2.2.2 无机碳、氧同位素测试

将菱铁矿样品切割或砸碎以露出新鲜表面，并使用去离子水冲洗。冲洗后，将样品置于恒温 55 °C 的烘箱中烘干。利用牙钻（钻头直径为 2.3 mm）从菱铁矿的新鲜表面采集足够的粉末样品，采样过程中避免风化、裂缝以及重结晶区域。

无机碳、氧同位素使用 ISO Flow 型顶空分析仪与气体同位素质谱仪（IRMS）连用进行测试。将样品粉末置于 12 mL 顶空瓶中，拧紧瓶盖，放于顶空分析仪中。分析前需要向顶空瓶中持续吹两分钟氦气（氦气流速为 15 mL/min）来排除空气，之后用注射针手动加入适量浓度为 85% 磷酸，并将样品放置于仪器样品盘上，40 °C 恒温反应至少 4 h，接着通过 UltiTrap 气相色谱分离柱（温度为 125 °C）对产生的 CO₂ 进行吸附和纯化，直接进入 IRMS 中测得样品中 C、O 同位素值。在测试过程中，使用 GBW04405（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}=0.57\text{‰}$ ； $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}=-8.49\text{‰}$ ）作为标准物质，无机 C、O 同位素分析误差分别为 0.2‰ 和 0.5‰。为了检验仪器误差，使用 8 个 GBW04404 进行测试，测出 C 同位素平均值为 $(0.57 \pm 0.05)\text{‰}$ 、O 同位素平均值为 $(-8.49 \pm 0.16)\text{‰}$ ，均在仪器误差范围之内，测试地点为成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室。

2.2.3 有机碳同位素测试

将约 2 g 的样品粉末置于聚丙烯 falcon 离心管中, 并使用 10% 盐酸除去所有碳酸盐。随后将残留物离心, 并用去离子水反复洗涤直到达到中性 pH。样品制备在成都理工大学材料与化学化工学院进行。将约 0.5~6 mg 的去钙化干粉填装到锡胶囊中, 通过 Conflo IV 装置连接到稳定同位素比值质谱仪 IRMS (Delat V Plus) 上的元素分析仪 (Flash EA 1112 型) 进行分析。碳同位素数据以相对于 Vienna Peedee belemnite standard (VPDB) 校准。在测试过程中, 使用两个标准样品, IAEA-600 ($\delta^{13}\text{C}=-27.71\%$) 和乙酰苯胺 ($\delta^{13}\text{C}=-26.85\%$), 精度为 $\pm 0.2\%$ 。该实验的测试地点为自然资源部第三海洋研究所。

2.2.4 X 射线衍射测试

将粉末样品置于样品载片的凹槽中, 使样品被测量面保持粗糙, 与样品载片的表面保持平整均匀, 避免晶体粉末择优取向。将样品载片放入仪器 (仪器型号: Ultima IV, 日本理学, 测试分度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$), 测量样品, 获取 X 射线衍射谱图。X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 测样在成都南达微构质检技术服务有限公司完成。

将得到的 X 射线衍射谱图导出为 raw 格式数据用于后续分析。将 XRD 测得的数据用 Jade 9.0 进行物相分析, 用 PDF 2020 标准图谱数据库进行对比, 利用 oringin 2021 进行图像的后续标注和修理, 具体处理包括将图谱范围截取至 $20^\circ\sim 80^\circ$, 将背景根据 Jade 的分析结果加入标准图谱并标记衍射峰归属的物相。

3. 测试结果

3.1 菱铁矿的宏观和微观特征

菱铁矿在野外主要以不同大小的结核状和层状出现 (图 2a~c), 结核状菱铁矿最大直径变化范围为 15~70 cm; 层状菱铁矿层厚变化在 2~10 cm 之间, 普遍与黑色页岩和灰色泥岩交替出现 (图 2c)。菱铁矿在野外新鲜断面呈现红褐色 (图 2d), 采集的菱铁矿样品保存完好。

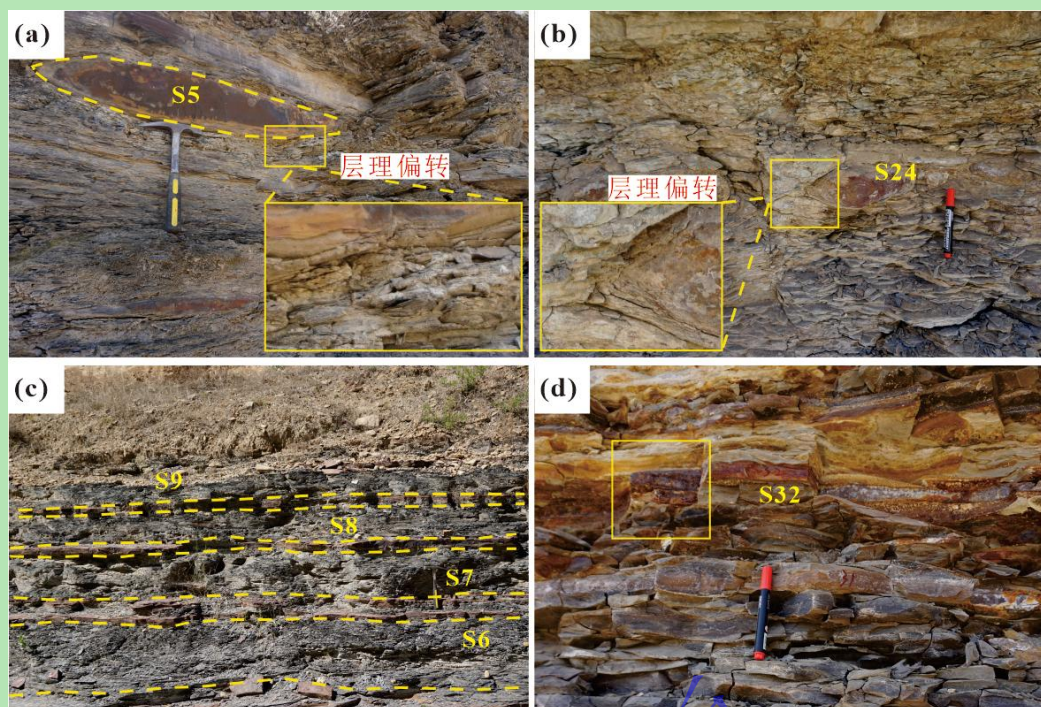


图2 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面富县组露头特征

(a) 安崖剖面 9.0 m 处黑色页岩中的结核状菱铁矿生长导致的页岩层理偏转现象 (黄色方框处), 即菱铁矿结核被黑色页岩包裹而未穿插页岩层理, 呈现出页岩环绕结核生长的形态, 且结核周围的层理出现偏转现象; (b) 安崖剖面 15.2 m 处灰色粉砂质泥岩中的结核状菱铁矿生长导致的层理偏转现象 (黄色方框处); (c) 安崖剖面 10.7~11.8 m 段菱铁矿与黑色页岩交替出现 (黄色虚线标注为层状菱铁矿); (d) 在安崖剖面 16.7 m 处见深灰色粉砂质泥岩夹层状菱铁矿, 菱铁矿的新鲜断面为红褐色 (黄色方框处)

Fig.2 Outcrop characteristics of siderites and their surrounding rocks in the Fuxian Formation, Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

显微镜下显示层状菱铁矿样品主要由菱铁矿颗粒 (含量约 70~90%, 大部分样品为 90% 左右)、石英和方解石等组成。菱铁矿颗粒主要呈现粒状和长条状 (图 3a), 部分颗粒聚集形成结核状构造 (图 3b), 还有少量呈花瓣状 (放射状) (图 3c), 且粒径较大 (最大可达 100 μm), 这可能与重结晶作用有关。菱铁矿内部可见黑色暗核存在 (疑似为富有机质的核心) (图 3c), 菱铁矿颗粒周边也可见明显的黑色蚀变边。菱铁矿样品的干涉色大部分与方解石类似, 少部分可见高级白干涉色 (图 3d)。结核状菱铁矿样品中主要以粒状菱铁矿为主 (图 3e, f), 其粒径普遍小于层状菱铁矿, 同时蚀变严重。除未观察到花瓣状菱铁矿外, 其他特征与层状菱铁矿类似。

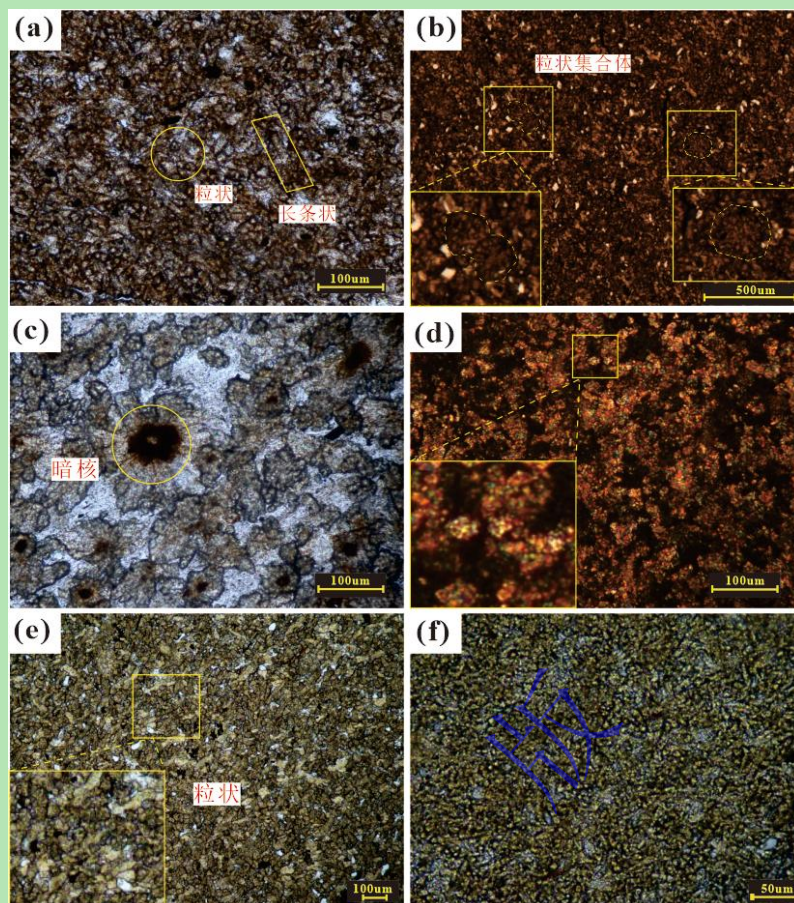


图3 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面富县组菱铁矿镜下特征

(a) 安崖剖面 10.8 m 处层状菱铁矿样品, 可见条状和粒状的菱铁矿颗粒; (b) 安崖剖面 10.8 m 处层状菱铁矿样品, 可见菱铁矿颗粒聚集成集合体; (c) 安崖剖面 25.4 m 处层状菱铁矿的花瓣状菱铁矿, 含有暗色有机质结核; (d) 安崖剖面 8.2 m 处层状菱铁矿干涉色, 与方解石类似, 少量见高级白干涉色; (e) 安崖剖面 10.2 m 处结核状菱铁矿, 可见条状和粒状的菱铁矿颗粒; (f) 安崖剖面 15.2 m 处结核状菱铁矿, 菱铁矿颗粒蚀变严重

Fig.3 Microscopic characteristics of siderites in the Fuxian Formation, Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

扫描电镜 (SEM) 观察和能谱分析 (EDS) 表明, 菱铁矿颗粒通常具有一层生长环边结构 (图 4a~c), 这一特征与显微镜观察结果一致。此外, 大多数菱铁矿颗粒在背散射电子图像中呈较亮的内核, 并被一个较暗且形态不规则的环边所包裹, 环边中 Al、Si 和 Mg 元素的含量相较于内核高 (图 4d~f)。在部分菱铁矿样品中, 还有放射状生长的黄铁矿分布于菱铁矿内部 (图 4g~i), 甚至可观察到草莓状黄铁矿和自形粒状黄铁矿 (图 4j~l)。

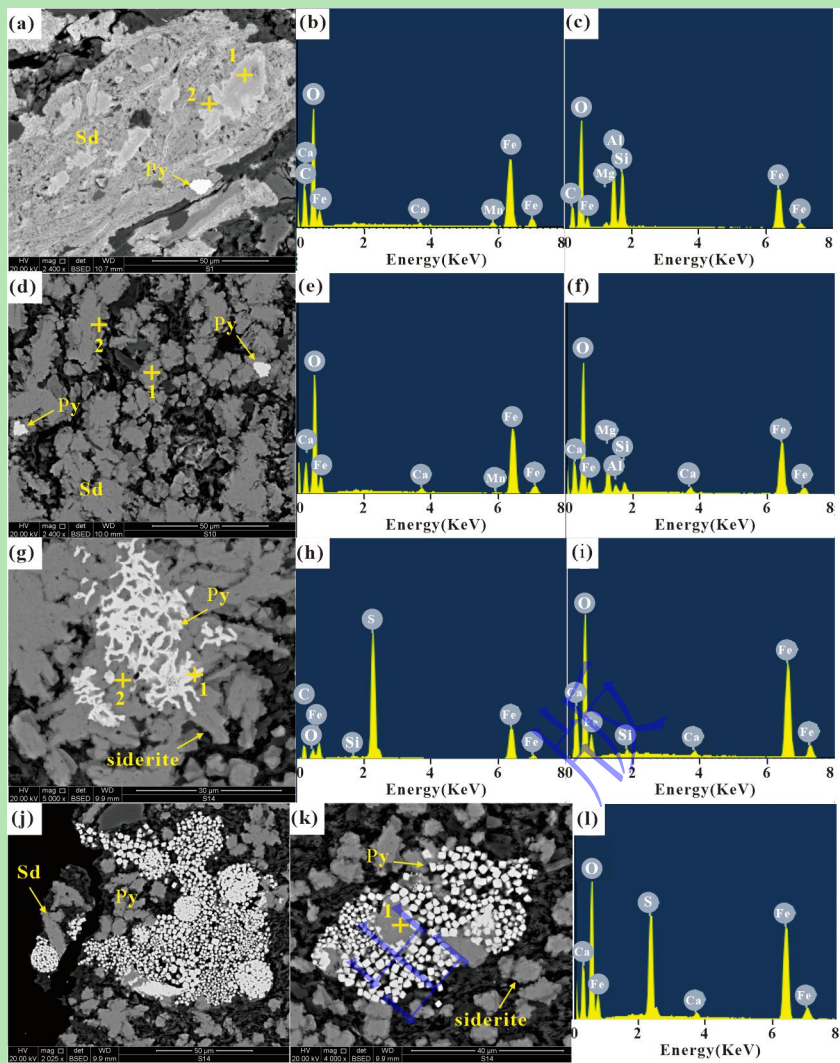


图 4 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面富县组中菱铁矿颗粒的微观形态及其能谱特征

(a) 菱铁矿颗粒中可见生长环边结构，其中 Sd 代表菱铁矿，Py 代表黄铁矿。样品取自安崖剖面 6.4 m 处的结核状菱铁矿样品；(b) 图 (a) 中点 1 的能谱分析结果，显示其主要由 Fe、C、O、Ca 和 Mn 元素组成；(c) 图 (a) 中点 2 的能谱分析结果，表明其主要由 Fe、C、O、Al、Si 和 Mg 元素组成；(d) 菱铁矿颗粒在背散射电子图像中呈现出由较亮的内核 (1) 和较暗的环边 (2) 构成的特征结构。样品取自安崖剖面 11.8 m 处的层状菱铁矿样品；(e) 图 (d) 中点 1 的能谱分析数据；(f) 图 (d) 中点 2 的能谱分析数据，显示环边处元素具有较高含量的 Al、Si 和 Mg 元素；(g) 黄铁矿 (1) 与菱铁矿 (2) 共生现象，亮白色为黄铁矿，其形态不规则，呈放射状。样品取自安崖剖面 13.0 m 处的层状菱铁矿样品；(h) 图 (g) 中点 1 的能谱分析数据，显示出较高含量的 S 和 Fe 元素，证实了该亮白色区域由黄铁矿组成；(i) 图 (g) 中点 2 的能谱分析数据，显示出较高含量的 O 和 Fe 元素，表明为菱铁矿；(j) 菱铁矿颗粒与大量的草莓状菱铁矿集合体共生现象。样品取自安崖剖面 13.0 m 处的层状菱铁矿样品；(k) 菱铁矿颗粒与大量的自形黄铁矿颗粒共生现象。样品取自安崖剖面 13.0 m 处的层状菱铁矿样品；(l) 图 (k) 中点 1 的能谱分析数据，显示 Fe、S、O 元素含量较高，表明菱铁矿与黄铁矿共存

Fig.4 Micromorphological characteristics and energy dispersive spectroscopic (EDS) analysis of siderite grains in the Fuxian Formation, Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

3.2 主、微量元素

安崖剖面中 14 件菱铁矿样品的主量元素和部分微量元素组成见表 1。菱铁矿样品中 TFe_2O_3 含量较高，其变化范围为 15.08~55.90%，（平均值为 38.40%），其次为 SiO_2 ，变化范围为 4.98~38.26%（平均值为 18.41%）， Al_2O_3 含量变化范围为 3.67~24.82%（平均值为

10.93%)，MgO 含量范围为 1.34~5.66% (平均值为 2.83%) 和 CaO 含量为 0.70~3.44% (平均值为 1.80%)，其中 CaO 含量远小于样品中 TFe₂O₃ 含量，其余 Na₂O、K₂O、MnO、TiO₂ 和 P₂O₅ 含量相对较低 (平均值小于 1%)。

表 1 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面菱铁矿主量元素和部分微量元素特征

Table 1 Characteristics of major and trace elements of siderites, Anya section, northeastern Ordos Basin

Sample	SiO ₂ %	K ₂ O%	Na ₂ O%	CaO%	MgO%	Al ₂ O ₃ %	TFe ₂ O ₃ %	MnO%	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	V(μg/g)	Ni(μg/g)
S01	33.806	1.321	0.108	1.07	2.507	13.35	31.69	0.697	0.603	0.161	58.16	24.113
S02	6.304	0.657	0.077	1.614	4.751	9.17	40.32	1.153	0.294	0.134	57.729	20.738
S03	21.994	0.922	0.097	1.893	5.655	11.84	32.35	0.413	0.561	0.048	54.100	17.841
S05	6.765	0.398	0.086	2.498	1.46	4.079	54.22	0.93	0.239	0.426	20.228	11.930
S08	22.976	0.685	0.088	3.44	3.649	11.02	31.15	0.303	0.413	1.424	67.873	11.591
S10	10.407	0.339	0.077	2.104	3.544	5.483	46.67	0.633	0.213	0.348	63.319	13.297
S13	25.482	0.67	0.078	1.18	2.424	18.11	28.84	0.159	0.52	0.189	174.313	9.701
S21	38.262	0.881	0.087	0.698	1.343	24.82	15.08	0.11	0.588	0.167	129.281	12.427
S24	4.979	0.13	0.085	1.934	1.743	3.637	55.9	0.416	0.114	0.606	52.849	5.803
S27	28.42	0.79	0.087	1.271	3.196	16.65	26.72	0.23	0.455	0.197	157.097	23.170
S31	21.244	0.555	0.083	1.702	3.395	12.21	34.69	0.295	0.341	0.249	132.733	8.863
SS01	9.876	0.42	0.087	1.753	2.592	5.205	49.95	0.536	0.19	0.448	43.112	6.403
SS05	11.704	0.402	0.138	3.309	1.736	7.377	46.45	0.355	0.21	1.767	66.872	10.575
SS10	15.507	0.464	0.072	0.796	1.65	10.03	43.5	0.95	0.288	0.268	107.472	27.305

菱铁矿样品中的 V 元素含量变化范围为 20.23~174.31 μg/g (平均值为 84.65 μg/g)，V/Al 比值的变化范围为 8.23~27.45 (平均值为 15.60)。稀土元素结果见表 2。菱铁矿样品中的总稀土元素 (ΣREE) 含量为 58.82~313.41 μg/g，经过球粒陨石标准化后稀土元素配分曲线如图 5。所有菱铁矿样品均表现出轻稀土元素 (LREE) 相对于中稀土元素 (MREE)、重稀土元素 (HREE) 的富集特征，且中稀土元素相对于重稀土元素富集。各比值分别为 ΣLREE/ΣMREE: 2.38~9.74, ΣLREE/ΣHREE: 12.68~25.54, ΣMREE/ΣHREE: 1.82~5.32。测试样品均显示出 Eu 负异常[0.69~0.85, 平均为 0.79, Eu/Eu*=Eu_N/(0.5×Sm_N+0.5×Gd_N)^[48]]

表 2 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面菱铁矿稀土元素特征

Table 2 Rare earth element (REE) content of siderites in the Fuxian Formation, Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La
S01	25.95	47.43	5.61	19.37	3.83	1.01	0.56	3.46	2.92	0.60	1.75	0.27	1.77	0.27	25.96
S02	25.30	46.94	4.78	18.07	3.66	0.82	0.59	3.50	3.47	0.77	2.16	0.35	2.41	0.40	25.30
S03	27.54	48.78	5.84	19.76	3.71	0.97	0.60	3.54	3.62	0.84	2.48	0.41	2.67	0.44	27.55
S05	12.38	23.71	2.64	9.95	1.94	0.56	0.33	2.01	1.80	0.41	1.32	0.21	1.36	0.22	12.38
S08	52.76	117.96	14.24	58.76	11.56	3.25	1.98	12.74	10.84	2.26	5.58	0.74	4.19	0.58	52.76
S10	20.96	40.94	5.11	18.02	3.72	0.96	0.63	3.87	3.57	0.78	2.25	0.36	2.54	0.39	20.97
S13	45.36	79.02	10.08	37.52	6.35	1.54	0.85	5.51	4.64	1.01	2.92	0.46	3.07	0.49	45.36
S21	34.17	59.95	7.25	23.28	4.38	1.05	0.59	3.66	3.11	0.64	1.81	0.27	1.86	0.30	34.17

S24	10.76	22.87	2.67	11.27	2.52	0.70	0.42	2.71	2.54	0.53	1.35	0.21	1.39	0.22	10.76
S27	36.69	71.58	8.25	31.16	5.54	1.37	0.79	4.98	4.13	0.89	2.55	0.42	2.76	0.45	36.69
S31	31.76	68.38	8.82	34.15	5.97	1.44	0.79	5.22	4.06	0.85	2.49	0.39	2.70	0.43	31.76
SS01	22.93	47.13	6.43	26.93	7.48	1.94	1.07	7.41	5.44	0.98	2.27	0.28	1.69	0.25	22.93
SS05	37.80	85.09	13.18	73.07	23.97	7.10	4.41	31.73	20.57	3.52	7.43	0.80	4.20	0.54	37.80
SS10	28.79	61.99	8.66	35.47	6.76	1.62	0.88	5.88	4.63	0.97	2.71	0.45	3.38	0.54	28.79

注：所有微量元素单位均为 $\mu\text{g/g}$ 。

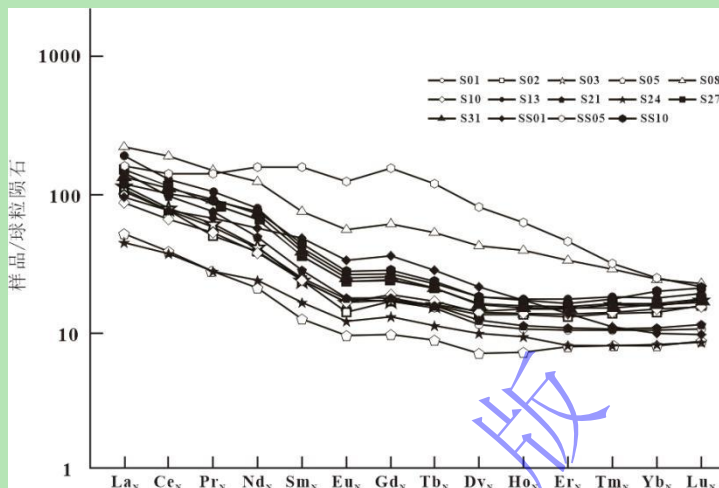


图 5 菱铁矿样品中稀土元素分配模式图（球粒陨石标准化）

Fig.5 Chondrite-normalized REE diagram for siderites

3.3 无机碳、氧同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$)

本次共测定了 20 件菱铁矿样品的无机碳、氧同位素，结果见表 3。菱铁矿样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的值介于 -11.25 至 16.32‰ 之间，平均值为 -0.31‰ 。在剖面 $10.2\sim 16.0\text{m}$ 区间（图 6 灰色区域）， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 以接近 0 值和正值为主，最大值达 16.32‰ ，而该区间外的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 则以负值为主。菱铁矿样品 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 的值介于 $-9.4\text{‰}\sim -1.8\text{‰}$ ，平均值为 -7.45‰ 。

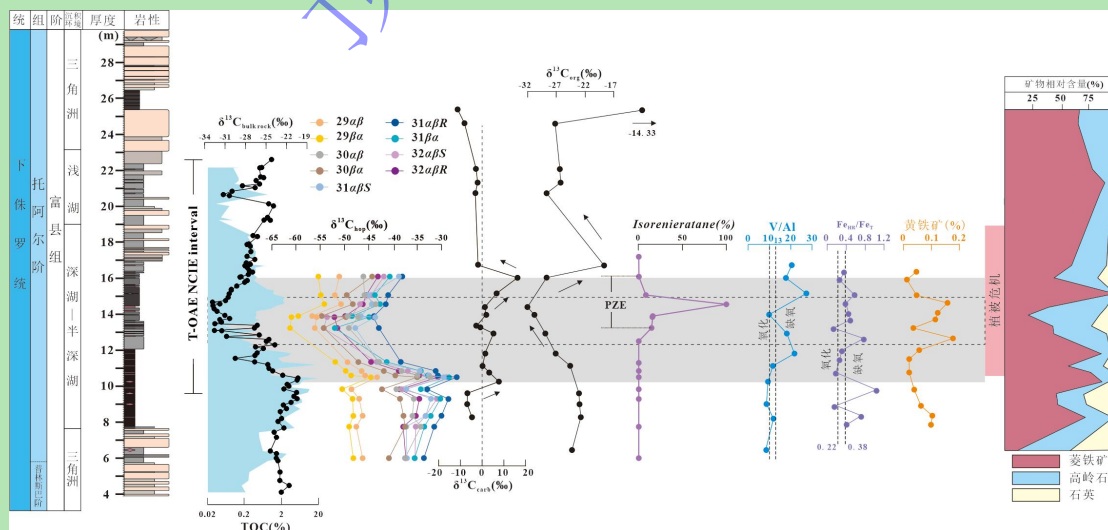


图 6 鄂尔多斯盆地安崖剖面 T-OAE 时期菱铁矿和全岩的地球化学数据以及古环境替代指标变化
全岩有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk rock}}$)、藿烷有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{hop}}$)、菱铁矿样品的无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) 和有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)

及其矿物组分、黄铁矿含量、芳基异戊二烯类化合物含量 (Isorenieratane)、透光带 (PZE) 及古环境指标的变化趋势 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk rock}}$, TOC 数据来自文献[24-25]; $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 数据来自文献[26]; 植被危机区间数据来自文献[25,34-35]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{hop}}$ 、Isorenieratane 数据来自文献[37]; 黄铁矿数据来自文献[38]; 岩性柱引自文献[25,39])

Fig.6 Geochemical data and paleoenvironmental proxy variations of siderites and bulk rocks during the T-OAE in the Anya section, Ordos Basin

表 3 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖剖面菱铁矿无机碳、氧同位素和有机碳同位素特征
Table 3 Values of inorganic C-O and organic carbon isotopes of siderites in the Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

Sample	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (‰)	Sample	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)
S2	-4.69	-7.40	S1	-24.32
S3	-6.84	-6.85	S2	-22.75
S4	-6.71	-7.47	S3	-23.00
S5	7.76	-9.17	S4	-23.09
S7	3.28	-7.67	S5	—
S8	0.38	-8.52	S7	—
S10	1.36	-6.90	S8	-24.59
S13	5.27	-7.04	S10	-27.10
S16	-0.84	-7.38	S13	-28.99
S17	-2.37	—	S17	—
S21	1.81	-1.80	S21	-30.83
S23	1.31	-5.37	S23	-32.03
S24	6.71	-8.63	S24	—
S27	16.32	—	S27	-28.69
S31	-1.83	-7.63	S31	-18.75
SS01	-3.07	-9.07	SS01	-28.69
SS03	-2.00	-9.40	SS03	-26.31
SS05	-2.69	-8.62	SS05	-26.43
SS06	-8.05	-7.28	SS06	-27.21
SS10	-11.25	-8.04	SS10	-14.33

注：—表示未达到仪器检测出限。

3.4 有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)

剖面中 20 件菱铁矿样品有机碳同位素数据见表 3。菱铁矿样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 变化范围为 -32.03‰至-14.33‰。在剖面 10.2~14.2 m 层段, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 出现幅度约-7.44‰负偏, 其变化趋势与 Jin *et al.*[24]研究结果相似, 对应于 T-OAE 的 N-CIE 的最大负偏移阶段。随后, 该负偏被碳同位素正偏 (14.2~16.7 m) 取代, 但在 16.7 m 之后再次出现明显的负偏移 (图 6)。

3.5 X 射线衍射

剖面中 20 件菱铁矿样品的 XRD 分析结果如图 6 所示。菱铁矿全岩样品的主要矿物为菱铁矿、石英和高岭石, 部分样品中还检测到极少量的白云母和钾长石。

4 讨论

4.1 后期地质作用的影响评估

碳酸盐岩在埋藏与出露过程中,受大气降水和河流输入以及埋藏过程中流体的影响,可能会遭受溶解、压实、重结晶、胶结等成岩作用^[49]。其 C-O 同位素容易受到后期成岩作用的影响,因此一般采用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 的值及其与其他指标的相关性来评估 C-O 同位素受成岩作用影响程度^[50]。一般认为,碳酸盐岩样品中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 的值小于 -10‰ 表示受到严重成岩作用的影响^[51-55]。同时,一些研究基于碳酸盐岩中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{87}\text{Sr}$ 的关系,认为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 低于 -11‰ 至 -12‰ 的样品才显示出显著的后期改造作用^[56-58]。此外,当水/岩比值较高时,碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 会随着流体的作用变化。通常认为,碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 呈正相关关系,表明改造过程中水/岩比较高^[59];而两者之间无显著相关性,则表明 C-O 同位素值受后期成岩作用的影响较弱或几乎未受影响^[60]。安崖剖面所有菱铁矿样品中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值大于 -10‰ ,且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 之间无显著相关性(图 7a, $n=14$, $r=0.23$),这表明剖面中菱铁矿样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值未受到成岩后期作用的显著影响。

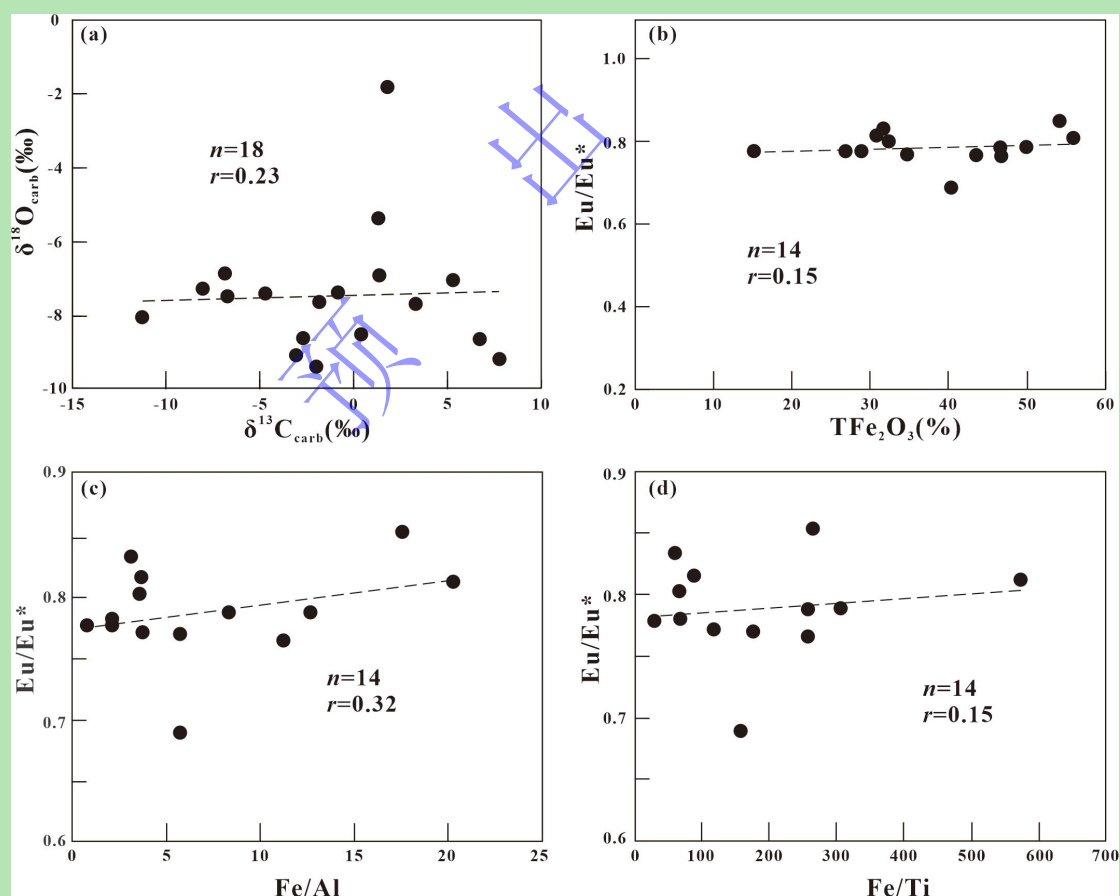


图 7 安崖菱铁矿样品中的各地球化学数据相关性图

(a) $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$; (b) Eu/Eu^* 与 TFe_2O_3 ; (c) Eu/Eu^* 与 Fe/Al 比值; (d) Eu/Eu^* 与 Fe/Ti 比值

Fig.7 Cross-plots of geochemical proxies for siderites from the Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

4.2 菱铁矿碳源

碳同位素是研究沉积物中流体碳源的有效工具^[61-62]。碳酸盐矿物中的碳同位素组成有多种来源,包括水体中溶解的无机碳、有机质降解产生的无机碳、甲烷氧化产生的无机碳,以及古菌产甲烷过程中产生的碳。海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值通常稳定在0‰左右,而有机质降解产生的碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-25‰^[61,63-64]。古菌产甲烷可同时生成较低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CH_4 及高 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO_2 ,后者最高可达+20‰,而甲烷氧化利用低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CH_4 进一步生成低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳,其范围较广,介于-30‰至-100‰之间^[61,65-67]。

研究区菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值变化广泛,从-11.25‰到+16.32‰,平均值为-0.30‰。根据这一特性,将研究区菱铁矿样品分为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正值和负值两类。11件菱铁矿样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为正值(范围介于0.38~16.32‰,平均值为3.72‰,图6中灰色区域),其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值接近古菌产甲烷作用生成的C的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围(最高达+20‰)。这表明,该部分菱铁矿的碳源可能与产甲烷作用相关。在沉积物有氧—缺氧界面之下,古菌分解有机物,产生偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 HCO_3^- 和偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CH_4 。前者可参与菱铁矿的沉积,导致该剖面菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值较N-CIE前段更为正偏;后者如未完全被古菌甲烷氧化作用消耗,则可向上逸散至水体中,与Huang *et al.*^[37]报道的具有低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的藿烷相吻合,表明在该菱铁矿富集层段中,湖泊环境内的 CH_4 含量显著升高,同时细菌甲烷有氧氧化作用明显增强(图6中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{hop}}$)。在8.3~9.6 m区间,菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的平均值为-6.07‰,可视为背景值,该阶段水体化学环境相对稳定,未出现显著波动。随后,在10.2~14.4 m区间(对应于N-CIE最大负偏阶段),甲烷氧化作用与产甲烷作用强烈^[37]。甲烷氧化过程中生成的低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳一方面被生物代谢消耗(如嗜甲烷菌, $\delta^{13}\text{C}_{\text{hop}}$),致使湖盆中剩余碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值趋向于正值;另一方面,产甲烷过程中生成的偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO_2 进一步推动 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的正偏(相对于背景值)。这一过程可能解释了该区间内菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 接近于0或正值的现象(图6)。在14.4~16.0 m段,随着甲烷有氧氧化作用减弱,古菌产生的 CH_4 逐渐从水体中逸散,偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳无法被转化为活跃离子,因而未能参与菱铁矿的沉积。相反,古菌产甲烷作用产生的偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 HCO_3^- 则成为菱铁矿的主要碳源,使得其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 向正值偏移(图6)。在剖面16.0 m以后的层段,水体环境再次趋于稳定,菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值逐渐回归至背景值附近(图6)。在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 负值的菱铁矿样品中(主要分布于N-CIE最大负偏移阶段前后的地层中),其值范围为-11.25‰至-0.84‰,平均值为-5.23‰。这些菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值与有机质降解产生的碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近(最高达-25‰),表明这些菱铁矿样品的碳源可能来源于正常水体环境下次氧化带中有机质分解产生的无机碳。

在 T-OAE 的 N-CIE 段最大负偏移阶段(10.2~14.4 m), 菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值出现了约-7.44% 的负偏移, 随后该负偏移被正偏移所取代, 其与安崖剖面中泥岩总有机碳^[24]、长链正构烷烃^[24]、姥鲛烷^[37]、植烷^[37]以及 C_{29-32} 藿烷^[37]的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现较好的相关性, 并且菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值与有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk rock}}$ 值在范围及负偏幅度均相似^[24,37]。这表明, 菱铁矿样品中的有机碳源自菱铁矿形成时所吸附的水体中的有机物质。值得注意的是, 在剖面 T-OAE 碳同位素最大负偏移阶段之后(约 17~25 m 区间), 菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值再次出现负偏移(图 6)。然而, 该阶段缺乏生物标志化合物的数据, 因此这一时期菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的碳源尚不明确。

4.3 菱铁矿的铁源

湖泊中菱铁矿形成所需要的铁主要源自两种途径: 一是源自湖泊深部渗透出的富含铁质的热液流体, 二是经由大陆含铁物质风化后再输入至湖泊中^[9,68-69]。基于 Al^{3+} 与 Ti^{4+} 在水体中溶解度较低且在热液交代过程中较稳定, 因此其可以用来判断热液流体的输入^[70]。研究区菱铁矿稀土元素 Eu 的分析显示, 菱铁矿样品的 Eu 异常值均表现为负异常, 且 Eu/Eu^* 与 TFe_2O_3 (图 7b, $n=14$, $r=0.15$)、 Fe/Al (图 7c, $n=14$, $r=0.32$)、 Fe/Ti (图 7d, $n=14$, $r=0.15$) 三者没有相关性。此外, 镜下观察也未发现热液输入的直接证据, 这些证据排除了热液流体作为菱铁矿的铁源。

陆源铁离子主要源自酸性火成岩和变质火成岩基底风化后的产物, 并被搬运至湖泊中。研究表明, 安崖剖面富县组物源归属于同一体系, 即阴山造山带富含铁的中酸性岩浆岩和变质岩^[39,71]。在安崖剖面的 T-OAE 期间, 水文循环增强, 伴随着强烈的化学风化作用, 同时发生野火事件和植被更替, 导致了植被危机和去森林化现象(图 6)^[25,35-36]。叠加上活跃的水文循环, 加剧了地表土壤系统的快速崩溃, 增加了陆源物质的输入。这一过程促使大量富含铁的中酸性岩浆岩和变质岩的风化产物进入鄂尔多斯古湖盆。

4.4 成矿流体的性质

含 Fe 碳酸盐岩的稀土元素配分模式图可作为重建流体组成和矿化过程中物理化学条件变化的地球化学证据^[72]。研究区内 REE 配分模式整体呈现出“缓右倾斜”的配分模式(图 5), 指示菱铁矿形成流体为弱-中碱性, 符合菱铁矿易在弱-中碱性流体中沉积一特性^[73]。前人对这种稀土元素配分模式的解释主要有三种: 一是由于轻稀土元素相对于重稀土元素质量较小, 受吸附分异作用的影响较强, 因此轻稀土元素更容易被吸附并聚集; 二是在湖泊环境中, 岩石风化和溶解释放出较多轻稀土元素, 使得流体呈现出轻稀土相对富集、重稀土相对亏损的特征; 三是由于湖泊中大量的 Fe 氢氧化物会优先吸附重稀土元素^[74], 在 Fe 氢氧化物分解时则会优先释放中稀土元素^[75], 这一过程也符合样品中稀土相对于重稀土元素富

集的现象。这些稀土元素的特征进一步表示菱铁矿的形成流体来源于湖水本身。

根据底层水中氧气含量的不同,氧化还原程度可划分为氧化、次氧化、缺氧、硫化四种类型^[76]。由于某些元素的溶解度会受到氧化还原条件控制,如 Mo、U、V、Cr 元素易在氧化条件下被氧化为高价态离子溶解在水体中,而在缺氧条件下被还原为低价态离子在沉积物中富集^[77-78]。因此这些元素常被用作研究沉积环境的氧化还原条件的重要指标。其中, V/Al 值能够提供关于沉积环境氧化还原状态的重要信息,通常较高的 V/Al 值指示出缺氧的环境^[79]。研究区菱铁矿样品中 V/Al 值范围介于 8.23~27.45 $\mu\text{g/g/wt}\%$,平均值为 15.60 $\mu\text{g/g/wt}\%$,这一平均值高于大陆上地壳(UCC)(约 13 $\mu\text{g/g/wt}\%$ ^[80])和澳大利亚后太古宙页岩(PAAS)(约 14 $\mu\text{g/g/wt}\%$ ^[81])的平均值。然而,有部分样品 V/Al 值偏低(小于 13 $\mu\text{g/g/wt}\%$),这可能指示少部分样品形成于氧化还原界面附近,其流体为次氧化的环境,而大部分样品则形成于明显的缺氧环境。这一结果与前人通过 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 比值所界定的安崖剖面(图 6 灰色区域)古湖泊氧化还原条件为次氧化—缺氧环境的结论总体一致^[26](图 6)。

4.5 菱铁矿形成模式

前人研究发现,菱铁矿主要有三种成因:(1)当水体中 Fe^{2+} 以及 HCO_3^- 极高时,从水体中直接沉淀,这种情况一般出现在海相中^[1,82];(2)通过异化铁还原或者甲烷生成促进沉积物中孔隙水的自生沉淀物或早期成岩矿物^[19,83];(3)通过有机质热脱羧过程,在高温高压的埋藏环境下(例如 $\geq 170\text{ }^\circ\text{C}$, $\geq 1.2\text{ Kbar}$),铁氧化物或铁氢氧化物还原与有机碳热分解产生的晚期成岩产物^[8]。

4.5.1 层状菱铁矿形成机制

菱铁矿的形成条件通常需要低氧、低硫酸盐浓度、富碳酸氢根离子以及富含还原铁的环境。在部分菱铁矿样品中,通过扫描电镜观察到草莓状黄铁矿和自形黄铁矿颗粒存在(图 4)。其中草莓状黄铁矿通常形成于同生阶段或者成岩早期阶段^[84]。在湖泊环境中,硫酸盐浓度极低。随着沉积物的堆积,硫酸盐在水—沉积物界面被消耗,生成 HS^- (或通过硫酸盐还原反应在硫酸盐还原带形成 HS^-),随后 HS^- 向下扩散(或向上渗透)至次氧化带,并与 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿。当水体中硫酸盐不足以支持黄铁矿生成,并且次氧化带的铁还原速率超过黄铁矿生成速率时,菱铁矿开始形成(图 8、图 9a)。因此,研究区菱铁矿与黄铁矿共生关系表明菱铁矿同样形成于同生阶段或早期成岩阶段。随后,源自陆源输入的铁氧化物或铁氢氧化物进入湖泊的铁还原带,经过异化铁还原作用转化为可溶性的 Fe^{2+} 。在铁还原带中,这些 Fe^{2+} 会与有机质氧化分解产生的偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳结合形成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为负值的菱铁矿。另一方面,在产甲烷带内, Fe^{2+} 则可能与细菌产甲烷作用生成的偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳结合,形成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$

为正值菱铁矿（图 9a）。值得注意的是，该形成模式里菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值接近 0 时，菱铁矿碳源中产甲烷和甲烷氧化作用贡献的组分达到相对平衡。

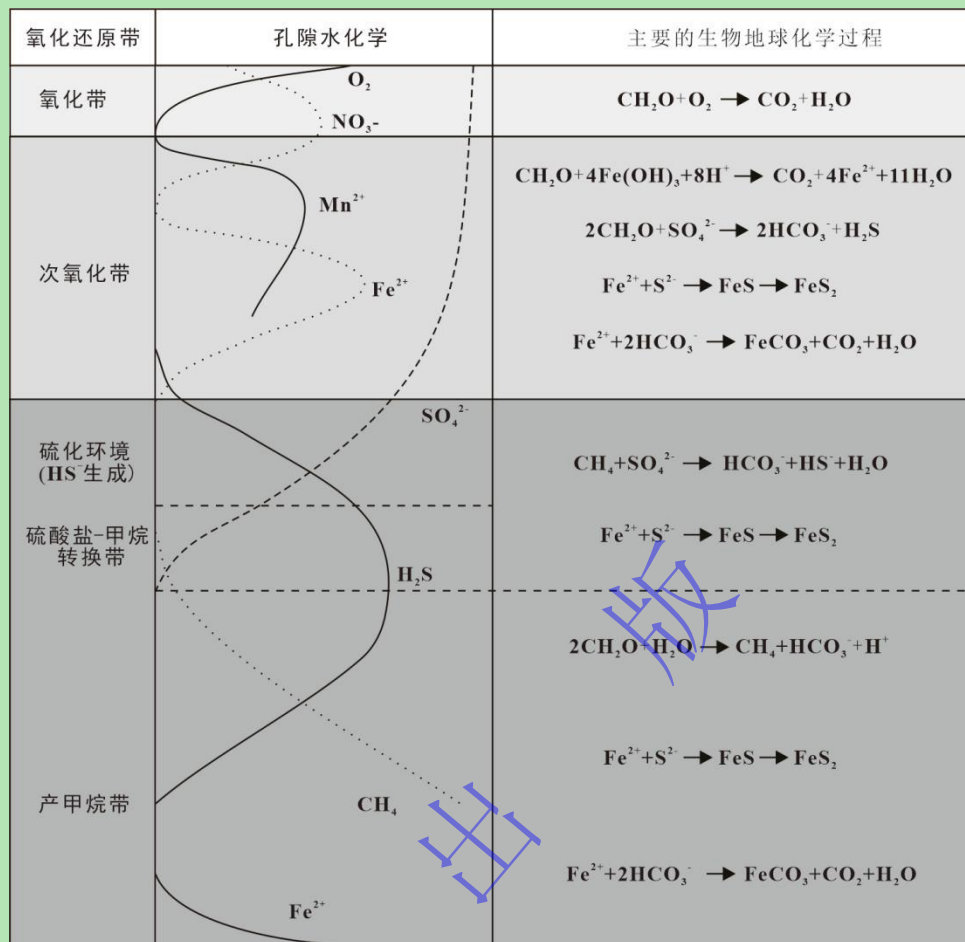


图 8 成岩作用早期沉积物孔隙水中氧化还原分带（据文献[85]修改）

Fig.8 Redox zoning in sediment pore water during early diagenesis (modified from reference [85])

4.5.2 结核状菱铁矿形成机制

碳酸盐结核是碎屑沉积物和沉积岩中的成岩特征之一，一般认为是早期成岩过程中一系列独特的物理化学和生物过程导致，它记录了沉积物中成岩流体的演化以及孔隙水中的地球化学特征^[86]。菱铁矿结核的形成需要过量的还原铁，一般发生在河流输入相关的区域^[87-88]。研究区菱铁矿结核被黑色页岩包裹，并未穿插页岩层理，呈现出页岩环绕结核生长的形态，且结核周围的层理出现偏转现象（图 3），表明结核中心的组分胶结早于外部^[89]。根据结核和围岩的共存关系表明，结核形成于同生时期或者成岩早期。

碳酸盐结核的生长模式有置换生长和位移生长两种^[90]。置换生长为先形成结核的框架，形成后结核的尺寸不再改变，宿主沉积物通过孔隙之间的胶结作用逐渐进入结核内部。而位移生长则不同，首先形成结核核心，随着结核的生长，碳酸盐物质逐渐添加到结核的外部，从而使结核逐渐增大。研究区菱铁矿样品观察到结核周围层理有偏转现象，明显符合位移生

长，这种结核通常形成于成岩作用早期阶段^[90]。在这个过程中，异化铁还原反应生成 Fe^{2+} 释放于孔隙水中，随后在次氧化带与有机质氧化分解产生的偏负 $\delta^{13}C$ 值的碳或在甲烷带与产甲烷作用生产的偏正 $\delta^{13}C$ 值的碳结合，形成具有不同 $\delta^{13}C$ 值的 $FeCO_3$ （图 9a）。随着 $FeCO_3$ 的不断积累，逐渐形成结核核心，随后碳酸盐物质逐渐增多，结核持续变大（图 9b）。菱铁矿颗粒形成后，随着流体化学条件的变化，颗粒表面可能会发生溶解—再沉淀作用，从而形成不规则的环边。如果流体中富含 Si、Al、Mg 等离子（可能来源于周围的黏土矿物），则这些元素会在环边中富集（图 4b、e）。

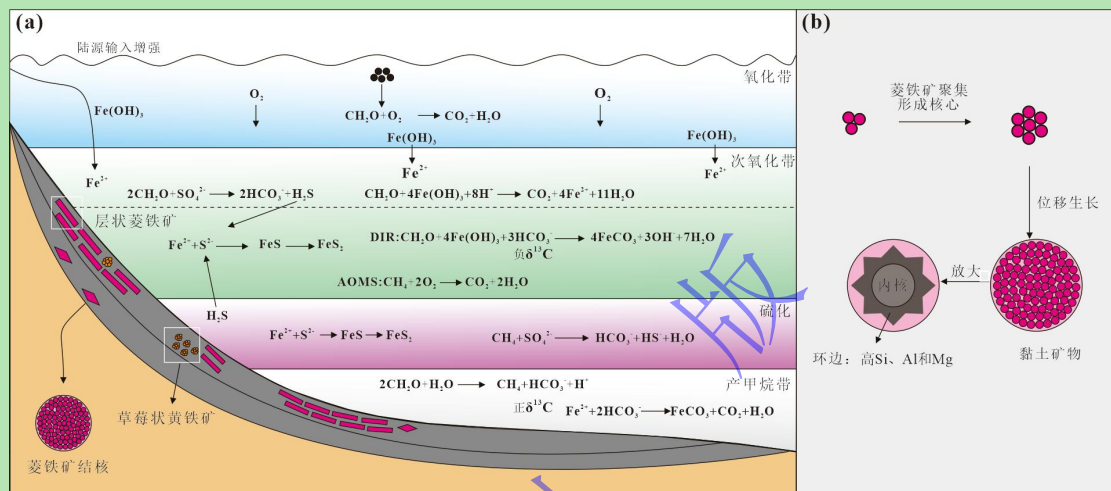


图 9 鄂尔多斯盆地东北部榆林安崖富县组层状和结核状菱铁矿形成机制

(a) 菱铁矿产出位置及形成过程; (b) 菱铁矿结核形成模式图

Fig.9 Formation model of layered and nodular siderites in the Fuxian Formation in the Anya section, Yulin, northeastern Ordos Basin

4.6 菱铁矿与 T-OAE 的联系

鄂尔多斯盆地 T-OAE 时期菱铁矿样品的 $\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{13}C_{carb}$ 值的变化规律与该时期湖泊水体化学和全球碳库系统变化密切相关，表明研究剖面菱铁矿的形成与 T-OAE 存在一定联系（详见上文论述）。

在安崖剖面 T-OAE 时期，大陆风化作用加强，气候变化明显，地表径流输入增多等^[24,35-36]，向湖泊输入了丰富的陆源铁，为菱铁矿形成提供了充足的 Fe 来源。同时，该时期广泛的缺氧条件、充足的有机质含量以及湖泊自身较低的硫酸盐浓度为菱铁矿铁提供了适宜的形成条件^[24-26]。然而，在 $\delta^{13}C_{org}$ 负偏最显著的样品中，菱铁矿相对含量呈现下降趋势（图 6 虚线方框）。这一现象可能与湖泊硫酸盐浓度上升有关，导致硫酸盐还原作用增强，生成大量黄铁矿，并表现为黄铁矿含量的增加（图 6 虚线方框）。尽管在 $\delta^{13}C_{org}$ 负偏最显著阶段不利于菱铁矿形成，但整体上菱铁矿在 T-OAE 时期依然大量发育。Xu *et al.*^[28]报道了英国卡迪根湾盆地 T-OAE 期间菱铁矿的广泛发育，并将其作为低硫酸盐海洋的证据。此外，Meng *et al.*^[34]

在藏南早白垩世 Aptian 早期 (OAE 1a) 也发现了菱铁矿的存在。然而, 针对其他中生代缺氧事件及其他地质时期缺氧事件中菱铁矿的研究相对较少。因此, 缺氧事件是否促进菱铁矿形成是局部现象还是具有全球性特征, 以及其与缺氧事件的具体联系, 尚需进一步深入探讨。

5 结论

(1) 菱铁矿样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 指示出有两种碳源, 一为次氧化带中有机质分解和甲烷氧化产生的偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳, 二为产甲烷带产甲烷作用生成的偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 的 CO_2 。同时, 菱铁矿样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 指示其有机碳成分主要来源于菱铁矿形成时吸附于水体中的浮游植物所产生的有机物质。此外, 菱铁矿样品形成所需的铁来源于陆源输入。

(2) 菱铁矿样品形成于次氧化带和产甲烷带, 形成时流体环境为次氧化—缺氧环境。菱铁矿通过异化铁还原过程形成, 且菱铁矿与黄铁矿的共生现象以及结核状菱铁矿的生长方式均证明了菱铁矿形成于成岩作用早期阶段。

(3) 安崖剖面菱铁矿的形成与 T-OAE 联系紧密。T-OAE 时期大陆风化加强, 地表径流输入增多等现象为湖泊输入了丰富的铁源, 同时缺氧条件的存在也为 Fe 的富集创造了适宜环境, 促使菱铁矿大量发育。

致 谢 感谢三位评审专家提出的宝贵意见以及编辑老师认真负责地编校, 使文章质量得到显著提升。

参考文献 (References)

- [1]. Ohmoto H, Watanabe Y, Kumazawa K. Evidence from massive siderite beds for a CO_2 -rich atmosphere before ~1.8 billion years ago[J]. *Nature*, 2004, 429(6990): 395-399. doi: 10.1038/nature02573.
- [2]. Tice M M, Lowe D R. Photosynthetic microbial mats in the 3,416-Myr-old ocean[J]. *Nature*, 2004, 431(7008): 549-552.
- [3]. Beukes N J, Gutzmer J. Origin and paleoenvironmental significance of major iron formations at the Archean-Paleoproterozoic boundary[J]. *Reviews in Economic Geology*, 2008. doi:10.5382/Rev.15.01.
- [4]. Bekker A, Slack J F, Planavsky N, et al. Iron Formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(3): 467-508.
- [5]. Heimann A, Johnson C M, Beard B L, et al. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron Formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5Ga marine environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 294(1/2): 8-18, doi: 10.1016/j.epsl.2010.02.015.
- [6]. Posth N R, Konhauser K O, Kappler A. Microbiological processes in banded iron Formation deposition[J]. *Sedimentology*, 2013, 60(7): 1733-1754.
- [7]. Rasmussen B, Meier D B, Krapež B, et al. Iron silicate microgranules as precursor sediments to 2.5-billion-year-old banded iron Formations[J]. *Geology*, 2013, 41(4): 435-438.
- [8]. Halama M, Swanner E D, Konhauser K O, et al. Evaluation of siderite and magnetite Formation in BIFs by pressure-temperature experiments of Fe(III) minerals and microbial biomass[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 450: 243-253, doi: 10.1016/j.epsl.2016.06.032.
- [9]. James H L. Sedimentary facies of Iron-Formation[J]. *Economic Geology*, 1954, 49(3): 235-293, doi: 10.2113/gsecongeo.49.3.235.

- [10]. Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1981, 51(2): 359-365.
- [11]. Mozley P S. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite[J]. *Geology*, 1989, 17(8): 704-706.
- [12]. Romanek C S, Jiménez-López C, Navarro A R, et al. Inorganic synthesis of Fe-Ca-Mg carbonates at low temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(18): 5361-5376, doi: 10.1016/j.gca.2009.05.065.
- [13]. 朱祥坤, 张衔, 张飞飞, 等. 蓟县中元古界下马岭组中菱铁矿的发现及其意义[J]. *地质论评*, 2013, 59(5): 816-822, doi: 10.16509/j.georeview.2013.05.010. [Zhu Xiangkun, Zhang Xian, Zhang Feifei, et al. Discovery of siderite concretions in Mesoproterozoic Xiamaling Formation, Jixian Section[J]. *Geological Review*, 2013, 59(5): 816-822, doi: 10.16509/j.georeview.2013.05.010.]
- [14]. Mozley P S, Wersin P. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment[J]. *Geology*, 1992, 20(9): 817-820.
- [15]. Konhauser K O, Newman D K, Kappler A. The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron Formations[J]. *Geobiology*, 2005, 3(3): 167-177.
- [16]. Johnson C M, Beard B L, Klein C, et al. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron Formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 151-169.
- [17]. Li W Q, Beard B L, Johnson C M. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(27): 8193-8198.
- [18]. Gäb F, Ballhaus C, Siemens J, et al. Siderite cannot be used as CO₂ sensor for archaic atmospheres[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 214: 209-225.
- [19]. Teixeira N L, Caxito F A, Rosière C A, et al. Trace elements and isotope geochemistry (C, O, Fe, Cr) of the Cauê Iron Formation, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Evidence for widespread microbial dissimilatory iron reduction at the Archean/Paleoproterozoic Transition[J]. *Precambrian Research*, 2017, 298: 39-55, doi: 10.1016/j.precamres.2017.05.009.
- [20]. Jenkyns H C. The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: Comparisons and contrasts[J]. *Geologische Rundschau*, 1985, 74(3): 505-518.
- [21]. Jenkyns H C. The Early Toarcian (Jurassic) anoxic event; stratigraphic, sedimentary and geochemical evidence[J]. *American Journal of Science*, 1988, 288(2): 101-151.
- [22]. Jenkyns H C. Geochemistry of oceanic anoxic events[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(3): 30.
- [23]. Them T R, Gill B C, Caruthers A H, et al. Thallium isotopes reveal protracted anoxia during the Toarcian (Early Jurassic) associated with volcanism, carbon burial, and mass extinction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(26): 6596-6601, doi: 10.1073/pnas.1803478115.
- [24]. Jin X, Shi Z Q, Baranyi V, et al. The Jenkyns event (early Toarcian OAE) in the Ordos Basin, North China[J]. *Global and Planetary Change*, 2020, 193: 103273.
- [25]. Jin X, Zhang F, Baranyi V, et al. Early Jurassic massive release of terrestrial mercury linked to floral crisis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 598: 117842.
- [26]. Li B B, Jin X, Corso J D, et al. Complex pattern of environmental changes and organic matter preservation in the NE Ordos lacustrine depositional system (China) during the T-OAE (Early Jurassic)[J]. *Global and Planetary Change*, 2023, 221: 104045, doi: 10.1016/j.gloplacha.2023.104045.
- [27]. Xu W M, Ruhl M, Jenkyns H C, et al. Carbon sequestration in an expanded lake system during the Toarcian oceanic anoxic event[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(2): 129-134.
- [28]. Xu W M, Ruhl M, Jenkyns H C, et al. Evolution of the Toarcian (Early Jurassic) carbon-cycle and global climatic controls on local sedimentary processes (Cardigan Bay Basin, UK)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 484: 396-411, doi: 10.1016/j.epsl.2017.12.037.
- [29]. Liu M, Sun P, Them II T R, et al. Organic geochemistry of a lacustrine shale across the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early

- Jurassic) from NE China[J]. *Global and Planetary Change*, 2020, 191: 103214.
- [30]. Hu X M, Li J, Han Z, et al. Two types of hyperthermal events in the Mesozoic-Cenozoic: Environmental impacts, biotic effects, and driving mechanisms[J]. *Science China Earth Sciences*, 2020, 63(8): 1041-1058.
- [31]. Pálffy J, Smith P L. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism[J]. *Geology*, 2000, 28(8): 747-750.
- [32]. Pieńkowski G, Hodobod M, Ullmann C V. Fungal decomposition of terrestrial organic matter accelerated Early Jurassic climate warming[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 31930.
- [33]. Hesselbo S P, Gröcke D R, Jenkyns H C, et al. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event[J]. *Nature*, 2000, 406(6794): 392-395.
- [34]. Meng F, Han Z, Hu X M, et al. Siderite from the Tibetan Himalaya: Evidence for a low sulphate ocean during Oceanic Anoxic Event 1a (Early Aptian)[J]. *Sedimentology*, 2024, 71(7): 2358-2377, doi: 10.1111/sed.13218.
- [35]. Baranyi V, Jin X, Dal Corso J, et al. Collapse of terrestrial ecosystems linked to heavy metal poisoning during the Toarcian oceanic anoxic event[J]. *Geology*, 2023, 51(7): 652-656.
- [36]. Baranyi V, Jin X, Corso J D, et al. Vegetation response to climate change during an Early Jurassic Hyperthermal Event (Jenkyns Event) from northern China (Ordos Basin)[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2024, 643: 112180.
- [37]. Huang Y Z, Jin X, Pancost R D, et al. An intensified lacustrine methane cycle during the Toarcian OAE (Jenkyns Event) in the Ordos Basin, northern China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024, 639: 118766, doi: 10.1016/j.epsl.2024.118766.
- [38]. 陈杨, 金鑫, 郎成国, 等. 鄂尔多斯盆地 T-OAE 时期湖泊硫循环及其地质意义[J/OL]. *沉积学报*.
<https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2023.112>. [Chen Yang, Jin Xin, Lang Xianguo, et al. Sulfur cycle change and its geological significance during the Toarcian Oceanic Anoxic Event (T-OAE) in the Ordos Basin[J/OL]. *Acta Sedimentologica Sinica*. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2023.112>.]
- [39]. 张云望, 金鑫, 乔培军, 等. 鄂尔多斯盆地东北部下侏罗统富县组沉积物源分析: 来自榆林安崖剖面砂岩的岩石学及元素地球化学证据[J]. *沉积学报*, 2023, 41(5): 1414-1429, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.154. [Zhang Yunwang, Jin Xin, Qiao Peijun, et al. Petrological and geochemical constraints on sedimentary provenance of the Fuxian Formation (Lower Jurassic) Sandstones in the Northeastern Ordos Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2023, 41(5): 1414-1429, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.154.]
- [40]. 何自新. 鄂尔多斯盆地演化与油气[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 66-83. [He Zixin. *Evolution and hydrocarbon in Ordos Basin*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003: 66-83.]
- [41]. 赵俊兴, 陈洪德, 张锦泉. 鄂尔多斯盆地地下侏罗统富县组沉积体系及古地理[J]. *岩相古地理*, 1999, 19(5): 40-46. [Zhao Junxing, Chen Hongde, Zhang Jinquan. The depositional systems and palaeogeography of the Lower Jurassic Fuxian Formation in the Ordos Basin[J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1999, 19(5): 40-46.]
- [42]. 葛道凯, 杨起, 付泽明, 等. 陕北榆林富县组中的遗迹化石及其环境意义[J]. *煤田地质与勘探*, 1989, 17(6): 1-3. [Ge Daokai, Yang Qi, Fu Zeming, et al. The trace fossils and depositional environments of Fuxian Formation, Yulin county, northern Shaanxi province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1989, 17(6): 1-3.]
- [43]. 时志强, 韩永林, 赵俊兴. 鄂尔多斯盆地早侏罗世富县组冲积扇沉积[J]. *成都理工学院学报*, 2002, 29(4): 390-393. [Shi Z Q, Han Y L, Zhao J X. Fans at the early Jurassic Fuxian stage in Ordos Basin[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2002, 29(4): 390-393.]
- [44]. 冯云鹤. 鄂尔多斯盆地(内蒙古部分)富县组的发现及其意义[J]. *地层学杂志*, 2014, 38(4): 449-453. [Feng Yunhe. The Discovery of the Fuxian Formation in the Ordos Basin (Inner Mongolia part) and its implications[J]. *Journal of Stratigraphy*, 2014, 38(4): 449-453.]
- [45]. 张之辉. 鄂尔多斯盆地东北缘早—中侏罗世延安组煤期古环境与古气候[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020, doi: 10.27493/d.cnki.gzdzy.2020.001943. [Zhang Zhihui. *Paleoenvironment and paleoclimate of Early-Middle Jurassic Yan'an Formation coal-forming Period in the northeast margin Ordos Basin*[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020, doi: 10.27493/d.cnki.gzdzy.2020.001943.]

- [46]. 李宝芳, 李祯, 林畅松, 等. 鄂尔多斯盆地中部下中侏罗统沉积体系和层序地层[M]. 北京: 地质出版社, 1995: 27-83. [Li Baofang, Li Zhen, Lin Changsong, et al. Depositional systems and sequence stratigraphy of the Lower and Middle Jurassic Strata in the Middle part of the Ordos Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1995: 27-83.]
- [47]. 李昌昊, 葛禹, 金鑫, 等. 鄂尔多斯盆地早侏罗世富县期沉积演化: 大洋缺氧事件前后陆地气候变化的响应[J]. 古地理学报, 2022, 24(4): 697-712. [Li Changhao, Ge Yu, Jin Xin, et al. Sedimentological evolution during the Early Jurassic Fuxian Period in Ordos Basin: Palaeoclimatic response to Toarcian Oceanic Anoxic Event[J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2022, 24(4): 697-712.]
- [48]. 赵彦彦, 李三忠, 李达, 等. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 2019, 43(1): 141-167. [Zhao Yanyan, Li Sanzhong, Li Da, et al. Rare earth element geochemistry of carbonate and its paleoenvironmental implications[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2019, 43(1): 141-167.]
- [49]. Flügel E. Microfacies of carbonate rocks: Analysis, interpretation and application[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010: 976.
- [50]. 桑树勋, 郑永飞, 张华, 等. 徐州地区下古生界碳酸盐岩的碳、氧同位素研究[J]. 岩石学报, 2004, 20(3): 707-716. [Sang Shuxun, Zheng Yongfei, Zhang Hua, et al. Researches on carbon and oxygen stable isotopes of Lower Paleozoic carbonates in Xuzhou area[J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20(3): 707-716.]
- [51]. Aharon P. Redox stratification and anoxia of the Early Precambrian Oceans: Implications for carbon isotope Excursions and Oxidation events[J]. Precambrian Research, 2005, 137(3/4): 207-222.
- [52]. 曲长胜, 邱隆伟, 杨勇强, 等. 吉木萨尔凹陷芦草沟组碳酸盐岩碳氧同位素特征及其古湖泊学意义[J]. 地质学报, 2017, 91(3): 605-616. [Qu Changsheng, Qiu Longwei, Yang Yongqiang, et al. Carbon and oxygen isotope compositions of carbonatic rock from Permian Lucaogou Formation in the Jimsar Sag, NW China and their Palaeolimnological significance[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(3): 605-616.]
- [53]. 苏玲, 朱如凯, 崔景伟, 等. 中国湖相碳酸盐岩时空分布与碳氧同位素特征[J]. 古地理学报, 2017, 19(6): 1063-1074, doi: 10.7605/gdtxb.2017.06.082. [Su Ling, Zhu Rukai, Cui Jingwei, et al. Spatial-temporal distribution of lacustrine carbonate rocks in China and their carbon and oxygen isotopic characteristics[J]. Journal of Palaeogeography, 2017, 19(6): 1063-1074, doi: 10.7605/gdtxb.2017.06.082.]
- [54]. Kaufman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications[J]. Precambrian Research, 1995, 73(1/4): 27-49.
- [55]. 周传明, 张俊明, 李国祥, 等. 云南永善肖滩早寒武世早期碳氧同位素记录[J]. 地质科学, 1997, 32(2): 201-211. [Zhou Chuanming, Zhang Junming, Li Guoxiang, et al. Carbon and oxygen isotopic record of the early Cambrian from the Xiaotan section, Yunnan, South China[J]. Scientia Geologica Sinica, 1997, 32(2): 201-211.]
- [56]. Bekker A, Kaufman A J, Karhu J A, et al. Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic Duitschland Formation, South Africa: Implications for coupled climate change and carbon cycling[J]. American Journal of Science, 2001, 301(3): 261-285.
- [57]. Bekker A, Karhu J A, Eriksson K A, et al. Chemostratigraphy of Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: Tectonic forcing of biogeochemical change?[J]. Precambrian Research, 2003, 120(3/4): 279-325.
- [58]. Aharon P, Liew T C. An assessment of the Precambrian/Cambrian transition events on the basis of carbon isotope records[M]//Schidlowski M, Golubic S, Kimberley M M, et al. Early organic evolution: Implications for mineral and energy resources. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992: 212-223.
- [59]. Knauth L P, Kennedy M J. The Late Precambrian greening of the earth[J]. Nature, 2009, 460(7256): 728-732.
- [60]. Wu Q W, Jin X, Karádi V, et al. Norian (Upper Triassic) carbon isotopic perturbations and conodont biostratigraphy from the Simao terrane, eastern Tethys[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2024, 650: 112380.
- [61]. Irwin H, Curtis C, Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments[J]. Nature, 1977, 269(5625): 209-213.
- [62]. Plet C, Grice K, Pagès A, et al. Microbially-mediated fossil-bearing carbonate concretions and their significance for palaeoenvironmental reconstructions: A multi-proxy organic and inorganic geochemical appraisal[J]. Chemical Geology, 2016, 426: 95-108, doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.01.026.

- [63]. Pye K, Dickson J A D, Schiavon N, et al. Formation of siderite-Mg-Calcite-Iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, North Norfolk, England[J]. *Sedimentology*, 1990, 37(2): 325-343, doi: 10.1111/j.1365-3091.1990.tb00962.x.
- [64]. Ábalos B, Elorza J. Structural diagenesis of siderite layers in black shales (Albian Black Flysch, northern Spain)[J]. *The Journal of Geology*, 2012, 120(4): 405-429, doi: 10.1086/665794.
- [65]. Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3/4): 443-467, doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.025.
- [66]. Krylov A, Khlystov O, Zemskaya T, et al. First discovery and Formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in Fresh Water: Lake Baikal, eastern Siberia[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(5): L05405, doi: 10.1029/2007GL032917.
- [67]. Matsumoto R. Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate[J]. *Geology*, 1989, 17(8): 707-710, doi: 10.1130/0091-7613(1989)017<0707:IHOCS>2.3.CO;2.
- [68]. Klein C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the World: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and Origins[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(10): 1473-1499, doi: 10.2138/am.2005.1871.
- [69]. Planavsky N, Bekker A, Rouxel O J, et al. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(22): 6387-6405, doi: 10.1016/j.gca.2010.07.021.
- [70]. Gurvich E G. *Metalliferous sediments of the world ocean: Fundamental theory of deep-Sea hydrothermal sedimentation*[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 416.
- [71]. 张云望. 鄂尔多斯盆地早侏罗世 Toarcian 期陆相红层的成因及其地质意义[D]. 成都: 成都理工大学, 2024. [Zhang Yunwang. Continental red beds in the Ordos Basin: Origins and paleoclimatic implications following the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic)[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2024.]
- [72]. 陈成业. 台湾国姓中新世菱铁矿结核的沉积特征及生长机制[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021, doi: 10.27314/d.cnki.gsscu.2021.000801. [Chen Chengye. Sedimentary characteristics and growth mechanism of Miocene siderite nodules of the Kuohsing, Taiwan[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021, doi: 10.27314/d.cnki.gsscu.2021.000801.]
- [73]. 李金虎, 张智慧, 秦明, 等. 新疆且克其菱铁矿床稀土元素地球化学特征[J]. *矿产与地质*, 2011, 25(1): 69-73. [Li Jinhu, Zhang Zhihui, Qing Ming, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in Qierikeqi siderite deposit of Xinjiang[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2011, 25(1): 69-73.]
- [74]. Surya Prakash L, Ray D, Paropkari A L, et al. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits[J]. *Chemical Geology*, 2012, 312-313: 127-137, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.03.024.
- [75]. Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265-1279, doi: 10.1016/j.gca.2003.09.012.
- [76]. 李超, 程猛, Algeo T J, 等. 早期地球海洋水化学分带的理论预测[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(12): 1829-1838, doi: 10.1360/zd2015-45-12-1829. [Li Chao, Cheng Meng, Algeo T J, et al. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans (>520 Ma)[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58(11): 1901-1909, doi: 10.1007/s11430-015-5190-7.]
- [77]. Morford J L, Russell A D, Emerson S. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC[J]. *Marine Geology*, 2001, 174(1/4): 355-369, doi: 10.1016/S0025-3227(00)00160-2.
- [78]. Lewan M D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(11): 2231-2238, doi: 10.1016/0016-7037(84)90219-9.
- [79]. Zhang S C, Wang X M, Wang H J, et al. Sufficient oxygen for animal respiration 1,400 million years ago[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(7): 1731-1736, doi: 10.1073/pnas.1523449113.
- [80]. Emerson S R, Huested S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 34(3/4): 177-196, doi: 10.1016/0304-4203(91)90002-E.

- [81]. Piper D Z, Calvert S E. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition[J]. *Earth-Science Reviews*, 2009, 95(1/2): 63-96, doi: 10.1016/j.earscirev.2009.03.001.
- [82]. Garcia T I, Gorton M P, Li H, et al. The geochemistry of the 2.75 Ga-old Helen Iron Formation, Wawa, ontario-insights into Iron Formation Deposition from carbon isotopes and Rare earth elements[J]. *Precambrian Research*, 2016, 275: 357-368, doi: 10.1016/j.precamres.2016.01.013.
- [83]. Lovley D R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. *Microbiological reviews*, 1991, 55(2): 259-287, doi: 10.1128/mr.55.2.259-287.1991.
- [84]. Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S H. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide[J]. *American Journal of Science*, 1992, 292(9): 659-683.
- [85]. Liu X T, Fike D, Li A C, et al. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the Late Pleistocene[J]. *Chemical Geology*, 2019, 505: 66-75, doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.12.014.
- [86]. 王志鹏. 中元古代高于庄组三段碳酸盐岩结核的形成环境及其成核机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017. [Wang Zhipeng. The forming environment of the carbonate concretions of Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation III member and its nucleation mechanism[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.]
- [87]. Raiswell R. Non-steady state microbiological diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1987, 36(1): 41-54, doi: 10.1144/GSL.SP.1987.036.01.05.
- [88]. Van Der Weijden C H. Early Diagenesis and marine pore water[J]. *Developments in Sedimentology*, 1992, 47: 13-134, doi: 10.1016/S0070-4571(08)70564-8.
- [89]. Criss R, Cooke G, Day S D. An organic origin for the carbonate concretions of the Ohio Shale[R]. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1988.
- [90]. Gaines R R, Vorhies J S. Growth mechanisms and geochemistry of carbonate concretions from the Cambrian Wheeler Formation (Utah, USA)[J]. *Sedimentology*, 2016, 63(3): 662-698, doi: 10.1111/sed.12234.

Lacustrine Siderite Formation in the Ordos Basin, North China: Insights into the Lower Jurassic Toarcian Oceanic Anoxic Event

CHEN Yang¹, JIN Xin^{1,2}, HUANG YiZhou³, ZHANG YunWang¹, CHEN YuChao¹,
WANG Qin¹, SHI ZhiQiang^{1,2}

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract: [Objective] The widespread siderites in the marine strata of the Toarcian Oceanic Anoxic Event (T-OAE) are believed to have resulted from a low sulfate concentration and increased terrestrial iron supply. Similar large amounts of siderite have also been reported in paleolakes in the same period. However, the mechanism of lacustrine siderite development and its connection with the T-OAE remain unexplored, but is crucial to a better comprehension of lacustrine biogeochemical cycling in the early Toarcian. [Methods] Mineralogical and carbon isotope geochemical analyses were performed on siderite samples from the lacustrine Anya section of

the Ordos paleolake. The sources of iron and carbon, as well as the sedimentary environment, were investigated by integrating major and trace element data, which allowed exploration of the formation mechanism of siderites during the T-OAE period of climatic change. **[Results]** The coexistence of pyrites and siderites was observed by scanning electron microscopy. The value of inorganic carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) varies from -11.25 to $+16.32\%$, and the organic carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) value ranges between -32.03 and $+14.33\%$. Light rare earth elements (REEs) are enriched and heavy REEs are depleted, with Eu anomalies ranging from 0.69 to 0.85. **[Conclusions]** The iron in the Anya siderites is derived from terrestrial inputs; the carbon included HCO_3^- produced by methanogenesis, as well as carbon released by organic matter decomposition and aerobic methane oxidation, either bacterially in the suboxic zone or archaeally below the oxic-anoxic interface immediately after methane production. The pore fluids during siderite formation were a suboxic to anoxic environment. During the T-OAE, intensified continental weathering and increased surface runoff transported abundant Fe^{2+} ions into basin lakes whose widespread anoxia, abundant organic matter and low sulfate concentrations created favorable conditions for extensive siderite deposition.

Keywords: Ordos Basin; siderite; formation mechanism; Lower Jurassic; anoxic event

