

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.143>



寒武纪早期海洋阶段性氧化驱动 早期后生动物多样化进程

赵相宽¹, 史晓颖^{1,2*}, 王新强^{1,2}, 汤冬杰^{2,3}

1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083

3. 中国地质大学科学研究院, 北京 100083

摘要: 伊迪卡拉—寒武纪过渡期是地球历史上海洋环境与生命演化变革的关键时期之一。有研究认为海洋氧化可能是驱动早寒武世动物快速多样化的主要原因, 但有关海洋氧化及硫化水体演变过程和发生时间的认识仍有分歧。运用 ICP-MS、FESEM、EDS 和 XRD 技术对位于古陆架边缘—斜坡背景的湘西四都坪、黔东松江大桥等剖面牛蹄塘组黑色页岩进行氧化还原敏感元素、黄铁矿形态学、总有机碳及 N、P 等营养元素丰度变化进行高分辨研究。结果显示, 研究区牛蹄塘沉积期底层海水条件经历了复杂的发展过程, 表现为 3 个铁化与 3 个硫化时段的动态交互, 在第 3 阶晚期转为亚氧化—氧化条件。不同相区的对比表明, 海水氧化随时间由浅水向深水区扩展; 台地相区发生在第 2 阶晚期, 陆架边缘出现在第 3 阶晚期, 而深水盆地以持续铁化为主, 晚期出现硫化, 表明海洋氧化界面逐步加深下移。沉积物 Mo/TOC、U/TOC 值自下而上持续增加, 与 Cr、Mn、P、N 丰度变化趋势一致, 表明海水氧化程度逐步增强。主要化石类群的时空分布与海水氧化过程对应良好, 表明海洋阶段性氧化与硫化水体消失对后生动物多样化进程有明显的控制作用。

关键词: 草莓状黄铁矿; 氧化还原敏感元素; 海水 Mo-U 通量; 牛蹄塘组; 扬子地台; 生物地层学。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000—2383(2018)11—3873—18

收稿日期: 2018—04—17

Stepwise Oxygenation of Early Cambrian Ocean Drove Early Metazoan Diversification

Zhao Xiangkuan¹, Shi Xiaoying^{1,2*}, Wang Xinqiang^{1,2}, Tang Dongjie^{2,3}

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. School of Scientific Research, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: Ediacaran-Cambrian transition is a critical period in Earth history, during which both marine environment and life have experienced drastic changes. It is arguably suggested that pervasive oxygenation and associated geochemical changes in the ocean have potentially driven the rapid diversification of Early Cambrian metazoans, however, the timing and process of ocean oxygenation have not been well constrained. In this paper, an integrated study was conducted on the Lower Cambrian Niutitang (NTT) Fm. in Siduping area, West Hunan and Songjiang Bridge area, East Guizhou, which were paleogeographically situated at the shelf margin-upper slope setting of the Yangtze block. Using ICP-MS, FESEM, EDS and XRD techniques, the abundances and patterns of RSE (redox sensitive elements), pyrite morphology, TOC (total organic carbon), as well as N, P nutrients were investigated systematically. The results show that during NTT deposition, bottom seawaters in the study area experienced a complicated evolution, with a dynamic alternation of 3 ferruginous and 3 euxinic intervals, and suboxic-oxic conditions.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 41672336)。

作者简介: 赵相宽 (1990—), 男, 博士研究生, 主要从事地层古生物学专业。ORCID: 0000-0003-0220-8270. E-mail: Zhao_Xiangkuan@163.com

*** 通讯作者:** 史晓颖, Email: shixyb@cugb.edu.cn

引用格式: 赵相宽, 史晓颖, 王新强, 等, 2018. 寒武纪早期海洋阶段性氧化驱动早期后生动物多样化进程. 地球科学, 43(11): 3873—3890.

tions occurring only at the latest Cambrian Stage 3. Comparison with relevant data published previously from each facies belts within the Yangtze block shows that the seawater oxygenation was a progressive process expanding from shallow water area to deep-water area in time. Platform facies area oxygenated at the late Stage 2, shelf margin area in the late Stage 3, and the deep-water basin kept ferruginous until the latest Stage 3, when it became euxinic. Sediment Mo/TOC, U/TOC ratios increased from bottom to top consecutively in the section, coupled with elevated Cr, Mn, N and P secular trends, likely indicating an overall enhancement of seawater oxygenation. The spatial-temporal distribution and increased paleoecologic complexity of major fossil groups in the Yangtze block over time show a well coincidence with the seawater oxygenation process, likely implying that increased ocean oxygenation and declined euxinic seawaters have facilitated the rapid diversification of Early Cambrian metazoans.

Key words: framboidal pyrite; redox sensitive element; sea-water Mo-U inventory; Niutitang Formation; Yangtze platform; biostratigraphy.

伊迪卡拉—寒武纪早期(幸运阶—第 3 阶)是地质史上生命和环境演化的重要阶段.最早的后生动物化石见于伊迪卡拉纪,包括早期的陡山沱生物群和晚期的伊迪卡拉生物群(Xiao and Laflamme, 2009).但这个时期后生动物以软躯体、双胚层、辐射对称体制为主导(Erwin, 2011; Smith and Harper, 2013),代表“寒武纪大爆发”的序幕(Shu, 2008; Shu *et al.*, 2014).最重要的后生动物多样化和显著生态分异发生在寒武纪早期(幸运阶—第 3 阶),以具硬壳、两侧对称的三胚层动物为主(Shu, 2008; Shu *et al.*, 2014).特别是在第 3 阶(521~514 Ma),后口动物和 Eubilateria 类的全部 3 个超类群迅速发展,构成了“寒武纪大爆发”过程中最重要的一幕(Shu, 2008; Shu *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014),在华南以著名的澄江生物群为代表(Steiner *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2014).

有关“寒武纪大爆发”的诱发机制一直是早期生命研究所关注的重大问题,但认识上仍有分歧.代表性观点主要包括:(1)生物遗传发育;(2)生态学影响;(3)非生命因素——环境变化(Erwin, 2011; Smith and Harper, 2013; Zhang *et al.*, 2014).许多研究表明在非生命因素中,大气—海洋氧含量上升、海洋化学条件变化及微营养元素浓度增加可能是诱发寒武纪生命大爆发的重要环境因素(Erwin, 2011; Smith and Harper, 2013; Sperling *et al.*, 2013; Mills *et al.*, 2014; Planavsky *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015a; Zhang and Cui, 2016; Reinhard *et al.*, 2017).

华南扬子地台及其周缘寒武纪早期沉积类型多样,浅水台地相沉积中化石丰富,为深刻认识早寒武世海洋环境演变与后生动物爆发的相互关系提供了重要窗口.由于不同生物类群对氧的需求不同(Mills *et al.*, 2014; Zhang and Cui, 2016)以及不同地球

化学和矿物指标对环境条件的敏感性差异,利用不同地球化学方法(如,Mo、S、C、N 同位素及稀土(REE)和氧化还原敏感元素(RSE))取得的结果存在一定分歧,尤其是有关深水环境的氧化状态及显著氧化的发生时间.一些研究表明寒武纪早期(幸运阶—第 2 阶)扬子地台浅水区已经氧化,深水区第 3 阶以缺氧铁化条件为主,无硫化水体发育(Gao *et al.*, 2016; Jin *et al.*, 2016).另一些研究表明在第 3 阶海洋氧化水体虽有扩张,但深水区仍然硫化(Guo *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015a; Cai *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2016; Xiang *et al.*, 2017).而 Mo 同位素研究则表明在第 3 阶深海已完全氧化,海水含氧量接近现代水平(Chen *et al.*, 2015a),这似乎也得到了部分 RSE 和铁组分研究的支持(Wang *et al.*, 2012a).最近有研究提出早寒武世海洋氧化在时空上都呈现波动特征,直到第 4 阶海洋氧化才达到稳定状态(Jin *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

为进一步揭示扬子地台早寒武世海洋化学演变过程,本文选取古地理上位于陆架边缘—上斜坡带的湘西四都坪、黔东南松江大桥和铜仁寨中村剖面,并结合过去已发表的其他相关剖面资料,对牛蹄塘组(NTT)黑色页岩开展高分辨 RSE、总有机碳(TOC)及黄铁矿形态学分析研究.通过对跨越不同相区的多剖面研究对比,进一步限定寒武纪第 2 阶至第 3 阶深水相区海水氧化还原结构与时空演变过程,进而讨论海洋化学条件演变对早期后生动物多样化过程可能的影响.

1 地质背景

扬子地块是在约 830~820 Ma(Zhao *et al.*, 2011)由裂解大陆边缘发展而来的独立块体(Jiang

et al., 2012; *Jin et al.*, 2016; *Li et al.*, 2017). 在伊迪卡拉纪晚期—寒武纪早期,它位于北半球中纬度地区,并被开放海域环绕(*Li et al.*, 2008; *Landing et al.*, 2013; *Jin et al.*, 2016). 据地层发育样式、厚度和火山岩分布特征,推测这个时期扬子地台具有被动大陆边缘沉积背景(*Zhao et al.*, 2011; *Jiang et al.*, 2012). 自北西向南东(图 1a~1b),扬子地台的晚伊迪卡拉—寒武纪早期沉积可区分为:(1)内陆棚浅水台地;(2)外陆棚凹陷;(3)陆棚边缘—上斜坡;(4)深水盆地 4 个相区(*Fu et al.*, 2016; *Zhang et al.*, 2016).

伊迪卡拉纪晚期—寒武纪初期(幸运阶),扬子地块不同地区的沉积特征虽有变化(图 1c,图 2),但总体上浅水台地相区以碳酸盐岩沉积为主(灯影组),向南东至陆棚边缘—上斜坡相区过渡为硅质灰岩—硅质岩(留茶坡组、老堡组),在深水盆地则以层状硅质岩为主(皮园村组). 近年的测年研究表明,深水相区发育的硅质岩(包括留茶坡组、老堡组和皮园村组)均跨伊迪卡拉系/寒武系界线(*Chen et al.*, 2015b; *Lan et al.*, 2017; *Yang et al.*, 2017),并与

上覆地层间存在不同程度的地层缺失(图 2).下寒武统(幸运阶—第 3 阶)在扬子地区沉积类型多样(图 2).与滇东朱家箐组(*Steiner et al.*, 2007)、川东宽川铺组(*Och et al.*, 2013)及三峡严家河组(*Jiang et al.*, 2012)相当的碳酸盐岩地层(幸运阶上部—第 2 阶下部)在陆棚边缘相区可能缺失(图 2).相当于早寒武世第 2 阶上部—第 3 阶的沉积地层在扬子地台分布很广;除滇东近岸地区以灰黄绿色泥质粉砂岩为主外(*Steiner et al.*, 2007; *Zhao et al.*, 2012; *Yang et al.*, 2014),其他地区均以黑色页岩为主(图 2).其中以牛蹄塘组分布最广,其底部大都存在厚度不一的富磷沉积和 Ni-Mo-PGE 多金属层(图 1c; *Jiang et al.*, 2007; *Xu et al.*, 2012; *Zhu et al.*, 2014; *Wang et al.*, 2015b; 徐壮等, 2017).在不同地区黑色页岩向上被灰黄绿色泥质粉砂岩、砂岩或灰岩所覆盖(图 1c,图 2; *Jiang et al.*, 2012; *Xu et al.*, 2012; *Wang et al.*, 2015b; *Jin et al.*, 2016; *Xiang et al.*, 2017).

扬子地区寒武纪早期广泛发育的黑色页岩有较

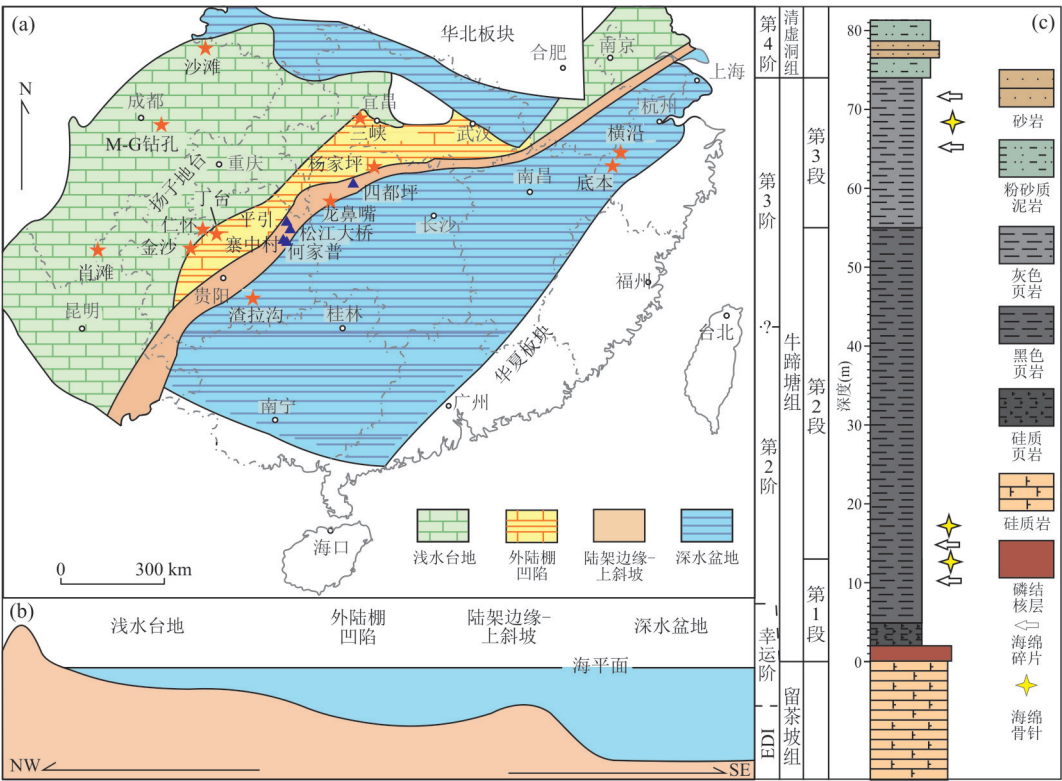


图 1 扬子地区晚伊迪卡拉纪—早寒武世沉积古地理背景及研究区地层序列

Fig.1 Simplified paleogeography of South China during Ediacaran-Cambrian transition and typical stratigraphic succession in the study area

a. 沉积古地理简图,据 Jiang *et al.* (2007)、Steiner *et al.* (2007)、Xu *et al.* (2012)、Och *et al.* (2013)等修改补充;b. NW-SE 向古地势示意图;c. 研究区晚伊迪卡拉—早寒武世地层序列. 图 a 中红色五星表示前人研究的剖面,蓝色三角表示本文研究的剖面

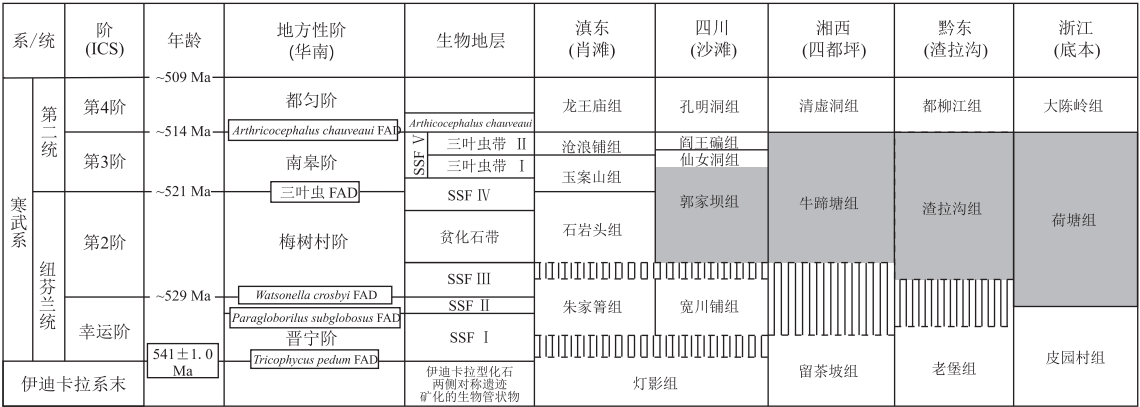


图 2 扬子地台不同相区晚伊迪卡拉纪至寒武纪早期地层划分与对比

Fig.2 Stratigraphic subdivisions and correlation of the Late Ediacaran-Early Cambrian transition on the Yangtze platform
据 Steiner *et al.* (2007)、Zhao *et al.* (2012)、Jin *et al.* (2016) 和 Xiang *et al.* (2017) 等资料综合修改.SSF.小壳类化石组合 (small shelly fossils);
FAD.化石首现点 (first appearance datum); 灰色方块表示黑色页岩为主的地层单位; 竖线条表示地层缺失

好的年龄约束.在黔东黑色页岩之下的留茶坡组上部凝灰岩夹层中取得了 542.6 Ma 和 542.1 Ma 的测年数据(Chen *et al.*, 2015b),在湘西留茶坡组下部取得了 545.76 Ma 的年龄(Yang *et al.*, 2017),证实寒武系底界不是在华南传统采用的牛蹄塘组/留茶坡组(或灯影组)界线上,而是在留茶坡组内部(Wang *et al.*, 2012c).同时,在不同地点牛蹄塘组底部 Ni-Mo-PGE 层分别测得 SIMS U-Pb 锆石年龄 522.3 Ma(Chen *et al.*, 2015b)、532~525 Ma(Lan *et al.*, 2017)、Re-Os 等时年龄 521 Ma(Xu *et al.*, 2011)、525.9 Ma(Fu *et al.*, 2016);多金属矿层之下约 1 m 凝灰层测得锆石 SHRIMP U-Pb 年龄 522.7 Ma(Wang *et al.*, 2012c)、518±5 Ma(Zhou *et al.*, 2013),表明牛蹄塘组底界在不同地区虽略有穿时,但大约在 525 Ma,并与下伏留茶坡组间存在重要的地层缺失(Wang *et al.*, 2012b;Chen *et al.*, 2015b).另在三峡地区水井沱组底部取得526.4 Ma,滇东大海段底部取得 523.9 Ma 的年龄值(Okada *et al.*, 2014),证明牛蹄塘组与水井沱组和大海段及其之上的石岩头组—玉鞍山组时代相当,通常对比为第 2 阶上部至第 3 阶(Steiner *et al.*, 2007;朱茂炎, 2010; Peng *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2014; Okada *et al.*, 2014).

2 研究材料与方法

本文分析的样品主要采自湘西四都坪牛蹄塘组. 采样选择新鲜露头,平均间隔约 0.5 m;所采样品未受明显风化影响.室内切除样品表面后制备探

针薄片 111 个,并选取中部新鲜样品全程无铁磨粉至 300 目.随后对 111 个样品粉末分别测试主量元素、微量元素、TOC 含量及 N、P、S 丰度.利用显微、SEM 及 EDS 和 XRD 技术对薄片和粉末进行了微相和矿物组分分析;对含草莓状黄铁矿的 25 个样品中约 2 600 个黄铁矿毒球进行了形态测量和统计.

主、微量元素分析在中国地质大学(北京)等离子光谱实验室完成.主量元素使用 ICP-AOE/OES-Prodigy 等离子光谱仪测试. 先称取 50 mg 粉末样品用 250 mg 偏硼酸锂高温溶解,随后用去离子水稀释至 100 mL 后上机检测. 微量元素使用 ICP-MS Agilent7500a 等离子质谱仪分析测试.测前称取 35 mg 粉末样品分别加入 0.5 mL 纯化硝酸和 0.5 mL 纯化氢氟酸,加热后再加入硝酸和氢氟酸,密封后再加热,随后再次加入硝酸、加热;最后加入硝酸和去离子水,密封加热后稀释,上机检测.

主量和微量元素测试中使用的检测外部标样为美国标准局 Equipment 实验室制备的标准溶液 Std-1、Std-2 和 Std-4;定值加入的 RH 为检测内部标样,使用美国地质调查局(USGS)标样 AGV2、中国地质测试中心岩石标样 GSR5 和 GSR6 进行分析质量监控;分析数据误差<10 %.

微量元素富集系数(EF)利用公式 $X_{EF} = (X/Al)_{sample} / (X/Al)_{PAAS}$ 计算 (Tribouvillard *et al.*, 2006, 2012);式中 X 指所用元素(如 Mo、U),sample 指该样品的测试值,PAAS 指后太古代澳大利亚页岩的平均值(McLennan, 2001).

TOC、N、P、S 分析使用德国 Elementer Macro Cube 元素分析仪在中国地质大学(北京)生物地质与

环境地质国家重点实验室完成。称取 0.5 g 粉末样用 15% 稀盐酸将样品中的碳酸盐矿物充分溶解,随后加去离子水反复离心冲洗,直至样品 pH 呈中性,然后烘干、碾磨均匀、上机检测;分析数据误差 $<0.5\%$ 。

黄铁矿形态分析与统计在 Zeiss Scope A1 型偏光显微镜和 Zeiss SUPRA 55 型场发射扫描电镜 (FESEM) 下进行;并选取单位面积内 (0.45 mm^2) 草莓状黄铁矿进行了粒径测量和统计。FESEM 在 15 kV 加速电压、15 mm 的工作距离下对探针片进行二次电子形貌和背散射成分表征。本研究对每个含草莓状黄铁矿的样品都进行了统计,多数样品中测量了 >100 个黄铁矿莓球,并进行平均粒径、最大粒径、标准偏差、偏斜等参数的计算。

3 分析结果

3.1 牛蹄塘组地层序列与沉积特征

在四都坪剖面上 ($28^{\circ}55'18''\text{N}$, $110^{\circ}26'39.36''\text{E}$), 牛蹄塘组厚约 74 m, 以富有机质黑色页岩为特征 (图 1c), 与下伏留茶坡组深灰色硅质岩沉积不连续接触, 与上覆清虚洞组灰绿色泥质粉砂岩整合接触 (图 1c)。据岩性组合及地球化学特征, 牛蹄塘组可分为 3 段。第 1 段厚 12 m, 下部含磷较高, 富集 RSE, 含少量黄铁矿; 底部 2 m 覆盖 (相当于含磷结核及 Ni-Mo 多金属层层位), 下部 3 m 发育黑色硅化—硅质页岩, 上部 7 m 以黑色泥页岩为主, 其中见有海绵碎片和骨针化石 (图 1c)。第 2 段厚 40 m, 以黑色页岩为主, 含黄铁矿及较多海绵骨针。第 3 段厚 22 m, 以深灰—灰黑色页岩为主, 夹泥质粉砂岩薄层, 上部偶见黄铁矿。

在松桃松江大桥 ($27^{\circ}49'44.97''\text{N}$, $109^{\circ}2'41.46''\text{E}$)、铜仁寨中村 ($27^{\circ}44'17.26''\text{N}$; $109^{\circ}0'46.00''\text{E}$) 及江口平引村 ($27^{\circ}50'46.44''\text{N}$, $108^{\circ}59'54.36''\text{E}$) 剖面上, 牛蹄塘组上部大多被覆盖, 下部厚 16~30 m 不等, 与下伏留茶坡组层状硅质岩为平行不整合接触 (图 3a)。牛蹄塘组底部见厚 0.3~0.7 m 不等含磷结核或富 Ni-Mo 多金属黑色泥岩 (图 3b), 下部发育 1.5~2.5 m 硅质页岩 (图 3c), 向上以黑色泥页岩为主 (图 3d)。在这几条剖面上, 牛蹄塘组黑色页岩中普遍见较多海绵碎片及其骨针化石, 黄铁矿颗粒较多, 局部呈微条带状 (图 3e)。据野外观察和追溯对比, 这 3 个剖面上所见地层与相距较近的何家普剖面牛蹄塘组下部相当 (Wang *et al.*, 2015b), 仅可与四都坪剖面的牛蹄塘组第 1 段和第 2 段部分对比。在研究的各个剖面上, 牛蹄塘组普遍发育水平纹层, 未见水流冲刷与波浪影响的沉积

构造, 也缺乏明显的粗碎屑输入, 故推测研究区牛蹄塘组主要沉积于风暴浪基面以下的深水低能环境。

3.2 矿物组分与主量元素化学特征

显微及 SEM 观察显示, 研究区牛蹄塘组矿物组成相对单一, 以粘土矿物为主 ($>85\%$), XRD、EDS 分析表明粘土矿物主要为伊利石成分。样品含少量细粉砂级石英 ($<4\%$), 个别样品含微小钠长石 ($<1\%$), 底部样品中见不均匀散布的非晶质硅斑块 ($<5\%$), 个别样品中见硅化团粒结构 (图 3f)。多数样品有机质含量较高, 呈分散状。约 1/3 的样品中含有黄铁矿微粒 (含量 $<3\%$), 局部呈微条带或小团簇状出现 (图 3g~3h)。

主量元素组分以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 为主 (表 1)。 SiO_2 含量相对稳定, 多在 $69.9\%\sim77.8\%$ 之间; Al_2O_3 在 $6.7\%\sim16.7\%$ 之间变化, 自下而上含量呈上升趋势; K_2O 向上略有增加。 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 含量普遍较低, 除第 3 段上部样品 Fe/Al 比达 0.56 外, 其余各层段样品平均值均 <0.5 。而 P_2O_5 和 MnO 含量在第 3 段中显著上升。在整个剖面上, TOC 含量相对较高 (平均 4.2%), 但由底向顶显著下降, 从第 1 段下部平均为 7.9% 持续下降至第 3 段顶部为 2.0% (表 2), 与 Al_2O_3 及 TiO_2 变化趋势呈负相关。

3.3 黄铁矿形态与粒径分布

在研究区, 牛蹄塘组黑色页岩含黄铁矿较多, 以自形黄铁矿 (图 3g~3h)、草莓状黄铁矿 (图 3i~3j) 和少量草莓状黄铁矿印模 3 种形式出现。其中自形黄铁矿占黄铁矿颗粒总数的 $50\%\sim75\%$, 粒径 $10\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 不等, 但以 $\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 居多, 偶见聚集成团。显微与 SEM 观察表明草莓状黄铁矿在约 1/4 的样品中出现, 其含量占样品中黄铁矿总量的 $25\%\sim50\%$ 不等。黄铁矿莓球直径大多 $<10\text{ }\mu\text{m}$, 主要集中在 $2.0\sim4.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间 (表 3, 图 4a), $>10\text{ }\mu\text{m}$ 的莓球在草莓状黄铁矿总量中 $<5\%$ 。总体上草莓状黄铁矿平均粒径分布范围很窄, 标准偏差和偏斜分别介于 $1.07\sim2.53\text{ }\mu\text{m}$ 和 $-0.13\sim3.0$ (表 3, 图 4b~4c)。在四都坪剖面上, 草莓状黄铁矿的地层分布并不连续, 主要集中在第 1 段上部、第 2 段中部和第 3 段上部 3 个层段, 其中在第 2 段中部和第 3 段上部尤其密集。在地层序列上, 含草莓状黄铁矿层段与不含草莓状黄铁矿层段交互出现 (图 4a)。

3.4 RSE 元素丰度、富集系数及 TOC 含量变化

在四都坪剖面上, 牛蹄塘组 RSE 富集明显 (表 2), 普遍高于 PAAS 值 (McLennan, 2001)。其中 Mo、U、V 平均含量分别为 $43.7\text{ }\mu\text{g/g}$, $10.8\text{ }\mu\text{g/g}$ 和

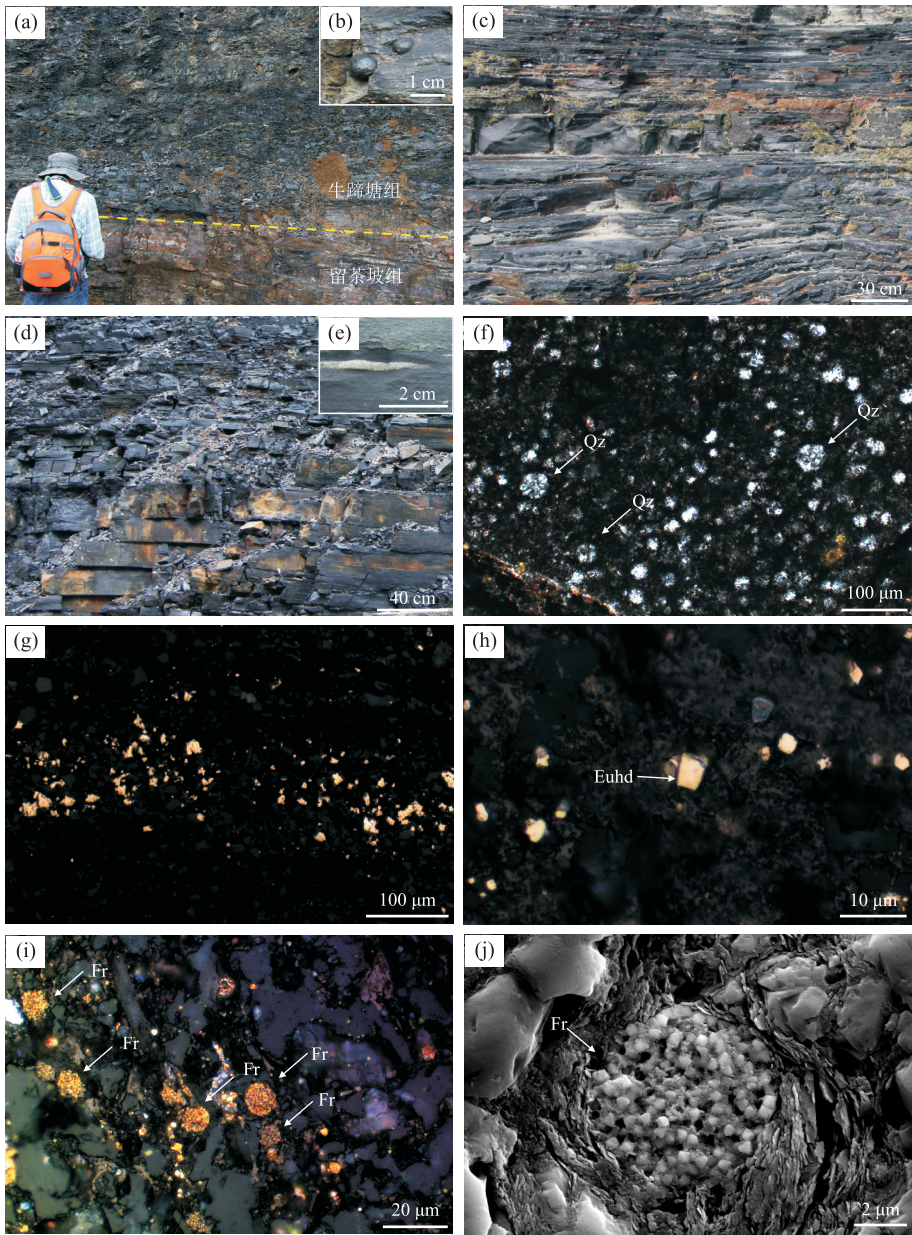


图 3 研究区下寒武统牛蹄塘组(NTT)沉积类型与微相特征

Fig.3 Sedimentary types and micro-facies features of the Niutitang (NTT) Fm. in study area

a.松桃松江大桥牛蹄塘组下部黑色页岩与留茶坡组分界;b.江口平引村牛蹄塘组底部黑色泥岩中的磷结核;c.湘西四都坪牛蹄塘组下部硅化—硅质页岩;d.松江大桥牛蹄塘组一段下部黑色页岩;e.松江大桥牛蹄塘组下部黑色泥页岩中的黄铁矿条带;f.四都坪牛蹄塘组下部硅质页岩中的硅化球粒和石英粉砂;g.四都坪牛蹄塘组一段上部黄铁矿条带;h.四都坪牛蹄塘组一段自形黄铁矿;i.四都坪牛蹄塘组二段上部草莓状黄铁矿;j.四都坪牛蹄塘组二段上部草莓状黄铁矿.a~e.野外照片;f~i.显微照片;j.SEM照片.照片中,Euhd.自形黄铁矿;Fr.草莓状黄铁矿;Qz.硅化球粒

297 $\mu\text{g/g}$;富集系数平均值; Mo_{EF} 达79.2, U_{EF} 为5.1, V_{EF} 为2.9(表2).在整个剖面上Mo、U浓度都很高,但从底到顶总体呈明显下降趋势,与TOC变化相一致(图5).而 Mo/TOC 和 U/TOC 平均值分别为 $12.7(\mu\text{g/g})/\%$ 和 $3.3(\mu\text{g/g})/\%$,两者自下而上都显示显著上升趋势(图5),在第3段下一中部尤其突出(表2).相应地,P、Cr、Mn和Cu浓度也表现出向上明显增高之势,而Zn浓度变化则相反.但Cr在

第1段也较富集,伴生有正Eu异常($\delta\text{Eu}=1.2\sim 1.4$;表2). $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 值与 $(\text{N}/\text{C})_{\text{mol}}$ 值在剖面上显示出很好的对应关系; $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 值自下而上明显下降,在42.5 m位置以下虽有波动但普遍较高,而其上则显著降低. $(\text{N}/\text{C})_{\text{mol}}$ 值则相反,自下而上明显上升,在42.5 m之下的层位普遍较低,波动很小;而在其上则显著上升,且波动较大(图5).

除整个剖面上的上述变化外,在第1段中,Mo、

表 1 四都坪牛蹄塘组(NTT)黑色页岩主量元素分析数据

Table 1 Major element data of the black shale from the NTT Fm., Siduping, West Hunan

单元平均值	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ ^T (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (μg/g)	P ₂ O ₅ (μg/g)	LOI (%)	总量 (%)
第 1 段(0~13 m;n=14)												
下部	73.7	0.4	9.7	0.5	0.9	0.2	0.7	2.9	30.8	165.3	10.4	99.5
上部	77.8	0.4	8.9	0.5	0.7	0.1	0.7	2.6	26.4	148.9	7.8	99.5
全段	76.0	0.4	9.3	0.5	0.8	0.2	0.7	2.7	28.3	155.9	8.9	99.5
第 2 段(13~55 m;n=69)												
下部	75.8	0.4	9.8	1.1	0.9	0.4	1.0	2.4	32.4	318.3	7.5	99.5
中部	74.7	0.5	11.0	1.7	1.2	0.2	1.1	2.6	46.5	391.8	6.5	99.5
上部	72.7	0.6	13.3	1.2	1.3	0.2	1.1	3.4	51.3	288.3	5.8	99.6
全段	73.8	0.5	12.0	1.4	1.2	0.2	1.1	3.0	47.0	325.7	6.3	99.5
第 3 段(55~74 m;n=28)												
下部	69.9	0.7	16.7	1.4	1.2	0.1	0.7	4.6	57.7	338.3	4.2	99.7
上部	71.5	0.6	13.0	2.8	0.2	0.1	0.9	3.3	126.9	625.9	5.4	98.0
顶部	73.1	0.3	6.7	2.8	0.0	0.1	0.7	1.6	76.2	1815.3	12.8	98.3
全段	70.8	0.7	14.5	2.1	0.7	0.1	0.8	3.9	93.0	534.9	5.1	98.8
牛蹄塘组 全组	73.3	0.6	12.3	1.5	1.0	0.2	1.0	3.2	56.2	357.0	6.3	99.4

注:由于测试样品较多,本表仅给出各层段的统计平均值,n 表示该段测试样品数;以下各表同。

表 2 四都坪牛蹄塘组黑色页岩各层段微量及其他关注元素的分析结果

Table 2 Trace element data and concerned ratios for subdivided intervals of the NTT Fm., Siduping, West Hunan

单元 平均值	TOC (%)	TN (%)	TS (%)	Mo (μg/g)	U (μg/g)	V (μg/g)	Mo _{EF}	U _{EF}	V _{EF}	Mo/TOC ((μg/g)/%)	U/TOC ((μg/g)/%)	δEu	P (μg/g)	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	(N/C) _{mol}	Fe _{py} / Fe _T	Fe/ Al
下部	7.9	0.2	0.3	105	25.1	1327.1	206.4	14.8	18.2	14.1	3.4	1.2	72.2	99.8	23.9	8.6	14.5	0.03	0.72	0.07
上部	7.2	0.2	0.3	57.6	10.5	322.4	126.8	6.1	4.1	8.4	1.5	1.4	65.0	65.1	20.4	7.3	11.7	0.03	0.71	0.07
全段	7.5	0.2	0.3	78.2	16.8	753.0	160.9	9.8	10.1	10.9	2.3	1.4	68.1	80.0	21.9	7.9	12.9	0.03	0.72	0.07
下部	6.4	0.2	0.3	54.7	12.7	186.2	105.0	6.9	1.6	8.6	2.0	1.0	139.0	59.7	25.1	18.1	11.8	0.02	0.41	0.15
中部	5.3	0.2	0.7	43.4	10.3	151.6	74.6	4.8	0.9	8.2	2.0	1.0	171.1	66.6	36.0	23.3	24.6	0.03	0.48	0.20
上部	3.4	0.2	0.4	31.8	8.8	217.1	44.9	3.1	1.2	10.4	2.8	1.1	125.9	75.5	39.7	8.5	17.6	0.06	0.27	0.13
全段	4.4	0.2	0.5	38.8	9.9	191.7	63.1	4.2	1.2	9.5	2.4	1.0	142.2	70.4	36.4	14.6	19.0	0.04	0.36	0.16
下部	1.9	0.2	0.1	30.5	9.6	325.6	33.9	2.5	1.8	22.0	6.9	1.1	147.7	89.4	44.7	6.1	17.4	0.14	0.07	0.11
上部	1.8	0.3	0.7	38.9	8.7	292.0	97.3	4.8	3.9	21.4	5.1	1.2	273.3	93.1	98.3	19.8	6.3	0.13	0.31	0.42
顶部	7.5	3.1	3.5	135	42.8	959.2	381.9	38.0	18.3	18.0	5.7	1.4	792.6	75.6	59.1	68.2	3.3	0.35	1.48	0.56
全段	2.0	0.4	0.5	38.5	10.3	331.4	78.0	4.9	3.4	21.6	6.0	1.1	233.5	90.8	72.0	15.2	11.3	0.14	0.24	0.28
全组	4.2	0.2	0.5	43.7	10.8	297.8	79.2	5.1	2.9	12.7	3.3	1.1	155.9	76.7	43.6	13.9	16.3	0.07	0.37	0.18

注:Fe_{py}据 TS(总硫)含量的 95%经化学式计算;(N/C)_{mol}据 TOC 和 TN(总氮)含量的摩尔值计算。

表 3 四都坪牛蹄塘组黑色页岩中草莓状黄铁矿形态统计分析数据

Table 3 Morphological statistics of pyrite from the NTT Fm., Siduping, West Hunan

样品	高度(m)	数量(个)	D _{ave} (μm)	D _{max} (μm)	D _{min} (μm)	标准偏差(μm)	偏斜	密度(个/mm ²)
第 1 段								
SDP-0700	9.0	82	4.28	7.35	1.22	1.77	-0.13	182
SDP-0950	11.5	77	3.73	6.98	1.21	1.07	0.63	171
第 2 段								
SDP-1900	21.0	64	3.54	10.23	1.82	2.24	1.40	142
SDP-1950	21.5	30	3.61	8.03	2.97	2.53	0.47	67
SDP-2050	22.5	51	4.32	9.12	2.46	2.15	0.34	113
SDP-2200	24.0	182	4.36	8.97	1.49	1.47	0.47	404
SDP-2250	24.5	55	4.08	7.17	2.28	1.87	0.35	122
SDP-2350	25.5	178	3.17	12.00	1.09	1.38	1.90	396
SDP-2400	26.0	165	2.71	6.65	0.91	1.12	0.80	367
SDP-2560	27.6	37	3.62	7.45	2.14	2.35	0.10	82
SDP-2900	31.0	85	3.99	9.34	1.40	1.75	0.92	189
SDP-2950	31.5	21	2.01	6.96	1.48	2.05	0.84	47
SDP-3000	32.0	49	4.13	10.95	1.77	2.02	1.25	109
SDP-3050	32.5	59	4.37	9.04	2.30	2.17	0.05	131
SDP-3300	35.0	145	3.19	7.05	1.26	1.13	0.82	322
SDP-3550	37.5	124	4.41	8.60	1.51	1.67	0.50	276
SDP-4050	42.5	231	3.90	8.06	0.65	1.33	0.60	513
第 3 段								
13SSTW-14	62.0	79	3.43	7.56	1.25	1.51	0.71	176
13SSTW-13	62.7	159	4.21	8.88	1.28	1.38	0.86	353
13SSTW-11	64.1	54	2.46	9.65	1.27	1.77	2.38	120
13SSTW-10	64.8	92	3.85	7.29	1.49	1.34	1.14	204
13SSTW-9	65.5	200	3.94	12.96	1.22	1.55	1.65	444
13SSTW-8	66.2	172	3.76	12.69	1.51	1.57	2.00	382
13SSTW-5	68.3	57	4.17	6.90	1.67	1.30	0.05	127
13SSTW-2	70.4	50	3.14	12.78	1.51	2.05	3.00	111

注:D_{ave}:平均粒径;D_{min}:最小粒径;D_{max}:最大粒径;高度指该样品距剖面底部距离,数量指测量的黄铁矿莓球个数;密度指单位面积内黄铁矿莓球个数.在剖面 0~8.5 m,12.0~20.5 m,43.0~61.5 m 和 70.7~74.0 m 的 4 个地层间隔段内样品中未见草莓状黄铁矿,故未列出。

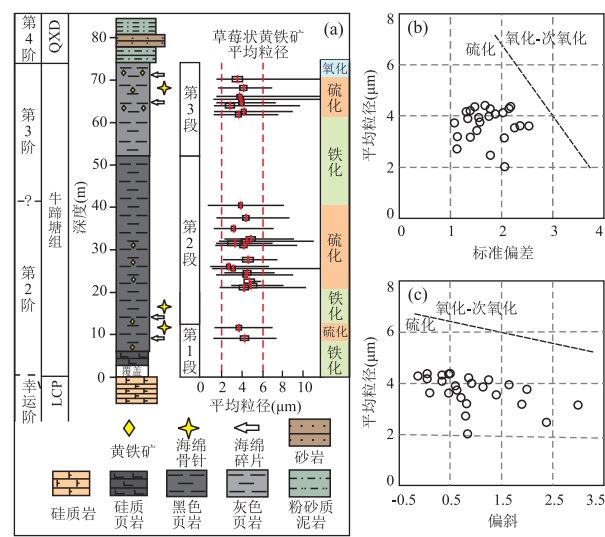


图 4 四都坪剖面牛蹄塘组草莓状黄铁矿分布及其特征
Fig.4 Distribution and characteristics of framboidal pyrites in the NTT Fm., Siduping, West Hunan
a.草莓状黄铁矿地层分布;b.草莓状黄铁矿平均粒径与标准偏差散点分布图;c.草莓状黄铁矿平均粒径与偏斜散点分布图.图 a 数据点中的红线表示平均粒径值,方框表示 95%置信区间,黑色横线表示粒径分布范围;LCP,留茶坡组,QXD,清虚洞组

U 含量以及 Mo_{EF} 、 U_{EF} 和 Mo/TOC 、 U/TOC 及 TOC 含量都显示向上逐渐降低的特点.在第 2 段中, Mo 、 U 浓度, Mo_{EF} 和 U_{EF} 值也表现出下降趋势,而 Mo/TOC 和 U/TOC 值向上升高.在第 3 段,

Mo 、 U 浓度及 Mo_{EF} 和 U_{EF} 都高于第 2 段,均呈现先上升、再下降,顶部再升高的特征;但 Mo/TOC 和 U/TOC 保持相对稳定.

4 讨论

4.1 研究区牛蹄塘组海水氧化还原条件的时 间演化

沉积物中黄铁矿的形成取决于环境中的 Fe^{2+} 和 HS^- 离子可得性及其浓度,而 HS^- 的产生与海水硫酸盐浓度和细菌硫酸盐还原(BSR)活动直接相关.在氧化环境中,黄铁矿仅形成于海水/沉积界面之下的硫化孔隙水条件,个体较大,且以自形晶为主(Wilkin *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2012b).在缺氧硫化水体中(如黑海、撒尼克湾),草莓状黄铁矿可形成于水柱中,表现为个体较小的莓球体(Wilkin *et al.*, 1996; Wignall and Newton, 1998).统计分析表明,在现代硫化水体环境中,仅有 $<4\%$ 的草莓状黄铁矿粒径 $>10\ \mu m$;而在沉积物孔隙中形成的自形黄铁矿则有 $>10\%$ 的颗粒粒径 $>10\ \mu m$ (Wilkin *et al.*, 1996).因而黄铁矿形态、粒径、标准偏差和偏斜常被用作判别水柱是否硫化的强有力指标,并在古沉积环境分析中得到广泛证明(Wilkin *et al.*, 1996; Wignall and Newton, 1998; Wang *et al.*,

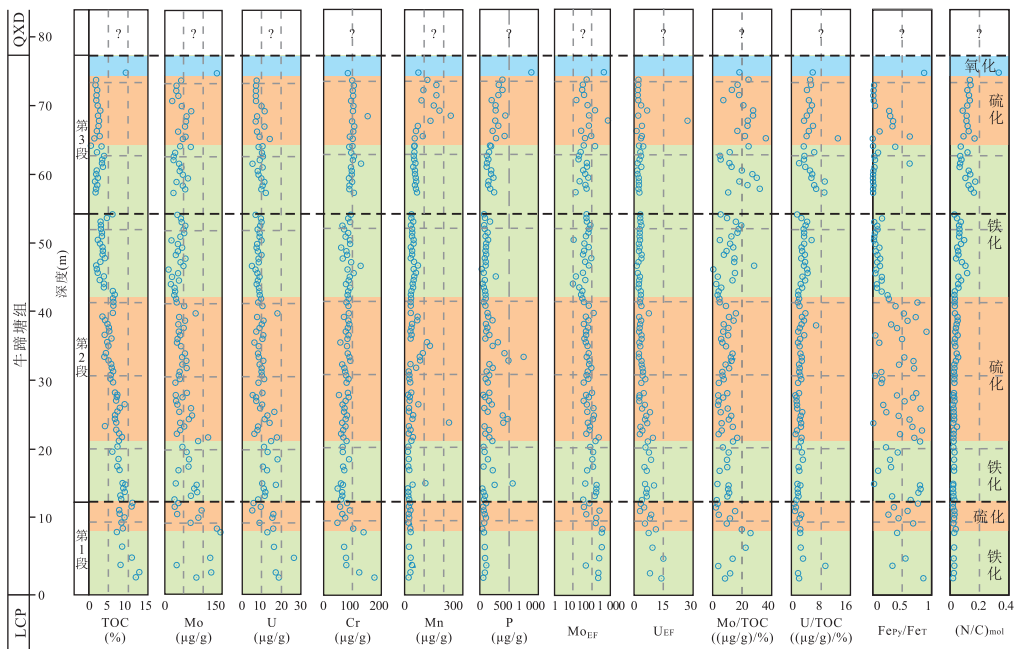


图 5 四都坪牛蹄塘组 RSE、TOC、N、P 丰度及其相关比值的地层分布特征
Fig.5 Stratigraphic distribution of RSE, TOC, N, P abundances and their related ratios in the NTT Fm., Siduping, West Hunan
LCP,留茶坡组;QXD,清虚洞组

表 4 四都坪牛蹄塘组中硫化与非硫化时段微量元素数据比较

Table 4 Comparison of trace element data for recognized euxinic and non-euxinic intervals in the NTT Fm., Siduping, West Huanan															
单元 平均值	高度 (m)	Mo (μg/g)	U (μg/g)	V (μg/g)	Mo _{EF}	U _{EF}	V _{EF}	Mo/TOC (μg/g)/%	U/TOC (μg/g)/%	δEu	P (μg/g)	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	(N/ C) _{mol}	Fe _{py} / Fe _T
非硫化															
非硫化 A	2~8	105.7	25.1	1 327.1	206.4	14.8	18.2	14.1	3.4	1.2	72.2	99.8	23.9	0.03	0.72
非硫化 B	12~21	46.9	11.6	180.7	90.9	6.2	1.5	7.2	1.8	1.0	122.5	59.6	24.0	0.02	0.46
非硫化 C	43~61	31.4	8.9	285.3	40.7	2.7	1.7	16.7	4.8	1.1	116.3	82.3	39.3	0.10	0.11
硫化															
硫化 1	8~12	79.7	12.2	418.4	176.6	7.3	5.6	11.9	1.8	1.6	63.6	68.4	20.4	0.03	0.79
硫化 2	21~43	38.0	9.8	164.8	60.5	4.1	0.9	8.2	2.2	1.0	164.3	70.0	39.6	0.04	0.44
硫化 3	61~71	38.7	8.2	291.5	101.8	4.9	4.2	20.3	4.5	1.2	275.3	93.3	102.5	0.13	0.33
亚氧化—氧化															
亚氧化—氧化	71~74	135.6	42.8	959.2	381.9	38.0	18.3	18.0	5.7	1.4	792.6	75.6	59.1	0.35	1.48

2012b, 2015b).

据四都坪剖面草莓状黄铁矿的地层分布(表 3),牛蹄塘组沉积期可识别出 3 个明显的硫化时段(图 4a,表 4).其中硫化 1 时段限于牛蹄塘组一段上部,草莓状黄铁矿平均粒径~4.01 μm,标准偏差(1.42 μm)和偏斜(0.25)较小,平均密度 177 个/mm²(表 3),且跨越地层厚度较小,应指示时间相对较短的水柱硫化条件(图 4b~4c).而硫化 2 和硫化 3 时段分别出现在牛蹄塘组第 2 段中部和第 3 段中上部,在剖面上跨越地层厚度较大;草莓状黄铁矿平均粒径分别为 3.69 μm 和 3.62 μm,但标准偏差(1.82 μm,1.56 μm)和偏斜(0.72,1.47)以及平均密度(219 个/mm²,240 个/mm²)均明显较大,指示相对稳定且海水 HS⁻ 浓度较高的水柱条件.

剖面上无草莓状黄铁矿发育的 4 个时段分别为 2~8 m、12~21 m、43~61 m 和 71~74 m,可能代表非硫化环境条件(图 4a,表 4).结合剖面上 RSE 丰度、富集系数和 Fe_{py}/Fe_T 值变化(图 5,表 4),以及相邻的龙鼻嘴剖面牛蹄塘组底部铁组分 Fe_{HR}/Fe_T 均>0.38 的数据(Wang *et al.*, 2012a; Jin *et al.*, 2016)和何家普剖面相当于第 1 段下部草莓状黄铁矿较少的特点(Wang *et al.*, 2015b),认为牛蹄塘组第 1 段代表铁化为主、偶有硫化水体的缺氧环境.应该指出,牛蹄塘组第 1 段下部非硫化 A 时段 Mo、U 极为富集(表 2;Wang *et al.*, 2015b),远高于第 2 段和第 3 段,可能表明有热液活动的影响,这与过去的多方面研究结果相吻合(Jiang *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2014),同时也得到该段样品中存在的明显正 Eu 异常(平均值 1.36;表 2)的支持.

牛蹄塘组第 2 段下部和上部均为非硫化条件(图 4a).考虑到下部和上部 U、V 浓度以及 U_{EF}、V_{EF} 依然较高(表 4),Fe_{py}/Fe_T 值明显低于硫化时段(图

5),但多数仍大于 0.20,且龙鼻嘴剖面中部 Fe_{HR}/Fe_T 普遍>0.38(Wang *et al.*, 2012a; Jin *et al.*, 2016),何家普剖面中部仍发育草莓状黄铁矿(Wang *et al.*, 2015b),推测牛蹄塘组第 2 段沉积期间水体经历了铁化到硫化,向上转为间歇性硫化,直至完全铁化的环境演变.这与该段中部 Mo_{EF} 均值从 74.6 下降到上部的 44.9,而 U_{EF} 和 V_{EF} 保持稳定或略有上升反映的特征相一致.牛蹄塘组第 3 段草莓状黄铁矿主要集中在中上部(61~71 m,硫化 3 时段),指示硫化水体条件.但下部(55~61 m)和顶部(71~74 m)均未见草莓状黄铁矿.其中下部 Mo_{EF} 平均值为 33.9,中上部平均值为 97.3,而 U_{EF} 在第 3 段比较稳定,平均为 4.9.这与黄铁矿与铁组分数据指示的下部铁化,向上转为硫化条件的演变过程吻合.对比龙鼻嘴剖面的铁组分数据(Wang *et al.*, 2012a),第 3 段中部 Fe_{HR}/Fe_T>0.38,而顶部 4 个数据均<0.38,平均为 0.21(Jin *et al.*, 2016),故推测第 3 段顶部为亚氧化—氧化条件.值得注意的是,四都坪牛蹄塘组第 3 段最顶部 1 个样品具有极高的 RSE 富集度(Mo_{EF} 为 381.9,U_{EF} 为 38.0),TOC 为 7.5%,推测可能与有机质大量埋藏导致的元素富集相关.

综上,研究区牛蹄塘组沉积期有 3 个硫化和 3 个铁化时段相交,最顶部出现亚氧化至氧化条件.第 1 段以缺氧铁化为主、上部有间歇性硫化条件;下部受热液活动影响,Mo 明显富集.第 2 段下部以铁化为主,向上转为硫化,进而再演变为铁化环境.第 3 段下部延续了第 2 段上部的水体化学条件,中上部明显硫化,至顶部转化为亚氧化—氧化条件.因此,在牛蹄塘组沉积期,陆棚边缘—上斜坡环境经历了铁化与硫化水体交互发展的过程,反映了在总体缺氧铁化条件下,由于海洋氧化状态波动和硫酸盐补给变化而导致了硫化楔状水体动态的扩张—收缩变

化过程;仅在牛蹄塘组沉积末期才转化为有氧环境。

4.2 扬子地台早寒武世海水氧化还原条件空间分布

4.2.1 浅水台地 在扬子地台内陆棚近岸浅水相区的肖滩剖面上(图 1a),石岩头组 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 >0.38 ,但 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 接近于 0,指示海水缺氧铁化;而其上的玉案山组 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 <0.38 , $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} <0.8$,表明海水转化为氧化条件(Och *et al.*, 2013; Jin *et al.*, 2016).在相对远岸的浅水相区沙滩剖面上(图 1a),郭家坝组 Fe、C、S 丰度,及 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ 研究显示,该组下一中部(第 2 阶—第 3 阶早期)以缺氧铁化环境为主,夹有间歇性硫化;而顶部(第 3 阶晚期)为氧化环境(Goldberg *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2007; Jin *et al.*, 2016).在成都东南钻孔岩心剖面中(Gao *et al.*, 2016),筇竹寺组黑色页岩显示具负 Ce 异常($-0.03 \sim -0.05$)和 RSE 富集,指示第 2 阶晚期缺氧,偶有硫化;第 3 阶早期为缺氧非硫化环境(Gao *et al.*, 2016).可见,扬子地台浅水相区在第 2 阶—第 3 阶海水化学条件经历了早期缺氧铁化,中期间歇性硫化向晚期亚氧化的转变。

4.2.2 外陆棚凹陷 在仁怀和金沙两个钻孔中(图 1a; Zhang *et al.*, 2016),牛蹄塘组下部均具有高的 Mo、U 富集度,指示底层水体缺氧铁化为主,夹有波动的短期硫化水体。在牛蹄塘组上部,Mo 和 U 富集度逐渐降低,反映水体逐渐转化为亚氧化或氧化。同时 $\text{C}_{\text{ORG}}/\text{P}$ 平均值为 ~ 185 ,与现代 Framvaren Fjord 沉积物相似,也表明海水条件在硫化和亚氧化—氧化间波动(Zhang *et al.*, 2016).丁台剖面牛蹄塘组底部极富微量元素和 TOC,具重的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值,代表硫化条件(Xu *et al.*, 2012);下部 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 大多 >0.38 ,DOP(黄铁矿化度)普遍很低,表明以缺氧铁化条件为主,偶有短期亚氧化—氧化条件(Xu *et al.*, 2012).上部除 1 个样品 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}=0.59$ 外,其余样品的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 <0.38 ,DOP 近于 0,表明沉积环境以氧化—亚氧化为主。因此,外陆棚凹陷相区在牛蹄塘组早期海水总体以缺氧铁化为主,偶有硫化,晚期逐渐转变为氧化—亚氧化条件。

4.2.3 陆架边缘—斜坡上部 除湘西四都坪剖面外,黔东何家普剖面牛蹄塘组中下部富集草莓状黄铁矿,指示硫化环境为主;上部未见草莓状黄铁矿(Wang *et al.*, 2015b).松桃剖面的铁组分数据(Goldberg *et al.*, 2007),显示上部以缺氧铁化环境为主,夹有短期氧化—亚氧化条件。在龙鼻嘴剖面上

(Wang *et al.*, 2012a),铁组分数据显示牛蹄塘组下部 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 >0.38 ,除一个样品 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 为 0.86 外,其余均 <0.8 ,指示铁化为主、偶有硫化的条件。牛蹄塘组上部 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 大多数 <0.38 (仅 1 个样品为 0.99), $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 均 <0.8 ,也指示水体由缺氧铁化向亚氧化—氧化环境的转变(Wang *et al.*, 2012a).湘桂边界的渣拉沟剖面铁组分数据也显示相似趋势(Cai *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017),渣拉沟组 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 普遍 >0.38 ,顶部为 0.23;下部 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} <0.8$,而上部 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} >0.8$.指示渣拉沟组沉积也经历了下部缺氧铁化、上部硫化、顶部亚氧化—氧化的环境条件演变。总的看来,扬子地台陆架边缘—斜坡上部海洋环境在牛蹄塘组沉积早—中期以铁化与硫化水体交互为特征,晚期氧化还原界面向下迁移,最终在第 3 阶晚期转化为亚氧化—氧化条件。

4.2.4 深水盆地 在浙西底本剖面上(图 1a),除荷塘组中部 1 个样品外,整个剖面上 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 >0.38 ,而 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 均 <0.8 (Yuan *et al.*, 2014),指示完全为缺氧铁化条件。最近在荷塘组下部识别了硫化与短暂氧化水体交互期(Cheng *et al.*, 2016).横沿钻孔岩心样品分析显示,整个荷塘组的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 均 >0.38 ,下部和上部样品 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} >0.8$;中部样品 $\text{Fe}_{\text{Py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 值 <0.8 (Xiang *et al.*, 2017).表明深水盆地总体以缺氧铁化条件为主,在第 2 阶有短暂硫化,而第 3 阶晚期以稳定的硫化条件为主,但未出现明显的氧化条件。

综上,在牛蹄塘组沉积期,扬子地区海水的氧化还原结构具有明显的时空不均一性。滇东近岸浅水相区在第 3 阶早期已经氧化,相对远岸的内陆棚相区表现为早期铁化与氧化条件交互,晚期则完全转化为氧化环境。外陆棚凹陷相区早期铁化与硫化共存、偶有短暂氧化,晚期转变以氧化—亚氧化环境为主。陆架边缘—上斜坡带早期铁化为主,中期硫化与缺氧铁化水体交互,至最晚期出现亚氧化—氧化环境。而深水盆地则以持续缺氧铁化为主,早期偶有硫化,晚期出现稳定硫化,可能反映了海水硫酸盐通量的增加,并分别与浅水相区的氧化阶段对应。从浅水区到深水盆地这种随时间而增强的阶梯式氧化特点,反映了在早寒武世第 2 阶—第 3 阶期间海洋氧化还原界面持续下移、氧化水体逐渐扩张的过程,可能暗示了大气含氧量的逐步上升。

4.3 Mo、U 丰度变化及其与海水中元素通量的关系

现代和古代海洋沉积中的 RSE 丰度、TOC 含

量和海水化学的相关关系研究表明,缺氧—硫化沉积中的 Mo/TOC 和 U/TOC 值与海水中该元素浓度变化正相关(Algeo and Lyons, 2006; Algeo and Rowe, 2012; Tribovillard *et al.*, 2012).海洋 Mo、U 储库大小的第一级控制因素是陆上有氧风化输入的元素通量(Scott *et al.*, 2008; Algeo and Rowe, 2012; Scott and Lyons, 2012; Wang *et al.*, 2015b).但如果海洋硫化水体面积增加 1%,即使有氧风化输入海洋的 Mo 通量比现代高一倍,海水中的溶解 Mo 也会被大量移除,导致其浓度在短时间内下降至上地壳平均水平(Scott *et al.*, 2008; Sahoo *et al.*, 2012).此外,利用古代沉积物的 Mo/TOC、U/TOC 值分析当时海水的 Mo、U 浓度,需要考虑沉积盆地与开阔海洋的连通性.若盆地受限较强,不能从开阔海水得到及时补充更新,盆内缺氧/硫化条件会将水柱中的 Mo、U 快速移除,导致盆地水体中 Mo、U 严重亏损(Algeo and Rowe, 2012; Sahoo *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015b).

区域地质与沉积古地理研究显示(图 1a),在晚伊迪卡拉纪—早寒武世,四都坪—何家普一带位于陆架边缘—斜坡上部(Jiang *et al.*, 2012; Sahoo *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012a; Wang *et al.*, 2015b; Jin *et al.*, 2016).随着寒武纪早期发生的全球性海侵,扬子地台在第 2 阶—第 3 阶普遍发育了以黑色页岩为主的较深水沉积(图 2),陆架边缘—上斜坡沉积区与广海的连通性得到了进一步增强(Jin *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017).研究区牛蹄塘组

沉积 Mo、U 浓度与现代缺氧—硫化盆地元素丰度的比较分析显示,本区大多数样品均落入非局限—微弱局限环境、少量样品落入轻度局限环境(图 6a), Mo_{EF} 与 U_{EF} 相关性对比显示多数样品高于现代海水 3 倍以上(图 6b),表明研究区能够得到开阔海洋有效的微量元素补给(Tribovillard *et al.*, 2012; Algeo and Rowe, 2012).此外,四都坪及华南其他深水环境同期缺氧—硫化沉积中(Xu *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015b; Jin *et al.*, 2016; Xiang *et al.*, 2017),其 Mo 浓度与现代开阔或轻度局限盆地硫化沉积浓度(60~100 $\mu\text{g/g}$; Scott and Lyons, 2012)在数量级上相当.这也从另一方面间接表明,研究区与开阔海水有良好交流(Wang *et al.*, 2015b).因此,牛蹄塘组沉积 Mo、U 丰度及其与 TOC 的比值能够有效用于当时古海洋的 MO、U 通量分析.

在四都坪剖面上,Mo、U 丰度及其富集系数(Mo_{EF} , U_{EF})和 TOC 含量均显示自下而上逐步下降的趋势(表 2,图 5),这种共变关系表明牛蹄塘沉积期海水硫化/缺氧程度或硫化水体范围随时间逐步减小的过程.过去的研究证明,缺氧—硫化环境不仅促进 Mo、U 沉淀,而且有利于有机质保存,因而其沉积物中的 Mo_{EF} 、 U_{EF} 值和 TOC 含量普遍高于亚氧化—氧化环境(Tribovillard *et al.*, 2006; Algeo and Rowe, 2012; Gao *et al.*, 2016).相反,Mo/TOC 和 U/TOC 却表现出向上持续升高的特征(表 2,图 5),表明海水中 Mo、U 通量的上升,这意味着陆

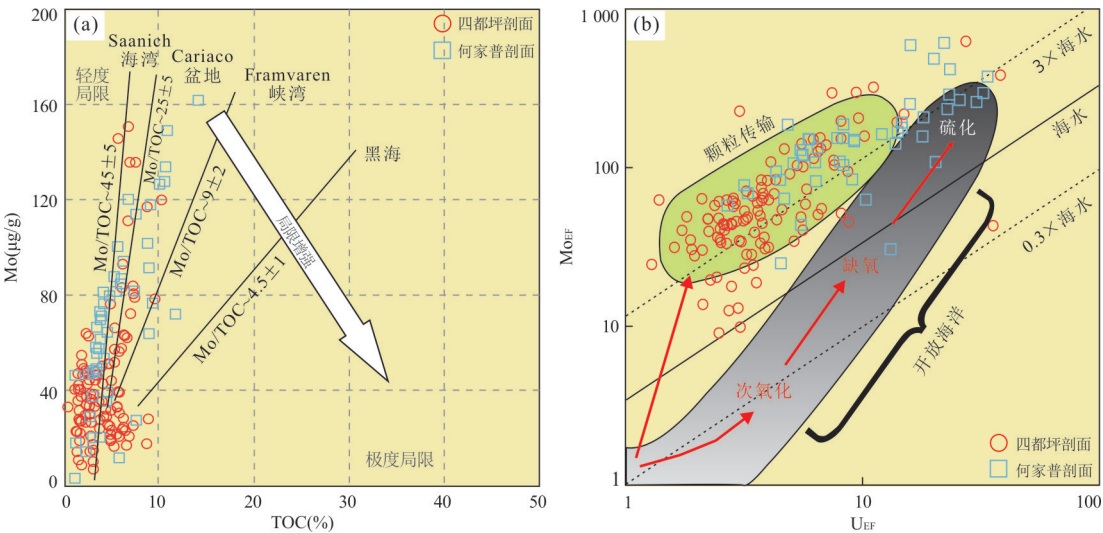


图 6 研究区牛蹄塘组 Mo-TOC 浓度与现代硫化盆地局限度比较(a)及 Mo_{EF}/U_{EF} 相关性限定的水体化学条件(b)
Fig.6 Comparison of the Mo vs. TOC concentrations from the NTT Fm. with those in some recent anoxic-euxinic basins (a), and the possible seawater redox conditions constrained by Mo_{EF} vs. U_{EF} plot in the NTT Fm. (b)

上有氧风化向海洋输入 Mo、U 通量的增加和局部海水氧化程度逐步增强(Algeo and Rowe, 2012; Tribovillard *et al.*, 2012; Sahoo *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015b; Jin *et al.*, 2016; Xiang *et al.*, 2017).

值得注意的是,在四都坪剖面上 Cr、Mn 和 P 元素丰度也显示出向上明显升高之势(表 2, 图 5).Cr 对氧化还原条件很敏感(Frei *et al.*, 2009, 2011; Planavsky *et al.*, 2014);在有氧条件下被氧化为 Cr^{4+} 和 Cr^{6+} 形式,并吸附于铁锰氧化物沉淀上(Planavsky *et al.*, 2014; Gilleaudeau *et al.*, 2016).锰氧化物是良好的分子氧指示物(Johnson *et al.*, 2016),Mn 的氧化还原电位($E_h = +1.23^\circ\text{V}$)高于 Fe($E_h = +0.77^\circ\text{V}$)(Tostevin *et al.*, 2016).当水体中自由氧达到一定浓度时, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 先后被氧化,并以铁、锰氧化物形式沉淀,导致沉积物中相对富集(Johnson *et al.*, 2016; Tostevin *et al.*, 2016).磷(P)是一种重要的生物营养元素,海水中的磷主要来自陆上有氧风化(Föllmi, 1996; Papineau *et al.*, 2013; Reinhard *et al.*, 2017).在 ~ 2.4 Ga 的大成氧事件(GOE)以及新元古代晚期增氧事件(NOE)之后均广泛发育富磷沉积(Papineau *et al.*, 2013),表明海洋磷通量增加与大气氧含量上升密切相关(Reinhard *et al.*, 2017).因此,牛蹄塘组上部沉积物中这些元素丰度的明显上升也指示海水氧化程度的增强,与 Mo/TOC 和 U/TOC 所反映的海水化学变化趋势相一致.

除了在整个剖面上的上述趋势性变化外,在四都坪 NTT 组识别的 3 个硫化与 3 个非硫化时段的 RSE 浓度与元素比值也有类似特征(表 4, 图 5).第 1 段上部硫化时段 1 的 Mo 含量、 Mo_{EF} 和 Mo/TOC 平均值(表 4)都高于第 2 段下部硫化时段 2 的相应值,而第 3 段中上部硫化时段 3 的相关值却都高于硫化时段 2(表 4).这种情况在其他相关剖面上也有良好的表现.例如,杨家坪剖面下部硫化段 Mo 平均值为 $123 \mu\text{g/g}$, Mo_{EF} 为 167.67, Mo/TOC 为 $12.70 (\mu\text{g/g})/\%$;上部硫化段的 Mo 平均值 $3.5 \mu\text{g/g}$, Mo_{EF} 为 49.5, Mo/TOC 值 $18.75 (\mu\text{g/g})/\%$ (Feng *et al.*, 2014; Jin *et al.*, 2016).何家普剖面中下部硫化段样品的 Mo 平均浓度 $137.2 \mu\text{g/g}$, Mo_{EF} 平均值 170, Mo/TOC 平均值 $13.06 (\mu\text{g/g})/\%$ (Wang *et al.*, 2015b).从这 3 个剖面上硫化层段的对比来看,在牛蹄塘组沉积期 Mo/TOC 比值向上逐渐升高,这可能表明随着大气氧含量的逐步上升,陆上有氧风化输入到海洋的 Mo 通量有明显增加.另一种可

能是,由于大气氧浓度升高,导致海洋氧化还原界面持续下移,硫化水体面积缩小,减少了 Mo 从水柱中的移除,从而促进了海水中溶解 Mo 的积聚.无论是哪一种情况,牛蹄塘组沉积期海水 Mo 通量的上升都意味着大气—海洋氧化程度增强.同时,这 3 个剖面上硫化样品的 Mo 浓度平均值为 $99.3 \mu\text{g/g}$, Mo/TOC 为 $15.14 (\mu\text{g/g})/\%$,显著高于新元古代硫化页岩的平均值(Mo: $24 \mu\text{g/g}$, Mo/TOC: $6.4 (\mu\text{g/g})/\%$; Scott *et al.*, 2008),也意味着这个时期海水氧化程度较新元古代有进一步的明显增强.

另外,四都坪牛蹄塘组识别的 3 个非硫化层段(A~C, 表 4)的 RSE 含量、富集系数及 Mo/TOC 和 U/TOC 值也显示规律性变化(表 4, 图 5).其中 Mo、U 浓度及 Mo_{EF} 、 U_{EF} 向上持续下降(表 4),表明缺氧程度和硫化水体向上减弱.而 Mo/TOC 和 U/TOC 值持续上升(表 4)则表明海水中 Mo、U 通量随时间的增加,意味着海洋氧化增强(Algeo and Rowe, 2012; Tribovillard *et al.*, 2012; Sahoo *et al.*, 2012).特别值得注意的是,四都坪牛蹄塘组顶部发育的非硫化段较特别.其中不含黄铁矿,但沉积 Mo、U 浓度显著高于其下各个时段,Mo/TOC 和 U/TOC 值保持较高(表 4, 图 5).与氧化水平正相关的 P、Cr、Mn 平均浓度和 $(\text{N/C})_{\text{mol}}$ 值远高于下伏各层段(表 4).笔者认为牛蹄塘组顶部的这个非硫化时段可能反映了寒武纪第 3 阶晚期海水元素通量的显著增加和一个较重要的氧化事件.

总体看来,寒武纪第 2 阶—第 3 阶期间海水 Mo、U 通量明显高于新元古代(Scott *et al.*, 2012);牛蹄塘组上部地层记录的海水 Mo、U 浓度普遍高于中下部,除底部样品受热液影响其 Mo/TOC 值显著较高外,剖面上多数样品的 Mo/TOC 和 U/TOC 值显示自下而上总体升高的趋势;表明海水 Mo、U 通量持续升高,反映了海洋氧化程度随时间持续增强.

4.4 早寒武世海洋化学变化与生物多样性的相关性

寒武纪大爆发是地球生命演化史上最重大的事件之一,并可能与大气—海洋的氧化增强及其伴生的海洋化学变化相关(Erwin, 2011; Smith and Harper, 2013; Sperling *et al.*, 2013; Mills *et al.*, 2014; Planavsky *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015a; Reinhard *et al.*, 2017).这个过程可分为 3 幕(图 7):序幕发生在伊迪卡拉纪中晚期,以双胚层动物的出现为标志(Shu, 2008; Xiao and Laflamme,

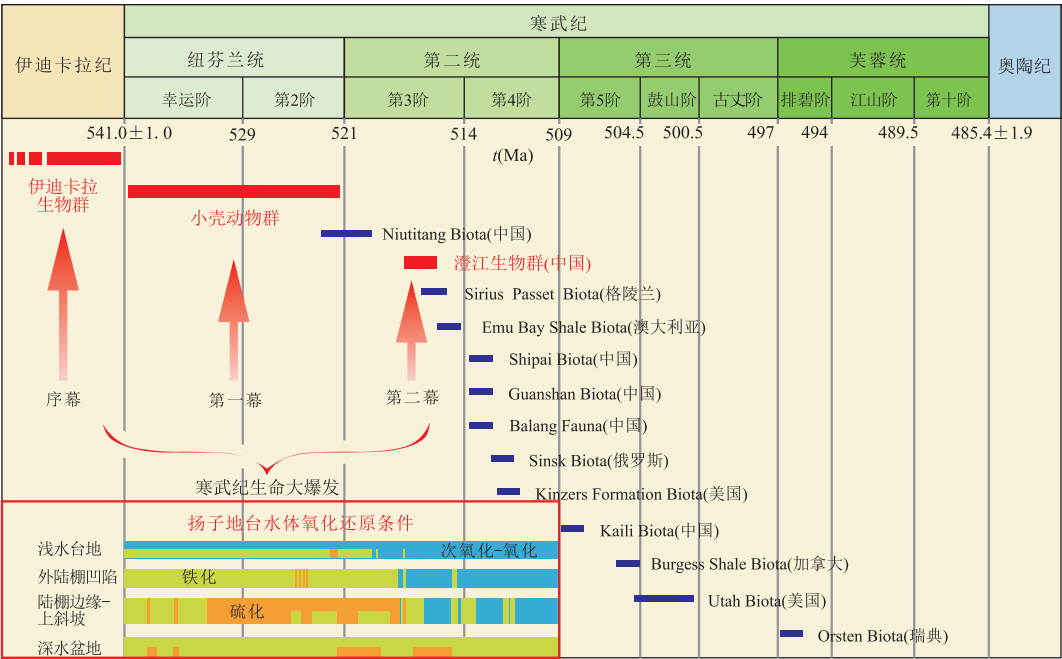


图 7 寒武纪大爆发过程中主要后动物类群出现与海水氧化的时间对比

Fig.7 Time correlation of major metazoan group occurrence with ocean oxygenation during the Cambrian explosion
生物资料据 Shu(2008)、朱茂炎(2010)、Erwin(2011)和 Shu *et al.*(2014)等资料综合;海水条件变化据本文研究

2009; Erwin, 2011);第 1 幕出现在寒武纪幸运阶至第 2 阶,以具外骨骼、两侧对称动物的发展为标志;第 2 幕发生在寒武纪第 3 阶中晚期,以后口动物的出现为标志 (Shu, 2008; Smith and Harper, 2013; Shu *et al.*, 2014)。

与伊迪卡拉纪晚期相比,早寒武世生物多样性显著增加 (Zhao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2014; Okada *et al.*, 2014; Shu *et al.*, 2014)。冠轮动物 (lophotrochozoans) 在幸运阶开始了最初的多样化,蜕皮动物 (ecdysozoans) 最早见于第 2 阶,并在第 3 阶早期得到进一步分化。后口动物 (deuterostomes) 则在第 3 阶中晚期得到快速分化和发展 (Shu, 2008; Erwin, 2011; Shu *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014)。从扬子地台已知的后动物化石的地层分布来看,除海绵类也见于深水相区牛蹄塘组、荷塘组下部外 (Zhou and Jiang, 2009; 杨兴莲等, 2010; Cheng *et al.*, 2016; 庞艳春等, 2016), 其他类群多见于浅水相区,包括小壳类 (Steiner *et al.*, 2007; Sato *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014), 三叶虫类 (如, *Mianxiandiscus*, *Tsunyiidiscus*)、大型节肢动物 (如 *Isoxys*) 和金臂虫类 (如 *Tsunyiella*) 等。其中除小壳和海绵类出现较早以外,其他类群主要始现于第 3 阶 (Landing *et al.*, 2013), 澄江动物群主要见于第 3 阶中晚期 (玉案山组中部; Steiner *et al.*,

2007; Zhao *et al.*, 2012; Shu *et al.*, 2014)。在第 4 阶早期,华南记录有多个重要的生物群 (图 7), 其生态类型与地理分布范围得到了显著扩展。

由于不同生物类群对含氧量需求不同,导致不同化石类群在地层记录中的穿时性和空间不均一性 (朱茂炎, 2010; Landing *et al.*, 2013; Shu *et al.*, 2014; Zhang and Cui, 2016)。扬子地区牛蹄塘组最早出现的动物化石为海绵类和蠕虫类,现代生物学和实验研究表明它们对氧的需求量较低 (Sperling *et al.*, 2013; Mills *et al.*, 2014)。随着海洋氧化增强和缺氧/硫化水体减弱,更多动物类群逐渐出现 (Zhang and Cui, 2016), 这与本文据 RSE 丰度及黄铁矿分布样式等揭示的海水氧化增强过程和海水营养元素浓度逐步上升相一致 (图 7)。Mo 作为一种生命必需元素,它是多种酶的重要组成部分,对生物固氮尤其重要 (Glass *et al.*, 2009; Gilleaudeau and Kah, 2013)。早期缺氧—硫化海洋导致海水中的 Mo 显著亏损,限制了固氮作用,进而深刻影响了多细胞动物的发展和演化 (Reinhard *et al.*, 2017)。至第 3 阶晚期,除深水盆地还存在部分硫化条件外 (Jin *et al.*, 2016; Xiang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017), 扬子地台大部分地区出现了亚氧化—氧化为主的环境条件,为后口动物快速辐射和生态多样化创造了条件 (Shu *et al.*, 2014; Okada *et al.*, 2014;

Li *et al.*, 2017). 笔者认为, 随着寒武纪早期海洋氧化的逐步增强、硫化水体减弱, 海水中 Mo 等生物微量元素浓度的显著上升可能也是促进这个时期生物快速多样化的重要原因之一。

5 结论

(1) 陆架边缘相区牛蹄塘组沉积期可识别 3 个缺氧铁化与 3 个硫化水体交互发育的时段, 表明海洋化学结构的复杂性。但在时间上总体表现为氧化持续增强, 至牛蹄塘组最晚期沉积环境转化为亚氧化—氧化条件。硫化水体发育受陆上有氧风化输入的硫酸盐通量控制, 深水盆地晚期稳定硫化条件的出现可能与大气氧含量上升相关。

(2) 扬子地台不同相区的对比分析表明, 寒武纪第 2 阶—第 3 阶海水整体具有氧化还原分层结构。从浅水到深水相区, 海水氧化时间有明显差别, 氧化过程在时空上均显示出阶梯型扩展: 内陆棚近岸浅水相区海水氧化发在第 2 阶晚期, 远岸浅水相区发生在第 3 阶早期, 外陆棚凹陷始于第 3 阶早—中期, 陆架边缘相区发生在第 3 阶晚期, 而深水盆地则出现得更晚。

(3) 研究区牛蹄塘组 RSE 分布样式及 Mo/TOC、U/TOC 等对比研究表明, 从第 2 阶至第 3 阶沉积物中的 Mo、U 富集度持续下降, 而 Mo/TOC、U/TOC 持续上升。表明随海洋氧化增强和缺氧/硫化面积逐步减小, 海水中的 Mo、U 等元素通量以及 $(N/C)_{\text{mol}}$ 比值的持续增加, 意味着海水氧含量明显升高。

(4) 随着海水氧浓度上升和硫化减弱, 生物丰富度和多样性显著增强。寒武纪第 3 阶后生动物的显著多样化可能与此时海洋氧化水体扩张、氧化还原界面下移以及生物必需营养元素(如 Mo、P、N)浓度上升密切相关, 并为“澄江动物群”的发展和显生宙型海洋生态系统的建立创造了条件。

致谢: 本研究为国家自然科学基金项目(No. 41672336)资助成果, 感谢两位匿名审稿人提出的建设性意见。中国地质大学(北京)裴云鹏及研究生魏昊明、李朋波参加了部分野外地质工作; 室内测试过程中得到了豆占宗、谢立鹏的帮助, 在本文撰写过程中受到了与研究组同仁讨论的启发, 在此一并致谢!

References

Algeo, T. J., Lyons, T. W., 2006. Mo-Total Organic Carbon Covariation in Modern Anoxic Marine Environments;

Implications for Analysis of Paleoredox and Paleohydrographic Conditions. *Paleoceanography*, 21(1): 1—23. <https://doi.org/10.1029/2004pa001112>

Algeo, T. J., Rowe, H., 2012. Paleooceanographic Applications of Trace-Metal Concentration Data. *Chemical Geology*, 324—325: 6—18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.002>

Cai, C., Xiang, L., Yuan, Y., et al., 2015. Marine C, S and N Biogeochemical Processes in the Redox-Stratified Early Cambrian Yangtze Ocean. *Journal of the Geological Society*, 172(3): 390—406. <https://doi.org/10.1144/jgs2014-054>

Chen, D. Z., Zhou, X. Q., Fu, Y., et al., 2015a. New U-Pb Zircon Ages of the Ediacaran-Cambrian Boundary Strata in South China. *Terra Nova*, 27(1): 62—68. <https://doi.org/10.1111/ter.12134>

Chen, X., Ling, H. F., Vance, D., et al., 2015b. Rise to Modern Levels of Ocean Oxygenation Coincided with the Cambrian Radiation of Animals. *Nature Communications*, 6(1): 7142. <https://doi.org/10.1038/ncomms8142>

Cheng, M., Li, C., Zhou, L., et al., 2016. Marine Mo Biogeochemistry in the Context of Dynamically Euxinic Mid-Depth Waters: A Case Study of the Lower Cambrian Niutitang Shales, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 79—93. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.035>

Erwin, D. H., 2011. Evolutionary Uniformitarianism. *Developmental Biology*, 357: 27—34. <https://doi.org/10.1016/j.ydbio.2011.01.020>

Feng, L. J., Li, C., Huang, J., et al., 2014. A Sulfate Control on Marine Mid-Depth Euxinia on the Early Cambrian (ca. 529—521 Ma) Yangtze Platform, South China. *Precambrian Research*, 246: 123—133. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.03.002>

Föllmi, K. B., 1996. The Phosphorus Cycle, Phosphogenesis and Marine Phosphate-Rich Deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1—2): 55—124. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6)

Frei, R., Gaucher, C., Døssing, L. N., et al., 2011. Chromium Isotopes in Carbonates—A Tracer for Climate Change and for Reconstructing the Redox State of Ancient Seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1—2): 114—125. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.009>

Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W., et al., 2009. Fluctuations in Precambrian Atmospheric Oxygenation Recorded by Chromium Isotopes. *Nature*, 461(7261): 250—253. <https://doi.org/10.1038/nature08266>

Fu, Y., Dong, L., Li, C., et al., 2016. New Re-Os Isotopic

- Constrains on the Formation of the Metalliferous Deposits of the Lower Cambrian Niutitang Formation. *Journal of Earth Science*, 27 (2): 271 — 281. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0606-7>
- Gao, P., Liu, G. D., Jia, C. Z., et al., 2016. Redox Variations and Organic Matter Accumulation on the Yangtze Carbonate Platform during Late Ediacaran-Early Cambrian: Constraints from Petrology and Geochemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 450: 91 — 110. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.02.058>
- Gilleaudeau, G. J., Frei, R., Kaufman, A. J., et al., 2016. Oxygenation of the Mid-Proterozoic Atmosphere: Clues from Chromium Isotopes in Carbonates. *Geochemical Perspectives Letters*, 178 — 187. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1618>
- Gilleaudeau, G. J., Kah, L. C., 2013. Oceanic Molybdenum Drawdown by Epeiric Sea Expansion in the Mesoproterozoic. *Chemical Geology*, 356: 21 — 37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.07.004>
- Glass, J. B., Wolfe-Simon, F., Anbar, A. D., 2009. Coevolution of Metal Availability and Nitrogen Assimilation in Cyanobacteria and Algae. *Geobiology*, 7 (2): 100 — 123. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00190.x>
- Goldberg, T., Strauss, H., Guo, Q. J., et al., 2007. Reconstructing Marine Redox Conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from Biogenic Sulphur and Organic Carbon Isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254 (1 — 2): 175 — 193. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.015>
- Guo, Q. J., Shields, G. A., Liu, C. Q., et al., 2007. Trace Element Chemostratigraphy of Two Ediacaran-Cambrian Successions in South China: Implications for Organosedimentary Metal Enrichment and Silicification in the Early Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1—2): 194—216. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.016>
- Jiang, G. Q., Wang, X. Q., Shi, X. Y., et al., 2012. The Origin of Decoupled Carbonate and Organic Carbon Isotope Signatures in the Early Cambrian (ca.542—520 Ma) Yangtze Platform. *Earth and Planetary Science Letters*, 317—318: 96 — 110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.018>
- Jiang, S. Y., Yang, J. H., Ling, H. F., et al., 2007. Extreme Enrichment of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian Black Shales of South China: An Os Isotope and PGE Geochemical Investigation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254 (1 — 2): 217 — 228. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.024>
- Jin, C. S., Li, C., Algeo, T. J., et al., 2016. A Highly Redox-Heterogeneous Ocean in South China during the Early Cambrian (~ 529 — 514 Ma): Implications for Biota-Environment Co-Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 38 — 51. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.019>
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Ma, C., et al., 2016. Manganese Mineralogy and Diagenesis in the Sedimentary Rock Record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173: 210—231. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.027>
- Lan, Z. W., Li, X. H., Chu, X. L., et al., 2017. SIMS U-Pb Zircon Ages and Ni-Mo-PGE Geochemistry of the Lower Cambrian Niutitang Formation in South China: Constraints on Ni-Mo-PGE Mineralization and Stratigraphic Correlations. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 141—162. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.12.046>
- Landing, E., Geyer, G., Brasier, M. D., et al., 2013. Cambrian Evolutionary Radiation: Context, Correlation, and Chronostratigraphy—Overcoming Deficiencies of the First Appearance Datum (FAD) Concept. *Earth-Science Reviews*, 123: 133—172. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.03.008>
- Li, C., Jin, C. S., Planavsky, N. J., et al., 2017. Coupled Oceanic Oxygenation and Metazoan Diversification during the Early-Middle Cambrian? *Geology*, 45 (8): 743 — 746. <https://doi.org/10.1130/g39208.1>
- Li, Z. X., Bogdanova, S. V., Collins, A. S., et al., 2008. Assembly, Configuration, and Break-up History of Rodinia: A Synthesis. *Precambrian Research*, 160 (1 — 2): 179 — 210. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.021>
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the Trace Element Composition of Sedimentary Rocks and Upper Continental Crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2 (4): 203 — 236. <https://doi.org/10.1029/2000gc000109>
- Mills, D. B., Ward, L. M., Jones, C., et al., 2014. Oxygen Requirements of the Earliest Animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111 (11): 4168 — 4172. <https://doi.org/10.1073/pnas.1400547111>
- Och, L. M., Shields-Zhou, G. A., Poulton, S. W., et al., 2013. Redox Changes in Early Cambrian Black Shales at Xiaotan Section, Yunnan Province, South China. *Precambrian Research*, 225: 166—189. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.005>
- Okada, Y., Sawaki, Y., Komiya, T., et al., 2014. New Chronological Constraints for Cryogenian to Cambrian Rocks

- in the Three Gorges, Weng'an and Chengjiang Areas, South China, *Gondwana Research*, 25 (3): 1027 — 1044. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.05.001>
- Pang, Y. C., Lin, L., Xu, K., et al., 2016. Worm-Like Fossil Assemblage from Niutitang Formation of Fuquan County, Guizhou Province, *Earth Science*, 41 (4): 612 — 618 (in Chinese with English abstract).
- Papineau, D., Purohit, R., Fogel, M. L., et al., 2013. High Phosphate Availability as a Possible Cause for Massive Cyanobacterial Production of Oxygen in the Paleoproterozoic Atmosphere, *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 225 — 236. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.050>
- Peng, S. C., Babcock, L. E., Cooper, R. A., 2012. The Cambrian Period. In: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., et al., eds., *The Geologic Time Scale 2012*, Elsevier, Amsterdam, 438 — 477. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00019-6>
- Planavsky, N. J., Reinhard, C. T., Wang, X., et al., 2014. Low Mid-Proterozoic Atmospheric Oxygen Levels and the Delayed Rise of Animals, *Science*, 346 (6209): 635 — 638. <https://doi.org/10.1126/science.1258410>
- Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., Gill, B. C., et al., 2017. Evolution of the Global Phosphorus Cycle, *Nature*, 541 (7637): 386 — 389. <https://doi.org/10.1038/nature20772>
- Sahoo, S. K., Planavsky, N. J., Kendall, B., et al., 2012. Ocean Oxygenation in the Wake of the Marinoan Glaciation, *Nature*, 489 (7417): 546 — 549. <https://doi.org/10.1038/nature11445>
- Sato, T., Isozaki, Y., Hitachi, T., et al., 2014. A Unique Condition for Early Diversification of Small Shelly Fossils in the Lowermost Cambrian in Chengjiang, South China: Enrichment of Phosphorus in Restricted Embayments, *Gondwana Research*, 25 (3): 1139 — 1152. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.07.010>
- Scott, C., Lyons, T. W., 2012. Contrasting Molybdenum Cycling and Isotopic Properties in Euxinic versus Non-Euxinic Sediments and Sedimentary Rocks: Refining the Paleoproxies, *Chemical Geology*, 324 — 325: 19 — 27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- Scott, C., Lyons, T. W., Bekker, A., et al., 2008. Tracing the Stepwise Oxygenation of the Proterozoic Ocean, *Nature*, 452 (7186): 456 — 459. <https://doi.org/10.1038/nature06811>
- Shu, D. G., 2008. Cambrian Explosion: Birth of Tree of Animals, *Gondwana Research*, 14 (1 — 2): 219 — 240. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.08.004>
- Shu, D. G., Isozaki, Y., Zhang, X. L., et al., 2014. Birth and Early Evolution of Metazoans, *Gondwana Research*, 25 (3): 884 — 895. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.09.001>
- Smith, M. P., Harper, D. A. T., 2013. Causes of the Cambrian Explosion, *Science*, 341 (6152): 1355 — 1356. <https://doi.org/10.1126/science.1239450>
- Sperling, E. A., Frieder, C. A., Raman, A. V., et al., 2013. Oxygen, Ecology, and the Cambrian Radiation of Animals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110 (33): 13446 — 13451. <https://doi.org/10.1073/pnas.1312778110>
- Steiner, M., Li, G. X., Qian, Y., et al., 2007. Neoproterozoic to Early Cambrian Small Shelly Fossil Assemblages and a Revised Biostratigraphic Correlation of the Yangtze Platform (China), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254 (1 — 2): 67 — 99. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.046>
- Tostevin, R., Wood, R. A., Shields, G. A., et al., 2016. Low-Oxygen Waters Limited Habitable Space for Early Animals, *Nature Communications*, 7: 12818. <https://doi.org/10.1038/ncomms12818>
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Baudin, F., et al., 2012. Analysis of Marine Environmental Conditions Based on Molybdenum-Uranium Covariation—Applications to Mesozoic Paleooceanography, *Chemical Geology*, 324 — 325: 46 — 58. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.009>
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update, *Chemical Geology*, 232 (1 — 2): 12 — 32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Wang, D., Struck, U., Ling, H. F., et al., 2015a. Marine Redox Variations and Nitrogen Cycle of the Early Cambrian Southern Margin of the Yangtze Platform, South China: Evidence from Nitrogen and Organic Carbon Isotopes, *Precambrian Research*, 267: 209 — 226. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.06.009>
- Wang, X. Q., Shi, X. Y., Zhao, X. K., et al., 2015b. Increase of Seawater Mo Inventory and Ocean Oxygenation during the Early Cambrian, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 440: 621 — 631. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.09.003>
- Wang, J. G., Chen, D. Z., Yan, D. T., et al., 2012a. Evolution from an Anoxic to Oxidic Deep Ocean during the Ediacaran-Cambrian Transition and Implications for Bioradiation, *Chemical Geology*, 306 — 307: 129 — 138. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.005>
- Wang, L., Shi, X. Y., Jiang, G. Q., 2012b. Pyrite Morphology and Redox Fluctuations Recorded in the Ediacaran

- Doushantuo Formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 333 — 334: 218 — 227. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.03.033>
- Wang, X. Q., Shi, X. Y., Jiang, G. Q., et al., 2012c. New U-Pb Age from the Basal Niutitang Formation in South China; Implications for Diachronous Development and Condensation of Stratigraphic Units across the Yangtze Platform at the Ediacaran-Cambrian Transition. *Journal of Asian Earth Sciences*, 48: 1 — 8. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.12.023>
- Wignall, P. B., Newton, R., 1998. Pyrite Framboid Diameter as a Measure of Oxygen Deficiency in Ancient Mudrocks. *American Journal of Science*, 298 (7): 537 — 552. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.7.537>
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., Brantley, S. L., 1996. The Size Distribution of Framboidal Pyrite in Modern Sediments; An Indicator of Redox Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20): 3897 — 3912. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8)
- Xiang, L., Schoepfer, S. D., Shen, S. Z., et al., 2017. Evolution of Oceanic Molybdenum and Uranium Reservoir Size around the Ediacaran-Cambrian Transition; Evidence from Western Zhejiang, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 84 — 94. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.02.012>
- Xiao, S. H., Laflamme, M., 2009. On the Eve of Animal Radiation: Phylogeny, Ecology and Evolution of the Ediacara Biota. *Trends in Ecology and Evolution*, 24 (1): 31 — 40. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.07.015>
- Xu, L. G., Lehmann, B., Mao, J. W., et al., 2012. Mo Isotope and Trace Element Patterns of Lower Cambrian Black Shales in South China: Multi-Proxy Constraints on the Paleoenvironment. *Chemical Geology*, 318 — 319: 45 — 59. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.016>
- Xu, L. G., Lehmann, B., Mao, J. W., et al., 2011. Re-Os Age of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au Mineralization in Early Cambrian Black Shales of South China—A Reassessment. *Economic Geology*, 106 (3): 511 — 522. <https://doi.org/10.2113/econgeo.106.3.511>
- Xu, Z., Shi, W. Z., Zhai, G. Y., et al., 2017. Relationship Differences and Causes between Porosity and Organic Carbon in Black Shales of the Lower Cambrian and the Lower Silurian in Yangtze Area. *Earth Science*, 42 (7): 1223 — 1234 (in Chinese with English abstract).
- Yang, B., Steiner, M., Li, G. X., et al., 2014. Terreneuvian Small Shelly Faunas of East Yunnan (South China) and Their Biostratigraphic Implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 398: 28 — 58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.07.003>
- Yang, C., Zhu, M. Y., Condon, D. J., et al., 2017. Geochronological Constraints on Stratigraphic Correlation and Oceanic Oxygenation in Ediacaran-Cambrian Transition in South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 140: 75 — 81. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.03.017>
- Yang, X. L., Zhao, Y. L., Zhu, M. Y., et al., 2010. Sponge Spicule Fossils from the Jiumenchong and Zhalagou Formations (Cambrian) of Guizhou. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 27 (3): 243 — 252 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, Y. Y., Cai, C. F., Wang, T. K., et al., 2014. Redox Condition during Ediacaran-Cambrian Transition in the Lower Yangtze Deep Water Basin, South China: Constraints from Iron Speciation and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in the Diben Section, Zhejiang. *Chinese Science Bulletin*, 59 (28): 3638 — 3649. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0483-3>
- Zhang, J. P., Fan, T. L., Algeo, T. J., et al., 2016. Paleo-Marine Environments of the Early Cambrian Yangtze Platform. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 443: 66 — 79. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.11.029>
- Zhang, X. L., Cui, L. H., 2016. Oxygen Requirements for the Cambrian Explosion. *Journal of Earth Science*, 27 (2): 187 — 195. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0690-8>
- Zhang, X. L., Shu, D. G., Han, J., et al., 2014. Triggers for the Cambrian Explosion: Hypotheses and Problems. *Gondwana Research*, 25 (3): 896 — 909. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.06.001>
- Zhang, Y. Y., He, Z. L., Jiang, S., et al., 2017. Marine Redox Stratification during the Early Cambrian (ca. 529 — 509 Ma) and Its Control on the Development of Organic-Rich Shales in Yangtze Platform. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18 (6): 2354 — 2369. <https://doi.org/10.1002/2017gc006864>
- Zhao, F. C., Hu, S. X., Caron, J. B., et al., 2012. Spatial Variation in the Diversity and Composition of the Lower Cambrian (Series 2, Stage 3) Chengjiang Biota, Southwest China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 346 — 347: 54 — 65. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.05.021>
- Zhao, J. H., Zhou, M. F., Yan, D. P., et al., 2011. Reappraisal of the Ages of Neoproterozoic Strata in South China: No Connection with the Grenvillian Orogeny. *Geology*, 39 (4): 299 — 302. <https://doi.org/10.1130/g31701.1>
- Zhou, C. M., Jiang, S. Y., 2009. Palaeoceanographic Redox Environments for the Lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from Pyrite Framboids, Redox Sensitive Trace Elements, and Sponge Biota Occurrence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeo-*

- ecology*, 271 (3 – 4): 279 – 286. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.10.024>
- Zhou, M. Z., Luo, T. Y., Liu, S. R., et al., 2013. SHRIMP Zircon Age for a K-Bentonite in the Top of the Laobao Formation at the Pingyin Section, Guizhou, South China. *Science China Earth Sciences*, 56(10): 1677 – 1687. <https://doi.org/10.1007/s11430-013-4604-7>
- Zhu, B., Jiang, S. Y., Yang, J. H., et al., 2014. Rare Earth Element and Sr-Nd Isotope Geochemistry of Phosphate Nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 398: 132 – 143. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.10.002>
- Zhu, M. Y., 2010. The Origin and Cambrian Explosion of Animals: Fossil Evidences from China. *Acta Palaeontologica Sinica*, 49(3): 269 – 287 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 庞艳春, 林丽, 徐可, 等, 2016. 贵州福泉牛蹄塘组蠕虫状化石组合的发现. *地球科学*, 41(4): 612 – 618.
- 徐壮, 石万忠, 翟刚毅, 等, 2017. 扬子地区下寒武统与下志留统黑色页岩孔隙度与有机碳关系差异性及其原因. *地球科学*, 42(7): 1223 – 1234.
- 杨兴莲, 赵元龙, 朱茂炎, 等, 2010. 贵州寒武系九门冲组和渣拉沟组中的海绵骨针化石. *微体古生物学报*, 27(3): 243 – 252.
- 朱茂炎, 2010. 动物的起源和寒武纪大爆发: 来自中国的化石证据. *古生物学报*, 49(3): 269 – 287.