

doi:10.3799/dqkx.2015.100

华南李家沱剖面寒武纪纽芬兰世海水 氧化还原性质演化及其驱动因素

向雷^{1,2},蔡春芳²,贺训云²,姜磊²,袁余洋²,汪天凯²,贾连奇²

1.中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

2.中国科学院南京地质古生物研究所,江苏南京 210008

摘要: 大气—海洋含氧量的演化对埃迪卡拉纪—寒武纪转折期的后生动物大爆发事件具有重要影响。为探讨寒武纪纽芬兰世中国南方海洋氧化还原性质的演化及其初级生产力、海水硫酸盐浓度等演化驱动因素,分析了李家沱剖面纽芬兰世留茶坡组和小烟溪组微量元素、有机碳含量、有机碳同位素、总硫含量、黄铁矿硫同位素等,该剖面沉积于斜坡—盆地环境且出露齐全。该剖面上 V/Sc、Th/U 及 Mo、U、V、Ni、Cu 等元素的富集系数呈现出 5 个变化旋回,其中留茶坡组中上部和小烟溪组中部各存在一氧化环境段,其余层段处于缺氧环境,而 Re/Mo 则显示仅在小烟溪组中部水体出现过短暂的氧化环境和含有游离 H₂S 的硫化环境,其余层段处于没有游离 H₂S 的缺氧非硫化环境。Ba、Ni、Cu、Zn、Cd 等微量元素的富集系数及 TOC 表明:留茶坡组的有机质沉降量和埋藏量都明显小于上覆小烟溪组;而在小烟溪组中,其中部有机质的沉降量和埋藏量最低,下部最高,上部次之。TOC/TS、TS 以及黄铁矿硫同位素的垂向演化趋势等都显示李家沱剖面纽芬兰世大都处于低海水硫酸盐浓度环境。低海水硫酸盐浓度是造成李家沱剖面纽芬兰世缺氧水体未富集游离 H₂S 的主要原因。大气含氧量的升高是导致李家沱剖面小烟溪组中部出现短暂氧化环境以及近硫化环境的主要原因。

关键词: 微量元素;黄铁矿硫同位素;氧化还原性质;海水硫酸盐浓度;纽芬兰世;李家沱剖面;地球化学。

中图分类号:P632

文章编号:1000-2383(2015)07-1197-18

收稿日期:2014-12-30

Ocean Redox State Evolution and Its Controlling Factors during Cambrian Terreneuvian Epoch: Evidence from Lijiatuo Section, South China

Xiang Lei^{1,2}, Cai Chunfang², He Xunyun², Jiang Lei², Yuan Yuyang², Wang Tianshui², Jia Lianqi²

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: The evolution of atmospheric and oceanic oxygen content played an important role in the metazoans' radiation around Ediacaran-Cambrian transition. To explore the vertical stratigraphic evolution and controls of the redox ocean state, primary productivity and seawater sulfate levels during the Terreneuvian epoch, South China, Lijiatuo section, a well-exposed one that is located in the slope and basin environment and consists of mudstones of Xiaoyanxi Formation and cherts of Liuchapo Formation, is selected as the study area for an in-depth analysis of the trace elements, total organic carbon(TOC), organic carbon isotopes, total sulfur(TS) and the sulfur isotope of the pyrite. Based on the ratios of V/Sc, Th/U and the enrichment factors of Mo, U, V, Ni and Cu in the Lijiatuo section, five oxic-anoxic cycles are identified across the Terreneuvian epoch. Except for the middle-upper Liuchapo Formation and the middle Xiaoyanxi Formation, the rest parts of the Lijiatuo section are under anoxic conditions. The Re/Mo ratios demonstrate that the oxic environment of the middle Xiaoyanxi Formation is accompanied by transient sulfidic conditions, and the rest parts of the section are under anoxic and non-sulfidic conditions. All the TOC and the

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(No.2011CB808800);国家基金委重大项目(No.41290260);国家杰出青年基金项目(No.41125009)。

作者简介:向雷(1982—),男,博士后,主要从事古环境地球化学研究.E-mail: 649900940@qq.com

引用格式:向雷,蔡春芳,贺训云,等,2015.华南李家沱剖面寒武纪纽芬兰世海水氧化还原性质演化及其驱动因素.地球科学——中国地质大学学报,40(7):1197—1214.

enrichment factors of Ba, Ni, Cu, Zn and Cd demonstrate that both the sink and burial flux of organic matter of Liuchapo Formation are lower than those of the overlying Xiaoyanxi Formation. The highest sink and burial fluxes of organic matter in the Xiaoyanxi Formation appear in its lower parts, however, whereas the lowest sink and burial fluxes of organic matter in the Xiaoyanxi Formation appear in its middle parts. The proxies of TOC/TS, TS and the vertical trend of sulfur isotope of pyrite show that the majority of the Lijiatuo section is under low seawater sulfate levels. The low seawater sulfate level was the dominating control for the depletion of free H₂S in the majority of the anoxic depositional environment of Lijiatuo section during Terreneuvian epoch. The rise of the atmospheric oxygen content was the principal driver for the coupled, transient oxic and near sulfidic environment in the middle Xiaoyanxi Formation.

Key words: trace element; sulfur isotope of pyrite; redox state; seawater sulfate level; Terreneuvian epoch; Lijiatuo section; geochemistry.

0 引言

埃迪卡拉纪—寒武纪界线(Ediacaran-Cambrian boundary, 简称 ECB)附近发生了以埃迪卡拉生物群为前奏、以小壳化石为序幕和以澄江动物群为主幕的寒武纪大爆发事件(舒德干, 2009; 舒德干等, 2009; 朱茂炎, 2010)。寒武纪生物大爆发的原因, 多数学者认为是生物自身和外部环境共同作用的结果, 其中生物自身的原因包括基因、演化和生态系统的突破等, 而在外部环境中大气—海水含氧量的提高居于重要地位(Marshall, 2006)。

前人对华南寒武纪纽芬兰世到第二世的沉积水体的氧化还原性质做过大量工作。贵州松林等地的 Mo 同位素、微量元素显示在寒武纪纽芬兰世中期存在硫化事件(Wille et al., 2008; Jiang et al., 2009; Pi et al., 2013)。浅水环境的川西北沙滩剖面、斜坡—盆地环境的黔东南松桃剖面等的黄铁矿硫同位素($\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$)、黄铁矿矿化程度(degree of pyritization, DOP)、微量元素等显示在寒武纪纽芬兰世出现过硫化环境(Goldberg et al., 2007; Guo et al., 2007a)。桂北斜坡—盆地环境的泗里口剖面微量元素、草莓状黄铁矿粒径、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 及铁组分等显示, 在 ECB 附近的老堡组沉积环境处于缺氧非硫化状态, 湖南留茶坡剖面 ECB 附近的留茶坡组微量元素显示其处于缺氧环境(Chang et al., 2009, 2010, 2012; 常华进等, 2009)。斜坡—盆地环境的龙鼻嘴剖面的干酪根稀土元素、铁组分、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 等显示该剖面在纽芬兰世总体上处于缺氧非硫化环境, 仅在个别层段零星发育硫化环境(Wang et al., 2012a; 邓义楠等, 2014)。与此同时, 龙鼻嘴剖面纽芬兰世持续的缺氧非硫化环境直到第二世才转变为氧化环境, 这与松桃剖面 ECB 附近由缺氧非硫化过渡到硫化环境最后再次恢复到缺氧非硫化环境的垂向演化模式存在

差别。龙鼻嘴等剖面纽芬兰世到第二世初期广泛存在的持续性缺氧非硫化环境对前人提出的该时期华南洋、甚至全球范围内的深海遍布硫化环境的空间分布模式提出了挑战(Goldberg et al., 2007; Wille et al., 2008)。与此同时, 龙鼻嘴等深水环境中缺氧水体并未富集游离 H₂S 的原因尚需进一步探讨。因此需要更多的剖面, 特别是斜坡—盆地环境的资料去约束华南洋纽芬兰世海水氧化还原性质的垂向演化和空间分布、沉积水体氧化还原性质演化的驱动机制以及沉积水体氧化还原性质的演化, 这对纽芬兰世生物演化的意义。

为探讨这些问题, 本研究选取李家沱剖面(沉积于斜坡—盆地环境且连续出露, 图 1), 针对纽芬兰世的留茶坡组硅质岩和小烟溪组泥岩, 分析其有机碳含量及同位素值、总硫含量、黄铁矿硫同位素、微量元素等, 研究斜坡—盆地环境纽芬兰世沉积水体的氧化还原性质的垂向演化、初级生产力的垂向演化、海水硫酸盐浓度及沉积水体氧化还原性质的控制因素及其生物学意义。

1 地质背景

前寒武纪—寒武纪过渡期, 中国南方受到了劳伦古陆与冈瓦纳古陆重组事件的影响, 中国南方由一个裂谷盆地向被动大陆边缘演化(Chen et al., 2009)。传统上, 华南寒武系被划分为上、中、下 3 统, 其中, 下寒武统按从老到新又被进一步细分为梅树村阶、筇竹寺阶、沧浪铺阶和龙王庙阶。近年来, 传统的寒武系三分方案逐渐被四分方案所取代, 两者之间主要的修订就在于将原下寒武统依据三叶虫的首次出现时间点划分为三叶虫出现之前的第 1 统(纽芬兰统)和出现之后的第 2 统, 因此, 新修订的纽芬兰统大致与中国南方前人所使用的下寒武统梅树村阶的

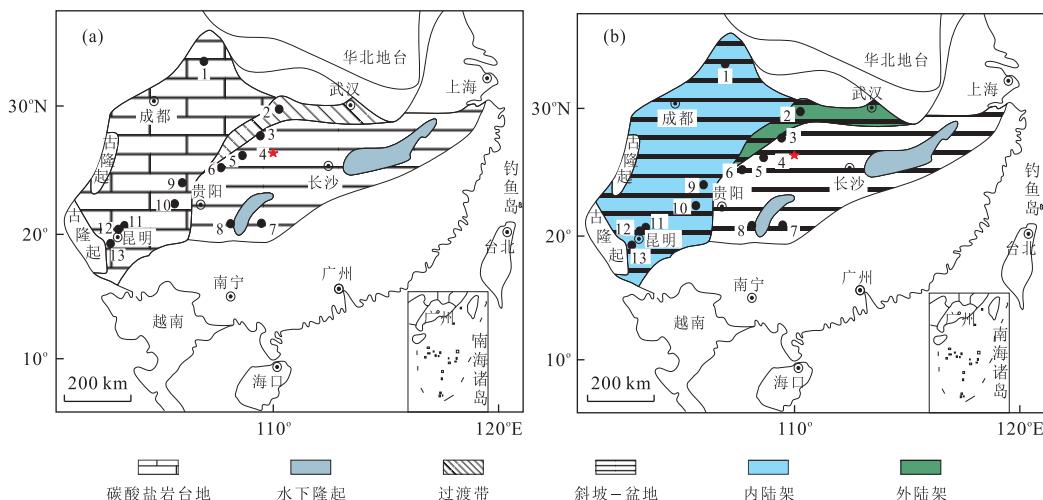


图1 中国南方早中纽芬兰世岩相(a)和晚纽芬兰世岩相古地理分布(b)

Fig.1 Simplified palaeogeographic map of Yangtze platform during the Early-Middle Terreneuvian epoch (a) and Yangtze platform during the Late Terreneuvian epoch (b)

据 Goldberg et al. (2007) 和 Jiang et al. (2012) 修改. 1. 沙滩剖面; 2. 三峡地区; 3. 柏子坪剖面; 4. 李家沱剖面; 5. 龙鼻嘴剖面; 6. 松桃剖面; 7. 泗里口剖面; 8. 渣拉沟剖面; 9. 松林剖面; 10. 戈仲伍剖面; 11. 肖滩剖面; 12. 老林剖面; 13. 梅树村剖面

时间分布范围大致相同(罗惠麟等, 1984; 项礼文和朱兆玲, 1999). 纽芬兰统和第2统各自再细分为2个阶, 其中纽芬兰统第1阶(幸运阶)的底界以遗迹化石 *Trichophycus pedum* 的首现为标志, 第2阶的底界通常以小壳化石(Small Shelly Fossils, SSFs) *Watsonella crosbyi* Zone的首现为标志. 华南的纽芬兰统和第2统分别以滇东统和黔东统命名, 而滇东统则由晋宁阶和梅树村阶组成, 分别与国际地层表中的幸运阶和第2阶对应(Ogg, 2008; 彭善池, 2009; Peng and Babcock, 2011; Kouchinsky et al., 2012).

中国南方寒武纪纽芬兰世很大程度上继承了新元古代末期的沉积格局. 纽芬兰世初期总体由无镶边的碳酸盐岩台地环境逐渐向深水过渡到斜坡—盆地环境(Zhu et al., 2003). 具体是: 四川、云南及贵州西北为碳酸盐岩台地, 并发育一套含磷质沉积(钱逸等, 2002; Goldberg et al., 2007); 在湖北等地, 逐渐过渡为泥质、硅质与碳酸盐岩的间互沉积; 而在贵州东南部、湖南和广西等地则发育由硅质岩和上覆的泥质岩层所组成的斜坡—盆地相沉积(图1a). 在纽芬兰世初期, 中国南方经历了一次全球性的海侵事件(杨家和徐世球, 1997; Steiner et al., 2001), 而在纽芬兰世的中—晚期之交, 发生了一次大规模的海退事件, 使得四川、湖北、云南等地的台地沉积区暴露、剥蚀形成不整合面(Goldberg et al., 2007; Jiang et al., 2012). 在晚纽芬兰世初期, 海平面的快

速上升使得浅水环境由纽芬兰世早—中期的碳酸盐岩台地沉积演变为硅质碎屑陆架沉积(图1b). 通过对云南东部纽芬兰世小壳化石的详细研究, 划分出 *Anabarites trisulcatus-Protohertzina anabarica* Assemblage Zone(SSFs 1), *Paragloborilus subglobosus-Purella squamulosa* Assemblage Zone(SSFs 2), *Watsonella crosbyi* Assemblage Zone(对应于 *Heraultipegma yunnanensis* Zone)(SSFs 3), *Sinonachites flabelliformis-Tannuolina zhangwetangi* Assemblage Zone(SSFs 4) 4个小壳化石带, 在 SSFs 3 与 SSFs 4 间存在一个贫化石带(Li et al., 2007; Steiner et al., 2007).

李家沱剖面位于湖南省怀化市沅陵县凉水井镇东南(图1a和1b). 剖面自下而上地层依次为留茶坡组硅质岩、小烟溪组泥质岩. 留茶坡组与小烟溪组之间为整合接触. 在中国南方ECB附近广泛分布的留茶坡组硅质岩被认为是一套穿时沉积(Wang et al., 2012b), ECB位于其中—上部泥质含量增加的时段(钱逸和尹恭正, 1984). Guo et al. (2007b)在沅陵县所获得的完整留茶坡组地层是岩屋潭水库剖面的留茶坡组硅质岩和本文研究的李家沱剖面的留茶坡组硅质岩组合而成, 通过岩性和碳同位素的比对, 本文的李家沱剖面留茶坡组硅质岩相当于 Guo et al. (2007b)的留茶坡组的中—上部. 李家沱剖面留茶坡组下部为灰色厚层硅质岩, 上部为薄—中层硅质岩, 顶部夹少量灰质板状页岩, 局部地区夹少量

灰岩、白云岩透镜体。李家沱剖面小烟溪组下段以黑色炭质泥岩为主,夹黑色硅质岩、硅质炭质板状页岩及石煤层,近底部炭质板状页岩中含磷结核及富集钼、镍、钴、钒、铀等多种金属元素;上段为黑色炭质泥岩、白云质灰岩、灰岩或呈互层。该组化石稀少,仅在小烟溪组距底 9 m、18~23 m 处见有海绵化石(Guo *et al.*, 2007b)。

2 样品与实验方法

样品采自湖南省怀化市沅陵县李家沱剖面连续出露的留茶坡组硅质岩与小烟溪组泥质岩(图 2)。野外样品在实验室先去除风化表面,用 Shatter Box 8510 刚玉罐碾磨至 200 目,然后进行各项分析测试。

全岩有机碳同位素方法采用 Kump *et al.*(2011)的方法,具体步骤如下:(1)将 1~2 g 样品用过量 4 mol/L 的稀盐酸加热至 50~60 °C 溶解 2 h,而后静置 24 h;(2)用蒸馏水反复清洗样品至中性;(3)放入烘箱中恒温 60 °C 烘干;(4)按照质量比 1:8 称取前述经过稀盐酸溶解过的样品与 CuO 粉末,混合均匀,装入石英管中抽真空密封;(5)放入马弗

炉中,在恒温 850 °C 下充分反应,在真空线上打开,收集 CO₂ 气体;(6)利用中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室 MAT 253 型气体同位素比值质谱仪测定收集的 CO₂ 的碳同位素组成。碳同位素组成采用 V-PDB 标准,分析精度优于±0.1‰。

黄铁矿硫提取采用 Canfield *et al.*(1986)的铬还原方法。硫化银的硫同位素分析步骤如下:(1)称取前述通过铬还原法收集到的 Ag₂S 粉末 15 mg;(2)称取过量的 V₂O₅ 与 Ag₂S 混合,装入石英管;(3)升温至 1 050 °C,且真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 后,恒温 15 min;(4)用液氮冷冻收集释放的 SO₂ 气体于样品管中;(5)使用中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室中 Finnigan 公司生产的 Delta S 气体同位素质谱仪测定同位素比值。硫同位素采用 V-CDT 标准,分析精度优于±0.3‰;微量元素分析方法和程序与向雷等(2012)相同。微量元素富集系数的计算公式如下: $X\text{-ef} = (X/\text{Th})_{\text{样品}} / (X/\text{Th})_{\text{PAAS}}$,其中 X-ef 为微量元素富集系数,X 为该微量元素含量。富集系数通过对微量元素浓度进行 Al 的标准化校正以消除陆源碎屑的影响,并且消除成岩作用与变质作用的影响(Tribol

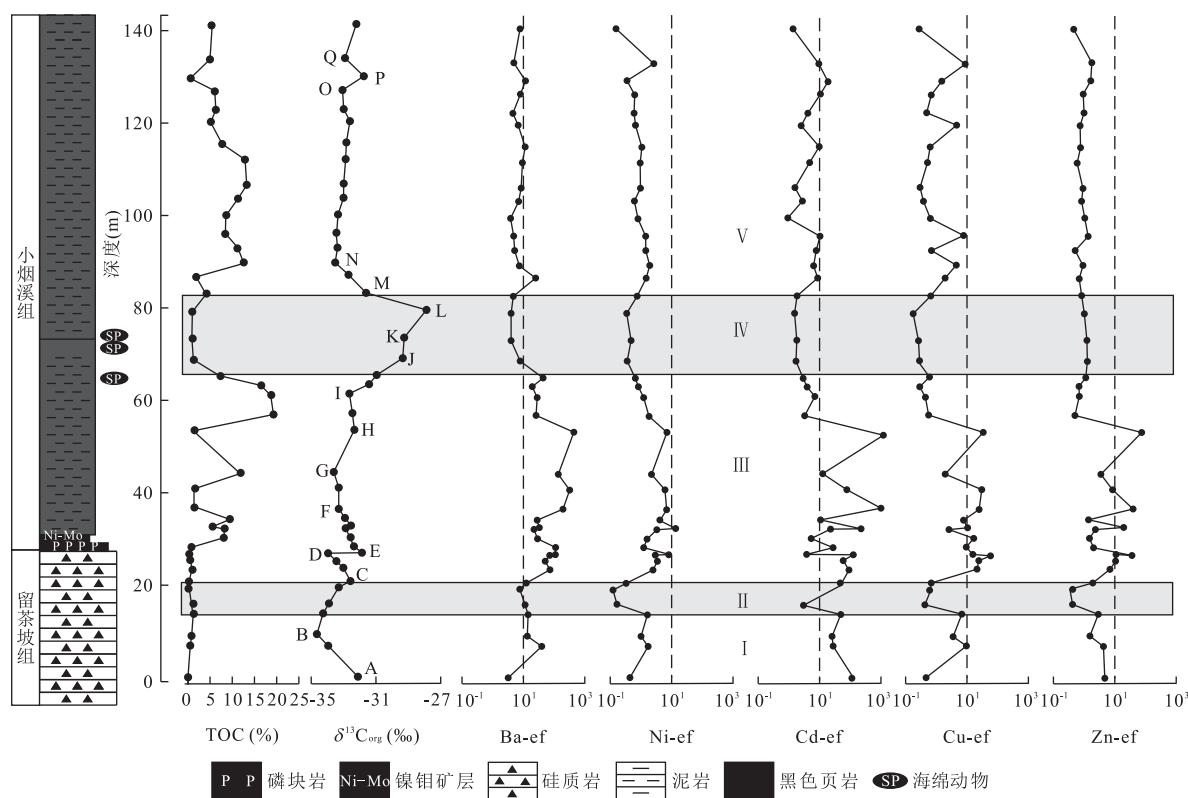


图 2 李家沱剖面有机碳含量、同位素组成及 Ba、Ni、Cd、Cu、Zn 等元素的富集系数

Fig.2 TOC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, and the enrichment factors of Ba, Ni, Cd, Cu and Zn from the Lijiatuo section, South China

ville et al., 2006; März et al., 2008; Algeo and Tribovillard, 2009). Th、Zr、Ti 等可替代 Al 计算微量元素的富集系数(Riquier et al., 2006),本研究未对主量元素 Al 进行分析,故选取 Th 替代 Al,并选择代表典型碎屑泥页岩组成的后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)作为标准计算富集系数(Steiner et al., 2001)。

总有机碳(TOC)和总硫(TS)的分析测定采用美国 LECO 公司生产的 CS-200,分析测试在中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验研究中心完成.TOC 的分析精度优于±0.5%,TS 的分析精度优于±1.5%.

3 结果

李家沱剖面留茶坡组硅质岩段的下部,有机碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)呈现出一个 2.6‰的负偏移,而后恢复并稳定到−33.1‰~−34.7‰.在留茶坡组硅质岩与上覆小烟溪组泥岩的岩性转换处,有机碳同位素值发生了一次 2.8‰的正偏移,而后在保持了一段相对比较稳定的时期之后,开始正偏移,偏移幅度达到 4.9‰,在正偏移达到峰值−27.8‰之后,又出现明显的负偏移,并且稳定到−33.6‰~−32.6‰;而在小烟溪组的顶部,略有正偏,偏移幅度小于 2‰

(表 1,图 2).

垂向上,李家沱剖面 V/Sc 与 Mo、U、V 的富集系数呈现相似的变化趋势,而 Th/U 与上述指标呈现相反的演化趋势.其大致可以划分出 5 个阶段(图 3).第 I 阶段,位于留茶坡组下部(0~13.70 m,图 3,带 I), Th/U 维持在 0.07~0.21, V/Sc 介于 114.19~156.73,Mo、U、V 的富集系数均大于 10,并且 Mo 的富集系数(Mo-ef)大于 U 的富集系数(U-ef),而 U 的富集系数(U-ef)又大于 V 的富集系数(V-ef).第 II 阶段,位于留茶坡组中部(13.70~20.60 m,图 3,带 II), Th/U 维持在 0.33~2.58,V/Sc 介于 9.41~12.52,Mo-ef>U-ef>V-ef,其中 Mo-ef 维持在 10 附近,U-ef 保持在 6 附近,V 基本无富集.第 III 阶段,位于留茶坡组上部到小烟溪组下部(20.60~62.83 m,图 3,带 III), Th/U 维持在 0.02~0.33,V/Sc 介于 85.25~726.70,U-ef>Mo-ef>V-ef,其中 Mo-ef 分布范围为 34.33~460.19,U-ef 分布范围为 47.83~961.25,V-ef 分布范围为 10.81~147.78.第 IV 阶段,位于小烟溪组中部(62.83~82.45 m,图 3,带 IV), Th/U 维持在 0.96~3.53,V/Sc 介于 4.50~13.13,U-ef>Mo-ef>V-ef,其中 Mo-ef 分布范围为 0.80~14.95,U-ef 分布范围为 4.46~16.44,V-ef 分布范围为 0.52~2.20.第 V 阶段,位于小烟溪组上部(82.45~

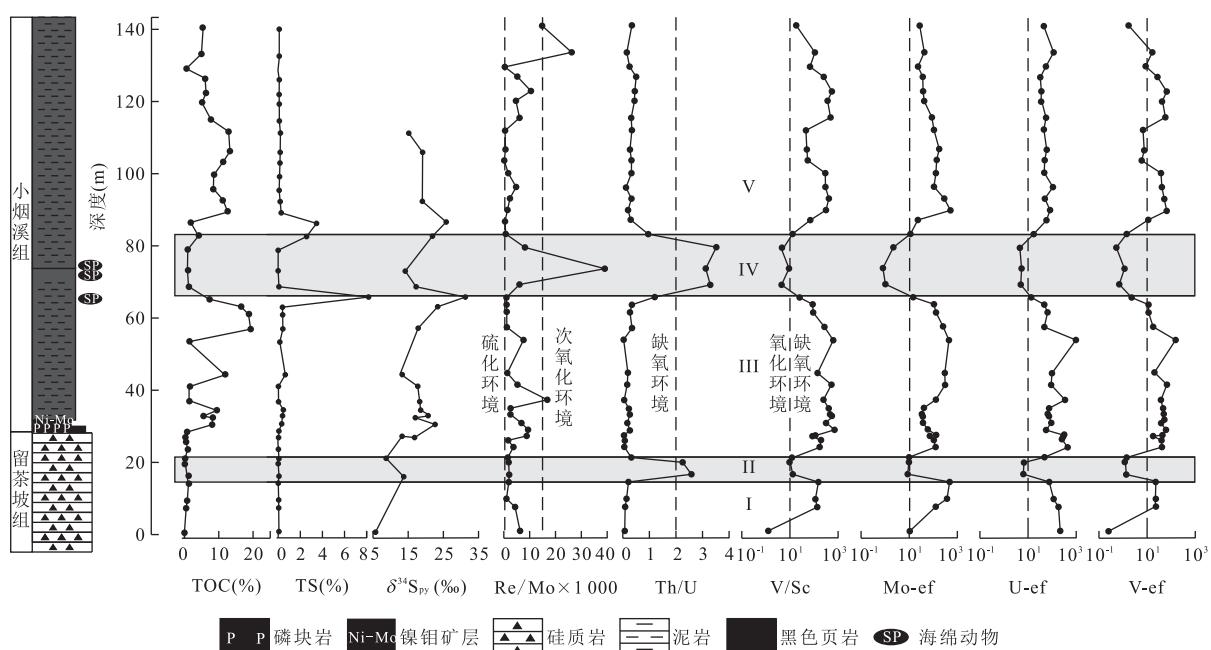


图 3 李家沱剖面总硫含量、黄铁矿硫同位素、 $\text{Re}/\text{Mo} \times 1000$ 、Th/U、V/Sc 及 Mo、U、V 富集系数

Fig.3 TS, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$, $\text{Re}/\text{Mo} \times 1000$, Th/U, V/Sc and the enrichment factors of Mo, U and V from the Lijiatuo section, South China

表 1 李家沱剖面地球化学数据

Table 1 Geochemical data of the Lijiatuo section during the Terreneuvian stage, South China

样品号	样品深度 (m)	TOC (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (V-PDB‰)	TS (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (V-CDT‰)	Th	Mo	Mo-ef	U	U-ef	V	V-ef	Ba	Ba-ef	Ni	Ni-ef
L-X-54	140.11	5.4	-32.2	0.1		11.6	24.10	29.70	33.70	45.7	194.0	1.7	4 092	7.8	7.70	0.2
L-X-52	132.61	4.9	-32.9	0.1		10.1	30.60	43.30	71.50	111.2	1531.0	15.5	2 315	5.0	111.00	2.6
L-X-51	128.71	0.6	-31.8	0.0		4.4	7.69	25.20	16.20	58.3	362.0	8.5	2 255	11.4	6.44	0.4
L-X-50	125.91	6.1	-33.1	0.1		6.6	16.30	35.40	13.70	32.7	1682.0	26.1	2 379	7.9	18.40	0.7
L-X-48	121.91	6.4	-33.0	0.1		6.0	15.60	37.50	13.60	35.9	3905.0	67.0	1 266	4.7	16.00	0.6
L-X-47	119.21	5.2	-32.6	0.1		4.0	11.60	41.50	8.90	35.0	1613.0	41.2	1 233	6.8	11.20	0.7
L-X-46	114.61	7.7	-32.8	0.1		3.6	22.40	90.00	12.10	53.4	2041.0	58.6	1 892	11.7	15.80	1.1
L-X-44	111.11	13.1	-32.9	0.2	15.1	4.0	32.30	114.90	11.50	45	254.0	6.5	1 705	9.3	16.20	1.0
L-X-41	105.81	13.2	-33.0	0.2	19.0	4.8	60.80	183.00	18.70	61.9	348.0	7.5	1 852	8.6	19.20	1.0
L-X-39	102.76	11.8	-33.0	0.2		4.7	46.40	140.30	14.50	48.2	275.0	5.9	1 558	7.3	12.50	0.6
L-X-38	99.21	8.8	-33.3	0.1		5.8	54.20	134.10	17.30	47	2080.0	36.8	1 007	3.8	19.50	0.8
L-X-36	95.36	8.5	-33.5	0.1		4.3	31.60	105.60	28.90	106.1	1708.0	40.8	928	4.8	26.00	1.5
L-X-34	92.15	11.3	-33.4	0.2	18.9	4.7	98.90	299.63	14.80	49.3	2443.0	52.9	1 150	5.4	28.90	1.5
L-X-32	88.95	12.7	-33.6	0.2		3.7	136.00	521.40	18.50	77.9	2152.0	58.9	1 308	7.7	28.90	1.9
L-X-31	86.15	2.0	-32.7	3.5	25.7	7.9	12.20	22.00	28.40	56.4	818.0	10.6	8 947	24.9	49.70	1.5
L-X-29	82.35	4.2	-31.6	2.6	21.9	13.0	10.40	11.40	13.60	16.4	176.0	1.4	2 670	4.5	41.90	0.8
L-X-28	78.55	1.1	-27.8	0.0		16.5	2.60	2.20	4.70	4.5	83.5.0	0.5	3 082	4.1	24.50	0.4
L-X-26	72.75	1.0	-29.3	0.1	14.2	12.4	0.70	0.80	3.97	5.0	133.0	1.1	2 254	4.0	26.90	0.5
L-X-24	68.35	1.4	-29.3	0.1	17.3	12.2	0.90	1.00	3.70	4.8	82.3	0.7	4 650	8.4	18.90	0.4
L-X-23	64.75	7.3	-30.9	8.4	31.1	8.0	8.30	15.00	6.70	13.2	172.0	2.2	15 751	43.5	23.00	0.7
L-X-21	62.73	16.6	-31.4	0.4	23.4	6.7	53.20	113.40	20.70	48.5	710.0	10.8	6 151	20.2	23.90	0.9
L-X-19	60.53	18.7	-32.7	0.4		5.7	51.90	131.40	22.80	63.4	618.0	11.2	7 277	28.3	29.00	1.2
L-X-18	56.53	19.4	-32.5	0.4	17.8	4.1	76.60	264.60	12.60	47.8	729.0	18.0	5 037	26.8	33.50	1.9
L-X-17	52.93	1.4	-32.3	0.2		0.4	12.10	460.20	23.00	961.3	544.0	147.8	7 420	434.2	11.40	7.2
L-X-16	43.93	11.9	-33.6	0.7	13.1	2.7	58.20	314.10	16.80	99.6	525.0	20.2	16 882	140.2	25.70	2.3
L-X-14	40.53	1.6	-33.3	0.1	17.8	0.3	5.70	323.20	1.50	93.0	154.0	62.9	3 641	320.4	6.90	6.6
L-X-11	36.41	1.6	-33.1	0.1	18.2	0.3	2.80	131.60	6.80	353.4	108.0	36.7	2 534	185.2	9.80	7.7
L-X-09	34.06	9.4	-32.9	0.5	18.5	2.7	7.60	40.70	12.10	71.2	1208.0	46.2	3 420	28.2	46.20	4.1
L-X-07	32.41	5.7	-32.5	0.4	20.6	1.0	2.40	34.30	4.00	64.2	475.0	49.6	1 444	32.5	50.90	12.4
L-X-05	31.95	8.3	-32.9	0.5	17.2	3.2	8.40	38.00	14.40	71.8	1499.0	48.6	3 204	22.4	40.60	3.1
L-X-03	29.98	8.1	-32.4	0.4	22.7	3.4	9.10	38.90	19.60	92.2	1265.0	38.7	4 256	28.0	21.60	1.5
L-X-02	28.08	0.8	-32.4	0.1		1.0	4.30	62.30	3.50	54.9	577.0	59.7	5 101	113.7	4.80	1.2
L-X-01	26.48	0.1	-31.2	0.0	13.1	0.2	2.00	148.30	4.00	333.3	78.9	42.4	906	104.9	6.60	8.3
L-L-12	26.45	0.7	-34.0	0.1	16.8	0.2	0.80	72.90	2.80	280.8	26.0	17.1	485	68.8	1.90	3.0
L-L-11	25.20	0.5	-33.5	0.0		0.3	1.90	105.80	4.40	275.9	96.7	39.5	570	50.2	3.60	3.4
L-L-10	23.20	0.9	-33.0	0.0		0.4	3.70	125.60	11.50	431.3	167.0	40.7	1 405	73.8	4.30	2.4
L-L-09	20.50	0.3	-32.6	0.1	8.43	2.5	1.80	10.30	7.40	47.0	34.2	1.4	1 447	12.9	3.50	0.3
L-L-08	19.10	0.3	-33.3	0.0		3.0	2.10	10.10	1.30	7.0	35.6	1.2	1 050	7.6	1.70	0.1
L-L-07	15.70	1.0	-33.9	0.1	13.80	2.4	1.40	8.40	0.90	6.1	32.3	1.4	1 252	11.5	1.80	0.2
L-L-06	13.60	1.3	-34.3	0.1		0.5	18.40	489.10	2.60	75.9	113.0	21.5	365	14.9	3.60	1.6
L-L-04	9.00	0.9	-34.7	0.0		0.8	21.10	379.50	5.60	111.1	177.0	22.7	478	13.2	3.40	1.0
L-L-03	6.70	0.7	-34.0	0.0		0.8	7.00	131.90	9.30	193.0	165.0	22.2	1 357	39.3	5.20	1.6
L-L-01	0.0	0.1	-32.1	0.1	5.90	5.5	4.10	10.50	76.20	216.9	13.1	0.2	820	3.3	9.80	0.4

样品号	样品深度(m)	Cd	Cd-ef	Cu	Cu-ef	Zn	Zn-ef	Sc	V/Sc	Th/U	Re	Re/Mo×1 000
L-X-54	140.11	0.1	1.4	17.9	0.3	28.3	0.90	10.5	18.5	0.3	0.353	14.7
L-X-52	132.61	0.7	9.4	464.0	8.8	101.0	3.86	14.2	107.8	0.1	0.803	26.2
L-X-51	128.71	0.6	19.5	35.4	1.5	39.7	3.30	5.5	65.5	0.3	0.005	0.7
L-X-50	125.91	0.5	11.1	25.0	0.7	31.0	1.70	6.4	262.8	0.5	0.083	5.1
L-X-48	121.91	0.2	4.5	15.1	0.5	31.4	1.90	6.8	570.9	0.4	0.164	10.5
L-X-47	119.21	0.1	2.6	94.9	4.5	16.4	1.50	4.3	376.0	0.5	0.054	4.7
L-X-46	114.61	0.2	9.6	12.4	0.7	14.6	1.50	4.4	467.1	0.3	0.137	6.1
L-X-44	111.11	0.1	4.8	10.5	0.5	13.6	1.20	5.4	47.5	0.4	0.021	0.7

续表 1

样品号	样品深度(m)	Cd	Cd-ef	Cu	Cu-ef	Zn	Zn-ef	Sc	V/Sc	Th/U	Re	Re/Mo×1 000
L-X-41	105.81	0.1	1.6	7.4	0.3	23.7	1.80	7.2	48.6	0.3	0.041	0.7
L-X-39	102.76	0.1	2.8	9.5	0.4	20.0	1.50	5.1	53.7	0.3	0.013	0.3
L-X-38	99.21	0.1	1.0	20.3	0.7	35.0	2.20	7.1	293.0	0.3	0.088	1.6
L-X-36	95.36	0.3	10.6	175.0	7.8	31.5	2.60	5.6	305.0	0.2	0.149	4.7
L-X-34	92.15	0.3	7.9	18.3	0.7	13.0	1.00	5.7	431.6	0.3	0.235	2.4
L-X-32	88.95	0.2	6.6	83.1	4.3	17.7	1.70	6.9	312.8	0.2	0.211	1.6
L-X-31	86.15	0.5	8.7	79.5	1.9	30.0	1.40	11.6	70.5	0.3	0.009	0.7
L-X-29	82.35	0.2	1.8	44.6	0.7	56.8	1.60	13.4	13.1	1.0	0.009	0.9
L-X-28	78.55	0.2	1.5	15.0	0.2	86.2	1.90	18.5	4.5	3.5	0.021	8.2
L-X-26	72.75	0.2	1.9	16.7	0.3	83.0	2.40	14.9	8.9	3.1	0.027	39.1
L-X-24	68.35	0.2	1.8	18.6	0.3	83.6	2.50	18.3	4.5	3.3	0.005	5.8
L-X-23	64.75	0.2	2.9	25.2	0.6	46.1	2.10	6.7	25.8	1.2	0.009	1.1
L-X-21	62.73	0.2	3.9	10.6	0.3	23.2	1.20	8.2	86.5	0.3	0.053	1.0
L-X-19	60.50	0.3	7.3	13.3	0.5	20.4	1.30	6.7	91.8	0.3	0.055	1.1
L-X-18	56.53	0.1	3.5	12.1	0.6	11.1	1.00	2.7	266.1	0.3	0.094	1.2
L-X-17	52.93	5.1	1935.8	63.8	32.4	160.0	152.10	0.9	635.5	0.1	0.094	7.8
L-X-16	43.93	0.2	13.0	27.1	2.0	47.9	6.50	3.7	140.4	0.2	0.057	1.0
L-X-14	40.53	0.1	81.2	39.5	30.1	11.3	16.20	0.3	532.9	0.2	0.030	5.3
L-X-11	36.41	3.5	1662.8	39.1	24.8	62.4	74.10	0.4	244.3	0.1	0.047	17.0
L-X-09	34.06	0.2	11.3	105.0	7.5	20.7	2.80	3.0	408.1	0.2	0.020	2.6
L-X-07	32.41	1.6	236.6	52.9	10.3	100.0	36.50	1.1	443.9	0.2	0.006	2.6
L-X-05	31.95	0.5	21.9	41.7	2.5	39.3	4.50	2.8	543.1	0.2	0.027	3.2
L-X-03	29.98	0.1	4.9	287.0	16.4	26.2	2.80	4.1	310.8	0.2	0.063	6.9
L-X-02	28.08	0.2	27.1	51.3	9.9	10.7	3.90	0.8	726.7	0.3	0.040	9.3
L-X-01	26.48	0.1	3.8	15.5	15.6	36.2	68.10	0.7	111.1	0.1	—	—
L-L-12	26.45	0.1	120.9	46.6	57.3	8.9	20.60	0.3	85.3	0.1	0.007	8.9
L-L-11	25.20	0.1	60.6	30.6	23.3	14.6	20.90	0.5	202.3	0.1	0.003	1.6
L-L-10	23.20	0.3	93.5	47.7	21.7	15.0	12.80	1.0	173.4	0.1	0.014	3.8
L-L-09	20.50	0.8	48.2	9.1	0.7	26.0	3.80	3.0	11.6	0.3	0.003	1.7
L-L-08	19.10	—	—	9.41	0.6	6.3	0.80	3.8	9.4	2.3	0.004	1.9
L-L-07	15.70	0.1	3.3	5.5	0.4	5.6	0.80	2.6	12.5	2.6	0.003	2.1
L-L-06	13.60	0.2	48.9	18.6	6.6	8.7	5.80	0.7	156.7	0.2	0.034	1.9
L-L-04	9.00	0.2	26.8	14.3	3.4	6.6	3.00	1.6	114.2	0.1	0.020	1.0
L-L-03	6.70	0.2	29.0	37.3	9.4	17.6	8.30	1.2	135.3	0.1	0.031	4.4
L-L-01	0	4.4	114.2	14.1	0.5	142.0	9.20	10.5	1.3	0.1	0.025	6.2

注:微量元素含量单位为 10^{-6} .

140.11 m, 图 3, 带 V), Th/U 维持在 0.14~0.48, V/Sc 介于 18.48~570.91, Mo-ef>U-ef>V-ef, 其中 Mo-ef 分布范围为 22.03~521.39, U-ef 分布范围为 32.67~111.24, V-ef 分布范围为 1.71~67.04. 整个剖面 Re/Mo 呈现出在 0.28~39.07 范围内大幅度变化, 并且大体呈现出 3 次主要的变化, 第 1 次在小烟溪组下部, 第 2 次在小烟溪组中部, 最后 1 次波动出现在小烟溪组顶部(表 1, 图 3).

李家沱剖面的有机碳含量(TOC)大致呈现出与 V/Sc、Mo-ef、U-ef、V-ef 等指标相同的变化趋势(图 3). 留茶坡组总体上比小烟溪组低得多, 并且留茶坡组下部(0~19.20 m)的 TOC(平均值为 0.76%)比留茶坡组中上部(19.20~28.90 m, 平均值为 0.52%)略高. TOC 在小烟溪组底部(28.9~

64.85 m, 平均值为 6.64%)比小烟溪组顶部(带 V, 平均值为 7.6%)和中部(带 IV, 平均值为 1.17%)都要高(表 1, 图 2).

李家沱剖面 Cd、Cu、Zn 等元素的富集系数大致也可分为 5 个不同的阶段, 各阶段的垂向位置大致与 V/Sc、Th/U 与 Mo-ef、U-ef、V-ef 等所识别和划分的阶段大致相同(图 2). 虽然 Ba、Ni 的富集系数的 5 阶段变化幅度不如 Cd-ef、Cu-ef、Zn-ef 显著, 但仍大致保持了与 Cd-ef、Cu-ef、Zn-ef 同向的演化趋势. 在留茶坡组下部(带 I), Cd-ef>Ba-ef>Cu-ef>Zn-ef>Ni-ef, Ba-ef 分布于 13.23~39.23, Cd-ef 分布于 26.80~48.91, Cu-ef 分布于 3.43~9.37, Zn-ef 分布于 2.95~8.25, Ni-ef 分布于 1.02~1.64. 在留茶坡组中部(带 II), Cd-ef>Ba-ef>Zn-ef>Cu-ef>

Ni-ef, Ba-ef 分布于 7.62~12.94, Cd-ef 分布于 3.29~48.19, Cu-ef 分布于 0.44~0.70, Zn-ef 分布于 0.75~3.78, Ni-ef 分布于 0.13~0.34。在留茶坡组上部到小烟溪组下部(带Ⅲ), Cd-ef>Ba-ef>Zn-ef>Cu-ef>Ni-ef, Ba-ef 分布于 20.17~434.15, Cd-ef 分布于 3.49~1 935.82, Cu-ef 分布于 0.30~57.32, Zn-ef 分布于 0.96~152.13, Ni-ef 分布于 0.85~12.39。在小烟溪组中部(带Ⅳ), Ba-ef>Cd-ef, 均明显高于 Zn-ef、Cu-ef、Ni-ef, Ba-ef 分布于 4.00~43.48, Cd-ef 分布于 1.50~2.91, Cu-ef 分布于 0.17~0.65, Zn-ef 分布于 1.56~2.45, Ni-ef 分布于 0.35~0.77。在小烟溪组顶部(带Ⅴ), Ba-ef、Ni-ef、Cd-ef、Cu-ef、Zn-ef 等较小烟溪组中部(带Ⅳ)略有上升, 但总体仍偏低, Ba-ef 分布于 3.83~24.85, Cd-ef 分布于 0.96~19.50, Cu-ef 分布于 0.29~8.76, Zn-ef 分布于 0.87~3.58, Ni-ef 分布于 0.16~2.62(表 1, 图 2)。

李家沱剖面 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 总体较重, 介于 5.9‰~31.1‰, 均值为 17.8‰。李家沱剖面 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 的垂向演化趋势上呈现出在留茶坡组下部(带Ⅰ)从 5.9‰增加到硅质岩段中部 13.8‰, 在留茶坡组中部(带Ⅱ)由 13.8‰下降到 8.4‰; 在留茶坡组上部到小烟溪组下部(带Ⅲ)持续上升到 31.1‰, 在小烟溪组中部(带Ⅳ)下降到 14.2‰; 在小烟溪组上部(带Ⅴ)则先上升到 25.7‰, 而后下降到 15.1‰(表 1, 图 3)。

4 讨论

4.1 地层对比

海水溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, 简称 DIC)库在十万年级以上的时间尺度, 被看作是均匀混合的(Zachos *et al.*, 2005)。同时期不同地区地层的有机碳同位素值之间以及有机碳同位素值与无机碳同位素值之间可以通过各自碳同位素的偏移幅度与偏移速率等进行对比。中国南方埃迪卡拉纪—寒武纪转折期的留茶坡组沉积大致开始于埃迪卡拉纪灯影期, 结束于纽芬兰世, 而李家沱剖面所在的湘中地区的小烟溪组沉积主体属于寒武纪纽芬兰世到第二世(庞维华等, 2011; Wang *et al.*, 2012b)。因此, 李家沱剖面留茶坡组沉积不早于灯影期, 小烟溪组沉积不晚于寒武纪第三世。李家沱剖面由于缺乏年代地层数据, 其硅质岩段中生物稀少, 上覆泥质岩段仅有少量不具有地层对比意义的生物化石(Guo *et al.*, 2007b), 故只能在岩石地层的约束下依据有

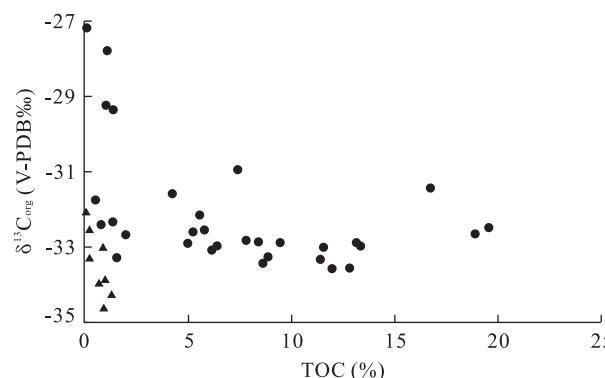


图 4 有机碳同位素组成与有机碳含量交会点

Fig.4 Crossplot of TOC versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in the Lijiatuo section
▲表示留茶坡组;●表示小烟溪组

机碳同位素进行地层对比。

4.1.1 有机碳同位素数据的可靠性 沉积水体和早成岩阶段的有机矿化作用与埋藏成岩阶段的热成熟作用都可能改变有机质的碳同位素值。通过对黑海、Kara 海、Cariaco 盆地等的研究发现: 有机矿化作用对沉积有机质的碳同位素组成的改变幅度为 -1‰ ~ 2‰ (Gong and Hollander, 1997; Lehmann *et al.*, 2002; Galimov, 2004)。在热成熟作用过程中, 沉积有机质中的 ^{12}C 相比较于 ^{13}C 会优先释放, 导致 TOC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 呈现出负相关关系, 但李家沱剖面并无此种负相关关系(图 4)。与此同时, 李家沱剖面连续沉积的留茶坡组和小烟溪组的总厚度不超过 200 m, 考虑地温梯度的影响, 则其小烟溪组最顶部和留茶坡组最底部地层之间所经历的埋藏温度相差至多 $6\text{~}10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此可以认为该剖面有机碳同位素值的垂向演化趋势受到有机质热成熟作用的影响较小。沙滩、松桃、瓮安等剖面的 H/C 分析结果也表明: 埋藏成岩阶段的热成熟作用对中国南方不同剖面纽芬兰世有机碳同位素值的影响差异不大, 都小于 3‰ (Guo *et al.*, 2007b)。Guo *et al.*(2007b) 对李家沱—岩屋潭剖面的有机碳同位素数据所进行的分析结果, 大致整体上比本文偏轻约 1‰ , 这可能与在不同的实验室所进行的分析有关。Guo *et al.*(2007b) 的研究表明, 碳同位素的变化层位和变化趋势大致与本文所获数据相同, 证实本文所获得的有机碳同位素是可靠的(图 5)。

4.1.2 李家沱剖面与华南其他剖面的碳同位素地层对比 华南斜坡—盆地相带中的 ECB 位于留茶坡组内部泥质与磷质含量增加的时段(钱逸和尹恭正, 1984; Zhu *et al.*, 2003; Goldberg *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009)。李家沱剖面留茶坡组未见底, 仅

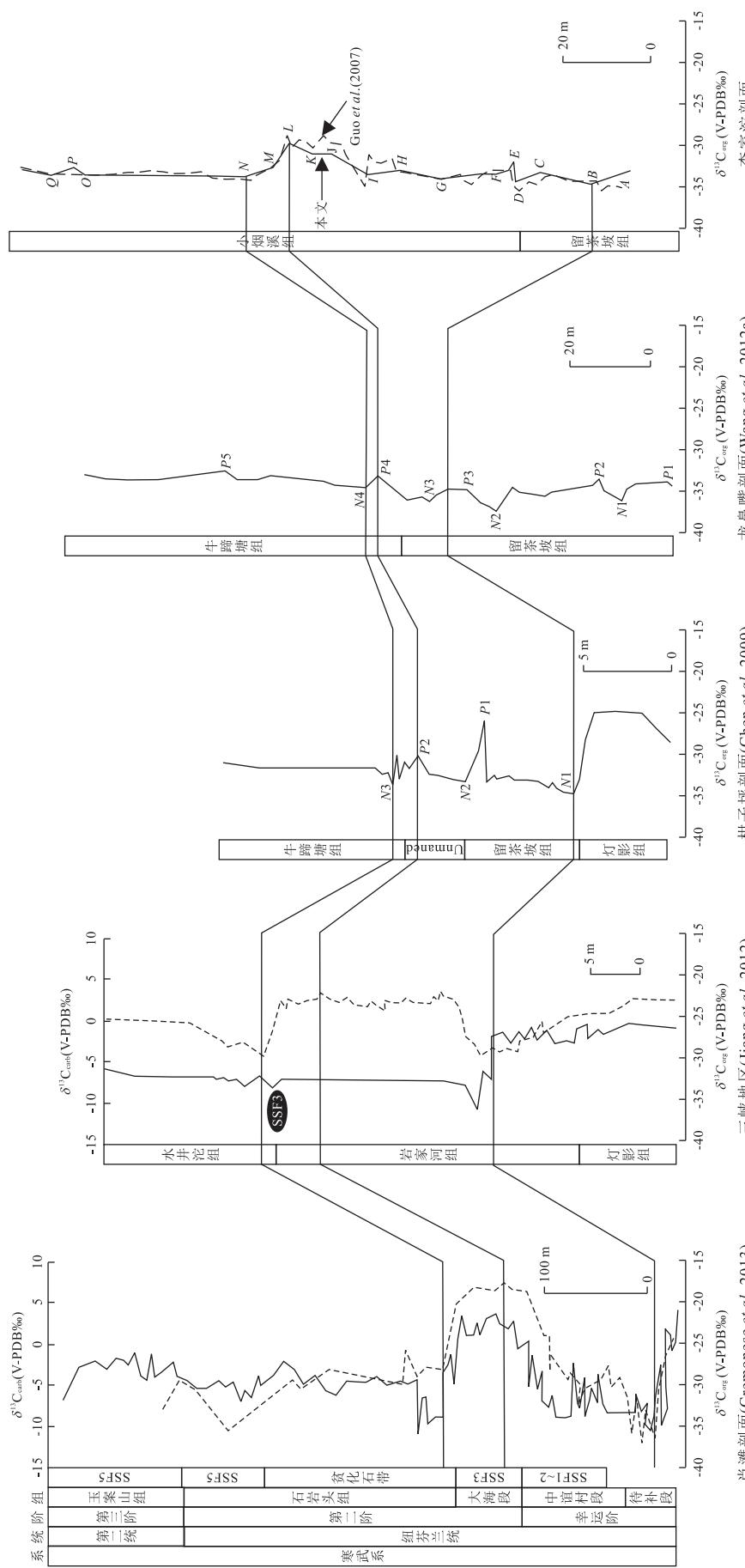


Fig.5 The carbon isotopes stratigraphic correlation across the South China from the inner shelf to basin transection, including the Lijiatuo section, Three Gorges, Ganziping section and Longbizui section

虚线代表无机碳同位素;实线代表有机碳同位素

出露留茶坡组中上部(Guo *et al.*, 2007b);本研究测试的数据及 Guo *et al.*(2007b)测试的数据都显示李家沱剖面留茶坡组硅质岩段中仅有一个 $-2\text{\textperthousand}$ $\sim -3\text{\textperthousand}$ 碳同位素偏移(图 5, 偏移 B),因此可将此碳同位素负偏移作为李家沱剖面的 ECB. 虽相比较于肖滩(周传明等, 1997; Cremonese *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013)、老林(Shen and Schidlowski, 2000; Li *et al.*, 2009)等台地相带剖面及柑子坪(Chen *et al.*, 2009)、三峡地区(Ishikawa *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2012)等过渡相区剖面($8\text{\textperthousand}\sim 12\text{\textperthousand}$)的碳同位素负偏移幅度而言, 李家沱剖面 ECB 碳同位素负偏移的幅度小得多, 但与同处于斜坡—盆地相带的袁家剖面(Guo *et al.*, 2013)、龙鼻嘴剖面(Wang *et al.*, 2012a)的偏移幅度大致相近. 虽然 ECB 在台地相与斜坡—盆地相的偏移幅度不同, 但 ECB 碳同位素负偏移在中国南方广泛存在.

在负偏移 B 之后, 李家沱剖面有机碳同位素值开始经历小幅正偏移 C, 之后经历负偏移 D, 在留茶坡组硅质岩与小烟溪组泥岩的岩性转换处呈现出 $2.8\text{\textperthousand}$ 的急速正偏移 E. 正偏移 C、E 之间的地层间距小于 10 m, 此种碳同位素正偏移与负偏移快速交替的特征与肖滩剖面、老林剖面的待补段(或小歪头山段)顶部到中谊村段底部之间的碳同位素波动特征大致相似(周传明等, 1997; Shen and Schidlowski, 2000; Li *et al.*, 2009), 只是老林剖面与肖滩剖面的偏移次数更多一些, 并且这些正偏移的偏移幅度明显高于李家沱剖面正偏移 C 和 E. 与李家沱剖面不同的是: 松桃剖面和龙鼻嘴剖面对应层段都只有一次正偏移, 但偏移幅度与李家沱剖面大致相当; 在柑子坪剖面, 却存在一偏移幅度达 $7.4\text{\textperthousand}$ 的快速正偏移, 其偏移幅度明显比李家沱剖面正偏移 E 大(Goldberg *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2012a).

在正偏移 E 之后, 本剖面有机碳同位素值经历快速负偏移 F, 而后伴随一段偏移速率明显降低的负偏移 G, 这一负偏移事件可与浅水台地的肖滩、老林等剖面的中谊村段、过渡带环境的柑子坪剖面留茶坡组硅质岩与牛蹄塘组泥岩之间的白云岩段分别对比(图 5).

负偏移 G 之后经历一次缓慢的碳同位素正偏移事件 L, L 大致可以分别与肖滩、老林等剖面的大海段、柑子坪剖面的正偏移 P2、龙鼻嘴剖面的正偏移 P4 相对比. 其中李家沱剖面正偏移 L 并未表现出浅水台地中正偏移到峰值之后的平台段, 并且偏移速率比老林剖面中谊村段与大海段之间正偏移的

速率慢, 偏移幅度也明显比台地环境的小.

在 L 之后, 经历一次负偏移 M, 其可以与肖滩剖面大海段顶部到石岩头组底部的负偏移相对应, 与柑子坪剖面牛蹄塘组底部的负偏移 N3 相对应, 与龙鼻嘴剖面牛蹄塘组底部的负偏移 N4 相对比, 与正偏移 L 相类似, 盆地环境中负偏移 M 的偏移幅度比台地环境小.

总之, 通过有机碳同位素的地层对比, 李家沱剖面留茶坡组到小烟溪组大致与云南东部肖滩、老林和梅树村等剖面的纽芬兰统地层相当(图 5).

4.2 氧化还原性质的垂向演化

微量元素 Re 在氧化海水中以 ReO_4^- 的形式存在, Re 在碎屑沉积物中的含量低于 0.05×10^{-9} , 但 Re 对于沉积水体或沉积物孔隙水的氧化还原性质极为敏感, 在缺氧环境中, Re 会大量富集(Morford *et al.*, 2012). 由于其和 Mo 对硫化环境的响应大致相似, 但是对于次氧化环境到缺氧非硫化环境的响应差异较大, 故 $\text{Re/Mo} \times 1000 > 15.0$ 被定义为次氧化环境, 而 $\text{Re/Mo} \times 1000 < 0.8$ 被认为是硫化环境(Ross and Bustin, 2009). Th、U、V、Sc 对沉积水体的氧化还原性质也具有不同的响应, 故 Th/U、V/Sc 也常被运用于判断沉积水体的氧化还原性质. Th/U 介于 $0\sim 2.0$, 代表缺氧环境, 大于 8.0, 代表氧化环境; V/Sc 小于 9.1, 代表了氧化环境, 而大于 9.1 则代表了缺氧环境(Kimura and Watanabe, 2001; Guo *et al.*, 2007a; Chang *et al.*, 2012).

微量元素 U、V 的大量沉淀常分别发生在海水 $\text{O}_2 < 5 \mu\text{M}$ 和 $\text{H}_2\text{S} < 5 \text{nM}$ 的次氧化—缺氧环境中. 而 Mo 则常在硫化的沉积水体或孔隙水环境中大量沉淀. 因此, Mo-ef、U-ef、V-ef 被广泛运用于判断沉积水体氧化还原性质. 当某种微量元素的富集系数大于 3, 说明相比于平均页岩而言, 该元素较富集; 而当富集系数大于 10 时, 可以认为该元素有明显的富集(Algeo and Tribovillard, 2009). 本文将 Mo-ef、U-ef、V-ef > 10 作为区分氧化环境与缺氧环境的标准.

依据上述原理, 李家沱剖面的 Th/U、V/Sc 与 Mo-ef、U-ef、V-ef 等指标均指示: 在李家沱剖面的留茶坡组中部(带Ⅱ)和小烟溪组中部(带Ⅳ)各发育一个氧化底水环境, 其余层段处于缺氧环境. Re/Mo 显示, 李家沱剖面小烟溪组中部(带Ⅳ)同样存在一个次氧化环境, 所不同的是: Re/Mo 显示的小烟溪组中部(带Ⅳ)的次氧化环境比 Th/U、V/Sc 与 Mo-ef、U-ef、V-ef 所显示的氧化环境的分布范围要

窄, 并且在此氧化事件前后, Re/Mo 显示其沉积环境分别接近于硫化环境。

因此, 李家沱剖面小烟溪组中部(带Ⅳ)的水体氧化事件基本可以确定。考虑到 Th/U 、 V/Sc 指标不能够明确区分不含游离 H_2S 的缺氧非硫化环境和含有游离 H_2S 的硫化环境, 而小烟溪组中部(带Ⅳ) Re/Mo 的低值相伴生的是 TS 的短暂而突然的大幅度升高, 故这一时期水体氧化事件前后出现的近硫化环境可视为真实的, 但尚需其他指标(比如铁组分)进一步验证。而在 Re/Mo 所显示的近硫化环境中, 之所以会在 Mo-ef 、 U-ef 、 V-ef 上显示出与氧化环境大致相同的低值, 主要可能是由于突然增加的 H_2S 使得沉积水体中 Mo 、 U 、 V 消耗速率远远超过补给速率, 导致其贫化造成的(Algeo and Lyons, 2006; März et al., 2008)。李家沱剖面微量元素所反映的小烟溪组中部(带Ⅳ)的水体氧化事件与海绵等化石的出现层位大致相当或略晚, 同时也与梅树村剖面中谊村段 Marker B 所代表的小壳动物群化石突然繁盛的时代大致相当或略晚(罗惠麟等, 1984; Guo et al., 2007b)。

总之, 综合前述地层对比结果, 李家沱剖面纽芬兰世沉积水体主体是没有游离 H_2S 的缺氧非硫化环境, 这与龙鼻嘴剖面相似, 而与松桃和沙滩等剖面发育较长时间的硫化环境不同。李家沱剖面中部出现的近硫化环境大致可以与龙鼻嘴剖面牛蹄塘组中的短暂的硫化环境相对比, 其可能比沙滩剖面和松桃剖面等地纽芬兰世较长时间的硫化环境出现得晚, 也结束得更早。这表明: 与埃迪卡拉纪的华南洋类似, 在纽芬兰世的华南洋, 不同剖面的海水硫酸盐浓度受控于各自与硫酸盐供给源距离的差异, 导致海水硫酸盐浓度在空间上呈现出非均质性, 从而使得同处于斜坡—盆地环境的不同剖面, 各自硫化环境的起止时间具有一定的差异(Li et al., 2010)。

4.3 初级生产力的垂向演化

某些与海洋透光带中藻等光养生物的生长过程密切相关的微量元素常被用于反演地质历史中的初级生产力。其中 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 、 Ba 等或作为光养生物的微营养元素, 或以吸附形式存在于光养生物中, 在光养生物沉降到沉积界面后, 随着有机质在早成岩阶段的分解, 赋存在有机质中的 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 等微量元素会被释放出来, 而后在缺氧的孔隙水环境中以有机金属络合物或硫化物等形式继续保存在沉积物中(Muñoz et al., 2012)。与 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 等不同的是: Ba 易于在次氧化—缺氧水体中释放出来, 并且迁移

掉, 但总体而言, 保存在原地的 Ba 会占到有机质分解产生的 Ba 的 75% 以上(Xiong et al., 2012)。

值得注意的是: 前人所述的 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 、 Ba 等生产力指标主要反映了光养生物沉降到沉积界面上的相对通量, 而不是海水透光带向沉积界面输送的有机质的相对通量。当然这种假设在显生宙的大多数地质历史时期都是适用的。这是因为在沉积水体的溶解态氧、硝酸盐、硫酸盐等氧化剂的数量没有巨幅波动的情况下, 光养生物的生产量与最终沉降到沉积界面的有机质的数量应该是成正比的。但是, 这样的假设并不适用于埃迪卡拉纪到纽芬兰世大 DOC 库存在的时期, 因为在这一时期, 有机质的埋藏量主要受控于 DOC 库的规模和沉降机制等, 反过来, DOC 库的规模取决于光养生物的生产力和有机矿化作用的消耗量、沉降量之间的差值, 在沉积水体的氧化还原性质和有机质沉降与埋藏的机制没有显著变化的情况下, 即使保持稳定的初级生产力, 其 DOC 库规模和有机质的埋藏量也会不断的增加。

如前所述, 李家沱剖面从留茶坡组到小烟溪组, Ba 与 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 等指标的变化趋势保持了较好的一致性, 虽然 Ba 、 Ni 、 Zn 、 Cu 和 Cd 对沉积水体的氧化还原状态的响应各异, 但是有机质却是这些元素富集的唯一共同的动力(Tribouillard et al., 2006), 从而 Ba 与 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 均较好指示了沉积界面的有机质沉降量。总体而言, 李家沱剖面的生产力指标显示出如下特征:

(1) 就图 2 所示的 5 个大阶段而言, 生产力指标与 TOC 在垂向上的相对大小也具有趋同性。如前所述, 生产力指标主要反映沉积水体中有机质的沉降量, 而 TOC 主要反映有机质的埋藏量, 也即是: 沉降到沉积界面的有机质经过早成岩阶段的有机矿化作用、埋藏成岩阶段的热成熟作用和表生风化作用之后的残余量。因此, TOC 不仅与有机质的沉降量有关, 还与沉积界面的氧化还原性质等因素有关。因此, Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cd 、 Ba 等指标能够反映李家沱剖面沉积期的有机质沉降量。

(2) 留茶坡组的生产力指标在留茶坡组下部(带Ⅰ)与上覆的小烟溪组上部(带Ⅴ)大致相当, 而留茶坡组中部的生产力指标位于整个剖面的最低值。

(3) 小烟溪组的生产力指标大致呈现出底部(带Ⅲ)最高, 波动也相对最大, 中部(带Ⅳ)的生产力指标最低, 上部(带Ⅴ)介于中部(带Ⅳ)和下部(带Ⅲ)之间。总体上小烟溪组底部(带Ⅲ)的有机碳沉降量指标比小烟溪组中上部(带Ⅳ、Ⅴ)都要大得多, 需要

注意的是：小烟溪组中部（带Ⅳ）和上部（带Ⅴ）生产力指标相差较小，但 TOC 在小烟溪组中部（带Ⅳ，平均值为 1.94%）和上部（带Ⅴ，平均值为 8.25%）却相差较大，这表明：氧化环境通过限制海洋中 P 的再循环利用，降低了初级生产力（Saltzman, 2005），氧化的水体环境显著同时也降低了沉积水体中的有机碳的保存能力。

值得注意的是，即使是小烟溪组中部（带Ⅳ）（沉积于氧化环境下，TOC 相对较低），其 TOC 的绝对值也比地质历史（如晚奥陶纪（Zhang et al., 2011）、晚二叠世（Algeo et al., 2013）、白垩纪（Sepúlveda et al., 2009））中许多缺氧环境，甚至是硫化环境的高。这表明纽芬兰世华南洋的初级生产力整体上维持在高水平。从浅水台地到深水盆地环境，中国南方的多个剖面发育多套纽芬兰世含磷层（罗惠麟等，1984；Guo et al., 2007b；Planavsky et al., 2010；Wen et al., 2011）；与此同时，本剖面及渣拉沟（向雷等，2012）、肖滩（Cremonese et al., 2013；Och et al., 2013）、沙滩、松桃（Guo et al., 2007a）、中南村（Pi et al., 2013）、泗里口（Chang et al., 2012）等剖面都显示：Ni、Cu、Zn 等微量元素及 Mo、Fe 等生物固氮酶所需的微量元素在整个华南洋都明显富集。因此，微量元素和 N 的供给不会成为初级生产力的限制性因素（Anbar and Knoll, 2002），中国南方纽芬兰世海洋的普遍富营养化造成了这一时期的初级生产力。

4.4 海水硫酸盐浓度

如前所述，李家沱剖面除留茶坡组中部（带Ⅱ）和小烟溪组中部（带Ⅳ）处于短暂的氧化环境之外，其余时段都处于缺氧环境。缺氧环境依据水体是否存在游离的 H₂S 又可进一步细分为缺氧非硫化环境与硫化环境（Li et al., 2010）。在既没有溶解氧，也没有 NO₃⁻、Fe³⁺ 的富有机质环境中细菌硫酸盐还原（bacterial sulfate reduction，简称 BSR）反应都可以发生，因此，BSR 可发生在缺氧的沉积水体中（Johnston et al., 2010），从而在李家沱剖面的缺氧非硫化环境（带Ⅰ、Ⅲ、Ⅴ）中，其 BSR 都开始于沉积水体中。

李家沱剖面总体上处于低海水硫酸盐浓度环境，主要基于以下原因：

(1) 李家沱剖面留茶坡组硅质岩的 TOC/TS 为 1.1~29.0，平均值为 19.0，小烟溪组的 TOC/TS 为 0.6~76.6，平均值为 41.3，均远大于纽芬兰世沙滩剖面的硫化环境的 TOC/S_{py} (2.0~6.5，平均值为 3.6) 和松桃剖面的硫化环境的 TOC/S_{py} (0.2~16.1，

平均值为 6.1；Goldberg et al., 2007)。因为沉积物中的总硫 (TS) 大于或等于黄铁矿硫含量 (S_{py})，所以李家沱剖面的 TOC/S_{py} 比 TOC/TS 大。从而，李家沱剖面的 TOC/S_{py} 比松桃剖面和沙滩剖面的硫化层段的 TOC/S_{py} 也要大得多。与此同时，除小烟溪组中部 3 个异常高的数据点之外，李家沱剖面缺氧层段的总硫含量 (0.01%~0.67%，平均值为 0.15%) 比松桃剖面 (0.27%~2.67%，平均值为 1.48%) 和沙滩剖面 (0.67%~1.59%，平均值为 1.10%) 的硫化层段的 S_{py} 也要低得多，前人的研究证实华南洋在 ECB 附近并未呈现出异常低活性铁含量 (Goldberg et al., 2007；Canfield et al., 2008；Chang et al., 2010；Wang et al., 2012a)，所以，在李家沱剖面有机质和活性铁供给充足的缺氧环境，造成沉积物中 TS (尤其是 S_{py}) 异常低的主要原因在于当时斜坡—盆地环境总体较低的海水硫酸盐浓度 (Raiswell and Berner, 1985；Johnston et al., 2010)。所以李家沱剖面总体上处于低海水硫酸盐环境。从而在活性有机质充足供应的环境中，其海水中的 BSR 就足以极大地消耗掉沉积水体中的硫酸盐，使得海水对沉积物的硫酸盐供给受到极大的限制，从而也限制了孔隙水中 BSR 的强度及其产生的黄铁矿数量。

(2) 垂向上，δ³⁴S_{py} 呈现出与 Mo-ef、U-ef、V-ef 等同频的演化趋势。即是在留茶坡组和小烟溪组的缺氧环境，δ³⁴S_{py} 是不断升高的，而在处于氧化环境的小烟溪组中部（带Ⅳ），δ³⁴S_{py} 呈现出降低的趋势。这表明：在贫硫酸盐的缺氧环境背景下，随着 BSR 持续进行，海水硫酸盐浓度进一步降低，抑制了硫同位素分馏，导致 δ³⁴S_{py} 不断升高；相反地，随着氧化作用的不断进行，陆源黄铁矿氧化风化产生的硫酸盐注入量增加，使得 BSR 过程中的分馏幅度升高，δ³⁴S_{py} 出现负偏移。在现代高海水硫酸盐浓度环境中，氧化底水影响下的沉积物中的黄铁矿的 δ³⁴S_{py} 通常会呈现出正偏移，而缺氧水体中的黄铁矿的 δ³⁴S_{py} 会呈现出负偏移 (Strauss, 1997, 1999)。李家沱剖面 δ³⁴S_{py} 的垂向演化趋势与现代高海水硫酸盐硫酸盐浓度条件下受水体氧化还原性质控制的 δ³⁴S_{py} 的垂向演化趋势正好相反。

(3) 通过对大量实例的总结，Berner and Raiswell (1984) 提出：淡水湖相低硫酸盐浓度 (<280 μM) 环境中的沉积物，其 TOC/S_{py} 通常超过 10.0，而现代正常海水硫酸盐浓度 (约 28 mM) 环境中的沉积物的 TOC/S_{py} 通常在 2.8±1.5。李家沱剖面留茶坡组硅质岩的 TOC/TS 为 1.1~29.0，平均

值为 19.0, 小烟溪组的 TOC/TS 为 0.6~76.6, 平均值为 41.3。如前所述, 李家沱剖面的 TOC/S_{py} 比 TOC/TS 大, 故李家沱剖面大多数层段 TOC/S_{py} 远大于 10.0, 表明当时海水硫酸盐浓度总体上低于现代正常海水硫酸盐浓度, 而与淡水湖相的水体硫酸盐浓度更加接近。

综上所述, 虽然定量恢复李家沱剖面沉积期的海水硫酸盐浓度存在较大困难, 但总体上, 李家沱剖面纽芬兰世的沉积水体处于相对低海水硫酸盐浓度的环境。

4.5 海水氧化还原性质演化的驱动因素

大气含氧量、海洋循环速率和有机矿化作用等因素都可能影响到沉积水体的氧化还原性质。有机矿化作用的性质和程度同时受到活性有机质沉降量、海水硫酸盐浓度和活性铁浓度三者之间的相对供给量的影响, 在不同的相对供给量的影响下分别形成碳限制、硫限制和铁限制的环境, 硫化环境的形成是以沉积水体中活性有机质的供给量足以消耗掉沉积水体中的 O₂、NO₃⁻、Fe³⁺, 以及 BSR 产生的 H₂S 足以消耗掉沉积水体中的 Fe²⁺ 为前提条件的, 也即是所谓 C-S-Fe-O 关系原理(Raiswell and Berner, 1985; Johnston et al., 2010)。

李家沱剖面所在的湘中地区的小烟溪组厚度为 147.00~350.00 m, 依据本文的地层对比结果, 这一地层所代表的最大时间跨度不超过传统意义上的整个早寒武世(541~510 Ma, 庞维华等, 2011; Kouchinsky et al., 2012), 因此其沉积速率不小于 4.7~11.3 m/Ma, 这远较浙江省长兴煤山剖面二叠纪—三叠纪界线附近(Permian-Triassic boundary, PTB)事件层的沉积速率(约 1.5 m/Ma)快。李家沱剖面小烟溪组泥质岩的 TOC 除顶部的一个数据点异常低(0.55%)之外, 其余层段(1.03%~19.35%)都要高得多, 因此, 李家沱剖面小烟溪组泥质岩段 TOC 的富集主要不是由于凝缩沉积造成的(Cao et al., 2009; Shen et al., 2011)。生物标志物等证据显示煤山剖面在初级生产力趋于崩溃的 PTB 事件层海水处于硫化环境, 而华南李家沱、龙鼻嘴等剖面纽芬兰世富有机质地层主体却处于缺氧非硫化环境, 没有达到硫化环境的程度(Grice et al., 2005; Chang et al., 2012; Wang et al., 2012a; Algeo et al., 2013)。PTB 附近广泛的野火及碳、硫同位素组成特征表明当时大气含氧量在 19%(大致相当于现代大气含氧量的 90%)以上, 这应该明显高于纽

芬兰世的大气含氧量(大致相当于现代大气含氧量的 5%~40%, Canfield and Teske, 1996; Berner, 2009; Zhang et al., 2014), 受此影响, 纽芬兰世的海洋的表层水体中的 O₂、NO₃⁻、Fe³⁺ 应该明显比 PTB 低, 所以 PTB 所需要的用于还原掉这些氧化剂的活性有机质数量应该明显比纽芬兰世高。相反地, 纽芬兰世受到热液供给的影响, 活性铁的含量可能会高于 PTB(Chen et al., 2009; Johnston et al., 2010)。依据前述 C-S-Fe-O 关系原理, 李家沱剖面纽芬兰世主体缺氧非硫化环境处于有机矿化作用, 不受活性有机质供给量限制, 而属于 BSR 产生的 H₂S 不足以消耗掉沉积水体中的 Fe²⁺ 的 S 限制环境(Raiswell and Berner, 1985; Johnston et al., 2010)。因此, 有机质不是造成李家沱剖面未出现长时间硫化环境的主要原因, 相反地, 低海水硫酸盐浓度是其主要原因。这与埃迪卡拉纪华南洋硫化环境的分布受控于海水硫酸盐浓度相似, 却与中元古代硫化环境的分布受控于初级生产力有较大差别(Li et al., 2010; Planavsky et al., 2011)。

李家沱剖面小烟溪组中部(带Ⅳ)有机碳同位素值的持续上升(图 2, I-L 阶段), 可能是该时期有机质大量埋藏的结果。因此, 该时期的沉积水体氧化事件可能与大气含氧量增加有关, 进一步的证据包括: 在小烟溪组中部(带Ⅳ)水体氧化事件前后伴随出现的近硫化环境, TS 的峰值以及在 TS 峰值出现之前的 Mo、U、V 等氧化还原敏感元素富集程度的小峰值(图 3, 表 1, 52.93 m)。大气含氧量上升会直接导致大陆黄铁矿的氧化风化作用加强, 使得经由河流向海洋注入的硫酸盐增加。随着海水硫酸盐浓度的升高, BSR 过程产生大量的 H₂S, 从而出现小烟溪组中部(带Ⅳ)Re/Mo 所显示的紧邻氧化事件出现的近硫化水体环境。短暂升高的海水硫酸盐浓度在同时期的龙鼻嘴剖面也有显示(Wang et al., 2012a), 这些硫酸盐浓度升高事件可能属于纽芬兰世海水硫酸盐浓度多阶段上升过程中的一幕(Chang et al., 2012)。因为 U、V 等元素大量沉淀所需的氧化还原电位相比较于黄铁矿更高一些, 所以导致李家沱剖面中 U、V 富集系数的峰值在 TS 的峰值和近硫化环境之前出现(Piper and Calvert, 2009)。与此同时, 在相对靠近陆地的诸如沙滩剖面等地, 其硫化水体出现的时间可能比处于斜坡—盆地环境的李家沱剖面早, 持续时间也会相对更长(Goldberg et al., 2007; Guo et al., 2007a; Canfield et al., 2008), 使得华南洋中 Mo、U、V 消耗速率远

远超过补给速率,导致其贫化.这也使得在李家沱剖面 TS 峰值出现之前,Mo、U、V 等元素的富集系数就已经明显下降.当李家沱剖面小烟溪组中部(带Ⅳ)沉积水体的含氧量上升到足以压制 BSR 时,近硫化环境则进一步转变为氧化环境,Mo、U、V 等微量元素的补给速率逐渐超过消耗速率,使得其储库规模得以恢复.

李家沱剖面小烟溪组下部(带Ⅲ)中大量有机质的生产及埋藏所产生的氧导致沉积水体中氧化还原界面向下迁移,这一方面扩大了生物的空间分布范围,促进了生物个体大小的发育,另一方面也促进了初级消费者数量的增加,同时也有利于改善生物的捕食策略,从而间接驱动生态系统复杂度的延伸(Sperling *et al.*, 2013).如前所述,云南东部梅树村、老林、肖滩等剖面的待补段或中谊村段所发现的小壳化石的出现和繁盛,以及本剖面在 61 m 处所发现的海绵化石都表明这一时期初级消费者及其相关的捕食生物可能正逐渐变得繁盛(Guo *et al.*, 2007b; Li *et al.*, 2009).

5 结论

李家沱剖面 V/Sc、Th/U 及 Mo、U、V、Ni、Cu 等元素的富集系数都显示除留茶坡组中部(带Ⅱ)和小烟溪组中部(带Ⅳ)各存在一氧化环境段外,其余时段均处于缺氧环境.而 Re/Mo 则显示小烟溪组中部(带Ⅳ)的水体氧化事件还伴随着短暂的水体近硫化环境的形成,其余时段处于缺氧非硫化环境.Ba、Zn、Cu、Ni、Cd 等微量元素的富集系数和 TOC 等表明,小烟溪组中部(带Ⅳ)氧化水体的有机质的沉降量和埋藏量都最低,而小烟溪组下部(带Ⅲ)最高,上部(带Ⅴ)次之.TOC/TS、TS、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 的垂向演化趋势等都显示李家沱剖面纽芬兰世大体都处于低海水硫酸盐浓度环境.相比较于初级生产力,总体上较低的海水硫酸盐浓度是造成李家沱剖面没有出现长时间缺氧硫化的主要原因.李家沱剖面小烟溪组中部的沉积水体含氧量上升是大气含氧量上升的结果,其有利于李家沱剖面海绵等动物的分布范围的扩展,也有利于同时代其他地区的小壳动物群的繁盛和生态系统的进化.

References

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

Implications for Analysis of Paleoredox and Paleo-hydrographic Conditions. *Paleoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 21: 1—23. doi: 10.1029/2004PA001112

Algeo, T. J., Tribouillard, N., 2009. Environmental Analysis of Paleoceanographic Systems Based on Molybdenum-Uranium Covariation. *Chemical Geology*, 268: 211—225. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.09.001

Algeo, T. J., Henderson, C. M., Tong, J. N., et al., 2013. Plankton and Productivity during the Permian-Triassic Boundary Crisis: An Analysis of Organic Carbon Fluxes. *Global and Planetary Change*, 105: 52—67. doi: 10.1016/j.gloplacha.2012.02.008

Anbar, A. D., Knoll, A. H., 2002. Proterozoic Ocean Chemistry and Evolution: A Bioinorganic Bridge. *Science*, 297: 1137—1142. doi: 10.1126/science.1069651

Berner, R. A., Raiswell, R., 1984. C/S Method for Distinguishing Fresh Water from Marine Sedimentary Rocks. *Geology*, 12: 365—368. doi: 10.1130/0091—7613(1984)12<365:CMFDFF>2.0.CO;2

Berner, R. A., 2009. Phanerozoic Atmospheric Oxygen: New Results Using the Geocarbsulf Model. *American Journal of Science*, 309: 603—606. doi: 10.2475/07.2009.03

Canfield, D. E., Poulton, S. W., Knoll, A. H., et al., 2008. Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep Water Chemistry. *Science*, 321: 949—952. doi: 10.1126/science.1154499

Canfield, D. E., Raiswell, R., Westrich, J. T., et al., 1986. The Use of Chromium Reduction in the Analysis of Reduced Inorganic Sulfur in Sediments and Shales. *Chemical Geology*, 54: 149—155. doi: 10.1016/0009—2541(86)90078—1

Canfield, D. E., Teske, A., 1996. Late Proterozoic Rise in Atmospheric Oxygen Concentration Inferred from Phylogenetic and Sulphur Isotope Studies. *Nature*, 382: 127—132. doi: 10.1038/382127a0

Cao, C. Q., Love, G. D., Hays, L. E., et al., 2009. Biogeochemical Evidence for Euxinic Oceans and Ecological Disturbance Presaging the End-Permian Mass Extinction Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 281: 188—201. doi: 10.1016/j.epsl.2009.02.012

Chang, H. J., Chu, X. L., Feng, L. J., et al., 2009. Terminal Ediacaran Anoxia in Deep Ocean: Trace Element Evidence from Cherts of the Liuchapo Formation, South China. *Science in China (Series D)*, 52: 807—822. doi: 10.1007/s11430—009—0070—7

Chang, H. J., Chu, X. L., Feng, L. J., et al., 2009. Framboidal Pyrites in Cherts of the Laobao Formation, South

- China; Evidence for Anoxic Deep Ocean in the Terminal Ediacaran. *Acta Petrologica Sinica*, 25(4): 1001–1007 (in Chinese with English abstract).
- Chang, H.J., Chu, X.L., Feng, L.J., et al., 2010. Iron Speciation in Cherts from the Laobao Formation. *Chinese Science Bulletin*, 55: 3189–3196. doi: 10.1007/s11434-010-4006-6
- Chang, H.J., Chu, X.L., Feng, L.J., et al., 2012. Progressive Oxidation of Anoxic and Ferruginous Deep Water during Deposition of the Terminal Ediacaran Laobao Formation in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 321: 80–87. doi: 10.1016/j.palaeo.2012.01.019
- Chen, D.Z., Wang, J.G., Qing, H.R., et al., 2009. Hydrothermal Venting Activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, Geochronological and Stable Isotopic Constraints. *Chemical Geology*, 258: 168–181. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.10.016
- Cremonese, L., Shields-Zhou, G.A., Struck, U., et al., 2013. Marine Biogeochemical Cycling during the Early Cambrian Constrained by a Nitrogen and Organic Carbon Isotope Study of the Xiaotan Section, South China. *Precambrian Research*, 225: 148–165. doi: 10.1016/j.precamres.2011.12.004
- Deng, Y.N., Guo, Q.J., Zhu, M.Y., et al., 2014. REE Geochemistry of Kerogen from Early Cambrian Black Rock Series in Western Hunan. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 39(3): 283–292. doi: 10.3799/dqkx.2014.027
- Grice, K., Cao, C.Q., Love, G.D., et al., 2005. Photic Zone Euxinia during the Permian-Triassic Superanoxic Event. *Science*, 307: 706–709. doi: 10.1126/science.1104323
- Galimov, E.M., 2004. The Pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ versus HI/OI Relation in Recent Sediments as an Indicator of Geochemical Regime in Marine Basins: Comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench. *Chemical Geology*, 204: 287–301. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.11.014
- 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: 175–193. doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.015
- Gong, C., Hollander, D.J., 1997. Differential Contribution of Bacteria to Sedimentary Organic Matter in Oxic and Anoxic Environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry*, 26: 545–563. doi: 10.1016/S0146-6380(97)00018-1
- Guo, Q.J., Shields, G.A., Liu, C.Q., et al., 2007a. 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: 194–216. doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.016
- Guo, Q.J., Strauss, H., Liu, C.Q., et al., 2007b. Carbon Isotopic Evolution of the Terminal Neoproterozoic and Early Cambrian: Evidence from the Yangtze Platform, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254: 140–157. doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.014
- Guo, Q.J., Strauss, H., Zhu, M.Y., et al., 2013. High Resolution Organic Carbon Isotope Stratigraphy from a Slope to Basinal Setting on the Yangtze Platform, South China: Implications for the Ediacaran-Cambrian Transition. *Precambrian Research*, 225: 209–217. doi: 10.1016/j.precamres.2011.10.003
- Ishikawa, T., Ueno, Y., Komiya, T., et al., 2008. Carbon Isotope Chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian Boundary Section in the Three Gorges Area, South China: Prominent Global Scale Isotope Excursions just before the Cambrian Explosion. *Gondwana Research*, 14: 193–208. doi: 10.1016/j.gr.2007.10.008
- 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. doi: 10.1016/j.epsl.2011.11.018
- Jiang, S.Y., Pi, D.H., Heubeck, C., et al., 2009. Early Cambrian Ocean Anoxia in South China. *Nature*, 459: E5–E6. doi: 10.1038/nature08048
- Johnston, D.T., Poulton, S.W., Dehler, C., et al., 2010. An Emerging Picture of Neoproterozoic Ocean Chemistry, Insights from the Chuar Group, Grand Canyon, USA. *Earth and Planetary Science Letters*, 290: 64–73. doi: 10.1016/j.epsl.2009.11.059
- Kouchinsky, A., Bengtson, S., Runnegar, B., et al., 2012. Chronology of Early Cambrian Biominerization. *Geological Magazine*, 149: 221–251. doi: 10.1017/S0016756811000720
- Kimura, H., Watanabe, Y., 2001. Oceanic Anoxia at the Precambrian-Cambrian Boundary. *Geology*, 29: 995–998. doi: 10.1130/0091-7613 (2001) 029 < 0995: OAATPC>2.0.CO;2
- Kump, L.R., Junium, C., Arthur, M.A., et al., 2011. Isotopic Evidence for Massive Oxidation of Organic Matter Following the Great Oxidation Event. *Science*, 334: 1694–

- 1696.doi:10.1126/science.1213999
- Lehmann, M. F., Bernasconi, S. M., Barbieri, A., et al., 2002. Preservation of Organic Matter and Alteration of Its Carbon and Nitrogen Isotope Composition during Simulated and In-Situ Early Sedimentary Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3573—3584. doi:10.1016/S0016-7037(02)00968-7
- Li, C., Love, G. D., Lyons, T. W., et al., 2010. A Stratified Redox Model for the Ediacaran Ocean. *Science*, 328: 80—83.doi:10.1126/science.1182369
- Li, D., Ling, H. F., Jiang, S. Y., et al., 2009. New Carbon Isotope Stratigraphy of the Ediacaran-Cambrian Boundary Interval from SW China: Implications for Global Correlation. *Geological Magazine*, 146: 465—484. doi: 10.1017/S0016756809006268
- Li, D., Ling, H. F., Shields-Zhou, G. A., et al., 2013. Carbon and Strontium Isotope Evolution of Seawater across the Ediacaran-Cambrian Transition: Evidence from the Xiaotan Section, NE Yunnan, South China. *Precambrian Research*, 225: 128—147.doi:10.1016/j.precamres.2012.01.002
- Li, G. X., Steiner, M., Zhu, X., et al., 2007. Early Cambrian Metazoan Fossil Record of South China: Generic Diversity and Radiation Patterns. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254: 229—249. doi: 10.1016/j.palaco.2007.03.017
- Luo, H. L., Jiang, Z. W., Wu, X. C., 1984. Sinian-Cambrian Boundary Stratotype Section at Meishucun, Jining, Yunnan, China. Yunnan People's Publishing House, Kunming(in Chinese).
- März, C., Poulton, S. W., Beckmann, B., et al., 2008. Redox Sensitivity of P Cycling during Marine Black Shale Formation: Dynamics of Sulfidic and Anoxic, Non-Sulfidic Bottom Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 3703—3717.doi:10.1016/j.gca.2008.04.025
- Marshall, C. R., 2006. Explaining the Cambrian “Explosion” of Animals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34: 355—384. doi: 10.1146/annurev.earth.33.031504.103001
- Morford, J. L., Martin, W. R., Carney, C. M., 2012. Rhenium Geochemical Cycling: Insights from Continental Margins. *Chemical Geology*, 324: 73—86. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.12.014
- Muñoz, P., Dezileau, L., Lange, C., et al., 2012. Evaluation of Sediment Trace Metal Records as Paleoproductivity and Paleoxygenation Proxies in the Upwelling Center off Concepcion, Chile (36°S). *Progress in Oceanography*, 92—95:66—80.doi:10.1016/j.pocean.2011.07.010
- Och, L., 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.doi:10.1016/j.precamres.2011.10.005
- Ogg, J. G., Ogg, G., Gradstein, F. M., 2008. The Concise Geologic Time Scale. Cambridge University Press, Cambridge, 177.
- Pang, W. H., Ding, X. Z., Gao, L. Z., et al., 2011. Characteristics of Sequence Stratigraphy and Palaeoenvironmental Evolution of Lower Cambrian Strata in Hunan Province. *Geology in China*, 38 (3): 560—576 (in Chinese with English abstract).
- Peng, S. C., 2009. The Newly-Developed Cambrian Biostratigraphic Succession and Chronostratigraphic Scheme for South China. *Chinese Science Bulletin*, 54 (18): 2691—2698(in Chinese).doi: 10.1007/s11434-009-0667-4
- Peng, S. C., Babcock, L. E., 2011. Continuing Progress on Chronostratigraphic Subdivision of the Cambrian System. *Bulletin Geoscience*, 86: 391—396. doi: 10.3140/bull.geosci.1273
- Pi, D. H., Liu, C. Q., Shields-Zhou, G. A., et al., 2013. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Black Shale and Kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for Redox Environments and Origin of Metal Enrichments. *Precambrian Research*, 225: 218—229. doi: 10.1016/j.precamres.2011.07.004
- Piper, D. Z., Calvert, S. E., 2009. A Marine Biogeochemical Perspective on Black Shale Deposition. *Earth-Science Reviews*, 95: 63—96.doi:10.1016/j.earscirev.2009.03.001
- Planavsky, N. J., Rouxel, O. J., Bekker, A. L., et al., 2010. The Evolution of the Marine Phosphate Reservoir. *Nature*, 467: 1088—1090.doi:10.1038/nature09485
- Planavsky, N. J., McGoldrick, P., Scott, C. T., et al., 2011. Widespread Iron-Rich Conditions in the Mid-Proterozoic Ocean. *Nature*, 477: 448—451.doi:10.1038/nature10327
- Qian, Y., Yin, G. Z., 1984. Small Shelly Fossils from the Lowest Cambrian in Guizhou. In: Hao, Y. C., ed., *Stratigraphy and Palaeontology Proceedings*. Geological Publishing House, Beijing, 91—123 (in Chinese).
- Qian, Y., Zhu, M. Y., Li, G. X., et al., 2002. A Supplemental Precambrian-Cambrian Boundary Global Stratotype Section in SW China. *Acta Palaeontologica Sinica*, 41 (1): 19—26(in Chinese with English abstract).
- Raiswell, R., Berner, R. A., 1985. Pyrite Formation in Euxinic and Semi-Euxinic Sediments. *American Journal of Science*, 285: 710—724.

- Riquier, L., Tribouillard, N., Averbuch, O., et al., 2006. The Late Frasnian Kellwasser Horizons of the Harz Mountains (Germany): Two Oxygen Deficient Periods Resulting from Different Mechanisms. *Chemical Geology*, 233: 137–155. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.021
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. Investigating the Use of Sedimentary Geochemical Proxies for Paleoenvironment Interpretation of Thermally Mature Organic-Rich Shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chemical Geology*, 260: 1–19. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.10.027
- Saltzman, M. R., 2005. Phosphorus, Nitrogen, and the Redox Evolution of the Paleozoic Oceans. *Geology*, 33: 573–576. doi: 10.1130/G21535.1
- Sepulveda, J., Wendler, J. E., Summons, R. E., et al., 2009. Rapid Resurgence of Marine Productivity after the Cretaceous-Paleogene Mass Extinction. *Science*, 326: 129–132. doi: 10.1126/science.1176233
- Shen, S. Z., Crowley, J. L., Wang, Y., et al., 2011. Calibrating the End-Permian Mass Extinction. *Science*, 334: 1367–1372. doi: 10.1126/science.1213454
- Shen, Y. A., Schidlowski, M., 2000. New C Isotope Stratigraphy from Southwest China, Implications for the Placement of the Precambrian-Cambrian Boundary on the Yangtze Platform and Global Correlations. *Geology*, 28: 623–626. doi: 10.1130/0091-7613(2000)28<623:NCISFS>2.0.CO;2
- Shu, D. G., 2009. Cambrian Explosion: Formation of Tree of Animals. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 31(2): 111–134 (in Chinese with English abstract).
- Shu, D. G., Zhang, X. L., Han, J., et al., 2009. Restudy of Cambrian Explosion and Formation of Animal Tree. *Acta Palaeontologica Sinica*, 48(3): 414–427 (in Chinese with English abstract).
- Sperling, E. A., Frieder, C. A., Raman, A. V., 2013. Oxygen, Ecology, and the Cambrian Radiation of Animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110: 13446–13451. doi: 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: 67–99. doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.046
- Steiner, M., Wallis, E., Erdtmann, B. D., et al., 2001. Submarine Hydrothermal Exhalative Ore Layers in Black Shales from South China and Associated Fossils Insights into a Lower Cambrian Facies and Bio-Evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 169: 165–191. doi: 10.1016/S0031-0182(01)00208-5
- Strauss, H., 1997. The Isotopic Composition of Sedimentary Sulfur through Time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132: 97–118. doi: 10.1016/S0031-0182(97)00067-9
- Strauss, H., 1999. Geological Evolution from Isotope Proxy Signals—Sulfur. *Chemical Geology*, 161: 89–101. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00082-0
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproduction Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232: 12–32. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012
- Wang, J. G., Chen, D. Z., Yan, D. T., et al., 2012a. Evolution from an Anoxic to Oxic Deep Ocean during the Ediacaran-Cambrian Transition and Implications for Bioradiation. *Chemical Geology*, 306: 129–138. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.03.005
- Wang, X. Q., Shi, X. Y., Jiang, G. Q., et al., 2012b. 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. doi: 10.1016/j.jseas.2011.12.023
- Wen, H. J., Carignan, J., Zhang, Y., et al., 2011. Molybdenum Isotopic Records across the Precambrian-Cambrian Boundary. *Geology*, 39: 775–778. doi: 10.1130/G32055.1
- Wille, M., Nagler, T. F., Lehmann, B., et al., 2008. Hydrogen Sulphide Release to Surface Waters at the Precambrian/Cambrian Boundary. *Nature*, 453: 767–769. doi: 10.1038/nature07072
- Xiang, L., Cai, C. F., He, X. Y., et al., 2012. The Mechanisms for the Enrichment of Trace Elements in the Lower Cambrian Black Chert Successions from Zhalagou Section, Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(3): 971–980 (in Chinese with English abstract).
- Xiang, L. W., Zhu, Z. L., 1999. Stratigraphy of China: Cambrian. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Xiong, Z. F., Li, T. G., Algeo, T., et al., 2012. Paleoproduction and Paleoredox Conditions during Late Pleistocene Accumulation of Laminated Diatom Mats in the Tropical West Pacific. *Chemical Geology*, 334: 77–91. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.09.044
- Yang, J., Xu, S. Q., 1997. The Second-Order Sequence Division and Sea Level Fluctuation in Cambrian on the Border of Sichuan, Guizhou and Hunan. *Earth Science*—

- Journal of China University of Geosciences*, 22(5): 466—470.
- Zachos, J.C., Rohl, U., Schellenberg, S.A., et al., 2005. Rapid Acidification of the Ocean during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 308: 1611—1615. doi: 10.1126/science.1109004
- Zhang, T.G., Trela, W., Jiang, S.Y., et al., 2011. Major Oceanic Redox Condition Change Correlated with the Rebound of Marine Animal Diversity during the Late Ordovician. *Geology*, 39: 675—678. doi: 10.1130/G32020.1
- Zhang, X.L., Shu, D.G., Han, J., et al., 2014. Triggers for the Cambrian Explosion: Hypotheses and Problems. *Gondwana Research*, 25: 896—909. doi: 10.1016/j.gr.2013.06.001
- Zhou, C.M., Zhang, J.M., Li, G.X., et al., 1997. Carbon and Oxygen Isotopic Record of the Early Cambrian from the Xiaotan Section, Yunnan, South China. *Scientia Geologica Sinica*, 32(2): 201—211 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Zhu, M.Y., Zhang, J., Steiner, M., et al., 2003. Sinian and Early Cambrian Stratigraphic Frameworks from Shallow to Deep Water Facies of the Yangtze Platform, an Integrated Approach. *Progress in Natural Science*, 13(12): 951—960.
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 等, 2014. 湘西寒武纪早期黑色岩系中干酪根的稀土元素地球化学特征. 地球科学——中国地质大学学报, 39(3): 283—292.
- 罗惠麟, 蒋志文, 武希彻, 1984. 中国云南晋宁梅树村震旦系—寒武系界线层型剖面. 昆明: 云南人民出版社.
- 庞维华, 丁孝忠, 高林志, 等, 2011. 湖南下寒武统层序地层特征与古环境演化变迁. 中国地质, 38(3): 560—576.
- 彭善池, 2009. 华南新的寒武纪生物地层序列和年代地层系统. 科学通报, 54(18): 2691—2698.
- 钱逸, 尹恭正, 1984. 贵州早寒武世早期小壳动物化石的研究. 见: 郝治纯主编, 地层古生物论文集. 北京: 地质出版社, 91—123.
- 钱逸, 朱茂炎, 李国祥, 等, 2002. 华中西南区一条国际前寒武系与寒武系界线层型补充剖面. 古生物学报, 41(1): 19—26.
- 舒德干, 2009. 寒武纪大爆发与动物树的成型. 地球科学与环境学报, 31(2): 111—134.
- 舒德干, 张兴亮, 韩健, 等, 2009. 再论寒武纪大爆发与动物树成型. 古生物学报, 48(3): 414—427.
- 向雷, 蔡春芳, 贺训云, 等, 2012. 贵州渣拉沟剖面下寒武统黑色硅质岩微量元素富集机制. 岩石学报, 28(3): 971—980.
- 项礼文, 朱兆玲, 1999. 中国地层典—寒武系分册. 北京: 地质出版社.
- 杨家, 徐世球, 1997. 川黔湘交境寒武纪二级层序的划分及海平面变化. 地球科学——中国地质大学学报, 22(5): 466—470.
- 周传明, 张俊明, 李国祥, 等, 1997. 云南永善肖滩早寒武世早期碳氧同位素记录. 地质科学, 32(2): 201—211.
- 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.

附中文参考文献

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等, 2009. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿—埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据. 岩石学报, 25(4): 1001—1007.