

华南渣拉沟剖面纽芬兰世沉积水体氧化还原状态演化

向雷^{1,2)}, 蔡春芳¹⁾, 贺训云¹⁾, 姜磊¹⁾, 袁余洋¹⁾, 于雷³⁾

1)中国科学院 地质与地球物理研究所 油气资源重点实验室,北京,100029;

2)中国科学院 南京地质古生物研究所,南京,210008;

3)长庆油田勘探开发研究院,西安,710018

内容提要:为研究纽芬兰世斜坡—盆地环境背景下的水下隆起的沉积水体氧化还原性质的垂向演化,本文选取黔东南渣拉沟剖面,进行总有机碳含量(TOC)、铁组分、黄铁矿硫同位素($\delta^{34}S_{py}$)、干酪根的碳和硫同位素($\delta^{13}C_{kero}$ 、 $\delta^{34}S_{kero}$)等方面的分析。本文依据硅质岩、磷块岩、多金属硫化物层和干酪根碳同位素等对比标志,对渣拉沟剖面进行地层对比,认为:渣拉沟剖面本文分析层段大体与滇东纽芬兰世石岩头组的中下部相对应。铁组分和TOC/ S_{py} 显示渣拉沟剖面老堡组硅质岩段处于缺氧非硫化环境,其上覆的渣拉沟组分析层段以硫化环境为主,其间间断性的发育缺氧非硫化环境,并最终恢复到缺氧非硫化环境。 $\delta^{34}S_{py}$ 与 $\delta^{34}S_{kero}$ 在老堡组的缺氧非硫化环境都较渣拉沟组中的硫化环境重,可能与前者的细菌硫酸盐还原反应主要发育在相对封闭的孔隙系统,后者的细菌硫酸盐还原反应主要发育在相对开放的沉积水体有关。

关键词:纽芬兰世;渣拉沟剖面;硫化环境;铁组分;硫同位素

海水氧化还原状态作为沉积水体重要的化学性质之一,其不仅影响着地质历史上许多金属矿床的形成和发育(Poulton et al., 2004; Lehmann et al., 2007),也影响着诸多地质历史时期生命的兴盛与灭绝(Marshall et al., 2006; Grice et al., 2005)。寒武纪纽芬兰世不仅是Ni-Mo-PGE等多金属矿形成的重要时期,同时也是埃迪卡拉纪—寒武纪生命大爆发过程中的重要阶段,而这些都与期间沉积水体的氧化还原状态及其演化密切相关,所以恢复古水体,特别是寒武纪纽芬兰世的氧化还原状态演化史具有重要意义(舒德干等, 2009a, 2009b)。

对华南寒武纪纽芬兰世到第二世沉积水体的氧化还原状态,前人做过大量工作,包括浅水台地、过渡带和斜坡—盆地环境等不同沉积环境类型的剖面,同时也采用了多种地球化学方法,包括:黄铁矿矿化程度(Degree of pyritization, DOP, Goldberg et al., 2007; Chang H J et al., 2010)、铁组分(Canfield et al., 2008; Wang J G et al., 2012; Xu L G et al., 2012)、微量元素(Guo Q J et al., 2007a; Pi D H et al., 2013)、硫同位素(Goldberg

et al., 2007; Wang J G et al., 2012; Chang H J et al., 2012)、钼同位素(Wille et al., 2008; Wen H J et al., 2011; Xu L G et al., 2012)、草莓状黄铁矿粒径(Chang H J et al., 2012)、和生物标志物(Kunimitsu et al., 2009)等。这些研究对华南纽芬兰世到第二世沉积水体的氧化还原性质取得了一些共识,包括:缺氧非硫化(富铁环境)广泛存在于纽芬兰世的华南洋。但也存在一些需要进一步探讨的问题,包括:前人曾提出在纽芬兰世到第二世华南洋,甚至全球范围内的深海遍布硫化环境(Goldberg et al., 2007; Wille et al., 2008),但龙鼻嘴和泗里口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此模式提出了挑战(Wang J G et al., 2012; Chang H J et al., 2012)。因此,对于华南纽芬兰世硫化环境的空间分布范围及其垂向演化型式都需要更多资料去约束。

有别于前述浅海台地、过渡区及斜坡—盆地环境等,黔东南在埃迪卡拉纪—寒武纪边界(Ediacaran-Cambrian boundary, ECB)附近处于斜坡—盆地背景下的水下隆起环境。作为纽芬兰世华南洋一个重要而特征的组成部分,通过对该沉积相

注:本文为国家973项目(2011CB808800)和国家杰出青年基金项目(41125009)资助的研究成果。

收稿日期:2014-01-16, 改回日期:2014-11-27, 责任编辑:黄敏。

作者简介:向雷,男,1982年生。博士后,主要从事古环境地球化学研究,Email:649900940@qq.com。

带在纽芬兰世沉积水体氧化还原状态演化型式的研究,将有助于更加全面地认识这一时期华南洋氧化还原状态的时空演化,特别是硫化环境的空间分布范围。相较于其他沉积相带,前人对这一相带氧化还原状态演化特征的研究尚显不足。位于三都县东 5km 的渣拉沟剖面在纽芬兰世即位于黔东南该斜坡—盆地背景下的水下隆起相带。因此,本文针对渣拉沟剖面纽芬兰世的老堡组硅质岩和渣拉沟组泥岩,分析其总有机碳含量(TOC)、铁组分、黄铁矿硫同位素($\delta^{34}S_{py}$)、干酪根的碳和硫同位素($\delta^{13}C_{kero}$ 、 $\delta^{34}S_{kero}$)等,研究斜坡—盆地环境背景下的水下隆起在纽芬兰世氧化还原状态的垂向演化。

1 地质背景

传统上,寒武纪被划分为早寒武世、中寒武世和晚寒武世。早寒武世被进一步划分为 4 个阶,自 ECB 向上依次为梅树村阶、筇竹寺阶、苍郎铺阶和龙王庙阶(尹恭正, 1996; 项礼文等, 1999)。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在于:将原下寒武统依据三叶虫的首现时间点划分为三叶虫出现之前的第一统(纽芬兰统)和出现之后的第二统,因此,新修订的纽芬兰统大致与前人所使用的早寒武世梅树村阶的时间分布范围大致相同(罗惠麟等, 1984; 项礼文等, 1999)。纽芬兰统和第二统各自再细分为两个阶,其中纽芬兰统第一阶(幸运阶)的底界以遗迹化石 *Trichophycus pedum* 的首现为标志,第二阶的底界通常以小壳化石(Small Shelly Fossils, SSFs) *Watsonella crosbyi* Zone 的首现为标志(Peng S C et al., 2011; Kouchinsky et al., 2012)。

华南纽芬兰世生物地层的研究,主要是通过对云南东南部纽芬兰世小壳化石的详细研究,划分出了 *Anabarites trisulcatus-Protohertzina anabarica* Assemblage Zone(SSFs 1), *Paragloborilus subglobosus-Purella squamulosa* Assemblage Zone(SSFs 2), *Watsonella crosbyi* Assemblage Zone(对应于 *Heraulti pegma yunnanensis* Zone)(SSFs 3), *Sinosachites flabelliformis-Tannuolina zhangwentangi* Assemblage Zone(SSFs 4)等 4 个小壳化石带,并在 SSFs 3 与 SSFs 4 间存在一个贫化石带(Li G X et al., 2007; Steiner et al., 2007)。

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。纽芬兰世早中期(大致对应于滇东梅树村剖面朱家箐组)总体由无镶边的碳

酸盐岩台地环境过渡到深水斜坡—盆地环境(Zhu M Y et al., 2003)。具体地: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);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(Steiner et al., 2001),而在纽芬兰世的中—晚期之交(大致对应于滇东梅树村剖面朱家箐组与石岩头组界线附近),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 G Q et al., 2012)。在晚纽芬兰世初期(大致对应于滇东梅树村剖面石岩头组底部),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)。

渣拉沟剖面位于贵州省东南部三都县东约 5km 处(图 2)。剖面自下而上出露灯影组、老堡组(或留茶坡组)、渣拉沟组和都柳江组。前人将灯影组归于埃迪卡拉纪,老堡组和渣拉沟组归于早寒武世,都柳江组归于中寒武世(项礼文等, 1999)。灯影组主要由微晶云岩组成,顶部存在明显的喀斯特面(杨兴莲等, 2008)。灯影组上覆的约 3.5m 厚的寒武纪黑色硅质岩层曾被命名为留茶坡组(项礼文等, 1999)和老堡组(尹恭正, 1996),但后者使用更为广泛,故本文将之称为老堡组。老堡组主要由薄层硅质岩和页岩夹层组成,且在其底部发育磷块岩层(图 3)。老堡组与上覆渣拉沟组整合接触。渣拉沟组厚约 91m,底部发育石煤层并富含黄铁矿,向上逐渐过渡为黑色炭质泥岩。渣拉沟组上部的灰岩透镜体和灰岩结核中发育滑塌沉积和海绵骨针。中寒武世都柳江组以灰黄、蓝灰等杂色页岩出现为标志。渣拉沟剖面渣拉沟组并未发现三叶虫化石,仅在其中上部发育海绵骨针与海绵体化石(杨兴莲等, 2010)。但发育海绵骨针和海绵体化石的层位覆盖严重以致出露不连续,本文未获取该层段样品。

古地理上,灯影组的微晶云岩及其顶部的暴露面表明:在埃迪卡拉纪晚期渣拉沟剖面处于浅水环境,且随着埃迪卡拉纪末期的海平面下降逐渐暴露。前人的大量研究都认识到埃迪卡拉纪到寒武纪期间在黔东南存在一水下隆起(Steiner et al., 2001; Zhu M Y et al., 2007; Jiang G Q et al., 2012),这一水下隆起形成于陡山沱晚期或灯影早期(Zhu M

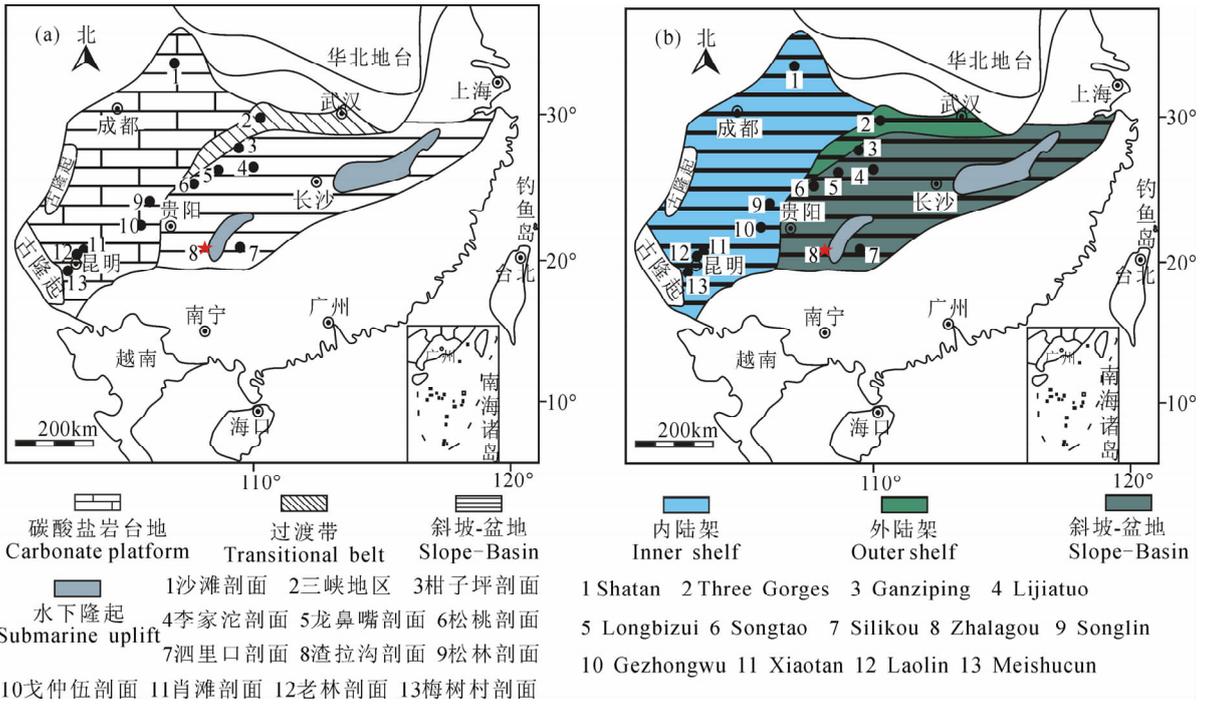


图 1 (a) 中国南方早中纽芬兰世岩相古地理分布; (b) 中国南方晚纽芬兰世岩相古地理分布
(修改自 Goldberg et al., 2007; Jiang G Q et al., 2012)

Fig. 1 (a) Palaeogeographic map of Yangtze Platform during the Early-Middle Terreneuvian Epoch; (b) Palaeogeographic map of Yangtze Platform during the Late Terreneuvian Epoch. (Modified from Goldberg et al., 2007; Jiang G Q et al., 2012)

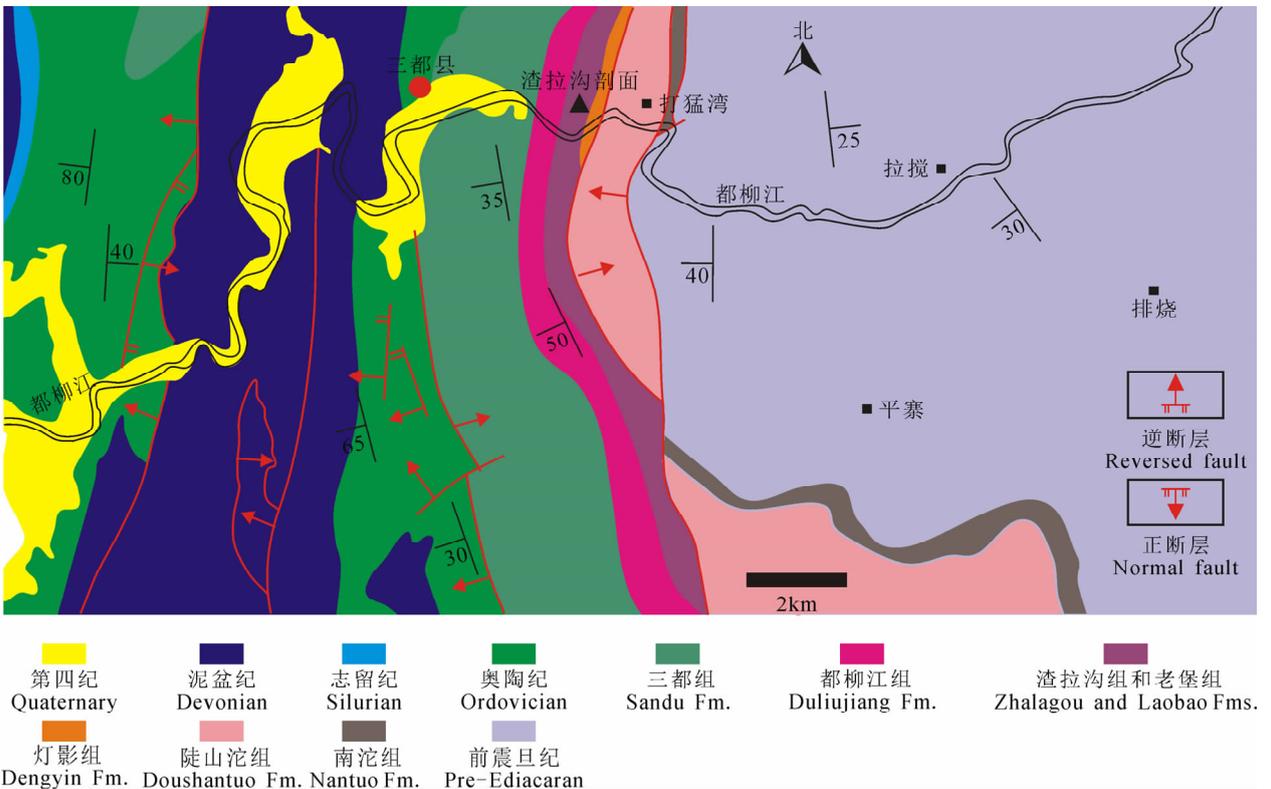


图 2 华南渣拉沟剖面简要地质图

Fig. 2 Geological sketch map of Zhalaogou section, South China

Y et al., 2007), 其可能属于江南岛弧系统的一部分, 灯影期则在此水下隆起的基础上发育碳酸盐岩沉积(Steiner et al., 2001)。在 ECB 附近由于全球性海平面大幅下降(> 80 m, Haq et al., 2008), 该水下隆起逐渐暴露剥蚀, 形成喀斯特面。在纽芬兰世中晚期快速海侵过程中, 此前暴露的古隆起被快速淹没, 从而在此前喀斯特面的基础上发育了老堡组底部的磷块岩等沉积以及随后的老堡组硅质岩和渣拉沟组泥质岩等沉积(Jiang G Q et al., 2012)。由于在 ECB 附近, 硅质岩主要发育于深水环境, 所以渣拉沟剖面老堡组的硅质岩表明其处于深水环境, 从而在经历了纽芬兰世中晚期的快速海侵之后, 渣拉沟剖面本文研究层段的水体深度较灯影期有明显的加大(Wang X Q et al., 2012)。渣拉沟组中上部发育的滑塌构造和重力流等斜坡相的沉积标志在老堡组和渣拉沟组中下部未见发育, 表明: 在经历了纽芬兰世中晚期的快速海侵之后, 渣拉沟剖面并未处于水下隆起边缘向周缘盆地环境过渡的斜坡等重力失稳环境, 而是处于水下隆起较平坦的顶部(梅冥相等, 2006; 杨兴莲等, 2010)。与此同时, 渣拉沟剖面邻近地区仍处于斜坡—盆地环境(Zhu M Y et al., 2003; Jiang G Q et al., 2012)。因此, 在纽芬兰世, 渣拉沟剖面处于斜坡—盆地背景下的水下隆起相带的平坦顶部。

2 样品采集与分析

本文从渣拉沟剖面共采集 24 件富有机质的硅质岩和泥岩(包括硅质岩中的泥岩夹层)样品。其中在纽芬兰世最底部厚约 3.5m 的老堡组硅质岩段共获取 10 件样品, 并在项礼文等(1999)所测定的厚达 91m 的渣拉沟组最底部和中下部的富有机质层段获取了 14 件样品。由于植被覆盖的原因, 在项礼文等(1999)所测定的渣拉沟组泥质岩段下部及中上部的部分层段本文未能获取样品(图 3)。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, 然后进行各项地球化学分析测试。

2.1 TOC 分析

总有机碳(TOC)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 $\pm 0.5\%$ 。

2.2 黄铁矿提取与硫同位素分析

黄铁矿提取方法采用 Canfield 等(1986)的铬还原方法。Ag₂S 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 15mg; ②称取过量的 V₂O₅ 与 Ag₂S 混合, 装入石英管; ③升温至 1050℃, 且真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 后, 恒温 15min; 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的 Finnigan 公司生产的 Delta S 气体同位素质谱仪测定同位素比值(Chen D Z et al., 2009; Wang J G et al., 2012)。硫同位素采用 V-CDT 标准, 分析精度优于 $\pm 0.3\%$ 。

2.3 活性铁和总铁的提取与分析

活性铁提取方法采用 Poulton 等(2005)提出的分析原理和实验流程, 也即是: 将 0.1g 200 目岩石粉末样品, 用 pH=4.5 的 1 mol/L 的醋酸钠提取样品中碳酸盐岩矿物中所含的铁(Fe_{carb}); 随后将提取过 Fe_{carb} 的残余样品用 pH=4.8 的 50g/L 的连二亚硫酸钠溶液提取样品中氧化铁中所含的铁(Fe_{ox}); 最后将该提取过 Fe_{carb}、Fe_{ox} 之后的残余样品用 0.2mol/L 的草酸铵与 0.17mol/L 的草酸混合溶液提取样品中磁铁矿中所含的铁(Fe_{Mag})。从以上步骤中所获取的含铁溶液的铁离子浓度的测定均采用北京华洋科技工程有限公司生产的 AA2610 型原子吸收光谱测定溶液的铁离子含量, 而后分别回算出岩石样品中 Fe_{carb}、Fe_{ox}、Fe_{Mag} 的含量。

通过对 2.2 中铬还原法提取的 Ag₂S 的称量, 换算出岩石样品中黄铁矿的含量, 从而得到黄铁矿铁的含量(Fe_{py})和黄铁矿形式硫的含量(S_{py})。碳酸盐岩中铁、氧化铁中铁、磁铁矿中铁与黄铁矿中铁共同构成了活性铁(Fe_{HR}), 也即是: $Fe_{HR} = Fe_{carb} + Fe_{ox} + Fe_{Mag} + Fe_{py}$ 。

总铁(Fe_T)的提取采用 Raiswell 等(1998)和 Canfield 等(2008)等所采用的方法, 首先将 0.5g 200 目岩石粉末样品在马弗炉中以 520℃ 恒温 8h, 而后将 0.1g 经过上述高温烧蚀之后的样品用 6 mol/L 的 HCl 溶液在水浴中加热至沸腾, 并保持 24h, 后用北京华洋科技工程有限公司生产的 AA2610 型原子吸收光谱测定溶液的铁离子含量, 并换算出岩石样品中的总铁含量。以上通过原子吸收光谱测定的各种组分(Fe_{carb}、Fe_{ox}、Fe_{Mag}、Fe_T)的铁离子浓度的分析精度优于 $\pm 5\%$ 。

2.4 干酪根提取

干酪根的提取方法采用中国石油天然气集团公司标准进行。称取一定量的 200 目粉末样品置于聚四氟乙烯烧杯中, 首先用 6 mol/L 的 HCl 在加热条件下(50~70℃)溶解 1~2h, 而后用 6 mol/L 的

HCl与40%浓度的HF的混合溶液在加热条件下(50~70℃)溶解1~2h。如此反复3遍,直到将岩石样品中绝大部分的硅酸盐矿物和碳酸盐岩矿物都溶解掉。再经蒸馏水稀释至中性后离心。用密度2~2.1 g/cm³的重液将上述酸不溶残余物中的有机质与其他密度较大的无机矿物分离开。

2.5 干酪根碳同位素分析

按照质量比1:8称取干酪根样品与CuO粉末,混合均匀,装入石英管中抽真空密封;放入马弗炉中,恒温850℃充分反应,在真空线上打开,收集CO₂气体;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MAT253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‰。

2.6 干酪根中黄铁矿的去除

将所提取的干酪根,采用Cai等(2009)的方法,去除其中的黄铁矿。该方法类似于Canfield等(1986)所提出的铬还原法提取全岩粉末中黄铁矿的方法类似。不同在于:①提取黄铁矿时向反应烧瓶中加入的是岩石粉末,在去除干酪根中黄铁矿实验中向反应烧瓶中加入的是经过碾磨的干酪根粉末样品;②含有黄铁矿的干酪根在铬还原装置中与Cr²⁺反应后,需要将反应烧瓶中的干酪根和CrCl₃混合溶液收集起来,并用蒸馏水不断的稀释、离心,最终实现将干酪根与CrCl₃溶液分离开,并冷藏、烘干以备后续干酪根硫同位素分析;③干酪根要经过多次研磨,多次去除黄铁矿,并通过测试爆裂溶液中Fe的含量,来计算残余的黄铁矿污染物的量。

2.7 干酪根硫同位素分析

干酪根硫同位素分析采用Cai等(2009)的方法。也即是:取经过2.6所述去除黄铁矿处理之后的干酪根,利用parr公司生产的氧气燃烧弹在2.0265 MPa下充分燃烧氧化,然后将收集到的溶液用溴水氧化,取出10mL在pH<2的条件下测试其中铁离子的含量,并回算燃烧弹爆裂的干酪根中所包裹的残余黄铁矿含量,在有机S/总S>92%,也即是确保有机硫δ³⁴S测试值在±1‰误差范围内之后,再将燃烧弹中收集的溶液用溴水、氨水和BaCl₂溶液将有机硫转化为BaSO₄。如果有有机S/总S<92%,则需要重新对干酪根进行去除黄铁矿处理,直到有机S/总S>92%,方可作为有效数据。将收集到的BaSO₄转化成为SO₂,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的Finnigan公司生产的Delta S气体同位素质谱仪

测定硫同位素值。硫同位素采用V-CDT标准,分析精度优于±0.3‰。

3 结果

渣拉沟剖面老堡组硅质岩与渣拉沟组中本文所分析层段(以下简称渣拉沟组)TOC分布范围在0.77%到12.84%,其中老堡组中泥岩夹层与渣拉沟组最底部的石煤层明显高于其他层段(图3,表1)。

老堡组的Fe_{HR}/Fe_T均大于0.38,Fe_{py}/Fe_{HR}均小于0.6。渣拉沟组的Fe_{HR}/Fe_T均大于0.38,Fe_{py}/Fe_{HR}则呈现出旋回性变化的特征,在老堡组与渣拉沟组的边界附近(图3,转折带A),Fe_{py}/Fe_{HR}由0.29突然上升到0.76。在渣拉沟组下部(图3,转折带B),Fe_{py}/Fe_{HR}由0.68下降到0.57。Fe_{py}/Fe_{HR}在渣拉沟组中部(图3,转折带B、C之间)呈现出明显的高值区,其中大部分数据点(6/7)都大于0.7,一半以上的数据点(4/7)都大于0.8。在渣拉沟组顶部(图3转折带C),Fe_{py}/Fe_{HR}回复到0.7以下(图3,表1)。

渣拉沟剖面老堡组的TOC/S_{py}分布范围在3.88~21.69,在老堡组与渣拉沟组的边界附近(图3,转折带A)开始呈现出明显的下降,而后在渣拉沟组本文分析层段的中上部稳定在0.61到2(图3,表1)。

δ¹³C_{kero}在渣拉沟剖面老堡组和渣拉沟组底部(范围:-33.4‰~-36.2‰,均值:-35.4‰)总体上比渣拉沟组中上部(范围:-30.1‰~-32.2‰,均值:-31.0‰)要轻得多。δ¹³C_{kero}的最低值位于老堡组的中部(-36.2‰)。老堡组底部存在一次2.8‰的负偏移,在渣拉沟组分析层段的底部与中部之间存在4.1‰的正偏移,在渣拉沟组中上部呈现出1.5‰以内的小幅波动(图3,表1)。

渣拉沟剖面分析层段的δ³⁴S_{py}与δ³⁴S_{kero}呈现出如下特征(图3,表1):

(1)δ³⁴S_{py}与δ³⁴S_{kero}在垂向上呈现出与铁组分大致同步的旋回性变化。

(2)δ³⁴S_{py}在老堡组的分布范围为-1.8‰~10.3‰,均值5.6‰,δ³⁴S_{py}在老堡组硅质岩与渣拉沟组泥质岩的岩性转换处(转折带A)发生了明显的负偏,偏移幅度17.5‰(图3)。在渣拉沟组中部(转折带B、C之间)δ³⁴S_{py}分布范围为-10.9‰~2.7‰,均值-4.0‰。整个渣拉沟剖面分析层段中最重(24.5‰)和最轻(-24.6‰)的δ³⁴S_{py}分别位于转折带B与C处(图3)。

(3) 老堡组 $\delta^{34}S_{kero}$ 的分布范围为 10.0‰ ~ 18.3‰, 均值: 15.4‰; 渣拉沟组中转折带 A、B 之间及转折带 B、C 之间的层段的 $\delta^{34}S_{kero}$ 具有较窄的分布范围: 9.0‰ ~ 11.7‰, 均值: 10.2‰ (图 3)。但 $\delta^{34}S_{kero}$ 在转折带 A、C 都较邻近地层的 $\delta^{34}S_{kero}$ 偏重。

(4) 渣拉沟剖面 $\delta^{34}S_{py}$ 与 $\delta^{34}S_{kero}$ 呈现出大致平行的演化趋势, 仅在转折带 A、C 呈现出反向的演化趋势 (图 3)。

4 讨论

4.1 区域地层对比

生物化石方面, 前人在渣拉沟组中并未发现可用于进行生物地层对比的小壳化石带和三叶虫等 (杨兴莲等, 2010)。与此同时, 渣拉沟剖面也没有年代地层数据可运用于地层对比。在华南纽芬兰世硅质碎屑和硅质岩沉积地层中, 由于缺乏可靠的无机碳同位素数据及生物化石的保存, 有机碳同位素 (或干酪根碳同位素) 常被作为可靠的地层对比替代工具 (Chen D Z et al., 2009; Jiang G Q et al., 2012; Guo Q J et al., 2013)。故本文尝试在硅质岩、磷块岩和多金属硫化物层等岩石地层的约束下, 依据干酪根碳同位素对渣拉沟剖面进行地层对比。

4.1.1 岩石地层对比

华南 ECB 附近的老堡组 (或留茶坡组) 硅质岩

被认为是穿时的, ECB 通常被认为位于硅质岩段内部 (Chen D Z et al., 2009)。渣拉沟剖面老堡组与下伏灯影组之间呈不整合接触关系, 表明其间存在时间跨度未知的沉积间断。因此, 渣拉沟剖面老堡组可能分别对应于黔东南松桃、桃映等剖面留茶坡组的中上部 and 桂北泗里口剖面老堡组的中上部。Wang 等 (2012) 依据黔东南桃映剖面牛蹄塘组底部凝灰岩层的 U-Pb 年龄 (522.7 ± 4.9 Ma) 认为: 该剖面留茶坡组主体与滇东梅树村剖面的纽芬兰世早中期的朱家箐组相对应。因此, 综合考虑上述各剖面的古地理分布, 本文认为: 渣拉沟剖面老堡组结束的时间应不早于晚纽芬兰世 (石岩头组, 图 4)。

华南纽芬兰世过渡带沿着北东向, 分布着长度超过 1600 km 的富有机质、富磷、富多种金属元素的 Ni-Mo-PGE-Au 硫化物矿层, 其常被作为地层对比标志层 (Zhu M Y et al., 2003)。此多金属硫化物层大体对应于滇东梅树村等剖面石岩头组的底部 (晚纽芬兰世初期), 主要基于以下证据: ① 前人通过生物地层对比, 认为该多金属硫化物层是属于 Tommotian stage (纽芬兰世晚期, Steiner et al., 2001), 大致可与滇东的石岩头组相对应; ② 该硫化物层的 Re-Os 年龄结果证实其处于晚纽芬兰世 (521 ± 5 Ma, Xu L G et al., 2011), 这一年龄数据

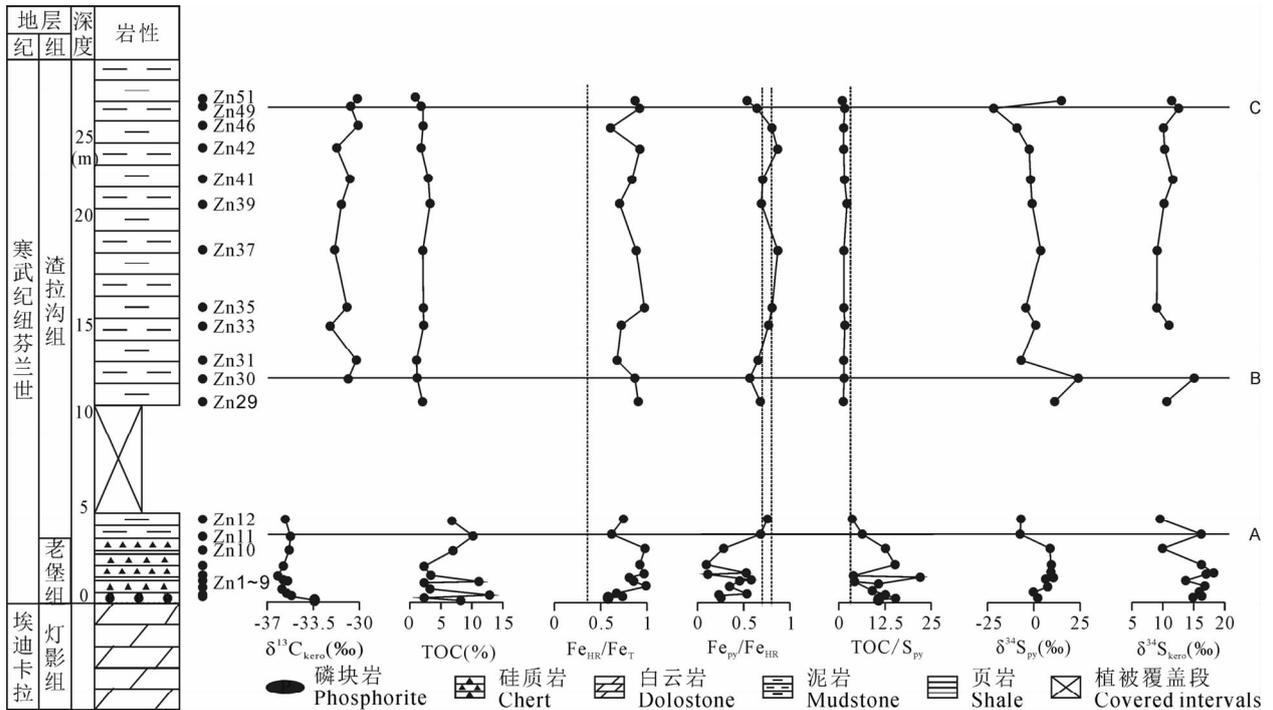


图 3 华南渣拉沟剖面纽芬兰世 $\delta^{13}C_{kero}$ 、TOC、铁组分、TOC/S_{py}、 $\delta^{34}S_{py}$ 和 $\delta^{34}S_{kero}$ 分布

Fig. 3 Carbon isotope composition of kerogen, TOC, iron speciation, TOC/S_{py}, sulfur isotope composition of pyrite and kerogen from the Zhalagou section, South China

表1 华南渣拉沟剖面纽芬兰世 TOC、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 、TOC/ S_{py} 和铁组分数据Table 1 Geochemical data of Terreneuvian Epoch from the Zhalagou section, including TOC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$, TOC/ S_{py} and iron speciation, South China

样品 编号	高度 (m)	TOC (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ (‰, V-PDB)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ (‰, V-CDT)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (‰, V-CDT)	TOC/ S_{py}	铁组分							
							Fe _T (%)	Fe _{carb} (%)	Fe _{ox} (%)	Fe _{mag} (%)	Fe _{py} (%)	Fe _{HR} (%)	Fe _{HR} /Fe _T	Fe _{py} /Fe _{HR}
ZN51	28.05	0.77	-30.2	11.5	14.4	0.61	2.21	0.11	0.81	0.03	1.11	2.06	0.93	0.54
ZN49	27.6	1.82	-30.7	12.6	-24.6	1.15	2.32	0.3	0.44	0.01	1.38	2.13	0.92	0.65
ZN46	26.5	2.23	-30.1	10.2	-10.9	1.28	3.1	0.22	0.13	0	1.53	1.89	0.61	0.81
ZN42	25.3	1.88	-31.7	10.3	-4.2	0.67	3.08	0.22	0.16	0	2.45	2.83	0.92	0.87
ZN41	23.6	2.91	-30.7	11.7	-3.3	1.52	2.83	0.28	0.4	0.01	1.68	2.37	0.84	0.71
ZN39	22.2	3.29	-31.3	10.2	-2.3	2.00	2.96	0.27	0.36	0	1.44	2.08	0.7	0.69
ZN37	19.6	2.13	-31.9	9.0	2.7	0.88	2.76	0.22	0.09	0	2.13	2.44	0.88	0.87
ZN35	16.4	2.2	-31.0	9.0	-5.8	0.96	2.56	0.23	0.24	0	2.01	2.49	0.97	0.81
ZN33	15.4	2.26	-32.2	10.9	-0.1	1.18	3.02	0.25	0.24	0	1.68	2.17	0.72	0.77
ZN31	13.4	1.13	-30.3	—	-8.4	0.80	2.74	0.27	0.37	0	1.23	1.87	0.68	0.66
ZN30	12.4	1.14	-30.9	15.1	24.5	1.12	1.98	0.21	0.47	0	0.89	1.57	0.79	0.57
ZN29	11.1	2.13	—	10.7	10.9	1.16	2.62	0.25	0.5	0.02	1.6	2.36	0.9	0.68
ZN12	4.45	6.81	-35.6	9.6	-9.0	3.51	2.99	0.24	0.27	0.01	1.7	2.22	0.74	0.76
ZN11	3.55	10.21	-35.2	16.3	-9.4	6.43	3.35	0.27	0.38	0.01	1.39	2.05	0.61	0.68
ZN10	2.75	7.06	-35.2	10.0	8.1	12.87	1.68	0.35	0.79	0.02	0.48	1.63	0.97	0.29
ZN09	1.85	2.31	-35.8	16.3	8.6	15.55	1.38	0.35	0.76	0.03	0.13	1.27	0.92	0.10
ZN08	1.35	3.28	-36.0	17.2	7.6	3.88	1.5	0.27	0.4	0	0.74	1.42	0.95	0.52
ZN07	1.34	3.47	-36.2	18.3	10.3	21.69	1.23	0.34	0.71	0.01	0.14	1.19	0.97	0.12
ZN06	1.02	11.13	-35.3	14.2	10.3	10.94	1.91	0.24	0.39	0.01	0.89	1.53	0.8	0.58
ZN05	1	2.33	-35.7	13.7	5.3	4.16	1.25	0.24	0.33	0	0.49	1.05	0.84	0.46
ZN04	0.64	3.36	-35.8	17.0	6.5	8.91	0.95	0.24	0.37	0	0.33	0.94	0.99	0.35
ZN03	0.24	12.84	-35.2	15.9	-1.8	12.35	1.82	0.25	0.5	0.02	0.91	1.67	0.92	0.54
ZN02	0.12	2.3	-35.1	16.3	1.2	10.59	1.12	0.25	0.34	0.03	0.19	0.82	0.73	0.24
ZN01	0	8.34	-33.4	14.8	0.3	15.20	2.34	0.36	0.96	0.03	0.48	1.82	0.78	0.26

也与下伏地层的年龄数据相吻合(Jiang S Y et al., 2009; Chen D Z et al., 2009; 朱日祥等, 2009; Wang X Q et al., 2012); ③柑子坪剖面详细的碳同位素地层学研究发现:该剖面的多金属硫化物层对应于滇东梅树村剖面、老林剖面和肖滩等剖面紧邻 ZHUCE 正偏移之后的碳负漂阶段(石岩头组与下伏朱家菁组界线附近, Chen D Z et al., 2009; Shields-Zhou et al., 2013)。渣拉沟剖面渣拉沟组底部发育石煤层,其中富集 Mo、U、V 和 Ni 等元素,同时还富集有机质和硫化物,本文尝试将其与位于华南过渡带的 Ni-Mo-PGE-Au 硫化物层对应。因此,渣拉沟剖面渣拉沟组的底部大体与滇东石岩头组的下部相对应(图 4)。

华南纽芬兰世地层中广泛分布多套含磷层,例如:滇东浅水环境的中谊村段、石岩头组等(Shen Y'an et al., 1998),以及湘黔桂深水环境的牛蹄塘组(Goldberg et al., 2007; Guo Q J et al., 2013)。渣拉沟剖面的磷块岩层位于老堡组底部,其距离渣拉沟组底部石煤层仅几米厚度。因此,本文将其与

滇东肖滩等剖面的石岩头组底部的薄层、角砾状富磷地层相对应(图 4; 向雷等, 2012; Oeh et al., 2013)。

4.1.2 碳同位素地层对比

本文分析层段有机质的主要类型是菌藻类,属于 I 型干酪根(梁狄刚等, 2009; 贺训云等, 2012)。渣拉沟剖面老堡组和渣拉沟组分析层段的 TOC 都较高(介于 0.77%~12.84%),因此,陆源碎屑有机质对总有机碳的贡献可能不如三峡地区那样重要(Jiang G Q et al., 2012)。研究表明:有机矿化作用对有机碳同位素的影响幅度在 $\pm 1\text{‰}$ 以内(Freudenthal et al., 2001; Galimov, 2004)。渣拉沟剖面老堡组和渣拉沟组的等效镜质体反射率介于 2.69%~3.74%,热解峰温介于 444~591 °C,表明热成熟作用对渣拉沟剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 的影响较小($< 3\text{‰}$, 贺训云等, 2012; Bucharadt et al., 1986; Guo Q J et al., 2007b)。与此同时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 与 TOC 之间也没有明显的相关关系($R^2=0.0774$, 图 5)。因此,渣拉沟剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 基本上代表了原生信号。

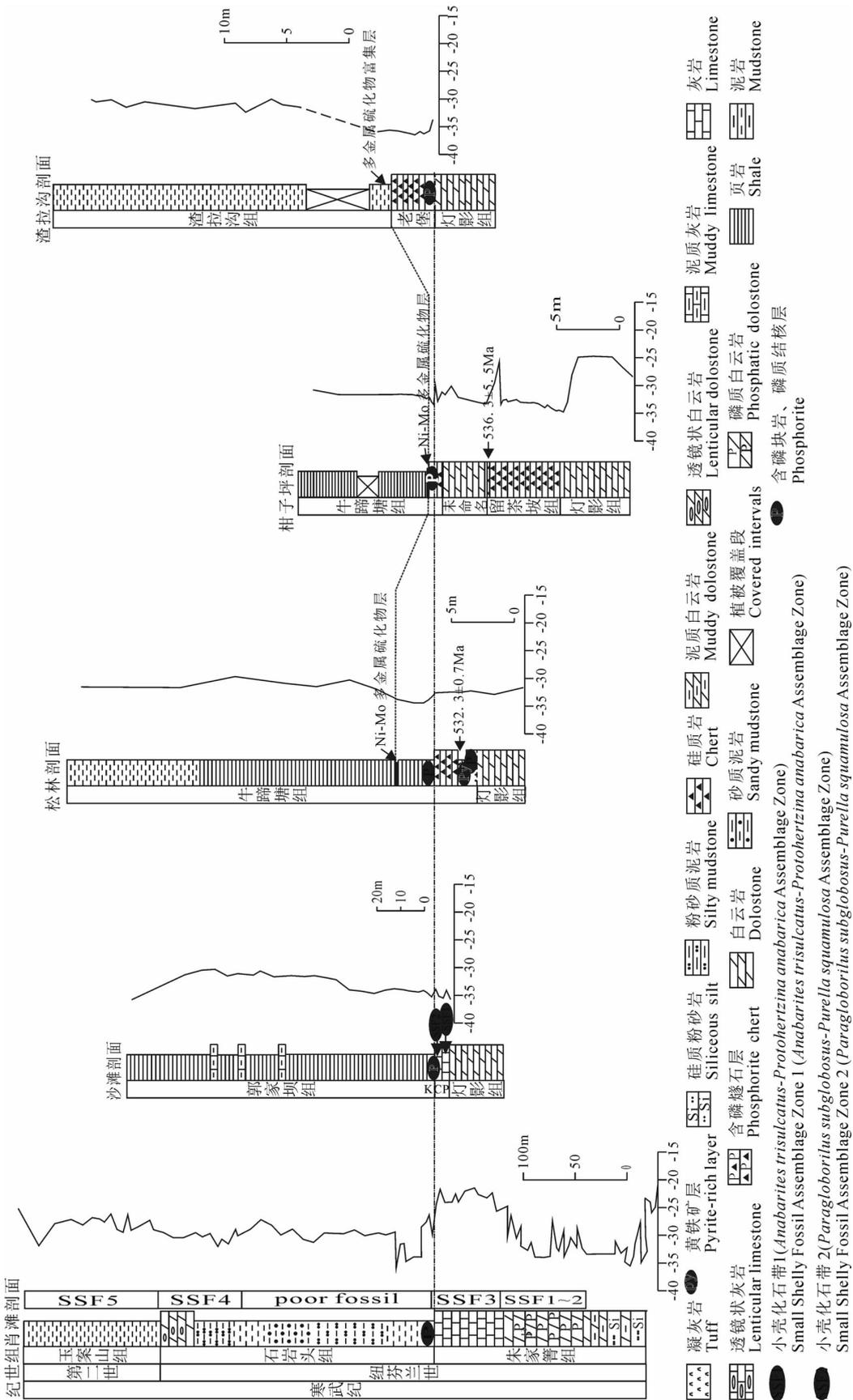


图 4 华南渣拉沟剖面与肖滩剖面、沙滩剖面、松林剖面及柑子坪剖面等寒武纪组芬兰世地层的综合对比。数据来源:肖滩剖面 (Cremonese et al., 2013; Li D et al., 2013; Oeh et al., 2013)、沙滩剖面 (Goldberg et al., 2007)、松林剖面 (Jiang G Q et al., 2009; Pi D H et al., 2013; 陈兰等, 2006) 柑子坪剖面 (Chen D Z et al., 2009)

Fig. 4 The early Cambrian stratigraphic correlation across the South China from the inner shelf to basin transect via integrated litho-, chemo-, biostratigraphy and geochronological data. Data source: Xiaotan section (Cremonese et al., 2013; Li D et al., 2013; Oeh et al., 2013); Shatan section (Goldberg et al., 2007); Songlin section (Chen L et al., 2006; Jiang S Y et al., 2009; Pi D H et al., 2013); Ganzhin section (Chen D Z et al., 2009)

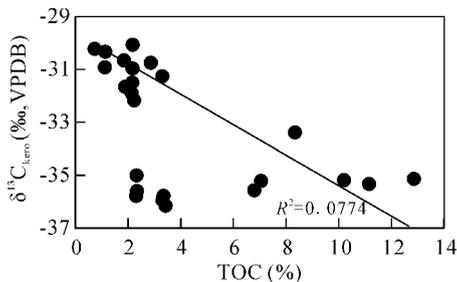


图5 华南渣拉沟剖面干酪根碳同位素组成与有机碳含量交会图

Fig. 5 Crossplot of TOC versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{kerogen}}$ in Zhalagou section, South China

由于渣拉沟剖面老堡组与下伏灯影组之间存在不整合面,因此,渣拉沟剖面可能缺失了华南纽芬兰世早期部分层段的碳同位素记录。渣拉沟剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 呈现出在老堡组底部快速较大幅度的负偏移,在渣拉沟组中部得以恢复,在顶部小幅波动的特征。虽然由于纽芬兰世华南洋碳同位素垂向梯度的存在,使得在纽芬兰世不同碳偏移阶段,碳同位素的偏移幅度由浅水环境向深水环境逐渐减小,与此同时,虽然渣拉沟剖面与肖滩剖面相距较远,使得他们在有机矿化作用过程、热埋藏史等方面存在差异,从而,渣拉沟剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 总体上比肖滩剖面对应层段的有机碳同位素偏轻($\sim 2\text{‰}$),但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 的形态特征与滇东肖滩剖面石岩头组中下部的碳同位素形态具有明显的相似性(图4)。

因此,渣拉沟剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{kero}}$ 与其他剖面的碳同位素的对比结果,进一步证实了前述依据多金属硫化物层、硅质岩和含磷层作为对比标志所得出的岩石地层对比方案,故渣拉沟剖面本文分析层段大体与滇东石岩头组的中下部相对应。

4.2 沉积水体的氧化还原状态演化

4.2.1 铁组分和 TOC/S_{py}

通过对大量的大陆边缘次氧化、缺氧非硫化、缺氧硫化环境沉积物的统计分析,Raiswell等(1998)认为: $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 大于0.38时,沉积水体处于缺氧环境,小于0.38则处于氧化环境。在缺氧环境中, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 被进一步用于区分不含游离 H_2S 的缺氧非硫化(富铁环境)与含有游离 H_2S 的缺氧硫化环境。也即是:当 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} > 0.38$ 并且 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} > 0.8$ 时,沉积水体处于缺氧硫化状态;当 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} > 0.38$ 并且 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} < 0.8$,沉积水体处于缺氧非硫化状态(Canfield et al., 2008)。由于铁氧化物在沉积水体中快速沉降会导致 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 有所下降,因

此, $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} > 0.38$ 和 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} > 0.7$ 同时出现的环境,可能同样属于硫化环境(März et al., 2008)。依据上述标准,渣拉沟剖面所有分析样品的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 都大于0.38,因此渣拉沟剖面分析层段都处于缺氧环境。 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 的分布特征表明:老堡组处于缺氧非硫化环境,在渣拉沟组中转折带A处硫化环境开始出现(图3),而后在转折带B沉积水体又经历了短暂的缺氧非硫化环境,此后硫化环境再次出现,直到渣拉沟组顶部的转折带C处,渣拉沟组中部的硫化环境结束,沉积水体再次回复到缺氧非硫化状态(图3)。渣拉沟剖面渣拉沟组分析层段的TOC/S_{py}自转折带A之后,大都小于古代正常海环境的比值(1.8),更小于现代正常海环境的比值(2.8),表明这一时期渣拉沟剖面处于铁限制的硫化环境(Berner et al., 1983; Raiswell et al., 1986; März et al., 2008)。从而,渣拉沟剖面本文分析层段中 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} > 0.38$ 和 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} > 0.7$ 同时出现的层段确属于硫化环境。

渣拉沟剖面铁组分所显示的沉积环境的氧化还原状态与黔东南斜坡一盆地环境的松桃剖面具有很大的相似性,后者在ECB附近的留茶坡组硅质岩段同样呈现出缺氧非硫化环境,而后逐渐过渡到上覆牛蹄塘组泥质岩中的硫化环境,最后再回复到缺氧非硫化环境。与此同时,松桃剖面等的铁组分数据也显示纽芬兰世的硫化环境并不是持续性的,而是呈现出旋回性的(Canfield et al., 2008)。微量元素、铁组分和钼同位素等也显示松林等地的Ni-Mo-PGE-Au硫化物层处于硫化环境(Wille et al., 2008; Xu L G et al., 2012; Pi D H et al., 2013)。但渣拉沟剖面与湖南西部位于斜坡一盆地环境的龙鼻嘴剖面有较大差异,该剖面留茶坡组硅质岩段和牛蹄塘组泥质岩段的中下部主体都处于缺氧非硫化环境,硫化环境仅零星分布于牛蹄塘组底部,并在牛蹄塘组顶部转变为氧化环境(Wang J G et al., 2012)。桂北位于斜坡一盆地环境的泗里口剖面的DOP等数据显示:ECB附近的老堡组总体处于缺氧非硫化环境(Chang H J et al., 2009, 2010, 2012)。滇东的梅树村、肖滩等浅水环境剖面的铁组分显示纽芬兰世早中期都处于缺氧非硫化环境(Wen H J et al., 2011; Och et al., 2013)。因此,综合前述地层对比格架,大致可以推断:尽管并不是整个华南洋在纽芬兰世都处于硫化环境,但在此期间硫化环境的确大量分布于华南洋,并且这些硫化事件大致等时。

4.2.2 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 对沉积水体氧化还原性质演化的响应

实验研究发现:当海水硫酸盐浓度低于 $200\mu\text{M}$ 时,细菌硫酸盐还原反应(bacterial sulfate reduction, BSR)过程中的硫同位素分馏幅度小于 10‰ (Habicht et al., 2002)。中国南方已发表的晶格硫酸盐、磷块岩、重晶石等的硫同位素数据显示:中国南方灯影期末期到纽芬兰世中期(大致相当于白岩峭段到大海段)海水硫酸盐的硫同位素值稳定在 $30\text{‰}\sim 35\text{‰}$ (Shen Y'an et al., 1998; 张同钢等, 2004; Goldberg et al., 2005; Chen D Z et al., 2009; Fike et al., 2008)。因此,除转折带 B 外,渣拉沟剖面 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 与同时期海水硫酸盐硫同位素之间的分馏幅度($\Delta^{34}\text{S}_{\text{sw-py}}$)介于 $15.6\text{‰}\sim 54.6\text{‰}$,表明渣拉沟剖面纽芬兰世海水硫酸盐浓度大体都超过 $200\mu\text{M}$ 。与此同时,渣拉沟剖面硫化层段的 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sw-py}}$ ($27.3\text{‰}\sim 40.9\text{‰}$)与华南其他剖面牛蹄塘组的硫化层段 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sw-py}}$ 值($30\text{‰}\sim 40\text{‰}$)大致相当。前人认为这些硫化的牛蹄塘组处于相对高海水硫酸盐浓度($>1\text{mM}$, Canfield et al., 2010)。因此,与华南埃迪卡拉纪大氧化事件之前 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sw-py}}$ 受控于海水硫酸盐浓度不同,渣拉沟剖面纽芬兰世海水硫酸盐浓度不是 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sw-py}}$ 及 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 的主控因素(Li C et al., 2010)。

相比较于上覆渣拉沟组中铁组分所显示的硫化层段的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$,老堡组的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 偏重,表明:BSR 及随后的黄铁矿形成于一个相对封闭的系统。在封闭一半封闭沉积物孔隙系统中,硫酸盐的供给受到限制,导致 BSR 过程中硫同位素的分馏幅度较小, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 较重(Strauss, 1997, 1999)。因此,老堡组 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 表明其黄铁矿形成于一个相对封闭的沉积物孔隙系统中,这与铁组分所指示的沉积环境的缺氧非硫化性质具有一致性。

当沉积环境在转折带 A 从老堡组的缺氧非硫化环境转入渣拉沟组的缺氧硫化环境之后, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 呈现出明显负偏移(偏移幅度 17.5‰)。在铁组分所显示的渣拉沟组硫化环境与缺氧非硫化环境之间的旋回性变化过程中, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 大体呈现出同步的变化(图 3)。在渣拉沟组中部(转折带 B、C 之间的层段),窄的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 分布范围($-10.9\text{‰}\sim 2.7\text{‰}$)和更轻的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (均值: -4.0‰),与现代黑海硫化环境 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 的分布特征相似(Lyons, 1997),表明:期间 BSR 主要发生在相对开放的沉积水体中,BSR 过程中硫同位素的分馏幅度因此也更大(Strauss, 1997, 1999)。

4.2.3 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 对沉积水体氧化还原性质演化的响应

沉积有机硫一部分来自沉积时期生物对硫酸盐的同化吸收作用,另一部分则来自 BSR 产生的 H_2S 并入含不稳定官能团的有机质(如双键、羧基、醇)之中(Cai C F et al., 2005)。于是,沉积有机质硫同位素组成主要受控于:①当时海水的硫同位素值;②沉积时期生物同化吸收硫酸盐与并入有机质中的还原态硫的相对比例。一般认为生物同化吸收硫酸盐的过程中,没有发生硫同位素分馏效应。而并入作用的 H_2S 或中间价态硫,则来自 BSR,其与同时期的海水硫酸盐的同位素分馏幅度可高达 46‰ 以上,分馏效应的高低取决于硫酸盐供给体系的开放程度。研究已经发现,有机质在热成熟作用过程中,同化吸收的有机硫最容易脱失,于是,成熟干酪根中的硫主要来自 BSR 成因 H_2S 的并入作用(Werne et al., 2008)。

渣拉沟组中铁组分所显示的硫化层段的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ ($9.0\text{‰}\sim 11.7\text{‰}$),比下伏老堡组缺氧非硫化层段的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ ($10.0\text{‰}\sim 18.3\text{‰}$)明显偏轻一些,分布范围也小得多,从而渣拉沟剖面的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 可能主要受控于沉积水体的氧化还原条件(图 3)。在老堡组硅质岩段,沉积水体处于厌氧非硫化环境,BSR 主要发生在相对封闭的沉积物孔隙系统中,所以呈现出较明显的储库效应,使得 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 较重,分布范围也较宽;在渣拉沟组中铁组分所显示的硫化层段,BSR 主要发生在相对开放的沉积水体中,所以未呈现出明显的储库效应,使得 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 显示出一个小波动范围、大分馏幅度的特征(图 3)。华南沙滩剖面纽芬兰世的有机硫同位素对沉积水体氧化还原状态的响应特征与渣拉沟剖面大致相同,也即是,缺氧非硫化层段的有机硫同位素比硫化层段的有机硫同位素值重。

总体上,渣拉沟剖面的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{kero}}$ 比 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 明显偏重(图 3),除在渣拉沟组顶底的转折带 A、C 呈现出相反的演化趋势之外,其余层段两者具有大致平行的演化趋势。这是因为:如前所述,在沉积岩,特别是富有机质的黑色岩系中,黄铁矿与干酪根的硫源主要都是 BSR 产生的还原态硫。就与 H_2S 或中间价态硫的反应速率而言,有机质一般都比活性铁等金属阳离子慢,所以并入作用只能在活性铁等金属阳离子都沉淀之后才能发生。从而,干酪根的 S 源主体是 BSR 产生的 H_2S 被 Fe^{2+} 优先利用之后残余的 S^{2-} ,因此这些残余的 S^{2-} 应该比先期被 Fe^{2+} 利

用的那部分 S^{2-} 相对更加富集 ^{34}S 。从而, $\delta^{34}S_{kero}$ 比 $\delta^{34}S_{py}$ 要重(Werne et al., 2003, 2008), 但总体上, 两者具有大致平行的演化趋势。

渣拉沟剖面的 $\delta^{34}S_{kero}$ 在缺氧非硫化环境与硫化环境的转换带 A、C 处, 呈现出与 $\delta^{34}S_{py}$ 相反的变化趋势。也即是: $\delta^{34}S_{py}$ 负偏移, 而 $\delta^{34}S_{kero}$ 正偏移。在转换带 A, 如前所述, $\delta^{34}S_{py}$ 的负偏移可能是 BSR 逐渐由封闭一半封闭的沉积物孔隙系统向开放的沉积水体延伸的结果。与此同时, $\Delta^{34}S_{sw-py}$ 接近 46‰, 表明歧化作用可能已经发生。在转换带 C, $\Delta^{34}S_{sw-py}$ 超过 46‰, 同样表明 $\delta^{34}S_{py}$ 的负偏移可能与歧化作用有关(Shen Y'an et al., 2004)。而 $\delta^{34}S_{kero}$ 在转换带 A、C 分别升高了 6.3‰ 和 2.4‰。造成 $\delta^{34}S_{py}$ 与 $\delta^{34}S_{kero}$ 在转换带 A、C 反向偏移的原因尚需进一步研究。

5 结论

(1) 在寒武纪组芬兰世, 渣拉沟剖面位于华南洋斜坡—盆地背景下的水下隆起环境, 其中老堡组处于缺氧非硫化环境, 渣拉沟组分析层段以硫化环境为主, 其间间断性的发育缺氧非硫化环境, 并在其顶部最终回复到缺氧非硫化环境。

(2) $\delta^{34}S_{py}$ 与 $\delta^{34}S_{kero}$ 在老堡组的缺氧非硫化环境都比渣拉沟组的硫化环境重, 这可能与缺氧非硫化环境的 BSR 主要发育在相对封闭的孔隙系统, 而硫化环境的 BSR 主要发育在相对开放的沉积水体中有关。

参 考 文 献

陈兰, 钟宏, 胡瑞忠, 肖加飞, 邹艳荣. 2006. 黔北早寒武世缺氧事件: 生物标志化合物及有机碳同位素特征. 岩石学报, 22: 2413~2423.

贺训云, 姚根顺, 蔡春芳, 沈安江, 吴敬武, 黄羚, 陈子焯. 2012. 黔南拗陷下寒武统烃源岩地球化学特征及成因. 地球化学, 30: 761~769.

梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 边立曾, 赵喆. 2009. 中国南海相生烃成藏研究的若干新进展(二) 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征. 海相油气地质, 14: 1~15.

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. 154.

梅冥相, 张海, 孟晓庆, 陈永红. 2006. 上扬子区下寒武统的层序地层划分和层序地层格架的建立. 中国地质, 33: 1292~1303.

钱逸, 朱茂炎, 李国祥, 蒋志文, Heyo Van Iten. 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(英文). 古生物学报, 41: 19~26.

舒德干. 2009a. 寒武纪大爆发与动物树的成型. 地球科学与环境学报, 31: 111~134.

舒德干, 张兴亮, 韩健, 张志飞, 刘建妮. 2009b. 再论寒武纪大爆发与动物树成型. 古生物学报, 48: 414~427.

向雷, 蔡春芳, 贺训云, 姜磊. 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: 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.

杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 张俊明, 郭庆军, 皮道会. 2008. 黔东震旦系一下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征. 地质论评, 54: 3~15.

杨兴莲, 赵元龙, 朱茂炎, 吴维义, 杨凯迪. 2010. 贵州寒武系九门冲组与渣拉沟组中的海绵骨针化石. 微体古生物学报, 27: 243~252.

尹恭正. 1996. 贵州寒武纪地层的划分和对比. 贵州地质, 13: 115~128.

张同钢, 储雪蕾, 张启锐, 冯连君, 霍卫国. 2004. 扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录. 岩石学报, 20: 717~724.

朱日祥, 李献华, 侯先光, 潘永信, 王非, 邓成龙, 贺怀宇. 2009. 梅树村剖面离子探针锆石 U-Pb 年代学: 对前寒武纪—寒武纪界线的年代制约. 中国科学 D 辑: 地球科学, 39: 1105~1011.

Berner R A, Raiswell R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 47: 855~862.

Buchardt B, Clausen J, Thomsen E. 1986. Carbon isotope composition of lower palaeozoic kerogen: Effects of maturation. Organic Geochemistry, 10: 127~134.

Cai C F, Worden R H, Wolff G A, Bottrell S, Wang D L, Li X. 2005. Origin of sulfur rich oils and H_2S in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, China. Applied Geochemistry, 20: 1427~1444.

Cai C F, Li K K, Ma An, Zhang C M, Xu Z M, Worden R H, Wu G H, Zhang B S, Chen L X. 2009. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin. Organic Geochemistry, 40: 755~768.

Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, Reaves C M, Berner R A. 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. Chemical Geology, 54: 149~155.

Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, Poulton S W, Knoll A H, Narbonne G M, Ross G, Goldberg T, Strauss H. 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep water chemistry. Science, 321: 949~952.

Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. 2010. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low sulfate euxinic ocean analog. Geology, 38: 415~418.

Chang H J, Chu X L, Feng L J, Huang J. 2009. Terminal Ediacaran anoxia in deep ocean: Trace element evidence from cherts of the Liuchapo Formation, South China. Science China Series D-Earth Science, 52: 807~822.

Chang H J, Chu X L, Feng L J. 2010. Iron speciation in cherts from the Laobao Formation. Chinese Science Bulletin, 55: 3189~3196.

Chang H J, Chu X L, Feng L J, Huang J. 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.
- Chen D Z, Wang J G, Qing H R, Yan D T, Li R W. 2009. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints. *Chemical Geology*, 258: 168~181.
- Cremonese L, Shields-Zhou G A, Struck U, Ling H F, Och L, Chen X, Li D. 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.
- Fike D A, Grotzinger J P. 2008. A paired sulfate-pyrite $\delta^{34}\text{S}$ approach to understanding the evolution of the Ediacaran-Cambrian sulfur cycle. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72: 2636~2648.
- Freudenthal T, Wagner T, Wenzhöfer F, Zabel M, Wefer G. 2001. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic; evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65: 1795~1808.
- 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.
- Goldberg T, Poulton S W, Strauss H. 2005. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulphate, Yangtze Platform, China: Diagenetic constraints and seawater evolution. *Precambrian Research*, 137: 223~241.
- Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, Liu C Q. 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.
- Grice K, Cao C, Love G D, Bottcher M E, Twitchett R J, Grosjean E, Summons R E, Turgeon S C, Dunning W, Jin Y. 2005. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science*, 307: 706-709.
- Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, Strauss H, Zhu M Y, Pi D H, Goldberg T, Yang X L. 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.
- Guo Q J, Strauss H, Liu C Q, Goldberg T, Zhu M Y, Pi D H, Heubeck C, Vernhet E, Yang X L, Fu P Q. 2007b. Carbon isotopic evolution of the terminal Neoproterozoic and early Cambrian: Evidence from the Yangtze Platform, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 254: 140~157.
- Guo Q J, Strauss H, Zhu M Y, Zhang J M, Yang X L, Lu M, Zhao F C. 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.
- Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield D E. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean Ocean. *Science*, 298: 2372~2374.
- Haq B U, Schutter S R. 2008. A chronology of Paleozoic sea-level changes. *Science*, 322: 64~68.
- Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, Xiao S H, Zhang S H, Dong J. 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.
- Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, Frimmel H, Liu Y P, Deng H L, Ling H F, Yang J H. 2009. Early Cambrian ocean anoxia in South China. *Nature*, 459: E5~E6.
- Kouchinsky A, Bengtson S, Runnegar B, Skovsted C, Steiner M, Vendrasco M. 2012. Chronology of early Cambrian biomineralization. *Geological Magazine*, 149: 221~251.
- Kunimitsu Y, Togo T, Sampei Y, Kano A, Yasui K. 2009. Organic compositions of the embryo-bearing lowermost Cambrian Kuanchuanpu formation on the northern Yangtze platform, China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 280: 499~506.
- Lehmann B, Nagler T F, Holland H D, Wille M, Mao J W, Pan J Y, Ma D S, Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, 35: 403~406.
- Li C, Love G D, Lyons T W, Fike D A, Sessions A L, Chu X L. 2010. A Stratified Redox Model for the Ediacaran Ocean. *Science*, 328: 80~83.
- Li D, Ling H F, Shields-Zhou G A, Chen X, Cremonese L, Och L, Thirlwall M, Manning C J. 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.
- Li G X, Steiner M, Zhu X, Yang A H, Wang H F, Erdtmann B D. 2007. Early Cambrian metazoan fossil record of South China: Generic diversity and radiation patterns. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 254: 229~249.
- Marshall C R. 2006. Explaining the Cambrian "explosion" of animal. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34: 355-384.
- März C, Poulton S W, Beckmann B, Kuster K, Wagner T, Kasten S. 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.
- Och L, Shields-Zhou G A, Poulton S W, Manning C, Thirlwall M F, Li D, Chen X, Ling H F, Osborn T, Cremonese L. 2013. Redox changes in Early Cambrian black shales at Xiaotan section, Yunnan Province, South China. *Precambrian Research*, 225: 166~189.

- Peng S C, Babcock L E. 2011. Continuing progress on chronostratigraphic subdivision of the Cambrian System. *Bulletin of Geosciences*, 86: 391–396.
- Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, Jiang S Y. 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.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2004. The transition to a sulphidic ocean similar to 1.84 billion years ago. *Nature*, 431: 173–177.
- Poulton S W, Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron; implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214: 209–221.
- Raiswell R, Berner R A. 1986. Pyrite and organic-matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 50: 1967–1976.
- Raiswell R, Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, 298: 219–245.
- Shen Y'an, Zhao R, Chu X L, Lei J J. 1998. The carbon and sulfur isotope signatures in the Precambrian-Cambrian transition series of the Yangtze Platform. *Precambrian Research*, 89: 77–86.
- Shen Y'an, Buick R. 2004. The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews*, 64: 243–272.
- Shields-Zhou G, Zhu M. 2013. Biogeochemical changes across the Ediacaran-Cambrian transition in South China. *Precambrian Research*, 225: 1–6.
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, Zhao Y L, Yang R D. 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.
- Steiner M, Li G X, Qian Y, Zhu M Y, Erdtmann B D. 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.
- Strauss H. 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 132: 97–118.
- Strauss H. 1999. Geological evolution from isotope proxy signals-sulfur. *Chemical Geology*, 161: 89–101.
- Lyons T W. 1997. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61: 3367–3382.
- Wang J G, Chen D Z, Yan D T, Wei H Y, Xiang L. 2012. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran-Cambrian transition and implications for bioradiation. *Chemical Geology*, 306: 129–138.
- Wang X Q, Shi X Y, Jiang G Q, Zhang W H. 2012. 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.
- Wen H J, Carignan J, Zhang Y, Fan H F, Cloquet C, Liu S R. 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 39: 775–778.
- Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, Formolo M J, Damste J S S. 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin, sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology*, 195: 159–179.
- Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, Schouten S, Hopmans E C, Damste J S S. 2008. Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72: 3489–3502.
- Wille M, Nagler T F, Lehmann B, Schroder S, Kramers J D. 2008. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary. *Nature*, 453: 767–769.
- Xu L G, Lehmann B, Mao J W, Qu W J, Du A D. 2011. Re-os age of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in early cambrian black shales of south china-a reassessment. *Economic Geology*, 106: 511–522.
- Xu L G, Lehmann B, Mao J W, Nagler T F, Neubert N, Bottcher M E, Escher P. 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.
- Zhu M Y, Zhang J, Steiner M, Yang A H, Li G X, Erdtmann B D. 2003. Sinian and Early Cambrian stratigraphic frameworks from shallow to deep water facies of the Yangtze Platform, an integrated approach. *Progress of Nature Science*, 13: 951–960.
- Zhu M Y, Zhang J, Yang A H. 2007. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 254: 7–61.

Evolution of Redox State During the Terreneuvian Epoch at Zhalagou Section, South China

XIANG Lei^{1,2)}, CAI Chunfang¹⁾, HE Xunyun¹⁾, JIANG Lei¹⁾, YUAN Yuyang¹⁾, YU Lei³⁾

1) *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*

2) *Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008;*

3) *Petroleum exploration and Development Research Institute of Changqing Oilfield, Xi'an, 710018*

Abstract

To explore the evolution of oceanic redox state during the Terreneuvian Epoch, South China, total organic carbon (TOC), iron speciation, sulfur isotopic composition of pyrite and kerogen and carbon isotopic compositions of kerogen were analyzed on the Zhalagou section, Guizhou Province. The studied section was deposited in an isolated palaeotopographic high under the slope-basinal background. On the basis of combined tools for stratigraphic correlation, including redox sensitive metal elements (such as Mo, U, V and Ni)-, sulfide-, and organic matter-rich horizon, the chert units, phosphate-bearing layer, and organic carbon isotope in kerogen, the analyzed intervals in the Zhalagou section were time-equivalent with the lower to middle parts of Shiyantou Formation. The high Fe_{HR}/Fe_T ratio (reactive iron to total iron: > 0.38), and low Fe_{py}/Fe_{HR} ratio (pyrite iron to high reactive iron: < 0.6) indicate that the Laobao Formation were deposited under anoxic, non-sulfidic environment. Conversely, the high Fe_{HR}/Fe_T ratio (> 0.38), and high Fe_{py}/Fe_{HR} ratio (mostly > 0.7) indicate that the major parts of overlying Zhalagou Formation were deposited under anoxic and sulfidic environment and that the rests were deposited under transient anoxic, non-sulfidic environment. The more enriched values of $\delta^{34}S_{py}$ and $\delta^{34}S_{kero}$ in the Laobao Formation demonstrate that the bottom water was under anoxic and non-sulfidic conditions, and that bacterial sulfate reduction mainly occurred in the relatively closed pore waters. The more depleted values of $\delta^{34}S_{py}$ and $\delta^{34}S_{kero}$ in the sulfidic intervals of Zhalagou Formation, demonstrate that H_2S accumulated into the bottom seawater, and that bacterial sulfate reduction proceeded under an open system with a larger fractionation.

Key words: Terreneuvian Epoch; Zhalagou section; sulfidic condition; iron speciation; sulfur isotope