闫斌,朱祥坤,张飞飞,唐索寒

中国地质科学院地质研究所,国土资源部同位素重点实验室,北京,100037

内容提要:通过分析宜昌峡东地区九龙湾剖面埃迪卡拉系陡山沱组黑色页岩的微量元素和 Fe 同位素组成,对 埃迪卡拉纪海洋的氧化还原状态进行了制约。黑色页岩氧化还原敏感元素的富集系数以及 U/Th、V/(V+Ni)、 V/Cr 值等在陡山沱期存在着明显的演化趋势。这些趋势显示陡山沱组二段下部水体处于氧化的状态,陡山沱组 二段上部水体处于还原状态,陡山沱组四段黑色页岩发育在氧化环境中。同时,陡山沱组二段下部黑色页岩富集 重的 Fe 同位素,表明黑色页岩来自于海水的铁主要是以 Fe³⁺的氧化物或氢氧化物形式沉淀的,进一步说明这个时 期的水体处于氧化状态。综合黑色页岩微量元素和 Fe 同位素信息,显示在埃迪卡拉纪陡山沱早期海水经历了先 氧化后还原的过程,陡山沱晚期海水变得氧化了。这种特征与埃迪卡拉纪陡山沱期生物群的出现和演化相对应, 说明海洋的氧化为埃迪卡拉纪生物的出现和演化提供了前提条件。

关键词:峡东地区;黑色页岩;微量元素;铁同位素;氧化还原环境

埃迪卡拉纪(震旦纪)(635~542Ma)发生了一 系列重大地质和生物演化事件,如全球性冰期事件、 后生动物的出现等(袁训来等,2009),是地质历史 上地表环境与生物圈演化的重大变革期。古海洋的 氧化还原状态直接关系到后生动物的出现和演化, 具有重要的研究意义。众多学者利用不同的地球化 学手段对埃迪卡拉纪陡山沱期华南盆地海洋氧化还 原环境进行了详细的研究,提出了不同的演化模式。 碳同位素演化曲线显示埃迪卡拉纪陡山沱期海洋经 历了几次脉冲式的氧化过程,但还没有完全氧化,还 可能存在着大的有机碳库(Jiang G et al., 2007, 2008; McFadden et al., 2008)。陡山沱组铁组分 研究表明埃迪卡拉纪海洋具有氧化还原分层结构, 深海可能以缺氧富铁为主,在深部富铁水体与表层 氧化水体之间可能存在不稳定的硫化水体(Li C et al., 2010).

氧化还原敏感微量元素具有不同的氧化还原价 态,它们在沉积物或沉积岩中的富集程度容易受到 沉积环境氧化还原状态控制,其富集程度能够指示 沉积水体的氧化还原状态(Tribovillard et al., 2006;常华进等,2009,2011)。铁也是变价元素, 其同位素组成同样受到氧化还原作用的影响,能够 用来示踪海洋氧化还原状态,已经广泛应用于古海 洋环境的重建(Anbar et al., 2007; 朱祥坤等, 2008; 闫斌等, 2010; Czaja et al., 2012)。本文拟 对湖北宜昌峡东地区新元古代埃迪卡拉系陡山沱组 黑色页岩的地球化学特征研究,综合利用氧化还原 敏感微量元素以及 Fe 同位素组成信息示踪埃迪卡 拉纪沉积环境变化,了解环境变化对生物演化的 影响。

2014

地质背景 1

1.1 研究区概况

湖北省属于扬子地层区中部地段,各时代地层 发育良好,是我国许多地层的标准剖面所在地。岩 浆活动较微弱,构造运动也不显著。概言之,中元古 代地层孤立零星出露;新元古代一早中三叠世以海 相沉积为主,主要是碳酸盐岩夹碎屑岩;中晚三叠世 以后是以陆相沉积为主的碎屑岩。

湖北宜昌峡东地区位于鄂中古陆西缘,东缘为 青峰-襄广断裂带所限,其北为鄂北浅海火山盆地; 古陆西缘鹤峰一兴山一线为武陵断裂带,其西边为 鄂西浅海碎屑盆地,它使川黔古陆与鄂中古陆隔海 相望;鄂中古陆南缘为江南断裂带,它的南缘西段为

收稿日期:2013-05-31;改回日期:2013-09-02;责任编辑:郝梓国,黄敏

注:本文为国土资源公益性行业科研专项经费项目(编号 201011027)和地质调查项目(编号 1212011121069)资助的成果。

作者简介:闫斌(1982一),男,博士,地球化学专业。Email:yanbin703@163.com。通讯作者:朱祥坤,xiangkun@cags.ac.cn。

湘黔浅海碎屑盆地,东段为鄂南浅海碎屑盆地。这 一地区出露的黄陵花岗岩(图 1a)是扬子陆块北部 一个重要的侵入岩体,是晋宁期一次重要岩浆活动 的产物。地质构造属扬子准地台鄂中褶断区次一级 隆起,称为黄陵背斜。黄陵背斜是基底加盖层的地 台双层结构,基底由新太古代中一深变质侵入页岩、 古元古代的水月寺群、中元古代的崆岭群和新元古 代黄陵花岗岩基组成,盖层为南华系一三叠系,围绕 基底由老至新环状分布,四周倾斜,倾角一般较缓。 南华一埃迪卡拉系地层是扬子地台的起始盖层,受 北高、南低的古地理制约。下部地层以陆源碎屑为 主,自南向北超覆不整合褶皱基底之上,上部地层以 碳酸盐岩为主,分布稳定。

峡东地区南华一埃迪卡拉系地层由老到新依次 为南沱组、陡山沱组和灯影组。南华系南沱组主要 是冰碛岩。埃迪卡拉系陡山沱组底部的盖帽白云岩 直接覆盖在南沱组冰碛岩之上(图 1b);陡山沱组二 段地层以微晶白云岩和黑色泥页岩互层为主,微晶 白云岩和泥页岩中均含有多层燧石结核,是微体生 物化石保存的主要层位;陡山沱组三段地层则是以 中、薄层状微晶白云岩白云质灰岩夹燧石条带为主; 陡山沱组四段地层则以黑色页岩为主,主要由宏体 藻类化石以及可能的后生动物化石成的布尔吉斯型 化石库——"庙河生物群"(解古巍等, 2008)。灯影



图 1 宜昌峡东地区九龙湾剖面区域地质简图以及剖面图

Fig. 1 Geological sketch map and location lithological profile of the Jiulongwan section in the Three Gorges area, Yichang

组是一套碳酸盐岩,主要是白云岩和藻白云岩。

Condon 等(2005)利用锆石 U-Pb 法获得了三 峡地区陡山沱组底部的年龄为 635.2±0.6Ma。根 据陡山沱组和灯影组界线附近泥灰岩锆石 U-Pb 年 龄的测定,陡山 沱组的结束时间约为 551Ma (Condon et al., 2005; Zhang S et al., 2005)。尽 管陡山沱组的顶底界线有了可靠的年龄数据,但是 陡山沱组内部重要地质事件仍旧缺乏精确年龄的制 约,只报道了有限几个数据。在陡山沱组盖帽碳酸 盐岩上部 5m 处同一个火山灰夹层中锆石 U-Pb 年 龄 628.3±5.8Ma(Yin C et al., 2005)和 621±7Ma (Zhang S et al., 2005)。刘鹏举等(2009)在湖北宜 昌樟村坪剖面陡山沱组中部暴露间断面之下火山岩 夹层中获得锆石 U-Pb 年龄为 614.0±7.6Ma。

1.2 九龙湾剖面

九龙湾剖面位于黄陵背斜的东南翼,是近年公 路施工开掘出来的一条新剖面,沿剖面续出露南沱 组一陡山沱组一灯影组地层(图 1b),露头岩石非常 新鲜。陡山沱组一段大约 6m 厚的盖帽白云岩直接 上覆在南沱冰碛岩之上,主要由微晶白云岩组成。 陡山沱组二段,主要是灰色薄层泥质白云岩和黑色 页岩互层,富含燧石结核。陡山沱组三段地层是以 灰色中薄层状白云岩为主,部分层位含有黑色燧石 条带或透镜体层,燧石条带层厚度变化大。陡山沱 四段是黑色页岩,下部为石煤层;中部含大量黄铁矿 和重晶石自形晶体;上部含大量碳酸盐结核,呈"锅 底状"结构。灯影组地层上覆在黑色页岩之上,岩性 主要为碳酸盐岩。我们在该剖面系统采集陡山沱组 二段和四段黑色页岩样品。

2 实验方法

在华南峡东地区九龙湾剖面采集了黑色页岩样 品百余块,选取其中 35 块代表性样品进行化学分 析。在化学分析之前,对每块样品进行了破碎,仔细 地挑选出新鲜的岩石碎块,粉碎成 200 目以下的 粉末。

2.1 主微量元素测试方法

称取黑色页岩样品 200mg 放入的 7mL Savillex Teflon 溶样器中,然后加入高纯化硝酸 1mL 和高纯化氢氟酸 2mL,旋紧瓶盖,轻轻摇匀。 置于电热板上,加热至 120℃,放置 1~2d,使样品中 硅酸盐等完全溶解。蒸干样品,再加入 0.5mL 高氯 酸消解有机质。置于电热板上,加热至 150℃,放置 1~2d。待样品溶解后,开盖后在电热板上蒸干。 在常温条件下,加入 1mL 5N HNO。溶液,密封 Teflon 样器,放置 24h,使得样品充分溶解。待样品 消解完成后,取 0.1mL 稀释为 600 和 200 倍溶液用 来测试主量元素和微量元素含量。

黑色页岩样品主微量元素含量由中国地质大学 (北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室美国安 捷伦公司生产的高分辨等离子体质谱(Agilent 7500a ICP-MC)测定。样品主量元素测试结果优于 1%,微量元素的测试结果优于10%。

2.2 Fe 同位素测试方法

称取黑色页岩样品 200mg 放入带盖密封的 7mL Savillex Teflon 溶样器中,然后分别加入高纯 化硝酸 1mL 和高纯化氢氟酸 2mL。置于电热板 上,加热至 120℃,使样品中硅酸盐等完全溶解。蒸 干样品后,加入 0.5mL 高氯酸消解黑色页岩中的有 机质,加热至 150℃。待样品溶解后,开盖蒸干。加 入 0.5mL 高纯化 HNO₃,赶走样品中的氢氟酸和高 氯酸,重复蒸干三次;再加入 0.5mL 高纯化 HCl 蒸 干,重复三次,将样品从硝酸介质转换为盐酸介质。 加入 5Ml 6M HCl+0.001% H₂O₂,旋紧瓶盖,溶解 至透亮,离心取上层溶液,准备上柱。

采用美国 BIO-RAD 公司生产的 AGMP-1 大孔 径强碱性阴离子交换树脂(100~200 目)进行 Fe 同 位素化学分离,以聚乙烯材料做交换柱,具体分离步 骤参见文献(唐索寒等, 2006a, 2006b)。Fe 同位素 的测定是在国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu Plasma HR 型 MC-ICP-MS 上完成。化学分离 后的样品溶液通过 DSN-100 膜去溶进入等离子体。 在高分辨模式下测定 Fe 同位素组成, Fe 的进样浓 度为5×10⁻⁶,介质为1% HNO₃(李津等, 2008a), 样品与标样之间分别用 10% 和 1% HNO₃ 清洗 3min 和 2min,避免交叉污染。数据采用基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集,每组数据采集 为10个数据点,每组数据采集之前进行20s的背景 测定。使用"标样一样品一标样"交叉法来校正仪器 的质量分馏。Fe 同位素比值的测定结果用相对于国 际标准物质 IRMM-014 的千分偏差 δ 来表示:δ^xFe= $[({}^{x}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\#_{\text{H}}}/({}^{x}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\#_{\text{H}}}-1] \times 1000 (X = 56,$ 57)。实验室长期测试的 Fe 同位素(δ⁶ Fe、δ⁷ Fe)的外 部精度分别为 0.08%、0.11%(95%可信度)。

3 分析结果

3.1 主微量元素测试结果

宜昌峡东地区九龙湾剖面陡山沱组二段下部黑

色页岩样品的主量元素分析结果如表 1。陡山沱组 二段下部黑色页岩的 Fe 含量变化范围为 $3461 \times 10^{-6} \sim 42385 \times 10^{-6}$; Al 含量变化范围为 $14609 \times 10^{-6} \sim 85383 \times 10^{-6}$; Ca 含量变化范围为 $899 \times 10^{-6} \sim 201499 \times 10^{-6}$; Mg 含量变化范围为 $2134 \times 10^{-6} \sim 15039 \times 10^{-6}$; K 含量变化范围为 $705 \times 10^{-6} \sim 67596 \times 10^{-6}$ 。陡山 沱组二段下部黑色页岩样品 Fe/Al 值,除了 Jlw-1-2 的较低之外(Fe/Al = 0.15),普遍高于 0.8。

峡东地区九龙湾剖面黑色页岩样品的微量元素 分析结果如表 2。陡山沱组二段下部黑色页岩样品 中 V 的含量为 22.9×10⁻⁶~289.9×10⁻⁶,平均值 为 52.09×10⁻⁶;U 的含量为 0.61×10⁻⁶~4.48× 10⁻⁶,平均值为 1.23×10⁻⁶;Cr 的含量为 17.7× 10⁻⁶~96.4×10⁻⁶,平均值为 31.48×10⁻⁶;Co 的 含量为 0.81×10⁻⁶~6.56×10⁻⁶,平均值为 3.82× 10⁻⁶;Ni 的含量为 3.35×10⁻⁶~28.13×10⁻⁶,平均 值为 17.43×10⁻⁶;Cu 的含量为 6.06×10⁻⁶~ 28.51×10⁻⁶,平均值为 20.07×10⁻⁶。陡山沱组二 段上部黑色页岩样品中 V 的含量为 767.2×10⁻⁶~ 1956.6×10⁻⁶,平均值为 1373.26×10⁻⁶;U 的含量 为 8.97×10⁻⁶~14.95×10⁻⁶,平均值为 11.40× 10⁻⁶;Cr 的含量为 87.9×10⁻⁶~231.2×10⁻⁶,平均 值为 146.55×10⁻⁶;Co 的含量为 0.89×10⁻⁶~ 1. 45×10^{-6} , 平均值为 1. 11×10^{-6} ; Ni 的含量为 22. $99 \times 10^{-6} \sim 35.53 \times 10^{-6}$, 平均值为 29. 70×10^{-6} ; Cu 的含量为 6. $63 \times 10^{-6} \sim 27.05 \times 10^{-6}$, 平均值为 15. 19×10^{-6} 。陡山沱组四段黑色页岩样品中 V 的含量为 30. $1 \times 10^{-6} \sim 85.6 \times 10^{-6}$, 平均值为 62. 27×10^{-6} ; U 的含量为 $1.06 \times 10^{-6} \sim 2.59 \times 10^{-6}$, 平均值为 2. 22×10^{-6} ; Cr 的含量为 26. $1 \times 10^{-6} \sim 48.4 \times 10^{-6}$, 平均值为 37. 3×10^{-6} ; Co 的含量为 5. $68 \times 10^{-6} \sim 16.83 \times 10^{-6}$, 平均值为 10. 53×10^{-6} ; Ni 的含量为 $17.6 \times 10^{-6} \sim 61.63 \times 10^{-6}$, 平均值为 32. 84×10^{-6} ; Cu 的含量为 $19.96 \times 10^{-6} \sim 72.04 \times 10^{-6}$, 平均值为 35. 44×10^{-6} .

九龙湾剖面黑色页岩氧化还原敏感元素的富集 系数如表 3、图 2。氧化还原敏感元素的富集系数 (EF)通过 $EF_{\pi_{\pi_{\pi_{x}}}} = (X/Al)_{\#_{\#}}/(X/Al)_{PAAS}$ 来计算。 九龙湾剖面陡山沱组二段上部黑色页岩样品 JLW-1-2 的 V、U、Cr、Co、Ni、Cu 的富集系数分别为 2.49、1.86、1.13、0.04、0.08、0.16;其他样品的 V、 U、Cr、Co、Ni、Cu 的富集系数分别为 0.54~0.79、 0.52~1.57、0.51~0.83、0.37~0.70、0.79~1.19、 0.96~1.42,平均值分别为 0.63、0.88、0.65、0.47、 0.90、1.15。九龙湾剖面陡山沱组二段下部黑色页 岩中 V、U、Cr、Co、Ni、Cu 的富集系数分别为 12.32 ~19.66、4.40~8.28、1.58~2.62、0.05~0.11、

表 1	宜昌峡东地区九龙湾陡山沱组二段下部黑色页岩的主量元素含量和 F	e同位素组成

Table 1 Major elements and Fe isotopes of black shales from the lower part of

样品编号	采样	地层	Na	Mg	Al	К	Ca	Ti	Fe	E- / A1	Fe 同位	e同位素(‰)	
	位置	单位	$(\times 10^{-6})$	re/Al	$\delta^{57}\mathrm{Fe}$	$\delta^{56}\mathrm{Fe}$							
JLW-1-2	7	П	11623	9530	85383	67597	899	4666	13050	0.15	0.32	0.24	
JLW-1-8	13	П	1242	84027	20844	14823	111661	1801	17793	0.85	0.34	0.27	
JLW-1-13	17	П	1132	110494	25948	14009	138135	3130	23604	0.91	0.14	0.18	
JLW-1-16	19	П	604	93042	16491	6736	120887	1890	17547	1.06	-0.04	-0.04	
JLW-1-18	22.5	П	1261	98257	21342	14937	127230	2219	17205	0.81	0.36	0.28	
JLW-1-22	25	П	1238	149738	27283	14108	192885	2128	25484	0.93	0.34	0.26	
JLW-1-24	29	П	486	112128	17853	4992	135120	1905	19336	1.08	0.26	0.24	
JLW-1-26	31	П	2634	98065	32855	19613	113669	2918	25583	0.78			
JLW-1-29	33	П	1107	115474	21993	11463	133618	2450	21008	0.96	0.36	0.27	
JLW-1-31	37	П	420	146033	16688	705	175057	1701	19824	1.19	0.31	0.29	
JLW-1-32	38	П	968	153455	14429	5921	201499	1330	15755	1.09	0.2	0.15	
JLW-1-34	39.5	П	1756	98913	33588	22695	88594	3311	24713	0.74	0.14	0.07	
JLW-1-35	40	П	1249	99235	31983	21631	95970	3344	25280	0.79	0.2	0.13	
JLW-1-37	50	П	858	150391	18998	10587	165635	2147	21766	1.15	0.28	0.22	
JLW-1-39	55	П	738	106656	13362	7575	118655	1459	15314	1.15	-0.05	-0.02	

Doushantuo Member $I\!I$ in the Jiulongwan Section, Yichang

表 2 宜昌峡东地区九龙湾剖面陡山沱组黑色页岩主量和微量元素含量

	Table 2	Trace elementsand	major elem	ents in black	shales from th	he Doushantuo	Formation in th	e Jiulongwan Section,	Yichang
--	---------	-------------------	------------	---------------	----------------	---------------	-----------------	-----------------------	---------

样品	采样	地层	$Al(\times$	$V(\times$	Cr(imes	Mn(imes	$C_0(\times$	$Ni(\times$	Cu(imes	Zn(imes	Zr(imes	$\mathrm{Th}(\times$	$U(\times$	U/	V/	V/
编号	位置	单位	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	10^{-6})	Th	Cr	(V+Ni)
JLW-1-2	7	Π	85383	289.9	96.4	90	0.8	3.35	6.06	13.63	198.6	10.83	4.48	0.41	3.01	0.99
JLW-1-8	13	Π	20844	35.4	27.3	111	3.13	15.4	25.01	126.29	52.6	1.46	1.46	1.00	1.30	0.70
JLW-1-13	17	Π	25948	43.1	30	230	6.4	23.47	26.15	43.32	72	1.88	0.83	0.44	1.44	0.65
JLW-1-16	19	Π	16491	27.7	20.5	162	4.45	14.86	16.23	17.83	44.3	1.29	0.63	0.49	1.35	0.65
JLW-1-18	22.5	Π	21342	36	30.7	185	3.19	18.21	18.52	48.11	54.4	1.67	1.08	0.65	1.17	0.66
JLW-1-22	25	Π	27283	40.4	30.3	203	3.87	23.25	24.19	90.01	68.2	2.24	1.51	0.67	1.33	0.63
JLW-1-24	29	Π	17853	25.7	17.7	225	2.85	14.18	15.89	28.92	45.5	1.45	0.66	0.46	1.45	0.64
JLW-1-26	31	Π	32855	43.5	32	185	4.72	21.95	23.54	103.12	73	2.1	0.95	0.45	1.36	0.66
JLW-1-29	33	Π	21993	37	27.3	164	6.56	17.69	19.51	56.31	60	1.88	1.11	0.59	1.36	0.68
JLW-1-31	37	П	16688	26	18.7	340	3.79	12.63	15.11	9.74	43.2	1.2	0.61	0.51	1.39	0.67
JLW-1-32	38	Π	14429	23.9	16.5	214	2.45	13.09	15.79	32.03	34.9	1.1	0.81	0.74	1.45	0.65
JLW-1-34	39.5	Π	33588	45.8	46.8	138	3.12	28.13	26.63	276.46	76.5	2.75	1.7	0.62	0.98	0.62
JLW-1-35	40	Π	31983	51.4	33.4	227	6.02	24.35	28.51	86.23	82.5	2.58	0.98	0.38	1.54	0.68
JLW-1-37	50	Π	18998	32.7	26.6	248	3.49	18.29	23.51	170.39	47	1.78	0.93	0.52	1.23	0.64
JLW-1-39	55	Π	13362	22.9	18	170	2.39	12.62	16.46	117.54	34.5	1.25	0.65	0.52	1.27	0.64
JLW-1-43	59.5	Π	49345	1484.7	231.2	22	0.89	35.53	6.63	11.07	151.7	15.72	14.95	0.95	6.42	0.98
JLW-1-46	65	Π	44571	1956.6	161.3	23	1.35	31.55	15.95	32.53	129	13.67	11.96	0.87	12.13	0.98
JLW-1-48	69	Π	44688	1452.6	188.1	21	0.95	24.79	12.46	16.1	132.3	14.42	12.1	0.84	7.72	0.98
JLW-1-51	73	Π	49763	1227.7	109	20	0.92	24.99	8.52	19.77	111.3	12.53	10.36	0.83	11.26	0.98
JLW-1-54	78	Π	43073	1530	132.8	21	1.45	42.62	20.18	95	105.8	10.85	11.16	1.03	11.52	0.97
JLW-1-56	78.6	Π	41833	1169.5	134.5	19	0.93	25.87	27.05	43.87	105.3	13.06	11.5	0.88	8.70	0.98
JLW-1-60	84	П	71496	1397.8	127.6	26	1.05	29.25	13.99	27.54	120.5	13.71	8.97	0.65	10.95	0.98
JLW-2-1	86	Π	56686	767.2	87.9	20	1.31	22.99	16.74	32.17	93.8	11.64	10.21	0.88	8.73	0.97
JLW-4-1	143	IV	18363	121.3	50.4	9	0.81	6.41	4.14	16.79	44.9	4.67	8.74	1.87	2.41	0.95
JLW-4-2	144	IV	29402	57.6	34.4	1383	10.7	30.71	41.85	169.35	83.5	2.49	1.87	0.75	1.67	0.65
JLW-4-3	145.2	IV	49088	85.6	45.9	294	18	48.37	72.04	91.61	138.1	4.01	1.15	0.29	1.86	0.64
JLW-4-4	146	IV	23447	44.9	29.6	423	8.22	26.08	25.4	71.96	63.2	1.82	1.22	0.67	1.52	0.63
JLW-4-5	147.5	IV	26908	50.5	29.9	371	9.36	27.64	29.11	47.46	70.9	2.01	1.23	0.61	1.69	0.65
JLW-4-7	150	IV	49653	85.5	48.4	154	16.83	48.38	58.32	295.99	131.1	3.53	2.05	0.58	1.77	0.64
JLW-4-8	151.7	IV	38616	72.3	46.9	279	14.17	61.63	54.82	215.95	105.4	3.32	2.59	0.78	1.54	0.54
JLW-4-9	155	IV	18297	59	36.8	277	15.23	37.3	38.18	69.8	92.1	2.48	1.49	0.60	1.60	0.61
JLW-4-11	156	IV	14609	32.1	29.6	240	5.68	21.36	16.59	163.12	36.6	1.24	1.67	1.35	1.08	0.60
JLW-4-12	157	IV	28763	46.1	32.3	275	8.24	35.8	29.45	105.49	74.6	2.3	1.38	0.60	1.43	0.56
JLW-4-13	158	IV	20341	30.1	26.1	241	8.55	17.6	19.96	105.73	52.3	1.84	1.06	0.58	1.15	0.63
JLW-4-15	159	IV	29048	42.7	33.4	188	1.81	19.25	28.16	101.77	73.8	2.32	1.39	0.60	1.28	0.69

0.64~1.38、0.3~1.21,平均值分别为14.96、 6.09、2.15、0.08、0.90、0.54。九龙湾剖面陡山沱组 四段黑色页岩样品JLW-4-1的V、U、Cr、Co、Ni、Cu 的富集系数分别为4.13、14.4、2.34、0.18、0.59、 0.42;其他样品的V、U、Cr、Co、Ni、Cu的富集系数 分别为0.56~1.04、0.36~1.99、0.41~1、0.73~ 1.76、0.86~1.80、1.10~2.03,平均值分别为 0.68、1.00、0.63、1.14、1.34。 九龙湾剖面微量元素中 U/Th、V/Cr 和 V/(V +Ni)值变化范围如表 2、图 3。陡山沱组二段下部 黑色页岩样品 JLW-1-2 的 U/Th、V/Cr、V/(V+ Ni)值分别为 0.41、3.01、0.99;其他样品 U/Th 的 变化范围为 0.38~1.00,平均值为 0.57;V/Cr 的变 化范围为 0.98~1.54,平均值为 1.33;V/(V+Ni) 的变化范围为 0.62~0.70,平均值为 0.66。陡山沱 组二段上部黑色页岩样品 U/Th 的变化范围为 0.65~1.03,平均值为 0.87; V/Cr 的变化范围为 7.72~12.13,平均值为 9.68; V/(V+Ni) 的变化 范围为 0.97~0.98,平均值为 0.98。陡山沱组四段 黑色页岩样品 JLW-4-1 的 U/Th、V/Cr、V/(V+ Ni)值分别为 1.87、2.41、0.95; 其他样品 U/Th 的 变化范围为 0.29~1.35,平均值为 0.68; V/Cr 的变 化范围为 1.08~1.86,平均值为 1.53; V/(V+Ni) 的变化范围为 0.54~0.65,平均值为 0.62。

表 3 宜昌峡东地区九龙湾剖面黑色页岩氧化 还原敏感元素的富集系数

Table 3Enrichment factors of the redox-sensitive elementsin black shales from the DoushantuoFormation

in the Jiulongwan section, Yichang

样品是	采样	地层	Vm	Um	Cross	Com	Nim	Cum
小山之	位置	单位	V EF	O EF	CIEF	COEF	TATEL	CUEF
JLW-1-2	7	Π	2.49	1.86	1.13	0.04	0.08	0.16
JLW-1-8	13	Π	0.79	1.57	0.83	0.45	0.93	1.67
JLW-1-13	17	Π	0.55	0.52	0.52	0.53	0.82	1.00
JLW-1-16	19	Π	0.59	0.65	0.59	0.61	0.86	1.03
JLW-1-18	22.5	Π	0.65	0.94	0.75	0.37	0.90	1.00
JLW-1-22	25	Π	0.76	1.38	0.78	0.47	1.19	1.36
JLW-1-24	29	Π	0.54	0.67	0.51	0.39	0.81	1.00
JLW-1-26	31	П	0.60	0.63	0.60	0.42	0.82	0.97
JLW-1-29	33	П	0.60	0.88	0.61	0.70	0.79	0.96
JLW-1-31	37	П	0.61	0.70	0.60	0.58	0.81	1.07
JLW-1-32	38	Π	0.72	1.17	0.68	0.48	1.07	1.42
JLW-1-34	39.5	П	0.55	0.99	0.77	0.25	0.93	0.97
JLW-1-35	40	П	0.62	0.57	0.55	0.47	0.79	1.02
JLW-1-37	50	П	0.61	0.84	0.68	0.42	0.93	1.31
JLW-1-39	55	Π	0.63	0.87	0.67	0.43	0.94	1.35
JLW-1-43	59.5	Π	12.32	6.00	2.62	0.05	0.80	0.16
JLW-1-46	65	Π	19.66	5.82	2.21	0.09	0.86	0.48
JLW-1-48	69	Π	13.66	5.51	2.41	0.06	0.64	0.35
JLW-1-51	73	Π	14.26	5.82	1.73	0.07	0.79	0.30
JLW-1-54	78	Π	18.12	6.40	2.14	0.11	1.38	0.72
JLW-1-56	78.6	П	17.39	8.28	2.73	0.09	1.05	1.21
JLW-1-60	84	Π	14.17	4.40	1.76	0.07	0.81	0.43
JLW-2-1	86	Π	10.12	6.52	1.58	0.11	0.83	0.66
JLW-4-1	143	IV	4.13	14.40	2.34	0.18	0.59	0.42
JLW-4-2	144	IV	0.65	1.01	0.53	0.78	0.94	1.41
JLW-4-3	145.2	IV	0.56	0.36	0.41	0.77	0.86	1.42
JLW-4-4	146	IV	0.65	0.86	0.59	0.78	1.04	1.11
JLW-4-5	147.5	IV	0.63	0.75	0.51	0.77	0.95	1.10
JLW-4-7	150	IV	0.62	0.72	0.48	0.80	0.96	1.27
JLW-4-8	151.7	IV	0.68	1.17	0.60	0.86	1.57	1.54
JLW-4-9	155	IV	1.04	1.28	0.89	1.76	1.80	2.03
JLW-4-11	156	IV	0.79	1.99	1.00	0.91	1.44	1.23
JLW-4-12	157	IV	0.62	0.90	0.60	0.73	1.32	1.19
JLW-4-13	158	IV	0.64	1.08	0.75	1.18	1.01	1.26
JLW-4-15	159	IV	0.57	0.90	0.61	0.16	0.70	1.13

注:氧化还原敏感元素的富集系数(EF): $EF_{\pi_{\bar{x}}X} = (X/AI)_{\#_{H}}/(X/AI)_{PAAS}$ 。

3.2 Fe 同位素测试结果

宜昌峡东地区九龙湾剖面陡山沱组二段黑色页 岩样品的 Fe 同位素分析结果如表 1、图 4。陡山沱 二段下部黑色页岩 δ^{56} Fe 变化范围为一0.04‰ ~ 0.28‰,平均值为 0.16‰。相对于标准物质 IRMM-014,所分析的黑色页岩样品显示重的铁同 位素富集。地球硅酸盐的平均值与 IRMM-014 的 铁同位素成分相近(王跃和朱祥坤,2012),这说明 相对于地球硅酸盐总体而言,黑色页岩富集重的铁 同位素。

4 讨论

4.1 黑色页岩微量元素对埃迪卡拉纪水体氧化还 原状态制约

沉积岩中微量元素的富集和亏损作为判别古海 洋氧化还原环境的重要指标,通常是利用后太古代 澳大利亚平均页岩(PAAS)中的含量作为参考标 准。若沉积物中某元素的含量明显高于平均页岩含 量值,说明这个元素自生富集,反之则相对亏损。但 是沉积物中物质成分来源差别比较大,如果仅根据 高于或低于平均页岩值就认定微量元素亏损或富集 就会产生很大的偏差。比如,沉积物存在生物成因 的碳酸盐岩和蛋白石等矿物可能会起稀释作用。为 了消除这种影响,通常采用 Al 标准化的富集系数 (EF)来直观地表示沉积岩中某些元素的富集系数 (EF)来直观地表示沉积岩中某些元素的富集和亏 损(Morford et al., 1999; Piper et al., 2004; 常华 进等, 2009)。如果某元素的富集系数大于 1,则表 明该元素富集,反之则亏损(Piper et al., 2004)。

沉积岩中U、V和Cr等元素在不同的氧化还 原条件中会产生分异(Jones et al., 1994; Tribovillard et al., 2006);Ni、Cu、Zn和Co等元素 在缺氧条件下常以硫化物形式沉淀,而区别于氧化 条件下的溶解状态(Algeo et al., 2004; Tribovillard et al., 2006)。如果沉积物或沉积岩 中U、V与Ni、Cu的含量比较低,相对都不富集时, 可能指示氧化环境;如果U和V含量较高,发生富 集而Ni、Cu不怎么富集时,可能指示缺氧环境;而 当它们同时明显富集且U、V相比Ni、Cu更加富集 则指示硫化环境,则水体指示硫化环境 (Tribovillard et al., 2006)。

九龙湾剖面陡山沱组二段下部黑色页岩(除了 JLW-1-2)微量元素(V、U、Cr、Co、Ni、Cu)的含量明 显的低于 PAAS 值(表 2)。V、U、Cr、Co、Ni 富集系 数(EF)的平均值分别为 0.63、0.88、0.65、0.47、



图 2 宜昌峡东地区九龙剖面陡山沱组黑色页岩氧化还原敏感元素富集系数 Fig. 2 Stratigraphic distributions of the redox-sensitive elements parameters in the Doushantuo black shales of the Jiulongwan section, Yichang

2014 年

0.90,相对于 PAAS 亏损;Cu 富集系数(EF)稍高, 为 1.15,相对于 PAAS 轻微富集;这些氧化还原敏 感元素变化相对比较稳定,表明陡山沱组二段下部 黑色页岩发育在氧化环境中。陡山沱组二段上部黑 色页岩 V、U、Cr 含量明显的增高,富集系数(EF)分 别为 14.96、2.09、6.15,相对于 PAAS 显示出明显 富集的特征;而黑色页岩的 Co、Ni、Cu 含量变化较 小,富集系数(EF)都小于 1;这些特征说明此时沉积 水体处于缺氧状态。陡山沱组四段的(除了 JLW-4-1)微量元素(V、U、Cr、Co、Ni、Cu)的含量明显的低 于 PAAS 值(表 2),而且 V、U、Cr、Co、Ni、Cu 富集 系数平均值分别为 0.68、1.00、0.63、0.86、1.14、 1.34,相对于 PAAS 不存在显著的富集,可以推断 四段沉积水体处于氧化环境(表 2、图 2)。 除了氧化还原敏感元素富集程度可以作为海水 氧化还原状态的替代指标外,微量元素的比值也能 够用来指示氧化还原环境,如 U/Th、V/Cr、V/(V +Ni)等。U/Th 比值是鉴别沉积环境的氧化-还 原条件的重要参数,通常 U/Th>1.25 代表缺氧环 境,0.75<U/Th<1.25 代表次氧化环境,U/Th< 0.75 代表氧化环境(Jones et al., 1994;林治家等, 2008)。V/Cr 可有效鉴别泥岩的氧化还原环境,V/ Cr<2.00 代表氧化环境,2.00<V/Cr<4.25 指示 次氧化环境,V/Cr>4.25 代表缺氧环境(Jones et al., 1994)。V/(V+Ni)比值也可以表明水体中氧 化作用的强度(Arthur et al., 1994)。Hatch 等 (1992)在研究晚宾夕法尼亚纪 Stark 页岩时提出, 富集 Mo、U、V、Zn 等金属元素、0.75<DOP<0.88



图 3 宜昌峡东地区九龙剖面陡山沱组黑色页岩的 U/Th、V/Cr、V/(V+Ni)演化趋势 Fig. 3 Stratigraphic distributions of U/Th, V/Cr, and V/(V+Ni) in the Doushantuo black shales of the Jiulongwan section, Yichang

1611

和 0.84 < V/(V+Ni) < 0.89 表明水体处于高度分 层的硫化环境;中等含量的金属、0.75 < DOP < 0.88 和 0.54 < V/(V+Ni) < 0.82 表示水体处于分 层程度稍差的缺氧环境;低含量的金属、0.67 < DOP < 0.75 和 0.46 < V/(V+Ni) < 0.60 表示了弱 分层的氧化环境。因此,高的 V/(V+Ni)比值(> 0.60)被用来指示还原环境。

陡山沱二段下部黑色页岩(除了 JLW-1-2)中 U/Th、V/Cr平均值分别为 0.57、1.33,小于 0.7、 2.0,说明这个时期水体表现为氧化状态;V/(V+ Ni)值(除了 JLW-1-2)平均值为 0.66,表明古海洋 水体表现为分层程度稍差的缺氧状态;综合看来,陡 山沱二段下部沉积时期水体总体处于次氧化状态。 陡山沱二段上部黑色页岩中 U/Th、V/Cr 和 V/(V +Ni)值分别为 0.87、9.68、0.98,分别大于 0.75、2 和 0.84,说明这个时期的古海洋水体呈现强烈分层 的还原环境。陡山沱组四段黑色页岩(除了 JLW-4-1)的 U/Th、V/Cr 值分别为 0.79、0.65,分别小于 1.25、2,而 V/(V+Ni)值(除了 JLW-4-1)平均值 0.62,而且总体上 U/Th、V/Cr、V/(V+Ni)呈现出 逐渐降低的趋势,说明陡山沱组四段处于弱分层的 次氧化环境。

需要指出的是,陡山沱组二段底部(JLW-1-2) 和四段底部(JLW-4-1)黑色页岩样品微量元素(V、 U、Cr)具有较大的富集系数以及较高的 U/Th、V/ Cr、V/(V+Ni)值,说明在陡山沱组二段底部和四 段底部水体处于还原状态。但由于数据有限,所得 结论还需更加详细的工作进行验证。

综上所述,埃迪卡拉纪黑色页岩记录了陡山沱 早期海水先氧化后还原的过程,陡山沱晚期海水变 得氧化了。

4.2 Fe同位素对埃迪卡拉纪早期海水氧化还原环 境指示

氧化还原敏感元素的富集不仅与还原环境有 关,有机质的类型、沉积速率以及后期成岩作用都有 可能使得元素的赋存形式发生变化,导致微量元素 信息会出现多解性(周炼等,2011)。Fe 也是氧化 还原敏感元素,水体氧化还原环境一旦发生改变,沉 积的 Fe 同位素组成就会记录到相应的变化(李志 红等,2008;朱祥坤等,2008;闫斌等,2010)。通 过对九龙湾剖面陡山沱组二段黑色页岩 Fe 同位素 组成的研究,进一步对黑色页岩的沉积环境进行 制约。

4.2.1 氧化还原环境下铁同位素分馏

氧化还原过程是控制 Fe 地球化学循环的主要 条件,也是影响 Fe 同位素分馏的重要因素。在氧 化过程中,相对于 Fe^{2+} 溶液,经氧化形成的 Fe^{3+} 沉 淀富集 Fe 的重同位素(Δ⁵⁶ Fe_{Fe(1)ppt-Feag}约为 3.0%)) (Welch et al., 2003; Balci et al., 2006; 李津等, 2008b),而在 Fe²⁺ 中富集 Fe 的轻同位素。根据质 量平衡原理,溶液中残留部分的 Fe 同位素组成将 随着沉淀的进行而变轻,从而使后期沉淀的铁比前 期沉淀的具有较轻的铁同位素成分。也就是说,Fe 的同位素组成受沉淀程度控制,沉淀程度越大,最终 沉淀物中 Fe 同位素组成越轻(李志红等, 2008)。 由此得知,在完全氧化的环境下,海水中的 Fe²⁺ 几 乎全部沉淀,生成的 Fe³⁺氧化物不存在明显的铁同 位素分馏,所得的δ⁵⁶ Fe 值能代表当时海水的铁同 位素信息;在次氧化环境中,海水中的 Fe 发生部分 沉淀,生成的 Fe³⁺氧化物会产生明显的铁同位素分 馏,富集重的铁同位素。

在还原性水体中,与 Fe³⁺相比,Fe²⁺中具有较 大的溶解度,主要以碳酸盐矿物或硫化物的形式沉 淀。碳酸盐矿物沉积实验显示非生物成因的菱铁矿 δ⁵⁶ Fe 比 Fe(Ⅱ)溶液轻 0.5‰,而生物成因的菱铁矿 没有出现铁的分馏;当Ca类质同相替换Fe时,菱 铁矿的铁同位素组成比 Fe(Ⅱ)溶液轻 0.9‰ (Johnson et al., 2005; Wiesli et al., 2004);这些 分馏特征显示自生沉积的碳酸盐矿物具有与海水相 似或更轻的 Fe 同位素组成。无氧环境四方硫铁矿 沉积实验显示 Fe 同位素分馏受到动力效应的影 $\bar{\mathbf{m}}, \Delta^{56} \operatorname{Fe}_{\operatorname{FeS-Fe}(\mathbb{I})ag} = -0.85\% \sim -0.34\%$ (Butler et al., 2005), 而 Guilbaud 等(2011)得到了更大的分 馏系数, Δ^{56} Fe_{pyrite-Fe(I)RES} = -1.7% ~ -3.0%,平 均值约为-2.2‰;也就是说自生沉积的硫化物与海 水相比具有更轻的 Fe 同位素组成。而实际上,在 硫化环境下,自生硫化物沉淀过程的铁同位素组成 受到 H_2S 浓度以及 Fe^{2+} 含量的相对变化控制。当 水体中的 H_2 S 相对于 Fe^{2+} 含量亏损,海水中的 Fe²⁺发生部分沉淀,生成的硫化物会产生明显的铁 同位素分馏,富集铁的轻同位素;当水体中的H₂S相 对于 Fe²⁺含量富集,海水中的 Fe²⁺ 完全沉淀,生成 的硫化物不存在明显的铁同位素分馏,从而保存海 水的铁同位素信息。

综上所述,在氧化环境和还原环境中,Fe同位 素都会产生明显的分馏。在氧化环境下富集铁的重 同位素,在还原环境下富集铁的轻同位素。这些不





同的分馏机制使得铁同位素在示踪古海洋环境演化 存在巨大的应用前景。

4.2.2 陆源碎屑对铁同位素组成的影响

沉积物的 Fe/Al 值可用于反映陆源输入碎屑 物质的铁和自生铁矿物之间的一种平衡关系,即沉 积物中非陆源铁的比例大小。通常是利用后太古代 澳大利亚平均页岩(PAAS)中的 Fe/Al 作为参考标 准,其 Fe/Al 值在 0.5 左右。若沉积物中 Fe/Al 值 高于平均页岩的值,说明非陆源铁的含量较高,富集 自生的铁矿物。陡山沱组二段下部黑色页岩的 Fe/ Al 比值明显地高于平均页岩(图 4),也就是除了陆 源碎屑铁之外,还存在其他的含铁自生矿物相。黑 色页岩中高的 Mg、Ca 含量指示页岩中含有一定量 的碳酸盐矿物(表 1)。除了碎屑铁和碳酸盐矿物, 黑色页岩中还存在一定量的黄铁矿和 Fe³⁺氧化物 或氢氧化物。

所测得的黑色页岩全岩的 Fe 同位素组成是这 些不同含铁矿物相(Fe³⁺氧化物或氢氧化物、黄铁 矿、碳酸盐矿物和碎屑铁)δ⁵⁶ Fe 值的加权平均值。 在实际的工作中,主要利用从海水中直接沉淀的自 生矿物的铁同位素组成提取古环境信息。因此,在 利用铁同位素组成提取古环境信息之前,必须有效 地剔除碎屑物质对所研究的样品的铁同位素组成的 影响。陆源碎屑带入的某元素 X 的含量可以利用 下面的公式近似估算: $X_{\bar{e}PR} = (X/Al)_{\mp h \bar{n} \bar{n} \bar{n} \bar{n} \bar{n}} \times Al_{\bar{e} \pm \bar{n}}$,那么自生的部分为 $X_{\bar{n} \pm \bar{n}} = X_{\bar{a} \pm \bar{n}} - X_{\bar{e}PR} (Tribovillard et al., 2006)。以平均页岩(PAAS) (Taylor et al, 1985)为标准来计算,可以估算碎屑 铁的含量为<math>6712 \times 10^{-6} \sim 16871 \times 10^{-6}$ 。而全岩 Fe₂O₃的含量为 $15314 \times 10^{-6} \sim 25484 \times 10^{-6}$ (除了 Jlw-1-2),因此,陆源碎屑带入的铁占全铁含量的 $42\% \sim 66\%$,平均值为53%。

碎屑来源的铁对所研究的全岩铁同位素组成的 贡献不仅与碎屑来源铁的相对含量有关,还与碎屑 来源铁的同位素组成有关。前人研究表明,与硅酸 盐地球的平均值相似,绝大多数海洋沉积物(包括深 海黏土、陆源沉积物、浊积岩黏土)和火山碎屑岩的 Fe同位素组成与火成岩的 δ^{56} Fe值接近0‰(Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2003; Fantle et al, 2004)。根据质量平衡,剔除陆源碎屑带入铁的影 响,所获得的陡山沱二段下部黑色页岩 δ^{56} Fe值为 -0.08‰ ~ 0.74‰(除了Jlw-1-2),平均值为 0.39‰。也就是黑色页岩中从海水直接沉淀的自生 矿物的铁同位素组成明显高于全岩样品。

4.2.3 Fe同位素示踪埃迪卡拉纪海水的氧化还原状态

剔除了碎屑铁,黑色页岩中自生沉积的 Fe 同 位素组成还受到不同含铁矿物相端元(Fe³⁺氧化物 或氢氧化物、黄铁矿、碳酸盐矿物)的影响。其中,黄 铁矿可以分为成岩过程形成的黄铁矿和自生黄铁 矿。在成岩过程中,从海水中沉淀的 Fe^{3+} 氧化物或 氢氧化物可以和 H_2S 反应转化为黄铁矿,能够继承 铁的 氧化物的 同 位 素 信 息 (Nishizawa et al., 2010)。那么,成岩过程中形成的黄铁矿可以等同于 与铁的氧化物或氢氧化物。因此,陡山沱二段下部 黑色页岩的自生沉积的 δ^{56} Fe 值是 Fe^{3+} 氧化物或氢 氧化物、自生黄铁矿和碳酸盐矿物的铁同位素组成 混合的结果。

黑色页岩的 Fe 同位素组成明显地富集重的铁 同位素,也就是说从海水中沉淀的 Fe³⁺氧化物或氢 氧化物是控制黑色页岩 δ^{56} Fe 值的主要矿物相。而 自生黄铁矿以及碳酸盐矿物在沉淀过程富集轻的铁 同位素,这会导致黑色页岩中 Fe³⁺氧化物或氢氧化 物的铁同位素值进一步偏低。因此,从海水中沉淀 的 Fe³⁺氧化物或氢氧化物的 δ^{56} Fe 值会更重 (>0.4%)。

前已述及,Fe的同位素组成受沉淀程度控制, 而沉淀程度与海洋的氧化程度有关。当海洋完全氧 化时,海水中的Fe接近完全沉淀,不会产生明显的 铁同位素分馏。而海洋还没有完全氧化时,海水中 的Fe部分沉淀,生成Fe³⁺氧化物会发生Fe同位素 分馏。黑色页岩中Fe³⁺氧化物或氢氧化物的Fe同 位素产生了明显的分馏(*δ*⁵⁶Fe>0.4‰),说明埃迪 卡拉纪早期海洋处于相对氧化的状态,但其氧化程 度扔不足以使海水中的铁完全沉淀。这与陡山沱组 二段下部微量元素所得出的信息相一致。

4.3 陡山沱组海洋环境与生物演化

扬子地台是世界上伊迪卡拉纪生物保存最完整 的地区之一。目前在台地相的陡山沱组中识别出了 两个疑源类生物组合带(McFadden et al., 2008; 刘鹏举等, 2012):其中下带发育在陡山沱组第二段 中下部,以具刺疑源类及后生动物胚胎的出现为特 征;而上带位于沉积陡山沱组第三段的中下部,显著 特征是具刺疑源类和后生动物胚胎大量分异。除了 疑源类之外,峡东地区陡山沱组四段黑色页岩中出 现的庙河生物群代表了一个重要生物演化阶段的开 始。这个生物群主要以埃迪卡拉型软躯体宏体后生 动物的出现和宏体多细胞藻类的极度繁盛为特征 (刘鹏举等, 2012)。

九龙湾剖面铁组分研究显示陡山沱组二段底部 存在间歇性的硫化海水(Li C et al., 2010),但其 Fe_{PY}/Fe_{HR}值可能存在早期成岩作用叠加的影响,并 不反映海水的真实状态(王林等,2011)。陡山沱组 二段下部黑色页岩的微量元素和铁同位素组成特征 为沉积水体处于氧化状态提供了直接证据。这个氧 化时期也对应着埃迪卡拉期疑源类生物组合带下 带,保存了大量的生物化石。

九龙湾剖面陡山沱组二段上部黑色页岩的微量 元素特征显示沉积水体处于还原的状态。铁组分也 显示这个时期出现了间歇性硫化海水,而且具刺疑 源类化石比较贫瘠(McFadden et al., 2008),说明 陡山沱组二段上部海水的还原状态不利于生物的生 长和演化。

陡山沱组四段庙河生物群化石特征明显不同于 陡山沱组中下部的疑源类生物,揭开了一个新的生 物演化阶段。这暗示着陡山沱组四段沉积时期海洋 环境出现了明显的变化,可能不同于陡山沱组中下 部。陡山沱组四段沉积水体处于氧化的状态,有利 于庙河生物群的存在及其演化。如果埃迪卡拉纪陡 山沱末期海洋处于硫化环境,显然与埃迪卡拉纪庙 河生物群存在的记录相矛盾。

综上,埃迪卡拉系陡山沱组二段黑色页岩沉积 时期海洋经历了先氧化后还原的过程,而陡山沱组 四段的黑色页岩形成于相对氧化的环境,这种特征 与埃迪卡拉纪陡山沱期生物群的出现和演化相 对应。

5 结论

(1) 九龙湾剖面陡山沱组黑色页岩的氧化还原 敏感元素的富集系数以及 U/Th、V/(V+Ni)、V/ Cr 值等的演化曲线显示陡山沱组二段下部水体处 于次氧化的状态,陡山沱组二段上部水体处于还原 状态,陡山沱组四段黑色页岩沉积于氧化环境。

(2) 陡山沱组二段下部黑色页岩中自于海水的 铁主要是以 Fe³⁺ 的氧化物或氢氧化物的形式沉淀 的,富集铁的重同位素。这表明埃迪卡拉纪早期海 水处于相对氧化的状态,但其氧化程度仍不足以使 海水中的铁完全沉淀。

(3) 埃迪卡拉纪早期海水先氧化后还原、晚期 海水氧化的特征与埃迪卡拉纪陡山沱期生物群的出现和演化相对应,说明海洋的氧化为埃迪卡拉纪生物的出现和演化提供了前提条件。

参考文献

常华进,储雪蕾,冯连君,黄晶,张启锐. 2009,氧化还原敏感微量元 素对古海洋沉积环境的指示意义. 地质论评,55(1):91~99.

- 常华进,储雪蕾,黄晶,冯连君,2011. 埃迪卡拉纪末期华南盆地深水 环境的微量元素约束. 兰州大学学报(自然科学版),47(5):17 ~29.
- 解古巍,周传明,McFadden K A,肖书海,袁训来. 2008. 湖北峡东地 区九龙湾剖面震旦系陡山沱组微体化石的新发现. 古生物学 报,47(3):279~290.
- 李津,朱祥坤,唐索寒. 2008a,酸及其浓度对多接收器等离子体质谱 测定 Cu和 Zn 同位素的影响.分析化学,36(9):1196~1200.
- 李津,朱祥坤,唐索寒. 2008b. 低温环境下铁同位素分馏的若干重 要过程. 岩石矿物学杂志,27(4):305~316.
- 李志红,朱祥坤,唐索寒. 2008. 鞍山一本溪地区条带状铁建造的铁 同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示. 岩石矿物 学杂志,27(4):285~290.
- 林治家,陈多福,刘芊. 2008. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识 别指标. 矿物岩石地球化学通报,27(1):36~45.
- 刘鹏举,尹崇玉,高林志,唐烽,陈寿铭. 2009. 湖北宜昌樟村坪埃迪 卡拉系陡山沱组微体化石新材料及锆石 SHRIMP U-Pb 年龄. 科学通报,54:1058~1064.
- 刘鹏举,尹崇玉,陈寿铭,李猛,高林志,唐烽. 2012. 华南峡东地区 埃迪卡拉~震旦纪年代地层划分初探. 地质学报,86(6):849 ~866.
- 唐索寒,朱祥坤. 2006a. AGMP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研 究. 高校地质学报,12:398~403.
- 唐索寒,朱祥坤,蔡俊军,李世珍,何学贤,王进辉. 2006b. 用于多接 收器等离子体质谱铜、铁、锌同位素测定的离子交换分离方法. 岩矿测试,25:5~8.
- 王林,史晓颖,蒋干清.2011.华南埃迪卡拉纪硫化海洋环境演变-来自深水相区的黄铁矿证据.地质论评,57(6):810~824.
- 王跃,朱祥坤. 2012. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用. 岩石学 报,28(11):3638~3649.
- 闫斌,朱祥坤,唐索寒,朱茂炎. 2010. 广西新元古代 BIF 的铁同位 素特征及其地质意义. 地质学报,84(7):1080~1086.
- 袁训来,王丹,肖书海.2009.新元古代陡山沱期的动物.古生物学 报,48(3):375~389.
- 周炼,苏洁,黄俊华,颜佳新,解习农,高山,戴梦宁,腾格尔. 2011. 判识缺氧事件的地球化学新标志一钼同位素.中国科学:地球 科学,41(3):309~319.
- 朱祥坤,李志红,唐索寒,李延河. 2008. 早前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义一以山东石河庄和河北大川为例. 岩 石矿物学杂志,27(5):429~434.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclot hems. Chemical Geology, 206: 289~318.
- Anbar A D, Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 35: 717~746.
- Arthur M A, Sageman B B. 1994. Marine black shales; depositional mechanisms and environments of ancient deposits. Annu. Rev. Earth. Planet. Sci., 22: 499~551.
- Balci N, Bullen T D, Witte∼Lien K, Shanks W C, Motelica M, Mandernack K W. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe (I) oxidation and Fe (II) precipitation. Geochim. Cosmochim. Acta., 70(3): 622~639.

- Beard B L, Johnson C M, Von Damm K L, Poulson R L. 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. Geology, 31: 629~632.
- Butler I B, Archer C, Vance D, Oldroyd A, Rickard D. 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. Earth. Planet. Sci. Lett., 236: 430~442.
- Czaja A D, Johnson C M, Roden E E, Beard B L, Voegelin A R, Nagler T F, Beukes N J, Wille M. 2012. Evidence for free oxygen in the Neoarchean ocean based on coupled ironmolybdenum isotope fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta., 86: 118~137.
- Condon D, Zhu M, Bowring S, Wang W, Yang A, Jin Y. 2005. UPb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 308: 95~98.
- Fantle M S, DePaolo D J. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. Earth Planet. Sci. Lett., 228(3~4): 547~562.
- Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M. 2011. Abiotic Pyrite Formation Produces a Large Fe Isotope Fractionation. Science, 332: 1548 ~1551.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsyvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. Chemical Geology, 99: 65~82.
- Jiang G, Zhang S, Shi X, Wang X. 2008. Chemocline in stability and isotope variations of the Ediacaran Doushantuo basin in south China. Sci. China (Ser. D), 51(11): 1560~1569.
- Jiang G, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang S, Wu H. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: implications for a large surface-to-deep ocean δ¹³ C gradient. Earth Planetary Sci. Lett., 261(1~2): 303~320.
- Johnson C M, Roden E E, Welch S A, Beard B L. 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. Geochim. Cosmochim. Acta., 69: 963~993.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chemical Geology, 111: 111~129.
- Li C, Love G D, Lyons T W, Fike D A, Sessions A L, Chu X. 2010. A Stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 328(5974): 80~83.
- McFadden K A, Huang J, Chu X, Jiang G, Kaufman A J, Zhou C, Yuan X, Xiao S. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 105(9): 3197~3202.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim. Cosmochim. Acta., 63: 1735~1750.
- Nishizawa M, Yamamoto H, Ueno Y. 2010. Grain-scale iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine

carbonate revealed by a femtosecond laser ablation multicollector ICP-MS technique: Possible proxy for the redox state of ancient seawater. Geochim. Cosmochim. Acta., 74: $2760 \sim 2778$.

- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shalethe hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. Chem. Geol., 206: 177~197.
- Rouxel O, Dobbek N, Ludden J, Fouquet Y. 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. Chem. Geol., 202: 155~82.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford. 1~312.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies-An update. Chemical Geology, 232: 12~32.

Welch S A, Beard B L, Johnson C M, Braterman P S. 2003. Kinetic

and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe (Ⅱ) and Fe(Ⅲ). Geochim. Cosmochim. Acta., 67(22): 4231 ~4250.

- Wiesli R A, Beard B L, Johnson C M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe (II), siderite, and green rust in abiotic system. Chem. Geol., 221: 343~362.
- Yin C, Tang F, Liu Y, Gao L, Liu J, Xing Y, Yang Z, Wan Y, Wang Z. 2005. U-Pb zircon age from the base of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges, South China: constraint on the age of Marinoan glaciation. Episodes, 28: 48~49.
- Zhang S, Jiang G, Zhang J, Song B, Kennedy M J, Christie-Blick N. 2005. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on late Neoproterozoic glaciations. Geology, 33: 473~476.

The Ediacaran Trace Elements and Fe Isotopes of Black Shale in the Three Gorges Area: Implications for Paleooceanography

YAN Bin, ZHU Xiangkun, ZHANG Feifei, TANG Suohan

Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 10037

Abstract

The Ediacaran trace elements and Fe isotopes of the black shales of the Doushantuo Formation from the Jiulongwan section in the Three Gorges area have been used to contrain redox conditions of the Ediacaran ocean. The enrichment factor of redox-sensitive element and U/Th, V/(V+Ni), V/Cr values of the black shales exist obvious evolutional trend during the Ediacaran period, which show the ocean of the lower of the Doushantuo Member II was in an oxic condition, the ocean of the upper of the Doushantuo Member II was in a reduced state, and the black shales of the Doushantuo Member IV deposited in an oxic environment. Meanwhile, the black shales in the lower of the Doushantuo Member II are enriched in heavy isotope, which demonstrates that iron from seawater is mainly controlled by the Fe³⁺ minerals, and further illustrates that the ocean was in oxidized state. Comprehensive on trace elements and Fe isotopes show the ocean experienced first oxidation then reduction process during the early Ediacaran, and was in a relatively oxidizing environment during the late Ediacaran (Doushantuo Member IV). This feature is corresponding to evolution of biota during the Ediacaran period, impying that the oxidation of ocean could create prerequisite conditions for the emergence and evolution of multicellular metazoans.

Key words: black shale; trace element; Fe isotope; redox condition; the Three Gorges area