

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

王林¹⁾, 史晓颖^{1,2)}, 蒋干清³⁾

1) 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 中国北京, 100083;

2) “生物地质与环境地质”国家重点实验室, 中国北京, 100083;

3) 美国内华达大学地球科学系, 美国拉斯维加斯, NV 89154 - 4010

内容提要:为进一步认识华南埃迪卡拉纪(震旦纪)海水硫化条件的演变过程, 本文对斜坡相沉积的陡山沱组中的黄铁矿进行形态与粒度分布研究。结果表明陡山沱期沉积的多数黄铁矿是早期成岩作用形成, 以自形、半自形晶体为主; 个别层位中草莓状黄铁矿粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的比例较高(89% ~ 96%), 反映是在海水、沉积物界面以下生长的, 不能充分指示水体硫化状态。但在陡山沱组中部和上部发育有数层从水体中析出的同沉积草莓状黄铁矿(96%以上的莓球粒径小于 $10\mu\text{m}$), 反映出海水硫化条件发育。黄铁矿铁与高活性铁的比值($\text{Fe}_{\text{PY}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$)作为判别海洋硫化状态的重要指标, 可能会因次生黄铁矿的叠加效应影响而产生偏差, 应结合黄铁矿矿物形态—粒度分析和其他手段加以校正。通过这2种方法并结合碳、硫同位素等研究表明, 陡山沱组沉积旋回Ⅰ顶部和旋回Ⅲ底部沉积期间华南古海洋曾经历了两幕规模较大的间歇性硫化时期, 在此期间硫化水体的覆盖范围至少包括陆架至斜坡中部相区。硫化水体的形成和时空演变主要受大气含氧量、海水硫酸盐浓度、细菌硫酸盐活动(BSR)及海平面变化等因素控制。重要的生物类群主要出现在非硫化间隔期, 表明海水硫化条件是限制生物发展的重要环境因素之一。

关键词: 埃迪卡拉系(震旦系); 硫化海洋; 陡山沱组; 自生黄铁矿, 华南

埃迪卡拉纪(震旦纪)(635 ~ 542Ma)是地球表层环境与生物圈演化的重大变革期(Lyons et al., 2009)。这个时期地质记录中的碳氧稳定同位素(Yang et al., 1999; Rothman et al., 2003; Halverson et al., 2005, 2010; Fike et al., 2006; Jiang et al., 2007, 2011; Zhou et al., 2007b; Zhu et al., 2007; McFadden et al., 2008; Ader et al., 2009; Wang and Shi, 2009)、海水硫酸盐($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$)与黄铁矿($\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$)之间的硫同位素分馏 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ (Fike et al., 2006; McFadden et al., 2008; Halverson et al., 2010)、Mo含量(Scott et al., 2008; Li et al., 2010; Halverson et al., 2010)、Fe组分(Canfield et al., 2007, 2008; Shen et al., 2008; Li et al., 2010; Halverson et al., 2010)、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比(Halverson and Hurtgen, 2007; Halverson et al., 2010)等多种地球化学指标均发生强烈波动, 表明地球表层的化学条件经历了重大变化。特别是这一时期大气与海洋中氧含量的升高(Canfield et al., 2007; Scott et al., 2008;

Lyons et al., 2009; Lyons and Gill, 2010), 为后生动物的出现和发展(Xiao et al., 1998; Xiao and Knoll 2000; Knoll et al., 2006; Yin et al., 2007; 袁训来等, 2009; Yuan et al., 2011)提供了重要前提条件。

海洋的氧化是后生动物辐射的关键环境条件, 它的起因与发展过程是当前关注的重大科学问题(Scott et al., 2008; Lyons et al., 2009)。碳、硫同位素研究表明, 埃迪卡拉纪的氧化事件具有多幕式特点(Fike et al., 2006; Mcfadden et al., 2008)。海洋在充分氧化之前长期存在化学分层(Li et al., 1999; Rothman et al., 2003; Zhou et al., 2004; Shen et al., 2005; 蒋干清等, 2006; Jiang et al., 2007, 2008; Ader et al., 2009; Wang and Shi, 2009; Farquhar et al., 2010)。深部海水的氧化可能开始于580Ma左右(Canfield et al., 2007, 2008; Shen et al., 2008; Halverson et al., 2010), 但高活性铁与全铁比值($\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$)以及微量元素研究显示出深海缺氧条件在此之后依然广泛存在, 并可能一直延续至

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号40972022、40921062)及国家“973”项目(编号2011CB8088)的成果。

收稿日期: 2011-05-02; 改回日期: 2011-08-04; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 王林, 男, 1985年生。博士研究生, 地层古生物专业。Email: wanglin_CUGB@163.com。通讯作者: 史晓颖, 1956年生。教授, 博士生导师。主要从事古生物学、地层学、地球生物学、综合地层学、沉积地质学等教学和研究。Email: shixyb@cugb.edu.cn。

寒武纪初期 (Guo et al. ,2007; Canfield et al. , 2008; Halverson et al. , 2010)。缺氧海洋存在硫化 (euxinic) 和富铁 (ferruginous) 两种端元状态 (Poulton et al. ,2004), 其中硫化状态 (富 H_2S) 对真核生物有害, 且能从海水中移除 Fe、Mo 等多种生物必需的营养元素 (Anbar and Knoll, 2002; Anbar, 2008), 因此硫化水体的发育状态及其时空演变将对埃迪卡拉生物群的起源与演化产生重要影响。最

近, 对细屑岩中黄铁矿铁与高活性铁比值 ($\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$) 的研究认为埃迪卡拉纪时期深海可能以缺氧富铁为主 (Canfield et al. ,2008; Scott et al. , 2008; Lyons et al. ,2009; Farquhar et al. , 2010), 但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 et al. ,2010)。由于陆源硫酸盐 (SO_4^{2-}) 输入向远洋方向显著减少, 细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 急剧减弱, 因此上述硫化水体多呈向盆地方

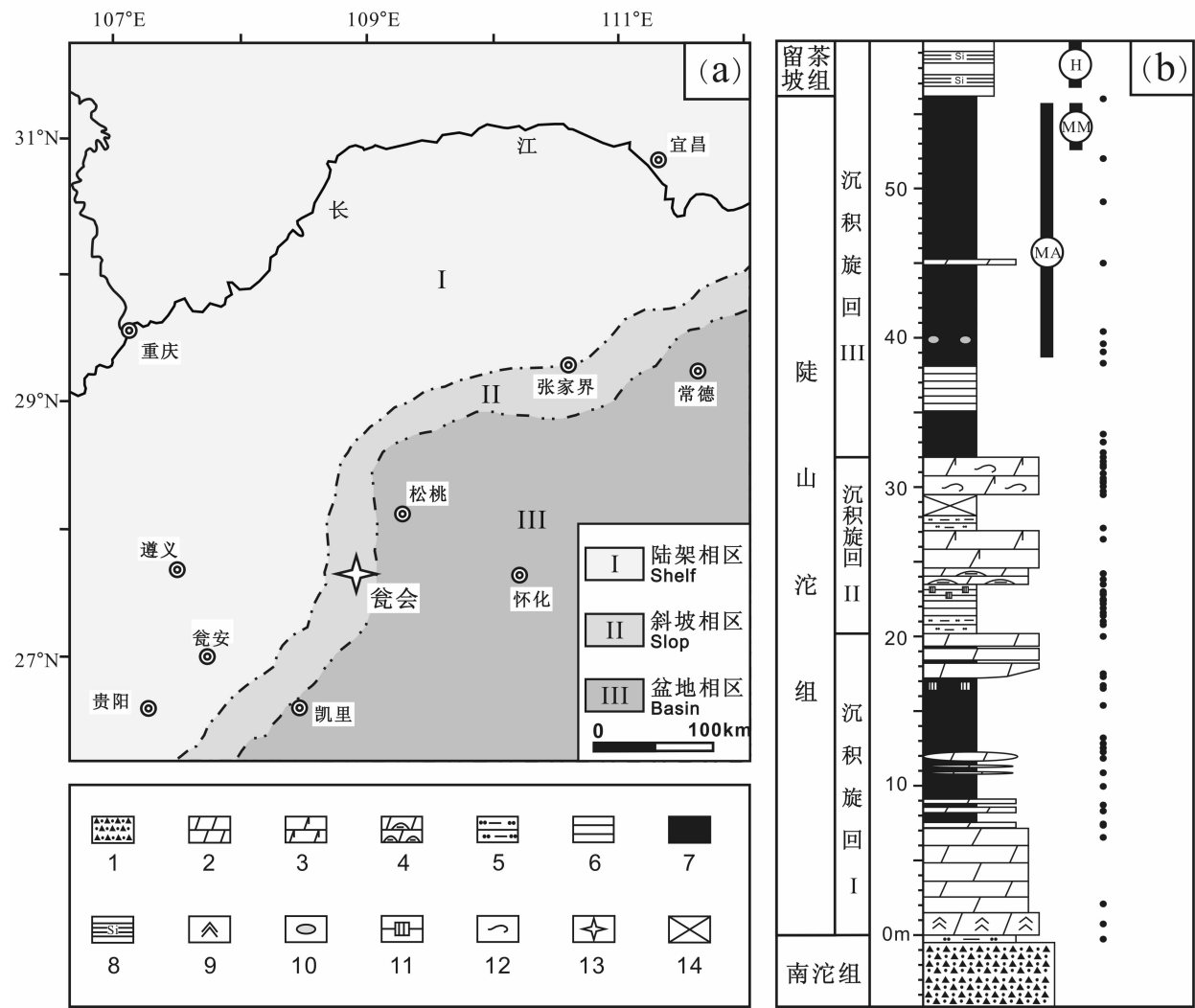


图 1 (a) 华南扬子区埃迪卡拉纪 (震旦纪) 陡山沱期古地理简图 (据 Jiang et al. , 2007 修改); (b) 研究区陡山沱组地层序列及采样位置

Fig. 1 (a) Simplified paleogeographic map of Yangtze platform during the Ediacaran (Sinian) Doushantuo period (modified after Jiang et al. , 2007); (b) stratigraphic succession of Doushantuo Formation in the study area and sampling horizons
MA—宏体藻类化石产出层位; MM—宏体动物化石产出层位; H—原生动物 *Horodyskia* 产出层位; 1—冰碛岩; 2—白云岩; 3—灰质白云岩; 4—泥质条带白云岩; 5—粉砂质泥岩; 6—页岩; 7—黑色页岩; 8—硅质岩; 9—层状裂隙构造; 10—结核; 11—黄铁矿条带; 12—滑塌构造; 13—研究剖面; 14—覆盖
MA—Macroscopic algae; MM—Macroscopic metazoan; H—*Horodyskia*; 1—glacial diamictite; 2—dolomite; 3—calcite dolomite; 4—dolomite with mud strips; 5—silty mudstone; 6—shale; 7—black shale; 8—chert; 9—sheet crack; 10—concretion; 11—pyrite band; 12—olistostrome; 13—Wenghui section; 14—covered interval

向尖灭的楔形 (Li et al., 2010; Fike et al., 2010; Poulton et al., 2010)。

尽管 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 值为识别埃迪卡拉纪海洋硫化状态提供了一个重要的参照标准,但以往的研究更多地关注地球化学数据,对样品内黄铁矿的形成过程往往重视不足。而后者往往会直接影响测试数据的解释。例如对黑海硫化盆地的多方面研究显示,其表层沉积物中的黄铁矿主要来自硫化水层上部,在沉积物内生长很少 (Calvert et al., 1996; Wilkin et al., 1996; Wilkin and Arthur, 2001)。在这种情况下,相关铁组分研究能够直接反映水体的硫化状态。但在波罗的海沿岸的 Achterwasser 泻湖,沉积物中的黄铁矿主要由早期成岩作用所形成,虽然黄铁矿化度 (DOP) 高达 80% ~ 95%,却不能作为海水硫化的标志 (Neumann et al., 2005)。因此,在应用 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 进行古海洋环境分析时,必须注意高的 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 值可能包含了早期成岩黄铁矿的贡献,而并非完全是海水硫化所造成。在使用这些指标之前,需要区别地层中黄铁矿的成因类型 (同沉积或早期成岩成因),从而更加准确地界定古海洋的缺氧状态。为此,本文对华南深水相区陡山沱组黄铁矿的形态、成因类型及硫同位素进行研究,并通过与浅水陆棚相区的 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 数据相比较,探讨埃迪卡拉纪海洋硫化状态和时空分布特征,以期更好地认识重要生物类群演化与海洋环境变化之间的关系。

1 地质背景及沉积特征

华南的埃迪卡拉系主要发育于扬子地台东南部的被动大陆边缘 (Wang and Li, 2003; Jiang et al., 2003, 2007, 2011)。陡山沱组为其早期沉积,位于南沱组冰碛岩 (相当于 Marinoan 冰期) 和灯影组 (或同时异相的留茶坡组、老堡组等) 之间。火山灰层锆石 U-Pb 测年表明,陡山沱组沉积时限约为 635Ma 至 551Ma (Condon et al., 2005; Zhang et al., 2005)。

本文研究的瓮会剖面位于黔东北江口县,构造古地理上处于斜坡中部相带 (图 1a, Jiang et al., 2011)。在该剖面上,陡山沱组厚约 56m,可划分为 3 个沉积旋回 (图 1b),与陆棚相区广泛识别的三个沉积旋回 (Zhu et al., 2007; McFadden et al., 2008; Li et al., 2010) 可以进行良好的对比。

沉积旋回 I 包括底部厚约 7m 的盖帽碳酸盐岩 (CAP, 陡一段) 和其上约厚 13m 的黑色页岩段 (陡二段)。CAP 底部 1m 为厚层白云岩,其内发育假帐

篷构造和层状裂隙等扰动构造,向上变为中—薄层,并逐渐过渡到黑色页岩,构成向上渐深的沉积序列。CAP 之上的黑色页岩段夹数层不稳定碳酸盐岩,有些呈明显的透镜体 (图 2 a、b),可能与浊流作用相关 (Vernhet et al., 2007)。这些碳酸盐岩夹层向上增厚,显示向上变浅的过程。接近该旋回顶部的白云岩富含有机质,且黑色页岩和白云岩中富含黄铁矿条带。

在沉积旋回 II (陡三段) 中,黑色页岩和富有机质白云岩消失。旋回下部以蓝灰色灰质泥、页岩和灰质硅质岩为主 (图 2c)。其中富含黄铁矿,常形成密集的条带。自旋回中部起碳酸盐岩成分显著增加,出现薄层泥岩与碳酸盐岩互层,向上转化为具滑动变形褶皱的厚层白云岩和灰岩 (图 2d),表明有浊流的影响 (Vernhet et al., 2007)。总体来看,本旋回下部为深水硅—泥质沉积,向上碳酸盐岩增多并出现浊流活动,显示向上变浅的沉积特征。

沉积旋回 III 包括陡山沱组顶部黑色页岩段 (陡四段) 和留茶坡组下部硅质岩。黑色页岩段内发育钙质结核,产宏体藻类 (赵元龙等, 2004; 王约和王训练, 2006; 王约等, 2007), 以及八臂仙母虫 (*Eoandromeda octobrachiata*) 和三叶脊类等埃迪卡拉型宏体动物化石 (图 2e, Tang et al., 2008; Zhu et al., 2008; 赵元龙等, 2010)。

2 采样与研究方法

本文选取从瓮会剖面采集的 64 块样品进行黄铁矿形态研究,采样位置见图 1b。研究中使用光学显微镜和扫描电镜观察分析样品薄片,并在反射光显微镜下用目镜标尺对薄片中的草莓状黄铁矿进行粒径测量和统计。统计中使用显微镜最高倍数 (1000 倍放大),标尺最小刻度代表 $1\mu\text{m}$,测量时估读小数点后一位 (表 1、表 2)。

研究还对 9 个样品分别进行了黄铁矿和碳酸盐内微量硫酸盐 (CAS) 的硫同位素分析 (以下分别用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 表示)。黄铁矿含量丰富的样品 (08WG-1-A, 08WG-1-B, 08WG-1-C, 08WG-5-7) 采用物理方法分选出黄铁矿颗粒,然后进行硫同位素测试。其他样品先切除表面风化的部分,再将剩余新鲜部分粉碎至 200 目,用化学方法提取黄铁矿和 CAS 中的硫再分别进行测试。上述实验中物理挑选在廊坊河北省地质调查院实验室完成;化学提取和同位素测试在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室进行,具体方法参见 Goldberg et al.

(2005)。所有硫同位素测试结果均已换算成 CDT 标准,并列于表 3 中。

3 分析结果

在本文所研究的样品中,黄铁矿主要呈分散状

分布,偶尔聚成团状或透镜状。虽然部分样品内发育次生岩脉,但其内黄铁矿的分布并不受岩脉控制。有的样品中可见黄铁矿颗粒两侧沉积层被明显压实弯曲,但在颗粒处压实较弱(图 3b),表明黄铁矿形成于沉积物压实和固结之前。

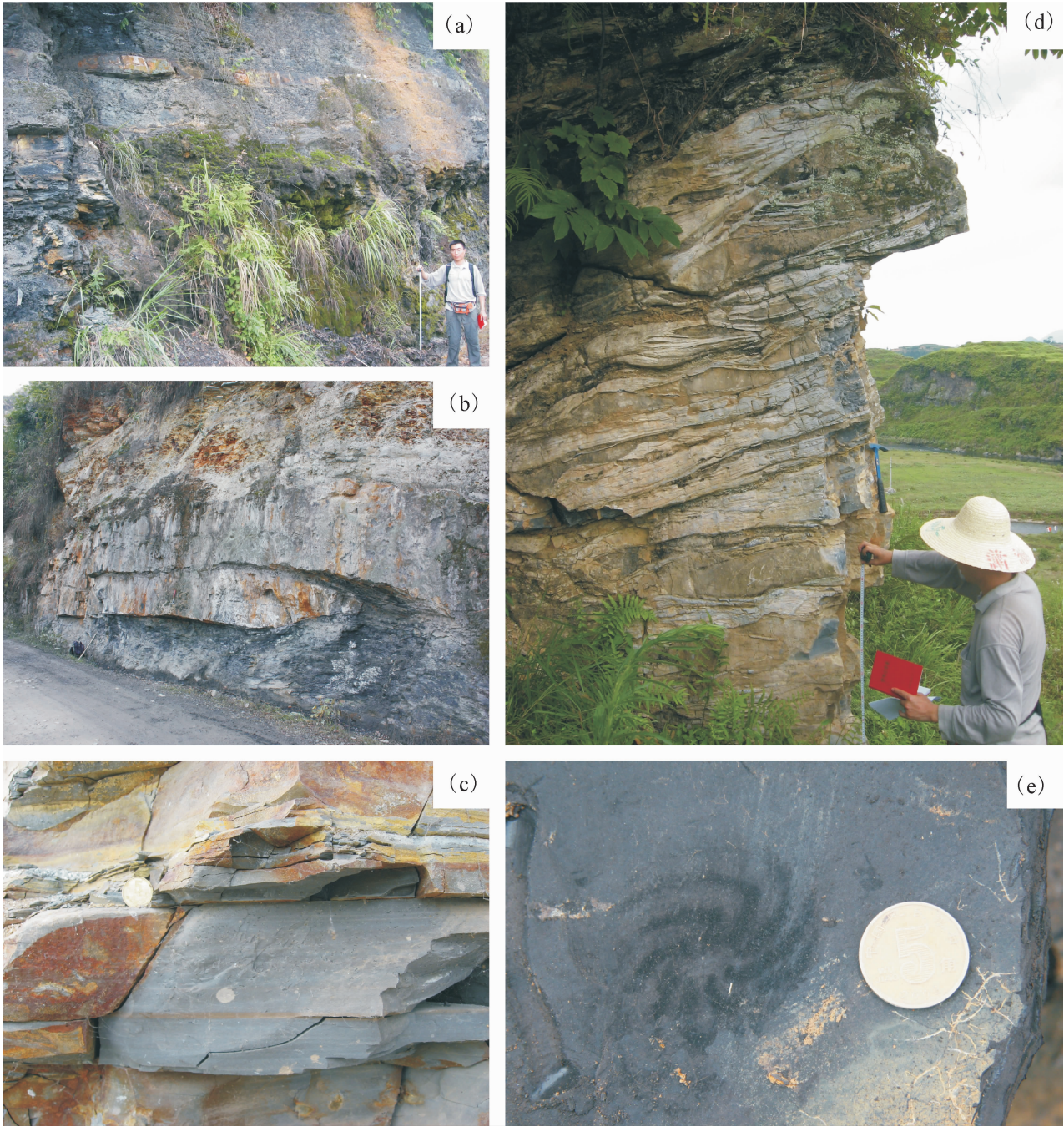


图 2 贵州瓮会埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组主要的沉积相特征

Fig. 2 Major sedimentary features of the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation at Wenghui, Guizhou

(a)、(b) 旋回 I 上部黑色页岩中的透镜状碳酸盐岩夹层;(c) 旋回 II 下部富黄铁矿条带的岩层;(d) 旋回 II 上部具滑塌变形构造的厚层碳酸盐岩;(e) 旋回 III 上部黑色页岩中的化石(*Eoandromeda octobrachiata*)。(a)、(d) 中卷尺长度为 1m,(c)、(e) 中硬币直径为 20.5mm (a),(b) Carbonate lens in black shale of upper cycle I;(c) pyrite-rich interval of lower cycle II;(d) olistoliths in upper cycle II;(e) fossil of *Eoandromeda octobrachiata* found in upper cycle III. The length of the ruler in (a) and (d) is 1m;the diameter of the coins in (c),(e) is 20.5 mm

在南沱组顶部粘土样品中,黄铁矿约占薄片总面积的 10%。至陡山沱组盖帽碳酸盐岩内突然跌至 1% 以下,而在盖帽之上的地层中多数在 1% ~

5% 之间。但在旋回 II 的下部,黄铁矿特别富集;在剖面露头上呈条带状,薄片黄铁矿占薄片总面积的 40% 以上(图 3a)。

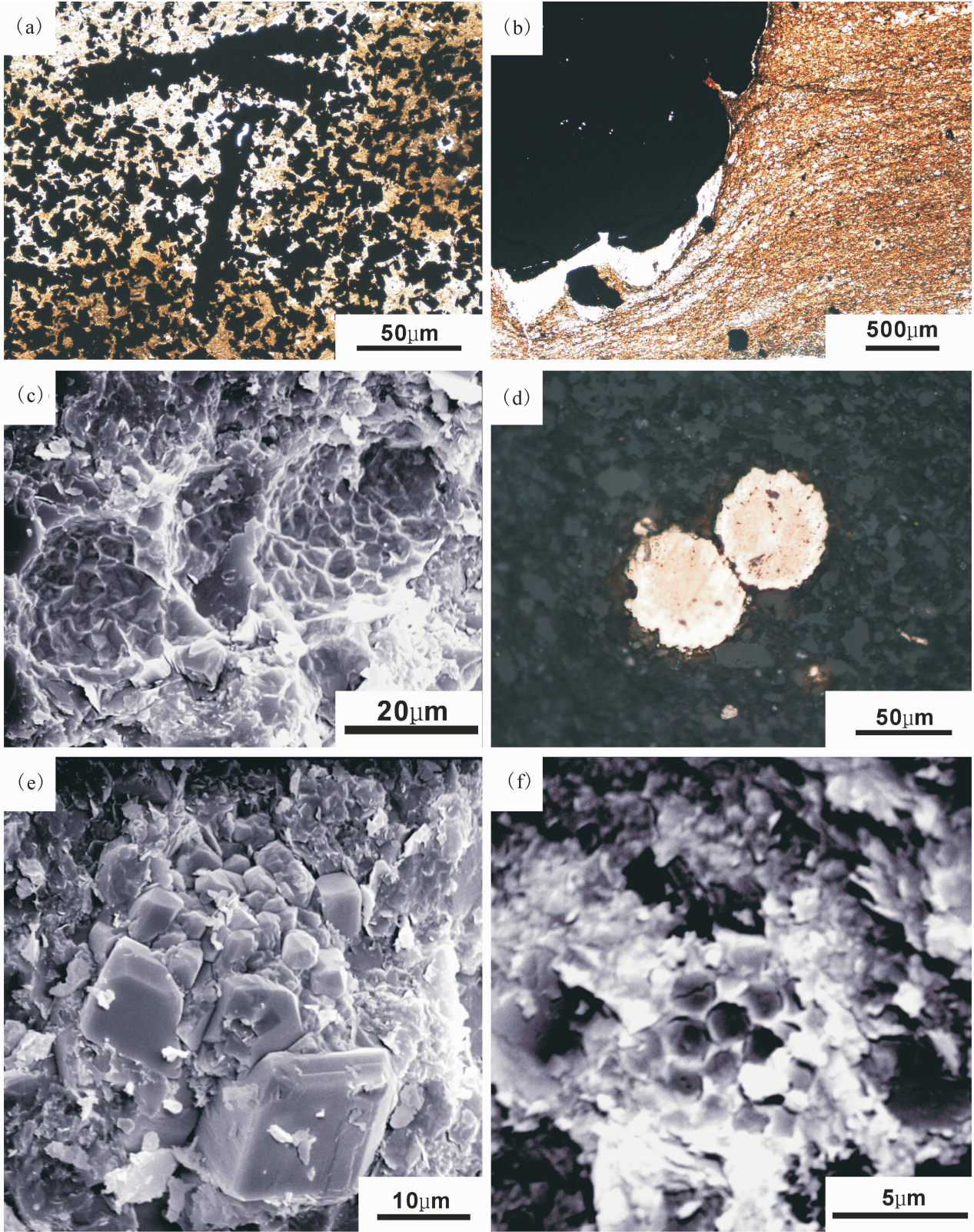


图 3 瓮会埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组中黄铁矿的显微特征

Fig. 3 Microscopic features of the pyrites from the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation, Wenghui section

(a) 沉积旋回Ⅱ下部的黄铁矿条带(单偏光),不透明颗粒为黄铁矿;(b) 黄铁矿颗粒周围沉积层的软变形构造(单偏光);(c)、(d) 完全内填充的成岩期草莓状黄铁矿,(c)为 SEM 照片,(d)为反射光显微照片;(e) 自形黄铁矿晶体(SEM 照片);(f) 细小的同沉积草莓状黄铁矿(SEM 照片)

(a) Pyrite band in lower sedimentary cycle Ⅱ (monopolarizer light), dark grains are pyrites; (b) soft-sediment deformation around a pyrite crystal (monopolarizer light); (c), (d) fully infilled diagenetic pyrite framboids, (c)—SEM photo, (d)—microscopic photo under reflected light; (e) euhedral pyrite crystals (SEM); (f) fine syngedimentary pyrite framboid (SEM)

瓮会剖面中的黄铁矿可依形态分为三种类型:
① 型为非草莓状黄铁矿;② 型为粒径超过 10μm 的粗大草莓状黄铁矿,多数具严重的内填充现象;③ 型为粒径小于 10μm 的细小草莓状黄铁矿。上述 3 类黄铁矿在瓮会样品中的发育情况见表 1。在全部观测样品中,有 20 块内部几乎不见黄铁矿,剩余样品均含有①型黄铁矿,以自形或半自形晶体为主。经 SEM 观察表明,自形晶体多数呈立方体状,也有

表 1 瓮会剖面黄铁矿形态特征
Table 1 Pyrite morphology in Wenghui section

样品号	位置 (m)	地层	岩性	黄铁矿类型			样品号	位置 (m)	地层	岩性	黄铁矿类型		
				①	②	③					①	②	③
WG-5	-0.12	南沱组	粉砂质粘土岩	+			08WG-5-6	22.5	陡山沱组Ⅲ	钙质泥岩	+		
08WG-2a-1	0.6	陡山沱组Ⅰ	白云岩				08WG-5-5	22.8	陡山沱组Ⅲ	泥岩	+		
08WG-2b-1	2.1	陡山沱组Ⅰ	白云岩				08WG-5-2	22.9	陡山沱组Ⅲ	黄铁矿条带	+		
08WG-3a	7.0	陡山沱组Ⅰ	白云岩				08WG-5t-3	23.0	陡山沱组Ⅲ	黄铁矿条带	+		
08WG-3c	7.2	陡山沱组Ⅱ	白云岩				WG18.5	23.5	陡山沱组Ⅲ	泥质条带白云岩	+		
08WG-3e	7.4	陡山沱组Ⅱ	泥质白云岩				WG18.9	23.9	陡山沱组Ⅲ	泥质条带白云岩	+		
08WG-3g	7.8	陡山沱组Ⅱ	白云岩	+			08WG-6	23.9	陡山沱组Ⅲ	泥质条带白云岩	+		
08WG-3i	8.0	陡山沱组Ⅱ	白云岩	+			WG19.1	24.1	陡山沱组Ⅲ	泥质条带白云岩	+		
08WG-3j	8.2	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG21.5	26.5	陡山沱组Ⅲ	白云岩	+		
08WG-3l	9.5	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG22.1	27.1	陡山沱组Ⅲ	泥岩	+		
WG8.7	10.7	陡山沱组Ⅱ	黑色白云岩	+	+	+	WG24.5	29.5	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
09TY-17.5	11.9	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG24.7	29.7	陡山沱组Ⅲ	白云岩	+		
09TY-17.8	12.2	陡山沱组Ⅱ	黑色白云岩	+	+	+	WG25.0	30.0	陡山沱组Ⅲ	白云岩	+		
09TY-18.0	12.4	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG25.3	30.3	陡山沱组Ⅲ	白云岩	+		
09TY-18.4	12.8	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG25.6	30.6	陡山沱组Ⅲ	白云岩	+		
09TY-18.8	13.2	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				08WG-7-3	30.7	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
08WG-3r-1	15.4	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩				WG25.9	30.9	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
WG11.7	16.7	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩	+	+	+	WG26.4	31.4	陡山沱组Ⅲ	灰质白云岩	+		
08WG-3r-2	16.7	陡山沱组Ⅱ	黑色页岩	+	+	+	WG26.6	31.6	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
WG12.5	17.5	陡山沱组Ⅱ	黑色白云岩	+			WG26.8	31.8	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
08WG-4a	17.4	陡山沱组Ⅱ	黑色白云岩	+	+	+	WG27.0	32.0	陡山沱组Ⅲ	灰岩	+		
WG15.0	20.0	陡山沱组Ⅱ	黑色白云岩	+			09TY-34.8	32.2	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			
WG15.8	20.8	陡山沱组Ⅲ	钙质页岩	+	+	+	09TY-35.6	33.0	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			
WG16.0	21.0	陡山沱组Ⅲ	钙质页岩	+			09TY-36.1	33.5	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			
WG16.3	21.3	陡山沱组Ⅲ	钙质硅质岩	+			08WG-10-2	38.3	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩	+	+	+
WG16.5	21.5	陡山沱组Ⅲ	钙质硅质岩	+			09TY-39.0	39.0	陡山沱组Ⅳ	黑色硅质页岩			
WG16.8	21.8	陡山沱组Ⅲ	钙质硅质岩	+	+	+	09TY-39.7	39.7	陡山沱组Ⅳ	黑色硅质页岩			
WG17.1	22.1	陡山沱组Ⅲ	钙质硅质岩	+			08WG-11	40.4	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			
08WG-5-7	22.1	陡山沱组Ⅲ	黄铁矿条带	+			09TY-45	45.0	陡山沱组Ⅳ	黑色白云岩	+		
08WG-5-4	22.1	陡山沱组Ⅲ	黄铁矿条带	+			09TY-49	49.0	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			
08WG-5t-4	22.4	陡山沱组Ⅲ	泥岩	+			09TY-52	52.0	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩	+		
WG17.4	22.4	陡山沱组Ⅲ	黄铁矿条带	+			09TY-56	56.0	陡山沱组Ⅳ	黑色页岩			

注:“黄铁矿类型”一栏中,① 为非草莓状黄铁矿;② 为粒径超过 10μm 的草莓状黄铁矿;③ 为粒径小于 10μm 的草莓状黄铁矿。“+”表示样品内该类型黄铁矿发育,未标注者表明未见此类黄铁矿或含量极少;②与③中“+”表示样品内的草莓黄铁矿以该类型为主。“位置”一栏指该样品距陡山沱组底部的距离。“地层”栏中Ⅰ~Ⅳ代表陡山沱组段号。

五角十二面体、八面体等单形,或上述单形的聚形(图 3e)。有 8 块样品内除①型黄铁矿外也发育较多草莓状黄铁矿,其中样品 WG15.8 与 WG16.8 内以②型草莓黄铁矿为主,而样品 WG8.7、09TY-17.8、WG11.7、08WG-3r-2、08WG-4a 及 08WG-10-2 内以③型草莓黄铁矿为主。上述 8 块样品中草莓黄铁矿的粒度分布特征见表 2、图 4 及图 5b。

在硫同位素方面(表 3),瓮会被测样品内 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 多在 22‰到 33‰之间。但在沉积旋回 I 内,2 个样

品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 全部呈现负值。而沉积旋回 II 顶部 1 个样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 则接近 0‰。研究中有 3 个样品测得 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$,其值与同一样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 基本相同。

4 讨论

4.1 瓮会黄铁矿的成因

对现代沉积黄铁矿形态的观察统计表明,从硫化水体析出的同沉积黄铁矿以草莓状为主。而随着沉积物内部早期成岩作用的进行,不规则和自形黄铁矿的比例会逐渐增加(Raiswell, 1982; Wilkin et al., 1996; Wignall and Newton, 1998; Wilkin and Arthur, 2001)。虽然早期成岩作用亦能形成草莓状黄铁矿,但它们通常比同沉积成因者具更大的直径与更宽的粒径分布范围。这是因为同沉积黄铁矿往往快速下沉到海底,生长时间短,所能达到的粒径有限,而成岩黄铁矿则有相对充足的生长时间(Wilkin et al., 1997; Wignall et al., 2005; 常华进等,2009)。

对现代海洋沉积中黄铁矿的统计研究表明(Wilkin et al., 1996),从硫化水体中析出的草莓状黄铁矿仅有不到 4% 的颗粒直径大于 10 μm ,而在沉积物内形成的草莓状黄铁矿则有 10% 以上直径大于 10 μm 。而且在氧化和弱氧化条件下黄铁矿莓球的最大直径(MFD)明显大于严格缺氧环境下形成的莓球(Wignall and Newton, 1998)。目前,上述判断标准已经通过沉积学、古生物学和地球化学方法的检验(Wignall and Newton,1998;Raiswell et al.,2001),并有效用于古沉积环境的研究(如 Wilkin et al., 1997; Wignall and Newton, 1998; Raiswell et al., 2001; Wilkin and Arthur, 2001;Wignall et al., 2005; 常华进等,2009;Liao et al., 2010)。

在斜坡相瓮会剖面上,多数层位中仅发育①型黄铁矿(图 5 a),含较多自形半自形晶体,属早期成岩阶段产物。另有 8 块样品发育有

表 2 瓮会剖面埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组草莓状黄铁矿粒度分布
Table 2 Size distribution of pyrite framboids in the Ediacaran(Sinian) Doushantuo Formation at Wenghui section

序号	样品号	位置 (m)	<i>n</i>	<i>d</i> _{MIN}	<i>d</i> _{MAX}	<i>d</i> _{MID}	<i>d</i> _{AVE}	<i>R</i> _D	<i>R</i> _I	<i>R</i> _F
1	WG8.7	10.7	215	2.2	13.0	5.1	5.5	3%	65%	13%
2	09TY-17.8	12.2	203	3.2	16.0	6.3	6.5	3%	18%	43%
3	WG11.7	16.7	143	1.8	34.1	3.8	4.4	3%	94%	1%
4	08WG-3r-2	16.7	217	2.0	14.5	4.5	4.8	1%	77%	22%
5	08WG-4a	17.4	237	1.5	13.5	5.5	5.6	3%	55%	53%
6	WG15.8	20.8	168	6.0	50.0	18.0	20.4	89%	99%	47%
7	WG16.8	21.8	80	6.3	41.5	15.1	15.5	96%	100%	49%
8	08WG-10-2	38.3	221	2.0	14.0	5.2	5.6	3%	48%	40%

注:①表中“位置”栏指各样品距陡山沱组底部的距离,单位 m;“*n*”代表统计莓球的个数;②“*d*_{MIN}”、“*d*_{MAX}”、“*d*_{MID}”、“*d*_{AVE}”分别为样品中草莓黄铁矿直径的最小值、最大值、中值和平均值,单位 μm ;③ *R*_D—莓球直径大于 10 μm 的颗粒比例;*R*_I—莓球发生内填充现象的颗粒比例;*R*_F—样品中草莓黄铁矿在所有黄铁矿中所占的面积比例。

表 3 瓮会剖面埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组黄铁矿和 CAS 的硫同位素测试结果
Table 3 Sulfur stable isotope data of pyrite and carbonate associated sulfur (CAS) of the Ediacaran(Sinian) Doushantuo Formation at Wenghui section

样品号	位置	组	岩性	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (CDT,‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ (CDT,‰)
08WG-1-A(1)	-0.2	南沱组	青灰色粉砂质粘土岩	31.4	—
08WG-1-A(2)	-0.2	南沱组	青灰色粉砂质粘土岩	31.4	—
08WG-1-B	-0.12	南沱组	灰黄色粉砂质粘土岩	29.1	—
08WG-1-C	-0.04	南沱组	青灰色粉砂质粘土岩	23.0	—
08WG-3i(1)	8.0	陡山沱组	蓝灰色细晶白云岩	-18.7	-19.2
08WG-3i(2)	8.0	陡山沱组	蓝灰色细晶白云岩	-18.7	—
08WG-4a	17.4	陡山沱组	黑色细晶白云岩	-5.7	-4.4
08WG-5-7(1)	22.1	陡山沱组	蓝灰色含黄铁矿条带泥岩	22.7	—
08WG-5-7(2)	22.1	陡山沱组	蓝灰色含黄铁矿条带泥岩	22.7	—
08WG-5-6	22.5	陡山沱组	蓝灰色含黄铁矿钙质泥岩	23.8	20.8
WG-18.5	23.5	陡山沱组	蓝灰色泥质条带云岩	32.1	n. s.
08WG-7-3	30.7	陡山沱组	灰白色泥晶灰岩	1.9	n. s.

注:①表中“位置”栏为各样品距陡山沱组底部的距离,单位为 m;②部分样品的黄铁矿硫同位素进行了两次平行测试,分别在样品编号后加“(1)”和“(2)”;③ n. s. 表示测试时未能从样品中提取足够的 CAS。“—”代表没有进行 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 测试。

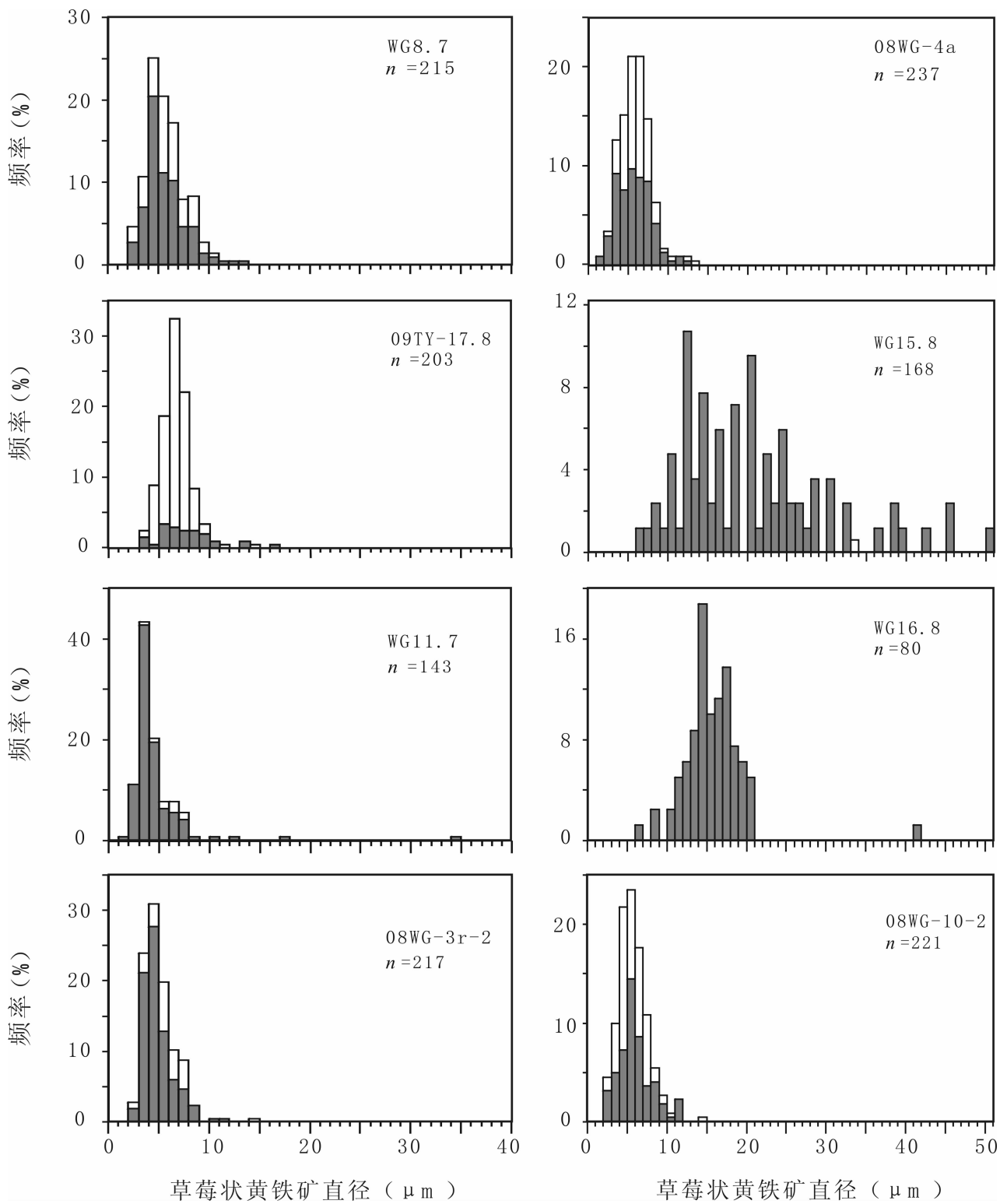


图 4 瓮会埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组草莓状黄铁矿颗粒直径的频率分布图

Fig. 4 Size frequency of framboidal pyrites in the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation (Wenghui Section)

灰柱示有次生填充的莓球, 白柱示无明显次生现象者

Grey columns for pyrite framboids with secondary growth or infilling, white columns for those without secondary growth

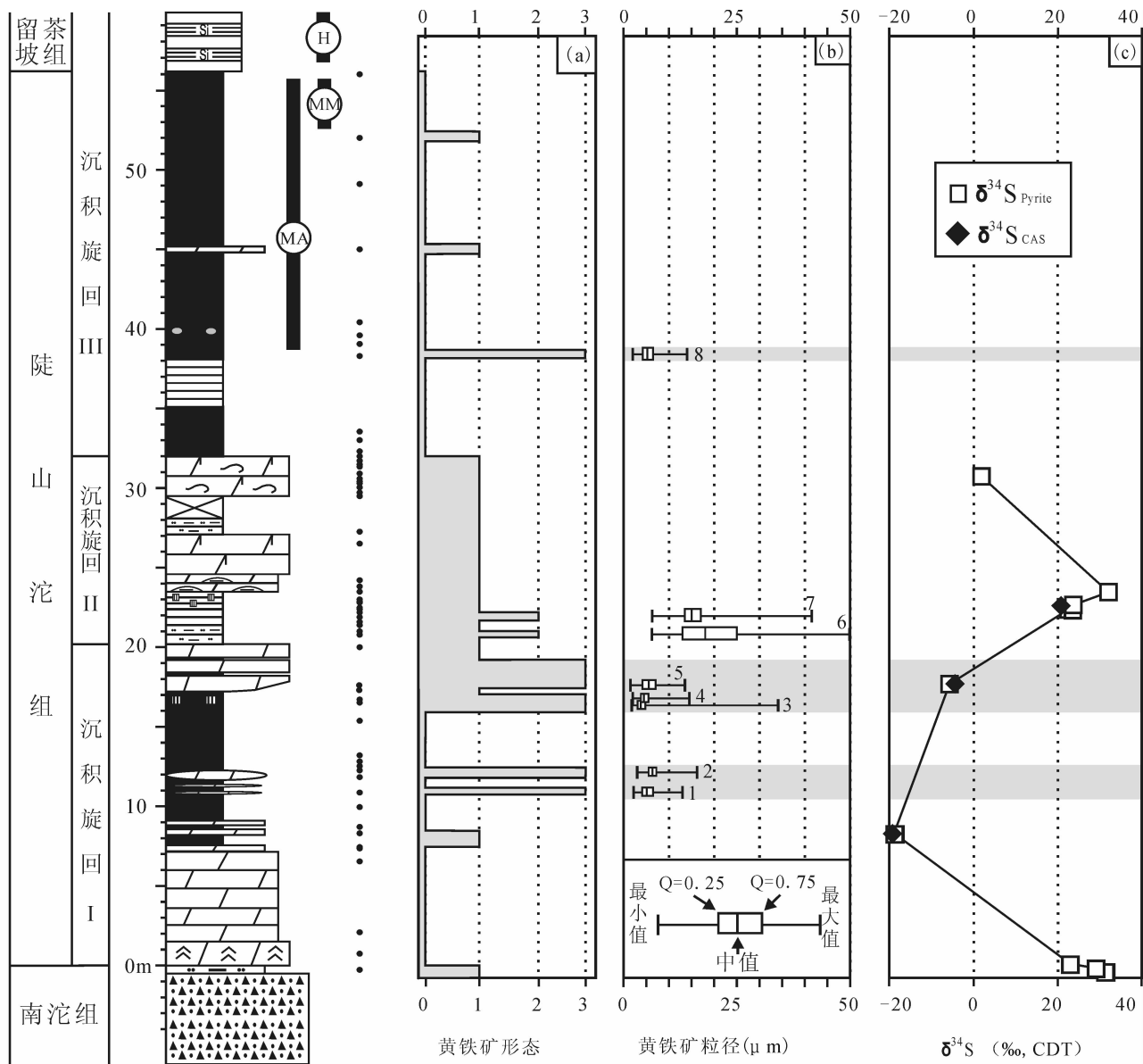


图5 瓮会埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组中不同形态黄铁矿的分布及硫同位素

Fig. 5 Distribution of pyrites with different morphology and sulfur isotope in Ediacaran(Sinian) Doushantuo Formation at Wenghui

(a) 横坐标“0”表示样品中几乎不含黄铁矿,“1”表示仅见非草莓状黄铁矿,“2”表示有早期成岩过程形成的草莓状黄铁矿,“3”表示发育同沉积草莓状黄铁矿,反映水体硫化;(b) 草莓黄铁矿粒度分布盒须图。数据点右侧数字与表2中的序号对应;(c) 黄铁矿和CAS的硫同位素值。剖面图图例同图1b

(a) in X-axis “0” means neglectable pyrite, “1” means non-framboidal pyrites, “2” means early diagenetic pyrite framboids, “3” means syngedimentary pyrite framboids indicative euxinic water column; (b) box-and-whisker plot of framboidal pyrite diameters. The numbers close to the box-and-whisker referring the sample number in table 2; (c) Plot of sulfur stable isotope data of pyrite and CAS tested by this study. Legends of the succession are the same to Fig.1 (b)

②型和③型的草莓状黄铁矿,但其中也有较高比例的非草莓状黄铁矿,且部分莓球发育不同程度的内填充现象,这些都表明有成岩作用的改造。那么在这种情况下,样品中草莓黄铁矿的粒径能否反映其成因?对古代沉积的研究表明,硫化条件下的沉积物也可含有较高比例的非草莓状黄铁矿。例如在英

国上侏罗统 Kimmeridge Clay 中,硫化层位内草莓黄铁矿仅占黄铁矿总量的53%(Wignall and Newton, 1998)。因此,样品中存在一定比例的非草莓黄铁矿并不能成为排除硫化条件的依据。此外本文统计研究还表明,同一样品内次生填充明显的黄铁矿莓球与未经次生改造的莓球间并无显著的粒径分布差

异。故而我们认为,虽然上述 8 块样品内的黄铁矿已受成岩作用改造,但其莓球粒径分布仍然保留了改造前的原始特征,它们的粒度分布能够反映其成因类型。在这 8 块样品中, WG8.7、08TY-17.8、WG11.7、08WG-3r-2、08WG-4a 和 08WG-10-2 内草莓状黄铁矿直径大于 $10\mu\text{m}$ 的比例小于 4% (表 2, 图 4, 图 5a、b), 应属硫化水体中析出的同沉积黄铁矿。而样品 WG15.8 与 WG16.8 中莓球直径大于 $10\mu\text{m}$ 的比例分别达 89% 和 96%, 同时样品的 MFD

也明显大于前述 6 个样品, 因此这两个样品中的草莓状黄铁矿可能是在早期成岩阶段于沉积物内形成, 且所处环境的氧含量高于前述 6 个样品。

4.2 陡山沱组海水硫化条件的时空分布及成因

在陡山沱组沉积期间, 华南陆棚至盆地相区地层中的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 多数大于 0.38, 反映了长期广布的缺氧环境 (Shen et al., 2008; Li et al., 2010)。但多数层段的 $\text{Fe}_{\text{PY}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 值小于 0.8, 表明缺氧水体可能以富铁条件为主 (Li et al., 2010)。在陆棚相区九龙

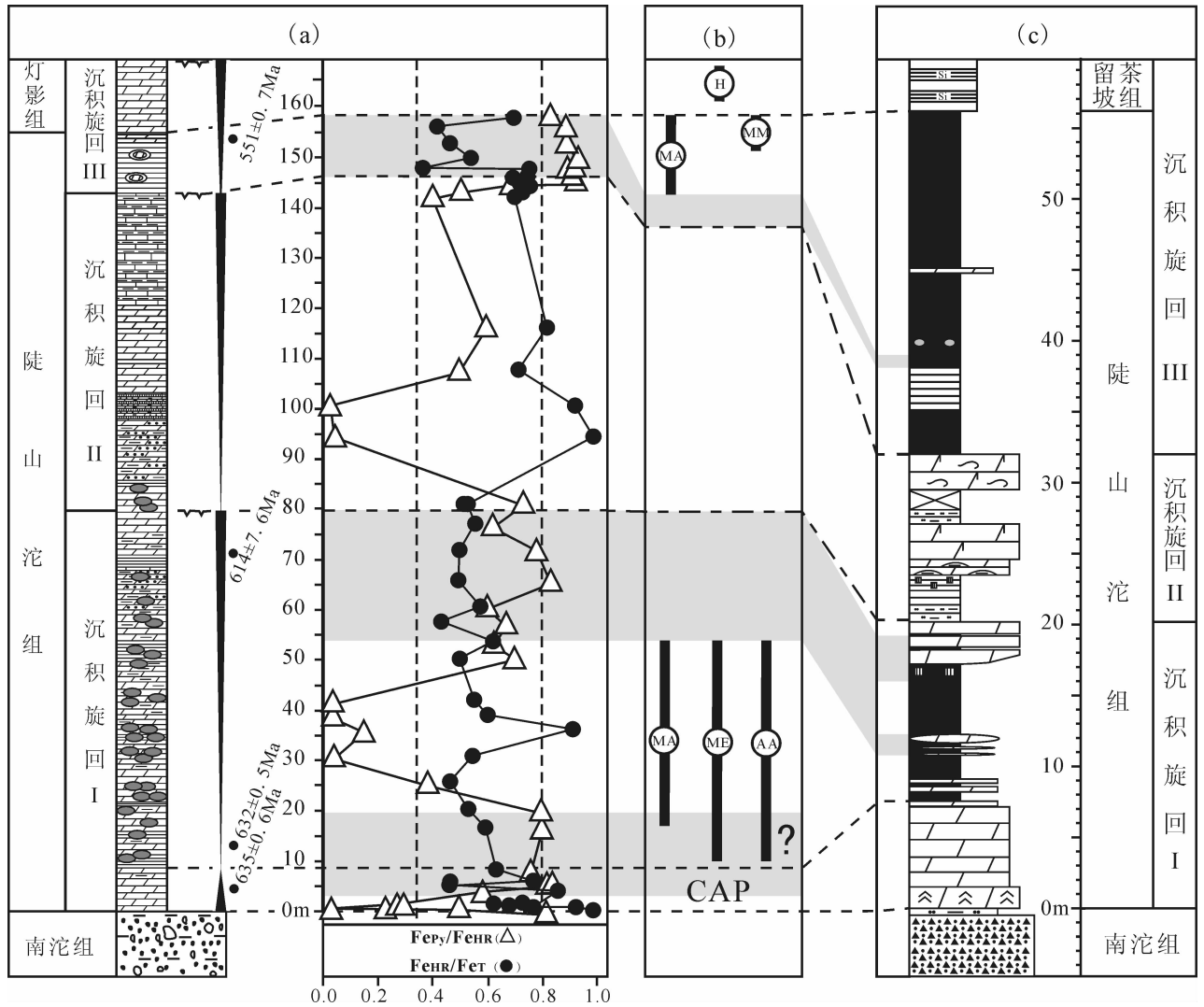


图 6 陆棚和斜坡相区埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组硫化水体发育层段对比

Fig. 6 Correlation of euxinic intervals in shelf and slope facies of the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation

(a) 陆棚相区, 宜昌九龙湾剖面 (据 Li et al., 2010 修改); (b) 生物化石分布。沉积旋回 I 内化石位于九龙湾剖面, 旋回 III 化石位于瓮会剖面; (c) 斜坡相区一江口瓮会剖面 (本文)。图中灰色带表示可能的硫化期, 问号表示该硫化期存疑。AA—具刺疑源类化石分布层位; MA—宏体藻类化石分布层位; ME—后生动物胚胎化石分布层位; MM—宏体动物化石分布层位; H—原生动动物 *Horodyskia* 分布层位 (a) shelf facies, the Jiulongwan section in Yichang, Hubei (revised from Li et al., 2010); (b) Fossil distribution. Fossils in sedimentary cycle I are from the Jiulongwan section. Fossils in cycle III are from the Wenghui section. (c) slope facies, Wenghui section, Jiangkou county, Guizhou (this study). Grey bands showing proposed euxinic intervals. Question mark means problematic euxinic interval. AA—Acanthomorphic Acritarchs; MA—Macroscopic algae; ME—Metazoan Embryos; MM—Macroscopic metazoan; H—*Horodyskia*

湾剖面,沉积旋回 I 和 III 中共有 3 个层段出现 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}} > 0.8$ (图 6a),可能代表了 3 个硫化期(Li et al., 2010)。但有研究表明九龙湾剖面陡山沱组沉积旋回 I 内含大量早期成岩黄铁矿(Xiao et al., 2010),故这段地层的 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 值至少有部分存在早期成岩作用叠加的影响,可能不完全反映海水的真实硫化状态。从化石发育情况看,旋回 I 下部 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}} > 0.8$ 的层段中有大量真核生物化石出现,似与硫化水体限制真核生物发展的认识相悖(Anbar, 2008; Anbar and Knoll, 2002; Wakeham et al., 2007),表明该层段内高 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 值可能源于早期成岩黄铁矿的叠加影响,而水体并没有强烈硫化。在旋回 I 顶部, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}} > 0.8$ 层段与具刺疑源类贫瘠层(图 7; McFadden et al., 2009)相一致,表明这时可能发育较为强烈的海水硫化条件。

在斜坡相瓮会剖面上,陡山沱组多数层位的黄铁矿属早期成岩阶段产物,与沉积物内的 BSR 作用密切相关,并不指示水体硫化条件。但沉积旋回 I 上部和沉积旋回 III 底部存在多层同沉积草莓状黄铁矿(图 5a、b),能够反映沉积期水体硫化条件。但这些同沉积草莓状黄铁矿的产出层位在地层序列上并不连续,与不含同沉积黄铁矿的层位交互出现(表 1、图 5),表明硫化期具有间歇性的特点。

综上,陡山沱沉积期间缺氧海水以富铁为主,但沉积旋回 I 与旋回 III 内发育硫化期。其中旋回 I 顶部和旋回 III 底部的海水硫化条件较为广泛,覆盖了陆棚至斜坡相区。从层位上看,这两次硫化期分别与陡山沱中期和末期的氧化事件相对应。这两次氧化事件的证据包括:

(1) 陡山沱中部(沉积旋回 I 顶)和上部(包含旋回 III)分别发育碳同位素负偏 EN2 与 EN3(图 7a; Jiang et al., 2007; Zhu et al., 2007; McFadden et al., 2008),通常认为这两次碳同位素负偏是深海 DOC 氧化释放¹²C 所造成(Jiang et al., 2007; McFadden et al., 2008)。

(2) 在瓮会剖面,陡山沱沉积旋回 I 顶部以黑色白云岩和页岩为主,富含有机质和同沉积黄铁矿,指示缺氧并时有硫化的海水条件。而进入旋回 II 后,富有机质岩层和同沉积黄铁矿不再发育,且草莓状黄铁矿的 MFD 明显大于旋回 II 顶部,表明海水的氧化程度增强。

(3) 在瓮会剖面,陡山沱组沉积旋回 I 与 II 中 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 接近 0‰,而九龙湾等剖面相应层位的平均 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 也仅为 11‰左右。这种低 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 现象暗示此

时海水硫酸盐浓度很低(Habicht et al., 2002; Fike et al., 2006; Lyons and Gill, 2010)。但在陡山沱组上部,沉积层中的 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 显著升高,达到 23‰左右(图 7b; McFadden et al., 2008)。由于海水硫酸盐浓度与 BSR 产生的硫同位素分馏具有正相关关系(Habicht et al., 2002; Ries et al., 2009),因此上述 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 增大很可能反映了海洋硫酸盐浓度的升高,而后者则是陆上有氧风化增强的结果,表明陡山沱末期大气含氧量有明显提高。

(4) 在陡山沱末期,沉积地层中的 Mo 含量显著提高(图 7c; Scott et al., 2008; Li et al., 2010)。由于海洋中 Mo 主要来自陆上有氧风化,因此其含量的升高与大气氧含量增加密切相关(Scott et al., 2008)。

当陡山沱中期和末期大气氧气含量增高时,有氧风化会增强向海洋的硫酸盐输入(McFadden et al., 2008; Lyons et al., 2009),从而促进 BSR 作用,导致 DOC 重新矿化并造成碳同位素负漂移(Jiang et al., 2007; Ader et al., 2009),并产生 H_2S 形成硫化水体。除此之外,旋回 I 顶部还处在低海平面期,这对于当时硫化水体的发育也有一定的影响:海平面下降会扩大陆上风化区面积并因此增加风化硫酸盐的输入量(Kaufman et al., 2007; McFadden et al., 2008),同时也会使海岸线向盆地方向推进,使深水相区能获得更多的硫酸盐供给,有助于硫化水体扩张至远岸地带。

4.3 陡山沱期间海水硫化条件与生物演化

根据现有化石资料分析,埃迪卡拉纪重要生物群类型主要出现在海水非硫化间隔期,而硫化期间生物相对贫乏(图 7d)。在沉积旋回 I 顶部的硫化层段处,多个剖面存在化石贫瘠带(McFadden et al., 2009),可能反映出硫化期间生物生存环境恶化。不过在湖北晓峰剖面上,疑源类化石分布并未受硫化期影响,可能表明陆棚相区仍存在有硫化条件较弱的区域,为生物提供了“避风港”。在陡山沱组上部,沉积旋回 III 硫化期的开始位置与大型具刺疑源类化石最后消失的位置(Yin et al., 2007; Zhou et al., 2007a; McFadden et al., 2009)大致对应,可能表明海水硫化是导致这类生物最终消亡的原因之一。在九龙湾剖面,旋回 III 的高 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{hr}}$ 值(> 0.8)一直持续到陡山沱组末;而在瓮会剖面,旋回 III 底部虽然发育有同沉积黄铁矿,但其上、下大部分层段中缺乏草莓状黄铁矿,而且这段地层中镜下可见黄铁矿的总量也比之前明显降低(表 1、图 5)。

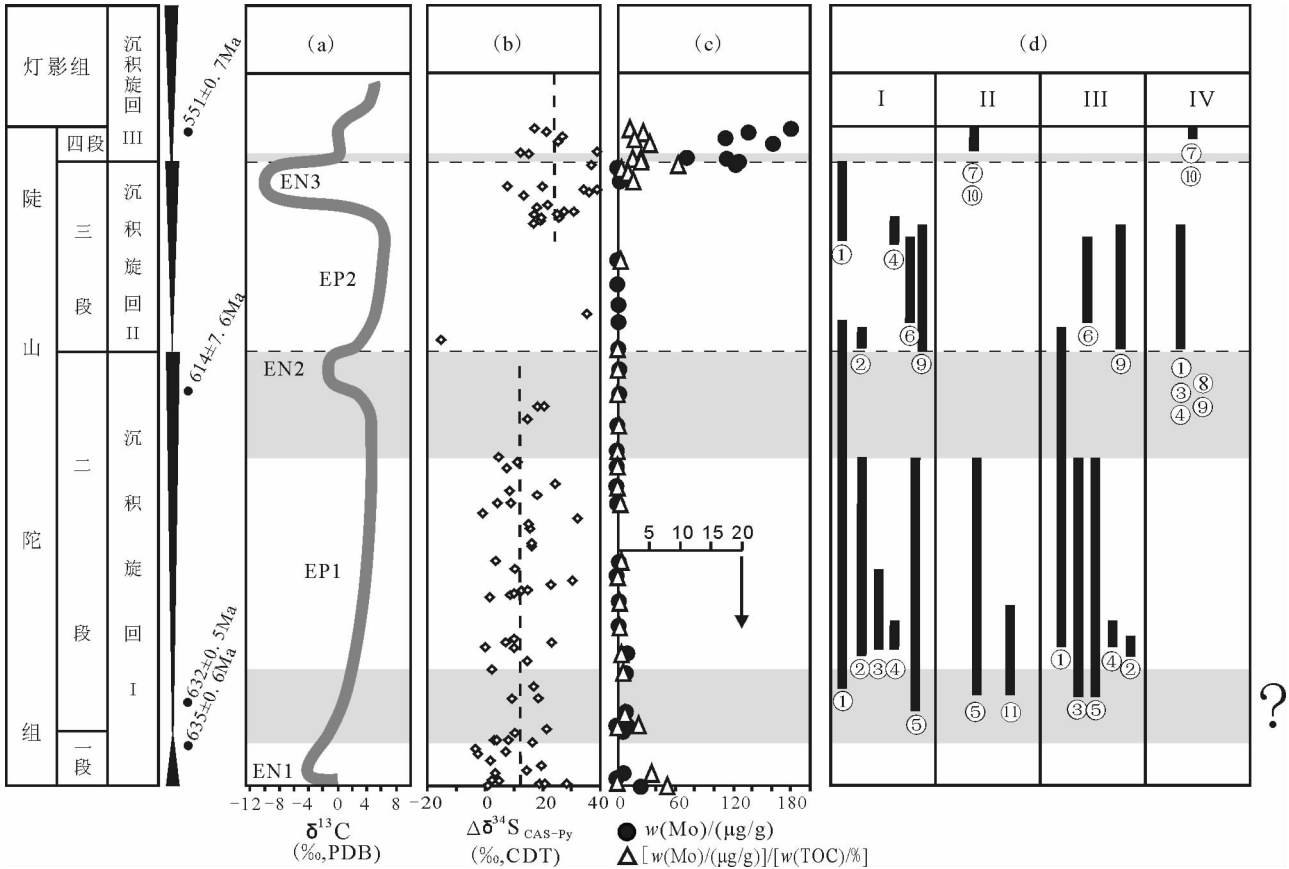


图 7 陡山沱期海洋环境变化与生物演化的相关性对比

Fig. 7 Comparison of paleoceanographic changes and biotic evolution stages

(a) $\delta^{13}\text{C}$ 综合曲线 (据 Zhu et al., 2007), EN1, 2, 3 表示三次显著 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏, EP1, 2 表示 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏。(b) $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS-Py}}$ 值变化 (据 McFadden et al., 2008)。(c) $w(\text{Mo})$ 及 $w(\text{Mo})/w(\text{TOC})$ 数据 (据 Li et al., 2010)。(d) 生物化石分布, I—具刺疑源类 (据 Yin et al., 2007; McFadden et al., 2008, 2009); II—多细胞藻类 (据赵元龙等, 2004; 王约和王训练, 2006; 王约等, 2007; McFadden et al., 2008; Yuan et al., 2011); III—后生动物胚胎 (据 Xiao et al., 1998; Xiao and Knoll, 2000; McFadden et al., 2008, 2009; Yin et al., 2007); IV—宏体后生动物 (据 Tang et al., 2008; Zhu et al., 2008; 刘鹏举等, 2010; 赵元龙等, 2010)。圆圈编号所代表的剖面: 1—湖北小峰; 2—湖北泗溪; 3—湖北王丰岗; 4—湖北田家园子; 5—湖北九龙湾; 6—湖北樟村坪; 7—湖北庙河; 8—湖北牛坪; 9—贵州瓮安; 10—贵州瓮会; 11—安徽蓝田。同位素年龄值据 Condon et al. (2005) 及刘鹏举等 (2009)。图中灰色带表示可能的水体硫化期, 问号表示该硫化期存疑

(a) Composite $\delta^{13}\text{C}$ curve (after Zhu et al., 2007); EN1, 2, 3 for negative $\delta^{13}\text{C}$ shifts. EP1, 2 for positive $\delta^{13}\text{C}$ shifts. (b) variation of $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS-Py}}$ values (after McFadden et al., 2008). (c) $w(\text{Mo})$ and $w(\text{Mo})/w(\text{TOC})$ data (after Li et al., 2010). (d) Distribution of fossils in different areas; I—Acanthomorphic Acritarchs (compiled from the data of Yin et al., 2007; McFadden et al., 2008, 2009); II—Multicellular Algae (compiled from the data of Zhao et al., 2004; Wang and Wang, 2006; Wang et al., 2007; McFadden et al., 2008; Yuan et al., 2011); III—Metazoan Embryos (compiled from the data of Xiao et al., 1998; Xiao and Knoll, 2000; McFadden et al., 2008, 2009; Yin et al., 2007); IV—Macroscopic Metazoan (compiled from the data of Tang et al., 2008; Zhu et al., 2008; Liu et al., 2010; Zhao et al., 2010). Sections represent by numbers in (d): 1—Xiaofeng section, Hubei; 2—Sixi section, Hubei; 3—Wangfenggang section, Hubei; 4—Tianjiayuanzi section, Hubei; 5—Jiulongwan section, Hubei; 6—Zhancunping section, Hubei; 7—Miaohe section, Hubei; 8—Niuping section, Hubei; 9—Weng'an section, Guizhou; 10—Wenghui section, Guizhou; 11—Lantian section, Anhui. Age data from Condon et al. (2005) and Liu et al. (2009). Grey bands showing proposed euxinic intervals in water column. Question mark means problematic euxinic interval

这与九龙湾剖面陡山沱顶部黑色页岩段整段硫化的情况有所不同,可能表明陡山沱末期深海海水氧化程度进一步提高,导致硫化水体的分布范围收缩,并可能退出瓮会地区,这为埃迪卡拉型动物的出现创造了条件。

5 结论

(1) 贵州瓮会 (本文) 和湖北九龙湾剖面 (Xiao et al., 2010) 埃迪卡拉系 (震旦系) 陡山沱组的黄铁矿形态特征表明,该组中存在大量早期成岩黄铁矿,因此所获得的 $\text{Fe}_{\text{PY}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 值有成岩早期沉积物内次

生黄铁矿的贡献,单一指标不能充分反映水体的真实硫化程度。

(2) 斜坡相区陡山沱组沉积旋回 I 上部和沉积旋回 III 下部含有较高比例的同沉积黄铁矿,与陆棚相区 2 个 $Fe_{PY}/Fe_{HR} > 0.8$ 的层段对应,代表 2 个明显的海水硫化期,硫化水体的范围伸达斜坡相区。同沉积黄铁矿在地层中发育不连续,且具次生改造迹象,说明水体硫化具短时性和间歇性。

(3) 硫化水体的形成与时空演变主要受大气氧含量、海水硫酸盐浓度、BSR 活动、海平面变化等因素及这些因素的相互作用控制。埃迪卡拉纪重要生物群类型的分布主要出现在海水非硫化间隔期,表明除氧含量外,海洋硫化状态也是影响生物群发展的重要环境因素之一。

致谢:中国地质大学(北京)王新强以及研究生郝昕昕、汤冬杰,本科生何金先、赵鹏云、章明圆等参加了不同时期的部分野外工作。中国科学院地质与地球物理研究所张福松等在同位素分析中予以很大帮助。在此一并致以衷心的感谢!

参 考 文 献 / References

常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶. 2009. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿——埃迪卡拉末期深海缺氧的证据. 岩石学报, 25(4): 1000 ~ 1007.

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化石新材料及锆石 SHRIMP U-Pb 年龄. 科学通报, 54(6): 774 ~ 780.

刘鹏举, 尹崇玉, 陈寿铭, 唐烽, 高林志. 2010. 华南埃迪卡拉纪陡山沱期管状微体化石分布、生物属性及其地层学意义. 古生物学报, 49(3): 308 ~ 324.

蒋干清, 史晓颖, 张世红. 2006. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. 科学通报, 51(10): 1121 ~ 1138.

王约, 王训练. 2006. 黔东北新元古代陡山沱期宏体藻类的固着器特征及其沉积环境意义. 微体古生物学报, 23(2): 154 ~ 164.

王约, 王训练, 黄禹铭. 2007. 黔东北伊伊卡拉纪陡山沱组的宏体藻类. 地球科学, 32(6): 828 ~ 844.

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.

赵元龙, 何明华, 陈孟莪, 彭进, 喻美艺, 王约, 杨荣军, 王平丽, 张振哈. 2004. 新元古代陡山沱期庙河生物群在贵州江口的发现. 科学通报, 49(18): 1916 ~ 1918.

赵元龙, 伍孟银, 彭进, 杨兴莲, 杨荣军, 杨宇宇. 2010. 贵州江口桃映埃迪卡拉系陡山沱组中的三叶脊化石. 微体古生物学报, 27(4): 305 ~ 314.

Ader M, Macouin M, Trindade R I F, Hardien M-H, Yang Z, Sun Z, Besse J. 2009. A multilayered water column in the Ediacaran Yangtze platform? Insights from carbonate and organic matter paired $\delta^{13}C$. Earth Planetary Sci. Lett., 288(1 ~ 2): 213 ~ 227.

Anbar A D and Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? Science, 297(5584): 1137 ~ 1142.

Anbar A D. 2008. Elements and evolution. Science, 322(5907): 1481 ~ 1483.

Calvert S E, Thode H G, Yeung D, Karlin R E. 1996. A stable isotope study of pyrite formation in the Late Pleistocene and Holocene sediments of the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 60(7): 1261 ~ 1270.

Canfield D E, Poulton S W, Narbonne GM. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. Science, 315(5808): 92 ~ 95.

Canfield D E, 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(5891): 949 ~ 952.

Condon D, Zhu Maoyan, Bowring S, Wang Wei, Yang Aihua, Jin Yugan. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 308(5718): 95 ~ 98.

Farquhar J, Wu N P, Canfield D E, Oduro H. 2010. Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits. Economic Geology, 105(3): 509 ~ 533.

Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, Summons R E. 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. Nature, 444(7120): 744 ~ 747.

Fike D. 2010. Earth's redox evolution. Nature Geoscience, 3(7): 453 ~ 454.

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 Res., 137(3 ~ 4): 223 ~ 241.

Guo Qingjun, Shields G A, Liu congqiang Q, Strauss H, Zhu Maoyan, Pi D H, Goldberg T, Yang Xinlian. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran—Cambrian successions in South China; Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol., 254(1 ~ 2): 194 ~ 216.

Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield D E. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean, Science, 298(5602): 2372 ~ 2374.

Halverson G P, Hoffman P F, Schrag D P, Maloof A C, Rice A H N. 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. GSA Bulletin, 117(9 ~ 10): 1181 ~ 1207.

Halverson G P and Hurtgen M T. 2007. Ediacaran growth of the marine sulfate reservoir. Earth Planetary Sci. Lett., 263(1 ~ 2): 32 ~ 44.

Halverson G P, Wade B P, Hurtgen M T, Barovich K M. 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. Precambrian Res., 182(4): 337 ~ 350.

Jiang Ganqing, Sohl L E, Christie-Blick N. 2003. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze Block (south China): Paleogeographic implications. Geology, 31(10): 917 ~ 920.

Jiang Ganqing, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang Shihong, Wu Huaichun. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}C$ gradient. Earth Planetary Sci. Lett., 261(1 ~ 2): 303 ~ 320.

Jiang Ganqing, Zhang Shihong, Shi Xiaoying, Wang Xinqinag. 2008. Chemocline instability and isotope variations of the Ediacaran Doushantuo basin in south China. Sci. China (Ser. D), 51(11): 1560 ~ 1569.

Jiang Ganqing, Shi Xiaoying, Zhang Shihong, Wang Yue, Xiao Shuhai.

2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) in South China. *Gondwana Res.*, 19(4):831–849.
- Kaufman A J, Corsetti F A, Varni M A. 2007. The effect of rising atmospheric oxygen on carbon and sulfur isotope anomalies in the Neoproterozoic Johnnie Formation, Death Valley, USA. *Chemical Geology*, 237(1–2):47–63.
- Knoll A H, Walter M R, Narbonne G M, Guy M, Christie-Blick N. 2006. The Ediacaran Period: A new addition to the geologic time scale. *Lethaia* 39(1): 13–30.
- Li R, Chen J, Zhang S, Shen Y, Chen X. 1999. Spatial and temporal variations in carbon and sulfur isotopic compositions of Sinian sedimentary rocks in the Yangtze platform, South China. *Precambrian Res.*, 97(1–2):59–75.
- Liao Wei, Wang Yongbiao, Kershaw S, Weng Zeting, Yang Hao. 2010. Shallow-marine dysoxia across the Permian–Triassic boundary: Evidence from pyrite framboids in the microbialite in South China. *Sediment. Geol.*, 232(1–2):77–83.
- Li Chao, Love G D, Lyons T W, Fike D A, Sessions A L, Chu Xuelei. 2010. A Stratified redox model for the Ediacaran ocean. *Science*, 328(5974): 80–83.
- Lyons T W, Anbar D A, Severmann S, Scott C, Gill B C. 2009. Tracking euxinia in the ancient ocean: A multiproxy perspective and Proterozoic case study. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 37(1):507–534.
- Lyons T W and Gill B C. 2010. Ancient sulfur cycling and oxygenation of the early biosphere. *Elements*. 6(2):93–99.
- McFadden K A, Huang J, Chu Xuelei, Jiang Ganqing, Kaufman A J, Zhou Chuanming, Yuan Xunlai, Xiao Shuhai. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(9):3197–3202.
- McFadden K A, Xiao Shuhai, Zhou Chuanming, Kowalewski M. 2009. Quantitative evaluation of the biostratigraphic distribution of acanthomorphic acritarchs in the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China. *Precambrian Res.*, 173(1–4):170–190.
- Neumann T, Rausch N, Leipe T, Dellwig O, Berner Z, Botcher M E. 2005. Intense pyrite formation under low-sulfate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(14):3619–3630.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2004. The transition to a sulphidic ocean ~1.84 billion years ago. *Nature*, 431(7005):173–177.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago. *Nature Geoscience*, 3(7):486–490.
- Raiswell R. 1982. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Science*, 282(8):1244–1263.
- Raiswell R, Newton R, Wignall P B. 2001. An indicator of water-column anoxia: resolution of biofacies variations in the Kimmeridge clay (upper Jurassic, U. K.). *J. Sediment. Res.*, 71(2): 286–294.
- Rothman D H, Hayes J M, Summons R E. 2003. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 100(14): 8124–8129.
- Ries J B, Fike D A, Pratt L M, Lyons T W, Grotzinger J P. 2009. Super heavy pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) in the terminal Proterozoic Nama Group, southern Namibia: A consequence of low seawater sulfate at the dawn of animal life. *Geology*, 37(8):743–746.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y A, Poulton S W, Chu X L, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452(7186):456–459.
- Shen Yanan, Zhang Tonggang, Chu Xuelei. 2005. C-isotopic stratification in a Neoproterozoic postglacial ocean. *Precambrian Res.*, 137(3–4):243–251.
- Shen Yanan, Zhang Tonggang, Hoffman P F. 2008. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(21):7376–7381.
- Tang Feng, Yin Chonyu, Bengtson S, Liu Pengju, Wang Ziqiang, Gao Linzhi. 2008. Octoradiate spiral organisms in the Ediacaran of South China. *Acta Geologica Sinica*, 82(1): 27–34.
- Vernhet E, Heubeck C, Zhu Maoyan, Zhang Junming. 2007. Stratigraphic reconstruction of the Ediacaran Yangtze Platform margin (Hunan Province, China) using a large olistolith. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 254(1–2):123–139.
- Wakeham S G, Amann R, Freeman K H, Hopmans E C, Jrgensen B B, Putnam I F, Schouten S, Damst, J S S, Talbot H M, Woebken D. 2007. Microbial ecology of the stratified water column of the Black Sea as revealed by a comprehensive biomarker study. *Organic Geochemistry* 38(12):2070–2097.
- Wang Jian and Li Zhengxiang. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up. *Precambrian Res.*, 122(1–4): 141–158.
- Wang Xinqiang and Shi Xiaoying. 2009. Spatio-temporal carbon isotope variation during the Ediacaran period in South China and its impact on bio-evolution. *Sci. China Ser D – Earth Sci.*, 52(10):1520–1528.
- Wignall P A and Newton P. 1998. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrock. *American Journal of Science*, 298(7):537–552.
- Wignall P, Newton R, Brookfield M E. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian–Triassic crisis in Kashmir. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, 216(3–4):183–188.
- Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(20):3897–3912.
- Wilkin R T, Arthur M A, Dean W E. 1997. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 148(3–4):517–525.
- Wilkin R T and Arthur M A. 2001. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematic in the Black Sea: evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O_2 – H_2S redox transition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(9):1399–1416.
- Xiao Shuhai, Zhang Yun, Knoll A H. 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature*, 391(6667):553–558.
- Xiao Shuhai and Knoll A H. 2000. Phosphatized animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo Formation at Weng'an, Guizhou, South China. *Journal of Paleontology*, 74(5):767–788.
- Xiao Shuhai, Schiffbauer J D, McFadden K A, Hunter J. 2010. Petrographic and SIMS pyrite sulfur isotope analyses of Ediacaran chert nodules: Implications for microbial processes in pyrite rim formation, silicification, and exceptional fossil preservation. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 297(3–4):481–495.

- Yang Jiedong, Sun Weiguo, Wang Zongzhe, Xue Yaosong, Tao Xiancong. 1999. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: Evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? *Precambrian Res.*, 93(2~3): 215~233.
- Yin Leiming, Zhu Maoyan, Knoll A H, Yuan Xunlai, Zhang Junming, Hu Jie. 2007. Doushantuo embryos preserved inside diapause egg cysts. *Nature*, 446(7136): 661~663.
- Yuan Xunlai, Chen Zhe, Xiao Shuhai, Zhou Chuanming, Hua Hong. 2011. An early Ediacaran assemblage of macroscopic and morphologically differentiated eukaryotes. *Nature*, 470(7334): 390~393.
- Zhang Shihong, Jiang Ganqing, Zhang Junming, Song Biao, 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(6): 473~476.
- Zhou Chuanming, Tucker R, Xiao Shuhai, Peng Zhangxiong, Yuan Xunlai, Chen Zhe. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32(5): 437~440.
- Zhou Chuanming, Xie Guwei, McFadden K A, Xiao Shuhai, Yuan Xunlai. 2007a. The diversification and extinction of Doushantuo - Pertatataka acritarchs in South China: causes and biostratigraphic significance. *Geological Journal*, 43(3~4): 229~262.
- Zhou Chuanming and Xiao Shuhai. 2007b. Ediacaran $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy of South China. *Chemical Geology*, 237(1~2): 89~108.
- Zhu Maoyan, Zhang Junming, Yang Aihua. 2007. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 254(1~2): 7~61.
- Zhu Maoyan, Gehling J G, Xiao Shuhai, Zhao Yuanlong, Droser M L. 2008. Eight-armed Ediacara fossil preserved in contrasting taphonomic windows from China and Australia. *Geology*, 36(11): 867~870.

Euxinic Evolution of Ediacaran (Sinian) Ocean in South China ——Evidence from Analysis of Pyrite Morphology

WANG Lin¹⁾, SHI Xiaoying^{1,2)}, JIANG Ganqing³⁾

1) School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China;

2) State Key Laboratory of Biological Geology and Environmental Geology, Beijing, 100083, China;

3) Department of Geoscience, Nevada University, Las Vegas, NV 89154-4010, USA

Abstract: In order to better understand euxinic evolution of the Ediacaran ocean in South China, a study of authigenic pyrite morphology and size distribution from the Doushantuo formation in deep-water area has been conducted. The result shows that most pyrites in the Doushantuo formation were formed below sediments/water interface during early diagenesis. They are generally euhedral or semi-euhedral in shape, some also form framboids, but most (89%~96%) of them are larger than 10 μm in diameter. These diagenetic pyrites may not reflect euxinic water condition. There are several intervals of syngenetic framboidal pyrites (More than 96% with diameters < 10 μm) occurring in middle and upper Doushantuo formation, which indicate euxinic condition. $\text{Fe}_{\text{PY}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ ratio in sediments as an important proxy alone for environment euxinia may be biased due to the superimposition of secondary pyrites generated within sediments during early diagenesis. Therefore it is better to use this proxy in combination with other methods, such as the analysis of pyrite morphology. Using these methods along with carbon and sulfur isotope analysis, the present study shows that the Ediacaran ocean in South China had experienced two episodic euxinic intervals during upper sedimentary cycle I and lower sedimentary cycle III of Doushantuo Formation. Euxinic water body may have expanded to slope facies area in extent during these intervals. The temporal and spatial evolution of the euxinic environments seemed to have been mainly controlled by the variation of ocean oxidation, sulfate concentration, bacterial sulfate reduction (BSR), sea-level fluctuation and their interactions. The known major fossil groups in this period largely occurred in the non-euxinic intervals, which might means that, in addition to ocean oxidation, the euxinic condition also played an important role on the biotic evolution in this period.

Key words: Ediacaran (Sinian), euxinic ocean, Doushantuo Formation, authigenic pyrite, South China