科学通报 2010 年 第 55 卷 第 20 期：2010 ~ 2017
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

桂北老堡组硅岩中的铁组分: 指示缺氧含铁的盆地深水古环境

常华进[①②③], 储雪蕾[③], 冯连君[③], 黄晶[③]

① 青海师范大学生命与地理科学学院, 西宁 810008;
② 青藏高原环境与资源教育部重点实验室, 西宁 810008;
③ 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029
E-mail: changhj@163.com

2010-03-04 收稿, 2010-04-28 接受
国家自然科学基金(40532012, 40873007, 40603021)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX3-SW-141)资助

摘要 桂北老堡组硅岩沉积在埃迪卡拉纪末期盆地深水环境中. 硅岩中铁组分, 如黄铁矿铁(Fe_P)、盐酸可溶铁(Fe_H)和总铁(Fe_T)含量之间的关系是区分氧化、缺氧含铁以及硫化环境的良好指示剂, 成为研究埃迪卡拉纪末期海洋氧化还原环境的手段. 泗里口剖面老堡组硅岩样品中的黄铁矿含量普遍较低(<0.56%); 黄铁矿矿化度(DOP)在<0.01~0.78 之间, 绝大多数样品低于 0.45; (Fe_P+Fe_H)/Fe_T比值在 0.27~0.84 之间, 绝大多数样品高于 0.38; 多数样品的 Fe_T/Al 比值在 0.55~5.87 之间, 平均值为 1.1. 这些特征表明桂北老堡组硅岩的沉积环境基本以缺氧含铁为主, 较高的高活性铁含量和较低的黄铁矿含量指示当时盆地深水中 H_2S 相对缺乏, Fe^{2+}是富余的. 因此, 埃迪卡拉纪末期华南盆地的深水可能是缺氧但含铁的, 这为早期多细胞生命的出现和演化创造了必要条件.

关键词
硅岩
铁组分
古环境
埃迪卡拉纪
华南

埃迪卡拉纪(635~542 Ma)古海洋的化学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. 一些研究认为在埃迪卡拉纪末期海洋深水已经完全氧化了[1~3], 但另一些证据又表明仍存在缺氧的海洋深水环境[4~8], 如华南盆地. 缺氧环境可以是缺氧含铁(含游离 Fe^{2+})和硫化(含游离 H_2S)两种状态[9], 那么华南盆地深部是缺氧含铁还是硫化的呢?

沉积物中赋存有各种含铁矿物, 其中一部分矿物中的铁比较活泼, 可以和 H_2S 反应生成黄铁矿, 主要包括铁的氧化物和氢氧化物[10]. 黄铁矿矿化度(DOP)是较早地被用来指示水体的氧化还原状态的铁组分指标, Raiswell 等人[11]用热的浓盐酸溶液提取出沉积物中的铁(Fe_H)和 Cr 还原法[12]提取出沉积物中黄铁矿的铁(Fe_P)的重量百分含量来计算 DOP 值(DOP=Fe_P/(Fe_P+Fe_H))并研究古海洋环境. Canfield 等人[10]用连二亚硫酸钠方法提取出沉积物中的铁(Fe_D), 将其与黄铁矿的铁(Fe_P)合称为高活性铁(Fe_{HR}=Fe_D+Fe_P), 利用高活性铁(Fe_{HR})与沉积物中总铁(Fe_T)的比值来研究海洋环境. 由于利用热的浓盐酸提取出沉积物中的铁(Fe_H)不仅包含高活性铁, 还包含了不属于高活性铁的部分硅酸盐中的铁; 利用连二亚硫酸钠方法仅能浸取出沉积物中除磁铁矿外的铁氧化物的铁, 而其他属于高活性铁范畴的铁, 如碳酸盐岩的铁(Fe_{carb})和磁铁矿的铁(Fe_{mag})都不能被提取出来[13]. 这两种方法提取出的所谓高活性铁不能准确反映沉积水体的环境. 因此, Poulton 和 Canfield[13]改进了高活性铁的提取方法, 利用醋酸钠提取出碳酸盐矿物(菱铁矿和铁白云石)中的铁(Fe_{carb})、用连二亚硫酸钠提取出针铁矿、赤铁矿和四方纤铁矿的铁(Fe_D)、用草酸铵提取出磁铁矿的铁(Fe_{mag})以及用 Cr 还原法提取出黄铁矿的铁(Fe_P), 即 Fe_{HR}=Fe_P+Fe_{carb}+Fe_D+Fe_{mag}. 目前, 主要针对细屑岩的铁组分研究能够区分古海

英文版见: Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al. Iron speciation in cherts from the Laobao Formation, South China: Implications for anoxic and ferruginous deep-water conditions. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4299-5

洋的沉积环境, 特别是能够进一步区分缺氧环境下非硫化(即含游离 Fe^{2+}的, 又称含铁的)与硫化的环境[2,4,5,14,15]. 考虑到铁的元素地球化学性质, 这种手段也同样可以用于如硅岩这样的沉积岩[4], 成为我们解决埃迪卡拉纪末期海洋深水古环境的有用手段.

海洋中生物所必需的微量金属元素, 尤其是 Fe 和 Mo 对生物固氮和硝酸盐同化具有重要的作用, 直接关系到海洋中生物初始产率和真核藻类的分布. 海洋中 Fe 和 Mo 等过渡族金属元素含量与海洋氧化还原环境密切相关: 有游离 H_2S 存在的硫化海洋中缺乏固氮酶所必需的 Fe 和 Mo 等过渡族金属元素, 就会阻碍真核生物的进化; 而缺氧含铁的古海洋中溶解的 Fe 和 Mo 等过渡族金属元素含量高, 有利于真核生物的生存和演化[16,17]. 埃迪卡拉纪期间, 经历过多阶段氧化的海洋如果仍以硫化为主, 显然与埃迪卡拉纪古生物(如瓮安生物群、庙河生物群、高家山生物群等)记录矛盾. 本文将以埃迪卡拉纪末期盆地相深水沉积的硅岩为研究对象, 通过铁组分分析来恢复那一地质时期华南盆地深水的氧化还原环境, 确定是否存在缺氧但含铁的海洋环境.

1 地质背景

中国南方中上扬子地台的基底是中、高级变质的太古宙和古元古界以及浅变质的中元古界, 基底形成以后中扬子地区进入了相对稳定的地台发展阶段[18~20]. 从埃迪卡拉纪开始, 中上扬子区沉积相带由北向南依次展布为碳酸盐台地-斜坡过渡带-盆地[21](图 1(a)). 早寒武世早期区内继承了埃迪卡拉纪的岩相古地理格局, 广泛沉积了磷块岩、含磷质结核黑色页岩以及碳质页岩, 直接覆盖在灯影组的白云岩和与之层位相当的盆地相具纹层结构的硅岩之上.

桂北老堡组硅岩剖面位于广西北部三江侗族自

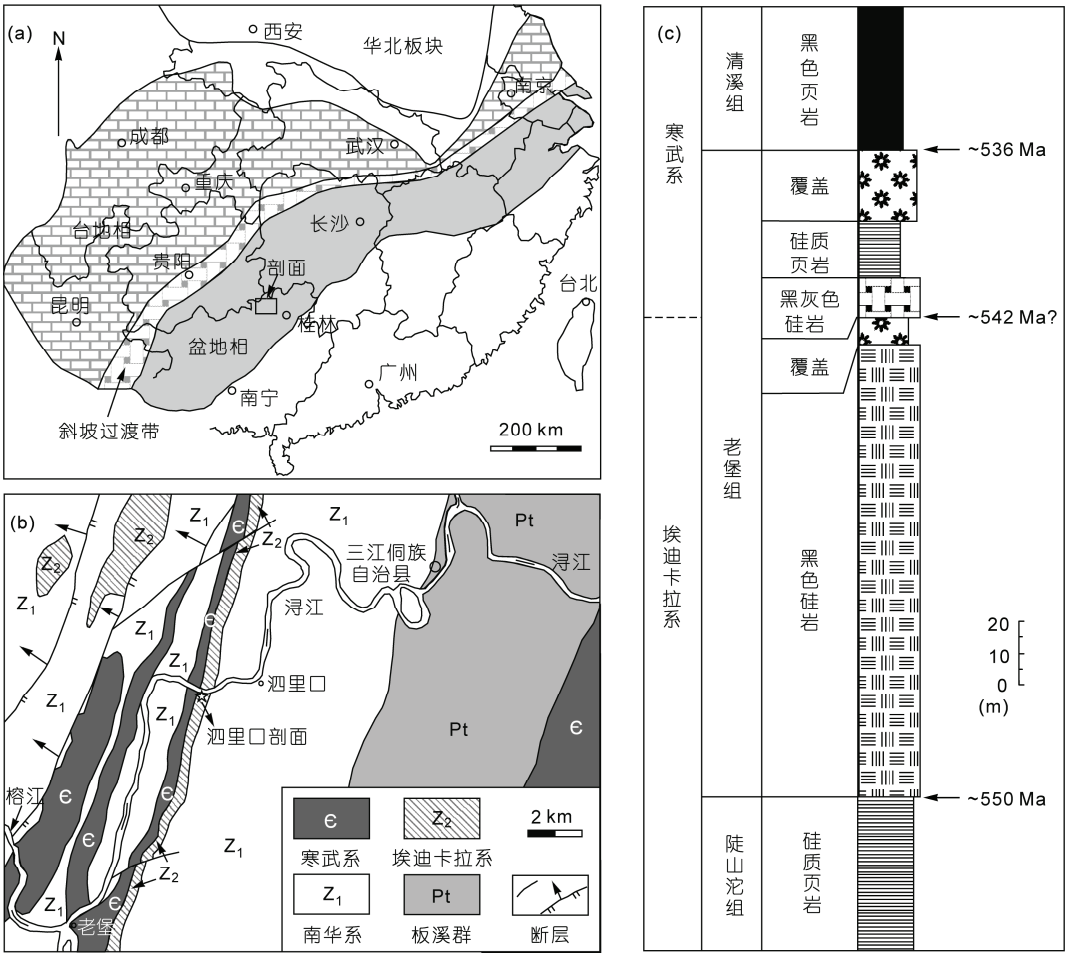

图 1 埃迪卡拉纪末期华南岩相古地理简图(a)、泗里口剖面区域地质简图(b)及地层柱状图(c)

治县泗里口村, 属于盆地相[21,22](图 1(b)). 在泗里口剖面, 地层自下而上由埃迪卡拉系陡山沱组、老堡组以及下寒武统的清溪组组成(图 1(c)), 它们都是盆地深水沉积的产物[22]. 由于缺乏同位素定年的对象, 老堡组的年代只能通过地层对比确定, 其下界年龄大致相当灯影组底界的 550 Ma[23,24], 上界跨入寒武系[25,26], 估计在 536 Ma[26]附近. 下伏的陡山沱组硅质页岩和上覆的清溪组黑色页岩都与老堡组硅岩整合接触(图 1(c)). 泗里口剖面的老堡组厚约 169 m, 岩性变化不大, 均为黑(灰)色硅岩, 仅上部局部夹少量碳质页岩或碳质硅质页岩. 本组岩石层面起伏不平, 具瘤状构造, 岩石具有水平细纹层理, 且富含微古植物化石[27].

2 样品采集与分析测试

我们在泗里口剖面自下而上以 1~2 m 为间距系统地采集了未风化蚀变的新鲜硅岩样品, 以 4 m 左右间距选择了 38 块样品进行研究(表 1). 这些样品点均匀分布在剖面中, 基本涵盖了泗里口老堡组的全貌, 能够反映埃迪卡拉纪末期华南盆地深水的氧化还原环境. 在化学分析之前, 我们对每块样品进行了破碎, 仔细地挑选出新鲜、无次生岩脉的岩石碎块, 均粉碎成 200 目以下的粉末.

称取 2~3 g 粉末样品置于烘箱中, 在 105℃下烘 2 h 后取出, 待冷却后放入干燥器中备用. 精确称取上述烘干的样品 0.5 g 倒入已恒重的小瓷坩埚中, 然后将盛有样品的坩埚放入马弗炉, 在 1000℃高温下灼烧 1 h; 取出样品, 冷却到一定温度放入干燥器中, 30 min 后恒重并记录; 将上述处理好的样品与 5.0 g 的四硼酸锂粉末混合均匀, 放入铂金坩埚中, 在 1100℃高温下将其熔化制备成均匀的玻璃片. 在日本岛津公司产 XRF1500 型 X 射线荧光光谱仪上进行含量测试. 采用中国国家岩石标准样 GSR-2, GSR-4 和 GSR-5 对数据进行校正. 分析精度优于±5%.

样品中黄铁矿及黄铁矿铁(Fe_P)的含量采用 Cr 还原法分析[12]. 精确称取一定重量的粉末样品, 在 N_2 环境下与 50 mL 1 mol/L $CrCl_2$ 和 20 mL 10 mol/L HCl 加热反应 2 h. 还原出的 H_2S 通入足量醋酸锌溶液反应生成白色 ZnS 沉淀, 然后滴入 2%(质量分数)的 $AgNO_3$ 溶液至沉淀全部转变为黑色后再加入几滴, 再缓慢滴入 6 mol/L 的氨水直到溶液中的白色絮状沉淀物消失. 反复用蒸馏水洗涤黑色沉淀物, 然后将 Ag_2S 沉淀放入烘箱中烘干, 恒重.

对可提取出黄铁矿的 16 件硅岩样品进行了盐酸铁含量(Fe_H)[28]分析. 在室温条件下, 称取 0.1 g 粉末样品倒入试管, 然后加入 10 mL 的 1 mol/L 的盐酸, 将试管多次摇晃反应 24 h, 在反应结束时确认溶液的 pH≤1; 将试管放入离心机中离心, 用移液管取出 2 mL 清液, 稀释至 25 mL, 保存在容量瓶中; 最后用日本日立公司产 Z-8000 原子吸收分光光度计测定溶液中铁离子的浓度. 分析精度优于±6%.

应用高频红外碳-硫分析仪(CS-902 系列)分析了样品中总硫的百分含量. 所有分析测试均在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室完成, 分析数据见表 1.

3 结果和讨论

3.1 结果

老堡组硅岩样品中总硫含量在<0.01%~0.65%之间, 黄铁矿含量在<0.01%~0.56%之间, 黄铁矿铁(Fe_P)在 <0.01%~0.26% 之间. 样品中总铁(Fe_T)含量在 0.17%~1.59%之间, 平均 0.50%; 用盐酸提取出的铁(Fe_H)含量在 0.06%~0.26%之间, 平均 0.20%.

样品中黄铁矿铁与总铁的比值(Fe_P/Fe_T)最高为 0.45, 普遍在 0.31 以内; 黄铁矿矿化度(DOP, 即 $Fe_P/(Fe_P+Fe_H)$)在 0.01~0.78 之间, 如果包括提不出黄铁矿硫的样品, 绝大多数样品的 DOP 值都会小于 0.45; $(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值在 0.27~0.84 之间, 绝大多数样品都大于 0.38; 绝大多数样品的 Fe_T/Al 比值在 0.41~5.87 之间, 平均 1.1(除 SLK-0 和 SLK-4 的极高值).

泗里口老堡组硅岩样品具有细纹层构造, 隐晶质或微晶质结构, 没有发现交代残余结构和明显的重结晶现象(图 2), 样品中保存了微生物岩的微观沉积结构[30]; 另外, 这些硅岩样品的干酪根 H/C 比值大于 0.2[30], 表明老堡组硅岩中干酪根的成熟度低, 硅岩受到后期热改造作用的影响小. 这些研究结果指示泗里口老堡组硅岩没有遭受强烈的热变质作用, 没有发生明显的交代作用和重结晶, 记录了原始沉积信息. 我们获得的铁组分数据可以代表它们沉积时的初始含量.

3.2 埃迪卡拉纪末期华南盆地深水的古环境

黄铁矿是一种非常普通的自生矿物, 以自形晶

表 1 泗里口剖面硅岩中 Al_2O_3, TFe_2O_3, 总硫, 黄铁矿和部分 Fe 组分的含量(%)及比值 a)

分析编号	厚度/m	Al_2O_3	TFe_2O_3	总硫	黄铁矿	Fe_P	Fe_H	Fe_T	Fe_P/Fe_T	DOP	$(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$	Fe_T/Al
SLK-0	0	0.01	0.49	0.005	n	(<0.01)		0.34		–		65.26
SLK-4	4	0.03	0.48	0.007	n	(<0.01)		0.34		–		23.75
SLK-8*	8	0.17	0.46	0.018	n	(<0.02)		0.32		–		3.60
SLK-12	12	0.15	0.68	0.100	0.054	0.025	0.26	0.47	0.05	0.09	0.61	5.87
SLK-16*	16	0.23	0.63	0.063	0.051	0.024	0.22	0.44	0.05	0.10	0.55	3.56
SLK-20	20	0.24	0.46	0.008	n	(<0.01)		0.32		–		2.53
SLK-24	24	0.77	0.39	0.009	n	(<0.01)		0.27		–		0.66
SLK-27*	27	0.37	0.38	0.003	n	(<0.01)		0.27		–		1.36
SLK-31	31	0.33	0.51	0.015	n	(<0.02)		0.36		–		2.04
SLK-36	36	1.05	0.54	0.004	n	(<0.01)		0.38		–		0.68
SLK-40*	40	0.73	0.62	0.166	0.201	0.094	0.19	0.43	0.22	0.33	0.65	1.13
SLK-43	43	1.04	0.82	0.361	0.242	0.113	0.21	0.58	0.20	0.35	0.56	1.04
SLK-47	47	1.30	0.24	0.021	n	(<0.02)		0.17		–		0.25
SLK-51*	51	1.79	0.58	0.306	0.147	0.069	0.19	0.41	0.17	0.27	0.64	0.43
SLK-53.5	53.5	1.39	0.58	0.044	0.082	(<0.04)		0.41		–		0.55
SLK-57	57	0.92	1.07	0.499	0.222	0.104	0.22	0.75	0.14	0.32	0.43	1.54
SLK-59	59	1.86	0.40	0.042	n	(<0.04)		0.28		–		0.28
SLK-62	62	0.43	0.89	0.024	n	(<0.03)		0.62		–		2.73
SLK-64*	64	2.00	0.62	0.069	n	(<0.06)		0.43		–		0.41
SLK-71	71	2.67	0.51	0.035	n	(<0.03)		0.36		–		0.25
SLK-74	74	1.09	0.46	0.089	0.023	0.011	0.18	0.33	0.03	0.06	0.58	0.57
SLK-78*	78	1.32	1.19	0.364	0.216	0.101	0.21	0.83	0.12	0.32	0.37	1.19
SLK-82	82	0.87	0.84	0.369	0.328	0.153	0.26	0.59	0.26	0.37	0.70	1.28
SLK-83	83	1.61	0.46	0.113	0.002	0.001	0.12	0.32	0.00	0.01	0.38	0.37
SLK-85	85	1.17	0.59	0.043	n	(<0.04)		0.41		–		0.67
SLK-87	87	1.30	0.69	0.051	n	(<0.05)		0.48		–		0.70
SLK-89	89	1.73	0.76	0.019	n	(<0.02)		0.53		–		0.58
SLK-90*	90	1.02	0.69	0.132	0.088	0.041	0.2	0.48	0.09	0.17	0.50	0.89
SLK-94	94	1.97	0.44	0.013	n	(<0.02)		0.31		–		0.29
SLK-99	99	0.95	0.85	0.041	n	(<0.04)		0.59		–		1.18
SLK-103	103	1.79	0.75	0.469	0.502	0.234	0.2	0.52	0.45	0.54	0.83	0.55
SLK-107*	107	1.47	1.13	0.545	0.442	0.206	0.21	0.79	0.26	0.49	0.53	1.02
SLK-111	111	1.85	0.68	0.034	n	(<0.03)		0.48		–		0.48
SLK-117*	117	2.12	1.01	0.049	0.005	0.002	0.19	0.70	0.00	0.01	0.27	0.63
SLK-124	124	14.73	1.22	0.648	0.559	0.261	0.21	0.85	0.31	0.56	0.55	0.11
SLK-126	126	9.70	0.86	0.356	0.474	0.221	0.06	0.60	0.37	0.78	0.47	0.12
SLK-132	132	1.85	0.61	0.006	n	(<0.01)		0.43		–		0.44
SLK-142	142	4.47	2.28	0.004	n	(<0.01)		1.59		–		0.67

a) *表示其 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 数据引自文献[29]; n 表示实验未能提取出黄铁矿的硫, 可能因为黄铁矿含量太低; 括号中数据是由总硫含量估算的 Fe_P 的百分含量上限, 即假定硫全部为黄铁矿硫; DOP=$Fe_P/(Fe_P+Fe_H)$; –表示提不出黄铁矿的硫, 没有数据, 非常低的总硫含量意味着 DOP 值会低于 0.45

和草莓状集合体存在于现代缺氧沉积物和古代沉积岩中. 在氧化水体中沉积的黄铁矿是早期成岩过程的产物, 但是在缺氧和硫化的水体中形成的黄铁矿可以有两种成因: 一是水体中形成的, 二是在沉积物的早期成岩阶段形成的[31~33]. 黄铁矿的发育与否在很大程度上受可供反应的含铁矿物的供给控制[10]. 可供反应的含铁矿物, 一般被称为高活性铁(Fe_{HR}), 包含已生成的黄铁矿的铁(Fe_P)和可能在成岩过程中进一步反应形成黄铁矿的铁, 这包括可以利用醋酸钠提取出的碳酸盐矿物(菱铁矿和铁白云石)中的铁

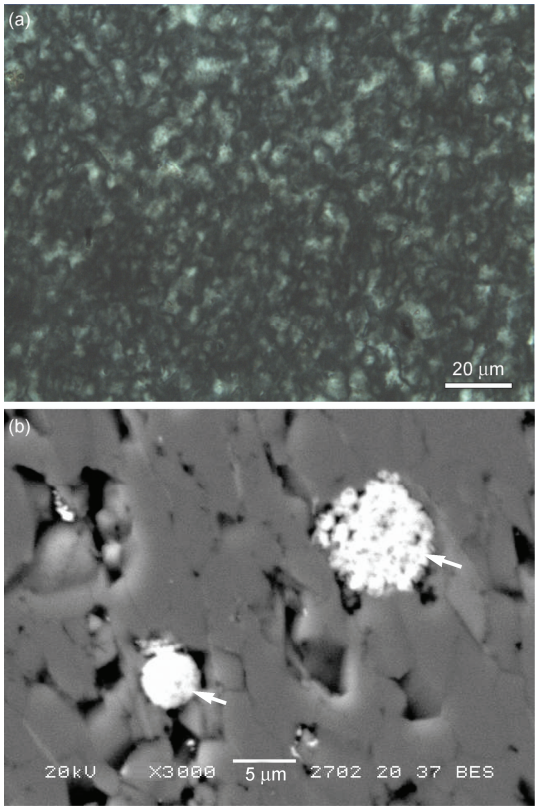

图 2 泗里口剖面老堡组硅岩样品 SLK-51 的正交偏光显微照片(a)和 SLK-117 的扫描电子显微镜背散射照片(b)

(b)中箭头所指为草莓状黄铁矿

(Fe_{carb})、用连二亚硫酸钠方法提取出来的除磁铁矿外的铁的氧化物的铁(Fe_D)以及用草酸铵提取出的磁铁矿的铁(Fe_{mag}), 即 $Fe_{HR}=Fe_P+Fe_{carb}+Fe_D+Fe_{mag}$[13].

海水中铁的来源主要是盆地边缘铁的氧化物被还原, 或者是含有铁的氧化物的微粒落入水体中被还原[34]. 相对缺氧的环境下, 沉积物中的高活性铁所占比例要高一些[4,14,34]. 高的 Fe_{HR}/Fe_T 比值表明水体有多余的溶解铁, 指示了水体缺氧; 而高的 Fe_P/Fe_{HR} 比值指示了硫化的(含 H_2S)水体[4,14]. 研究发现, 在氧化的水体环境(如现代深水)沉积的沉积物的 Fe_{HR}/Fe_T 比值一般小于 0.38, 而缺氧水体中的沉积物 Fe_{HR}/Fe_T 比值普遍大于 0.38[4,14]. 不过, 当沉积岩遭受了热变质作用后, 由于有部分高活性铁转变为非活性的铁, 该氧化还原状态分界值可以低至 0.15[35]. 对 Fe_P/Fe_{HR} 比值, 当水体中存在多余的 H_2S 时, 其值往往大于 0.8[14]. 因此, 沉积岩中的铁组分成为研究古海洋环境的重要手段.

黄铁矿矿化度(DOP)是较早被用来指示水体的氧化还原状态的铁组分指标[11], 表达式为 $Fe_P/(Fe_P+Fe_H)$, 其中 Fe_H 是指用 1 mol/L 的盐酸所提取出的铁所占的重量百分含量. 通常, 沉积物的 Fe_{HR}/Fe_T 比值大于 0.38 就指示水体是缺氧的(含铁或硫化)[4,14], 当 DOP 同时大于 0.45 时指示水体硫化[10,11,14,31,34]. 显然, 如果沉积物的 Fe_{HR}/Fe_T 比值大于 0.38, 但是 DOP 小于 0.45, 这意味着水体是缺氧的, 并且有多余的高活性铁, 即水体中可能有游离的 Fe^{2+}存在, 称为含铁的水体环境. Fe_{HR}/Fe_T 比值小于 0.38 指示水体氧化[4,14], 此时 DOP 也小于 0.45[14]. 鉴于泗里口老堡组硅岩样品中陆源碎屑比例很低[29], 我们可以认为盐酸溶解的铁(Fe_H)和黄铁矿的铁(Fe_P)之和近似等于高活性铁(Fe_{HR}). 盐酸溶解出的铁既有碳酸盐矿物的铁, 也有氧化物(包括磁铁矿)的铁, 可能还包括某些硅酸盐矿物的少量铁. Poulton 和 Canfield[13]认为盐酸溶解的铁存在的问题就在于一部分硅酸盐矿物的铁能够溶出, 而这部分铁在海洋环境中实际是不活动的, 不属于高活性铁. 因此, 他们提出分别提取碳酸盐矿物的铁(Fe_{carb})、除磁铁矿外氧化物的铁(Fe_D)和磁铁矿的铁(Fe_{mag})的新流程. 老堡组硅岩样品的陆源碎屑含量很低, 其硅酸盐矿物(包括黏土矿物)部分的铁相对化学成因的硅岩中的其他形式铁(主要是氧化物)可以忽略不计, 于是 $Fe_H \approx Fe_{carb}+Fe_D+Fe_{mag}$, 因此可以用 Fe_P+Fe_H 的值近似代替 Fe_{HR}, 即 Fe_{HR}/Fe_T 比值可以近似用 $(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值表示.

泗里口剖面老堡组硅岩样品的总硫含量低于 0.65%, 大多低于 0.06%(表 1). 实验能提取出黄铁矿硫的硅岩样品只有 16 件, 其黄铁矿含量在<0.01%~0.56%之间, 黄铁矿铁(Fe_P)在<0.01%~0.26%之间. 在提出了黄铁矿硫的硅岩样品中多数 DOP 值低于 0.45, 仅 SLK-103, SLK-107, SLK-124 和 SLK-126 样品高于 0.45. 这 4 个样品具有明显高于其他样品的总硫含量和高 Fe_P 含量(表 1), 反映了两次短暂的硫化现象, 分别发生在剖面的大约 100~110 和 120~130 m 沉积期间. 如果把那些黄铁矿含量很低且提不出黄铁矿硫的样品考虑在内, 老堡组绝大多数样品的 DOP 值都较低, 低于 0.45, 所以总体来讲盆地的深水可能并不是硫化的. 硅岩样品 $(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值在 0.27~0.84 之间, 除 SLK-78 和 SLK-117 样品小于 0.38 外, 其余样品均高于 0.38, 指示了样品中高活性铁的含量是比较高的, 水体环境是缺氧的. 它们在 DOP 对 $(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值的二元图解中主体落入图 3(a)的 B 区(灰色), 即

DOP 小于 0.45 且 Fe_{HR}/Fe_T 比值大于 0.38 的缺氧的、含铁的区域, 这意味着埃迪卡拉纪末期华南盆地深水以缺氧、含铁为基本特征, 硫化的深水基本结束. 但是, 在剖面上 100~110 m 间沉积的 SLK-103 和 SLK-107 样品, 以及在 120~130 m 沉积的 SLK-124 和 SLK-126 样品具有超过 0.45 的 DOP 值, 落在了图 3(a)的 C 区, 与澳大利亚北部中元古界 Roper Group 盆地相沉积岩样品[15]一样, 反映短暂的硫化水体环境. 其实, 发生在埃迪卡拉纪-寒武纪界线附近短暂的海洋硫化已经有报道[36], 也反映在碳(碳酸盐)和硫(碳酸盐岩中微量硫酸盐)同位素的同时负漂移上[37~39]. 总体而论, 埃迪卡拉纪末期华南盆地深水仍是以缺氧、含铁为主.

Fe_T/Al 比值也是指示古海洋氧化还原状态的有效指标, 即使古代沉积岩经历过高级变质作用, 这一指标依然可以使用[40]. 平均页岩的 Fe_T/Al 比值为 0.5[41]. 氧化-次氧化的陆架环境中, Fe_T/Al 比值一般为 0.5~0.6, 和平均页岩值相似. 缺氧盆地中 Fe_T/Al 比值高于 0.5, 其中硫化环境下 Fe_T/Al 比值可以比氧化海洋环境下的沉积物/岩的比值高 2~3 倍[40]. 泗里口老堡组硅岩中 Fe_T/Al 比值大多在 0.55~5.87(表 1 和图 3(b)), 仅剖面近底部样品的 Fe_T/Al 比值极高. 但是, 这些样品中总硫含量低于 0.10%, 黄铁矿含量很低, 黄铁矿铁(Fe_P)上限含量低于 0.03%, 远低于盐酸溶解铁(Fe_H)的平均值 0.20%. 这表明海洋高活性铁供给有余, 水体中可以出现游离的 Fe^{2+}. 换句话说, H_2S 严重不足, 即使有 H_2S 产生也生成黄铁矿沉淀, 且沉积物中黄铁矿很少.

来自全球的海相沉积岩的铁组分记录显示, 晚新元古代全球海洋已经基本摆脱了硫化的海洋状态, 但是深水缺氧是比较普遍的, 只不过这一时期的水体主要不是硫化的, 而是含铁的(图 4)[4]. 在华南地区贵州龙额剖面陡山沱组沉积岩的铁组分显示缺氧含铁的沉积环境[42], 湖南留茶坡组硅岩的微量元素和黄铁矿含量也都支持硅岩沉积时深水环境主体是缺氧的而非硫化的[7]. 我们的老堡组硅岩铁组分进一步证实老堡组硅岩沉积的盆地深水基本是缺氧含铁的. 因此, 埃迪卡拉纪华南盆地的深水已经转变为缺氧含铁为主, 这为多细胞后生动物的出现和快速演化创造了所必需的条件.

4 结论

桂北泗里口剖面老堡组硅岩在华南盆地具有代表性, 是埃迪卡拉纪末期盆地相沉积的一套富有机质的硅岩, 保持隐晶质或微晶质结构, 没有受到明显的后期变质改造. 老堡组硅岩中黄铁矿含量普遍较低(<0.56%), 不同于一般硫化的水体中形成的黑色岩系. 它们的黄铁矿矿化度(DOP)除埃迪卡拉纪-寒武纪界线附近少数样品外都小于 0.45, 而硫化水体中形成的沉积岩中黄铁矿不仅含量高, 而且 DOP 普遍

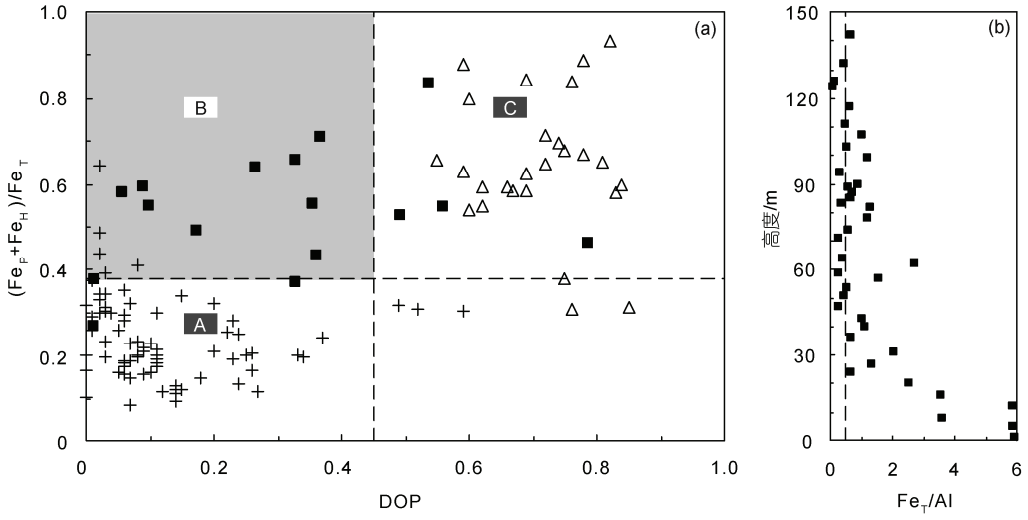

图 3 泗里口剖面老堡组硅岩的 DOP 对$(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值的二元图解(a)和 Fe_T/Al 比值的变化(b)

(a)中横、竖两条虚线分别代表 0.38 的$(Fe_P+Fe_H)/Fe_T$ 比值和 0.45 的 DOP 值; 三角形和十字形分别代表澳大利亚北部中元古界 Roper Group 盆地相和内-外陆架样品, 它们分别沉积于硫化的和氧化的环境[15]; 正方形为本文数据. (b)中虚线代表 Fe_T/Al 比值为 0.5

大于 0.45. 此外, 硅岩中高活性铁比例普遍较高(Fe_{HR}/Fe_T>0.38)且 Fe_T/Al 比值多数大于 0.5. 这些表明埃迪卡拉纪末期华南盆地的深水基本以缺氧含铁为主, 这为多细胞后生动物的出现和演化创造了必备条件.

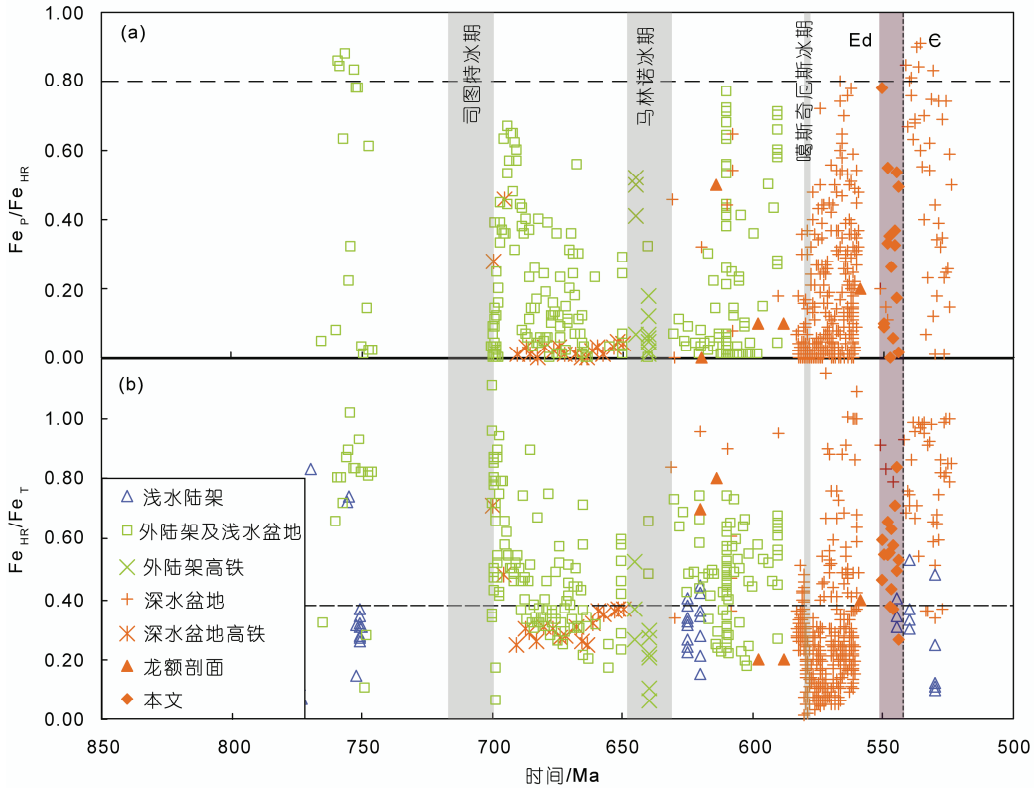

图 4 不同地质历史时期铁组分的分布

据文献[4]修改. (a) 黄铁矿铁与高活性铁的比值(Fe_P/Fe_{HR}), (b) 高活性铁与总铁的比值(Fe_{HR}/Fe_T). (a)和(b)中的横虚线分别代表 0.8 和 0.38 的值. 龙额剖面数据为陡山沱期[42]. 本文泗里口老堡组硅岩的数据分布在紫色阴影区, 指示了缺氧、含铁的深水古环境

致谢 中国科学院地质与地球物理研究所张启锐研究员协助完成了野外采样工作, 岩石圈演化国家重点实验室的张福松和李禾提供了实验支持和帮助, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

1 Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, et al. Oxidation of the Ediacaran ocean. Nature, 2006, 444: 744—747
2 Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. Science, 2007, 315: 92—95
3 Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. Nature, 2008, 452: 456—459
4 Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry. Science, 2008, 321: 949—952
5 Shen Y A, Zhang T G, Hoffman P F. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals. Proc Nat Acad Sci USA, 2008, 105: 7376—7381
6 McFadden K A, Huang J, Chu X L, et al. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105: 3197—3202
7 Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al. Terminal Ediacaran anoxia in deep-ocean: Trace element evidence from cherts in the Liuchapo Formation, South China. Sci China Ser D-Earth Sci, 2009, 52: 807—822

8 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿——埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据. 岩石学报, 2009, 25: 1001—1007
9 Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview. Geol Soc London Spec Publ, 1991, 58: 1—26
10 Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. Am J Sci, 1992, 292: 659—683
11 Raiswell R, Buckley F, Berner R A, et al. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. J Sediment Petrol, 1988, 58: 812—819
12 Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. Chem Geol, 1986, 54: 149—155
13 Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates. Chem Geol, 2005, 214: 209—221
14 Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. Am J Sci, 1998, 298: 219—245
15 Shen Y A, Knoll A H, Walter M R. Evidence for low sulphate and anoxia in a mid-Proterozoic marine basin. Nature, 2003, 423: 632—635
16 Anbar A D, Knoll A H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? Science, 2002, 297: 1137—1142
17 Anbar A D. OCEANS: Elements and evolution. Science, 2008, 322: 1481—1483
18 唐世荣, 王东安, 李任伟. 湘川地区震旦-寒武系硅岩的有机岩石学研究. 沉积学报, 1997, 15: 54—59
19 陈孝红, 汪啸风, 毛晓冬. 湘西地区晚震旦世黑色岩系地层层序、沉积环境与成因. 地球学报, 1999, 20: 87—95
20 汪建国, 陈代钊, 王清晨, 等. 中扬子地区晚震旦世-早寒武世转折期台-盆演化及烃源岩形成机理. 地质学报, 2007, 81: 1102—1109
21 Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, et al. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils—Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2001, 169: 165—191
22 蒲心纯, 张继庆, 罗安屏, 等. 上扬子区震旦世沉积岩沉积相及矿产. 重庆: 重庆出版社, 1987. 1—149
23 Condon D, Zhu M, Bowring S, et al. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo formation, China. Science, 2005, 308: 95—98
24 湖南省地质矿产局. 湖南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1988. 25—40
25 Zhu M Y, Zhang J M, Yang A H. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2007, 254: 7—61
26 Chen D Z, Wang J G, Qing H R, et al. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints. Chem Geol, 2009, 258: 168—181
27 广西壮族自治区地质矿产局. 广西壮族自治区区域地质志. 北京: 地质出版社, 1985. 1—853
28 Leventhal J, Taylor C. Comparison of methods to determine degree of pyritization. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 2621—2625
29 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 桂北泗里口老堡组硅质岩的常量、稀土元素特征及成因指示. 沉积学报, 2010, 28
30 胡杰. 桂东北较深水相前寒武纪之交的硅质微生物岩. 微体古生物学报, 2008, 25: 291—305
31 Berner R A. Sedimentary pyrite formation: An update. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 605—615
32 Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. Geology, 1984, 12: 365—368
33 Raiswell R, Berner R A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am J Sci, 1985, 285: 710—724
34 Canfield D E, Lyons T W, Raiswell R. A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments. Am J Sci, 1996, 296: 818—834
35 Raiswell R, Newton R, Bottrell S H, et al. Turbidite depositional influences on the diagenesis of Beecher's Trilobite Bed and the Hunsruck Slate; sites of soft tissue pyritization. Am J Sci, 2008, 308: 105—129
36 Wille M, Nagler T F, Lehmann B, et al. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary. Nature, 2008, 453: 767—769
37 Chu X L, Zhang Q R, Zhang T G, et al. Sulfur and carbon isotopic variations in Neoproterozoic sedimentary rocks from southern China. Prog Nat Sci, 2003, 13: 875—880
38 张同钢, 储雪蕾, 张启锐, 等. 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, 2004, 20: 717—724
39 Fike D A, Grotzinger J P. A paired sulfate-pyrite δ^{34}S approach to understanding the evolution of the Ediacaran-Cambrian sulfur cycle. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 2636—2648
40 Lyons T W, Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 5698—5722
41 Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985. 1—312
42 Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 2010, 328: 80—83