科学通报 2009 年 第 54 卷 第 22 期: 3498 ~ 3506
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究

黄晶[①②③], 储雪蕾[①②*], 常华进[①②③], 冯连君[①②]

① 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
② 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;
③ 中国科学院研究生院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: xlchu@mail.igcas.ac.cn

2009-02-20 收稿, 2009-03-27 接受
国家自然科学基金(批准号: 40532012, 40873007, 40603021)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX3-SW-141)资助

摘要 三峡地区九龙湾剖面陡山沱组帽碳酸盐岩中氧化还原敏感元素的含量表现出两期明显的富集, 分别出现在帽碳酸盐岩底界以上 0.8 和 3.3 m 附近, 是由于甲烷的渗漏和氧化造成短暂的还原环境. 帽碳酸盐岩中 REE+Y 配分呈现 3 种基本形态, 下部 2.45 m 内显示淡水环境, 与冰期之后的冰融淡水涌入吻合; 帽碳酸盐岩底界之上 2.45 ~ 3.3 m 可能因为深部海水的上涌混合, 表现出与古海水相似的形态; 在 3.3 m 以上受成岩作用的影响, 转变为 HREE 亏损的"帽型"配分形态. 3 个阶段 REE+Y 配分形态的转变展示了冰期后浅海先是以淡水为主导(且因甲烷渗漏氧化出现短暂缺氧), 随着海进和深部海水上涌、淡水融入大洋盆地及后来浅海浮游(微)生物的繁盛, 造成水/沉积物界面附近又缺氧的过程.

关键词
陡山沱组
帽碳酸盐岩
微量元素
稀土元素
甲烷渗漏

在新元古代晚期, 地球上至少出现了 Sturtian 和 Marinoan 两次全球性的冰期事件[1~3]. 每次冰期结束, 通常都有厚度不等的碳酸盐岩地层直接覆盖在冰成杂砾岩之上, 被称之为"帽碳酸盐岩". 特别是, 覆盖在 635 Ma 之前结束的 Marinoan 冰期沉积物之上的"帽碳酸盐岩"在全球最发育, 形态特征最典型, 也最能代表新元古代冰期后的环境[1,3~7]. 这些 Marinoan 冰期之后的帽碳酸盐岩通常由 1~5 m 厚的白云岩或者灰岩组成, 并且通常伴有大约−5‰或更低的 $\delta^{13}C$ 的负漂移[2,6~18]. 同时, 这些帽碳酸盐岩具有一些特殊的沉积结构和构造, 比如韵律层、帐篷构造、管状构造、多丘状构造、重晶石结晶扇等[2,7,10,15,16,19,20].

关于这些帽碳酸盐岩的成因依然有争议[3,5,6,20]. 由于它们直接覆盖在冰期沉积物之上, 最能反映从 Marinoan 冰期到埃迪卡拉纪转变时期的海洋环境变化, 是冰期结束时期的宝贵沉积记录. Font 等人[21]和 Nédélec 等人[22]分别通过对巴西 Mirassol d'Oeste 和加纳 Bwipe 的帽碳酸盐岩的研究指出, 帽碳酸盐岩尤其白云岩形成在水/沉积物界面以下的次氧化-还原的环境中, 伴随着强烈的细菌硫酸盐还原作用(BSR). Hurtgen 等人[23]通过对纳米比亚 Maieberg 组的碳酸盐岩的研究指出 Marinoan 冰期期间海洋是硫化的(sulfidic 或 euxinic), 冰期刚结束海洋是分层的, 上面是温暖、氧化的冰融水, 下面则是寒冷、硫化的原海水; 而到了该碳酸盐岩层沉积后期, 分层的海水开始混合. 不久前, Shen 等人[24]通过对我国新疆 Zhamoketi 组的帽碳酸盐岩的微量硫酸盐和黄铁矿的硫同位素研究也证实冰期结束时的海水是分层的. 另外, 通过对冰期后的帽碳酸盐岩的碳同位素研究发现, 温度的升高可能导致了甲烷渗漏[10,20,25~27].

引用格式: 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 等. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究. 科学通报, 2009, 54: 3498~3506
Huang J, Chu X L, Chang H J, et al. Trace element and rare earth element of cap carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 3295−3302, doi: 10.1007/s11434-009-0305-1

本文拟通过碳酸盐岩中微量元素含量和稀土元素配分的变化，揭示三峡地区陡山沱组底部的“帽碳酸盐岩”形成过程中的沉积(氧化还原)环境变化，及其与“甲烷渗漏”事件、冰融淡水输入的关系.

1 地质背景

新元古代晚期扬子地台周边转变为被动大陆边缘，为南沱冰期之后埃迪卡拉系碳酸盐岩沉积提供了很好的条件[19,28,29]. 埃迪卡拉系在我国又称为震旦系，在三峡地区由陡山沱组和上覆的灯影组构成，以台地相碳酸盐岩沉积为主，夹有黑色页岩或薄层的页岩-碳酸盐岩互层(图 1). 在灯影组的顶部覆盖着下寒武系的含磷质的页岩层. 陡山沱组的底部由 3~5 m 厚的“帽碳酸盐岩”构成，直接覆盖在南沱组冰成杂砾岩之上. 在三峡及周边地区，紧接着南沱杂砾岩的帽碳酸盐岩夹层中发现火山灰，所有的锆石 U-Pb 或 SHRIMP U-Pb 定年都给出(635±10) Ma 以内[30~33]. 因此，目前国内外公认 Marinoan 冰期结束于 635 Ma，这也是陡山沱组帽碳酸盐岩沉积的起始年龄.

九龙湾剖面位于湖北宜昌市郊三斗坪镇附近山顶上的新开公路旁. 剖面自下而上出露有莲沱组的杂色砂岩粉砂岩、南沱组的杂砾岩和陡山沱组的帽碳酸盐岩和薄层炭质页岩-灰岩(白云岩)互层. 陡山沱组帽碳酸盐岩直接覆盖在南沱冰成杂砾岩之上(图 1). 按照 Jiang 等人[10]对帽碳酸盐岩的描述，九龙湾剖面帽碳酸盐岩分为 3 个岩性段，总计厚度大约 6.2 m. 底部约 1 m 为块状的晶洞白云岩(C1)，含水平层状裂隙，局部角砾化，存在着几厘米大小的葡萄状晶洞. 帽碳酸盐岩底界之上，1~4 m 之间为厚层块状的微晶白云岩(C2). 4~ 6.2 m 之间泥质成分增加，岩层明显变薄，为泥质灰岩(C3). 九龙湾剖面露头新鲜，从南沱组到陡山沱组地层连续. 我们自南沱/陡山沱界线开始系统地采样，在 6.2 m 厚的帽碳酸盐岩层序上完成了 21 个样品的微量元素和稀土元素分析.

2 实验方法

选取块状的碳酸盐岩样品，去掉表面的风化物，敲碎并去除次生的和重结晶的碳酸盐脉. 挑选主要显示微晶结构的样品研磨至粉末(<200 目). 精确称取 40 mg 左右的粉末样品置于 Teflon 坩埚中，加入 1 mL 的 3 mol/L 醋酸，反应 12 h. 将反应后的残渣与溶液离心分离，取全部上层清液置于另一个 Teflon 坩埚中，将残渣烘干、称重，并从称样量中扣除. 取出分离出的全部上层清液，干燥，然后加入 0.5 mL 的 0.1 mol/L 硝酸，溶解，再次干燥. 再加入 0.5 mL 的 0.1 mol/L 硝酸，重复一次，以除去残余的醋酸. 最后，定容于 1%的硝酸溶液中，用 In 做内标，利用 Finnigan MAT ELEMENT 型 ICP-MS 进行微量元素和稀土元素分析. 分析误差优于 10%.

P 含量的分析是将碳酸盐样品溶于 6 mol/L HCl，反应 12 h，然后过滤. 取清液稀释后，在 1 台等离子发射光谱仪(ICP-OES)上测定，分析误差优于 10%.

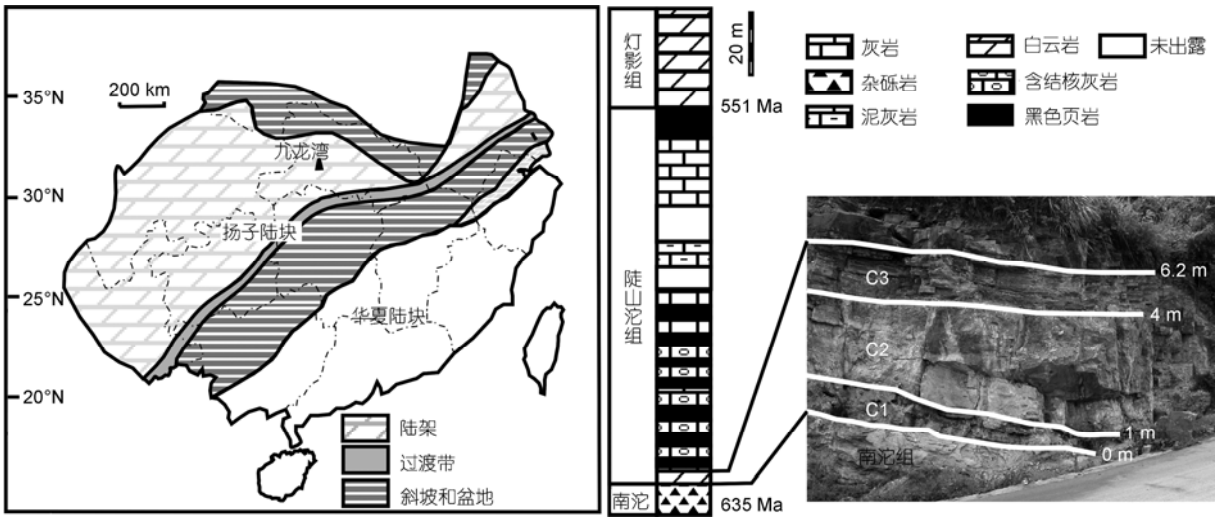


图 1 三峡地区九龙湾剖面地理位置示意图、陡山沱组地层柱及帽碳酸盐岩段照片

3 分析结果

微量元素和稀土元素分析结果列在表 1 和 2 中, 其中 $Ce/Ce^{*}=3Ce_N/(2La_N+Nd_N)$; $Eu/Eu^{*}= Eu_N/ (Sm_N\times Gd_N)^{0.5}$; $La/La^{*}=La_N/(3Pr_N-2Nd_N)$, 下标 N 指后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)标准化后的值[34].

V, U, Co, Ni, Zn, Cd 和 Cr 等氧化还原敏感元素的含量沿层序发生了明显的变化, 表现两期富集(图 2). 第一期在帽碳酸盐岩底界之上 0.8 m 附近, 从界线开始到 0.8 m 除 U 以外这些氧化还原敏感元素的含量都有明显的升高, 之后到 1.1 m 又回落到较低值. 另一期富集发生在 3.3 m 附近, 从 2.45 m 开始它们的含量(包括 U)总体上是升高, 在 3.3 m 附近达到峰值, 然后降低, 其间有小的起伏. 与两期富集形成鲜明对照的是两段平稳时期, 大约 1.1~2.5 和 4.0~6.2 m, 这些元素的含量没有太大变化, 都保持相对的低值(图 2).

一些不相容和高场强元素, 如 Ti, Zr, Sc 和 Th 的含量也列在表 1 中. 在剖面上, Ti 和 Zr 的含量变化与上述的氧化还原敏感元素相似, 两期峰值分别在 0.8 和 3.3 m 处(图 3). Sc 和 Th 的含量变化与 Ti, Zr, 氧化还原敏感元素都不同. Sc 含量的峰值出现在 2.45 m 附近. Th 的含量从 3.3 m 开始一直持续增加, 到 4.8 m 附近达到最高, 然后下降(图 3).

P 的含量在 2.45 m 以下都比较低, 小于 350 ppm(1 ppm=1μg/g). 从 2.45~3.3 m, P 的含量明显增加, 普遍高于 1000 ppm, 最大达到 7560 ppm. 然后, P 的含量下降, 到 4.0 m 降到大约 500 ppm(图 2). 4 m 以上样品的 P 含量未测.

九龙湾剖面帽碳酸盐岩的 REE+Y 配分模式可分为 3 种基本形态(表 2, 图 4). 2.45 m 以下的 REE 总量大都在 20 ppm 以下(ΣREE=(13.1±5.1) ppm), 没有明显的 La 的正异常(La/La^{*}=0.93±0.16), 呈略微的 LREE 亏损(Pr_N/Sm_N =0.82±0.01, Pr_N/Yb_N =1.14±0.54)和轻微的 Ce 负异常(Ce/Ce^{*}=0.89±0.05), Y/Ho= 34.8±11.5. 实际上, 1 m 以下晶洞白云岩段的 REE+Y 配分形态还是有变化的, 出现轻微的 La 正异常, Y/Ho 比值相对较高(Y/Ho>40), 有的 HREE 富集, 有的则亏损(图 4(a)). 2.45~3.3 m 段的 REE+Y 特征基本相同, REE 总量明显高(ΣREE=(72.6±38.7) ppm), 出现 La 的正异常(La/La^{*}=1.05±0.21), 显示出较强的 HREE 富集(Sm_N/Yb_N =0.67±0.19, Pr_N/Yb_N =0.49±0.17), 较强的

表 1 帽碳酸盐岩中微量元素含量(单位: ppm)

样品	厚度/m	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Zn	Ba	Sr	Y	Zr	Cd	Pb	Th	U	P
JLW0.00	0.00	0.54	0.61	0.64		0.63		10.52	184	187.1	2.99	0.54	0.63	1.13	0.07	0.32	125
JLW0.30	0.30	0.67	0.50	0.38		0.55			147	268.9	2.52	0.25	0.23	0.53	0.23	0.25	90
JLW0.50	0.50	1.00	5.53	2.63	502.7	6.57	334.9	785.3	159	121.2	4.45	2.57	1.77	3.13	0.16	0.35	90
JLW0.85	0.85	0.62	4.42	4.87	1195	14.90	796.8	3735	74	72.5	0.72	0.83	1.48	4.79	0.01	0.34	78
JLW1.10	1.10	1.03	3.70	0.93	2.0	1.18	12.7	46.21	7	99.1	2.97	0.24	0.77	1.35	0.28	0.39	125
JLW1.70	1.70	1.62	3.21	1.19	29.4	1.37	31.4	102.9	8	104.7	4.89	0.25	0.27	0.79	0.29	0.42	221
JLW2.00	2.00	1.32	4.03	1.57	36.4	1.64	29.3	114.8	3	76.8	3.12	0.25	0.26	1.44	0.27	0.39	214
JLW2.45	2.45	13.61	5.33	0.81		1.25	11.3	17.35	6	72.3	11.19	0.31	0.75	2.74	0.27	0.71	346
JLW2.75	2.75	5.38	2.16	1.39		2.35	2.3	49.87	76	177.1	27.60	0.20	1.14	9.39	0.21	0.13	1130
JLW2.95	2.95	3.36	0.97	17.01	39.3	4.49	29.5	112.2	92	179.2	54.30	0.25	0.61	16.03	0.03	1.24	7560
JLW3.10	3.10	1.99	2.86	5.37	775.0	12.99	581.4	1472	37	118.0	12.43	1.01	1.43	5.98	0.05	0.45	1669
JLW3.30	3.30	1.86	11.46	113.6	805.4	13.09	595.3	1461	142	171.9	43.48	5.59	0.62	20.43	0.05	99.20	7115
JLW3.70	3.70	1.12	0.82	6.61	24.0	2.23	23.3	72.03	195	112.0	8.34	0.22	0.05	2.99	0.24	0.14	255
JLW3.90	3.90	2.51	0.93	8.21	175.3	3.70	131.4	495.2	115	178.0	6.21	0.42	0.09	2.96	0.55	0.08	596
JLW4.17	4.17	4.16	1.87	2.20	34.9	3.75	33.5	112.7	9	89.5	6.95	0.07	0.09	6.21	1.05	0.08	
JLW4.30	4.30	3.09	1.46	2.06	78.0	2.39	63.6	209.3	7	86.2	5.04	0.06	0.06	3.30	0.53	0.07	
JLW4.77	4.77	7.72	2.48	3.93	37.0	10.49	33.3	139.5	15	69.6	10.02	0.11	0.09	5.00	2.19	0.10	
JLW5.15	5.15	6.83	1.69	4.03	36.7	10.03	41.4	133.2	13	74.7	7.05	0.08	0.13	7.36	1.46	0.10	
JLW5.57	5.57	4.21	1.90	2.58	28.2	2.86	25.6	112.7	31	72.9	5.91	0.05	0.11	2.84	0.89	0.15	
JLW5.80	5.80	3.84	2.30	2.84	51.8	4.83	39.18	167.7	17	116.3	8.89	0.07	0.15	4.41	0.99	0.11	
JLW6.14	6.14	6.08	2.41	3.68	51.7	5.22	51.1	154.0	17	117.3	9.29	0.07	0.15	5.39	1.26	0.10	

表 2　帽碳酸盐岩中稀土元素含量(单位: ppm)

样品	厚度/m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	La/La*	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Y/Ho	Sm_N/Yb_N	Pr_N/Yb_N	Pr_N/Sm_N
JLW0.00	0.00	2.28	3.73	0.47	1.78	0.36	0.13	0.36	0.05	0.30	0.06	0.18	0.03	0.18	0.03	9.94	1.07	0.82	1.77	49.55	1.00	0.84	0.84
JLW0.30	0.30	3.97	6.85	0.82	3.05	0.63	0.24	0.66	0.08	0.38	0.07	0.16	0.02	0.11	0.02	17.06	1.05	0.87	1.77	37.05	2.90	2.37	0.82
JLW0.50	0.50	2.97	4.96	0.62	2.26	0.48	0.16	0.50	0.07	0.46	0.11	0.30	0.05	0.30	0.05	13.30	1.01	0.84	1.53	42.25	0.81	0.65	0.81
JLW0.85	0.85	0.95	1.93	0.29	1.02	0.23	0.10	0.23	0.06	0.18	0.06	0.11	0.01	0.08	0.03	5.28	0.63	0.91	2.03	12.46	1.40	1.14	0.82
JLW1.10	1.10	2.80	5.46	0.69	2.52	0.52	0.14	0.52	0.08	0.41	0.08	0.20	0.03	0.17	0.03	13.64	0.86	0.93	1.25	36.34	1.52	1.26	0.83
JLW1.70	1.70	4.29	8.49	1.07	4.05	0.81	0.19	0.85	0.13	0.75	0.15	0.41	0.06	0.33	0.04	21.62	0.89	0.93	1.07	32.75	1.24	1.03	0.83
JLW2.00	2.00	2.30	4.55	0.57	2.19	0.45	0.10	0.48	0.07	0.47	0.10	0.27	0.04	0.23	0.03	11.85	0.91	0.93	1.01	32.49	0.98	0.80	0.81
JLW2.45	2.45	4.50	7.71	1.27	5.17	1.24	0.28	1.42	0.23	1.59	0.35	1.00	0.15	0.96	0.14	26.01	0.94	0.75	0.99	31.86	0.65	0.42	0.64
JLW2.75	2.75	20.54	28.33	5.52	20.96	4.44	0.89	4.20	0.66	4.16	0.90	2.49	0.38	2.31	0.32	96.11	0.84	0.63	0.97	30.56	0.98	0.76	0.78
JLW2.95	2.95	26.20	35.52	4.58	17.87	3.85	0.96	4.52	0.79	5.56	1.38	4.17	0.64	3.91	0.62	110.6	1.37	0.71	1.09	39.25	0.50	0.37	0.75
JLW3.10	3.10	7.10	10.57	1.84	7.35	1.60	0.32	1.75	0.30	1.97	0.43	1.23	0.19	1.15	0.17	35.98	0.96	0.68	0.91	28.70	0.70	0.51	0.73
JLW3.30	3.30	17.99	33.04	3.81	14.94	3.43	0.87	4.14	0.78	5.67	1.36	3.98	0.59	3.39	0.46	94.45	1.14	0.90	1.08	31.90	0.52	0.36	0.70
JLW3.70	3.70	6.99	14.95	1.54	6.05	1.17	0.34	1.31	0.20	1.14	0.23	0.60	0.08	0.39	0.05	35.04	1.11	1.03	1.31	36.21	1.53	1.26	0.83
JLW3.90	3.90	10.24	22.85	2.57	8.95	1.74	0.36	1.54	0.19	1.00	0.19	0.48	0.06	0.33	0.04	50.54	0.78	1.08	1.05	32.85	2.70	2.50	0.93
JLW4.17	4.17	11.67	18.51	3.11	12.11	2.41	0.46	2.06	0.27	1.34	0.25	0.59	0.08	0.44	0.06	53.36	0.89	0.72	0.96	28.23	2.78	2.25	0.81
JLW4.30	4.30	13.56	24.54	3.32	12.11	2.09	0.46	1.70	0.21	0.99	0.17	0.41	0.06	0.32	0.04	60.00	0.86	0.87	1.14	30.22	3.28	3.27	1.00
JLW4.77	4.77	14.66	22.93	4.07	15.95	3.28	0.70	2.82	0.41	2.02	0.37	0.93	0.13	0.73	0.10	69.11	0.87	0.70	1.09	27.21	2.27	1.77	0.78
JLW5.15	5.15	11.20	17.72	2.95	11.69	2.25	0.53	1.85	0.26	1.43	0.26	0.68	0.09	0.52	0.08	51.51	0.94	0.72	1.21	27.07	2.18	1.80	0.82
JLW5.57	5.57	8.40	12.54	2.18	8.65	1.86	0.37	1.43	0.23	1.14	0.22	0.59	0.08	0.48	0.07	38.25	0.95	0.68	1.07	27.10	1.95	1.44	0.74
JLW5.80	5.80	12.68	22.84	3.18	12.23	2.23	0.57	1.96	0.26	1.44	0.30	0.75	0.11	0.67	0.10	59.30	0.93	0.84	1.29	29.99	1.68	1.51	0.90
JLW6.14	6.14	19.71	35.71	4.96	18.87	3.78	0.88	2.90	0.38	1.84	0.33	0.82	0.11	0.63	0.08	91.01	0.90	0.85	1.26	28.08	3.05	2.52	0.82

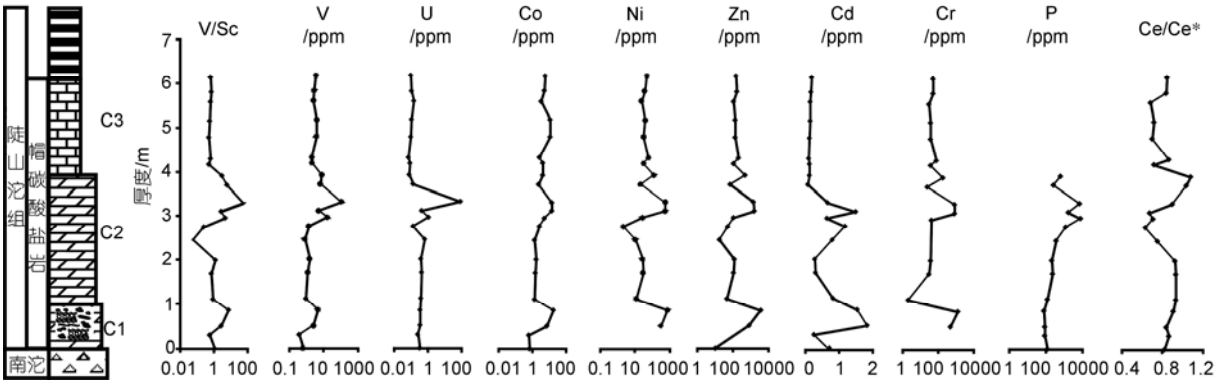


图 2　九龙湾剖面帽碳酸盐岩段氧化还原敏感元素、P 的含量与 Ce 异常的变化

C1, 晶洞白云岩, 含有水平层状裂隙、角砾化、葡萄状晶洞等构造; C2, 层块白云岩; C3, 薄层泥质灰岩

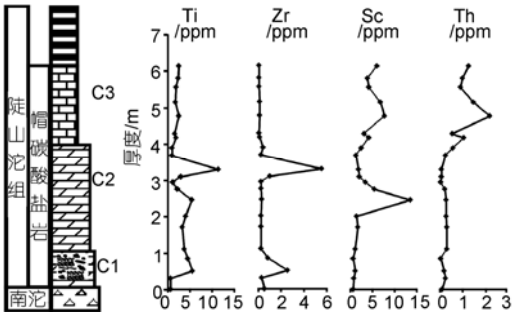


图 3　九龙湾剖面帽碳酸盐岩段 Ti, Zr, Sc 和 Th 等元素含量的变化

Ce 的负异常(Ce/Ce^*=0.73±0.10), Y/Ho= 32.5±4.0(图 4(b)). 3.3 m 以上 REE 总量大多高于 50 ppm (ΣREE=(56.5±16.7) ppm), 没有 La 的正异常(La/La^*=0.91±0.09), 显示出较强的 MREE 富集(Sm_N/Yb_N =2.38±0.60, Pr_N/Sm_N =0.85±0.08)和 HREE 亏损(Sm_N/Yb_N =2.38±0.60, Pr_N/Yb_N =2.04±0.65), Ce 出现负异常(Ce/Ce^*= 0.83±0.15), Y/Ho=29.7±3.1(图 4(c)).

在我们的分析结果中, 一些样品(主要分布在 JLW0.00~JLW0.85, JLW2.75~JLW3.90 两段)同时具有较高的 Ba 含量和 Eu 的“正异常”. 这些样品的 Ba/Sm

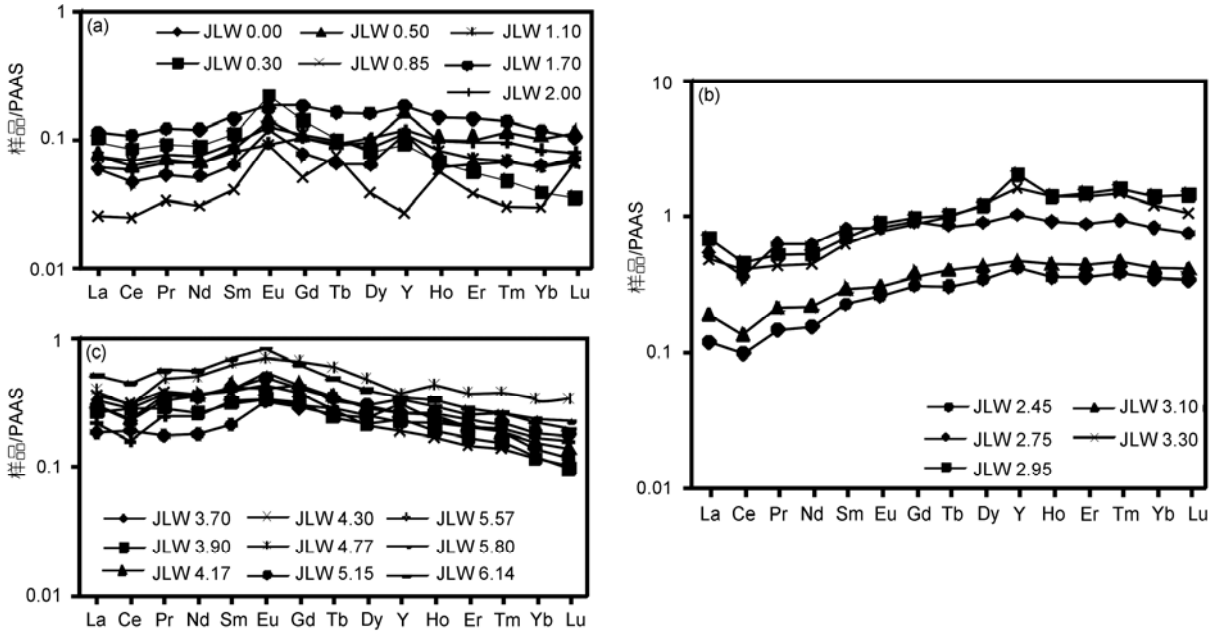


图 4 帽碳酸盐岩 3 种不同形态的 REE+Y 配分

(a) 下部样品(JLW0.00~JLW2.00); (b) 中部样品(JLW2.45~JLW3.30); (c) 上部样品(JLW3.70~JLW6.14)

与 Eu/Eu*之间具有较好的线性关系(图 5), 说明 ICP-MS 分析时由于 Ba 含量高对 Eu 分析结果有影响[35], 造成了 Eu 的测定值偏高. 因此, 这些样品的 Eu"正异常"可能是分析造成的.

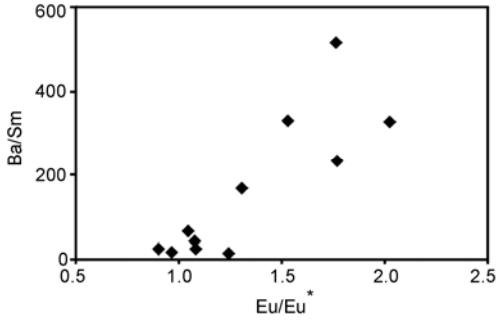


图 5 帽碳酸盐岩(JLW0.00~JLW0.85 和 JLW2.75~JLW3.90)中 Eu 异常和 Ba/Sm 之间的线性关系

4 讨论

前人的研究表明, 碳酸盐岩中的微量元素[36~38]及 REE[39,40]分布特征能够代表沉积时水体的微量元素及 REE 分布特征, 因此可以用它们示踪帽碳酸盐岩形成的环境[21,22]. 碳酸盐岩中微量元素含量相对较低, 容易受到碎屑物质的干扰, 因此在我们的研究中采用弱酸性的醋酸溶解样品, 分析结果基本体现自生碳酸盐矿物中的微量元素含量, 能够表现它们形成时水体的微量元素特征.

Ti, Zr, Sc 和 Th 等元素通常被用来作为陆源碎屑物质的指示[41~44]. 由于采用醋酸溶样, 这些元素含量的测定值都是很低的(表 1). 图 3 显示 Sc, Th 与 Ti, Zr 的含量在剖面上变化并不一致, 所以很难说样品中 Ti, Zr, Sc 和 Th 含量的变化是受碎屑物质的影响. Ti 和 Zr 与氧化还原敏感元素一样出现两期富集, 如果它们的富集与碎屑有关, 那么用 $X_{碎屑}=X_{PAAS}\times(Ti_{样品}/Ti_{PAAS})$ 或者 $X_{碎屑}=X_{PAAS}\times(Zr_{样品}/Zr_{PAAS})$就可以简单估计增加的碎屑(按平均页岩)带来的氧化还原敏感元素的增量[45]. 进而, 我们可以用 $X_{碎屑}/X_{样品}=(Ti_{样品}/Ti_{PAAS})/(X_{样品}/X_{PAAS})$或者 $X_{碎屑}/X_{样品}=(Zr_{样品}/Zr_{PAAS})/(X_{样品}/X_{PAAS})$来估计这部分所占的比例. 不论是用 Ti 还是用 Zr 来做碎屑指示, 我们计算的结果表明对 V, U, Co, Ni, Zn, Cd 或 Cr 来讲, 其比例在 10^{-1}~10^{-5} 之间, 显然大大低于样品实际的富集. 因此我们认为 V, U, Co, Ni, Zn, Cd, Cr 等元素的含量在剖面上的变化能够指示水体的化学环境变化, 陆源碎屑的影响是次要的. 此外, 样品的 REE+Y 配分形态的变化(图 4)与 Ti, Zr, Sc 和 Th 含量的变化(图 3)不一致, 所以 REE+Y 配分形态的变化不是碎屑造成的.

氧化还原敏感元素 V, U, Co, Ni, Zn, Cd 和 Cr 的变化(图 2)可以指示水体的氧化还原环境变化[45,46], 因此这些元素表明九龙湾的帽碳酸盐岩形成期间可能经历了两次插入事件, 造成了短暂的缺氧, 导致这些元素相对富集. 有趣的是 Wang 等人[27]也在这个剖面帽碳酸盐岩段发现了两次大的 $\delta^{13}C$ 负漂移, 一次在帽碳酸盐岩底界之上 0.8 m 附近低到–44‰, 另一次在底界之上 3~4 m 处降到−17‰. 他们认为两次那么低的碳同位素负漂移可能与“甲烷渗漏”事件有关, 特别是–44‰的负漂移只能解释为甲烷渗漏. 在三峡地区的另一剖面, Jiang 等人[10]报导过 $\delta^{13}C$ 低于–41‰的负漂移, 出现在 C2 段(即厚层块状微晶白云岩段), 相当于九龙湾剖面最低值为–17‰的第二次碳同位素负漂移. 这两次发生在三峡地区的“甲烷渗漏”事件与我们发现的 V, U, Co, Ni, Zn, Cd 和 Cr 的两期富集在层序位置上吻合. 在两次“甲烷渗漏”事件中, 释放的甲烷在水柱或者水/沉积物界面以下通过细菌氧化, 消耗大量的氧气和 SO_4^{2-}等氧化剂, 使周围的水体变得还原[47,48], 导致氧化还原敏感元素发生富集. 当甲烷渗漏事件结束, 氧化还原敏感元素又恢复到原来的较低浓度.

此外, 在这个剖面 2.45~3.3 m 段 P 的含量急剧升高, 从大约 200 ppm 升高到 1000 ppm 以上, 最高超过 7000 ppm(图 2), 说明这一阶段可能有上升洋流. 而 McFadden 等人[49]通过九龙湾陡山沱组的有机碳和碳酸盐的碳同位素研究指出埃迪卡拉系早期深海存在着一个大的溶解的有机碳(DOC)库, 这意味着深海是缺氧的. 在海进阶段, 上升洋流导致深部海水上涌与含氧的浅海海水混合. 由于深部海水缺氧, 携带了较高浓度的 P 及某些氧化还原敏感元素进入浅海, 这可能是 3.3 m 附近氧化还原敏感元素富集的另一个原因.

从帽碳酸盐岩的 REE+Y 配分模式(图 4(a))看, 剖面 2.45 m 以下, 基本没有明显 La 的正异常, 平缓或者微弱的 LREE 亏损, 以及较低的 Y/Ho 比值, 这些特征更接近河流/河口相的 REE 特征[50,51]. 这反映了冰期结束最初沉积的帽碳酸盐岩可能是在淡水为主的水体中沉积的. “雪球地球”事件之后大量冰融的淡水输入到海洋, 覆盖在上部, 短时期内形成了淡水为主的浅海环境. 淡水特征的 REE+Y 配分形态正好反映了最早沉积的帽碳酸盐岩是在大量冰融水涌入的环境下沉积的. 底部 1 m 的“晶洞白云岩”的某些样品还出现轻微的 La 正异常, Y/Ho 比值相对较高, HREE 的富集和亏损程度不同等, 表现了“甲烷渗漏”事件对水体环境的扰动. 前人的研究显示现代的冷泉碳酸盐岩也具有多变的 REE 配分模式[37,52~56]. 在淡水主导的沉积环境中通常不发生明显 Ce 的分异, 而淡水中 La 的正异常变化会使 Ce 显示出轻微的负异常[50](图 2).

剖面 2.45 ~3.3 m 段, La 的正异常、较强的 HREE 富集(图 4(b))及同古海水相似的 REE+Y 配分形态[57,58], 表明冰融淡水已经被海水所取代, 这与 P 含量急剧增高所指示的深部海水上涌是一致的. 深水上涌使上覆的冰融水(淡水)融入海水, 显示出古海水的 REE+Y 配分. 此外, 缺氧的深海水上涌带来了大量的 P, 会造成白云岩强烈的 Ce 亏损(图 2), 前人已经证实 Ce 亏损与高的 P 含量有很好的相关关系[59].

在 3.3 m 以上, 无论是白云岩还是薄层灰岩都没有 La 的正异常, 但显示较强的 MREE 富集和 HREE 亏损的“帽型”配分形态(图 4(c)). 这种形态通常被解释成在水/沉积物界面下缺氧的环境中, 受铁锰氧化物改造的海水稀土配分记录[60,61]. 深海海水上涌过后浅海恢复到以前的氧化状态, 上涌带来大量的营养元素, 磷、铁等, 使浅海中浮游(微)生物繁盛. 生物繁盛会导致有机质埋藏量的增加, 在水/沉积物界面附近形成一个缺氧的环境. 碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 也从 –5‰ ~ –3‰升高+3‰ ~ +5‰[27], 这支持了有机碳埋藏量增加的推测[62]. 加上大陆输入的铁锰氧化物的共同作用, 很容易产生 HREE 亏损的“帽型”REE 配分[59~61]. Nédélec 等人[22]研究加纳的 Bwipe 帽白云岩的下部白云岩段也显示出典型海水的 REE 配分形态, 而上部灰岩段出现了 HREE 亏损的“帽型”配分形态, 与我们结果相同. 他们也认为上部灰岩段呈现的 HREE 的亏损是受到了成岩作用的改造, 这也造成了 Ce 的亏损.

5 结论

在三峡地区陡山沱组帽碳酸盐岩的下部(厚度 0.8 m 附近)和中部(厚度 3.3 m 附近), V, U, Co, Ni, Zn, Cd, Cr 等氧化还原敏感的微量元素表现出两期明显富集, 是两次插入事件的结果, 造成了沉积环境变得还原. 这两次事件与前人报道的两次极负的 $\delta^{13}C$ 负漂移吻合, 表明甲烷的渗漏和氧化是造成沉积环境

转变为短期还原的原因. 此外, 磷含量在 2.45~3.3 m 处剧烈增加, 指示该阶段可能存在缺氧的深海水上涌, 这可能是 3.3 m 附近氧化还原敏感元素富集的又一个原因.

仅几米厚的帽碳酸盐岩段出现了 3 种截然不同的 REE+Y 配分形态. 下部 2.45 m 内显示相对平缓的、淡水特征的 REE+Y 配分形态, 支持冰期后由于大量冰融水涌入造成浅海淡水支配的特征. 此外, 底部 1 m 的一些样品也显示受甲烷渗漏的影响, 造成 REE+Y 配分的变化. 在 2.45~3.3 m 段, 与古海水相似的 REE+Y 配分形态, 支持了深部海水的上涌与浅部海水混合, 消除了融冰水的痕迹. 在 3.3 m 以上段, 受成岩作用的影响帽碳酸盐岩的 REE 显示 HREE 亏损的"帽型"配分形态. 这与上升洋流带来丰富的磷等营养元素有关, 造成浅海浮游(微)生物的繁盛, 有机质埋藏量增加, 水/沉积物界面附近已经形成缺氧的环境.

致谢 美国内华达大学拉斯维加斯分校蒋干清教授在野外进行指导并帮助获取连续样品, 实验数据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获得, 实验过程中得到了靳新娣与李禾高级工程师的指导帮助, 审稿人对本文提出了建设性的修改意见, 在此一并表示感谢.

参考文献

1 Knoll A H. Learning to tell Neoproterozoic time. Precambrian Res, 2000, 100: 3—20[doi]
2 Kennedy M J, Runnegar B, Prave A R, et al. Two or four Neoproterozoic glaciations? Geology, 1998, 26: 1059—1063
3 Shields G A. Neoproterozoic cap carbonates: A critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. Terra Nova, 2005, 17: 299—310[doi]
4 Hoffmann K H, Condon D J, Bowring S A, et al. U-Pb zircon date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan glaciation. Geology, 2004, 32: 817—820[doi]
5 Grotzinger J P, Knoll A H. Anomalous carbonate precipitates: Is the Precambrian the key to the Permian? Palaios, 1995, 10: 578—596[doi]
6 Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al. A Neoproterozoic snowball Earth. Science, 1998, 281: 1342—1346[doi]
7 Hoffman P F, Schrag D P. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. Terra Nova, 2002, 14: 129—155[doi]
8 Leather J, Allen P A, Brasier M D, et al. Neoproterozoic snowball Earth under scrutiny: Evidence from the Fiq glaciation of Oman. Geology, 2002, 30: 891—894[doi]
9 Corsetti F A, Kaufman A J. Stratigraphic investigations of carbon isotope anomalies and Neoproterozoic ice ages in Death Valley, California. GSA Bull, 2003, 115: 916—932[doi]
10 Jiang G Q, Kennedy M J, Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. Nature, 2003, 426: 822—826[doi]
11 Nogueira A C R, Riccomini C, Sial A N, et al. Soft-sediment deformation at the base of the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon craton, Brazil): Confirmation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. Geology, 2003, 31: 613—616[doi]
12 de Alvarenga C J S, Santos R V, Dantas E L. C-O-Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. Precambrian Res, 2004, 131: 1—21[doi]
13 Halverson G P, Maloof A C, Hoffman P F. The Marinoan glaciation (Neoproterozoic) in northeast Svalbard. Basin Res, 2004, 16: 297—324[doi]
14 Kennedy M J. Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: Deglaciation, $\delta^{13}C$ excursions, and carbonate precipitation. J Sediment Res, 1996, 66: 1050—1064
15 Xiao S H, Bao H M, Wang H F, et al. The Neoproterozoic Quruqtagh Group in eastern Chinese Tianshan: Evidence for a post-Marinoan glaciation. Precambrian Res, 2004, 130: 1—26[doi]
16 James N P, Narbonne G M, Kyser T K. Late Neoproterozoic cap carbonates: Mackenzie Mountains, northwestern Canada: Precipitation and global glacial meltdown. Can J Earth Sci, 2001, 38: 1229—1262[doi]
17 Kaufman A J, Knoll A H, Narbonne G M. Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic earth history. Proc Natl Acad Sci USA, 1997, 94: 6600—6605[doi]
18 Kennedy M J, Christie-Blick N, Prave A R. Carbon isotopic composition of Neoproterozoic glacial carbonates as a test of paleoceanographic models for snowball Earth phenomena. Geology, 2001, 29: 1135—1138[doi]

19 Jiang G Q, Kennedy M J, Christie-Blick N, et al. Stratigraphy, sedimentary structures, and textures of the late Neoproterozoic Doushantuo cap carbonate in south China. J Sediment Res, 2006, 76: 978—995[doi]
20 Kennedy M J, Christie-Blick N, Sohl L E. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals? Geology, 2001, 29: 443—446[doi]
21 Font E, Nédélec A, Trindade R I F, et al. Chemostratigraphy of the Neoproterozoic Mirassol d'Oeste cap dolostones (Mato Grosso, Brazil): An alternative model for Marinoan cap dolostone formation. Earth Planet Sci Lett, 2006, 250: 89—103[doi]
22 Nédélec A, Affaton P, France-Lanord C, et al. Sedimentology and chemostratigraphy of the Bwipe Neoproterozoic cap dolostones (Ghana, Volta Basin): A record of microbial activity in a peritidal environment. Comptes rendus Geosci, 2007, 339: 223—239[doi]
23 Hurtgen M T, Halverson G P, Arthur M A, et al. Sulfur cycling in the aftermath of a 635-Ma snowball glaciation: Evidence for a syn-glacial sulfidic deep ocean. Earth Planet Sci Lett, 2006, 245: 551—570[doi]
24 Shen B, Xiao S H, Kaufman A J, et al. Stratification and mixing of a post-glacial Neoproterozoic ocean: Evidence from carbon and sulfur isotopes in a cap dolostone from northwest China. Earth Planet Sci Lett, 2008, 265: 209—228[doi]
25 Kennedy M, Mrofka D, von der Borch C. Snowball Earth termination by destabilization of equatorial permafrost methane clathrate. Nature, 2008, 453: 642—645[doi]
26 蒋干清, 史晓颖, 张世红. 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, 2006, 51: 1121—1138
27 Wang J S, Jiang G Q, Xiao S H, et al. Carbon isotope evidence for widespread methane seeps in the ca. 635 Ma Doushantuo cap carbonate in south China. Geology, 2008, 36: 347—350[doi]
28 Wang J, Li Z X. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up. Precambrian Res, 2003, 122: 141—158[doi]
29 Zhou C M, Xiao S H. Ediacaran $\delta^{13}C$ chemostratigraphy of South China. Chem Geol, 2007, 237: 89—108[doi]
30 储雪蕾, Wolfgang Todt, 张启锐, 等. 南华-震旦系界线的锆石 U-Pb 年龄. 科学通报, 2005, 50: 600—602
31 Condon D, Zhu M Y, Bowring S, et al. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 2005, 308: 95—98[doi]
32 Yin C Y, Tang F, Liu Y Q, et al. 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, 2005, 28: 48—49
33 Zhang S H, Jiang G Q, Zhang J M, et al. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on late Neoproterozoic glaciations. Geology, 2005, 33: 473—476[doi]
34 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A, eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Rev Min Geochem, 1989, 21: 169—200
35 Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. Chem Geol, 2007, 244: 584—604[doi]
36 Sarkar A, Sarangi S, Ebihara A, et al. Carbonate geochemistry across the Eocene/Oligocene boundary of Kutch, western India: Implications to oceanic O_2-poor condition and foraminiferal extinction. Chem Geol, 2003, 201: 281—293[doi]
37 Feng D, Chen D, Roberts H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico. Mar Pet Geol, 2009, 26: 1190—1198
38 Schröder S, Grotzinger J P. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: The record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman. J Geol Soc Lond, 2007, 164: 175—187[doi]
39 Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 263—283
40 Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 1557—1565[doi]
41 Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. Mar Geol, 1993, 113: 76—88
42 Tribovillard N P, Desprairies A, Lallierverges E, et al. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (Uk)-productivity versus anoxia. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 1994, 108: 165—181[doi]
43 Böning P, Brumsack H J, Böttcher M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 4429—4451[doi]
44 Hild E, Brumsack H J. Major and minor element geochemistry of lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hohenegglesen KB 40). Cretaceous Res, 1998, 19: 615—633[doi]
45 Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem Geol, 2006, 232: 12—32[doi]
46 Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 1735—1750[doi]

47 Aloisi G, Wallmann K, Bouloubassi I, et al. Carbon cycling at cold seeps: Biogeochemical processes and benthic CH_4 fluxes. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: A10—A10
48 Aloisi G, Wallmann K, Haese R R, et al. Chemical, biological and hydrological controls on the ^{14}C content of cold seep carbonate crusts: numerical modeling and implications for convection at cold seeps. Chem Geol, 2004, 213: 359—383[doi]
49 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[doi]
50 Lawrence M G, Kamber B S. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. Mar Chem, 2006, 100: 147—161[doi]
51 Bolhar R, Van Kranendonk M J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. Precambrian Res, 2007, 155: 229—250[doi]
52 冯东, 陈多福. 黑海西北部冷泉碳酸盐岩的沉积岩石学特征及氧化还原条件的稀土元素地球化学示踪. 现代地质, 2008, 3: 390—396
53 陈多福, 黄永样, 冯东, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24: 185—189
54 冯东, 陈多福, 漆亮. 墨西哥湾 Alaminos Canyon 冷泉碳酸盐岩地质地球化学. 科学通报, 2008, 53: 966—974
55 Watanabe Y, Nakai S, Hiruta A, et al. U-Th dating of carbonate nodules from methane seeps off Joetsu, Eastern Margin of Japan Sea. Earth Planet Sci Lett, 2008, 272: 89—96[doi]
56 Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the northeastern South China Sea. Mar Pet Geol, 2005, 22: 613—621[doi]
57 Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in seawater. Nature, 1982, 296: 214—219[doi]
58 Nozaki Y, Alibo D S. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. Earth Planet Sci Lett, 2003, 205: 155—172[doi]
59 Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. Chem Geol, 2005, 221: 260—278[doi]
60 Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 1265—1279[doi]
61 Haley B A, Klinkhammer G P, Mix A C. Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. Earth Planet Sci Lett, 2005, 239: 79—97[doi]
62 Hayes J M, Strauss H, Kaufman A J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. Chem Geol, 1999, 161: 103—125[doi]