中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 7 期: 963 ~ 981
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

陕南镇巴地区灯影组白云岩的碳、硫同位素和微量元素指示: 埃迪卡拉纪末期浅海的氧化还原环境

陈雅丽[①②], 储雪蕾[①③*], 张兴亮[③], 翟明国[①③]

① 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, 北京 100029;
② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;
③ 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069
* 联系人, E-mail: xlchu@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2014-09-19; 接受日期: 2014-12-17; 网络版发表日期: 2015-06-16
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2011CB808805)、西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项经费和国家自然科学基金项目(批准号: 41172029)资助

摘要 系统地报道了陕南镇巴县两河口剖面灯影组海相碳酸盐岩中的碳、硫同位素和微量元素(包括 REE)的变化, 着重探讨灯影晚期(碑湾段)白云岩沉积时期的扬子地台北缘古海洋的氧化还原环境变化. 在两河口剖面的碑湾段, 中部约 50 m 厚的白云岩中ΣREE 含量较低、无明显 MREE 富集、Ce/Ce*接近 1 且氧化还原敏感元素和 P 明显富集; 而其下部约 30 m 厚和上部约 10 m 厚的白云岩地层则表现出明显不同的特征: ΣREE 含量较高、MREE 相对富集、Ce/Ce*为 0.6 左右的低值, 且氧化还原敏感元素没有明显的富集. 本研究表明, 扬子北缘的浅海在灯影时期可能曾氧化; 灯影晚期大致经历了从比较氧化到还原, 再重新氧化的过程. 发生在碑湾段中期的还原事件可能与深部缺氧的水体上涌有关. 上涌的还原水体一方面带来了大量的营养元素, 促进了初级生产力和有机碳的埋藏, 造成碳酸盐岩高达 3.6‰的δ^{13}C 值; 另一方面, 使浅海返回还原状态, 有机质供给的增加使细菌硫酸盐还原作用增强, 海水中的硫酸盐不断被消耗, 造成海水的δ^{34}S 值高达大约 50‰. 但随着上升流的消失, 扬子地台北缘浅海又恢复到了弱氧化或氧化状态.

关键词
扬子地台
陕南
埃迪卡拉系
微量元素
碳同位素
硫同位素

新元古代晚期, 特别是埃迪卡拉纪(635~541 Ma)早期动物的辐射很可能与地球上大气、海洋中的O_2含量升高有关(Nursall, 1959; Berkner 和 Marshall, 1965; Cloud, 1968; Knoll, 2003). 中国扬子地区埃迪卡拉系(国内称震旦系)的海相碳酸盐岩地层广泛发育, 它包括陡山沱组(635~551 Ma)和灯影组(551~

中文引用格式: 陈雅丽, 储雪蕾, 张兴亮, 翟明国. 2015. 陕南镇巴地区灯影组白云岩的碳、硫同位素和微量元素指示: 埃迪卡拉纪末期浅海的氧化还原环境. 中国科学: 地球科学, 45: 963–981
英文引用格式: Chen Y L, Chu X L, Zhang X L, Zhai M G. 2015. Carbon isotopes, sulfur isotopes, and trace elements of the dolomites from the Dengying Formation in Zhenba area, Southern Shaanxi: Implications for shallow water redox conditions during the terminal Ediacaran. Science China: Earth Sciences, 58: 1107–1122, doi: 10.1007/s11430-015-5071-0

541 Ma)两个地层单元. 一系列可能与最早动物有关的化石记录的发现, 如最早的动物胚胎和休眠卵(Xiao等, 1998; Yin等, 2007)、宏体的复杂多细胞生物——蓝田生物群(Yuan等, 2011)、保存在碳酸盐岩中的埃迪卡拉生物群(Chen等, 2014)、最早碳酸盐骨骼化的高家山生物群(Hua等, 2005)等, 使中国的扬子地区成为全球埃迪卡拉纪研究的热点之一.

早在1987年, Lambert等就对湖北宜昌的三峡地区开展了埃迪卡拉系海相碳酸盐岩的碳、氧同位素研究, 发现几次明显的碳同位素漂移. 20多年来, 围绕三峡以及扬子地台周边不同沉积相的碳酸盐岩地层开展了大量的碳(碳酸盐和有机碳)和硫(微量硫酸盐和黄铁矿)的同位素研究, 为埃迪卡拉系地层划分与对比, 为探讨"雪球地球"事件、大气和海洋的氧化与后生动物的协同演化奠定了坚实的基础(Shen等, 1998; Shen和Schidlowski, 2000; Shen, 2002; Chu等, 2003; Zhang等, 2003; Zhu等, 2007; Zhou和Xiao, 2007; McFadden等, 2008; Huang等, 2013; Li等, 2013). 已取得的成果表明埃迪卡拉纪的海洋是氧化还原分层的, 即表层海水可能氧化, 深海主要还是缺氧和铁化的(含有游离的Fe^{2+}离子), 而在近岸的缺氧水体之中还存在发育程度不同的、向外海延伸的动态硫化楔(Li等, 2010). 因此, 在三峡地区以及整个扬子地台从内陆架到外陆架、斜坡和盆地相沉积地层的对比研究中发现, 同为埃迪卡拉系陡山沱组, 其碳酸盐岩的碳同位素组成与变化存在大的差异, 仅凭碳同位素进行地区或全球的埃迪卡拉系地层划分和对比存在较大的困难和不确定性(Shen等, 2005; Jiang等, 2007; Zhu等, 2013).

目前, 前人对埃迪卡拉纪的研究主要集中在陡山沱组, 对灯影组的研究较少; 而且研究主要集中在三峡或扬子地台的东南缘, 对扬子地台西北缘的研究相对较少. 在陕南, 埃迪卡拉系地层垂向变化迅速、区域分异明显且各地发育程度不同(陕西省地质矿产局, 1998). 近年来, 由于高家山生物群化石的重要性, 一些学者开始对陕南高家山生物群的发现地, 如宁强县的胡家坝剖面(也称高家山剖面)和李家沟剖面, 开展了高家山段及相关单元地层(大体相当于三峡地区的灯影组)的碳同位素(Zhu等, 2007; Zhang等, 2014)及微量元素(Zhang等, 2014)研究, 试图与三峡地区进行地层对比, 揭示高家山生物群的古生态环境.

本文选择位于镇巴县城东南约25 km的两河口剖面(图1中A点), 因为埃迪卡拉纪时期那里可能海水更浅, 有利于我们捕捉浅海海水的氧化还原变化. 围绕那里灯影组碳酸盐岩地层层序, 我们开展了碳、硫同位素和微量元素(含稀土元素, REE)的研究, 并与陕南宁强及扬子地区的灯影组进行碳同位素地层对比, 揭示埃迪卡拉纪晚期海洋的氧化还原环境及变化.

1 地质背景

与扬子地台其他地区相同, 陕西南部地区埃迪卡拉系是"雪球地球"结束, 也即南沱冰期之后多次大规模海侵和海退产生的海相沉积地层. 在强烈而广泛的海侵及海退过程中, 由于海水的搅动和地形的差异, 使同时期沉积物在不同地区表现程度不同, 岩性也发生了变化, 地处扬子地台西北缘的陕西南部各地情况则更为复杂(陕西省地质矿产局, 1998). 从20世纪50年代起, 陕南基本延用宜昌三峡地区的埃迪卡拉系(也即震旦系)划分与命名, 即把埃迪卡拉系两分: 下部的陡山沱组和上部的灯影组, 岩性上也基本可以与三峡地区对比. 目前, 国际上主张的前寒武纪-寒武纪的界限年龄为541 Ma(Bowring等, 2007), Condon等(2005)在三峡地区测定陡山沱组底部和顶部附近凝灰岩中的锆石U-Pb年龄分别为(635.2±0.6) Ma和(551.1±0.7) Ma, 所以扬子地台周边陡山沱组和灯影组的沉积年代分别被限定在635~551和551~541 Ma.

陕西南部地区灯影组次层型剖面为宁强县胡家坝乡附近的胡家坝剖面(图1中B点), 主要由厚层白云岩和所夹的薄层碎屑岩和灰岩构成, 与下伏陡山沱组顶部的碳质页岩为整合接触, 与上覆的含小壳化石的宽川铺组粉砂岩为整合或平行不整合接触(陕西省地质矿产局, 1998). 张录易(1986)将灯影组分为3段, 自下而上为: 藻白云岩段、高家山段(粉砂岩和灰岩段)和碑湾段(厚层晶洞白云岩段), 他曾最早在胡家坝剖面的高家山段地层中发现高家山生物群. 根据岩性和古生物化石(如*Shaanxilithes ningqiangensis*, *Sinotubulites*和*Cloudina*等), 胡家坝剖面与宜昌三峡地区灯影组下部蛤蟆井段(潮上和潮坪白云岩)、中部石板滩段(潮下沥青质灰岩)和上部白马沱段(潮坪晶

洞白云岩)是可对比的(Zhang等, 2014), 与贵州中部、云南东部、四川北部, 以及华南其他地区的同时期地层也能够进行对比(罗惠麟等, 1984; Zhu等, 2001, 2003, 2007; Zhu和Zhang, 2005; Cai等, 2010). 陕南高家山段以保存丰富的磷酸盐化的*Cloudina*和*Sinotubulites*, 管状或瓶状的动物骨骼化石而闻名于世(Hua等, 2005; Zhang等, 2014).

本文样品采自镇巴县的两河口剖面, 灯影组厚度大约120 m. 在宁强-镇巴一带灯影组岩相特征无明显变化, 均为碳酸盐台地沉积的白云岩地层, 而镇巴以西一般夹有多层碎屑岩, 越往西越多, 地层也越厚, 镇巴以东岩石较纯、单一, 厚度也薄(陕西省地质矿产局, 1998). 两河口剖面属于镇巴东侧, 自下而上出露为: 底部约5 m厚的浅灰黑色-灰黑色的白云岩, 即藻白云岩段, 近底部出现厚度不大的含磷层位, 与下伏的陡山沱组之间存在明显的剥蚀面, 为平行不整合接触; 之上为约2.5 m的夹有白云岩的薄层粉砂岩, 相当于高家山段; 再上是约110 m的厚层灰白色-浅灰色-灰黑色白云岩的碑湾段, 接近顶部叠层石发育, 与上覆的寒武系为平行不整合接触. 根据古生物化石(三叶虫及其颊刺和颈刺)的研究, 两河口剖面的寒武系地层属于筇竹寺阶, 缺失梅树村阶和筇竹寺阶底部的地层(李国祥, 2004).

总体来讲, 陕南宁强-镇巴一带的埃迪卡拉纪时期属于一个相对稳定的浅海相碳酸盐台地, 位于内陆架浅水区域(Zhang等, 2014). 但两河口剖面仅碑湾段发育, 其灯影组下部的藻白云岩段、高家山段都不发育, 显然不同于宁强的胡家坝剖面. 本文将主要讨论两河口地区灯影晚期碑湾段白云岩沉积时期浅海的氧化还原环境与变化. 样品采集地点见图1.

2　分析方法

海相碳酸盐岩中的微量元素(Sarkar等, 2003;

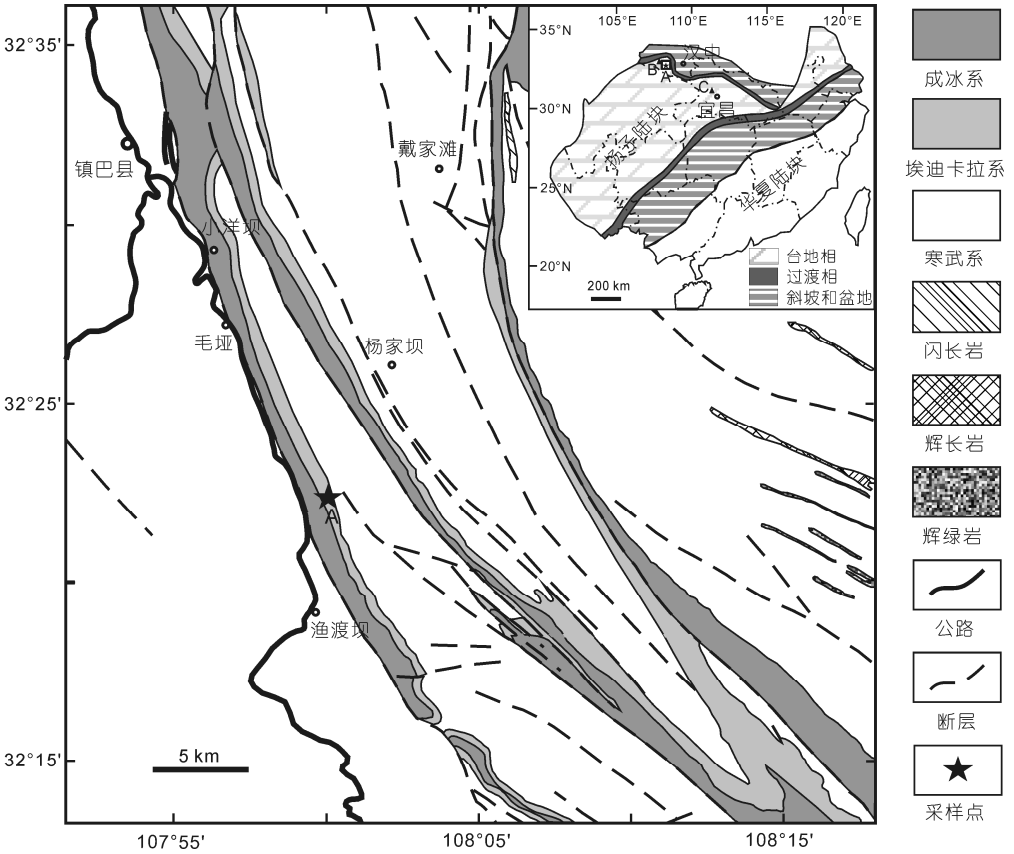

图 1　陕南镇巴县两河口地区地质略图和剖面位置

A, 镇巴县两河口剖面; B, 宁强县胡家坝剖面; C, 宜昌三峡剖面

Schröder和Grotzinger, 2007)和REE(Webb和Kamber, 2000; Nothdurft等, 2004)能够反映沉积时的古海水化学特征, 也同样可以被用来研究碳酸盐岩形成时的海水环境, 如水体的氧化还原性质(Huang等, 2011; Zhou等, 2012; Ling等, 2013). 除了能够与Ca和Mg形成类质同像取代的元素之外, 纯碳酸盐岩中的微量元素(包括REE)含量一般都是比较低的; 相比之下, 碳酸盐岩中的碎屑物质可能带入可观的微量元素和REE成分. 前人针对碳酸盐岩曾尝试采用一定浓度的硝酸(Webb和Kamber, 2000)、盐酸(Banner等, 1988)、醋酸-醋酸钠(Tessier等, 1979)和醋酸(Nothdurft等, 2004)来溶样, 前两种适合纯碳酸盐岩. 为尽可能避免碎屑成分对碳酸盐岩分析结果的影响, 我们采用较低浓度的醋酸(0.5 mol/L HAc)溶样和ICP-MS分析.

选新鲜的岩石样品, 破碎后经手工挑选放入玛瑙研钵中, 研磨至200目以下, 供各项分析使用. 碳酸盐岩全岩中Al, Fe, P和Mn的含量采用四硼酸锂熔样、制玻璃片和XRF法测定. 所有主、微量元素含量由核工业北京地质研究院分析测试研究中心分析, 分析误差都优于5%(1σ).

碳酸盐岩的碳、氧同位素分析采用常规的离线法. 反应管中加入无水正磷酸, 25℃下恒温48 h, 采用Finnigan MAT 252气体离子源质谱仪分析CO_2气体的C和O同位素组成, 分析精度均优于0.1‰(1σ). 碳酸盐的C和O同位素数据是相对国际标准V-PDB.

本文采用Wotte等(2012)所述流程提取碳酸盐岩样品的CAS硫. 称取约100 g的粉末碳酸盐岩样品, 浸泡在10%的NaCl溶液中; 室温下浸泡24 h, 并不时搅拌. 静置后倒掉NaCl清液, 并反复用去离子水清洗碳酸盐岩样品, 直至在清洗后的溶液中滴入8.5%的$BaCl_2$溶液不再出现沉淀为止. 然后, 向处理后的样品中加入25%的HCl, 不断搅拌, 并快速过滤去除不溶于盐酸的残渣(尽量减少因样品与HCl长时间反应致使黄铁矿被氧化而影响最终CAS的可能性), 并多次清洗沉淀物. 在滤液中加入适量的12% $BaCl_2$溶液, 加热至约80℃下反应3 h, 缓慢冷却, 放置过夜. 用微孔滤膜过滤沉淀物, 并反复清洗烧杯与滤纸上的沉淀物, 将沉淀转移到上, 然后风干, 即获得$BaSO_4$.

称取35 mg的$BaSO_4$与5 g的分析纯的偏磷酸钠试剂混合均匀, 装入石英管中, 然后混合0.5 g的分析纯铜丝, 抽至真空后密封. 将密封的石英管放入马弗炉中, 于740℃反应15 min, 然后冷却至室温. 之后, 将各石英管连接到制样的玻璃真空系统, 达到真空度后打碎石英管封口, 转移并纯化气体, 最后把SO_2气体收集于样品管中. 质谱分析是在Finnigan Delta S气体同位素质谱仪上完成, 硫同位素分析精度优于0.3‰(1σ). 微量硫酸盐的S同位素数据是相对国际标准V-CDT. 所有碳酸盐岩样品的C, O和微量硫酸盐S的同位素分析均是在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室完成.

3 碳、硫同位素变化与地层对比

3.1 成岩、蚀变作用的影响

在利用海相地层的碳酸盐岩同位素记录进行地层对比或讨论其他问题时, 首先要解决这些记录是否能够代表原海水. 沉积的碳酸盐岩可能遭受一系列地质作用而改变其原始同位素组成, 如成岩作用和成岩后的蚀变作用(包括与成岩流体或热液流体之间的交换、重结晶作用以及变质作用等). 受成岩期和/或成岩期后流体(尤其是大气降水)的影响, 受流体交代的碳酸盐岩往往有更多的Mn加入和Sr丢失, 所以可以用碳酸盐岩的Mn/Sr比值来判断原岩的蚀变程度, Mn/Sr<10的碳酸盐岩基本能够反映沉积时原始的碳同位素信息(Kaufman和Knoll, 1995). 碳酸盐岩的氧同位素组成也被用来判别原岩的蚀变程度, 一般认为$\delta^{18}O>-5‰$的碳酸盐岩没有蚀变; 在−10‰和−5‰之间的可能已蚀变, 但其程度不足以改变原岩碳同位素组成和含量, 仍可以使用; 但是$\delta^{18}O<-10‰$的蚀变强烈, 则不能使用(Derry等, 1994; Kaufman和Knoll, 1995). 此外, 人们还常利用碳酸盐岩$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$之间的相关性来检验是否蚀变, 如果不具相关性则基本不受蚀变作用的影响(Kaufman和Knoll, 1995). 两河口剖面灯影组碳酸盐的C, O和微量硫酸盐的S同位素组成见表1, 全岩的Al, Fe, P, Mn和碳酸盐的微量元素(含REE)含量分析结果如表2所示. 可以看到两河口剖面大部分样品的Mn/Sr比值都小于10, 仅LHK-41~LHK-47这几个连续样品的Mn/Sr比值大于10, 可能受到了成岩作用的影响(图2(a)). 为排除成岩作用的干扰, 剔除了LHK-41~LHK-47, 剩余样品的$\delta^{13}C$与$\delta^{18}O$基本不相关(图2(b)), 可以认为它们保存了原始海水的碳同位素记录.

表 1　两河口剖面灯影组碳酸盐岩的碳、氧同位素和微量硫酸盐的硫同位素分析结果 a)

样品	厚度(m)	$\delta^{13}C_{carb}$(‰)	$\delta^{18}O_{carb}$(‰)	$\delta^{34}S_{CAS}$(‰)	样品	厚度(m)	$\delta^{13}C_{carb}$(‰)	$\delta^{18}O_{carb}$(‰)	$\delta^{34}S_{CAS}$(‰)
LHK-6	0.1	4.5	−5.6	n.a.	LHK-29	63.7	1.0	−4.9	n.a.
LHK-8	3.3	4.2	−5.3	37.6	LHK-30	68.7	1.3	−4.5	n.a.
LHK-9	3.8	2.0	−5.4	33.1	LHK-31	71.7	1.0	−5.8	n.a.
LHK-11	4.8	2.7	−3.9	35.9	LHK-32	86.7	0.8	−5.2	n.a.
LHK-13	5.5	2.9	−4.0	37.8	LHK-33	89.7	1.1	−2.6	36.4
LHK-14	5.7	0.6	−9.1	n.a.	LHK-34	97.7	0.7	−3.6	n.a.
LHK-16	7.7	1.1	−5.3	n.a.	LHK-35	98.2	0.8	−3.7	n.a.
LHK-17	8.7	0.8	−9.3	n.a.	LHK-36	100.7	0.9	−4.0	n.a.
LHK-18	10.7	1.1	−3.7	n.a.	LHK-37	101.7	0.5	−3.5	23.8
LHK-19	11.7	0.5	−5.7	n.a.	LHK-38	105.7	−0.5	−3.9	n.a.
LHK-20	16.7	1.9	−2.1	40.8	LHK-39	108.7	−0.1	−5.7	n.a.
LHK-21	22.2	2..0	−1.0	38.2	LHK-40	110.7	0.3	−4.1	n.a.
LHK-22	24.2	2.1	−1.7	n.a.	LHK-41	113.7	0.4	−6.3	n.a.
LHK-23	28.2	2.7	−1.8	41.5	LHK-42	116.2	0.3	−6.4	n.a.
LHK-24	33.7	2.8	−0.1	n.a.	LHK-43	116.9	−0.5	−6.6	n.a.
LHK-25	36.2	3.6	−0.2	n.a.	LHK-44	117.2	−0.3	−6.7	n.a.
LHK-26	40.2	3.6	0.0	n.a.	LHK-45	117.6	−0.7	−6.2	n.a.
LHK-27	57.2	2.0	−4.1	48.4	LHK-47	118.1	−0.2	−6.8	n.a.
LHK-28	59.7	2.7	−1.6	50.1					

a) n.a.表示未分析的样品

次生大气硫酸盐(SAS)对地表露头样品的污染会使所分析的CAS硫同位素组成不能反映原海水的值, 这会造成所测值比原海水值明显偏低(Peng等, 2014). 首先, 我们的样品并不是采自干旱或大气污染严重地区; 其次, 所测的$\delta^{34}S_{CAS}$明显高于同时代数据(张同钢等, 2004), 显然我们的数据受SAS污染的影响是可以不考虑的. 此外, 成岩期后的蚀变作用对CAS硫同位素影响也是可以忽略不计(Gill等, 2008), 我们的微量硫酸盐的S同位素数据(表1)是可信的.

3.2　两河口剖面的碳、硫同位素变化

两河口剖面灯影组碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值在−0.7‰和4.5‰之间变化, 而且绝大多数都大于0‰, 包括藻白云岩段、高家山段和多数碑湾段的样品(图3). 这涵盖了两河口剖面约110 m厚的灯影组, 仅顶部10 m有部分碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值略低于0‰, 且主要是那些Mn/Sr>10的可能强烈蚀变的样品. 灯影组剖面自下而上看, 藻白云岩段的$\delta^{13}C$值基本是呈下降趋势, 从4.5‰降到2‰~3‰; 高家山段为较低值, 在0.6‰~1.1‰, 仅底部为2.9‰; 碑湾段则经历了持续的先升后降过程, 最高值达到3.6‰, 而在顶部附近降到0以下, 然后似乎又经历一个小幅的升降过程(图3).

海相碳酸盐岩中的微量硫酸盐, 即CAS的$\delta^{34}S$值被认为指示同时代海水的硫同位素组成(Burdett等, 1989; Hurtgen等, 2002; Kah等, 2004; Kampschulte和Strauss, 2004; Newton等, 2004; Gellatly和Lyons, 2005; Fike等, 2006; McFadden等, 2008). 两河口剖面灯影组CAS的$\delta^{34}S$值变化能够大体反映这一地区海水硫酸盐的硫同位素变化. 藻白云岩段和高家山段的$\delta^{34}S_{CAS}$值变化不大, 它们在33‰~38‰; 上面的碑湾段的$\delta^{34}S_{CAS}$大体经历了一个先升后降的过程, 从40‰升高至50‰, 然后逐步降低至24‰(图3). 尽管可以利用的数据有限, 但$\delta^{34}S_{CAS}$的这种变化趋势还是明显的.

3.3　碳同位素地层与对比

前寒武纪由于缺乏古生物化石和适合的定年矿物, 用碳同位素对大致同一时代的海相碳酸盐岩地

表 2　陕南两河口剖面灯影组碳酸盐岩的主量元素、微量元素和 REE 的含量

样品	厚度(m)	Al#	Fe#	P#	Mn#	Sr	Sc	Th	Ba	V	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	U
LHK-6	0.1	0.8	1.2	0.02	0.05	146.0	2.9	0.7	90.1	11.1	2.0	5.1	3.4	11.5	0.2	0.4
LHK-7	2.1	2.8	0.9	10.0	0.006	443.0	4.0	4.2	548.0	45.2	4.1	12.1	13.7	7.0	0.7	13.2
LHK-9	3.8	1.2	2.0	0.03	0.09	115.0	2.5	0.7	63.3	26.0	2.7	3.7	1.8	9.2	0.2	0.7
LHK-11	4.8	0.7	1.6	0.03	0.06	103.0	4.2	0.5	58.8	15.8	1.8	1.5	0.7	33.9	0.1	0.5
LHK-13	5.5	0.05	0.5	0.008	0.03	50.3	0.6	0.02	6.3	2.1	0.7	0.4	0.4	5.3	0.07	0.2
LHK-16	7.7	1.0	0.5	0.02	0.03	68.0	4.7	0.9	76.9	25.3	2.1	2.1	3.5	5.8	0.2	0.6
LHK-17	8.7	0.09	0.08	0.003	0.006	15.6	0.0	0.03	15.3	1.4	0.2	0.5	0.7	2.7	0.1	0.5
LHK-20	16.7	0.2	0.1	0.05	0.08	98.1	1.4	0.2	25.6	4.4	1.1	1.1	1.0	2.1	0.07	0.5
LHK-21	22.2	0.4	0.2	0.12	0.06	66.9	1.8	0.4	23.8	6.2	1.4	1.1	1.4	2.1	0.10	1.0
LHK-23	28.2	0.1	0.08	0.05	0.05	57.8	1.3	0.1	6.8	2.0	1.1	0.6	0.5	1.1	0.04	0.7
LHK-24	33.7	0.2	0.07	0.02	0.03	38.7	1.0	0.08	5.0	1.2	1.1	0.9	0.7	1.5	0.02	0.4
LHK-26	40.2	0.2	0.04	0.02	0.009	57.3	0.6	0.01	3.5	0.4	1.0	0.2	0.5	0.6	0.03	0.8
LHK-27	57.2	0.005	0.06	0.01	0.03	50.6	1.0	0.02	3.4	2.2	1.2	0.3	0.2	2.1	0.06	0.5
LHK-29	63.7	0.02	0.07	0.02	0.03	62.5	0.4	0.01	5.8	2.3	1.6	0.4	0.3	0.6	0.10	0.6
LHK-30	68.7	0.006	0.04	0.006	0.01	45.3	0.3	0.01	5.2	1.5	1.2	0.4	0.4	0.6	0.08	0.6
LHK-31	71.7	0.01	0.03	0.007	0.02	54.5	0.5	0.02	9.5	1.9	1.2	0.2	0.3	0.5	0.03	0.6
LHK-32	86.7	0.02	0.04	0.007	0.02	51.5	0.2	0.02	43.6	1.6	1.4	0.5	0.4	1.8	0.03	0.2
LHK-33	89.7	b.d.l.	0.03	0.006	0.01	73.5	0.4	0.02	1843.0	1.2	1.5	0.4	0.3	1.9	0.01	0.6
LHK-34	97.7	0.008	0.03	0.005	0.02	40.3	0.4	0.02	9.5	2.6	1.2	0.5	0.3	3.6	0.02	0.7
LHK-37	101.7	0.02	0.05	0.003	0.02	38.2	0.5	0.01	5.9	3.2	1.0	0.5	0.4	2.8	0.03	1.2
LHK-40	110.7	0.02	0.03	0.01	0.02	50.4	0.3	0.03	10.5	1.0	1.0	0.8	0.2	11.1	0.02	0.4
LHK-41	113.7	0.1	0.2	0.02	0.06	35.9	0.7	0.2	21.8	9.5	1.2	1.1	1.8	61.4	0.10	0.9
LHK-42	116.2	0.3	0.3	0.03	0.07	30.6	0.7	0.5	28.2	8.2	1.1	1.4	1.8	52.2	0.08	1.4
LHK-43	116.9	0.04	0.4	0.01	0.15	17.0	0.4	0.03	6.8	2.1	1.1	0.9	1.9	14.3	0.06	0.3

续表 2 (1)

LHK-44	117.2	0.4	0.3	0.04	0.07	21.4	1.2	0.4	33.1	5.2	1.1	1.9	3.1	51.1	0.09	0.5
LHK-45	117.6	0.08	0.4	0.01	0.13	23.9	0.3	0.05	17.8	2.2	1.2	1.1	0.9	19.1	0.06	0.4
LHK-46	117.8	0.05	0.5	0.01	0.19	26.2	0.7	0.08	59.2	1.6	1.1	0.5	0.4	3.3	0.07	0.4
LHK-47	118.1	0.1	0.5	0.02	0.18	36.0	0.4	0.2	69.4	6.5	1.1	0.9	1.5	35.4	0.1	0.4
样品	厚度(m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LHK-6	0.1	2.5	4.3	0.5	2.1	0.4	0.1	0.4	0.08	0.4	2.7	0.09	0.3	0.05	0.3	0.05
LHK-7	2.1	49.0	106.0	13.6	57.0	10.4	3.2	10.6	2.1	10.7	76.8	2.1	5.6	0.8	4.5	0.6
LHK-9	3.8	3.9	8.4	1.0	4.1	0.8	0.3	0.8	0.2	1.0	5.3	0.2	0.6	0.1	0.6	0.10
LHK-11	4.8	3.6	7.3	0.9	3.5	0.6	0.2	0.6	0.1	0.6	4.0	0.1	0.4	0.06	0.3	0.05
LHK-13	5.5	0.4	0.6	0.08	0.3	0.1	0.02	0.1	0.01	0.06	0.4	0.01	0.03	0.005	0.03	0.005
LHK-16	7.7	4.6	8.7	1.1	4.4	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	4.6	0.2	0.5	0.07	0.5	0.07
LHK-17	8.7	0.2	0.3	0.04	0.1	0.03	0.01	0.02	0.004	0.02	0.1	0.004	0.01	0.002	0.009	b.d.l.
LHK-20	16.7	1.9	3.1	0.4	1.5	0.3	0.08	0.3	0.05	0.3	1.7	0.05	0.2	0.03	0.2	0.02
LHK-21	22.2	2.5	3.4	0.6	2.6	0.5	0.1	0.4	0.09	0.5	3.4	0.10	0.3	0.04	0.2	0.04
LHK-23	28.2	1.1	1.3	0.2	1.1	0.2	0.05	0.2	0.04	0.2	1.5	0.04	0.1	0.02	0.1	0.02
LHK-24	33.7	0.4	0.7	0.1	0.6	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	1.1	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01
LHK-26	40.2	0.1	0.2	0.03	0.1	0.03	0.01	0.03	0.007	0.04	0.4	0.009	0.03	0.004	0.03	0.004
LHK-27	57.2	0.3	0.5	0.06	0.2	0.03	0.008	0.04	0.007	0.03	0.2	0.007	0.02	0.003	0.02	0.003
LHK-29	63.7	0.2	0.3	0.04	0.2	0.03	0.006	0.03	0.006	0.03	0.3	0.007	0.02	0.003	0.02	0.003
LHK-30	68.7	0.07	0.1	0.02	0.07	0.01	0.004	0.01	0.002	0.01	0.09	0.002	0.007	b.d.l.	0.008	b.d.l.
LHK-31	71.7	0.2	0.4	0.06	0.2	0.04	0.009	0.04	0.008	0.04	0.3	0.009	0.03	0.004	0.02	0.004
LHK-32	86.7	0.2	0.3	0.04	0.1	0.03	0.01	0.03	0.005	0.03	0.3	0.007	0.02	0.004	0.02	0.004
LHK-33	89.7	0.2	0.4	0.05	0.2	0.04	0.4	0.06	0.006	0.03	0.2	0.006	0.02	0.003	0.02	0.004
LHK-34	97.7	0.3	0.4	0.05	0.2	0.03	0.006	0.03	0.005	0.03	0.2	0.007	0.02	0.003	0.02	0.004
LHK-37	101.7	0.1	0.2	0.04	0.1	0.02	0.005	0.02	0.004	0.02	0.2	0.006	0.02	0.003	0.02	0.003
LHK-40	110.7	0.2	0.4	0.06	0.2	0.03	0.008	0.03	0.006	0.03	0.3	0.007	0.02	0.003	0.02	0.003
LHK-41	113.7	2.0	2.0	0.3	1.2	0.2	0.06	0.2	0.05	0.3	2.5	0.06	0.2	0.02	0.1	0.02
LHK-42	116.2	3.7	3.6	0.5	1.6	0.3	0.08	0.3	0.06	0.3	2.6	0.06	0.2	0.03	0.1	0.02
LHK-43	116.9	0.9	2.1	0.3	1.1	0.2	0.05	0.2	0.04	0.2	1.9	0.04	0.1	0.01	0.08	0.01
LHK-44	117.2	2.6	4.0	0.5	1.9	0.3	0.09	0.3	0.07	0.3	2.6	0.07	0.2	0.03	0.2	0.03
LHK-45	117.6	1.1	1.8	0.2	1.0	0.2	0.05	0.2	0.03	0.2	1.6	0.04	0.1	0.02	0.08	0.01
LHK-46	117.8	1.4	2.3	0.3	1.4	0.2	0.06	0.2	0.04	0.2	1.7	0.04	0.1	0.01	0.08	0.01
LHK-47	118.1	2.2	2.7	0.4	1.8	0.3	0.08	0.3	0.05	0.3	2.1	0.05	0.1	0.02	0.1	0.02

续表 2 (2)

样品	厚度(m)	P/Al	Mn/Al	Fe/Al	Mn/Sr	Ba/Nd	ΣREE	Dy_N/Sm_N	Eu_N/Yb_N	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*
LHK-6	0.1	0.02	0.06	1.5	3.3	43.3	11.6	1.3	1.1	0.87	1.5
LHK-7	2.1	3.5	0.002	0.3	0.1	9.6	276.0	1.2	1.9	0.94	1.4
LHK-9	3.8	0.02	0.07	1.6	7.7	15.6	22.1	1.4	1.2	0.95	1.6
LHK-11	4.8	0.05	0.09	2.3	6.1	16.9	18.5	1.2	1.7	0.87	1.6
LHK-13	5.5	0.2	0.6	9.8	5.9	20.4	1.7	1.3	1.6	0.92	1.5
LHK-16	7.7	0.03	0.03	0.5	4.8	17.6	22.7	1.2	1.3	0.89	1.3
LHK-17	8.7	0.03	0.07	0.9	4.0	107.7	0.7	0.8	3.2	0.92	2.2
LHK-20	16.7	0.2	0.4	0.5	8.1	16.7	8.2	1.2	1.3	0.89	1.3
LHK-21	22.2	0.3	0.2	0.5	8.6	9.3	11.3	1.2	1.4	0.74	1.3
LHK-23	28.2	0.4	0.5	0.7	8.8	6.4	4.6	1.2	1.3	0.70	1.2
LHK-24	33.7	0.10	0.2	0.5	7.2	8.4	2.5	1.3	1.1	0.81	1.2
LHK-26	40.2	0.077	0.04	0.2	1.5	26.0	0.6	1.6	1.0	0.95	1.4
LHK-27	57.2	2.4	5.6	12.0	5.8	15.9	1.2	1.2	1.0	0.93	1.1
LHK-29	63.7	0.8	1.3	3.3	4.2	34.4	0.9	1.2	1.0	0.83	0.9
LHK-30	68.7	1.0	2.1	7.3	2.7	79.2	0.4	1.3	1.3	1.09	1.7
LHK-31	71.7	0.5	1.6	2.0	4.0	42.8	1.1	1.3	1.0	0.85	1.0
LHK-32	86.7	0.4	1.1	2.4	3.6	327.8	0.8	1.5	1.5	0.82	2.4
LHK-33	89.7	–	–	–	1.7	9034.3	1.4	0.9	53.2	0.84	53.7
LHK-34	97.7	0.6	2.4	3.7	5.0	54.4	1.1	1.4	0.7	0.86	1.0
LHK-37	101.7	0.2	1.0	2.7	4.3	41.5	0.7	1.4	0.8	0.64	1.1
LHK-40	110.7	0.7	1.2	1.7	3.7	55.0	1.0	1.1	1.2	0.60	1.1
LHK-41	113.7	0.2	0.5	1.6	17.3	17.9	6.7	1.5	1.3	0.73	1.2
LHK-42	116.2	0.1	0.3	1.0	23.0	17.3	10.9	1.3	1.4	0.82	1.2
LHK-43	116.9	0.3	3.3	8.8	87.0	6.1	5.3	1.2	1.7	1.02	1.1
LHK-44	117.2	0.09	0.2	0.7	30.8	17.1	10.7	1.2	1.2	0.93	1.2
LHK-45	117.6	0.1	1.7	5.3	54.4	17.6	4.9	1.2	1.6	0.88	1.3
LHK-46	117.8	0.3	4.0	11.1	71.8	42.9	6.5	1.0	2.0	0.82	1.2
LHK-47	118.1	0.2	1.5	4.7	50.8	39.4	8.4	1.0	1.8	0.81	1.2

a) 除 Al, Fe, P 和 Mn 含量的单位为%以外，其他微量元素及 REE 含量以 ppm 为单位; b.d.l.表示含量低于检测线

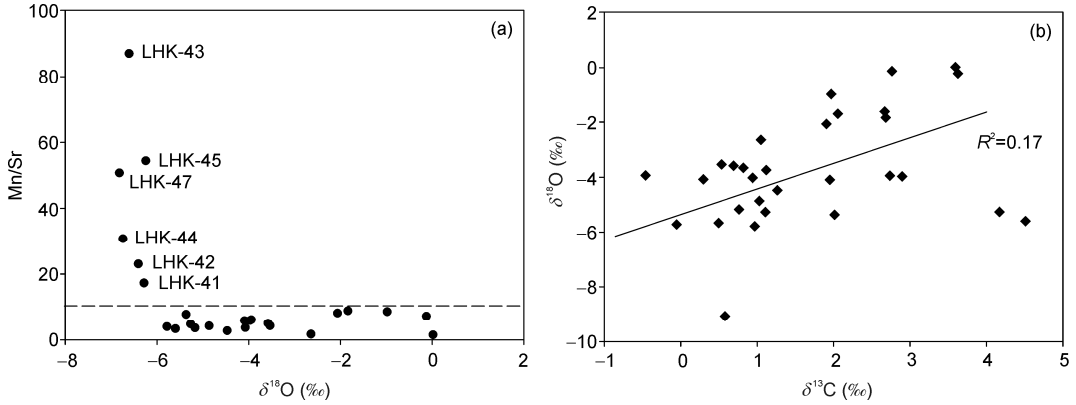

图 2　两河口剖面灯影组碳酸盐岩中$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$及 Mn/Sr 的相关性分析

(b)中不包括 Mn/Sr 高(>10)的样品

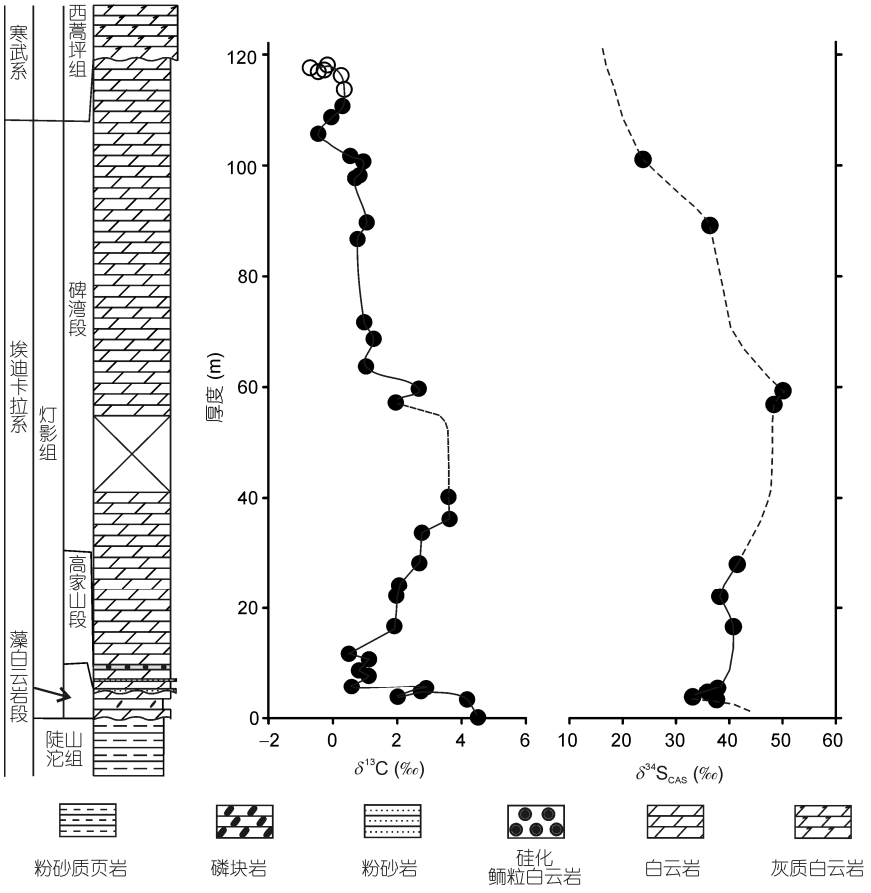

图 3　两河口剖面灯影组的碳酸盐岩碳同位素和微量硫酸盐硫同位素组变化

空心圆表示可能遭受蚀变的样品

层进行对比和划分是十分有意义的. 已有的研究表明, 灯影时期扬子地台周边的海相碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值普遍为正值, 最高可达4‰到6‰的正漂移, 然后下降到0‰或更低(Lambert等, 1987; Yang等, 1999; Chu等, 2003; 张同钢等, 2004; Zhou和Xiao, 2007; Zhu等, 2007; Jiang等, 2007; Wang等, 2012; Zhang等, 2014).

从图3来看, 两河口剖面也具有同样的特征, 完全可以与扬子地台周边各剖面进行对比.

在两河口剖面, 采自灯影组底部的白云岩样品的δ^{13}C值已经达到4.5‰的高值(图3和4). 如果与宜昌三峡的蛤蟆井段对比(Jiang等, 2007), 会很容易发现两河口剖面至少缺失三峡地区蛤蟆井段下部, 因为它缺少δ^{13}C值上升段(图4). 按Zhu等(2007)描述, 他们所研究胡家坝剖面藻白云岩段(图4)虽有88 m厚, 但是并没有采到底. 两河口剖面藻白云岩段仅有5 m厚, 可见这里的藻白云岩段缺失较多, 至少下部有缺失. 此外, 根据胡家坝剖面藻白云岩段顶部的喀斯特面, Zhu等(2007)提出那里的藻白云岩段与上覆的高家山段为不整合接触. Yin等(1993)认为整个扬子地台出现了一次由海退向海侵转变的剥蚀基准面, 所以陕南的高家山段才可与三峡地区的石板滩段对比. 可见两河口剖面藻白云岩段与上覆高家山段也是不整合接触.

两河口剖面的高家山段仅2.5 m厚, 明显缺失胡家坝剖面高家山段上部的特征灰岩, 所以与上覆的碑湾段也是不整合接触. 因此, 两河口剖面高家山段碳酸盐的δ^{13}C值大多数为1.0‰附近的低值, 缺胡家坝剖面高家山段上部灰岩(Zhu等, 2007)和宜昌三峡剖面石板滩段上部(Jiang等, 2007)达4‰~6‰的高δ^{13}C值时期. 与三峡地区不同的是, 陕南在灯影时期出现了粉砂质页岩、粉砂岩和砂岩等碎屑岩, 而三峡地区为灰岩或泥质灰岩, 所以高家山段在岩性上有别于三峡地区的石板滩段. 这可能因为灯影时期三峡地区属于潮下环境, 而陕南地区则处于相对浅水的滨岸环境(Zhu等, 2007). 处于滨岸沉积环境的陕西最南端镇巴县两河口地区水更浅, 在灯影早期海退阶段出现多次沉积间断, 造成这里的藻白云岩段、高家山段非常薄, 且很不完整; 只有灯影晚期的海侵, 才使沉积基本完整. 从碳同位素对比(图4)来看, 两河口剖面灯影组碑湾段碳酸盐岩沉积是基本完整的, 不仅可与宁强的胡家坝剖面(Zhu等, 2007)对比, 也可以和宜昌的三峡剖面(Jiang等, 2007)对比.

上述讨论说明镇巴两河口剖面的碳同位素变化能够很好地与宁强的胡家坝剖面(Zhu等, 2007), 以及宜昌的三峡(九龙湾-石牌)剖面(Jiang等, 2007)进行对比. 灯影组的三分主要依据岩性特征上的差别, 其碳同位素变化也支持这样的划分, 自下而上大体经历了三次碳同位素正漂移, 每次正漂移的起、终点与岩

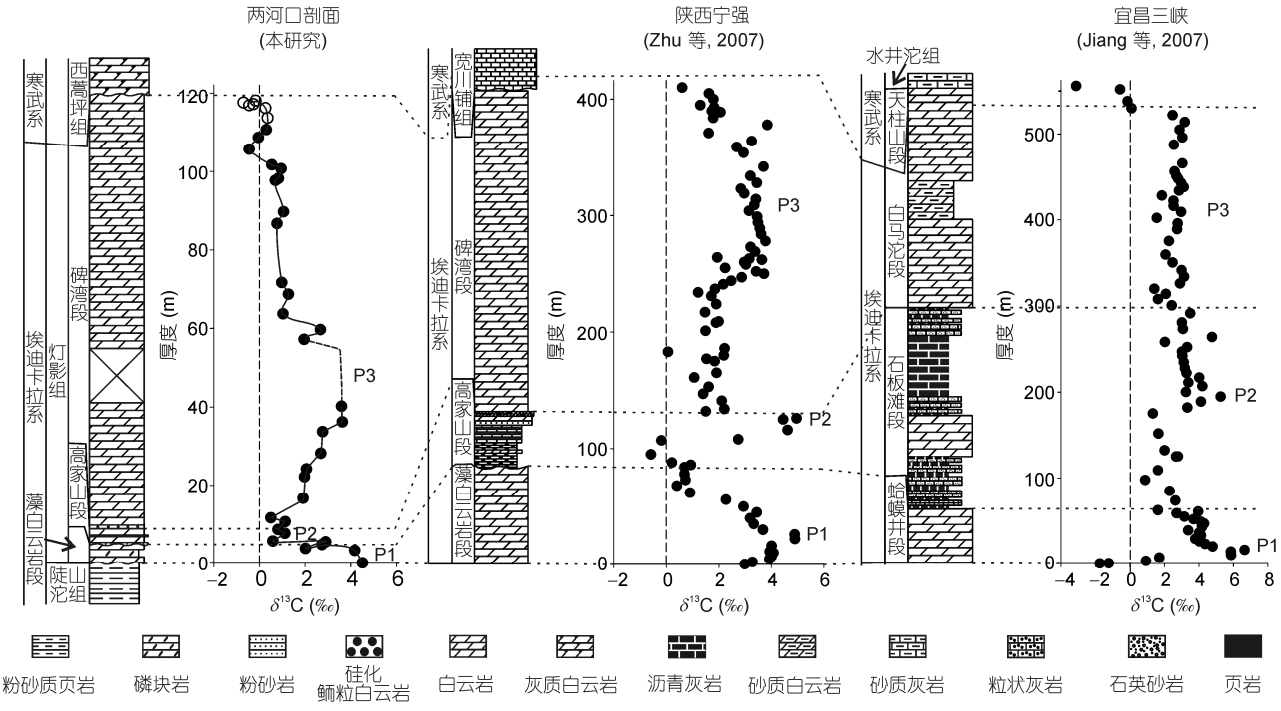

图 4　不同剖面灯影组碳酸盐岩碳同位素的对比

性地层分段也基本吻合. 图4中的P1, P2和P3指示这三次可以对比的碳同位素正漂移, 它们的δ^{13}C值大体从0开始, 升高到3‰至6‰以上再降到0附近. 两河口剖面的P2不显示或不明显是由于它的高家山段上部地层可能缺失, 因为陕南有些地区的高家山段存在沉积间断(陕西省地质矿产局, 1989, 1998). 陕南两个剖面碑湾段的碳同位素正漂移(P3)是很明显的, 而三峡地区不明显, 但是还是可以划分的(图4). 相对于三峡地区, 陕南地区灯影期的沉积环境明显变浅(Zhu等, 2007中的图18), 因为浅水中的有机质向深海输送时能更多的被再氧化, 会降低其沉积的碳酸盐岩的碳同位素组成, 这可能使胡家坝剖面和两河口剖面相对于三峡剖面在该时期沉积的碳酸盐岩的δ^{13}C值整体偏低. 总的来说, 我们认为可以通过利用碳同位素的上述特征来进行扬子地台周边灯影组地层的划分和对比.

4 REE、微量元素与海水的氧化还原状态

4.1 海相碳酸盐岩的氧化还原指标

海相碳酸盐岩的微量元素和REE分布能够代表沉积时海水的微量元素及REE分布特征(Sarkar等, 2003; Schröder和Grotzinger, 2007; Webb和Kamber, 2000; Nothdurft等, 2004), 可以用来指示碳酸盐岩形成的环境(Huang等, 2011; Zhou等, 2012; Ling等, 2013). 在氧化的海水中, Ce^{3+}很容易被氧化成不溶的Ce^{4+}, 从而与其他REE分离, 使海水中出现Ce负异常; 而在缺氧海水中, Ce的负异常的程度则相应减弱甚至缺失(Guo等, 2007). 因此, Ce异常通常被用来判断浅水海水的氧化还原环境(Alibo和Nozaki, 1999).

碳酸盐岩与页岩等沉积岩一样, 这些沉积岩中的Mo, V, U, Ni, Cu等对氧化还原敏感的微量金属元素在不同的氧化还原条件下呈现出不同的富集程度, 所以可以根据沉积岩中氧化还原敏感元素的富集程度来反演沉积时水体的氧化还原状态, 重建古海洋环境(Tribovillard等, 2006). 通常, 用平均地壳或平均页岩值作为参照标准来判别沉积岩中的微量元素是亏损或富集(McLennan, 1989). 若沉积岩中某元素的含量比平均地壳或页岩值低, 表明该元素亏损; 反之则富集. 自生碳酸盐和蛋白石等矿物会对沉积岩中的某些微量元素含量起到稀释作用. 为了消除这种影响, 可以用岩石中Al和Th等成岩过程不容易迁移的元素对微量元素进行标准化, 然后用富集系数(Enrichment Factors, EF)表示它们相对于后太古代澳大利亚页岩(PAAS, McLennan, 1989)是富集还是亏损, 量化地讨论氧化还原敏感元素的变化规律(Calvert和Pedersen, 1993; Morford和Emerson, 1999; Tribovillard等, 2006).

4.2 碎屑物质和成岩作用对 REE 分布影响

尽管我们采用一定浓度的醋酸溶样, 也难排除碳酸盐岩样品不纯产生的问题, 即硅酸盐碎屑物质对分析结果的影响. 陆源碎屑作为常见组分, 其中的硅酸盐矿物含有较高的微量元素和REE含量, 影响对原海水的氧化还原判别. 此外, 碳酸盐岩的成岩蚀变以及白云岩化作用等也会改变原碳酸盐岩沉积时记录的元素信息, 造成微量元素、REE含量的变化和REE配分模式的改变. 因此, 在具体使用这些数据示踪沉积时海水的氧化还原状态之前, 需要先分析一下碎屑物质和成岩作用等对数据的影响.

由于Al, Th, Zr和Sc在搬运和迁移过程中稳定, 它们往往在陆源碎屑中含量高, 被用来指示陆源碎屑(Hild和Brumsack, 1998; Webb和Kamber, 2000; Nothdurft等, 2004). 因此, 陆源碎屑对碳酸盐岩REE指示意义的影响能够通过其与共生的Al, Th, Zr和Sc的相关性识别(Nothdurft等, 2004). 图5(a)~(c)显示两河口灯影组碳酸盐岩的Sc, Th和ΣREE与Al确实呈现一定的相关关系. 这意味着那些高Al, Th和Sc样品中的陆源碎屑物质多, 其REE主要由碎屑贡献. 此外, 成岩作用能够明显提高碳酸盐岩中的Fe和P含量, 降低Y/Ho比值. 前人工作(Webb和Kamber, 2000; Nothdurft等, 2004; Ling等, 2013)表明若样品中Al<0.30%, Fe<0.45%, Th<0.30 ppm, Sc<2 ppm, ΣREE<10 ppm和Y/Ho>34(图5中虚线指示), 则其REE数据具有环境指示意义. 只有同时满足这些条件的数据本文才使用, 以此消除碎屑物质和成岩作用的影响.

尽管REE在碳酸盐岩成岩过程中具有较好的稳定性(Webb等, 2009), 但后期交换仍会造成REE分配倾向Ce富集、Eu亏损及Dy_N/Sm_N偏低, 削弱REE配分对原海水特征的指示, 由此表现出Ce/Ce^*与Eu/Eu^*和Dy_N/Sm_N之间的负相关(Shields和Stille, 2001). 另外, 高Ba含量样品的ICP-MS分析会干扰Eu的测定, 造成

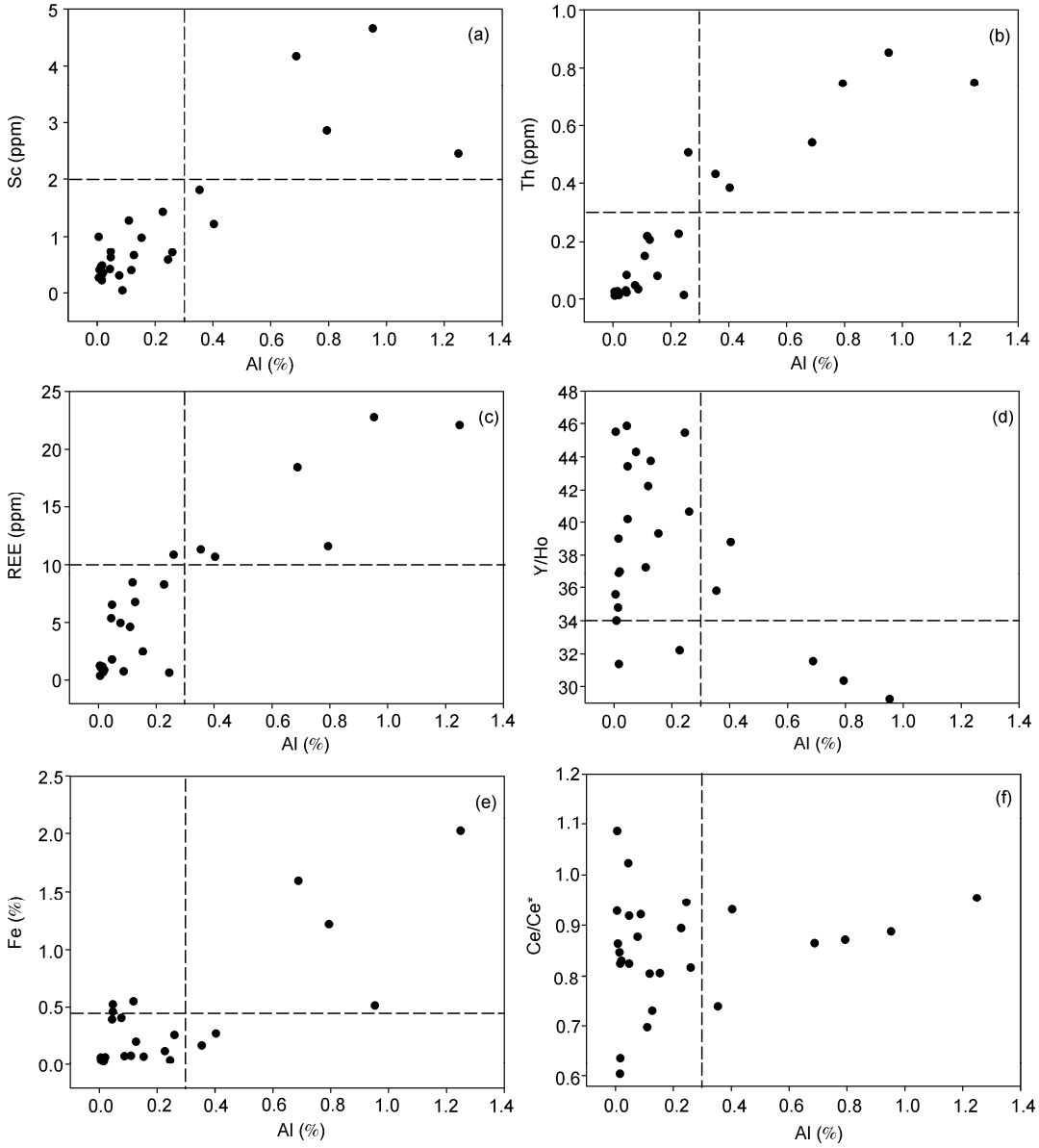

图 5　不同元素含量与比值间的关系图

Al 与 Sc, Th 和ΣREE 之间呈现出一定的相关性, 表明具有高ΣREE 含量的样品可能受到碎屑的影响. 图中虚线所示的各指标被用来筛选出未受或受碎屑影响很小的样品, 如 Al<0.3%, Fe<0.45%, Th<0.3 ppm, Sc<2 ppm, ΣREE<10 ppm 和 Y/Ho>34

高的Eu测定值假象(Dulski, 1994). 表2中的Ce异常和Eu异常分别采用$Ce/Ce^*=Ce_N/(Pr_N^2/Nd_N)$和$Eu/Eu^*=Eu_N/(Sm_N^2\times Tb_N)^{1/3}$计算(Lawrence等, 2006), 其下角标N表示采用PAAS(McLennan, 1989)进行标准化. 我们剔除了Ba含量高且Eu/Eu^*与Ba/Nd可能相关的LHK-30, LHK-32和LHK-33三个样品(图6(a)和(b)), 经过两轮筛选的样品没有显示其Ce/Ce^*与Eu/Eu^*或Dy_N/Sm_N有相关关系(图6(c)和(d)). 它们的REE特征应该能够指示原海水环境.

4.3　REE 配分、Ce 异常与氧化还原指示

图7显示两河口剖面样品的REE配分模式图, 其中图7(a)是全部分析样品的模式分布, 未经上述筛选; 图7(b)是经过上述条件筛选后, 仅剩下的碑湾段

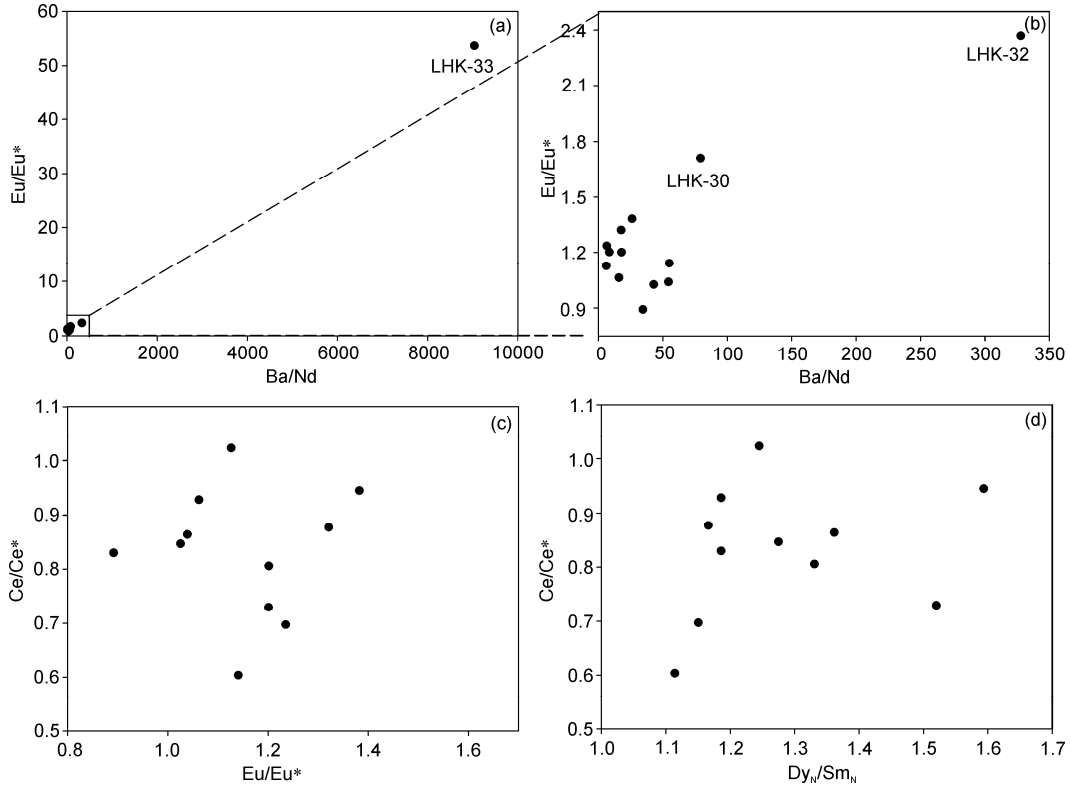

图 6　Eu 异常与 Ba/Nd((a)和(b))、Eu 异常与 Ce 异常(c)以及 Ce 异常与 Dy_N/Sm_N(d)之间的关系图

为了清楚显示 Eu 异常与 Ba/Nd 之前的相关性, (b)图中除去了具极高 Ba/Nd 的 LHK-33, 是对(a)图中左下方处方框区域的放大. Eu 异常与 Ba/Nd 之间具有正相关性的样品(LHK-30, LHK-32 和 LHK-33)未列入(c)和(d)中

的部分样品. 图7(a)上的LHK-7为藻白云岩段样品, P含量高达约10%, 所以ΣREE含量很高, 且表现明显的MREE富集特征; 样品LHK-33由于Ba含量特别高, 是ICP-MS分析问题造成了Eu特别高的正异常假象. 相对碑湾段来讲, 高家山段和藻白云岩段样品的ΣREE含量普遍高, 变化较平坦, Ce负异常不明显(图7(a)), 反映碎屑含量高, 不适宜讨论氧化还原环境.

经过筛选后的碑湾段样品大致可以分为两组

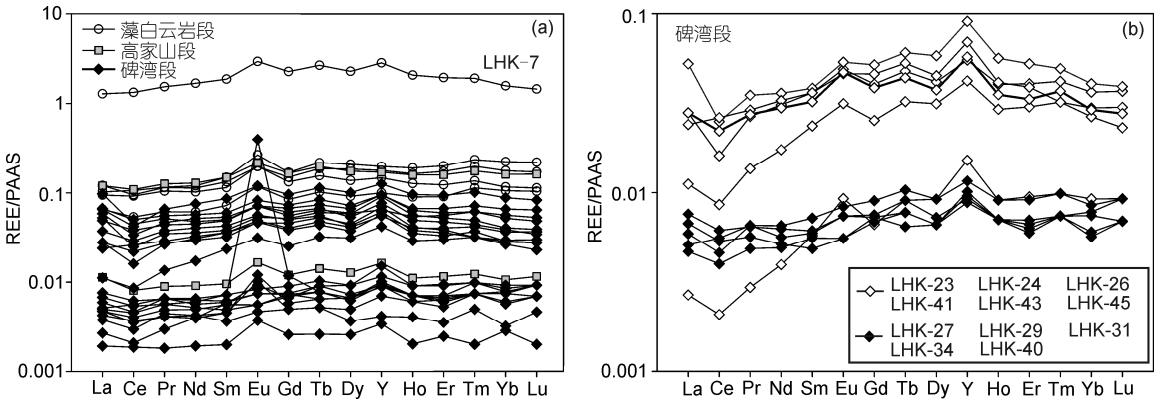

图 7　两河口剖面灯影组 PAAS 标准化的 REE 配分模式

(a)显示所有样品的 REE 配分模式; (b)显示满足两次筛选条件的样品

(图7(b)). 一组是ΣREE含量较高且MREE相对富集样品, 包括LHK-23, LHK-24, LHK-26, LHK-41, LHK-43和LHK-45, 它们的REE/PAAS值大于0.01(LHK-26除外), Eu_N/Yb_N在1.00~1.74变化(平均值为1.35), 如图7(b)中空心菱形符号所示. 另一组是ΣREE含量较低且MREE无明显富集的样品, 包括LHK-27, LHK-29, LHK-31, LHK-34和LHK-40, 它们的REE/PAAS值普遍小于0.01, Eu_N/Yb_N在0.72~1.23(平均值为0.98), 如图7(b)中实心菱形符号所示. 结合地层柱来看, 碑湾段下部大约30 m厚和上部约10 m厚的地层具有ΣREE含量较高且MREE相对富集的特征, 而中间部分约50 m厚的地层具ΣREE含量较低且无明显富集MREE的特征.

经过严格筛选后的Ce/Ce^*数据表示在图8上, 这包括剔除了Mn/Sr比值超过10的LHK-41, LHK-43和LHK-45几个可能蚀变了的数据点. 由图8可以看出, Ce/Ce^*比值在碑湾段自下而上大致经历一个先升高后下降的变化趋势, 即从下部略高于0.6, 先升高至1.0左右, 然后到上部降至大约0.6. 由于Ce负异常的程度与海水溶解氧的含量有关, 现代完全氧化的深海海水的Ce负异常最大, 达大约0.06到0.16(Byrne和Sholkovitz, 1996); 对于古海洋来讲, 达到0.3~0.6就可以认为开始氧化了(Ling等, 2013). 而在次氧化和缺氧的水体中, Ce负异常较弱或不存在, 因为有沉淀的富Mn和Fe微粒的重新溶解(German等, 1991); 对于古海洋来讲, Ce/Ce^*值在0.9~1.0一般指示缺氧或还原性水体(Ling等, 2013). 因此, 我们的数据表明碑湾段碳酸盐岩沉积时期浅海台地的海水大致经历了一个从比较氧化到还原, 然后向氧化发展的趋势. 这与MREE的变化趋势也基本一致, 从MREE相对富集变化至无明显富集, 然后MREE又相对富集的状态(图7(b)). 因为海洋中富Mn和Fe的氧化物或氢氧化物的铁锰结核富集MREE(Addy, 1979; Nagender Nath等, 1992; Takahashi等, 2000); 一旦转变为还原性的水体, Fe-Mn氧化物被还原, Ce负异常和MREE的富集都随之消失(Krom和Berner, 1981; Filipek和Owen, 1981; Marshall, 1983; German等, 1991).

4.4 氧化还原敏感元素的富集系数与环境指示

本文采用PAAS和样品中的Al含量进行标准化, 来计算几种主要氧化还原敏感元素的富集系数(EF), 即$EF_{element\ X}=(X/Al)_{样品}/(X/Al)_{PAAS}$. 两河口剖面灯影组碳酸盐岩中V, Mo, U, Co, Ni和Cu的富集系数变化趋势如图8所示. 藻白云岩段和高家山段太薄, 样品少, 不讨论. 从图8来看, 这些氧化还原敏感元素的变化规律大致相同, 即下部大约30 m富集系数在1附近波动, 中部大约50 m都明显大于1, 上部不到10 m又回到1附近. 在纯碳酸盐矿物中, 这些氧化还原敏感元素的含量是十分低的, 其在样品中的含量主要来自其他微组分的贡献, 包括碎屑物和非碳酸盐的自生

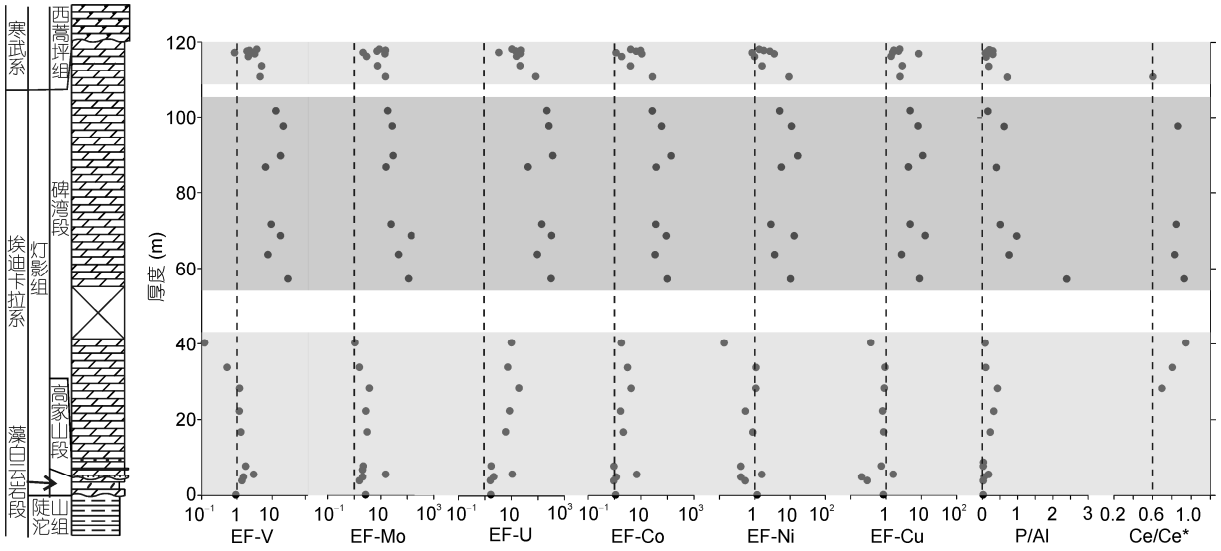

图 8 两河口剖面碳酸盐岩中各氧化还原敏感元素的富集系数、P/Al 比值和 Ce/Ce^*值

矿物微粒, 因此可以像页岩和其他沉积岩一样用富集系数来讨论它们沉积时水体的氧化还原条件(Tribovillard等, 2006).

两河口剖面碑湾段碳酸盐岩中的V, Mo, U, Co, Ni和Cu等氧化还原敏感元素的富集出现在中部大约50 m厚地层, 直到接近顶部, 反映那一时期海水明显为还原性的. 在下部约30 m厚和上部(或顶部)不到10 m没有明显富集现象, 水体可能比较氧化. 这与REE配分和Ce负异常(图8)反映的大体一致. 图8还给出剖面上P/Al的变化, P相对富集的部位与V, Mo, U, Co, Ni和Cu富集的部位也基本一致, 表明水体缺氧时P也相对丰富.

5　浅海的氧化还原波动与碳、硫循环

陕南宁强的高家山地区在高家山段保存有丰富的磷酸盐化的*Cloudina*, *Sinotubulites*和其他管状、瓶状后生动物骨骼化的化石, 表明那里的浅海已经氧化或弱氧化, 因为宏体动物是有氧呼吸的. 但是, 这并不意味着灯影中期(高家山时期)之后的浅海环境一直是氧化的. 从镇巴地区两河口剖面的碳酸盐岩中碳和微量硫酸盐硫的同位素记录(图3)来看, 在高家山段之后的碑湾段时期都曾呈现明显的变化, 它们记录了陕南地区埃迪卡拉纪末期的浅海碳和硫循环的变化, 反映海水化学与环境的变化.

如Ce负异常、REE配分和微量元素富集系数所示, 碑湾段时期的浅海大体经历了一个从氧化或弱氧化到还原, 即明显缺氧, 再到氧化的波动, 而海水的碳同位素和硫同位素组成也分别经历了明显的先升高, 然后降低的过程. 胡家坝剖面也有同样的碳同位素表现(Zhu等, 2007; Zhang等, 2014). 图9显示碑湾段Ce/Ce*比值与碳酸盐岩的δ^{13}C值和$\delta^{34}S_{CAS}$值的同步变化. 从碑湾段中期浅海水体实际是缺氧的还原性水体, P相对富集, 我们提出那可能是一次由于富P的深海缺氧水体上涌, 即上升流(upwelling)过程造成浅海的缺氧. 上升流带来P等丰富的营养盐, 导致陕南地区浅海初级生产力增加, 缺氧的水体也有利于大量有机质埋藏, 因此造成碳酸盐岩的δ^{13}C从大约0, 增加到3.6‰. 在缺氧的浅海中, 大量有机体下沉降解过程中又造成细菌硫酸盐还原作用增加, 浅海的硫酸盐浓度降低较快, 水体硫酸盐的δ^{34}S值呈现明显的升高, 从原本较高的35‰左右增加到大约50‰. 接近碑湾段末期, 随着上升流的减弱直至消失, 海水的碳、硫同位素也逐渐下降, 陕南地区的浅海又恢复到了弱氧化或氧化状态.

扬子地台周边灯影期基本均为碳酸盐岩沉积. 碳酸盐岩相对页岩或其他细碎屑岩缺乏可靠的判断水体氧化还原环境的代指标, 这也许是这一时期讨

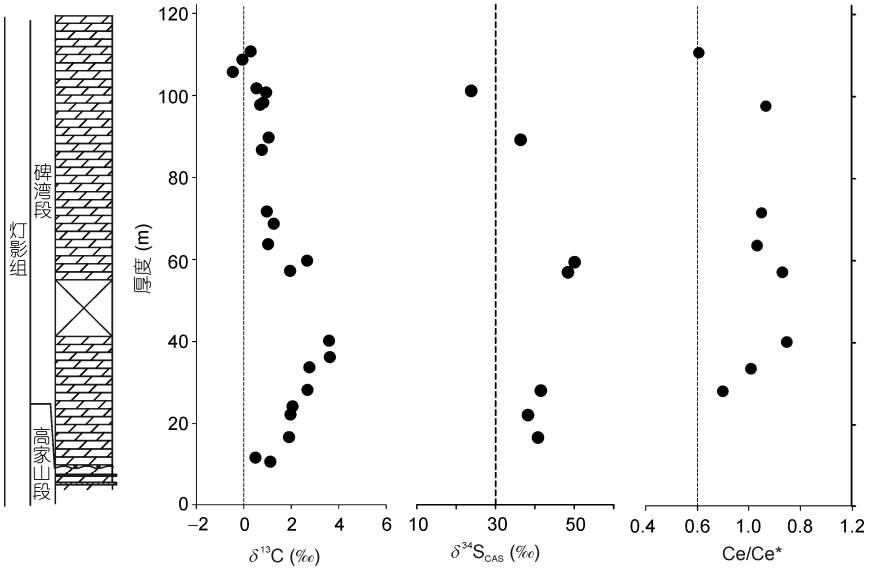

图 9　碑湾段碳酸盐岩中δ^{13}C, $\delta^{34}S_{CAS}$和 Ce/Ce*值的同步变化

论古海洋环境的文章很少的原因. 本文主要利用经严格筛选的碳酸盐岩来分析Ce负异常和氧化还原敏感元素的富集系数, 证实陕南地区浅海在灯影晚期曾经氧化, 但可能由于上升流造成一次明显返回缺氧的波动. 在宜昌三峡地区高家溪-岩家河剖面, 灯影组碳酸盐岩的Ce/Ce^*逐步降低, 大致由0.9降低至0.4, 表明灯影时期扬子地台周边浅海曾经氧化(Ling等, 2013). 我们对陕南灯影组沉积环境的研究可以与高家溪-岩家河剖面的研究成果对比, 但我们更强调灯影晚期所经历的这次上升流引起浅海氧化还原环境的波动. 这次浅海缺氧可能造成高家山生物群的灭绝, 所以碑湾段再未发现宏体多细胞生物化石. 波动的氧化还原环境从侧面也反映出前寒武纪末期的浅海一般来讲还不适宜后生动物生存. 因此, 只有浅海存在比较稳定的氧化水体时, 即早寒武世才能出现"寒武纪大爆发".

6 结论

尽管镇巴县两河口剖面灯影组藻白云岩段和高家山段都很薄, 缺失较多, 但从岩性地层学来看还是能够与宁强县胡家坝剖面对比. 从碳同位素地层学角度看, 两河口剖面的灯影组不仅能够与同在陕南的胡家坝剖面(Zhu等, 2007)对比, 也能够与三峡地区的九龙湾-石牌剖面(Jiang等, 2007)进行对比, 反映到了埃迪卡拉纪晚期——灯影时期扬子地台周边古海洋的环境差别相对陡山沱时期小很多.

两河口剖面反映了扬子地台北缘浅海的沉积环境, 其碑湾段的中部约50 m厚的白云岩中ΣREE含量较低、无明显MREE富集、Ce/Ce^*接近1, 且氧化还原敏感元素明显富集, 表明那一时期浅海的缺氧和还原. 它的下部约30 m厚和上部约10 m厚的白云岩中, 则ΣREE含量较高、MREE相对富集、Ce/Ce^*为0.6左右, 且氧化还原敏感元素没有明显富集, 指示为氧化或比较氧化的环境. 因此, 扬子北缘浅海在灯影晚期大致经历了从比较氧化到还原, 再回到氧化的变化. 宜昌的高家溪-岩家河剖面的Ce异常研究表明, 直到灯影时期三峡地区的浅海才氧化了(Ling等, 2013). 可以认为扬子地台周边的浅海到灯影时期氧化了, 不过由于上升流的作用造成了扬子北缘在灯影晚期曾出现过一段时间的缺氧或还原.

两河口剖面碑湾段中部的白云岩相对富集P, V, Mo, U, Co, Ni和Cu, 是由于深部缺氧的水体上涌, 造成浅海碳酸盐岩台地回到还原的水体. 上升洋流带来大量的营养元素, 使浅水初级生产力增加, 同时缺氧环境又促进了有机碳的埋藏, 致使碳酸盐岩的$\delta^{13}C$出现3.6‰的高值. 与此同时, 有机质的增加和缺氧环境又促进细菌硫酸盐还原, 致使海水中的硫酸盐不断被消耗, 造成海水硫酸盐的$\delta^{34}S$值不断升高, 甚至达到大约50‰. 随着上升流的逐渐减弱直至消失, 到碑湾段末期扬子北缘的浅海又恢复到了弱氧化或氧化状态.

致谢 西北大学地质学系刘伟、代韬博士和张渊硕士参与野外采样, 中国科学院地质与地球物理研究所冯连君高级工程师在稳定同位素样品处理、制备和测试方面提供技术支持和帮助, 在此表示衷心的感谢. 同时感谢审稿人提出的宝贵意见.

参考文献

李国祥. 2004. 陕南镇巴早寒武世似软舌螺化石一新种——Torellella bisulcata sp. nov. 古生物学报, 43: 571–578

罗惠麟, 蒋志文, 武希彻, 等. 1984. 中国云南晋宁梅树村震旦系-寒武系界线层型剖面. 昆明: 云南人民出版社. 1–154

陕西省地质矿产局. 1989. 陕西省区域地质志. 北京: 地质出版社. 1–698

陕西省地质矿产局. 1998. 全国地层多重划分对比研究: 陕西省岩石地层. 湖北: 中国地质大学出版社. 1–291

张录易. 1986. 陕西宁强晚震旦世晚期高家山生物群的发现和初步研究. 中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊, 13: 67–88

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

Addy S K. 1979. Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic. Geochim Cosmochim Acta, 43: 1105–1115

Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. Geochim Cosmochim Acta, 63: 363–372

Banner J L, Hanson G N, Meyers W J. 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. J Sediment Res, 58: 415–432

Berkner L V, Marshall L. 1965. On the origin and rise of oxygen concentration in the Earth's atmosphere. J Atmos Sci, 22: 225–261

Bowring S A, Grotzinger J P, Condon D J, et al. 2007. Geochronologic constraints on the chronostratigraphic framework of the Neoproterozoic Huqf Supergroup, Sultanate of Oman. Am J Sci, 307: 1097–1145

Burdett J W, Arthur M A, Richardson M. 1989. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. Earth Planet Sci Lett, 94: 189–198

Byrne R, Sholkovitz E R. 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: Gschneidner K A, Eyring L, eds. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam: Elsevier. 497–593

Cai Y, Hua H, Xiao S, et al. 2010. Biostratinomy of the late Ediacaran pyritized Gaojiashan Lagerstätte from southern Shaanxi, South China: Importance of event deposits. Palaios, 25: 487–506

Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. Mar Geol, 113: 67–88

Chen Z, Zhou C, Xiao S, et al. 2014. New Ediacara fossils preserved in marine limestone and their ecological implications. Sci Rep, 4: 4180

Chu X L, Zhang Q R, Zhang T G, et al. 2003. Sulfur and carbon isotopic variations in Neoproterozoic sedimentary rocks from southern China. Prog Nat Sci, 13: 875–880

Cloud P E. 1968. Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth Both secular accretion and biological and geochemical processes have affected earth's volatile envelope. Science, 160: 729–736

Condon D, Zhu M, Bowring S, et al. 2005. U-Pb ages from the neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 308: 95–98

Derry L A, Brasier M D, Corfield R M, et al. 1994. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: A paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion'. Earth Planet Sci Lett, 128: 671–681

Dulski P. 1994. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Fresen J Anal Chem, 350: 194–203

Fike D, Grotzinger J, Pratt L, et al. 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. Nature, 444: 744–747

Filipek L H, Owen R M. 1981. Diagenetic controls of phosphorus in outer continental-shelf sediments from the Gulf of Mexico. Chem Geol, 33: 181–204

Gellatly A M, Lyons T W. 2005. Trace sulfate in mid-Proterozoic carbonates and the sulfur isotope record of biospheric evolution. Geochim Cosmochim Acta, 69: 3813–3829

German C R, Holliday B P, Elderfield H. 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. Geochim Cosmochim Acta, 55: 3553–3558

Gill B C, Lyons T W, Frank T D. 2008. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy. Geochim Cosmochim Acta, 72: 4699–4711

Guo Q, Shields G A, Liu C, et al. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran–Cambrian successions in South China: implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 254: 194–216

Hild E, Brumsack H J. 1998. Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hohenegglesen KB 40). Cretaceous Res, 19: 615–633

Hua H, Chen Z, Yuan X, et al. 2005. Skeletogenesis and asexual reproduction in the earliest biomineralizing animal Cloudina. Geology, 33: 277–280

Huang J, Chu X, Jiang G, et al. 2011. Hydrothermal origin of elevated iron, manganese and redox-sensitive trace elements in the c. 635 Ma Doushantuo cap carbonate. J Geol Soc London, 168: 805–816

Huang J, Chu X, Lyons T W, et al. 2013. The sulfur isotope signatures of Marinoan deglaciation captured in Neoproterozoic shallow-to-deep cap carbonate from South China. Precambrian Res, 238: 42–51

Hurtgen M T, Arthur M A, Suits N S, et al. 2002. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: Implications for a snowball Earth? Earth Planet Sci Lett, 203: 413–429

Jiang G, Kaufman A J, Christie-Blick N, et al. 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 Planet Sci Lett, 261: 303–320

Kah L C, Lyons T W, Frank T D. 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. Nature, 431: 834–838

Kampschulte A, Strauss H. 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. Chem Geol, 204: 255–286

Kaufman A J, Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. Precambrian Res, 73: 27–49

Knoll A H. 2003. Biomineralization and evolutionary history. Rev Mineral Geochem, 54: 329–356

Krom M D, Berner R A. 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. Geochim Cosmochim Acta, 45: 207–216

Lambert I, Walter M, Wenlong Z, et al. 1987. Palaeoenvironment and carbon isotope stratigraphy of Upper Proterozoic carbonates of the Yangtze Platform. Nature, 325: 140–142

Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. Aquat Geochem, 12: 39–72

Li C, Love G D, Lyons T W, et al. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 328: 80–83

Li D, Ling H F, Shields-Zhou G A, et al. 2013. Carbon and strontium isotope evolution of seawater across the Ediacaran-Cambrian transition: Evidence from the Xiaotan section, NE Yunnan, South China. Precambrian Res, 225: 128–147

Ling H F, Chen X, Li D, et al. 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran–earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater. Precambrian Res, 225: 110–127

Marshall J F. 1983. Geochemistry of iron-rich sediments on the outer continental shelf off northern New South Wales. Mar Geol, 51: 163–175

McFadden K A, Huang J, Chu X, et al. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. Proc Natl Acad Sci, 105: 3197–3202

McLennan S. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. Rev Mineral Geochem, 21: 169–200

Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim Cosmochim Acta, 63: 1735–1750

Nagender Nath B, Balaram V, Sudhakar M, et al. 1992. Rare earth element geochemistry of ferromanganese deposits from the Indian Ocean. Mar Chem, 38: 185–208

Newton R, Pevitt E, Wignall P, et al. 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo-Triassic boundary in northern Italy. Earth Planet Sci Lett, 218: 331–345

Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. 2004. 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, 68: 263–283

Nursall J. 1959. Oxygen as a prerequisite to the origin of the Metazoa. Nature, 183: 1170–1172

Peng Y, Bao H, Pratt L, et al. 2014. Widespread contamination of carbonate-associated sulfate by present-day secondary atmospheric sulfate: Evidence from triple oxygen isotopes. Geology, 42: 815–818

Sarkar A, Sarangi S, Ebihara M, et al. 2003. Carbonate geochemistry across the Eocene/Oligocene boundary of Kutch, western India: Implications to oceanic O_2-poor condition and foraminiferal extinction. Chem Geol, 201: 281–293

Schröder S, Grotzinger J. 2007. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: The record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman. J Geol Soc London, 164: 175–187

Shen Y, Zhang T, Chu X. 2005. C-isotopic stratification in a Neoproterozoic postglacial ocean. Precambrian Res, 137: 243–251

Shen Y. 2002. C-isotope variations and paleoceanographic changes during the late Neoproterozoic on the Yangtze Platform, China. Precambrian Res, 113: 121–133

Shen Y, Schidlowski M. 2000. New C isotope stratigraphy from southwest China: Implications for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze Platform and global correlations. Geology, 28: 623–626

Shen Y, Zhao R, Chu X, et al. 1998. The carbon and sulfur isotope signatures in the Precambrian-Cambrian transition series of the Yangtze Platform. Precambrian Res, 89: 77–86

Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chem Geol, 175: 29–48

Takahashi Y, Shimizu H, Usui A, et al. 2000. Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES). Geochim Cosmochim Acta, 64: 2929–2935

Tessier A, Campbell P G, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem, 51: 844–851

Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem Geol, 232: 12–32

Wang W, Zhou C, Yuan X, et al. 2012. A pronounced negative $\delta^{13}C$ excursion in an Ediacaran succession of western Yangtze Platform: A possible equivalent to the Shuram event and its implication for chemostratigraphic correlation in South China. Gondwana Res, 22: 1091–1101

Webb G E, Kamber B S. 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. Geochim Cosmochim Acta, 64: 1557–1565

Webb G E, Nothdurft L D, Kamber B S, et al. 2009. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: A sequence through neomorphism of aragonite to calcite. Sedimentology, 56: 1433–1463

Wotte T, Shields-Zhou G A, Strauss H. 2012. Carbonate-associated sulfate: Experimental comparisons of common extraction methods and recommendations toward a standard analytical protocol. Chem Geol, 326: 132–144

Xiao S, Zhang Y, Knoll A H. 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. Nature, 391: 553–558

Yang J, Sun W, Wang Z, et al. 1999. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: Evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? Precambrian Res, 93: 215–233

Yin J, He T, Li S, et al. 1993. Geological evolution and mineralization from the surrounding areas of Sichuan Basin and its vicinal regions during the Sinian Subera. Chengdu: Press of Chengdu University of Science and Technology. 1–198

Yin L, Zhu M, Knoll A H, et al. 2007. Doushantuo embryos preserved inside diapause egg cysts. Nature, 446: 661–663

Yuan X, Chen Z, Xiao S, et al. 2011. An early Ediacaran assemblage of macroscopic and morphologically differentiated eukaryotes. Nature, 470: 390–393

Zhang P, Hua H, Liu W. 2014. Isotopic and REE evidence for the paleoenvironmental evolution of the late Ediacaran Dengying Section, Ningqiang of Shaanxi Province, China. Precambrian Res, 242: 96–111

Zhang T, Chu X, Zhang Q, et al. 2003. Variations of sulfur and carbon isotopes in seawater during the Doushantuo stage in late Neoproterozoic. Chin Sci Bull, 48: 1375–1380

Zhou C, Xiao S. 2007. Ediacaran δ^{13}C chemostratigraphy of South China. Chem Geol, 237: 89–108

Zhou C, Jiang S, Xiao Si, et al. 2012. Rare earth elements and carbon isotope geochemistry of the Doushantuo Formation in South China: Implication for middle Ediacaran shallow marine redox conditions. Chin Sci Bull, 57: 1998–2006

Zhu M, Li G, Zhang J, et al. 2001. Early Cambrian stratigraphy of east Yunnan, southwestern China: A synthesis. Acta Palaeontol Sin, 40: 4–39

Zhu M, Lu M, Zhang J, et al. 2013. Carbon isotope chemostratigraphy and sedimentary facies evolution of the Ediacaran Doushantuo Formation in western Hubei, South China. Precambrian Res, 225: 7–28

Zhu M, Zhang J. 2005. Ediacaran-Cambrian boundary sections and Early Cambrian Chengjiang nonmineralized fossils in eastern Yunnan Province southwestern China: Introduction. In: Peng S, Babcock L E, Zhu M, eds. Cambrian System of China and Korea. Hefei: University of Science and Technology of China Press. 1–12

Zhu M, Zhang J, Yang A. 2007. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 254: 7–61

Zhu M, Zhang J, Yang A, et al. 2003. Sinian-Cambrian stratigraphic framework for shallow-to deep-water environments of the Yangtze Platform: An integrated approach. Prog Nat Sci, 13: 951–960