

埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期下扬子深水盆地氧化还原性质: 来自浙西底本剖面铁组分及有机碳同位素的约束

袁余洋^{①②}, 蔡春芳^{①*}, 汪天凯^{①②}, 向雷^③, 贾连奇^{①②}, 陈妍^{①②}

① 中国科学院地质与地球物理研究所, 油气资源重点实验室, 北京 100029;

② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;

③ 中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008

* 联系人, E-mail: cai_cf@mail.iggcas.ac.cn

2014-03-20 收稿, 2014-05-05 接受, 2014-06-20 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2011CB808805)和国家杰出青年科学基金(41125009)资助

摘要 浙江省开化县底本乡皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩为埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期(Ediacaran-Cambrian transition, E-C transition)下扬子盆地典型深水相沉积, 对其研究有助于认识古海洋的氧化还原环境. 本文共采集岩石样品 53 件, 分析岩样中铁组分包括黄铁矿的铁(FePy)、碳酸盐矿物中的铁(FeCarb)、氧化铁和氢氧化铁(FeOx)、磁铁矿的铁(FeMag)、总铁(FeT)的含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值. 结果表明: (1) 底本剖面皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩样品中的黄铁矿含量普遍较低, 大部分小于 1%; FePy/FeHR 的值在 <0.01~0.81 之间, 绝大多数样品低于 0.5; FeHR/FeT 的值在 0.39~0.93 之间, 绝大多数样品高于 0.5. (2) 从碳同位素的对比可以看出底本剖面与其他剖面具有很好的对应关系, 并且界定出埃迪卡拉纪与寒武纪的分界点在底本剖面皮园村组中下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的最大负偏处. 浙西皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩的沉积环境主体上以缺氧含铁为主, 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; 且在荷塘组下部和上部海水含氧量似乎有逐渐增加的趋势, 但氧气的增加量还不足以使深海达到完全氧化. 因此, E-C 过渡时期古海洋环境是缺氧含铁的, 这样的环境制约了后生动物在深水区的出现和演化, 并且为充分认识“寒武纪生命大爆发”的时空顺序和过程提供了重要的参考.

关键词

底本剖面
扬子地台
埃迪卡拉纪-寒武纪
铁组分
氧化还原

时间大致在 2600~2100 与 635~540 Ma 期间, 地球分别经历了 2 次大的全球性大气氧增加事件(GOE I, GOE II), 使得大气中的含氧量接近现在水平^[1~3]. 在此背景下, 地球表面海洋的溶氧量和氧化还原状态也随之发生了变化, 总体上大致依次经历了缺氧、部分硫化和逐渐氧化的过程^[4]. 海洋的氧化还原状态直接关系到地球生命的演化、海洋生物的灭绝与复苏、

海洋生产力的变化等, 也与一些重要沉积型矿产的形成有着密切关系, 因此, 研究古海洋的氧化还原状态有相当重要的意义.

埃迪卡拉纪早期, 在华南盆地的地层中发现了地球上最古老的动物胚胎化石, 随后迎来了生物大爆发, 生物演化被认为与古海洋环境变化密切相关^[5,6]. 因此, 埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期(Ediacaran-

引用格式: 袁余洋, 蔡春芳, 汪天凯, 等. 埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期下扬子深水盆地氧化还原性质: 来自浙西底本剖面铁组分及有机碳同位素的约束. 科学通报, 2014, 59: 2278~2289

英文版见: Yuan Y Y, Cai C F, Wang T K, et al. Redox condition during Ediacaran-Cambrian transition in the Lower Yangtze deep water basin, South China: Constraints from iron speciation and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in the Diben section, Zhejiang. Chin Sci Bull, 2014, 59: 3638~3649, doi: 10.1007/s11434-014-0483-3

Cambrian transition, E-C transition)深海氧化还原状态与生物演化之间的关系受到人们的普遍关注。然而,由于海洋氧化还原性质研究的复杂性,所以 E-C 过渡时期海洋的氧化还原状态还存在一些争议。例如,Canfield 等人^[3]先是认为 Gaskiers 冰期之后深部海水已经彻底地氧化,造成了埃迪卡拉纪生物群的繁盛;后来,他们又根据海相沉积岩中铁组分的记录,提出埃迪卡拉纪末期全球海洋的化跃面(Chemocline)之下是缺氧和普遍含铁的^[7]。此外,其他研究表明,阿曼 Sultanate 地区 Huqf Supergroup 和中国扬子地区陡山沱组的高分辨 C, S 稳定同位素记录表明 Marinoan 冰期之后发生了 3 次氧化事件,导致全球海洋可能被最终氧化^[2,8]。Li 等人^[9]的研究进一步提出,在这一过渡时期,沉积水体结构可能存在上部及浅部富氧,中部近岸存在缺氧且富含硫化氢楔状体的硫化海,深部缺氧含铁的分层模式。Goldberg 等人^[10]通过对四川沙滩剖面 and 贵州松桃剖面的研究,认为在 E-C 过渡时期高的硫同位素值和铁受限的迹象都表明华南盆地深水区海洋大部分还是处在一种缺氧硫化的环境,使得硫酸盐微生物群大量繁盛^[10]。然而,也有一些研究认为在这一时期,多细胞后生动物出现在陆棚环境标志着华南盆地浅水区已经被氧化,深水区海洋依然是缺氧含铁的环境^[11-13]。因此, E-C 过渡时期的深海是否完全氧化?若缺氧,那么究竟是缺氧含铁还是缺氧硫化?本文将通过对下扬子地区浙江西部底本剖面 E-C 过渡时期深水盆地沉积的皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩中的铁组分研究来进一步探讨这个问题。

1 地质背景

在新元古代向显生宙过渡期,中国南方由于受到了劳亚古陆与冈瓦纳古陆两个大陆重组事件的影响,由一个裂谷盆地被动大陆边缘演化,其基底是中、高级变质的太古宙和古元古界以及浅变质的中元古界地层,基底形成以后扬子地区进入了相对稳定的地台发展阶段^[14-16]。从埃迪卡拉纪开始,扬子区沉积相带由西北向东南依次展布为碳酸盐台地相-斜坡过渡带-盆地相^[17]。早寒武世早期区内继承了埃迪卡拉纪的岩相古地理格局,由浅水台地向深水盆地逐渐过渡形成浅水碳酸盐岩台地相、斜坡过渡相、盆地相(图 1(a))。盆地相地区(湘西、黔东、桂北、浙西和皖南)沉积了一套以硅质岩、磷块岩和黑色泥页岩

为特征的地层序列,其中硅质岩主要以湘黔地区的留茶坡组,桂北的老堡组和浙皖地区的皮园村组为代表,其上的黑色泥页岩分别是以湘黔地区的牛蹄塘组、九门冲组和浙皖地区的荷塘组为代表^[20]。浙西底本剖面皮园村组和荷塘组组成该区 E-C 过渡时期的地层序列。

浙江以江山-绍兴断裂带为界被一分为二(图 1(b)),此带以北称为浙西北区,以南称为浙东南区。开化县底本剖面位于浙西北区下扬子地台的东南缘,属华南地层大区扬子地层区江南地层分区,属于盆地相(图 1(a))^[21]。

在底本剖面,地层自下而上由埃迪卡拉系西峰寺组、皮园村组以及下寒武统的荷塘组和大陈岭组组成(图 1(c)),其中西峰寺组和皮园村组是平行不整合接触^[22]。它们都是盆地深水沉积的产物,皮园村组厚约 130 m,岩性比较单一,主要是黑色硅质岩和硅质炭质泥岩组成,其中含有一些碳化的有机物碎片。皮园村组与其上的荷塘组以 1 层约 1 m 厚的磷块岩分界。荷塘组厚约 160 m,主要由磷块岩、石煤层、炭质页岩和黑色泥岩组成,发育水平细纹层理。在皖南蓝田剖面荷塘组磷块岩层之上的石煤层中发现了大量的呈软躯体保存的海绵生物化石、海绵骨针和软舌螺化石^[6,23],但是在底本剖面荷塘组石煤层中并没有发现这样的生物化石。

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集

浙西底本剖面皮园村组和荷塘组地层发育连续,并且出露完好,沿公路分布。在底本剖面自下而上以 2~8 m 为间距系统地采集了新鲜样品 53 件,皮园村组 27 件,荷塘组 26 件,这些样品点均匀分布在剖面中,基本涵盖了 E-C 过渡时期的全貌,能够反映 E-C 过渡时期下扬子盆地深水的氧化还原环境。在化学分析之前,对每块样品进行了破碎,仔细地挑选出新鲜,无次生岩脉的岩石碎块,粉碎至 200 目以下的粉末,然后进行各项分析测试。

2.2 样品分析与测试

(i) 铁组分提取。铁组分的提取方法采用 Poulton 和 Canfield^[24]提出的方法(表 1)。

待提取出各个铁组分的溶液并稀释,摇晃使其

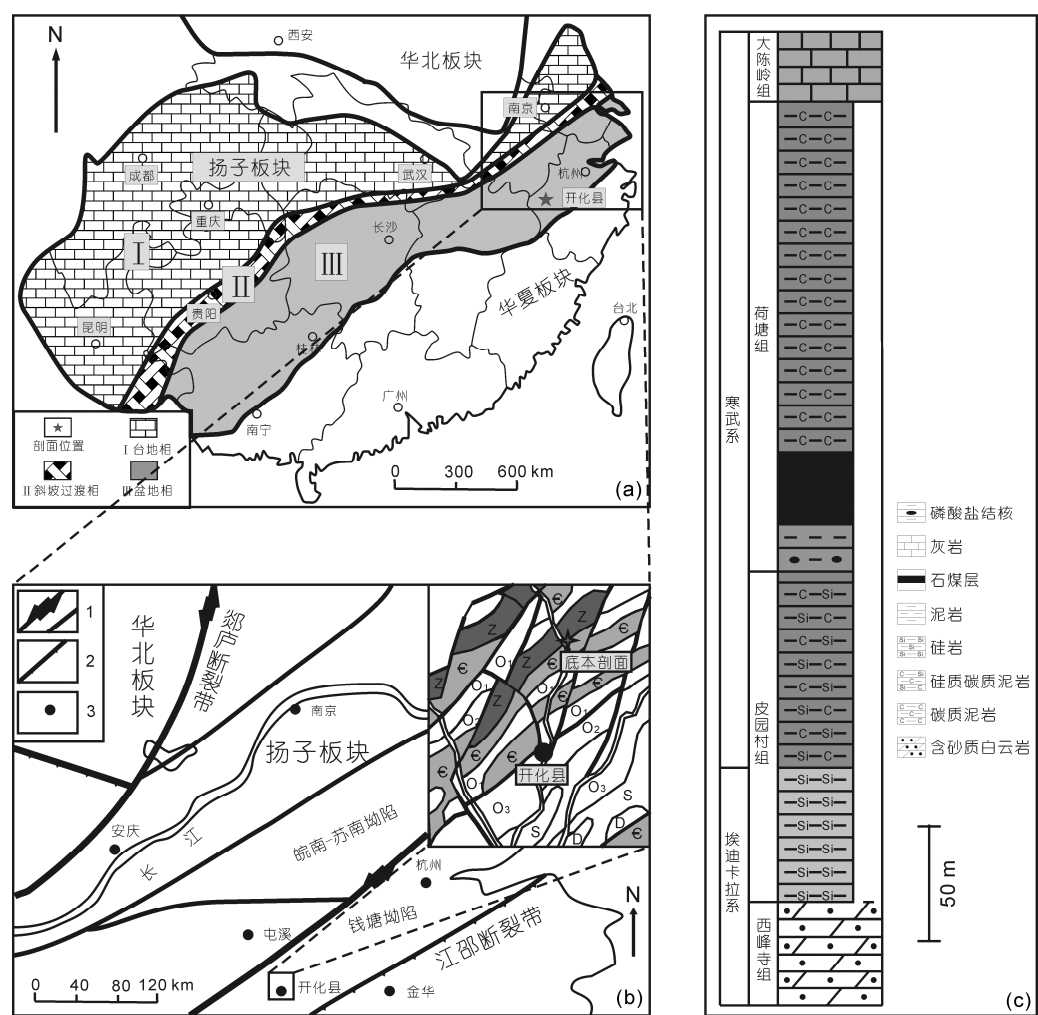


图 1 华南 E-C 过渡时期地质背景及地层柱状图

(a) E-C 过渡时期华南岩相古地理简图, 剖面位置(据文献[18]修改); (b) 皖南浙西区域构造地质图(据文献[19]修改); 1, 断裂; 2, 缝合线; 3, 城市; (c) 底本剖面地层柱状图

表 1 铁组分的提取步骤及每一步的目标和偏差^[23]

提取步骤	提取目标	标准偏差(%)
1 mol/L 醋酸钠, pH 4.5, T=50℃, 加热 48 h	碳酸盐矿物中的铁(FeCarb)	≤5.4
50 g/L 连二亚硫酸钠 pH 4.8, T=50℃, 加热 2 h	氧化铁和氢氧化铁(FeOx)	≤4.4
0.2 mol/L 草酸铵, 0.17 mol/L 草酸, T=50℃, 加热 6 h	磁铁矿的铁(FeMag)	≤4.4
6 mol/L 盐酸, 加热至沸 48 h	总铁(FeT)	≤4

均匀混合后, 用北京华洋科技工程有限公司生产的 AAS2610 型原子吸收光谱仪测定各部分溶液中铁离子的浓度, 依据稀释比例及称取的样品量回算岩石样品中各个组分(FeCarb, FeOx, FeMag, FeT)的铁含量, 连同下面用铬还原法获取的黄铁矿的铁含量(FePy), 利用铁组分的定义式进行计算. 需要注意的是在这几步铁组分的提取中, FeOx 的提取是用

FeCarb 提取后的残渣样品, FeMag 的提取是用 FeOx 提取后的残渣样品, 但 FeT 提取时需要重新称取新鲜样品来进行溶解.

黄铁矿铁的含量是通过黄铁矿中硫的含量计算得到的, 而硫的提取方法采用 Canfield 等人^[25]的方法, 具体步骤不再详述. 其原理是铬还原法, 即是用锌粒与 HCl 反应产生原子态 H 将 CrCl₃ 还原为 Cr²⁺, 而后

在酸性条件下,用热的 Cr^{2+} 将黄铁矿中的 S^{2-} 还原为 S^{2-} ,并最终将黄铁矿中的硫转化为 Ag_2S 沉淀物收集起来,将黑色 Ag_2S 沉淀物过滤,风干,然后称取其质量.利用获得的 Ag_2S 质量回算原始的岩石样品中黄铁矿铁含量.

(ii) $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值测定. 称量已粉碎至 200 目以下的样品 3~5 g,用 4 mol/L 的盐酸浸泡反复处理(24 h),除去碳酸盐及其他酸溶性矿物,再用蒸馏水反复冲洗不溶残渣直至中性,将中性的残余样品放入烘箱中恒温 50℃ 烘干.取烘干样品 1~5 mg 包在锡囊里,压实后放入元素分析仪的托盘里,从托盘中掉进装有 CuO 的石英管,在 920℃ 下充分燃烧,将有机碳转化成 CO_2 ,由氦气当载体输送 CO_2 进入 IsoPrime100 型稳定同位素质谱仪(该 IRMS 接 Vario PYRO Cube 型元素分析仪 EA)测定其碳同位素组成.采用 VPDB 标准,分析精度 $\pm 0.3\text{‰}$.

(iii) 干酪根 H, C 元素含量测定. 共选取 32 个黑色泥岩样品进行干酪根的提取(表 S1). 其中皮园村组 13 个样品,荷塘组 19 个样品.干酪根提取方法见 Cai 等人^[26],将所得干酪根样品称量 0.5~1.5 mg,利用元素分析仪 EURO3000 测试其 H, C 含量,计算 H/C 摩尔比值以分析其受后期改造作用的影响,分析精度 $\pm 0.5\%$.

铁组分和干酪根所有样品前处理及分析测试均在中国科学院地质与地球物理研究所油气资源重点实验室完成. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值实验分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的稳定同位素实验室完成,分析数据详见表 S1.

3 结果

3.1 铁组分

皮园村组除 DP-4 和 DP-5 两个样品 FePy 含量较低($<0.01\%$),其他样品的 FePy 含量在 0.11%~2.25% 之间,平均值为 0.71%;高活性铁(FeHR)的含量在 0.76%~4.76% 之间,平均值为 1.98%;FeT 含量在 0.93%~7.15% 之间,平均值为 3.11%;FeHR/FeT 的值最低为 0.41,最大为 0.93,普遍大于 0.6;FePy/FeHR 的值在 <0.01 ~0.81 之间,只有 2 个样品大于 0.6,其他均在 0.6 之下,并且绝大部分样品都小于 0.5. 荷塘组 FePy 含量在 0.04%~3.72% 之间,平均值为 0.69%;FeHR 的含量在 0.23%~4.87% 之间,平均值为 1.61%;

FeT 含量在 0.26%~8.38% 之间,平均值为 2.65%;FeHR/FeT 的值最低为 0.39,最大为 0.88,普遍大于 0.5;FePy/FeHR 的值在 0.05~0.76 之间,只有 5 个样品大于 0.6,其他均在 0.6 之下(表 S1).

3.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的变化

皮园村组 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的组成从 -32.54‰ ~ -27.58‰ ,整体有 5‰ 的变化,平均值为 -31.24‰ . 荷塘组 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的组成为 -33.66‰ ~ -28.81‰ ,整体也有近 5‰ 的变化,平均值为 -31.58‰ ,与皮园村组类似(表 S1).

皮园村组底部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值经历了从低到高再降低的过程,在距皮园村底部 30 m 处达到整个剖面的最大值 -27.58‰ ,而在距底 52 m 处发生一次明显的负偏.在这次负偏之后,皮园村组的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值基本上稳定在 -32‰ ~ -31‰ 之间,中间经历两次小的偏移,但偏移幅度都在 1‰ 之内.在皮园村组结束,荷塘组开始时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值也产生了一次小的波动,然后一直趋于平稳,直到荷塘组下部 184 m 处,又经历了一次较大的正偏,偏移幅度近 3‰,之后再度稳定在 -32‰ 左右,中间有少许的波动.到了荷塘组上部, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值再次正偏,大约有 2.5‰ 的偏移幅度,然后又维持在 $-29\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$,直到剖面顶部(图 2(c)).

底剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值可以划分为 5 个阶段:第一阶段均值是 -29.45‰ ,第二阶段均值是 -31.65‰ ,第三阶段均值是 -32.97‰ ,第四阶段均值是 -31.13‰ ,第五阶段均值是 -28.99‰ .从总体上来看, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值是呈现先降低后升高的变化特征(图 2(c)).

3.3 干酪根 H/C 摩尔比值

皮园村组 13 个样品干酪根的 H/C 摩尔比值分布区间是 0.24~0.56,平均值是 0.33. 荷塘组 19 个样品干酪根的 H/C 摩尔比值分布区间是 0.19~0.65,平均值是 0.30(表 S1).

4 讨论

4.1 埋藏作用及风化作用对有机碳同位素和铁组分的影响

沉积岩的风化作用与埋藏成岩阶段的热变质作用都可能改变有机质的碳同位素值和铁组分中不同形式的铁含量.沉积有机质中初级生产力形成的有

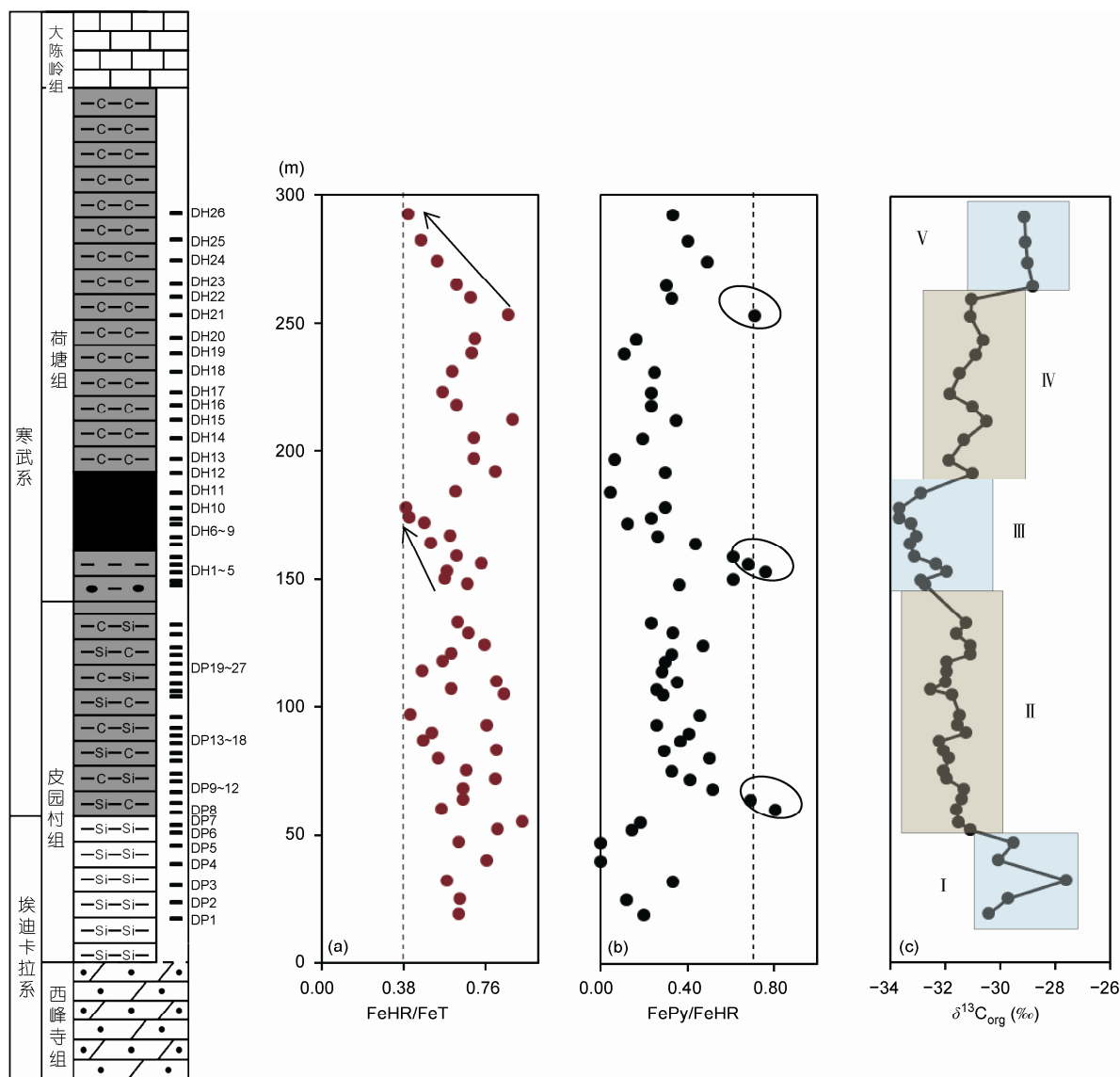


图 2 浙西底本剖面皮园村组和荷塘组铁组分散点图

(a) FeHR/FeT ; (b) FePy/FeHR ; (c) 底本剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 曲线图; 图中虚线分别代表 0.38 和 0.7, 圆圈代表 3 次硫化事件, 其余参见图 1

机质在经历热成熟作用之后, 有机质中的轻碳同位素会优先释放, 从而影响有机碳同位素的真实性. 有机地球化学的研究结果表明, 干酪根的 H/C 摩尔比是评价沉积岩保存状态和成熟度的重要指标. Strauss 等人^[27]通过对干酪根的研究表明, 当干酪根 H/C 摩尔比值小于 0.2 时, 其干酪根遭受了强烈的后期热改造作用, 有机碳同位素值会受到很大的影响, 与干酪根 H/C 摩尔比值会有明显的负相关性. 我们所选样品干酪根的 H/C 摩尔比除 DH-24(0.19)外, 其他样品都大于 0.2, 并且小于 1, 并且与有机碳同位素值没有

明显相关性(图 3(a)), 这一结果与四川沙滩剖面类似^[11], 表明皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩样品受到后期热改造作用的影响较小. 另外, 由于所采样品为露头样品, 因此需要考虑风化作用对样品的影响. 可以用 FeOx 与 FePy 是否存在负相关性来评估^[28], 相关性分析表明本研究中 FeOx 与 FePy 并不存在任何相关性(图 3(b)), 说明所研究样品受表生风化作用影响较小. 因此, 这些研究结果指示底本剖面皮园村组硅质岩和荷塘组黑色泥岩没有遭受强烈的热变质作用和风化作用, 记录了地层原始的沉积信息.

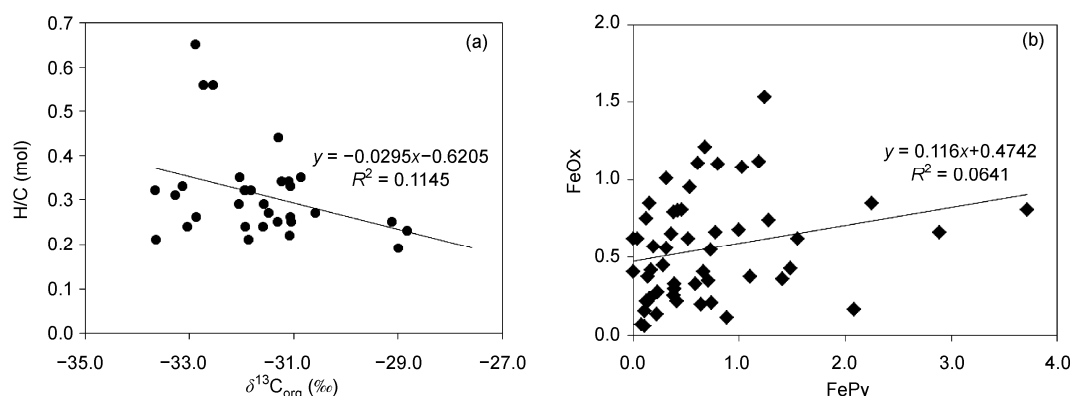


图3 干酪根 H/C 摩尔比与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 线性关系图(a)以及 FeOx 与 FePy 线性关系图(b)

4.2 同时期碳同位素地层对比

全球 E-C 界线处具有无机碳和有机碳同位素同时负偏的特征, 这给研究者进行 E-C 界线的确定和地层对比提供了一个很好的工具^[29-31]. 目前碳同位素的负偏以及小壳化石的首次出现被建议作为 E-C 分界的标志^[32]. 底本剖面由于缺乏精确年代地层数据, 并且标志性生物化石稀少, 无法作地层对比的依据, 故只能依据岩石地层和碳同位素值大致进行横向地层层位对比.

底本剖面皮园村组中下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的最大偏移量可达 5‰左右(Ⅱ), 这可以与上扬子地区盆地岩屋滩剖面陡山沱组与留茶坡组之间^[11], 龙鼻嘴剖面留茶坡组内部^[33], 斜坡相松桃剖面陡山沱组与留茶坡组之间^[10], 老林剖面白岩哨段与小歪头山段^[34], 台地相肖滩剖面白岩哨段与小歪头山段^[35,36], 柑子坪剖面灯影组与留茶坡组之间的碳同位素负偏一一对应^[13], 只是偏移幅度小于滇东老林, 肖滩剖面 and 湘西柑子坪剖面(负偏 8‰~10‰), 但大于松桃剖面 and 龙鼻嘴剖面(负偏 2‰~4‰). 虽然碳同位素偏移幅度不同, 但可以肯定的是这次碳同位素负偏在中国南方 E-C 过渡时期广泛存在. 同时在该时期碳同位素强烈负偏同样可以在西伯利亚北部的 Anabar 隆起带上的 Staraya Rechka 组顶部见到(N), 其小壳化石组合 (*Anabarites Trisulcatus* Zone) 首次出现在上覆 Manykai 组的底部^[32]; 这种同位素负异常同样也在摩洛哥 Anti-Atlas 的 Adoundon 组最底部出现^[37]. 实际上, 上述现象在世界上很多地方的同时代地层中均存在. 另外, 在地层岩性对比上, 有机碳同位素最大偏移处的岩性有硅质岩变为含炭质硅质泥岩, 炭质

含量明显增多, 这与上述的其他剖面 E-C 界线处岩性变化也是一致的^[11,13]. 因此, 认为底本剖面 E-C 界线应当被置于皮园村组中下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的最大负偏移处(Ⅱ)(图 4).

在底本剖面 E-C 界线处 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值负偏(Ⅱ)之后, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值基本稳定下来, 只是在 a 处出现了小范围的波动, 并且幅度很小, 这可以和龙鼻嘴剖面 E-C 界线之上的 b 处^[33], 肖滩剖面 E-C 界线之上的 c 处相对应^[35,36], 但 b 处的波动幅度更大一些, 另外在西伯利亚 Anabar 剖面 E-C 界线之上的 d 处也和这次波动相对应^[32], 并且波动幅度也比 a, c 处大, 和 b 处相当(图 4). 在皮园村组上部Ⅲ处的这次正偏可以和多个剖面对应起来, 但偏移幅度和岩屋滩剖面、松桃剖面、肖滩剖面相似, 小于龙鼻嘴剖面相对应的偏移, 在西伯利亚 Anabar 剖面也有相似的偏移, 这次的偏移幅度相对都较小. 底本剖面随后则一直是缓慢负偏直到荷塘组下部Ⅳ处, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值为 -33.66‰, 是整个剖面的最低值, 这可以与湘西岩屋滩剖面小烟溪底部负偏(S1)^[11], 松桃剖面九门冲组 S2 处以及柑子坪剖面牛蹄塘组底部 S3 处相对应^[10,13], 西伯利亚 Anabar 剖面也显示出小幅的负偏^[32](图 4). 在荷塘组Ⅳ与Ⅴ偏移之间有一次小幅度正偏(e 处), 这可以和龙鼻嘴剖面 f 处, 岩屋滩剖面 g 处和西伯利亚 Anabar 剖面的 h 处一一对应, 并且这次的正偏幅度相对较小. 到了荷塘组上部Ⅴ处出现的正偏, 偏移幅度为 2.5‰, 这次正偏之后, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值趋于稳定. 通过不同剖面的碳同位素对比, 可以进一步确定下扬子地区荷塘组和上扬子地区小烟溪组, 牛蹄塘组基本是对应的, 它们在年龄上应相当于 Meishucunian-Qiongzhusian (或 Tommotian-Attabanian).

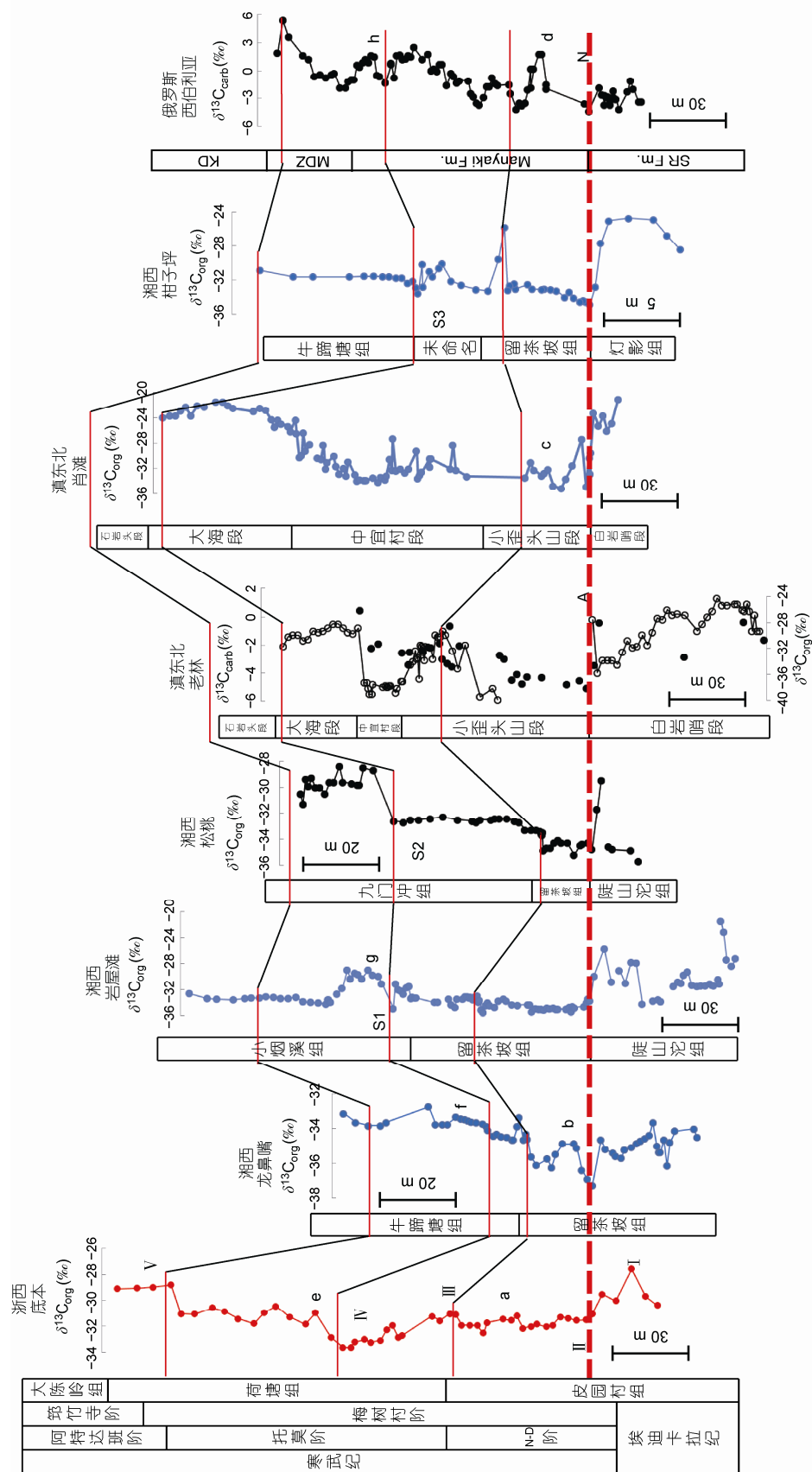


图 4 研究区转折时期底本剖面与其他地区碳同位素对比图
其他地区包括湘西龙鼻嘴^[11], 湘西龙鼻嘴^[33], 滇东北老林^[34], 滇东北肖滩^[35,36], 湘西柑子坪^[13]及俄罗斯西西伯利亚^[32]

总体上看,虽然每个剖面不同处的负偏或者正偏的幅度可能在不同地点有所差异,但总体上的变化趋势是基本一致的.从碳同位素的对比可以清晰地看出底本剖面与其他同时期剖面具有很好的对应关系.因此,底本剖面皮园村组中下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的最大负偏处(II)即是埃迪卡拉纪与寒武纪的分界点.

4.3 铁组分指标

海洋环境中铁的供给源包括:河流输入的陆源风化来源铁、风尘携带的铁、海底热液注入的铁、冰川携带入海的铁等类型^[38].因此,海洋沉积物中赋存有各种形式的含铁矿物.然而,不同形式的铁与 H_2S 反应形成 AVS(acid volatile sulfide)或黄铁矿的速率存在巨大的差异^[39].按照能否在早成岩阶段以前与 H_2S 反应,将铁划分出高活性铁(highly reactive iron, FeHR)和非活性铁(unreactive iron, FeUR)两种类型^[3,39,40].前者主要包括黄铁矿的铁(FePy)、碳酸盐矿物中的铁(FeCarb)、氧化铁和氢氧化铁(FeOx)和磁铁矿的铁(FeMag),后者主要是硅酸岩形式存在的铁,包括层状硅酸岩铁、钛铁矿等.

铁组分的指标参数主要包括: $\text{FePy}:\text{FeS}_2$, $\text{FeCarb}:\text{FeCO}_3$, $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$, $\text{FeOx}:\text{FeOOH}$, Fe_2O_3 和 $\text{FeMag}:\text{Fe}_3\text{O}_4$, 除各种易反应铁(FeHR)外,还包括不易反应的硅酸盐矿物中的铁,二者之和为总铁(FeT),其提取方法见表 1.通过大量的现代和古代海相沉积物的实例研究, Raiswell 和 Canfield^[41]提出将 FeHR/FeT 的值大于 0.38 界定为缺氧环境(anoxic),小于 0.38 定义为氧化环境(oxic).事实上,氧化环境上限比值 0.38 对氧化沉积环境来讲是一个极高的值,因为当沉积岩遭受了热变质作用后,会有部分高活性铁转变为非活性铁,该氧化还原状态分界值可以低至 0.15^[42],然而,我们通过测试其干酪根的 H/C 摩尔比,表明后期热变质对样品的影响很小.另外, Poulton 和 Raiswell^[43]通过对显生宙页岩的研究显示在氧化环境下古代沉积物的这个比值是 0.22,也即是说 $\text{FeHR}/\text{FeT} \geq 0.38$ 指示缺氧环境, $\text{FeHR}/\text{FeT} \leq 0.22$ 指示氧化环境,其中间值定义为可能缺氧的沉积环境.依据 FePy/FeHR 是否大于 0.8,将 FeHR/FeT 大于 0.38 的缺氧环境进一步细分为硫化与含铁两种环境类型,也即是: $\text{FeHR}/\text{FeT} \geq 0.38$, $\text{FePy}/\text{FeHR} \geq 0.8$ 指示硫化环境; $\text{FeHR}/\text{FeT} \geq 0.38$, $\text{FePy}/\text{FeHR} < 0.8$ 指示缺氧含铁环境.0.8 这个值是利用统计得出的铁组分来限定

的,然而, FeCarb 和 FeMag 在实验中有可能没有被完全抽提出来^[40],因此,缺氧硫化的下限 0.8 这个比值定的有些偏高.最近 März^[44]在研究显生宙沉积物时,认为把 FePy/FeHR 的值界定在 0.7 来区分缺氧含铁和缺氧硫化则更为合适,而 0.7~0.8 之间的值也被定义为可能硫化环境.

由于铁组分比值 0.38/0.8 等这些判识标准是建立在页岩或泥岩等碎屑岩的基础上,因此,当遇到硅质岩样品时,我们需要细致分析铁组分这一手段是否合理有效.铁组分对于硅质岩的适用性取决于硅质岩的成因.硅质岩或为成岩交代碳酸盐岩,或为泥质岩早成岩过程中 SiO_2 的再分配和富集^[45].显然,交代成因的硅质岩不适用于铁组分研究.对于泥质岩硅化形成的硅质岩,从页岩到硅质岩 SiO_2 含量逐渐升高(从 80% 逐渐转变为 90% 及以上),形成一系列过渡岩石,因此硅质岩和泥岩的截然划分没有统一的标准,较为主观.在此过程中, SiO_2 对其他地球化学成分(或其他主量元素)有稀释作用.有研究认为,在硅化稀释过程中, Fe 元素属于保守元素而未发生显著迁移,仍受控于水体和早成岩过程的氧化还原性质^[46].而且这种稀释作用对于所有铁组分是一致的,判断指标采用的是含量比值关系,因此理论上,铁组分指标可以用来适用于这类硅质岩.硅质岩(及硅铁建造)的微量,稀土数据也常用于指示古海洋氧化还原环境^[47,48],其理论依据也是源于此.虽然硅质岩 0.38 阈值可能有些误差,但是本文的数据 FeHR/FeT 的值普遍大于 0.5,仍然处于传统的缺氧区域,而且此结论也与前人同时代地层的氧化还原性质结论一致^[33,49].综上所述,认为底本剖面皮园村组硅质岩的铁组分数据可以用来分析古环境氧化还原状态.

4.4 E-C 过渡时期华南下扬子盆地深水氧化还原状态

底本剖面皮园村组硅质岩段和荷塘组黑色泥岩段 FeHR/FeT 的值都大于 0.38(图 2(a),表 S1),表明在 E-C 过渡时期华南下扬子深水盆地整体处于缺氧的状态,但是在 120~180 m 的这段沉积期间,刚好跨越皮园村组和荷塘组分界线, FeHR/FeT 的值从 0.7 左右递减至 0.38 左右,这似乎有氧化的趋势,但依旧没有低于 0.38 这个界限,尤其是石煤层段的环境依旧是缺氧,这可能是由于间歇性或脉冲式的自由氧被带入而造成,但带入的氧气量可能使斜坡地区发生

了短暂的氧化事件,因为在斜坡相皖南地区蓝田剖面荷塘组的石煤层中发现有大量海绵化石,这被认为是自由氧的侵入所导致短暂氧化而造成海绵生物生活^[50].但在盆地相底本剖面的石煤层并没有发现海绵化石,自由氧被带入的量并不足以使深海出现短暂的氧化,更没有达到今天深海这样的氧化水平.到了荷塘组的上部(即 250 m 以后), FeHR/FeT 的值又经历了一次从 0.87 减小至 0.4 的过程,并且岩石的颜色也由黑色变为灰色.前面的地层对比我们知道这已经接近筇竹寺阶的底部,说明水体中的含氧量开始逐渐增多,直至筇竹寺阶中后期达到完全氧化^[33].在确定其环境处于缺氧状态之后,利用 FePy/FeHR 的值来进一步判别海水到底是含铁还是硫化.

底本剖面皮园村组和荷塘组 FePy/FeHR 的值分布区间比较大,从小于 0.01 到 0.81 都有出现,但大部分样品的值都小于 0.5(图 2(b),表 S1),说明整个盆地的主体还是含铁的,没有被硫化,但是在皮园村组中下部和荷塘组底部与上部分别有 3 次大于 0.7 甚至 0.8 的点出现,随后又都回落到 0.5 以下,这可能代表了 3 次海水硫化事件,皮园村中下部和荷塘组底部的 2 次硫化事件比较明显,荷塘组上部的那次硫化事件并不明显.荷塘组底部那次硫化事件的范围可能已到达斜坡,在属于斜坡带的皖南蓝田剖面荷塘组石煤层被认为是缺氧硫化环境^[50],但在深水区底本剖面的硫化只是短暂性或间歇性的出现.硫化水体的形成有很多因素控制,诸如大气氧含量,海水硫酸盐浓度,BSR,海平面变化等因素^[51].通过 FePy/FeHR 对 FeHR/FeT 比值的二元图解投点,数值点的主体落入图 5 的 N 区,即 FePy/FeHR 小于 0.7 且 FeHR/FeT 比值大于 0.38 的缺氧含铁的区域,这意味着 E-C 过渡时期华南下扬子盆地深水仍以缺氧含铁为主要特征.但是,在剖面上有几个点落在了图 5 的 M 和 K 区,与澳大利亚北部中元古界 Roper Group 盆地相沉积岩样品一样^[52],反映了短暂的硫化事件.事实上,发生在 E-C 过渡时期短暂的海洋硫化在桂北泗里口剖面、湘西龙鼻嘴剖面、贵州松桃剖面都有出现^[10,33,49],并且也在碳(碳酸盐岩)和硫(碳酸盐岩中微量硫酸盐)同位素的异常上有所反映^[53].另外,在华南台地边缘,牛蹄塘底部广泛沉积 Ni-Mo-PGE-Au 等多金属硫化物矿层(一般厚 10~20 cm)^[13,54],指示水体金属硫化物的短暂增多.而在底本剖面,荷塘组底部的这次硫化事件刚好和华南多金属硫化物矿层的出

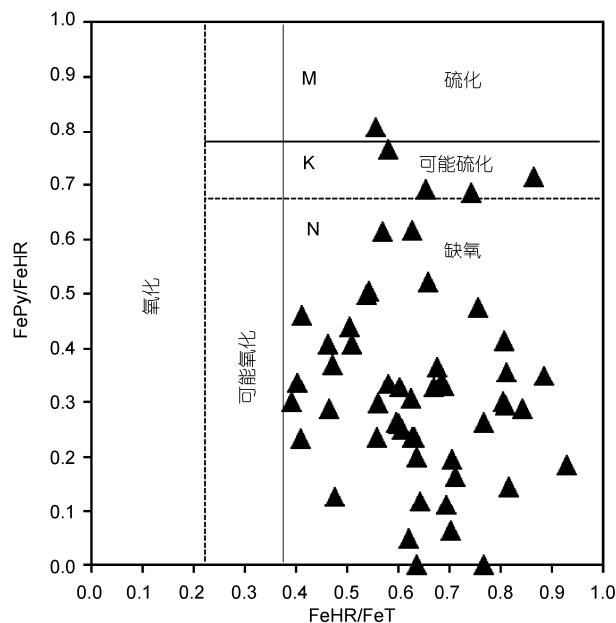


图 5 浙西底本剖面皮园村组和荷塘组 FePy/FeHR 与 FeHR/FeT 的二元图

框内虚线分别代表 0.22 和 0.7, 实线分别代表 0.38 和 0.8

现相一致,支持这一时期水体金属硫化物的短暂增多.

在华南地区桂北泗里口剖面老堡组^[49]、湘西龙鼻嘴剖面留茶坡组和牛蹄塘组的铁组分都显示这一时期上扬子盆地深水是缺氧含铁的沉积环境^[33].本文所研究浙西底本剖面皮园村组和荷塘组的铁组分进一步证实下扬子深水盆地在 E-C 过渡时期也是缺氧含铁的,但会有短暂的硫化事件出现.从同时期地层的横向对比来看,E-C 过渡时期整个华南深水盆地都是处在缺氧含铁的沉积环境中,但是会有间歇性的硫化事件和氧化事件扰动深水区.

4.5 E-C 过渡时期海洋环境变化与生物演化的关系

越来越多的研究表明地球上的生命演化,特别是真核生物和早期后生动物的演化与地球海洋的氧化还原状态密切相关^[55-57].Anbar 和 Knoll^[4]提出了著名的生物无机桥假说(bioinorganic bridge),认为中元古代广泛存在的缺氧硫化水体极大地限制了海洋生物固氮元素 Fe, Mo, Co 等的浓度,从而限制了海洋真核生物的演化.地球表层自由氧的出现被认为是在早期地球历史中导致需氧后生动物出现的关键因素^[58].大气中氧浓度的增加使得水体中含氧量增多,促进了生态学的创新,因此氧的增加会加速一些物种的多样性^[55,57].相反地,在全面氧化之前,深海缺

氧占主导的海洋环境也暗示了海水表面的氧浓度还没有足够的高,但这些氧仅能支撑更小尺寸的生物生存.另外,深水缺氧的水体不断侵入浅水氧化区,抑制了浅水生物生态系统的扩张,也阻碍后生动物的发展^[12,55,56].

这里就 E-C 过渡时期海洋的氧化还原条件与生物多样性之间的关系进行讨论.在华南,下扬子地区的多个剖面发现生物化石,诸如浙江省富阳县发现的梅树村期小壳化石^[59],皖南早寒武世荷塘组海绵动物群和海绵骨针化石等^[6,23,50].上扬子地区也是如此,滇东、川西、陕南、川北、鄂西等地都有小壳化石或生物群的发现^[5,17,60].然而,这些生物群主要出现在浅水陆棚区,深水区还没有大的生物群出现,说明深水区含氧量依然很低,不足以支撑生物的生活.到了早寒武世筇竹寺阶(相当于 Atdabanian)中期,澄江生物群的出现标志“寒武纪生命大爆发”已经拉开了序幕^[55~57,61].底本剖面生物出现的时间还难以确定,因为在底本剖面暂时还没有发现生物化石.但是,湘西龙鼻嘴剖面深水区在这时已经开始氧化,出现了宏体海绵生物化石^[33].宏体海绵生物群的出现也被认为是寒武生命大爆发的重要事件^[23].在 E-C 过渡时期,生物出现过程与本文的研究结论是一致的.通过底本剖面的铁组分研究,发现在荷塘组下部的石煤层附近虽然还是缺氧环境,但有一次自由氧侵入事件,而这也刚好和斜坡相皖南地区蓝田剖面荷塘组石煤层中有生物化石的发现相一致^[50],这也进一步说明浅水区的含氧量已经能够支撑生物的生活,

深水区生物的出现还要延后,而到了荷塘组上部,铁组分数据显示水体的含氧量有再次增加的趋势,表明 E-C 过渡时期的海洋环境是逐步氧化,并渐进式的推动浮游生物和深水生物群的演化.因此, E-C 过渡时期,扬子盆地深水区依然处于缺氧为主导的环境,这制约了后生动物的演化,为理解“寒武纪生命大爆发”的时序和过程提供了重要的参考.

5 结论

本文通过对底本剖面所采 53 件样品的铁组分和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值分析,发现 FeHR/FeT 的值最低为 0.39,普遍大于 0.5; FePy/FeHR 的值在 <0.01~0.81 之间,只有 7 个样品大于 0.6,其他均在 0.6 之下,并且绝大部分样品都小于 0.5.从 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值对比可以清晰地看出底本剖面与其他剖面具有很好的对应关系,并且界定出埃迪卡拉纪与寒武纪的分界点即是在底本剖面皮园村组下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的最大负偏处(II).总之, E-C 过渡时期下扬子深水盆地仍是以缺氧含铁为主,偶尔会出现间歇性的硫化.另外,深水区的含氧量在某些时段可能有增加的趋势,但氧的增加量并没有使深海达到完全氧化的状态.从同时期地层的横向对比来看, E-C 过渡时期整个华南深水盆地都是处在缺氧含铁的沉积环境中,但是会有间歇性的硫化事件和氧化事件扰动深水区. E-C 过渡时期古海洋缺氧含铁环境制约了后动物在深水区的出现和演化,并且为充分认识“寒武纪生命大爆发”的时空顺序和过程提供了重要的参考.

致谢 中国石油勘探开发研究院罗平教授指导完成了野外采样工作,中国科学院广州地球化学研究所谢露华老师指导完成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值测试,中国科学院地理科学与资源研究所刘永林博士和中国科学院地质与地球物理研究所陈雅丽博士,周锡强博士参与论文前期讨论以及陈代钊研究员和储雪蕾研究员进行了指导,审稿人提出宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢.

参考文献

- 1 Canfield D E. A new model for Proterozoic Ocean chemistry. *Nature*, 1998, 396: 450–453
- 2 Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, et al. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature*, 2006, 444: 744–747
- 3 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
- 4 Anbar A D, Knoll A H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge. *Science*, 2002, 297: 1137–1142
- 5 Steiner M, Mehl D, Reitner J, et al. Oldest entirely preserved sponges and other fossils from the lowermost Cambrian and a new facies reconstruction of the Yangtze Platform (China). *Berliner Geowissenschaft Abhandl (E)*, 1993, 9: 293–329
- 6 Yuan X L, Xiao S H, Parsley R L, et al. Towering sponges in an Early Cambrian Lagerstätte: Disparity between nonbilaterian and bilaterian epifaunal tierers at the Neoproterozoic-Cambrian transition. *Geology*, 2002, 30: 363–366

- 7 Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep water chemistry. *Science*, 2008, 321: 949–952
- 8 Mcfadden K A, Huang J, Chu X L. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 9: 3197–3202
- 9 Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A Stratified Redox Model for the Ediacaran Ocean. *Science*, 2010, 328: 80–83
- 10 Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, et al. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2007, 254: 175–193
- 11 Guo Q J, Strauss H, Liu C Q, et al. Carbon isotopic evolution of the terminal Neoproterozoic and early Cambrian: Evidence from the Yangtze Platform, South China. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2007, 254: 140–157
- 12 Zhu M Y, Zhang J, Steiner M, et al. Sinian and Early Cambrian stratigraphic frameworks from shallow to deep water facies of the Yangtze Platform, an integrated approach. *Prog Nat Sci*, 2003, 13: 951–960
- 13 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
- 14 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
- 15 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
- 16 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
- 17 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. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2001, 169: 165–191
- 18 董琳, 宋伟明, 肖书海, 等. 皖南地区埃迪卡拉系皮园村组微体和宏体化石——兼论埃迪卡拉纪-寒武纪界线. *地层学杂志*, 2012, 36: 600–609
- 19 王清晨, 蔡立国. 中国南方显生宙大地构造演化简史. *地质学报*, 2007, 81: 1025–1040
- 20 朱光, 徐嘉炜, 刘国生, 等. 下扬子地区前陆变形构造格局及其动力学机制. *中国区域地质*, 1999, 18: 73–79
- 21 钱建民, 李海亭, 徐岳行, 等. 扬子地台东南缘黑色岩系(荷塘组)地球化学研究. *矿物岩石*, 2010, 30: 95–102
- 22 杨爱华, 朱茂炎, 张俊明. 皖南-浙西寒武系黄柏岭组和荷塘组的年代地层学研究. *地层学杂志*, 2008, 32: 343–352
- 23 Xiao S H, Hu J, Yuan X L, et al. Articulated sponges from the Lower Cambrian Hetang Formation in southern Anhui, South China: Their age and implications for the early evolution of sponges. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2005, 220: 89–117
- 24 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
- 25 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
- 26 Cai C F, Li K K, Zhang C M, et al. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin. *Org Geochem*, 2009, 40: 755–768
- 27 Strauss H, Des Marais D J, Hayes J M, et al. Concentrations of Organic Carbon and Maturities and Elemental Compositions of Kerogens. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 95–99
- 28 Li C, Love G D, Lyons T W, et al. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine basin, Datangpo Formation, South China. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 331: 246–256
- 29 Kaufman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Res*, 1995, 73: 27–49
- 30 Shen Y A, Schidlowski M. New C isotope stratigraphy from southwest China: Implications for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze Platform and global correlations. *Geology*, 2000, 28: 623–626
- 31 Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, et al. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian-Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion. *Gondwana Res*, 2008, 14: 193–208
- 32 Kaufman A J, Knoll A H, Semikhatov M A, et al. Integrated chronostratigraphy of Proterozoic-Cambrian boundary beds in the western Anabar region, northern Siberia. *Geol Mag*, 1996, 133: 509–533
- 33 Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran-Cambrian transition and implications for bioradiation. *Chem Geol*, 2012, 306: 129–138
- 34 Li D, Ling H F, Jiang S Y, et al. New carbon isotope stratigraphy of the Ediacaran-Cambrian boundary interval from SW China: Implications for global correlation. *Geol Mag*, 2009, 146: 465–484
- 35 周传明, 张俊明, 李国祥, 等. 云南永善肖滩早寒武世早期碳氧同位素记录. *地质科学*, 1997, 32: 201–211
- 36 Li D, Ling H F, Shields-Zhou G, et al. Carbon and strontium isotope evolution of seawater across the Ediacaran-Cambrian transition: Evidence from the Xiaotan section, NE Yunnan, South China. *Precambrian Res*, 2013, 225: 128–147

- 37 Magaritz M, Kirschvink J L, Latham A J, et al. The Precambrian-Cambrian boundary problem: Carbon isotope correlations for Vendian and Tommotian time between Siberia and Morocco. *Geology*, 1991, 19: 847–850
- 38 Raiswell R, Canfield D E. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem Perspect*, 2012, 1: 1–322
- 39 Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am J Sci*, 1992, 292: 659–683
- 40 Anderson T F, Raiswell R. Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments. *Am J Sci*, 2004, 304: 203–233
- 41 Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am J Sci*, 1998, 298: 219–245
- 42 Raiswell R, Newton R, Bottrell S H, et al. Turbidite depositional influences on the diagenesis of Beecher's Trilobite Bed and the Hunsrück Slate; sites of soft tissue pyritization. *Am J Sci*, 2008, 308: 105–129
- 43 Poulton S W, Raiswell R. The low temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition. *Am J Sci*, 2002, 302: 774–805
- 44 März C, Poulton S W, Beckmann B, et al. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 3703–3717
- 45 Murray R, Jones D, Brink M. Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet. *Geology*, 1992, 20: 271
- 46 Takebe M, Yamamoto K. Geochemical fractionation between porcellanite and host sediment. *J Geol*, 2003, 111: 301–312
- 47 Bolhar R, Van Kranendonk M, Kamber B. A trace element study of siderite-jasper banded iron formation in the 3.45 Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton-Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Res*, 2005, 137: 93–114
- 48 Slack J, Grenne T, Bekker A, et al. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 255: 243–256
- 49 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 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. *科学通报*, 2010, 55: 2010–2017
- 50 Zhou C M, Jiang S Y. Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2009, 271: 279–286
- 51 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
- 52 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
- 53 Fike D A, Grotzinger J P. A paired sulfate-pyrite $\delta^{34}\text{S}$ approach to understanding the evolution of the Ediacaran-Cambrian sulfur cycle. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 2636–2648
- 54 Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, et al. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2007, 254: 217–228
- 55 Knoll A H, Carroll S B. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology. *Science*, 1999, 284: 2129–2137
- 56 Marshall C R. Explaining the Cambrian “Explosion” of animals. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2006, 34: 355–384
- 57 Erwin D H, Laflamme M, Tweedt S M, et al. The Cambrian conundrum: early divergence and later ecological success in the early history of animals. *Science*, 2011, 334: 1091–1097
- 58 Raff R A, Raff E C. Respiratory mechanisms and metazoan fossil record. *Nature*, 1970, 228: 1003–1005
- 59 赵建新, 岳昭. 浙西早寒武世梅树村期小壳化石新发现及展旦系-寒武系的分界. *科学通报*, 1987, 32: 1168–1170
- 60 陈平. 地层古生物论文集. 北京: 地质出版社, 1984. 49–64
- 61 侯先光, 冯向红. 澄江生物化石群. *生物学通报*, 1999, 34: 6–8

补充材料

表 S1 底本剖面铁组分的含量(%)及比值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)和 H/C 摩尔比值

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表 S1 底本剖面铁组分的含量(%)及比值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)和 H/C 摩尔比值^{a)}

地层	样品号	厚度 (m)	FeCarb (wt%)	FeOx (wt%)	FeMag (wt%)	FePy (wt%)	FeT (wt%)	FePY/ FeHR	FeHR/ FeT	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰, VPDB)	H/C
皮园村组	DP-1	19	0.62	0.28	0.03	0.23	1.82	0.20	0.64	-30.39	
皮园村组	DP-2	25	0.83	0.42	0.02	0.17	2.24	0.12	0.64	-29.71	
皮园村组	DP-3	32	0.41	0.33	0.04	0.39	2.01	0.33	0.58	-27.58	
皮园村组	DP-4	40	0.50	0.41	0.01	0.00	1.20	0.00	0.77	-30.05	
皮园村组	DP-5	47	0.15	0.62	0.02	0.00	1.24	0.00	0.64	-29.52	
皮园村组	DP-6	52	0.59	0.06	0.00	0.11	0.93	0.14	0.82	-31.06	0.33
皮园村组	DP-7	55	0.84	0.14	0.00	0.22	1.29	0.18	0.93	-31.51	
皮园村组	DP-8	60	0.32	0.17	0.01	2.08	4.63	0.81	0.56	-31.57	0.29
皮园村组	DP-9	64	0.25	0.36	0.02	1.41	3.12	0.69	0.65	-31.39	
皮园村组	DP-10	68	0.14	0.22	0.02	0.41	1.20	0.52	0.66	-31.29	0.44
皮园村组	DP-11	72	0.26	0.26	0.02	0.38	1.14	0.41	0.81	-31.94	
皮园村组	DP-12	75	1.68	0.12	0.01	0.88	4.02	0.33	0.67	-32.05	0.29
皮园村组	DP-13	80	0.46	0.74	0.07	1.28	4.69	0.50	0.54	-31.87	
皮园村组	DP-14	83	1.47	0.68	0.26	1.00	4.21	0.29	0.81	-32.03	0.35
皮园村组	DP-15	87	0.44	1.53	0.16	1.24	7.15	0.37	0.47	-32.19	
皮园村组	DP-16	90	0.28	1.08	0.14	1.03	4.95	0.41	0.51	-31.22	0.34
皮园村组	DP-17	93	0.34	0.65	0.03	0.36	1.80	0.26	0.77	-31.55	
皮园村组	DP-18	97	0.15	0.30	0.01	0.39	2.06	0.46	0.41	-31.47	0.27
皮园村组	DP-19	105	1.23	0.55	0.03	0.73	3.01	0.29	0.84	-31.74	
皮园村组	DP-20	107	0.44	0.81	0.06	0.46	2.95	0.26	0.60	-32.54	0.56
皮园村组	DP-21	110	1.00	1.12	0.06	1.19	4.15	0.35	0.81	-31.96	
皮园村组	DP-22	114	0.37	1.21	0.11	0.68	5.10	0.29	0.46	-31.92	0.24
皮园村组	DP-23	118	0.22	0.95	0.08	0.53	3.17	0.30	0.56	-31.93	0.32
皮园村组	DP-24	121	1.06	0.35	0.05	0.71	3.60	0.33	0.60	-31.09	0.34
皮园村组	DP-25	124	1.40	0.85	0.26	2.25	6.30	0.47	0.76	-31.06	0.26
皮园村组	DP-26	129	0.43	1.10	0.08	0.80	3.53	0.33	0.68	-31.59	0.24
皮园村组	DP-27	133	0.40	0.79	0.05	0.38	2.56	0.23	0.63	-31.23	
荷塘组	DH-1	148	0.26	0.62	0.03	0.52	2.11	0.36	0.68	-32.73	0.56
荷塘组	DH-2	150	0.27	0.38	0.04	1.10	3.14	0.61	0.57	-32.88	0.65
荷塘组	DH-3	153	0.29	0.81	0.05	3.72	8.38	0.76	0.58	-31.94	0.32
荷塘组	DH-4	156	0.20	0.43	0.05	1.48	2.91	0.69	0.74	-32.30	
荷塘组	DH-5	159	0.20	0.62	0.15	1.55	4.01	0.62	0.63	-33.12	0.33
荷塘组	DH-6	164	0.25	0.66	0.09	0.78	3.52	0.44	0.51	-33.27	0.31
荷塘组	DH-7	167	0.30	0.80	0.08	0.42	2.68	0.26	0.60	-33.04	0.24
荷塘组	DH-8	172	0.07	0.75	0.02	0.12	2.01	0.13	0.48	-33.24	
荷塘组	DH-9	174	0.22	0.56	0.24	0.31	3.25	0.23	0.41	-33.64	0.21
荷塘组	DH-10	178	0.05	0.22	0.01	0.12	1.02	0.30	0.39	-33.66	0.32
荷塘组	DH-11	184	0.17	0.62	0.02	0.04	1.37	0.05	0.62	-32.87	0.26
荷塘组	DH-12	192	0.27	1.11	0.04	0.61	2.52	0.30	0.81	-30.98	
荷塘组	DH-13	197	1.68	0.38	0.01	0.14	3.14	0.06	0.70	-31.86	0.21
荷塘组	DH-14	205	0.25	1.01	0.03	0.31	2.27	0.19	0.70	-31.30	0.25
荷塘组	DH-15	212	0.07	0.07	0.01	0.08	0.26	0.35	0.88	-30.47	
荷塘组	DH-16	218	0.23	0.24	0.02	0.15	1.02	0.23	0.63	-30.98	
荷塘组	DH-17	223	0.18	0.16	0.02	0.11	0.84	0.23	0.56	-31.81	0.32
荷塘组	DH-18	231	0.17	0.22	0.03	0.14	0.92	0.25	0.61	-31.45	
荷塘组	DH-19	238	0.26	0.85	0.10	0.15	1.96	0.11	0.69	-30.86	0.35
荷塘组	DH-20	244	0.35	0.57	0.05	0.19	1.63	0.16	0.71	-30.59	0.27
荷塘组	DH-21	253	0.47	0.66	0.03	2.89	4.68	0.71	0.87	-31.08	0.22
荷塘组	DH-22	260	0.11	0.45	0.01	0.28	1.23	0.33	0.69	-31.04	0.25
荷塘组	DH-23	265	1.23	0.20	0.02	0.64	3.34	0.31	0.63	-28.81	0.23
荷塘组	DH-24	274	0.24	0.41	0.02	0.66	2.47	0.50	0.54	-28.99	0.19
荷塘组	DH-25	282	0.83	0.21	0.04	0.74	3.92	0.41	0.46	-29.06	
荷塘组	DH-26	292	0.76	0.33	0.08	0.59	4.37	0.34	0.40	-29.12	0.25

a) “0.00”表示含量<0.01%