

扬子地块埃迪卡拉纪浅层海洋氧化还原环境变化 及其对生物演化的影响

闫斌, 朱祥坤, 李津, 马健雄

(中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素重点实验室, 北京 100037)

摘要: 埃迪卡拉纪地球表生系统环境变化与生物演化历程息息相关, 但是对两者之间相互作用关系的认识还存在争议。本文以华南三峡地区九龙湾剖面埃迪卡拉系陡山沱组沉积序列的碳酸盐岩为研究对象, 利用稀醋酸分步淋洗提取碳酸盐相稀土元素信息, 建立了埃迪卡拉纪陡山沱期 Ce/Ce^{*} 值演化曲线。九龙湾剖面 Ce 异常曲线记录了还原/锰化-强氧化-次氧化-强氧化-弱氧化/还原的演化过程, 呈现两次完整的 Ce 负异常事件, 说明埃迪卡拉纪陡山沱期浅层水体在长期氧化的历程中出现了两次显著的氧化事件。这两次氧化事件分别与发生在 632 Ma 和 580 Ma 的深部水体阶段性氧化相契合, 而且同时期澳大利亚埃迪卡拉纪沉积序列也记录了 Ce 负异常, 暗示埃迪卡拉纪陡山沱期海洋可能发生了两次全球性的广泛增氧事件。基于扬子地块陡山沱组生物化石群记录的主要化石群产出层位与陡山沱期海洋氧化的沉积序列呈现清晰的耦合关系, 为海洋氧化促进埃迪卡拉纪陡山沱期多细胞后生动物的起源与演化提供了证据。

关键词: 九龙湾剖面; Ce/Ce^{*}; 陡山沱组; 埃迪卡拉纪; 扬子地块

中图分类号: P588.24⁺5; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0871-18

Shallow-marine redox conditions during the Ediacaran in the Yangtze Plateform and its impact on bio-evolution

YAN Bin, ZHU Xiang-kun, LI Jin and MA Jian-xiong

(MNR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The environmental changes in the Ediacaran epigenetic system of the Earth are closely linked to the evolution of organisms. However, there is still ongoing debate surrounding their interaction. This study focuses on the carbonate sedimentary sequences of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Jiulongwan section of the Three Gorges Region, South China. The rare earth elements information was extracted from the carbonate phase using dilute acetic acid distribution leaching. The obtained data was then utilized to construct the evolution curve of Ce anomalies, which underwent a process involving of reduction/manganization-strong oxidation-suboxidation-strong oxidation-weak oxidation/reduction. Two significant negative Ce anomalies were observed, indicating the occurrence of two significant oxygenation stages during the prolonged oxidation process of the Ediacaran Doushantuo shallow water. These two oxygenation events align with the periodic oxidation of deep water at 632 Ma and 580 Ma, respectively. Moreover, Ce negative anomalies were also found in contemporaneous sedimentary sequences in Australia,

收稿日期: 2023-11-03; 接受日期: 2023-12-04; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221649)

作者简介: 闫斌 (1982-), 男, 博士, 助理研究员, 地球化学专业, 主要从事前寒武纪表生系统环境演化研究, E-mail: yanbin703@163.com; 通讯作者: 朱祥坤 (1961-), 男, 研究员, E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

网络首发时间: 2024-04-08; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20240407.1500.002.html>

suggesting that global oxygenation events occurred in the Ediacaran Doushantuo ocean. The fossil record of the Doushantuo Formation in the Yangtze Platform reveals that the duration of Doushantuo ocean oxidation corresponds to the production strata of major fossil groups. This finding supports the understanding that marine oxidation facilitated the origin and evolution of Ediacaran Doushantuo metazoans.

Key words: Jiulongwan section; Ce/Ce^* ; Doushantuo Formation; Ediacaran; the Yangtze Platform

Fund support: Project of China Geological Survey (DD20221649)

新元古代埃迪卡拉纪(ca. 635~539 Ma)处于罗迪尼亚超级大陆裂解的末期至冈瓦纳超级大陆完成聚合的阶段,发生了大气增氧事件和古海洋环境的剧烈波动(Fike *et al.*, 2006; McFadden *et al.*, 2008; Scott *et al.*, 2008; Sahoo *et al.*, 2012, 2016),以及全球性冰期结束之后海洋生物面貌的快速更替,包括多细胞后生动物的出现和灭绝以及地球上最早的动物的出现和演化(Yin *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2007; McFadden *et al.*, 2008; 周传明等, 2019; 朱茂炎等, 2019)。由此可见,埃迪卡拉纪环境变化与生物演化历程息息相关,两者之间的相互作用机制成为了地球表生系统研究的焦点。

碳酸盐岩的地球化学信息能够用来反映其沉积时的水体组成特征,其稀土元素特征已广泛应用于重建地质历史时期海水的化学组成,特别是 Ce/Ce^* 值可用于指示碳酸盐岩形成时的水体氧化还原状态。在埃迪卡拉纪海洋氧化还原状态研究中,碳酸盐岩稀土元素特征及 Ce/Ce^* 值的研究取得了一系列成果(Zhou *et al.*, 2012; Ling *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014; Hohl *et al.*, 2015, 2017; Hu *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016, 2021; Wu *et al.*, 2019),初步构建了埃迪卡拉纪海水 Ce/Ce^* 值的演化框架(陈知等, 2023)。但是,埃迪卡拉纪陡山沱组能够反映原始海洋信息的碳酸盐岩 Ce/Ce^* 数据在时间上分布比较局限,导致对陡山沱期浅层海洋氧化还原状态的演化过程仍缺乏系统认识。

扬子地块三峡地区九龙湾剖面陡山沱组是一套碳酸盐岩与细碎屑岩组成的沉积序列,保存了丰富的大型带刺疑源类、多细胞藻类等化石,成为研究埃迪卡拉纪环境变化和生物演化的理想剖面之一(图 1)。本文采用稀醋酸分步淋洗碳酸盐岩的方法(Zhang *et al.*, 2015)提取九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩记录的原始海水信息,利用 Ce/Ce^* 值数据重建埃迪卡拉纪陡山沱期古海洋氧化还原状态的变化过程,以期建立藻类辐射和早期动物演化与大气-海洋环境背景之间的耦合关系。

1 地质概况

扬子地块形成于大约 820 Ma 前的新元古代罗迪尼亚超大陆的聚合与裂解(Wang and Li, 2003),其基底主要由稳定的太古宙-古元古代结晶基底及晚中元古代-早新元古代褶皱带组成,盖层为新元古代-中三叠世海相地层,发育有完整的埃迪卡拉系沉积地层序列。湖北宜昌三峡地区的黄陵背斜周缘沉积新元古代中晚期地层,呈环带状分布在黄陵背斜的周缘(图 1a)。九龙湾剖面位于黄陵背斜的南翼(图 1a),在花岗岩基底之上连续沉积了莲沱组紫色砂岩、南沱组灰绿色冰碛岩及陡山沱组和灯影组地层序列(Ling *et al.*, 2013)。陡山沱组与下伏南华系南沱组冰碛岩及上部埃迪卡拉系灯影组灰白云岩均整合接触。

九龙湾剖面陡山沱组沉积序列发育良好,剖面连续,顶底界线清楚,总厚度约 160 m,自下而上依次分为 4 个岩性段(图 1b),且 4 个岩性段的发育特征在黄陵背斜周缘陡山沱组沉积序列中具有代表性。陡山沱组一段盖帽碳酸盐岩总厚度为 6 m,主要岩性为灰色块状及薄层微晶白云岩,普遍发育不规则孔洞、层状裂隙、多期次不规则裂隙充填;微晶白云岩之上为深灰色薄层白云岩夹黑色页岩,层面平直并具有水平层理;发育有全球性的 CANCE/EN1 碳同位素负异常事件(Zhou and Xiao, 2007; Zhu *et al.*, 2007; 周传明等, 2019)。陡山沱组二段为灰黑灰色中薄层泥质白云岩与黑色泥页岩互层,总厚度约 85 m,并发育豌豆状燧石结核或透镜体,产出大量具刺疑源类化石,疑似动物胚胎化石及多细胞藻类化石(Yin *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2007; McFadden *et al.*, 2008);在顶部至三段的岩性界面处记录了 BAINCE/EN2 碳同位素负异常事件(Zhou and Xiao, 2007; Zhu *et al.*, 2007; 周传明等, 2019)。陡山沱组三段总厚度约为 55 m,下部为灰白色中薄层微晶白云岩和白云质灰岩夹黑色燧石条带或透镜

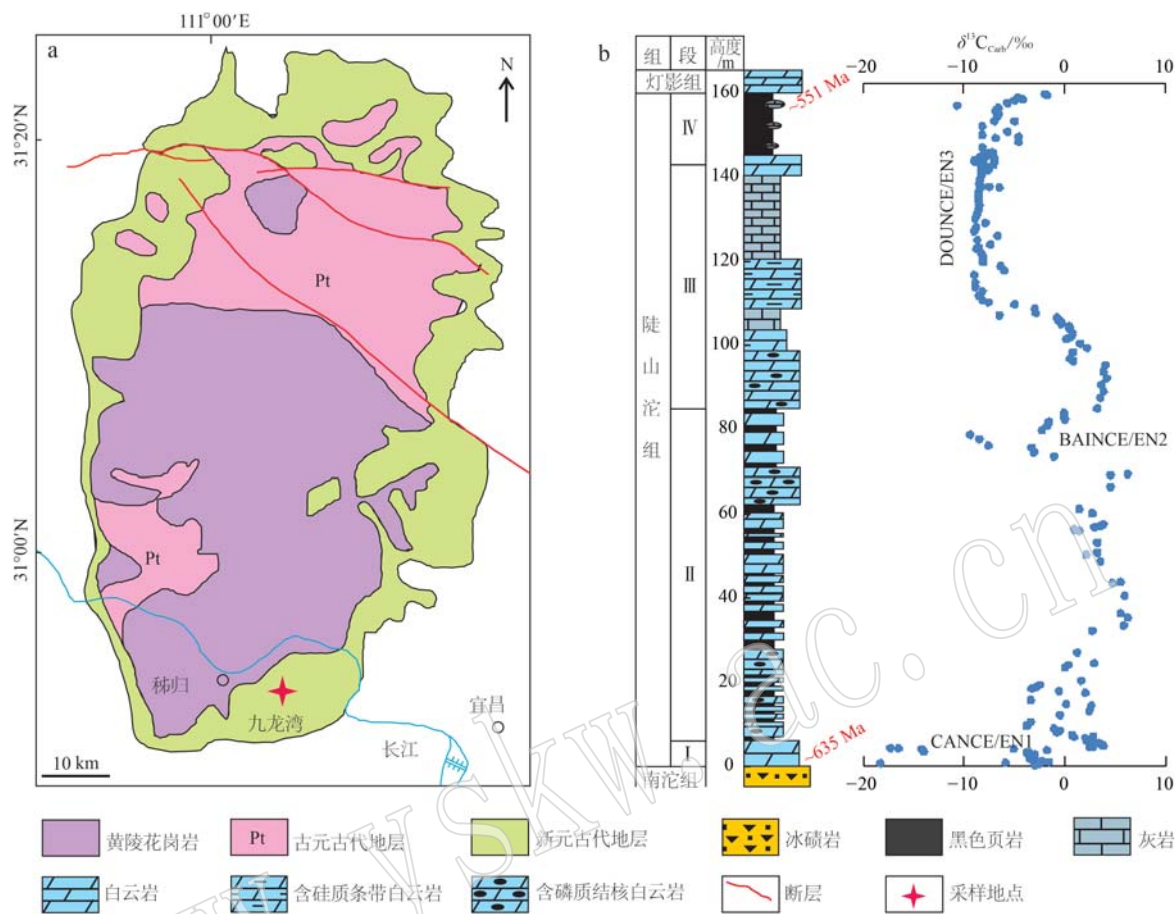


图 1 宜昌三峡地区区域地质简图(a)以及九龙湾剖面地层柱状图(b)

Fig. 1 Geological sketch map (a) and integrated stratigraphic columns of the Ediacaran Doushantuo Formation (b) in the Three Gorges area, Yichang

U-Pb 年龄数据来自于 Condon *et al.*, 2005; 碳同位素数据来自于 McFadden *et al.*, 2008

U-Pb ages from Condon *et al.*, 2005; $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ values from McFadden *et al.*, 2008

体,燧石条带中发现一些丝状和球状蓝藻化石;上部为青灰色条带状灰岩,发育有很好的缝合线和类似冲刷面;陡山沱组三段中上部地层记录了 DOUNCE/EN3 碳同位素负异常事件,可与全球范围内发生的 Shuram 事件进行对比 (Zhou and Xiao, 2007; Zhu *et al.*, 2007; 周传明等, 2019)。四段主要岩性为富含有机质黑色泥页岩,总厚度约为 16 m,中部含有碳酸盐岩结核(直径 30~40 cm)以及大量黄铁矿和重晶石自形晶体,上部发育大型的碳酸盐岩结核(直径约 50~150 cm);在同时期沉积的庙河段中发现超过 20 种宏体化石碳质压膜,多为多细胞宏体藻类 (Xiao *et al.*, 2002)。

目前,华南地区埃迪卡拉纪陡山沱组建立起了清晰的年代学框架(图 1b)。陡山沱组盖帽碳酸盐岩顶部获得的锆石 U-Pb 年龄为 635.2 ± 0.6 Ma,界定了陡山沱组地层沉积的起始时间;陡山沱组和灯影组

界线附近测定的锆石 U-Pb 年龄为 551.1 ± 0.7 Ma,约束了陡山沱组的结束时间 (Condon *et al.*, 2005)。陡山沱组近底部距盖帽白云岩顶部约 6 m 之上得到的锆石 U-Pb 年龄 632.5 ± 0.5 Ma,限定了冰期结束后微体真核生物出现的时间不晚于 632 Ma (Condon *et al.*, 2005)。

2 分析方法

将采集的九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩样品碎成小块,以避免任何蚀变的部分(如方解石脉、燧石结核、风化面),再将其粉碎到 200 目,用于元素地球化学分析。

2.1 主、微量和稀土元素分析流程

化学前处理过程在中国地质科学院地质研究所自然资源部同位素地质重点实验室的超净室内完

成。按照 Zhang 等(2015)建立的稀醋酸分步淋洗碳酸盐岩的流程,提取九龙湾剖面陡山沱组样品碳酸盐相的主、微量和稀土元素组成信息。具体实验流程如下:①称取碳酸盐岩粉末样品 100 mg,转移到 50 mL 离心管中,再加入固定体积 0.5 mol/L 稀醋酸用于溶解 25%碳酸盐岩,常温溶解 24 h 并不时超声震荡;②反应结束后离心并舍弃上清液,剩余残渣样品用去离子水清洗 3 次,每次都要离心舍去上清液;③加入固定体积 0.5 mol/L 稀醋酸再溶解剩余的 35%碳酸盐岩,常温溶解 24 h 并不时超声震荡;④反应结束后离心提取上清液,再用去离子清洗 3 次残渣,将提取的所有上清液合并,置于电热板上加热蒸干;⑤依次加入 3 次浓硝酸蒸干,再将样品溶解在 5 mL 0.2 mol/L 稀硝酸中,备测。

碳酸盐岩样品淋洗液的主量元素和微量及稀土元素组成在中国地质科学院地质研究所自然资源部同位素地质重点实验室分别利用 ICP-MS 和 ICP-OES 测试完成,分析误差(RSD)分别<10%和<3%。

2.2 碳氧同位素分析流程

碳氧同位素的样品测试是在中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成的。采用的是 GasBench II 连续流法,质谱仪为 MAT253。称量约 100 μg 碳酸盐样品加入到 12 mL 反应瓶中,每次最多测量样品数为 88 个,其中 18 个为标准样品(分别为 GBW04416、GBW04417、GBW04405 和 GBW04406)。使用高纯氦气(99.999%,流速 100 mL/min)进行 600 s 的排空处理。排空后加入 5 滴 100%无水磷酸后置于 72℃加热盘中反应并平衡(方解石反应及平衡时间大于 4 h,白云岩反应及平衡时间大于 24 h,菱铁矿反应及平衡时间大于 72 h)。样品与磷酸反应且平衡后的 CO_2 气体经过 70℃的熔硅毛细管柱(规格为 Poraplot Q, 25 m $\times$ 0.32 mm)而与其他杂质气体分离,进入到 MAT253 质谱仪进行测定。一般 18 个标样的测试结果的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 测试精度均高于 0.1‰。

3 分析测试结果

3.1 主量和微量元素

根据淋洗液中的 Ca 和 Mg 含量计算溶解的 $(\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3)$ 含量,并用某一元素含量除以相应的 $(\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3)$ 含量即可得到该元素溶解在碳酸盐相中的元素浓度。由此方法获得的宜昌三峡地

区九龙湾剖面埃迪卡拉纪陡山沱组样品碳酸盐相部分的主、微量元素含量结果如表 1 和图 2,稀土元素浓度数据结果如表 2 和图 2。

九龙湾剖面陡山沱组一段盖帽碳酸盐岩的 Mg/Ca 值变化范围为 0.005~0.58,具有高的 Mn/Sr 值(11.61~178.39,平均值为 44.49)以及 Fe/Ca($\times 10^4$)值(0.84~216.79,平均值为 66.02)和 Mn/Ca($\times 10^4$)值(50.36~289.04,平均值为 137.57)。陡二段碳酸盐岩样品具有稳定的 Mg/Ca 值(0.503~0.608,平均值为 0.571),记录了比陡一段低的 Mn/Sr 值(0.32~6.84,平均值为 1.18)和 Fe/Ca($\times 10^4$)值(12.03~173.15,平均值为 64.29)和 Mn/Ca($\times 10^4$)值(13.74~105.27,平均值为 30.95)。陡三段下部沉积序列碳酸盐岩,除了两个样品记录了低的 Mg/Ca 值之外,具有稳定的 Mg/Ca 值(0.537~0.588,平均值为 0.564),低的 Mn/Sr 值(0.29~9.54,平均值为 2.27)以及变化的 Fe/Ca($\times 10^4$)值(0.34~214.96,平均值为 37.78)和 Mn/Ca($\times 10^4$)值(1.77~14.41,平均值为 6.65)。陡三段上部沉积序列碳酸盐岩,除了顶部 3 个样品记录了高的 Mg/Ca 值(0.372~0.465,平均值为 0.433)之外,总体具有低的 Mg/Ca 值(0.006~0.04,平均值为 0.015);记录了低的 Mn/Sr 值(0.24~2.35,平均值为 0.693)以及变化的 Fe/Ca($\times 10^4$)比值(5.33~185.66,平均值为 37.13)和 Mn/Ca($\times 10^4$)值(1.33~14.0,平均值为 3.79)。

3.2 稀土元素分析结果

九龙湾剖面碳酸盐岩稀土元素含量及其相关参数如表 2,后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS, Pourmand *et al.*, 2012)标准化的 REE 配分模式如图 2。Ce 异常和 Eu 异常分别由公式 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_N/(\text{Pr}_N^2/\text{Nd}_N)$ 、 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N/(\text{Sm}_N^2 \times \text{Tb}_N)^{1/3}$ 计算(Lawrence *et al.*, 2006)。

九龙湾剖面盖帽碳酸盐岩样品 REE 特征具有变化的配分模式(图 2),其中下部样品呈现轻稀土元素亏损、中重稀土元素平坦的特征,具有变化的 Ce 异常(0.76~1.06,平均值为 0.90),显著的 Eu/Eu* 正异常(2.43~9.89,平均值为 5.59)和高的 Y/Ho 值(51.5~64.2,平均值为 56.9);中部样品具有轻稀土元素亏损、中重稀土元素富集左倾型模式,伴随明显变化的 Ce 异常(0.69~1.22,平均值为 0.88),Eu/Eu* 正异常(1.05~1.44,平均值为 1.29)和 Y/Ho 值(31.0~48.8,平均值为 37.5);上部样品表现为轻微的轻中稀土元素富集、重稀土元素亏损

表 1 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩淋洗主、微量元素含量 ($w_B/10^{-6}$) 和碳氧同位素组成 ($\%e$)
Table 1 The major and trace element concentrations ($w_B/10^{-6}$) and C-O isotope compositions ($\%e$) in carbonate leacheates for the Doushantuo Formation in the Jiulongwan section

序号	编号	位置 /m	$w_B/10^{-6}$						Mg/Ca	Mn/Sr	10^4 Fe/Ca	10^4 Mn/Ca	Fe/Mn	$\delta^{13}C_{carb}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{carb}/\text{‰}$
			Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Sr							
1	J-3	5.8	228 952	122 177	1 390	545	2 179	79	0.534	27.44	23.78	95.17	0.25	2.90	-1.08
2	J-4	5.6	229 771	121 592	1 656	1 441	2 050	75	0.529	27.41	62.72	89.24	0.70	2.88	-1.05
3	J-5	5.4	265 445	96 111	1 593	1 481	2 400	149	0.362	16.13	55.79	90.42	0.62	1.91	-3.17
4	J-6	5.2	228 325	122 625	1 683	1 234	2 010	61	0.537	32.92	54.05	88.02	0.61	2.69	0.22
5	J-7	5.0	281 630	84 550	873	1 137	2 988	134	0.300	22.33	40.35	106.09	0.38	1.32	-3.40
6	J-8	4.8	227 916	122 917	1 534	1 411	2 146	58	0.539	37.05	61.93	94.14	0.66	3.36	-0.30
7	J-9	4.6	227 437	123 259	889	744	2 034	51	0.542	39.83	32.70	89.45	0.37	3.98	0.64
8	J-10	4.4	230 741	120 899	811	999	2 134	55	0.524	38.78	43.31	92.48	0.47	3.74	-0.15
9	J-11	4.2	248 542	108 184	1 135	2 099	2 905	81	0.435	36.09	84.44	116.90	0.72	2.47	-1.62
10	J-12	4.0	227 890	122 936	1 981	522	1 560	54	0.539	28.88	22.91	68.46	0.33	4.03	0.88
11	J-14	3.6	243 885	111 511	384	3 042	7 049	77	0.457	91.94	124.72	289.04	0.43	-0.93	-8.17
12	J-15	3.4	326 704	52 354	329	1 928	9 167	130	0.160	70.74	59.00	280.60	0.21	-10.57	-7.69
13	J-16	3.2	355 419	31 843	356	1 065	5 537	376	0.090	14.74	29.98	155.78	0.19	-3.73	-11.00
14	J-17	3.0	303 682	68 799	471	1 981	5 772	228	0.227	25.34	65.22	190.08	0.34	-6.05	-9.71
15	J-18	2.8	228 459	122 529	502	3 192	4 808	69	0.536	70.15	139.70	210.45	0.66	-3.93	-8.37
16	J-19	2.6	224 635	125 261	518	4 047	4 844	42	0.558	114.01	180.14	215.65	0.84	-3.06	-7.75
17	J-20	2.4	227 618	123 130	618	1 425	2 056	63	0.541	32.69	62.60	90.34	0.69	-2.96	-5.98
18	J-21	2.2	221 610	127 421	640	1 006	1 209	53	0.575	22.86	45.40	54.57	0.83	-2.94	-5.34
19	J-22	2.0	226 809	123 708	621	4 917	6 921	39	0.545	178.39	216.79	305.14	0.71	-3.81	-7.90
20	J-23	1.8	222 612	126 706	510	1 652	1 904	53	0.569	36.00	74.21	85.55	0.87	-3.19	-6.34
21	J-24	1.7	223 733	125 905	645	1 625	3 016	49	0.563	61.47	72.65	134.79	0.54	-2.89	-5.98
22	J-26	1.4	236 355	116 889	775	1 926	2 911	67	0.495	43.40	81.50	123.18	0.66	-3.31	-6.57
23	J-27	1.1	224 149	125 608	583	1 060	1 129	51	0.560	22.01	47.30	50.36	0.94	-2.78	-5.27
24	J-28	0.8	347 990	37 150	236	1 106	7 772	231	0.107	33.58	31.79	223.35	0.14	-4.29	-11.44
25	J-29	0.6	393 990	4 293	321	33	5 706	271	0.011	21.04	0.84	144.81	0.01	-4.17	-9.70
26	J-30	0.0	397 087	2 081	176	105	3 684	317	0.005	11.61	2.65	92.78	0.03	-3.88	-14.83
27	J-1-3	8.0	227 017	123 559	1 077	1 979	2 390	349	0.544	6.84	87.18	105.27	0.83		
28	J-1-5	10.0	234 624	118 126	536	2 128	1 578	517	0.503	3.05	90.71	67.27	1.35		
29	J-1-7	12.0	224 599	125 286	701	2 081	1 474	565	0.558	2.61	92.67	65.64	1.41		
30	J-1-11	16.0	227 810	122 993	756	3 493	1 363	627	0.540	2.17	153.31	59.81	2.56		
31	J-1-14	17.5	222 630	126 693	600	2 352	1 252	609	0.569	2.06	105.66	56.22	1.88		
32	J-1-17	21.0	232 913	119 348	136	1 222	496	773	0.512	0.64	52.47	21.28	2.47		
33	J-1-20	24.0	230 012	121 420	664	653	526	1 015	0.528	0.52	28.37	22.87	1.24		

续表 1-1
Continued Table 1-1

序号	编号	位置 /m	$w_B/10^{-6}$						Mg/Ca	Mn/Sr	10^4 Fe/Ca	10^4 Mn/Ca	Fe/Mn	$\delta^{13}C_{carb}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{carb}/\text{‰}$
			Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Sr							
34	J-1-25	30.0	223 391	126 149	458	2 239	728	1 337	0.565	0.54	100.22	32.60	3.07		
35	J-1-26	31.0	224 407	125 424	361	1 453	555	1 281	0.559	0.43	64.73	24.74	2.62		
36	J-1-29	33.0	221 593	127 434	430	473	461	1 283	0.575	0.36	21.37	20.78	1.03		
37	J-1-31	37.0	223 327	126 195	399	687	406	1 262	0.565	0.32	30.78	18.19	1.69		
38	J-1-32	38.0	224 748	125 180	446	1 976	509	1 429	0.557	0.36	87.94	22.66	3.88		
39	J-1-35	40.0	217 434	130 404	443	654	422	1 224	0.600	0.34	30.09	19.42	1.55		
40	J-1-37	50.0	218 555	129 603	402	1 720	531	1 099	0.593	0.48	78.71	24.30	3.24		
41	J-1-38	52.0	226 620	123 843	205	1 846	311	692	0.546	0.45	81.47	13.74	5.93		
42	J-1-39	55.0	216 057	131 388	702	575	316	922	0.608	0.34	26.62	14.62	1.82		
43	J-1-42	59.5	219 958	128 601	133	3 808	442	520	0.585	0.85	173.15	20.11	8.61		
44	J-1-47	72.0	217 066	130 667	301	730	309	571	0.602	0.54	33.64	14.23	2.36		
45	J-1-50	75.0	216 710	130 922	305	772	354	437	0.604	0.81	35.60	16.33	2.18		
46	J-1-52	77.0	216 998	130 716	385	547	415	453	0.602	0.92	25.20	19.14	1.32		
47	J-1-53	78.3	218 691	129 506	284	263	488	545	0.592	0.90	12.03	22.30	0.54		
48	J-1-55	79.5	217 004	130 711	340	844	454	472	0.602	0.96	38.88	20.91	1.86		
49	J-1-57	83.0	217 743	130 183	365	1 335	432	523	0.598	0.83	61.33	19.85	3.09		
50	J-1-60	85.0	217 754	130 175	394	671	448	493	0.598	0.91	30.79	20.56	1.50		
51	J-2-2	86.0	222 278	126 944	51	311	112	166	0.571	0.67	13.97	5.04	2.77		
52	J-2-3	87.6	221 984	127 154	38	276	118	159	0.573	0.74	12.44	5.32	2.34		
53	J-2-5	88.5	223 753	125 890	55	464	115	168	0.563	0.69	20.73	5.16	4.02		
54	J-2-6	89.5	224 946	125 038	38	487	112	135	0.556	0.83	21.65	4.98	4.35		
55	J-2-7	90.5	225 912	124 348	15	606	99	112	0.550	0.88	26.84	4.38	6.13		
56	J-2-8	91.5	225 030	124 978	198	488	106	126	0.555	0.84	21.70	4.70	4.62		
57	J-2-9	93.0	225 498	124 644	40	502	99	131	0.553	0.76	22.28	4.39	5.08		
58	J-2-11	94.0	225 156	124 888	42	471	154	119	0.555	1.29	20.91	6.83	3.06		-3.96
59	J-2-10	95.0	227 452	123 249	130	531	109	141	0.542	0.77	23.33	4.78	4.88	4.38	-4.05
60	J-2-12	96.0	228 391	122 578	169	426	101	108	0.537	0.94	18.66	4.42	4.22	4.36	-5.56
61	J-2-13	97.0	227 920	122 915	232	500	123	87	0.539	1.41	21.92	5.38	4.07	3.90	-3.33
62	J-2-14	97.5	221 784	127 297	175	294	186	194	0.574	0.96	13.24	8.39	1.58	1.31	-2.21
63	J-2-15	98.3	222 263	126 955	190	367	176	146	0.571	1.21	16.49	7.93	2.08	3.35	-3.13
64	J-2-16	99.4	222 989	126 436	197	361	153	127	0.567	1.21	16.17	6.86	2.36	4.09	-2.09
65	J-2-17	100.0	223 463	126 098	187	249	115	169	0.564	0.68	11.16	5.13	2.18	4.57	-4.70
66	J-2-18	101.8	224 967	125 024	114	399	96	125	0.556	0.77	17.73	4.29	4.13	3.83	

续表 1-2
Continued Table 1-2

序号	编号	位置 /m	$w_B/10^{-6}$						Mn/Sr	10^4 Fe/Ca	10^4 Mn/Ca	Fe/Mn	$\delta^{13}C_{carb}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{carb}/\text{‰}$
			Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Sr						
67	J-2-19	103.0	227 832	122 977	183	558	163	158	1.03	24.49	7.13	3.43	3.82	-4.07
68	J-2-21	105.0	392 623	5 269	171	13	69	166	0.42	0.34	1.77	0.19	0.95	-8.13
69	J-2-22	106.6	393 947	4 323	158	15	85	294	0.29	0.38	2.16	0.18	1.99	-10.64
70	J-2-24	109.5	220 085	128 511	165	842	230	45	5.10	38.25	10.44	3.66	-0.37	-3.28
71	J-2-25	110.5	219 330	129 050	179	980	212	39	5.46	44.68	9.68	4.61	-0.99	-5.03
72	J-2-26	111.5	219 603	128 855	305	793	181	36	5.07	36.13	8.26	4.37	-1.26	-4.57
73	J-2-27	113.0	219 859	128 672	215	413	120	49	2.47	18.77	5.46	3.44	-1.21	-3.70
74	J-2-28	114.7	219 090	129 222	129	1 453	198	40	4.90	66.32	9.04	7.33	-6.69	-6.88
75	J-2-29	116.0	221 633	127 405	518	962	168	46	3.66	43.41	7.57	5.73	-6.92	-5.48
76	J-2-30	117.0	224 337	125 474	422	2144	180	45	4.00	95.56	8.04	11.88	-7.59	-6.58
77	J-2-31	118.0	221 544	127 469	425	3 886	319	33	9.54	175.41	14.41	12.17	-8.77	-7.74
78	J-2-32	120.0	226 550	123 893	300	4 870	325	46	7.04	214.96	14.36	14.97	-8.72	-6.88
79	J-3-5	121.0	396 014	2 847	239	211	89	165	0.54	5.33	2.24	2.39	-9.10	-10.73
80	J-3-6	122.0	395 384	3 297	228	340	96	176	0.55	8.59	2.44	3.53	-9.04	-9.75
81	J-3-7	125.0	395 671	3 092	277	293	85	212	0.40	7.42	2.15	3.44	-8.60	-9.84
82	J-3-8	128.0	395 275	3 375	180	656	73	196	0.37	16.60	1.86	8.93	-8.46	-7.73
83	J-3-9	129.0	379 390	14 722	303	3 817	106	199	0.53	100.60	2.79	36.06	-8.43	-8.57
84	J-3-10	131.0	395 304	3 354	242	1 056	70	205	0.34	26.72	1.78	15.05	-8.40	-9.26
85	J-3-11	133.5	395 920	2 914	188	699	55	235	0.24	17.67	1.40	12.62	-8.60	-8.93
86	J-3-12	135.0	395 902	2 927	207	644	57	212	0.07	16.28	1.45	11.26	-8.37	-8.60
87	J-3-13	136.0	378 046	15 681	319	2 992	104	211	0.49	79.15	2.74	28.85	-7.93	-7.74
88	J-3-14	137.0	396 528	2 480	219	304	53	170	0.31	7.66	1.33	5.78	-8.43	-7.85
89	J-3-15	138.0	396 286	2 653	213	312	72	209	0.34	7.88	1.81	4.35	-8.08	-6.17
90	J-3-16	140.3	242 261	112 670	545	4 498	208	128	1.63	185.66	8.60	21.59	-7.04	-1.44
91	J-3-17	141.3	384 911	10 778	230	352	86	171	0.50	9.15	2.23	4.10	-8.30	-6.66
92	J-3-18	142.2	263 023	97 840	279	1 345	264	112	2.35	51.12	10.03	5.10	-7.91	-4.66
93	J-3-19	142.9	242 316	112 632	333	416	339	222	1.53	17.18	14.00	1.23		

表 2 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩淋洗稀土元素组成

Table 2 The REE concentrations in carbonate leachates for the Doushantuo Formation in the Julongwan section

序号	编号	位置 /m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE/ HREE	Ce/ Ce*	Eu/ Eu*	Y/Ho	DyN/ SmN
1	J-3	5.8	20.91	38.24	5.34	20.94	4.01	0.95	3.44	0.41	1.93	10.23	0.34	0.91	0.10	0.64	0.09	108.5	4.99	0.81	1.34	29.7	0.57
2	J-4	5.6	19.16	36.33	5.02	19.50	3.80	0.87	3.46	0.42	1.97	10.23	0.37	0.94	0.12	0.65	0.10	102.9	4.64	0.81	1.27	27.3	0.61
3	J-5	5.4	43.15	82.91	10.72	41.70	7.16	1.93	5.62	0.56	2.32	10.93	0.38	1.06	0.12	0.77	0.11	209.4	8.58	0.87	1.68	28.6	0.38
4	J-6	5.2	11.39	19.98	2.97	11.51	2.42	0.57	2.16	0.30	1.39	6.92	0.25	0.71	0.09	0.61	0.09	61.3	3.90	0.75	1.27	27.4	0.68
5	J-7	5.0	77.23	142.91	17.77	63.50	9.66	2.25	7.78	0.70	2.36	10.44	0.36	0.91	0.09	0.57	0.08	337.1	13.17	0.83	1.49	30.8	0.29
6	J-8	4.8	12.05	20.74	3.20	12.45	2.45	0.54	2.16	0.29	1.46	7.91	0.27	0.75	0.09	0.63	0.09	64.6	3.91	0.73	1.20	27.0	0.71
7	J-9	4.6	11.29	18.30	3.03	11.96	2.41	0.51	2.24	0.29	1.52	7.45	0.27	0.72	0.10	0.63	0.10	60.8	3.56	0.69	1.15	27.1	0.75
8	J-10	4.4	24.83	51.73	6.78	24.70	4.30	0.93	3.49	0.37	1.58	7.42	0.25	0.69	0.08	0.54	0.07	127.8	7.81	0.80	1.30	29.6	0.43
9	J-11	4.2	49.76	109.06	13.24	45.63	7.02	1.38	5.54	0.53	1.94	8.59	0.28	0.76	0.09	0.57	0.08	244.5	12.31	0.82	1.24	30.6	0.33
10	J-12	4.0	12.19	19.16	3.32	13.79	2.80	0.59	2.45	0.34	1.67	8.47	0.30	0.78	0.09	0.57	0.08	66.6	3.51	0.69	1.14	28.3	0.71
11	J-14	3.6	19.64	36.59	3.84	15.85	3.26	0.91	3.82	0.53	3.07	28.20	0.65	1.78	0.21	1.09	0.14	119.6	2.03	1.13	1.36	43.3	1.12
12	J-15	3.4	16.89	28.22	2.70	10.87	2.14	0.68	3.09	0.46	3.03	30.59	0.70	2.22	0.30	1.81	0.26	104.0	1.45	1.22	1.42	43.8	1.68
13	J-16	3.2	38.52	44.32	6.70	28.70	6.00	1.92	8.64	1.24	7.58	82.28	1.69	5.03	0.64	3.73	0.54	237.5	1.13	0.82	1.44	48.8	1.50
14	J-17	3.0	43.66	48.55	8.24	33.35	6.90	2.15	9.11	1.36	8.51	84.78	1.86	5.68	0.77	4.66	0.68	260.3	1.22	0.69	1.42	45.6	1.46
15	J-18	2.8	2.69	5.28	0.72	2.77	0.63	0.17	0.67	0.11	0.68	5.13	0.14	0.43	0.05	0.33	0.04	19.9	1.61	0.82	1.27	37.1	1.28
16	J-19	2.6	2.30	4.25	0.58	2.18	0.44	0.11	0.48	0.08	0.48	3.48	0.10	0.31	0.04	0.26	0.03	15.1	1.87	0.81	1.15	33.9	1.31
17	J-20	2.4	7.90	14.81	2.15	8.39	1.70	0.47	1.83	0.28	1.59	11.68	0.32	0.90	0.12	0.73	0.10	53.0	2.02	0.78	1.35	36.1	1.11
18	J-21	2.2	2.90	6.17	0.78	3.03	0.64	0.14	0.62	0.10	0.60	3.92	0.12	0.34	0.05	0.29	0.04	19.7	2.25	0.88	1.05	33.0	1.10
19	J-22	2.0	1.93	3.86	0.47	1.66	0.33	0.09	0.38	0.06	0.34	2.18	0.07	0.21	0.02	0.16	0.02	11.8	2.43	0.84	1.24	31.5	1.22
20	J-23	1.8	1.55	3.06	0.38	1.46	0.29	0.08	0.33	0.05	0.30	2.06	0.07	0.18	0.03	0.18	0.03	10.0	2.11	0.89	1.29	31.0	1.26
21	J-24	1.7	5.10	10.63	1.30	4.96	0.99	0.26	1.04	0.15	0.84	5.38	0.16	0.45	0.06	0.38	0.05	31.7	2.73	0.91	1.30	32.8	1.01
22	J-26	1.4	7.11	14.26	1.86	7.06	1.48	0.36	1.53	0.24	1.30	8.66	0.25	0.72	0.09	0.58	0.09	45.6	2.39	0.84	1.20	34.9	1.04
23	J-27	1.1	2.99	6.24	0.78	2.94	0.60	0.15	0.61	0.09	0.51	3.53	0.10	0.29	0.04	0.24	0.04	19.1	2.52	0.87	1.23	36.2	1.02
24	J-28	0.8	3.05	4.38	0.55	2.14	0.43	0.22	0.52	0.08	0.43	5.21	0.10	0.31	0.05	0.32	0.05	17.9	1.52	0.89	2.43	51.5	1.20
25	J-29	0.6	0.38	0.32	0.05	0.21	0.04	0.09	0.07	0.01	0.05	1.04	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	2.4	0.86	0.76	9.89	64.2	1.38
26	J-30	0.0	2.22	2.86	0.35	1.53	0.37	0.30	0.45	0.04	0.18	1.81	0.03	0.09	0.01	0.04	0.01	10.3	2.85	1.06	4.45	55.0	0.59
27	J-1-3	8.0	15.29	22.02	3.43	11.85	2.44	0.78	2.37	0.44	2.08	14.55	0.45	1.22	0.17	0.88	0.16	78.1	2.50	0.64	1.52	32.3	1.01
28	J-1-5	10.0	34.40	39.66	5.99	19.57	3.33	1.71	3.47	0.46	1.80	12.59	0.33	0.79	0.09	0.44	0.07	124.7	5.22	0.62	2.64	38.0	0.64
29	J-1-7	12.0	20.63	26.38	4.09	13.91	2.68	1.20	2.59	0.36	1.47	10.21	0.28	0.69	0.08	0.43	0.07	85.1	4.26	0.63	2.33	36.9	0.65
30	J-1-11	16.0	24.21	31.64	5.44	17.75	3.33	1.22	2.98	0.48	2.08	14.01	0.41	0.98	0.13	0.64	0.11	105.4	3.83	0.55	1.87	34.4	0.74
31	J-1-14	17.5	10.79	16.45	2.45	8.55	1.63	0.67	1.68	0.26	1.18	7.76	0.22	0.60	0.08	0.39	0.07	52.8	3.31	0.68	2.02	35.0	0.86
32	J-1-17	21.0	7.87	8.03	1.49	5.41	0.84	0.48	0.78	0.12	0.52	4.44	0.13	0.32	0.04	0.22	0.03	30.7	3.65	0.56	2.92	33.4	0.73
33	J-1-20	24.0	9.33	14.39	2.28	9.27	1.92	0.89	2.09	0.31	1.37	11.34	0.30	0.76	0.09	0.49	0.08	54.9	2.26	0.74	2.27	38.3	0.85
34	J-1-25	30.0	6.90	9.66	1.40	5.09	1.06	0.60	1.13	0.18	0.79	5.99	0.17	0.44	0.05	0.28	0.05	33.8	2.72	0.73	2.72	35.6	0.89
35	J-1-26	31.0	8.27	12.58	1.79	6.01	1.18	0.59	1.34	0.22	1.10	8.19	0.24	0.64	0.09	0.45	0.08	42.8	2.46	0.69	2.33	33.5	1.11
36	J-1-29	33.0	4.69	6.15	0.95	3.59	0.73	0.30	0.84	0.15	0.85	7.87	0.21	0.61	0.08	0.40	0.07	27.5	1.48	0.71	1.84	37.8	1.38
37	J-1-31	37.0	7.09	10.88	1.52	5.83	1.18	0.44	1.21	0.19	0.93	6.76	0.19	0.49	0.06	0.31	0.06	37.1	2.64	0.79	1.82	34.9	0.93
38	J-1-32	38.0	5.13	7.32	1.06	3.95	0.74	0.32	0.80	0.12	0.66	4.97	0.14	0.35	0.05	0.27	0.04	25.9	2.50	0.75	2.07	35.1	1.06
39	J-1-35	40.0	0.53	0.84	0.12	0.46	0.12	0.34	0.11	0.02	0.07	0.60	0.01	0.05	0.00	0.02	0.01	3.3	2.72	0.79	15.04	41.7	0.69
40	J-1-37	50.0	9.49	15.76	1.98	6.84	1.42	0.56	1.62	0.28	1.39	9.36	0.29	0.74	0.11	0.53	0.09	50.5	2.50	0.79	1.79	32.3	1.17
41	J-1-38	52.0	2.44	3.05	0.51	1.95	0.33	0.12	0.32	0.05	0.28	2.29	0.06	0.18	0.02	0.13	0.02	11.8	2.49	0.65	1.83	35.7	1.02
42	J-1-39	55.0	1.64	2.84	0.45	1.93	0.41	0.12	0.50	0.07	0.36	2.80	0.08	0.21	0.03	0.11	0.03	11.6	1.76	0.79	1.43	35.7	1.05
43	J-1-42	59.5	2.51	4.60	0.58	1.90	0.41	0.20	0.41	0.07	0.36	2.69	0.08	0.23	0.03	0.16	0.03	14.3	2.51	0.77	2.36	34.5	1.06
44	J-1-47	72.0	3.32	5.95	0.82	2.93	0.66	0.20	0.67	0.12	0.58	4.21	0.13	0.32	0.04	0.22	0.04	20.2	2.19	0.75	2.41	32.5	1.04
45	J-1-50	75.0	3.29	5.34	0.75	2.78	0.63	0.19	0.73	0.13	0.70	5.56	0.15	0.40	0.06	0.26	0.06	21.0	1.61	0.76	1.39	37.1	1.32
46	J-1-52	77.0	4.97	6.65	1.09	4.12	0.87	0.28	0.92	0.15	0.77	6.10	0.16	0.46	0.05	0.30	0.05	26.9	2.00	0.67	1.52	37.4	1.04

 $w_B/10^{-6}$

续表 2
Continued Table 2

序号	编号	位置 /m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	LREE/ HREE	Ce/ Ce*	Eu/ Eu*	Y/Ho	Dy/ SmN
47	J-1-53	78.3	0.69	0.80	0.14	0.63	0.12	0.06	0.13	0.01	0.07	0.83	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	3.6	2.05	0.79	2.50	35.1	0.67
48	J-1-55	79.5	4.11	6.87	1.08	3.73	0.84	0.23	0.88	0.17	0.87	6.37	0.19	0.53	0.07	0.38	0.06	26.4	1.77	0.64	1.24	33.1	1.23
49	J-1-57	83.0	3.80	4.83	0.80	2.90	0.59	0.29	0.69	0.12	0.58	5.21	0.14	0.36	0.05	0.24	0.04	20.7	1.78	0.63	2.26	37.8	1.17
50	J-1-60	85.0	2.53	3.34	0.54	2.15	0.44	0.16	0.53	0.07	0.34	3.16	0.08	0.21	0.03	0.13	0.03	13.7	2.00	0.72	1.80	38.0	0.92
51	J-2-2	86.0	4.65	5.92	1.20	4.44	0.80	0.19	0.71	0.12	0.49	4.01	0.09	0.26	0.04	0.15	0.02	23.1	2.92	0.52	1.21	42.2	0.73
52	J-2-3	87.6	3.42	3.90	0.81	3.10	0.54	0.15	0.50	0.08	0.34	3.15	0.07	0.19	0.02	0.10	0.02	16.4	2.67	0.54	1.42	43.2	0.73
53	J-2-5	88.5	5.53	6.90	1.30	4.58	0.83	0.22	0.76	0.12	0.55	4.05	0.11	0.27	0.04	0.15	0.03	25.5	3.18	0.54	1.35	35.5	0.79
54	J-2-6	89.5	4.69	5.89	1.11	4.09	0.72	0.22	0.71	0.11	0.50	4.01	0.10	0.29	0.03	0.16	0.03	22.7	2.82	0.56	1.58	38.3	0.83
55	J-2-7	90.5	5.17	5.63	1.07	3.85	0.67	0.22	0.61	0.09	0.41	3.43	0.08	0.21	0.02	0.11	0.02	21.6	3.34	0.55	1.73	43.8	0.72
56	J-2-8	91.5	6.32	7.66	1.40	4.96	0.92	0.25	0.90	0.15	0.69	6.01	0.16	0.43	0.05	0.23	0.04	30.2	2.48	0.56	1.31	37.6	0.88
57	J-2-9	93.0	5.51	6.33	1.26	4.50	0.88	0.21	0.77	0.11	0.53	4.47	0.12	0.29	0.04	0.17	0.03	25.2	2.87	0.52	1.24	37.8	0.72
58	J-2-10	94.0	3.50	4.21	0.84	3.39	0.62	0.12	0.56	0.08	0.40	2.72	0.07	0.18	0.02	0.12	0.02	16.9	3.03	0.59	1.05	36.7	0.77
59	J-2-11	95.0	6.28	7.29	1.36	4.85	0.87	0.27	0.87	0.14	0.70	5.76	0.15	0.40	0.05	0.26	0.04	29.3	2.50	0.55	1.54	38.9	0.95
60	J-2-12	96.0	3.83	4.72	0.84	3.55	0.63	0.18	0.64	0.09	0.49	3.54	0.10	0.25	0.03	0.18	0.03	19.1	2.57	0.68	1.47	36.9	0.92
61	J-2-13	97.0	5.24	6.49	1.17	4.99	0.85	0.21	0.87	0.11	0.57	4.19	0.11	0.30	0.03	0.20	0.03	25.4	2.95	0.69	1.27	37.2	0.80
62	J-2-14	97.5	2.80	2.88	0.66	2.75	0.54	0.11	0.53	0.07	0.40	2.74	0.08	0.20	0.02	0.14	0.02	14.0	2.32	0.52	1.05	34.5	0.88
63	J-2-15	98.3	2.28	2.33	0.49	1.96	0.36	0.09	0.38	0.06	0.34	2.55	0.07	0.20	0.03	0.14	0.02	11.3	1.98	0.55	1.19	36.0	1.12
64	J-2-16	99.4	2.38	2.80	0.52	2.17	0.40	0.09	0.42	0.06	0.32	2.40	0.06	0.18	0.02	0.13	0.02	12.0	2.31	0.64	1.18	37.3	0.94
65	J-2-17	100.0	2.50	2.97	0.62	2.69	0.48	0.11	0.47	0.06	0.31	2.34	0.06	0.16	0.02	0.10	0.02	12.9	2.66	0.60	1.21	39.6	0.77
66	J-2-18	101.8	2.54	2.75	0.56	2.66	0.46	0.12	0.44	0.05	0.23	1.85	0.05	0.13	0.01	0.07	0.01	11.9	3.20	0.67	1.42	37.5	0.60
67	J-2-19	103.0	2.44	2.73	0.56	2.73	0.50	0.13	0.50	0.06	0.28	2.08	0.06	0.14	0.02	0.10	0.02	12.3	2.81	0.70	1.41	35.5	0.66
68	J-2-21	105.0	2.94	2.46	0.46	2.11	0.30	0.07	0.30	0.03	0.15	1.43	0.03	0.09	0.01	0.05	0.01	10.4	3.95	0.72	1.35	44.8	0.62
69	J-2-22	106.6	2.91	3.41	0.47	1.92	0.30	0.07	0.29	0.04	0.17	1.31	0.03	0.09	0.01	0.07	0.01	11.1	4.48	0.84	1.33	37.6	0.68
70	J-2-24	109.5	3.33	4.16	0.69	2.71	0.51	0.12	0.51	0.08	0.50	3.50	0.10	0.28	0.04	0.25	0.04	16.8	2.18	0.68	1.14	34.6	1.17
71	J-2-25	110.5	3.76	4.66	0.82	3.00	0.58	0.13	0.53	0.10	0.59	4.19	0.13	0.37	0.05	0.35	0.05	19.3	2.04	0.60	1.07	33.4	1.21
72	J-2-26	111.5	2.84	3.31	0.59	2.21	0.45	0.09	0.43	0.07	0.44	3.07	0.09	0.27	0.04	0.28	0.05	14.2	2.01	0.60	1.03	34.2	1.15
73	J-2-27	113.0	1.16	1.19	0.16	0.61	0.10	0.02	0.12	0.01	0.11	1.05	0.02	0.08	0.01	0.07	0.01	4.7	2.19	0.78	1.05	43.4	1.24
74	J-2-28	114.7	1.09	1.99	0.26	0.97	0.19	0.04	0.20	0.03	0.22	1.60	0.04	0.13	0.02	0.09	0.01	6.9	1.94	0.80	0.99	39.1	1.36
75	J-2-29	116.0	4.13	7.75	0.97	3.53	0.67	0.14	0.72	0.11	0.63	4.09	0.13	0.38	0.05	0.30	0.04	23.7	2.66	0.83	1.04	32.0	1.12
76	J-2-30	117.0	5.61	10.62	1.31	4.94	0.90	0.17	0.96	0.14	0.80	5.13	0.16	0.45	0.06	0.37	0.05	31.7	2.90	0.88	0.92	32.3	1.06
77	J-2-31	118.0	4.77	8.72	1.09	4.07	0.79	0.15	0.80	0.13	0.69	4.59	0.13	0.39	0.05	0.29	0.04	26.7	2.75	0.87	0.94	34.7	1.04
78	J-2-32	120.0	8.61	14.19	1.64	5.88	1.04	0.23	1.09	0.16	0.88	5.93	0.17	0.49	0.06	0.33	0.05	40.8	3.45	0.89	1.10	35.1	1.00
79	J-3-5	121.0	7.52	12.99	1.61	5.83	1.06	0.23	1.04	0.15	0.81	5.53	0.16	0.48	0.06	0.40	0.06	37.9	3.36	0.85	1.12	34.3	0.91
80	J-3-6	122.0	9.78	16.64	2.09	7.60	1.37	0.33	1.41	0.21	1.16	8.01	0.23	0.70	0.09	0.59	0.08	50.3	3.03	0.83	1.20	34.2	1.00
81	J-3-7	125.0	7.82	13.96	1.69	6.00	1.02	0.24	1.12	0.16	0.90	5.79	0.18	0.53	0.07	0.45	0.06	40.0	3.32	0.84	1.17	32.7	1.05
82	J-3-8	128.0	6.73	11.82	1.46	5.23	0.99	0.22	0.96	0.14	0.79	5.27	0.16	0.46	0.06	0.38	0.05	34.7	3.19	0.84	1.12	32.1	0.96
83	J-3-9	129.0	8.80	15.90	1.92	6.78	1.15	0.27	1.20	0.17	0.94	5.81	0.18	0.53	0.07	0.46	0.06	44.2	3.70	0.85	1.18	31.7	0.97
84	J-3-10	131.0	7.90	13.74	1.69	5.96	1.04	0.22	1.09	0.16	0.90	5.98	0.13	0.36	0.05	0.45	0.06	40.0	3.24	0.82	1.04	32.2	1.03
85	J-3-11	133.5	5.90	9.75	1.19	4.23	0.73	0.23	0.78	0.11	0.63	4.53	0.13	0.36	0.05	0.32	0.05	29.0	3.17	0.84	1.61	36.2	1.03
86	J-3-12	135.0	5.15	8.50	1.03	3.74	0.65	0.17	0.68	0.09	0.51	3.63	0.10	0.29	0.04	0.25	0.04	24.8	3.43	0.87	1.37	36.9	0.93
87	J-3-13	136.0	7.91	14.20	1.71	5.95	1.03	0.31	1.10	0.16	0.98	5.79	0.21	0.58	0.09	0.55	0.08	40.7	3.26	0.83	1.50	28.2	1.13
88	J-3-14	137.0	5.40	9.40	1.14	4.08	0.76	0.16	0.78	0.11	0.66	4.18	0.14	0.40	0.06	0.33	0.05	27.6	3.13	0.85	1.09	30.8	1.03
89	J-3-15	138.0	7.99	13.99	1.71	6.03	1.06	0.32	1.13	0.17	1.00	6.55	0.21	0.63	0.09	0.58	0.09	41.5	2.98	0.84	1.47	31.5	1.12
90	J-3-16	140.3	4.87	8.73	1.06	3.79	0.69	0.25	0.75	0.12	0.65	4.18	0.14	0.42	0.06	0.39	0.06	26.2	2.87	0.85	1.77	28.9	1.12
91	J-3-17	141.3	5.59	9.90	1.17	4.08	0.71	0.14	0.72	0.11	0.64	4.45	0.14	0.41	0.05	0.35	0.05	28.5	3.12	0.85	0.96	32.2	1.08
92	J-3-18	142.2	6.35	11.59	1.34	4.55	0.77	0.16	0.87	0.13	0.79	5.32	0.17	0.52	0.08	0.46	0.06	33.1	2.95	0.85	1.00	31.9	1.22
93	J-3-19	142.9	3.45	5.86	0.74	2.80	0.57	0.19	0.64	0.10	0.60	4.00	0.12	0.36	0.05	0.31	0.04	19.8	2.19	0.87	1.56	33.4	1.25

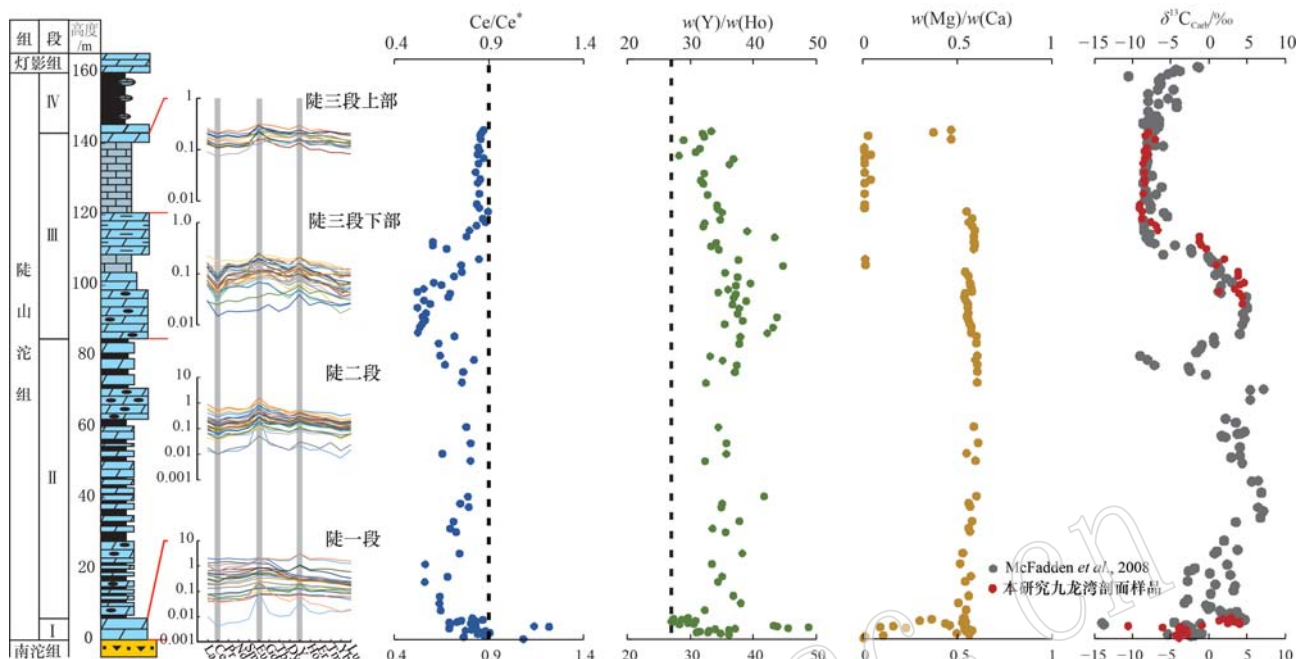


图2 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩地球化学指标

Fig. 2 The geochemical signals for carbonates from the Doushantuo Formation in Jiulongwan section

的右倾型,具有明显的Ce负异常(0.69~0.87,平均值为0.78),轻微的Eu/Eu*正异常(1.15~1.68,平均值为1.31)和低的Y/Ho值(27.0~30.8,平均值为28.6)。

九龙湾剖面陡山沱二段碳酸盐岩样品稀土元素配分模式由一二段界限处的略显轻中稀土元素富集、重稀土元素亏损的右倾型模式沿着地层层序向上转变为轻稀土元素亏损、中重稀土元素富集的左倾型模式(图2)。这阶段记录了明显的Ce/Ce*负变化(0.55~0.79,平均值为0.70),显著的Eu/Eu*正异常(1.39~15.04,平均值为2.54)以及较为稳定的Y/Ho值(32.3~41.7,平均值为35.7)。

九龙湾剖面陡山沱组三段下部碳酸盐岩整体上呈现轻重稀土元素略微亏损、中稀土元素富集的REE配分模式(图2),具有明显的Ce负异常(0.52~0.89,平均值为0.66),轻微的Eu/Eu*正异常(0.92~1.73,平均值为1.24)和较高的Y/Ho值(32.0~44.8,平均值为37.5)(图2)。陡三段上部碳酸盐岩REE配分模式呈现轻稀土元素轻微亏损、中重稀土元素相对富集的特征,存在稳定的轻微Ce负异常($Ce/Ce^* = 0.82 \sim 0.87$,平均值为0.85),低的Eu/Eu*正异常(0.96~1.77,平均值为1.28)和较低的Y/Ho值(28.2~36.9,平均值为32.5)(图2)。

3.3 碳同位素分析结果

九龙湾剖面陡山沱组盖帽碳酸盐岩 $\delta^{13}C_{carb}$ 曲线显示波动变化趋势,其值分布范围为 $-11\text{‰} \sim +4\text{‰}$ (图2、表1),这些数据与前人研究一致(Jiang *et al.*, 2003; 吕苗, 2011)。盖帽碳酸盐岩下部和中部地层 $\delta^{13}C_{carb}$ 值在 $-2\text{‰} \sim -5\text{‰}$ 之间波动变化;中上部地层发育有 $\delta^{13}C_{carb}$ 低值区,最低值为 -11‰ 左右;上部地层记录了 $\delta^{13}C$ 值快速回升趋势,随后其值在 $+2\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 之间变化。

九龙湾剖面陡山沱组三段下部地层的 $\delta^{13}C$ 值保持在 $+4\text{‰}$ 左右变化,随后 $\delta^{13}C_{carb}$ 变化曲线呈现降低趋势, $\delta^{13}C_{carb}$ 值从 $+2\text{‰}$ 左右开始缓慢下降,转为负值后继续延续前期降低趋势至 -9‰ ;陡山沱组三段上部 $\delta^{13}C_{carb}$ 值稳定变化于 -9‰ 左右,振荡幅度可达 13‰ 以上(图2、表1),这些趋势与前人报道结果一致(Zhu *et al.*, 2007, 2013; Jiang *et al.*, 2007; McFadden *et al.*, 2008; 吕苗, 2011; Lu *et al.*, 2013)。

4 讨论

4.1 元素组成信号的原始性评估

碳酸盐岩是化学沉积作用的产物,其元素组成主要受控于化学自生沉积物质的来源,能够用来反

映原始海水的性质。但沉积后的埋藏成岩或蚀变作用会改变化学自生沉积部分的元素组成,非碳酸盐组分会污染分步淋洗提取的碳酸盐相组分,导致对原始海水信息的辨识存在偏差。因此,在利用碳酸盐岩恢复重建古海水地球化学特征之前,需要对所测试的数据进行评估,以确保地球化学数据可靠。

4.1.1 对后期成岩蚀变作用影响的评估

利用碳酸盐岩的元素组成反映原始海水信息需首先排除后期成岩蚀变的影响。通常认为,碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}} < -5\text{‰}$ 时表示样品受到蚀变作用影响,氧同位素组成发生了一定程度的改变,碳同位素则保留了原始的沉积信息; $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}} < -10\text{‰}$ 时表明样品发生了强烈的蚀变,碳氧同位素都经历了严重的成

岩改造 (Kaufman and Knoll, 1995)。除了个别样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ 值小于 -10‰ 外,九龙湾剖面氧同位素组成集中在 $-10\text{‰} \sim 1\text{‰}$ 之间 (图 3a)。前人已经测试过大量的碳氧同位素数据 (Jiang *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2007, 2013; McFadden *et al.*, 2008; 吕苗, 2011; Xiao *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2013), 绝大部分样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}} > -10\text{‰}$, 说明碳酸盐岩样品受后期成岩作用的影响可以忽略。

在后期成岩和/或成岩期后流体交代的过程中,碳酸盐岩往往有更多的 Fe 和 Mn 加入以及 Sr 丢失,样品中高的 Mn/Sr 值以及异常高的 Fe 和 Mn 含量通常被用来指示成岩蚀变作用的影响。九龙湾剖面碳酸盐岩样品记录了高的 Mn/Sr 值以及高的 Mn/Ca

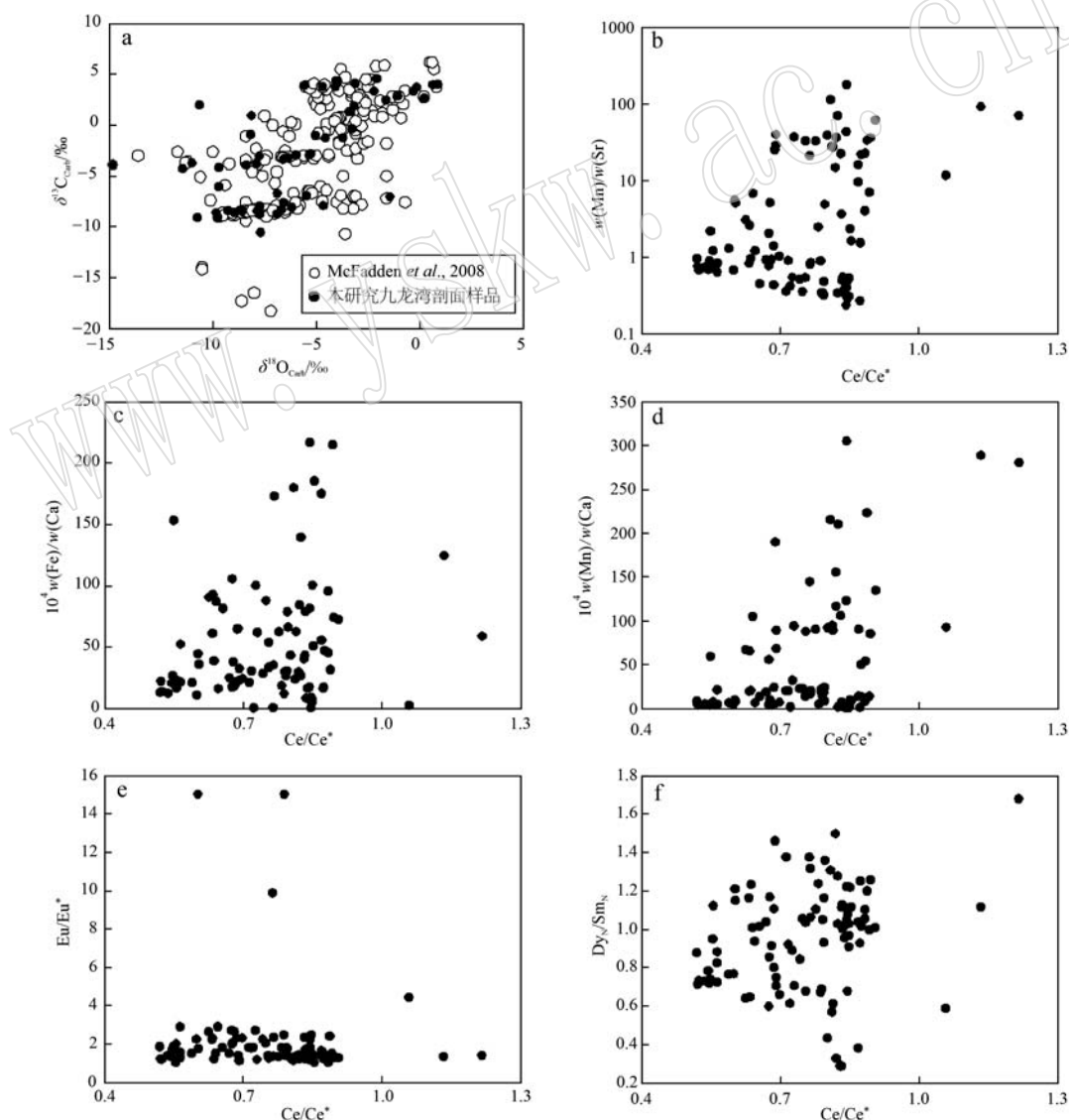


图 3 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩样品成岩作用判别图

Fig. 3 Cross-plots for evaluating the influences of diagenesis on the Doushantuo carbonate samples from the Jiulongwan section

和 Fe/Ca 值,这可能和新元古代特殊的分层海洋氧化还原结构密切相关,而且 Mn/Sr 、 Mn/Ca 、 Fe/Ca 与 Ce/Ce^* 值之间不存在相关性(图 3b~3d),说明这些样品的 Ce/Ce^* 值受成岩作用影响可以忽略不计,记录了分层海洋沉积环境下的水体信息。此外,研究显示成岩蚀变会造成碳酸盐岩 REE 分配模式倾向 Ce 富集、Eu 亏损及 $\text{Dy}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 偏低,从而削弱 REE 配分模式对原始沉积海水特征的指示 (Shields and Stille, 2001; Wu *et al.*, 2019)。当 Ce 异常与 Eu 异常以及 $\text{Dy}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 呈现强烈相关性时,表明此样品受到了不同程度的成岩改造作用影响。但是,九龙湾剖面样品的 Ce 异常与 Eu 异常以及 $\text{Dy}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 不存在明显的相关性(图 3e、3f),说明碳酸盐岩样品受成岩作用影响有限。

4.1.2 对陆源碎屑影响的评估

为避免非碳酸盐类物质的干扰,利用稀醋酸对碳酸盐岩样品进行分步淋洗碳酸盐相,提取接近真实的古海水信息。由于陆源碎屑物质稀土元素含量显著高于碳酸盐岩,分步淋洗过程中陆源碎屑物质少量洗出就会明显地影响碳酸盐相 REE 化学组成,改变其 REE 配分模式 (Ling *et al.*, 2013),从而影响到原始水体信息的判别。不溶性元素 Al 等一般富集于碎屑物质中,可以近似反映硅酸盐矿物的影响,能够作为陆源碎屑物质输入的示踪指标。海洋自生沉积碳酸盐矿物被认为是记录海水的原始信号,其 Al 含量远低于陆源碎屑物质,因此淋洗液中 Al 常被用来评估碳酸盐岩淋洗过程受陆源碎屑物质的影响 (Ling *et al.*, 2013)。

如果九龙湾剖面样品的稀土元素含量受到陆源

物质的影响,稀土元素总量与陆源碎屑物质指标性元素 Al 含量之间就会存在明显的正相关关系,而且淋洗的碳酸盐岩相 REE 配分模式就会呈现较为平坦、无明显元素异常的特征 (Tostevin *et al.*, 2016)。从图 3 中可以看出,九龙湾剖面样品的 ΣREE 、 Ce/Ce^* 与 Al 含量之间没有明显的相关性(图 4a、4b),说明淋洗碳酸盐相稀土元素组成并未受到陆源碎屑物质的干扰。九龙湾剖面的稀土元素配分模式具有多变的样式,但总体上与海相化学沉积物所记录的水体 REE 特征具有类似的稀土元素配分模式 (Wang *et al.*, 2014; Hohl *et al.*, 2015, 2017; Hu *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016, 2021),存在明显的 Ce 异常、Eu 异常和 Y 异常(图 2),说明碳酸盐相稀土元素配分模式受陆源碎屑物质的影响甚微,能够反映原始海水的稀土元素组成特征。

综上,九龙湾剖面碳酸盐岩样品受成岩作用影响有限,并且淋洗过程中陆源碎屑物质的影响也可忽略。因此,分步淋洗提取的碳酸盐相元素组成特征能够代表原始沉积海水的信息。

4.2 碳酸盐岩 Ce 异常演化曲线记录了两次显著的氧化事件

海相碳酸盐岩稀土元素组成能够记录沉积时古海水的 REE 分布特征 (Zhao *et al.*, 2016, 2021),这为运用碳酸盐岩稀土元素模式来重建古代海水稀土元素成分变化特别是氧化还原状态的演变提供了依据 (Ling *et al.*, 2013; Tostevin *et al.*, 2016; Tostevin, 2021)。稀土元素 Ce 是用来示踪氧化还原环境的重要指标之一 (Ling *et al.*, 2013)。在氧化海水中,可溶态 Ce^{3+} 极易在 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物表

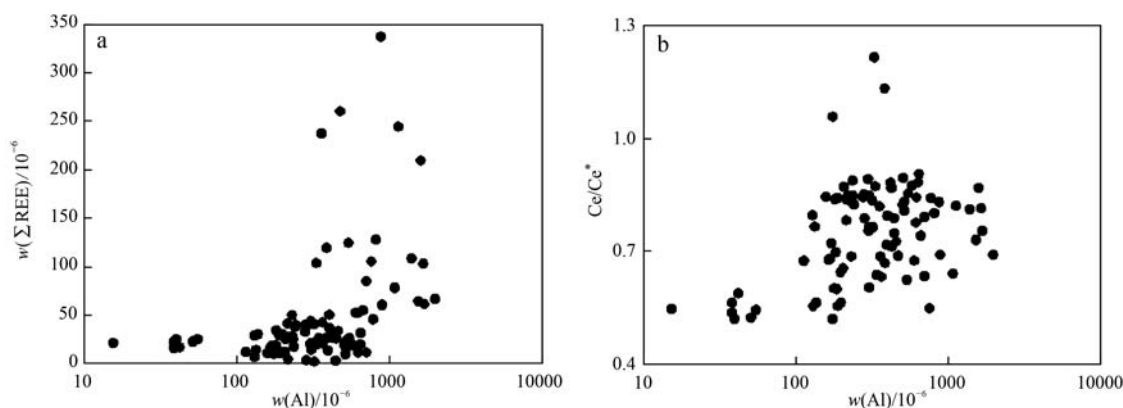


图 4 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩样品陆源碎屑判别图

Fig. 4 Cross-plots for evaluating the influences of contamination of terrigenous detrital components on the Doushantuo carbonate samples from the Jiulongwan section

面被氧化成不溶态 Ce^{4+} , 导致与其他稀土元素相分离, 引起海水中出现 Ce 负异常; 而在弱氧化和缺氧的海水中, 当 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物发生还原性溶解, 不溶态 Ce^{4+} 被还原成可溶态 Ce^{3+} 再重新释放到水体中, 使得海水缺失 Ce 负异常, 甚至表现为明显的 Ce 正异常 (Guo *et al.*, 2007; Ling *et al.*, 2013)。因此, 海相碳酸盐岩 Ce 异常通常被用来判断浅层水体的氧化还原状态 (Ling *et al.*, 2013; Tostevin, 2021; Zhao *et al.*, 2021)。目前普遍认为 Ce/Ce^* < 0.9 代表 Ce 负异常, 可以指示碳酸盐岩形成时水体的氧化环境; Ce/Ce^* > 1.1 代表 Ce 正异常, 指示水体的缺氧环境。

浅海碳酸盐岩所记录的随时间变化的 Ce 异常变化主要受以下两个因素的影响: ① 大气或浅海氧含量的变化; ② 海平面的变化, 即碳酸盐岩沉积深度的变化 (Ling *et al.*, 2013)。安志辉 (2019) 对黄陵背斜岩相古地理进行了重建, 基于盖帽碳酸盐岩中普遍发育皮壳状构造、帐篷构造和叠层石等, 提出其沉积于较浅水的潮间带碳酸盐岩相中; 陡山沱组二段以黑色页岩与灰黑色薄层状白云岩互层为特征, 表明其发育在局限潮下带黑色页岩与碳酸盐岩交互相; 陡山沱组三段下部水体较陡二段整体变浅, 以浅色白云岩夹硅质条带为特征, 沉积于较浅水的潮下带上部-潮间带碳酸盐岩相沉积; 陡山沱组第三段上部地层以纹层状灰岩为主, 显示水体深度较陡三段下部有所变深, 为潮下带上部纹带状灰岩相。由以上岩性地层沉积相研究可知, 九龙湾剖面陡山沱组总体上沉积于台地相的潮坪环境, 海平面波动变化幅度较小, 这种小尺度的海平面升降并不能影响解释 Ce/Ce^* 值的显著波动, 说明陡山沱组 Ce 负异常 (图 2) 主要反映了浅海自由氧含量的增加, 能够用来指示表层海水氧化还原状态的变化。

三峡地区九龙湾剖面埃迪卡拉纪碳酸盐岩的 Ce/Ce^* 值介于 0.52 和 1.22 之间, 在整个垂向剖面上呈现出明显的变化趋势 (图 2)。盖帽碳酸盐岩 Ce/Ce^* 曲线总体上呈现 Ce 负异常逐渐增强且存在微弱波动的变化趋势 (图 2), 由底部的 1.06 逐渐变化到顶部的 0.69, 表明在南沱冰期结束之后, 海洋环境由缺氧逐渐变得氧化; 期间盖帽中部出现的 Ce 正异常归因于 Fe-Mn 氧化物的还原释放可溶态的 Ce^{3+} 进入海水 (Wu *et al.*, 2019)。由此, 盖帽碳酸盐岩沉积时期浅层水体逐渐向氧化状态转变, 期间存在着间歇性锰化阶段 (Wu *et al.*, 2019)。在上覆的陡

山沱组二部下部地层序列中 (图 2), Ce/Ce^* 值依然保持着下降趋势, 进一步降低至 0.55, 在陡山沱组二部中部 Ce/Ce^* 值缓慢升高, 表现为一次明显的 Ce 负异常事件 (图 2), 说明这一时期浅层海洋变得更加氧化。此次氧事件之后, 在上覆地层中 Ce/Ce^* 值升高至 0.74, 并维持了一段稳定时期 (平均值为 0.73), 表明陡二部中部表层水体环境处于弱氧化状态, 相比于二段下部水体变得相对还原。进入陡山沱组二段顶部, Ce/Ce^* 值再次开始明显降低, 在陡二、三段层序界限处达到最低值, 并在陡山沱组三段下部中厚层状微晶白云岩夹硅质条带岩性段的底部序列中维持在 0.52~0.69, 平均值为 0.58; 在其上覆的沉积序列中 Ce/Ce^* 值呈明显回升趋势, 期间存在轻微的波动, 表现为第 2 次显著的 Ce 负异常事件, 指示了陡山沱期的第 2 氧化事件 (图 2)。随后在陡山沱组三段地层上部纹层状灰岩沉积序列中 Ce/Ce^* 值保持在 0.82~0.87 之间变化, 记录了氧化事件之后的表层海水转变为微弱氧化/还原的环境。整体上, 九龙湾剖面陡山沱期浅层水体环境呈现出还原/锰化-强氧化-次氧化-强氧化-弱氧化的演化趋势, 存在两次显著 Ce 负异常事件 (图 2)。

扬子盆地不同沉积相的陡山沱组碳酸盐岩沉积序列在不同程度上记录两次氧化事件的局部演化趋势。台地相和盆地相沉积剖面的陡山沱组底部都记录了降低的 Ce/Ce^* 值 (Hohl *et al.*, 2015, 2017; Wu *et al.*, 2019), 说明当时浅层海水存在由缺氧向氧化转变的趋势。九龙湾剖面第 1 次 Ce 负异常事件对应于埃迪卡拉纪全球性 CANCE/EN1 事件结束之后碳同位素演化曲线 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 正异常区, 确认了南沱冰期结束之后浅层海洋迅速地转变氧化状态 (图 2)。陡山沱组二三段岩性界面处发育的第 2 次 Ce 负异常事件, 相比于前人的研究成果, 虽然在氧化事件起始或结束阶段的 Ce/Ce^* 值的变化程度上存在一定差异, 但总体的演化趋势是一致的 (Zhou *et al.*, 2012; Ling *et al.*, 2013; 陈知等, 2023)。这次 Ce/Ce^* 值低值区以及缓慢回升区对应了埃迪卡拉纪全球性 DOUNCE/EN3 事件碳同位素初始降低阶段, 随后 DOUNCE/EN3 事件进入了碳同位素稳定低值阶段, 说明在 DOUNCE/EN3 事件之前, 埃迪卡拉纪浅层海洋环境从强氧化状态逐渐转变为弱氧化状态, 在 DOUNCE/EN3 事件期间维持在相对稳定的弱氧化/还原状态。显然, 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩 Ce 异常演化曲线记录的浅层海水氧化还原环境演

化过程丰富了对埃迪卡拉纪整体海洋环境的认识。

4.3 埃迪卡拉纪陡山沱期氧化事件与生物演化关系

九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩 Ce/Ce^* 演化曲线显示,自盖帽碳酸盐岩 CANCE/EN1 事件之后直

到陡山沱组三段上下层序界面,埃迪卡拉纪浅层海洋长期处于氧化状态,期间发生了两次显著的氧化事件(图 5),特别是在 DOUNCE/EN3 事件碳同位素稳定负值区则记录了海洋发生了弱氧化/缺氧事件。

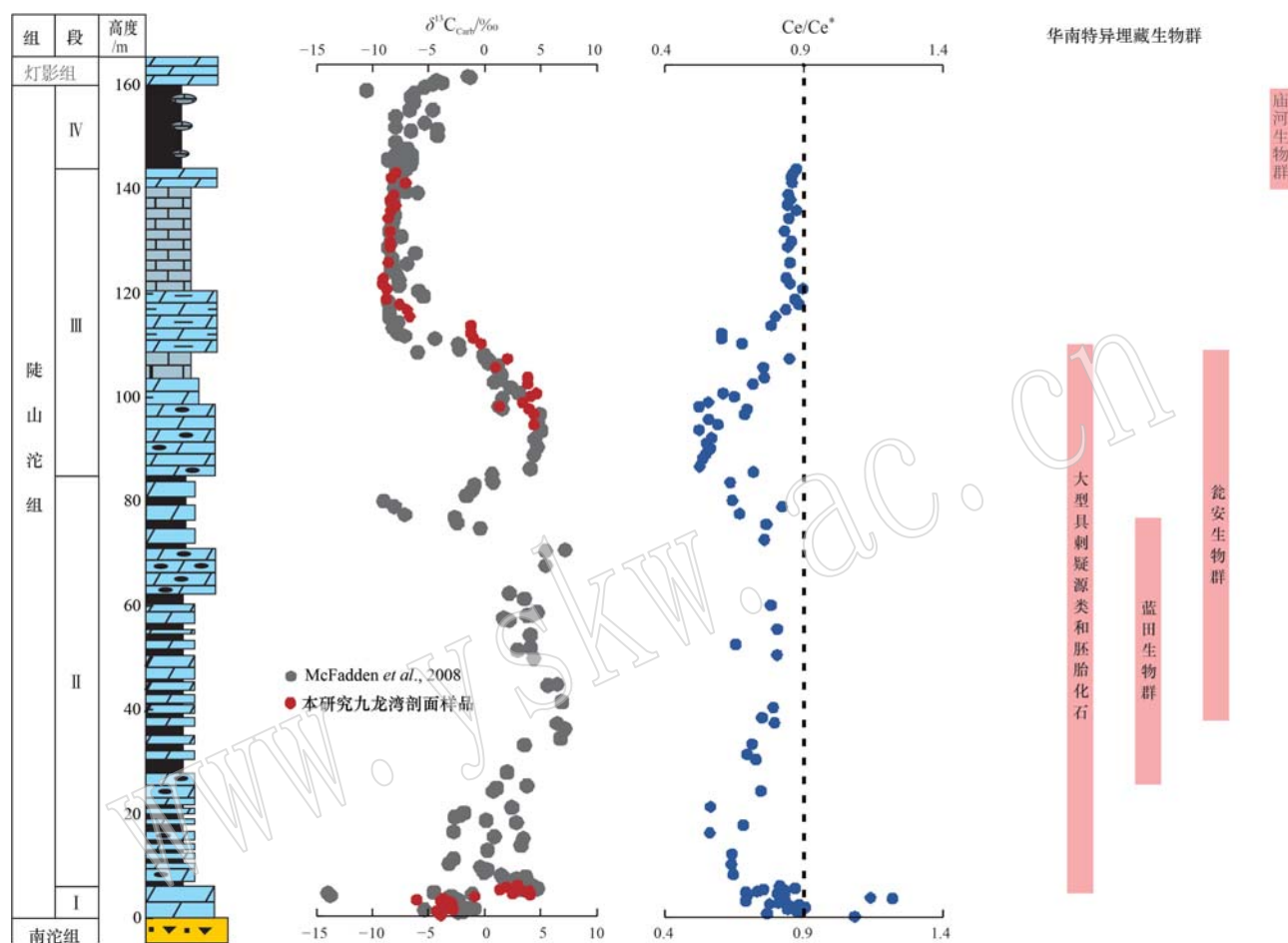


图 5 陡山沱组地球化学指标变化曲线与化石群分布(化石群分布修改自朱茂炎等, 2019; Yang *et al.*, 2021)

Fig. 5 Geochemical proxy and distribution of major fossil biotas of the Doushantuo Formation (the distribution of major fossil biotas modified from Zhu Maoyan *et al.*, 2019 and Yang *et al.*, 2021)

基于扬子盆地斜坡相-盆地相的五河、桃映和袁家剖面埃迪卡拉纪陡山沱组地层中的氧化还原敏感元素(RSEs)以及铁组分研究,认为埃迪卡拉纪海洋环境总体上以铁化或硫化为主,但在陡山沱期 632、580、560 Ma 这 3 个时间段分别发生了短暂而强烈的海洋氧化事件,每次事件持续了约 5~10 Ma (Sahoo *et al.*, 2012, 2016)。需要指出的是,对于开放海洋条件下的同一个沉积盆地,深部水体记录的海洋氧化事件理应在浅层水体有所响应。根据扬子盆地不同沉积相岩石地层和化学地层对比 (Sahoo *et al.*, 2016),显示第 1 次和第 2 次明显的 Ce 负异常事件分别大致对应于 632 Ma 和 580 Ma 发生的海洋氧化

事件,说明扬子盆地浅层和深部水体都记录这两次氧化过程。因此,至少是在扬子盆地尺度上,埃迪卡拉纪海洋发生了两次显著的增氧事件。另外,根据 Ward 等(2019)建立的澳大利亚新元古代碳酸盐岩的 Ce/Ce^* 值演化曲线,在盖帽碳酸盐岩沉积之后和 Shuram 事件之前的碳酸盐岩都记录了明显的 Ce 负异常。基于以上研究结果,推测埃迪卡拉纪陡山沱期海洋发生了两次全球性的增氧事件。

埃迪卡拉纪陡山沱组早期是全球性“雪球地球”事件之后海洋生态系统重建的关键阶段。全球性的盖帽碳酸盐岩沉积期间,扬子盆地浅层水体总体上是低氧环境,从而限制了生物的发展,这与盖帽碳酸

盐岩中并未发现高等生命形式相符。在盖帽碳酸盐岩沉积结束之后, 扬子盆地发生了广泛的增氧事件(图5), 促进了多细胞藻类的首次分化辐射(Yin *et al.*, 2007), 而且最早的埃迪卡拉纪动物化石也出现在这一阶段的沉积地层中(Yin *et al.*, 2007)。另外, 由于全球广泛分布的陆架区氧化过程的空间差异性, 导致古海洋氧化还原环境存在的空间差异性, 从而控制着埃迪卡拉纪早期动物等复杂真核生物的空间差异性分布(Li *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2023)。在浅水台地、台地边缘、深水盆地等同时期的陡山沱组早中期沉积地层中保存有诸多特异保存的化石群(图5), 如蓝田生物群和瓮安生物群等(周传明等, 2019; 朱茂炎等, 2019)。

依据华南陡山沱组地层的化石记录(Liu *et al.*, 2014a, 2014b; Liu and Moczydlowska, 2019; Shang *et al.*, 2019; Xiao and Narbonne, 2020; Ouyang *et al.*, 2021; Ye *et al.*, 2022), 以具刺疑源类为代表的微体化石广泛分布在埃迪卡拉纪 DOUNCE/EN3 事件之前的沉积地层中。这些微体化石群分别以保存在三峡地区陡山沱组二段和三段下部的燧石结核、条带中的硅化微体生物群和保存在贵州瓮安地区陡山沱组磷质岩的微体生物群(瓮安生物群)最具代表性(图5; 刘鹏举, 2012; 周传明等, 2019)。由图5可以看出, 微体具刺疑源类等微体化石分布层位与 Ce/Ce^* 异常演化曲线中记录氧化环境的地层序列高度一致。这种生物繁盛与氧化环境耦合的现象说明了海洋的氧化能够建立起适宜微体生物生存发展的生态空间, 促使具刺疑源类等微体生物在雪球地球事件结束后的埃迪卡拉纪初期迅速地发生分异, 在埃迪卡拉纪早中期形成了以大型具刺疑源类为主体的海洋生物圈(Xiao and Narbonne, 2020)。在埃迪卡拉纪晚期全球性 DOUNCE/EN3 事件发生阶段, 大型具刺疑源类的多样性似乎呈现了断崖式下降, 逐渐而走向绝灭/衰落(Liu *et al.*, 2013)。不仅如此, 扬子陆块不同剖面 DOUNCE/EN3 事件同时期沉积地层中都没有发现埃迪卡拉纪生物化石记录(刘鹏举, 2012; 周传明等, 2019; 朱茂炎等, 2019; Shi *et al.*, 2023)。这种生物普遍缺失的现象与碳酸盐岩 Ce 异常所指示的弱氧化/缺氧海洋环境相对应。在弱氧化/缺氧的海洋环境, 海水中的氧气无法达到微体生物活动所需的氧化条件, 进而能够阻断广泛出现在陡山沱组早中期各类生物的演化进程。这种耦合现象不仅为 DOUNCE/EN3 事件碳同位素

低值区不存在化石记录的地质事实提供了解释, 也为海洋缺氧迟滞生物演化提供了实证。

碳酸盐岩的 Ce 异常演化曲线显示埃迪卡拉纪陡山沱期浅层海洋总体上处于氧化状态, 并且记录了两处区域性/全球性的增氧事件, 约束了新元古代陡山沱期重大生物转折事件发生的环境背景。陡山沱期海洋氧化环境与生物化石群记录之间存在着良好的耦合关系, 这为研究埃迪卡拉纪古海洋氧化还原环境与生物演化之间协同发展关系提供了支撑。

5 结论

(1) 九龙湾剖面陡山沱组碳酸盐岩 Ce/Ce^* 值演化曲线呈现两次明显的 Ce 负异常事件, 记录了还原/锰化-强氧化-次氧化-强氧化-弱氧化/还原的演化过程, 说明了埃迪卡拉纪陡山沱期浅层水体在长时间氧化的过程中发生了两次显著氧化事件。

(2) 扬子盆地陡山沱期浅层水体的两次氧化事件与氧化还原敏感元素反映的深部水体存在阶段性氧化的发生时间是大体重合的, 而且在同时期的澳大利亚的碳酸盐岩也都记录 Ce 负异常变化, 暗示了埃迪卡拉纪海洋在陡山沱期发生了两次广泛的增氧。

(3) 扬子盆地陡山沱组海水氧化状态与主要化石群产出层位相对应, 两者之间存在明显的关联性, 为海洋氧化控制着埃迪卡拉纪陡山沱期生物的演化过程提供了直接证据。

值得注意的是, 埃迪卡拉纪发生的全球性 Shuram/DOUNCE/EN3 事件被普遍认为代表了一次大规模氧化事件(Li *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2023)。但 Ce/Ce^* 值演化曲线在 Shuram/DOUNCE/EN3 时期并没有显示氧化趋势, 而是记录了弱氧化/缺氧的环境。不仅如此, Shuram/DOUNCE/EN3 事件也能够发生在富铁的海洋环境中(Gong *et al.*, 2023)。由此可见, 对 Shuram/DOUNCE/EN3 事件成因机制的认识还存在争议。在以后的工作中, 可利用高质量的碳酸盐岩 Ce/Ce^* 值数据, 结合其他地球化学指标, 对 Shuram/DOUNCE/EN3 事件成因机制进行制约, 进一步深化生物与环境协同演化的认识。

References

- An Zhihui. 2019. Stratigraphy and Paleogeography of Ediacaran around Huangling Anticline[D]. Wuhan: China University of Geosciences,

- 1~154(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhi and Chen Bo. 2022. Ediacaran shallow-marine redox conditions in the Yangtze Gorges area: Evidence from carbonate cerium anomalies[J]. *Journal of Stratigraphy*, 46(2): 109~117 (in Chinese with English abstract).
- Condon D, Zhu Maoyan, Bowring S, *et al.* 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China [J]. *Science*, 308 (5 718): 95~98.
- Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, *et al.* 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean[J]. *Nature*, 444(7 120): 744~747.
- Gong Z, Wei G Y and Fakhraee M. 2023. Revisiting marine redox conditions during the Ediacaran Shuram carbon isotope excursion [J]. *Geobiology*, 21: 407~420.
- Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, *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[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 254(1~2): 194~216.
- Hohl S V, Becker H, Gamper A, *et al.* 2015. Secular changes of water chemistry in shallow-water Ediacaran ocean: Evidence from carbonates at Xiaofenghe, Three Gorges area, Yangtze Platform, South China[J]. *Precambrian Research*, 270: 50~79.
- Hohl S V, Becker H, Jiang S Y, *et al.* 2017. Geochemistry of Ediacaran cap dolostones across the Yangtze Platform, South China: Implications for diagenetic modification and seawater chemistry in the aftermath of the Marinoan glaciation[J]. *Journal of the Geological Society*, 174(5): 893~912.
- Hu R, Wang W, Li S Q, *et al.* 2016. Sedimentary environment of Ediacaran sequences of South China: Trace element and Sr-Nd isotope constraints[J]. *The Journal of Geology*, 124(6): 769~789.
- Jiang Gangqing, Kennedy M J and Christie-Blick N. 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. *Nature*, 426: 822~826.
- Jiang G Q, 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 $\delta^{13}\text{C}$ gradient[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1~2): 303~320.
- Kaufman A J and Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications[J]. *Precambrian Research*, 73(1): 27~49.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, *et al.* 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways [J]. *Aquatic Geochemistry*, 12(1): 39~72.
- Li C, Hardisty D S, Luo G M, *et al.* 2017. Uncovering the spatial heterogeneity of Ediacaran carbon cycling[J]. *Geobiology*, 5: 211~224.
- Li C, Love G D, Lyons T W, *et al.* 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 328 (5 974): 80~83.
- Ling H F, Chen Xi, Li Da, *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[J]. *Precambrian Research*, 225: 110~127.
- Liu P J, Chen S M, Zhu M Y, *et al.* 2014b. High-resolution biostratigraphic and chemostratigraphic data from the Chenjiayuanzi section of the Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China: Implication for subdivision and global correlation of the Ediacaran System[J]. *Precambrian Research*, 249: 199~214.
- Liu P J and Moczydlowska M. 2019. Ediacaran microfossils from the Doushantuo Formation chert nodules in the Yangtze Gorges area, South China, and new biozones[J]. *Fossils and Strata*, 65: 1~172.
- Liu P J, Xiao S H, Yin C Y, *et al.* 2014a. Ediacaran Acanthomorphic Acritarchs and Other Microfossils From Chert Nodules of the Upper Doushantuo Formation In the Yangtze Gorges Area, South China[J]. *Journal of Paleontology*, 88(sp72): 1~139.
- Liu Pengju, Yin Chongyu, Chen Shouming, *et al.* 2012. Discussion on the Chronostratigraphic Subdivision of the Ediacaran (Sinian) in the Yangtze Gorges Area, South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86 (6): 849~866(in Chinese with English abstract).
- Liu P J, Yin C Y, Chen S M, *et al.* 2013. The biostratigraphic succession of acanthomorphic acritarchs of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China and its biostratigraphic correlation with Australia[J]. *Precambrian Research*, 225: 29~43.
- Lü Miao. 2011. Sedimentology, Stratigraphy and Palaeoenvironment of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China [D]. Beijing: The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 1~207(in Chinese with English abstract).
- Lü M, Zhu M Y, Zhang J M, *et al.* 2013. The DOUNCE event at the top of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China: Broad stratigraphic occurrence and non-diagenetic origin[J]. *Precambrian Research*, 225: 86~109.
- McFadden K A, Huang Jing, Chu Xunlei, *et al.* 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(9): 3 197~3 202.

- Ouyang Qing, Zhou Chanming, Xiao Shuhai, *et al.* 2021. Distribution of Ediacaran acanthomorphic acritarchs in the lower Doushantuo Formation of the Yangtze Gorges area, South China: Evolutionary and stratigraphic implications[J]. *Precambrian Research*, 353: 106005.
- Pourmand A, Dauphas N and Ireland T J. 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances[J]. *Chemical Geology*, 291: 38~54.
- Sahoo S K, Planavsky N J, Jiang Gangqing, *et al.* 2016. Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran ocean[J]. *Geobiology*, 14(5): 457~468.
- Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, *et al.* 2012. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation[J]. *Nature*, 489(7 417): 546~549.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, *et al.* 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 452(7 186): 456~459.
- Shang X D, Liu P J and Moczyłowska M. 2019. Acritarchs from the Doushantuo Formation at Liujing section in Songlin area of Guizhou Province, South China: Implications for early-middle Ediacaran biostratigraphy[J]. *Precambrian Research*, 334: 105453.
- Shi W, Mills B J W, Algeo T J, *et al.* 2023. Heterogeneous sulfide reoxidation buffered oxygen release in the Ediacaran Shuram ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 356: 149~164.
- Shields G and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 175(1~2): 29~48.
- Tostevin R. 2021. Cerium Anomalies and Paleoredox (Elements in Geochemical Tracers in Earth System Science) [M/OL]. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781108847223.
- Tostevin R, Wood R A, Shields G A, *et al.* 2016. Low-oxygen waters limited habitable space for early animals[J]. *Nature Communications*, 7(1): 1~9.
- Wang J and Li Z X. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up[J]. *Precambrian Research*, 122: 141~158.
- Wang Q X, Lin Z J and Chen D F. 2014. Geochemical constraints on the origin of Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Gorges area, South China[J]. *Sedimentary Geology*, 304: 59~70.
- Ward J F, Verdel C, Campbell M J, *et al.* 2019. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events[J]. *Precambrian Research*, 335: 105471.
- Wu H P, Jiang S Y, Palmer M R, *et al.* 2019. Positive cerium anomaly in the Doushantuo cap carbonates from the Yangtze platform, South China: Implications for intermediate water column manganese conditions in the aftermath of the Marinoan glaciation[J]. *Precambrian Research*, 320: 93~110.
- Xiao S H, McFadden K A, Peek S, *et al.* 2012. Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the northern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models[J]. *Precambrian Research*, 192: 125~141.
- Xiao S H and Narbonne G. 2020. The Ediacaran Period[C]//Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, *et al.* *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, 521~561.
- Xiao S H, Yuan X L, Steiner M, *et al.* 2002. Macroscopic carbonaceous compressions in a terminal Proterozoic shale: A systematic reassessment of the Miaohé Biota, South China[J]. *Journal of Paleontology*, 76: 347~376.
- Yang C, Rooney A D, Condon D J, *et al.* 2021. The tempo of Ediacaran evolution[J]. *Science Advances*, 7: eabi9643.
- Ye Q, Li J Q, Tong J N, *et al.* 2022. A microfossil assemblage from the Ediacaran Doushantuo Formation in the Shennongjia area (Hubei Province, South China): Filling critical paleoenvironmental and biostratigraphic gaps[J]. *Precambrian Research*, 377: 106691.
- Yin L M, Zhu M Y, Knoll A H, *et al.* 2007. Doushantuo embryos preserved inside diapause egg cysts[J]. *Nature*, 446(7 136): 661~663.
- Zhang K, Zhu X K and Yan B. 2015. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks[J]. *Chemical Geology*, 412: 82~91.
- Zhao Y Y, Jiang S Y, Li D, *et al.* 2016. A petrographic and geochemical study of carbonate and silica phases from the Ediacaran Doushantuo Formation in the three Gorges area of South China: Implications for diagenetic conditions[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 463: 150~167.
- Zhao Y Y, Wei W, Li S Z, *et al.* 2021. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 574: 110443.
- Zhou C M and Xiao S H. 2007. Ediacaran ¹³C chemostratigraphy of South China[J]. *Chemical Geology*, 237: 89~108.
- Zhou C M, Xie G W, McFadden K, *et al.* 2007. The diversification and

extinction of Doushantuo-Pertatataka acritarchs in South China: Causes and biostratigraphic significance[J]. Geological Journal, 42(3~4): 229~262.

Zhou Chuanming, Yuan Xunlai, Xiao Shuhai, *et al.* 2019. Ediacaran integrative stratigraphy and timescale of China[J]. Science China Earth Sciences, 62: 7~24(in Chinese with English abstract).

Zhou C M, Jiang S Y, Xiao S H, *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[J]. Chinese Science Bulletin, 57(16): 1 998~2 006.

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

Zhu M Y, Zhang J M and Yang A H. 2007. Integrated Ediacaran (Sini-an) chronostratigraphy of South China[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 254: 7~61.

Zhu Maoyan, Zhao Fangchen, Yin Zongjun, *et al.* 2019. The Cambrian

explosion: Advances and perspectives from China[J]. Science China Earth Sciences, 62: 25~60(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

安志辉. 2019. 黄陵周缘埃迪卡拉纪地层对比及沉块古地理演变[D]. 武汉: 中国地质大学, 1~154.

陈 知, 陈 波. 2022. 三峡地区埃迪卡拉纪的浅海氧化还原环境变化: 来自碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 异常的证据[J]. 地层学杂志, 46(2): 109~117.

刘鹏举, 尹崇玉, 陈寿铭, 等. 2012. 华南峡东地区埃迪卡拉(震旦)纪年代地层划分初探[J]. 地质学报, 86(6): 849~866.

吕 苗. 2011. 华南埃迪卡拉系陡山沱组沉积岩石学、地层学和古环境研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 1~207.

周传明, 袁训来, 肖书海, 等. 2019. 中国埃迪卡拉纪综合地层和时间框架[J]. 中国科学: 地球科学, 49(1): 7~25.

朱茂炎, 赵方臣, 殷宗军, 等. 2019. 中国的寒武纪大爆发研究: 进展与展望[J]. 中国科学: 地球科学, 49(10): 1 455~1 490.