

重庆秀山南沱冰期后的海陆环境变化

冯帆¹,关平¹,刘文汇²,刘沛显¹

1.造山带与地壳演化教育部重点实验室 北京大学地球与空间科学学院,北京 100871

2.中国石化石油勘探开发研究院,北京 100083

摘要 扬子地区发育地层所记录的南沱冰期在时间上与 Marinoan 冰期相当,被认为是“雪球事件”的产物,受到广泛关注。借助于重庆秀山长河桥剖面的南沱组冰碛岩上覆陡山沱组盖帽白云岩和页岩样品的精细采集,选取冰碛岩之上 2.5 m 内的地层进行同位素比值和元素含量测试,并尝试性的使用酸不溶物的元素地球化学数据,对冰期后可能出现的环境变化进行了综合分析,结果表明:盖帽白云岩 C 同位素数据基本符合海水分层混合模式特征;U/Th 值也反映出该地区在雪球后经历了由缺氧—贫氧环境向贫氧—氧化环境的迅速转变,可能反映了雪球后缺氧富有机质的深部大洋水随上升洋流上涌并被迅速氧化的过程;强烈的 Eu 正异常的出现,可能与埃迪卡拉纪海底火山、热液活动频繁出现或近源热液活动相关;盖帽碳酸盐岩样品中出现 Ce 轻微负异常,表明其形成于弱氧化环境;⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值和 Y/Ho 值均呈现伴有大量陆源碎屑物输入的特点;盖帽碳酸盐岩的酸不溶物可以反映当时的大陆风化背景,其化学蚀变指数(CIA)稳定在 72 左右,说明当时的大陆环境具有温暖湿润的特征,化学风化作用强度中等。综上所述,在南沱冰期结束后,秀山长河桥剖面的沉积环境经历了缺氧—贫氧环境向贫氧—氧化环境的迅速转变,同时,随着上升洋流的出现原有的冰期海水分层被迅速破坏,并可能伴随着地表径流的不断增强,同时热液活动在这一时期也频繁发生。在这一时期,剖面附近的大陆环境也迅速由冰期过渡为温暖湿润的环境。

关键词 雪球事件;南沱冰期;酸不溶物;环境变化;地球化学

第一作者简介 冯帆,男,1987 年出生,博士研究生,沉积学与沉积地球化学,E-mail: lzff1987@163.com

通信作者 关平,男,教授,E-mail: pguanl@pku.edu.cn

中图分类号 P736.2 P534.3 **文献标志码** A

0 引言

“雪球事件”是新元古代晚期重要的全球环境事件,目前世界范围内的新元古代冰期主要发生在 800~550 Ma,可分为 Kaigas、Sturtian、Marinoan 和 Gaskiers 四期^[1-4],其中 Sturtian 和 Marinoan 两期普遍被认为属于大陆冰川^[5-6],是典型的“雪球事件”。Marinoan 冰期作为被广泛研究的一期“雪球事件”,其时限被认为是从 657 Ma 到 635 Ma,其中结束时间(635 Ma)具有较高的全球一致性^[6]。在扬子地区,广泛分布着南沱组冰碛岩,根据其上下地层中凝灰岩锆石 U-Pb 年龄,可以将其沉积时间限定在 654.5±3.8 Ma 至 635.3±5.4 Ma^[6],这一时间范围与 Marinoan 冰期一致^[4,7-8],为新元古代晚期第三次冰期活动的产物。

由于“雪球事件”结束后的环境变化对于生物演化具有重要影响,而雪球事件后普遍沉积了盖帽碳酸盐岩,其地化特征可以作为研究环境变化的重要指标,因此对盖帽碳酸盐岩的研究一直以来都是学术研

究的热点。有关其 C、S 同位素的研究表明,在雪球期海水发生了强烈分层,深层大洋水具有缺氧富有机质的特征。在冰期后的升温过程中,淡水、表层富氧海水与深部缺氧大洋水发生了混合,这一过程带来了古海洋环境的迅速变化^[9-12]。根据对 V、Ni、U、Co、Mo、Sc 等氧化还原敏感元素的研究也发现,这一时期的海洋氧化还原环境发生了剧烈变化^[13-14]。在海洋环境发生变化的同时,大陆环境同样发生着改变,盖帽碳酸盐岩中普遍存在的高 Fe/S 比值被认为是大陆化学风化作用增强的体现^[15]。

为了综合性的研究南沱冰期后短时间内的环境变化过程,并对海陆环境的协同变化进行尝试性探讨,本文选择重庆秀山长河桥剖面陡山沱组底部盖帽碳酸盐岩及其上覆泥页岩进行研究。通过分析 C、O、Sr 同位素和全岩主微量元素的特征,对其形成时期的海洋环境演化进行了讨论。同时,尝试性的使用了盖帽碳酸盐岩中酸不溶物的元素地球化学数据,解释当时的大陆环境背景,对雪球事件后海陆环境的协同

变化进行了探索。

1 地质概况及样品

研究区位于重庆市秀山县,长河桥剖面(28°32′37.92″N,108°50′15.06″E)位于秀山县城西北约20公里处,出露岩层自下向上依次为南华系南沱组冰碛岩、震旦系陡山沱组盖帽白云岩和页岩(图1)。其中盖帽白云岩厚度约为1 m,与南沱组冰碛岩近平行不整合接触。

样品采集自南沱组与陡山沱组交界处开始,以南沱组冰碛岩与陡山沱组盖帽碳酸盐岩界线为0 m处,向上2.5 m范围内采集样品7个,其中XS-1至XS-4为盖帽碳酸盐岩,XS-5至XS-7为页岩。野外采样过程中,注意避开了含后期碳酸盐或石英脉体的部分,同时选择风化程度较弱的部分取样。在室内样品预处理过程中,去掉样品表层可能受风化作用影响的部分,选取新鲜部分进行处理,以待分析。

2 实验方法

对所采集样品进行了全岩C、O、Sr同位素与主微量元素测试,并对碳酸盐岩的酸不溶物进行了主微量元素分析测试。碳氧同位素与主微量元素样品分析测试均在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,其中,碳氧同位素测试使用标准的无水磷酸消解法,在MAT 253型稳定同位素质谱仪上完成,常量元素和微量元素测试分别使用PW2404型X射线荧光光谱仪和ELEMENT XR型等离子质谱仪完成。锶同位素样品采用2.5 mol/L的盐酸在常温下

进行溶样,铷、锶经装有AG50-WX8树脂的离子交换柱分离、提纯,在中国科学院南京土壤研究所使用英国VG354同位素质谱仪完成测试。

酸不溶物的提取参考王世杰等^[16]的方法,具体处理如下:取500 g以上原岩样品进行粗碎,选取其中不含脉体、溶孔、晶洞等可能受后期改造的部分约100 g,将选取的样品放入500 mL大烧杯中,加入适量的1 mol/L的盐酸,充分搅拌后静置沉淀,用pH试纸检测,待上层清液为中性,抽滤上层清液,将滤出的残渣冲入烧杯,继续加入适量1 mol/L的盐酸,重复上述步骤,至碳酸盐部分完全溶解(搅拌后无气泡产生,且静置后pH试纸检测上层清液为酸性,pH<4)。将最终残余样品反复清洗,用pH试纸检测至清洗液呈中性为止,滤出残余样品烘干,装入洁净的样品袋中备用。为避免在实验过程中带入污染,配制盐酸和冲洗样品均使用去离子水。

3 测试结果

碳氧锶同位素及主微量元素分析和计算结果见表1。碳氧同位素均换算为国际标准PDB值。所采集的盖帽白云岩及上覆页岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均偏负,分布在-3.4‰至-5.2‰,平均值为-4.14‰。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 分布在-5.9‰至-9.5‰,平均值-7.41‰。锶同位素采用美国NBS987锶同位素标准为标准样,测定结果 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.7102241±0.000007,符合误差要求。锶同位素仅测定了XS-1至XS-5样品,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值范围为0.709293~0.709429,平均值0.709374,略高于埃迪卡拉纪海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值0.708~0.709^[17-18]。

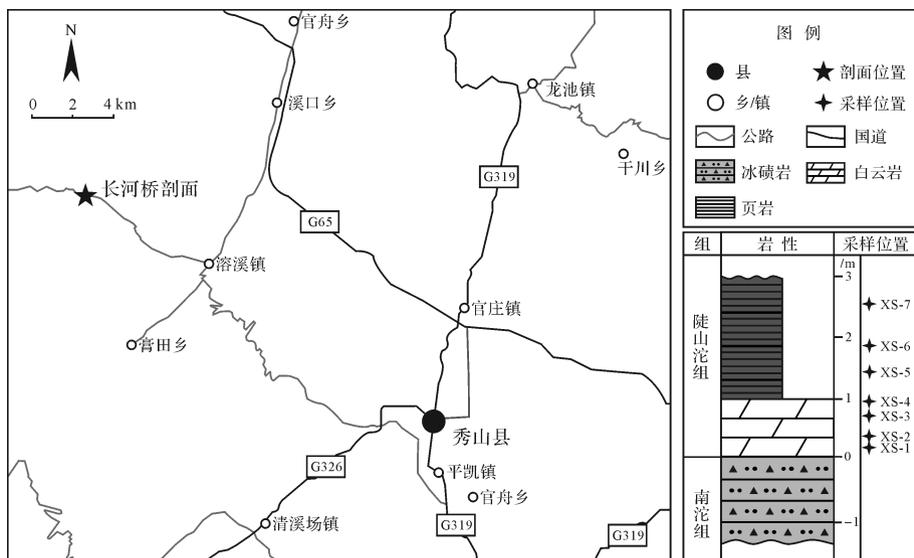


图1 剖面位置与岩性

Fig.1 Location of the section and the lithostratigraphic column of Changheqiao Section

表1 长河桥剖面碳氧锶同位素组成分析测试结果

Table 1 The Carbon, Oxygen and Strontium isotopic data of the Changheqiao Section

样号	厚度/m	$\delta^{13}C_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{PDB}/\text{‰}$	$^{87}Sr/^{86}Sr$	误差	Mn/Sr
XS-1	0.1	-4.1	-9.2	0.709 293	0.000 008	13.21
XS-2	0.3	-3.7	-9.5	0.709 316	0.000 009	30.94
XS-3	0.7	-3.4	-6.4	0.709 345	0.000 008	66.23
XS-4	1.0	-4.3	-8.1	0.709 429	0.000 007	64.21
XS-5	1.4	-5.2	-6.7	0.709 487	0.000 009	1 770.11
XS-6	1.8	-4	-6.1	—	—	1 849.47
XS-7	2.5	-4.3	-5.9	—	—	1 668.03

样品的微量元素(表2,3)采用太古代页岩(PASS)标准化^[19],标准化后的全岩 REEs+Y 配分模式图如图2所示。Eu/Eu* 与 Ce/Ce* 的计算公式参考前人的成果^[20-21]如下: $Eu/Eu^* = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$, $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$, 式中下标 N 表示 PASS^[19] 标准化后的值。全岩的 REEs+Y 配分模式分为两类,剖面底部两个样品显示出明显的 Eu 正异常 ($Eu/Eu^* > 5$),

其余样品呈平坦分布, LREE 与 HREE 均无明显分离。酸不溶物的 REEs+Y 配分模式图如图3所示,均表现出明显的 Eu 正异常 ($Eu/Eu^* > 1.1$), 其中剖面底部两个样品表现出强烈的 Eu 正异常 ($Eu/Eu^* > 5$)。在全部样品中, Ce 表现为无异常和轻微负异常, 碳酸盐岩样品的 Ce/Ce* 均出现轻微负异常 (0.86~0.942), 页岩样品均未出现 Ce 异常 (0.959~0.978)。

表2 长河桥剖面全岩稀土元素含量及稀土元素相关参数指标 ($\times 10^{-6}$)

Table 2 REE+Y content and relevant calculated results of REE of whole-rock in Changheqiao Section ($\times 10^{-6}$)

样号	深度/m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Y/Ho	Ba/Sm
XS-1	0.1	3.8	7.09	0.892	3.74	0.952	1.18	0.969	0.167	0.792	5.57	0.151	0.402	0.067	0.354	0.058	5.758	0.889	1.013	36.89	4348
XS-2	0.3	3.53	6.63	0.862	3.41	0.847	0.956	0.887	0.158	0.762	4.53	0.149	0.412	0.07	0.43	0.062	5.162	0.877	1.062	30.4	2823
XS-3	0.7	4.72	9.15	1.27	5.29	1.19	0.281	1.12	0.209	1.1	6.68	0.208	0.623	0.091	0.56	0.083	1.144	0.860	1.061	32.12	269.7
XS-4	1.0	8.61	16.9	1.99	7.46	1.47	0.474	1.47	0.269	1.35	7.6	0.25	0.768	0.111	0.738	0.105	1.513	0.942	1.042	30.4	481
XS-5	1.4	35.8	70.7	7.81	29.4	5.68	1.43	5.41	0.962	5.02	27.8	0.986	2.89	0.479	3	0.404	1.212	0.975	1.008	28.19	365.7
XS-6	1.8	37.2	77.9	9.07	34.4	5.78	1.36	5.07	0.836	4.42	24.4	0.877	2.66	0.421	2.7	0.371	1.183	0.978	1.031	27.82	345.5
XS-7	2.5	16.6	35.1	4.28	17.6	4.32	1.16	4.21	0.844	4.3	24.4	0.887	2.56	0.423	2.71	0.362	1.277	0.959	1.010	27.51	464.4

表3 长河桥剖面 Al 和微量元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 3 The content of trace elements and Al in Changheqiao Section ($\times 10^{-6}$)

样号	深度/m	Al	V	Cr	Co	Ni	Mn	Ba	Th	U
XS-1	0.1	5 770	13.6	4.23	2.41	19.8	4 848	4 139	0.767	0.863
XS-2	0.3	8 788	12.6	4.96	1.81	19.2	7 333	2 391	1.16	2.97
XS-3	0.7	7 623	17	4.64	5.51	17.6	6 954	321	1.1	1.3
XS-4	1.0	14 929	28.3	8.81	7.49	19	12 264	707	1.94	0.772
XS-5	1.4	69 935	118	57.9	11.1	40.7	70 804	2 077	11.2	2.49
XS-6	1.8	67 447	85.3	42.6	18	38.1	69 540	1 997	11	9.03
XS-7	2.5	77 770	66	42.4	11.9	47.5	63 218	2 006	10	1.42

4 讨论

4.1 微量元素的陆源碎屑检验

盖帽碳酸盐岩由于其特殊的形成环境,在沉积时往往伴随着大量的陆源碎屑输入,而前人研究成果表明,多数沉积岩的微量元素中,总有部分是来源于陆源碎屑的^[19]。因此,对于与环境密切相关的元素,特

别是对氧化还原环境敏感的变价元素,在用作环境分析前需要谨慎考虑陆源碎屑对其含量的影响。如果陆源碎屑来源占某一元素含量的主要部分,则该元素的变化主要受物源区的控制,不能反映沉积环境的改变^[22]。

为了排除陆源碎屑对元素含量的干扰,可以利用单一元素与 Al、Th 等主要来自陆源碎屑的元素的关

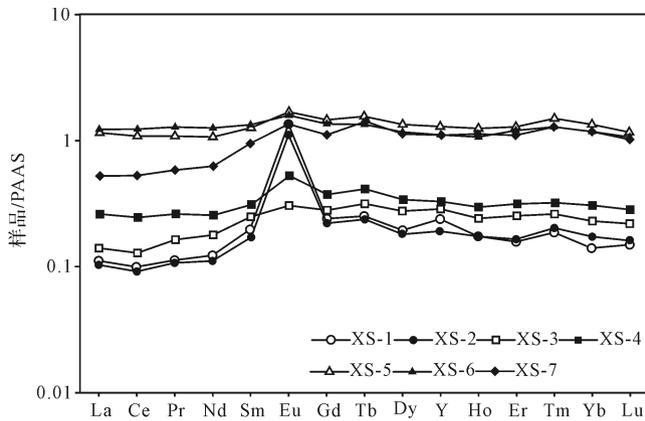


图2 长河桥剖面全岩稀土元素配分模式图(PASS)

Fig.2 PASS-normalized REE patterns of whole-rock of the Changheqiao Section

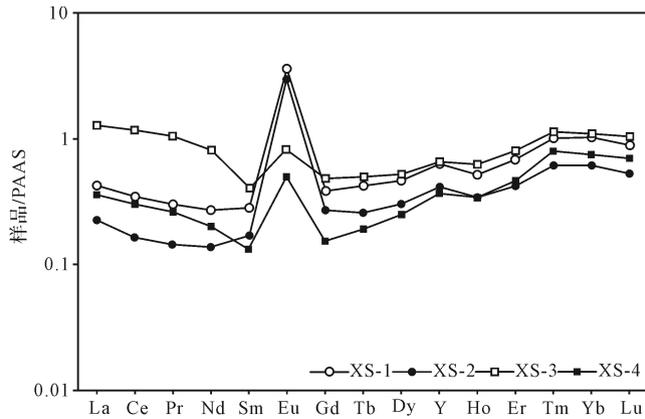


图3 长河桥剖面酸不溶物稀土元素配分模式图(PASS)

Fig.3 PASS-normalized REE patterns of acid-insoluble residuas of the Changheqiao Section

系进行陆源碎屑检验^[23-24]。检验主要通过被检验元素与 Al、Th 的协变图来实现,如果被检验元素主要来自陆源碎屑,则其与 Al、Th 均会呈现很好的线性正相关关系,反之则主要受控于沉积环境^[22]。由于长河桥剖面上下段岩性并不统一,在投图时数据点会出现因岩性各自聚集出现的现象,因此在对长河桥剖面样品中与沉积环境密切相关的元素进行检验时,需要将上下段数据分别检验。

由于将不同岩性样品分别讨论时单一岩性样品数量有限,统计学意义并不充分,因此对碳酸盐岩和页岩的平均元素含量进行了标准化处理($X_K = X_{\text{样品}} / X_{\text{平均}}$,以下标 K 代表标准化后的值),以讨论 Al、Th 是否富集,并对比被检测的常用氧化还原敏感元素(Mn、U、V、Cr、Ni、Co)^[24-27]是否具有与 Al、Th 相近的富集情况,其中碳酸盐岩样品(XS-1 至 XS-4)采用碳

酸盐岩平均值标准化,页岩样品(XS-5 至 XS-7)采用页岩平均值标准化,碳酸盐岩和页岩平均值的数据参考 Turekian 和 Wedepohl^[28]。

标准化结果见表 4,碳酸盐岩样品中 Al 相对富集(Al_K 约为 1.37~3.55),而 Th 无明显富集(Th_K 为 0.45~1.14),说明样品受到了一定量的陆源碎屑影响。而常用的氧化还原元素的标准化值均与 Al_K 、 Th_K 有较大差别,可能未受到陆源碎屑输入的影响。在页岩样品中,Al、Th 均无明显富集,且常用的氧化还原元素的标准化值均与 Al_K 、 Th_K 也具有一定差异,很可能没有受到陆源碎屑影响。此外,在估算陆源碎屑带入的某元素 X 的含量时,前人运用了如下公式: $X_{\text{碎屑}} = (X/Al)_{\text{平均页岩}} \times Al_{\text{样品}}$, $X_{\text{自生}} = X_{\text{总}} - X_{\text{碎屑}}$ ^[24],平均页岩数据选用北美页岩(NASC)的数据^[29]。对氧化还原敏感元素进行计算发现(表 5),除 U 仅在顶部页岩样品中(XS-7)出现了负值以外,其余氧化还原敏感元素都出现了多个负值,表明成岩过程中亏损明显,不能用于判别沉积环境。综合氧化还原敏感元素的富集情况,及陆源碎屑修正的结果,选择了在泥岩和碳酸盐岩中均适用的 U/Th 值进行氧化还原环境的讨论。

4.2 同位素地球化学

通常 Mn/Sr 被用来作为检验碳酸盐岩样品稳定同位素及锶同位素原始性的指标,以 $Mn/Sr < 10$ 且 $\delta^{18}O_{\text{PDB}} > -10\text{‰}$ 作为样品 $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 可以代表原始沉积环境的标准^[17,30]。而在盖帽碳酸盐岩中,经常出现 Fe 和 Mn 的富集,这与在冰期形成的富 Fe、Mn 的风化残积物在冰期结束后被冰川融水带入大洋有关^[15],因此高 Mn/Sr 并不能说明盖帽碳酸盐岩样品的 C、Sr 同位素已被改造^[9,31]。

通过 $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ 与 $\delta^{18}O_{\text{PDB}}$ 的交会图(图 4)可以看出,二者并没有线性关系,这表明 $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ 的负异常与热液作用无关,很可能保留了原始沉积时的数据^[32]。综上所述,认为长河桥剖面样品的 $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 可能保持了原始性,数据在用作沉积环境分析时可做参考。

碳酸盐岩 $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ 的负异常与陡山沱组其他剖面的情况相似,并与世界范围内多数 Marinoan 冰期后的盖帽碳酸盐岩数据相似^[33-35]。这一负异常可以用海水分层混合模式解释,该模式认为在雪球事件期间海水发生了分层,深部大洋水处于缺氧、富有机质的状态。当冰期结束,深部大洋水随大洋环流的重新建立而上涌,上升洋流将富有机质的海水带入大洋表层

表4 长河桥剖面 Al、Ba、Th 及氧化还原敏感元素标准化结果

Table 4 The normalized Al, Ba, Th and redox-sensitive elements in Changheqiao Section

样号	深度/m	Al _K	Ba _K	V _K	Cr _K	Co _K	Ni _K	Mn _K	Th _K	U _K
XS-1	0.1	1.37	413.9	0.68	0.39	24.1	0.99	2.54	0.45	0.39
XS-2	0.3	2.09	239.1	0.63	0.45	18.1	0.96	1.87	0.68	1.35
XS-3	0.7	1.82	32.1	0.85	0.42	55.1	0.88	2.00	0.65	0.59
XS-4	1.0	3.55	70.7	1.42	0.80	74.9	0.95	2.68	1.14	0.35
XS-5	1.4	0.87	3.58	0.91	0.64	0.58	0.60	10.89	0.93	0.67
XS-6	1.8	0.84	3.44	0.66	0.47	0.95	0.56	22.06	0.92	2.44
XS-7	2.5	0.97	3.46	0.51	0.47	0.63	0.70	14.33	0.83	0.38

表5 长河桥剖面自生化氧化还原敏感元素含量(×10⁻⁶)及 U_{自生}/Th 值

Table 5 Authigenic redox-sensitive elements content (×10⁻⁶) and U (Authigenic)/Th in Changheqiao Section

样号	深度/m	V _{自生}	Cr _{自生}	Co _{自生}	Ni _{自生}	Mn _{自生}	U _{自生}	U _{自生} /Th
XS-1	0.1	5.22	-3.80	0.75	16.06	4 549	0.69	0.90
XS-2	0.3	-0.17	-7.27	-0.71	13.50	6 876	2.71	2.34
XS-3	0.7	5.92	-5.97	3.32	12.66	6 558	1.07	0.98
XS-4	1.0	6.61	-11.96	3.20	9.32	11 489	0.33	0.17
XS-5	1.4	16.39	-39.42	25.70	-4.64	67 173	0.41	0.04
XS-6	1.8	-12.70	-51.25	-1.37	-5.62	66 037	7.02	0.64
XS-7	2.5	-47.00	-65.82	-10.44	-2.92	59 179	-0.89	-0.09

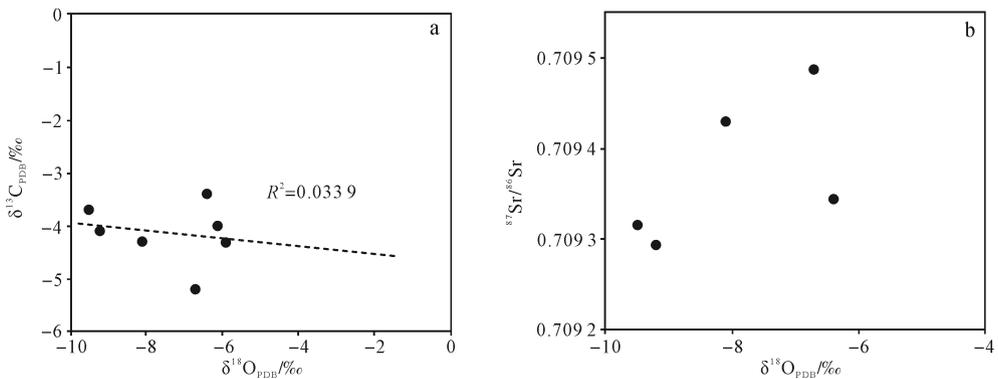


图4 δ¹³C_{PDB}与δ¹⁸O_{PDB}交会图(a), δ¹⁸O_{PDB}与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr(b)

Fig.4 Cross-plot of δ¹³C_{PDB} and δ¹⁸O_{PDB} (a), cross-plot of δ¹⁸O_{PDB} and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (b)

氧化环境中,随着有机质被氧化,释放出大量亏损¹³C的CO₂,这部分CO₂破坏了海水中的Ca²⁺与HCO₃⁻的平衡,导致CaCO₃大量沉积,形成具有δ¹³C_{PDB}负异常的盖帽碳酸盐岩^[12,36]。

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr在该剖面高于埃迪卡拉纪海水的平均值^[17-18],且δ¹⁸O_{PDB}与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr之间无负相关关系(图4),这种出现在盖帽碳酸盐岩中偏高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr可能来源于高盐度的地下水^[37],而这部分地下水的来源主要为雪球融化后不断增多的大气降水^[38]和冰川融水^[39]。此外,偏高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr也有可能是大量壳源锶输入所致,盖帽碳酸盐岩形成时,可能有大量壳源锶被冰川融水带入大洋,导致⁸⁷Sr/⁸⁶Sr偏高^[37,40-41]。

这两种模式都与雪球事件结束后的环境剧烈变化密切相关^[42-43],反映了这一时期迅速升温导致的冰川迅速融化以及强烈的蒸发和降水,同时伴随着大量陆源碎屑的注入。

4.3 全岩元素地球化学

全岩的REEs+Y配分模式图显示(图2),在0.1 m和0.3 m处两个样品具有明显的正异常,其他样品的REEs+Y配分模式均为平坦型。通过对Eu/Eu*的计算,发现所有样品均具有Eu正异常,其中0.1 m和0.3 m处异常幅度较大(Eu/Eu* > 5),其余样品为轻微正异常(1.1 < Eu/Eu* < 1.6)。在酸不溶物中,碳酸盐岩样品均具有Eu正异常(图3),说明当时

的陆源碎屑具有 Eu 正异常的特征。然而,在大部分样品中,全岩 REEs+Y 的配分模式均无此特征,且在 0.1 m 和 0.3 m 处酸不溶物提供的陆源稀土总量和 Eu 含量约占全岩的 10% 以下,因此,0.1 m 和 0.3 m 处的 Eu 正异常受陆源碎屑的影响不大。根据前人的研究,Eu 的轻微正异常在埃迪卡拉系沉积岩中极为常见,在碳酸盐岩、磷块岩、硅质岩等岩性中均有报道,可能与这一时期全球海洋中海底热液活动较为活跃有关^[14,18,43-44]。而 0.3 m 以下的大幅度 Eu 正异常很可能表明,当时有近源或较大规模的热液活动。

由于 Eu^{2+} 与 Ba^{2+} 价态相同且离子半径相近,二者之间容易发生相互替代,有研究认为,富集 Ba 的样品在使用 ICP-MS 测定 Eu 含量时,其 Eu 含量偏高很可能是高 Ba 含量带来的仪器分析误差^[45]。而在秀山长河桥剖面中,样品普遍富集 Ba,大部分样品的 Ba 含量为北美页岩(NASC)标准值的 3 倍以上,同时 Ba 的富集明显与 Eu/Eu^* 的正异常相关(图 5),这表明 Eu 正异常的出现有受到样品中 Ba 含量影响的可能性。但由于大洋中 Ba 的常规来源为热液和河流^[46],而样品中 Ba_k 与 Al_k 、 Th_k 差异明显(表 4),可以排除其含量受陆源碎屑影响的可能。因此,样品中的高 Ba 含量很可能也是由热液活动导致的。由于高 Ba 含量与 Eu 正异常均可能由海底热液活动导致,所以即使存在 Ba 含量对 Eu 正异常的影响,海底热液活动强度的变化依然可信。此外,在碳酸盐岩中 Ba 的富集程度远高于页岩,这与 Ba^{2+} 会以类质同象的形式进入碳酸盐晶格有关。

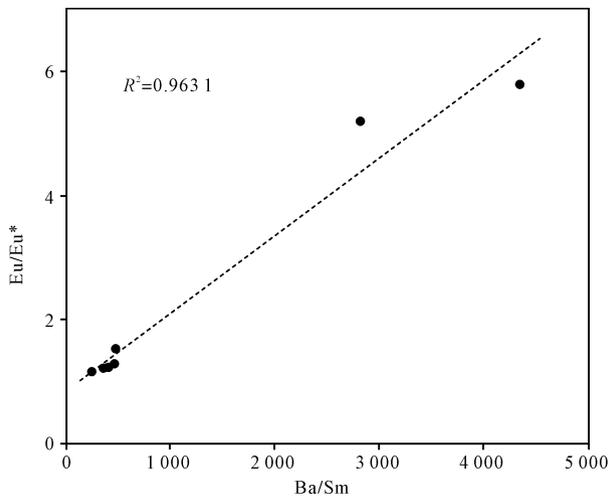


图 5 Ba/Sm 与 Eu/Eu^* 交会图

Fig.5 Cross-plot of Ba/Sm and Eu/Eu^*

在研究古海洋氧化还原条件时,Ce 异常可以同时用 Pr/Pr^* 与 Ce/Ce^* 的交会图来排除 La 异常的干扰,以判断真假 Ce 异常^[20]。如图 6 所示,Ce 异常可被分为 5 个区间:A 区为无 Ce 异常和 La 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, 0.95 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);B 区为 La 正异常无 Ce 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, \text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$);C 区为 La 负异常无 Ce 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, 1.05 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);D 区为真实的 Ce 正异常($\text{Pr}/\text{Pr}^* < 0.95, 1.05 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);E 区为真实的 Ce 负异常($1.05 < \text{Pr}/\text{Pr}^*, \text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$)。在长河桥剖面中,剖面下部(0.1~1.0 m)碳酸盐岩样品表现出轻微 Ce 负异常,其中两个为 La 正异常导致,两个为真实的 Ce 负异常,上部(1.4~2.5 m)页岩样品中均无 Ce 异常出现。碳酸盐岩样品中轻微 Ce 负异常的出现表明样品可能形成于弱氧化环境中,而 La 正异常可能与频繁出现的热液活动或陆源碎屑的混入有关。在前人研究的陡山沱组碳酸盐岩中 Ce 负异常也有出现,并且认为导致其形成的还原环境与上升洋流相关^[18,43-44,53-54]。

$\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$ 计算 Ce 异常时,由于 La 异常会对 Ce 异常产生影响,因此可以用 Pr/Pr^* 与 Ce/Ce^* 的交会图来排除 La 异常的干扰,以判断真假 Ce 异常^[20]。如图 6 所示,Ce 异常可被分为 5 个区间:A 区为无 Ce 异常和 La 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, 0.95 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);B 区为 La 正异常无 Ce 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, \text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$);C 区为 La 负异常无 Ce 异常($0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05, 1.05 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);D 区为真实的 Ce 正异常($\text{Pr}/\text{Pr}^* < 0.95, 1.05 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$);E 区为真实的 Ce 负异常($1.05 < \text{Pr}/\text{Pr}^*, \text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$)。在长河桥剖面中,剖面下部(0.1~1.0 m)碳酸盐岩样品表现出轻微 Ce 负异常,其中两个为 La 正异常导致,两个为真实的 Ce 负异常,上部(1.4~2.5 m)页岩样品中均无 Ce 异常出现。碳酸盐岩样品中轻微 Ce 负异常的出现表明样品可能形成于弱氧化环境中,而 La 正异常可能与频繁出现的热液活动或陆源碎屑的混入有关。在前人研究的陡山沱组碳酸盐岩中 Ce 负异常也有出现,并且认为导致其形成的还原环境与上升洋流相关^[18,43-44,53-54]。

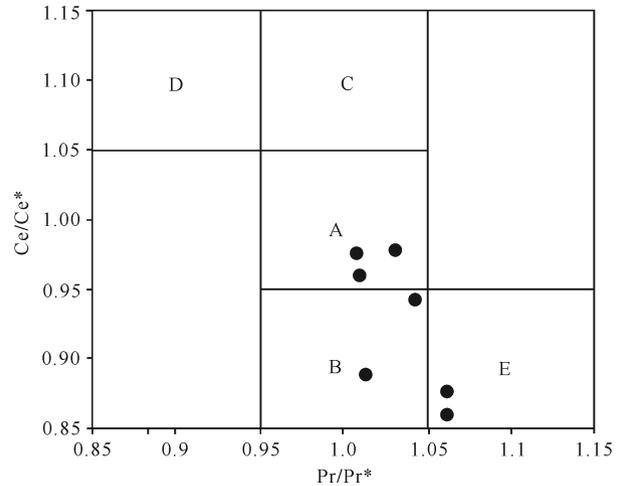


图 6 长河桥剖面岩石样品 $\text{Ce}/\text{Ce}^* - \text{Pr}/\text{Pr}^*$ 图

(据 Bau *et al.*, 1996)

Fig.6 Cross-plot of Ce/Ce^* and Pr/Pr^* of samples in Changheqiao Section (after Bau *et al.*, 1996)

通过对全岩的氧化还原敏感元素的筛选,在该剖面中 $\text{U}_{\text{自生}}/\text{Th}$ 值为最适宜的氧化还原性判别指标。由于在沉积环境中,Th 只有 Th^{4+} 一个价态,而 U 具有 U^{4+} 和 U^{6+} 两个价态。在还原环境中 U 以 U^{4+} 形式存在, U^{4+} 和 Th^{4+} 均难溶于水,而氧化环境中, U^{4+} 被氧化为易溶于水的 U^{6+} ,会造成沉积物中的 U 含量下降。依据 U 和 Th 在不同氧化还原条件下的行为差异,一

般认为 U/Th 值小于 0.75 为氧化环境(自由氧浓度 $> 2.0 \text{ mL/L}$), $0.75 < U/Th < 1.25$ 为贫氧环境(自由氧浓

度为 $0.2 \sim 2.0 \text{ mL/L}$), U/Th 值大于 1.25 时为缺氧环境(自由氧浓度 $< 0.2 \text{ mL/L}$)^[25,49]。

表 6 长河桥剖面酸不溶物稀土元素含量($\times 10^{-6}$)及 Eu/Eu^* 数据

Table 6 REE+Y content ($\times 10^{-6}$) and the Eu/Eu^* data of acid-insoluble residuas of carbonate samples in Changheqiao section

样号	厚度/m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu/Eu^*
XS-1	0.1	16.2	27.9	2.64	9.17	1.57	3.89	1.79	0.327	2.2	17.2	0.517	1.95	0.417	2.92	0.385	10.800
XS-2	0.3	8.62	13.1	1.27	4.64	0.955	3.2	1.26	0.198	1.42	11	0.344	1.2	0.249	1.73	0.23	13.393
XS-3	0.7	49	92.6	9.28	27.3	2.26	0.888	2.27	0.392	2.41	17.6	0.625	2.3	0.463	3.11	0.453	0.625
XS-4	1.0	13.7	24	2.32	6.82	0.73	0.535	0.721	0.149	1.18	10.1	0.347	1.34	0.321	2.11	0.305	0.347

在长河桥剖面样品中,经陆源碎屑修正的 $U_{\text{自生}}/Th$ 值在纵向上分为两组(表 5), 0.7 m 以下的样品其 U/Th 值分布在 $0.901 \sim 2.335$, 沉积环境为贫氧—缺氧环境;而 $1 \sim 2.5 \text{ m}$ 的样品, U/Th 值为 $0.037 \sim 0.639$, 为氧化—贫氧环境,且以氧化环境为主。在雪球事件结束后的升温过程中,全球海平面处于持续上涨的状态,正常情况下剖面的氧化还原环境应该随水深加大而更加还原,而长河桥剖面上的氧化还原环境发生了相反的变化,这可能与雪球事件后冰川融化导致分层的海水发生混合的过程有关。在雪球融化初期,由于深层缺氧富有机质的大洋水上涌,上升洋流使得这一地区的海水处于缺氧状态,而随着大量富氧淡水的注入,上升洋流所带来的深层大洋水被迅速氧化,该地区转为氧化环境,剖面上部样品中 Ce 的轻微负异常也可作为上升洋流存在的证据^[18,43-44,53-54]。

由于淡水的注入会带入陆源物质,所以对于海相与非海相环境敏感的 Y/Ho 值可以间接反映淡水注入量的变化。 Y 和 Ho 表层络合能力存在差异, Ho 在海水中沉淀的速度大约为 Y 的 2 倍^[55],因此二者的比值在海相与非海相沉积环境中有明显差异。研究表明,上地壳的 Y/Ho 约为 27.5 且非常稳定^[56],而现代大洋的 Y/Ho 分布在 $60 \sim 90$ 之间,其变化主要受到盐度的影响^[57]。对于沉积物和沉积岩,当其 Y/Ho 比值大于 27.5 且接近 44 时,认为其组成中陆源

碎屑所占比例很小或无陆源碎屑。长河桥剖面的 Y/Ho 值分布在 $27.51 \sim 36.89$, 样品均表现出海相与非海相混合的特点,且自底部向上该值逐渐减小(表 2),剖面上部样品的 Y/Ho 值更接近上地壳的平均值,说明上地壳风化残渣对样品的影响更强烈。这很可能反映了在雪球融化后,该区域的风化作用和地表径流均在不断增强,使得陆源碎屑的供给量不断增加,导致了 Y/Ho 值持续降低。

4.4 酸不溶物元素地球化学

为了在得到古海洋环境变化证据的同时了解同时期大陆环境的变化情况,对秀山长河桥剖面样品尝试性进行了酸不溶物的地球化学分析。由于碳酸盐岩中的酸不溶物主要来自大陆,所以其元素地球化学组成反映了其源区的组成特征。

在研究岩石风化程度时,常使用化学蚀变指数(CIA)来反映其所处的化学风化背景^[58-61]。由于酸不溶物可以代表盖帽碳酸盐岩形成时主要陆源碎屑供给区的地球化学特征,因此,酸不溶物的 CIA 可以反映当时陆源碎屑源区的风化环境背景^[62]。长河桥剖面的碳酸盐岩酸不溶物 CIA 值稳定在 72 左右(表 7),根据前人的研究,CIA 值在 $65 \sim 85$ 之间表明化学风化作用中等,一般指示了温暖湿润的环境特征^[63]。这一环境特征与前人建立的雪球后环境变化模型向吻合,反映了雪球结束后全球温度与降水同时迅速回升的特点。

表 7 长河桥剖面陡山沱组盖帽白云岩酸不溶物主量元素含量(%)与 CIA 值

Table 7 The major elements content (%) and CIA of the acid-insoluble part of the Doushantuo cap dolostones at the YI Section

样号	厚度/m	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO	P_2O_5	FeO	CIA
XS-1	0.1	50.94	16.35	7.52	0.95	0.09	0.49	5.03	0.004	2.08	0.11	2.6	0.72
XS-2	0.3	60.26	14.02	7.37	0.88	0.09	0.21	4.75	0.067	1.52	0.15	1.53	0.71
XS-3	0.7	46.45	22.29	11.96	2.29	0.07	0.11	7.36	0.175	0.99	0.15	0.45	0.73
XS-4	1.0	60.87	21.33	2.2	2.12	0.06	0.12	7.54	0.004	0.94	0.02	0.55	0.72

5 结论

(1) 重庆秀山长河桥剖面陡山沱组盖帽碳酸盐岩 C 同位素数据与扬子地区多数陡山沱组盖帽碳酸盐岩相似,与同期世界范围内其他剖面也具有可比性,符合前人提出的海水分层混合模式的 C 同位素特征。 $U_{\text{自生}}/Th$ 值反映出该地区在雪球后经历了由缺氧—贫氧环境向贫氧—氧化环境的转变,这表明雪球后深部缺氧富有机质的大洋水随上升洋流上涌,与表层富氧海水及大量注入的淡水相混合,并被迅速氧化的过程。Ce 异常值也反映碳酸盐岩的沉积环境可能处于弱氧化环境,且极有可能与上升洋流相关。

(2) 该剖面样品的 Eu/Eu^* 值均表现出正异常,而 0.3 m 以下的部分 Eu 正异常幅度较大, Eu 正异常的出现与埃迪卡拉系沉积岩中常见的 Eu 轻微正异常相似。因此,剖面 0.3 m 以下的部分可能记录了埃迪卡拉纪大洋中频繁的热液活动或近源热液活动。虽然 Eu/Eu^* 与 Ba/Sm 具有高度的相关性,但 Ba 的来源很可能为海底热液,因此即使 Eu 正异常可能由较高 Ba 含量导致,其特征依然反映了热液活动。

(3) 样品 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值高于埃迪卡拉纪海洋平均值,表明有壳源锶的大量输入,可能与雪球事件之后不断增多的大气降水和冰川融水有关。 Y/Ho 值表现出海相与非海相的混合特征,且自下向上逐渐接近上地壳的平均值,同样说明当时有大量的陆源碎屑物输入,且输入量不断增大。这表明在雪球期结束后,随着温度的回升,降水量增长,使地表化学风化作用增强、径流量增大,将大量陆源碎屑带入了海洋。

(4) 盖帽碳酸盐岩的酸不溶物可以反映沉积时的大陆环境风化背景,通过对其主量元素的测定,发现其化学蚀变指数(CIA)稳定在 72 左右,说明当时大陆环境由雪球期寒冷的冰川环境,迅速过渡到了温暖湿润的环境。

参考文献 (References)

[1] Frimmel H E, Klötzli U S, Siegfried P R. New Pb-Pb single zircon age constraints on the timing of Neoproterozoic glaciation and continental break-up in Namibia[J]. *The Journal of Geology*, 1996, 104(4): 459-469.

[2] Allen A P, Brown J H, Gillooly J F. Global biodiversity, biochemical kinetics, and the energetic-equivalence rule[J]. *Science*, 2002, 297(5586): 1545-1548.

[3] Bowring S, Myrow P, Landing E, et al. Geochronological constraints on terminal Neoproterozoic events and the rise of Metazoans

[J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2003, 5(1): 13219. (请核对期号)

[4] Hoffman K H, Condon D J, Bowring S A, et al. U-Pb zircon date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: constraints on Marinoan glaciation[J]. *Geology*, 2004, 32(9): 817-820.

[5] Knoll A H. Learning to tell Neoproterozoic time[J]. *Precambrian Research*, 2000, 100(1/2/3): 3-20.

[6] 赵彦彦,郑永飞. 全球新元古代冰期的记录和时限[J]. *岩石学报*, 2011, 27(2): 545-565. [Zhao Yanyan, Zheng Yongfei. Record and time of Neoproterozoic glaciations on Earth[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(2): 545-565.]

[7] Barfod G H, Albarède F, Knoll A H, et al. New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(1): 203-212.

[8] 赵小明,刘圣德,张权绪,等. 鄂西长阳南华系地球化学特征的气候指示意义及地层对比[J]. *地质学报*, 2011, 85(4): 576-585. [Zhao Xiaoming, Liu Shengde, Zhang Quanxu, et al. Geochemical characters of the Nanhua System in Changyang, western Hubei province and its implication for climate and sequence correlation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 576-585.]

[9] Shen Y N, Zhang T G, Chu X L. C-isotopic stratification in a Neoproterozoic postglacial ocean[J]. *Precambrian Research*, 2005, 137(3/4): 243-251.

[10] Shen B, Xiao S H, Kaufman A J, et al. Stratification and mixing of a post-glacial Neoproterozoic ocean: Evidence from carbon and sulfur isotopes in a cap dolostone from northwest China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 265(1/2): 209-228.

[11] Shen B, Xiao S H, Zhou C M, et al. Carbon and sulfur isotope chemostratigraphy of the Neoproterozoic Quanjia Group of the Chaidam Basin, NW China: Basin stratification in the aftermath of an Ediacaran glaciation postdating the Shuram event? [J]. *Precambrian Research*, 2010, 177(3/4): 241-252.

[12] Giddings J A, Wallace M W. Sedimentology and C-isotope geochemistry of the 'Sturtian' cap carbonate, South Australia[J]. *Sedimentary Geology*, 2009, 216(1/2): 1-14.

[13] Dobrzinski N, Bahlburg H, Strauss H, et al. Geochemical climate proxies applied to the neoproterozoic glacial succession on the Yangtze Platform, South China[M]//Jenkins G S, Mcmenamin M A S, McKay C P, et al. *The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate*. Washington DC: The American Geophysical Union, 2004: 13-32.

[14] 田兴磊, 雒昆利, 王少彬, 等. 长江三峡地区成冰纪—埃迪卡拉纪转换时期微量元素和稀土元素地球化学特征[J]. *古地理学报*, 2014, 16(4): 483-502. [Tian Xinglei, Luo Kunli, Wang Shaobin, et al. Geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements during the Cryogenian-Ediacaran transition in Yangtze Gorges area[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2014, 16(4): 483-502.]

[15] Swanson-Hysell N L, Rose C V, Calmet C C, et al. Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling[J]. *Science*, 2010, 328(5978): 608-611.

- [16] 王世杰,季宏兵,欧阳自远,等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D辑),1999,29(5):441-449. [Wang Shijie, Ji Hongbing, Ouyang Ziyuan, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 1999, 29(5): 441-449.]
- [17] Veizer J, Ala D, Azm K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/2/3): 59-88.
- [18] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. Chemical Geology, 2009, 265(3/4): 345-362.
- [19] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(1): 169-200.
- [20] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. Precambrian Research, 1996, 79(1/2): 37-55.
- [21] Bolhar R, Van Kranendonk M J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates[J]. Precambrian Research, 2007, 155(3/4): 229-250.
- [22] 常华进,储雪蕾,冯连君,等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. 地质论评,2009,55(1):91-99. [Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as Paleoenvironments proxies[J]. Geological Review, 2009, 55(1): 91-99.]
- [23] Schroder S, Grotzinger J P. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: the record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman[J]. Journal of the Geological Society, 2007, 164(1): 175-187.
- [24] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [25] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- [26] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [27] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. Marine Geology, 1993, 113(1/2): 67-88.
- [28] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust[J]. GSA Bulletin, 1961, 72(2): 175-191.
- [29] Haskin L A, Frey F A. Dispersed and not-so-rare earths[J]. Science, 1966, 152(3720): 299-314.
- [30] Kaufman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. Precambrian Research, 1995, 73(1/2/3/4): 27-49.
- [31] 周传明. 贵州瓮安地区上震旦统碳同位素特征[J]. 地层学杂志,1997,21(2):124-129. [Zhou Chuanming. Upper Sinian carbon isotope profile in Weng'an, Guizhou[J]. Journal of Stratigraphy, 1997, 21(2): 124-129.]
- [32] Derry L A, Brasier M D, Corfield R M, et al. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: a paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion' [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1994, 128(3/4): 671-681.
- [33] Halverson G P, Hoffman P F, Schrag D P, et al. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record [J]. GSA Bulletin, 2005, 117(9/10): 1181-1207.
- [34] Halverson G P, Poitras F, Hurtgen M T. Fe isotope composition of Neoproterozoic cap dolostones: implications for snowball seawater composition? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A224.
- [35] 陈寿铭,尹崇玉,刘鹏举,等. 峡东地区埃迪卡拉系陡山沱组碳同位素特征研究进展与国内外对比[J]. 地球学报,2009,30(4):475-486. [Chen Shouming, Yin Chongyu, Liu Pengju, et al. Research advances and correlations of carbon isotopic compositions in the Ediacaran Doushantuo Formation, East Yangtze Gorges, South China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, 30(4): 475-486.]
- [36] Hurtgen M T, Arthur M A, Suits N S, et al. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for a snowball Earth? [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203(1): 413-429.
- [37] Liu C, Wang Z R, Raub T D. Geochemical constraints on the origin of Marinoan cap dolostones from Nuccaleena Formation, South Australia[J]. Chemical Geology, 2013, 351: 95-104.
- [38] Mckirdy D M, Burgess J M, Lemon N M, et al. A chemostratigraphic overview of the late Cryogenian interglacial sequence in the Adelaide Fold-Thrust Belt, South Australia[J]. Precambrian Research, 2001, 106(1/2): 149-186.
- [39] Harris K J, Carey A E, Lyons W B, et al. Solute and isotope geochemistry of subsurface ice melt seeps in Taylor Valley, Antarctica [J]. GSA Bulletin, 2007, 119(5/6): 548-555.
- [40] Shields G A. Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the *plumeworld* hypothesis [J]. Terra Nova, 2005, 17(4): 299-310.
- [41] Hoffman P F. Strange bedfellows: glacial diamictite and cap carbonate from the Marinoan (635 Ma) glaciation in Namibia [J]. Sedimentology, 2011, 58(1): 57-119.
- [42] Ohno T, Komiya T, Ueno Y, et al. Determination of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo Formation[J]. Gondwana Research, 2008, 14(1/2): 126-133.
- [43] 闫斌,朱祥坤,唐索寒,等. 三峡地区陡山沱早期水体性质的稀土元素和锶同位素制约[J]. 现代地质,2010,24(5):832-839. [Yan Bin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, et al. Characteristics of Sr isotopes and rare earth elements of cap carbonates in Doushantuo

- Formation in the Three Gorges Area [J]. *Geoscience*, 2010, 24(5): 832-839.]
- [44] Huang J, Chu X L, Jiang G Q, et al. Hydrothermal origin of elevated iron, manganese and redox-sensitive trace elements in the c. 635 Ma Doushantuo cap carbonate [J]. *Journal of the Geological Society*, 2011, 168(3): 805-816.
- [45] Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3/4): 584-604.
- [46] 蒋干清, 史晓颖, 张世红. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩 [J]. *科学通报*, 2006, 51(10): 1121-1138. [Jiang Ganqing, Shi Xiaoying, Zhang Shihong. Methane seeps, methane hydrate destabilization, and the late Neoproterozoic postglacial cap carbonates [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(10): 1121-1138.]
- [47] Olivier N, Boyet M. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs [J]. *Chemical Geology*, 2006, 230(1/2): 105-123.
- [48] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [49] Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin [J]. *Chemical Geology*, 2005, 221(3/4): 260-278.
- [50] Wilde P, Quinby-Hunt M S, Erdtmann B D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies [J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101(1/2): 43-53.
- [51] Macleod K G, Irving A J. Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66(5): 948-955.
- [52] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2): 263-283.
- [53] Chen D F, Dong W Q, Qi L, et al. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(1/2): 103-118.
- [54] Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. 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*, 2007, 254(1/2): 194-216.
- [55] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1/2): 329-340.
- [56] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2(4): 1021.
- [57] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3/4): 363-372.
- [58] Bock B, McLennan S M, Hanson G N. Geochemistry and provenance of the middle Ordovician Austin Glen member (Normanskill formation) and the Taconian orogeny in New England [J]. *Sedimentology*, 1998, 45(4): 635-655.
- [59] Roddaz M, Viers J, Brusset S, et al. Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments [J]. *Chemical Geology*, 2006, 226(1/2): 31-65.
- [60] Schoenborn W A, Fedo C M. Provenance and paleoweathering reconstruction of the Neoproterozoic Johnnie Formation, southeastern California [J]. *Chemical Geology*, 2011, 285(1/2/3/4): 231-255.
- [61] Jian X, Guan P, Zhang W, et al. Geochemistry of Mesozoic and Cenozoic sediments in the northern Qaidam basin, northeastern Tibetan Plateau: Implications for provenance and weathering [J]. *Chemical Geology*, 2013, 360-361: 74-88.
- [62] Feng F, Guan P, Liu W H, et al. Geochemistry of Altungol cap dolostones from the Tarim Basin, NW China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(18): 715.
- [63] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.

The Marine and Continental Environmental Changes after Nantuo Glaciation in Xiushan, Chongqing

FENG Fan¹, GUAN Ping¹, LIU WenHui², LIU PeiXian¹

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2. SINOPEC Petroleum Exploration and Development Research Institute, Beijing 100083, China

Abstract: It is believed that the Nantuo glaciation represented by sediments in the Yangzte Platform could be as a Snowball Earth event and restricted to the Marinoan glaciation in age. The carbon, oxygen and strontium isotopes, and elements of whole-rock and acid-insoluble residua of the ~2.5 m-thick Doushantuo cap dolostone and shale from the Changheqiao section in Xiushan, Chongqing were measured and their geochemical features indicated some specific environmental co-changes of ocean and continent during the post-Nantuo Glaciation warming. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ varied from -3.4‰ to -5.2‰, which could be explained by the model of stratification and mixing of ocean. The ratios of U/Th suggested that the sedimentary environments were rapidly changed from anoxic to oxic during the post-glacial warming. These changes might be related to the upwelling and oxidizing of the anoxic deep seawater. The lower 0.3 m samples have strong positive Eu anomaly, that may be related to the frequent hydrothermal activities in the Ediacaran ocean or proximal hydrothermal activity. The negative Ce anomaly in the cap dolostone might be due to oxic conditions. The values of Y/Ho and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ probably displayed that a large number of terrigenous residuas were carried into ocean by the increasing surface runoff, during the post-glaciation. The acid-insoluble residuas of cap dolostone can be used to study the background of the average degree of continental chemical weathering. The CIA of acid-insoluble residuas ranges from 71.2 to 72.9, which indicated a warm and wet environment and medium chemical weathering.

Key words: Snowball Earth; Nantuo glaciation; acid-insoluble residua; environmental changes; geochemistry