



南华盆地南沱冰期海水氧化还原特征

祁钰, 顾尚义, 赵凤其

引用本文:

祁钰, 顾尚义, 赵凤其. 南华盆地南沱冰期海水氧化还原特征[J]. 沉积学报, 2022, 40(3): 715–729.

QI Yu, GU ShangYi, ZHAO FengQi. Redox Characteristics of Marine Environment of Nantuo Glaciation, Nanhua Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(3): 715–729.

相似文章推荐（请使用火狐或IE浏览器查看文章）

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

华南地区南沱冰期海洋氧化还原环境研究——来自贵州松桃南沱组白云岩稀土元素地球化学的指示

Ocean Redox Environment in the Nantuo Ice Age of South China: An indication of the rare earth element geochemistry in the dolomites from the Nantuo Formation in Guizhou province

沉积学报. 2020, 38(6): 1140–1151 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.115>

川东北地区下寒武统龙王庙组白云岩成因分析

Genesis of Dolomite in the Lower Cambrian Longwangmiao Formation, Northeastern Sichuan Basin

沉积学报. 2020, 38(6): 1284–1295 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.108>

四川盆地震旦系灯影组白云岩成因

Genesis of Dolomite in the Sinian Dengying Formation in the Sichuan Basin

沉积学报. 2019, 37(3): 443–454 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.148>

柴西下干柴沟组湖相白云岩特征及成因分析

Characteristics and Origin Analysis of Lacustrine Dolomites in the Lower Ganchaigou Formation, Western Qaidam Basin

沉积学报. 2019, 37(4): 785–797 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.177>

重庆秀山南沱冰期后的海陆环境变化

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

沉积学报. 2018, 36(3): 531–541 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.049>

文章编号:1000-0550(2022)03-0715-15

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.139

南华盆地南沱冰期海水氧化还原特征

祁钰¹,顾尚义^{1,2},赵凤其¹

1.贵州大学资源与环境工程学院,贵阳 550025

2.贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室,贵阳 550025

摘要 新元古代冰期冰盖可能覆盖整个地球表面,冰期海洋环境条件以及真核生物如何度过“雪球地球”的极端环境条件,是学术界普遍关心的科学问题。同冰期化学沉积岩的缺乏,严重制约了对冰期海洋环境的了解。贵州东部南沱组中发育的同冰期白云岩,为探讨这一时期海洋氧化还原环境提供了理想的材料。利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对采集于贵州松桃一钻孔岩心南沱组中同冰期白云岩进行了稀土和微量元素分析,结果表明:研究区南沱组白云岩稀土元素含量在($10.33\sim 67.91$) $\times 10^{-6}$ 之间;Ce/Ce³⁺值范围为0.72~1.12,平均值为0.97;Fe含量($1470\sim 37200$) $\times 10^{-6}$,平均值为 9902×10^{-6} ;Mn含量($4040\sim 17500$) $\times 10^{-6}$,平均值为 10476×10^{-6} 。白云岩中高的铁、锰含量以及Ce无异常,反映南华盆地南沱冰期海洋基本处于富铁缺氧的状态。与贵州其他两个钻孔岩心中南沱组白云岩的沉积特征和Ce异常特征的对比分析表明,南华盆地南沱冰期近岸海水氧化程度较高,可能反映了冰川融水是同冰期氧气进入海洋的重要渠道,有氧的滨海区域可能为冰期真核生物提供了栖息场所。

关键词 南沱组;同冰期白云岩;Ce异常;冰川融水;氧气

第一作者简介 祁钰,女,1996年出生,硕士研究生,地球化学;E-mail: q15204273588@126.com

通信作者 顾尚义,男,教授,E-mail: gushangyi@126.com

中图分类号 P59 **文献标志码** A

0 引言

成冰纪(720~635 Ma)作为地质历史上一段特殊时期,见证了罗迪尼亞超大陆裂解^[1]、多次全球冰川事件—“雪球地球”事件^[2-5]、大气含氧量上升^[6-8]以及真核生物繁盛^[9-11]。证据表明,在Sturtian冰期(约717~660 Ma)和Marinoan(约650~635 Ma)冰期,冰川到达地球表面低纬度地区^[2,5,12]。“雪球地球”假说提出地球表面在这两次全球性冰期被完全覆盖^[2,5],导致水循环停滞和大陆风化作用的极大减弱。也有证据表明,冰期时海洋并未完全被冰覆盖,存在局部的温暖水域或水洼^[13-14],且具有明显的气候波动^[15-17]。在南沱冰期(相当于Marinoan冰期)以及相应层位发现的多细胞真核生物及其生物标志化合物,如多细胞藻类、丰富的甾萜烷类生物^[9-10,14,18],表明真核生物并没有因南沱冰期而灭绝。同时,成冰纪也是地球大气氧含量上升(称为新元古代氧化事件)时期,其与“雪球地球”之间是否存在成因联系,以及真核生物

如何度过“雪球地球”这一长期严酷的环境,学术界仍然有较大的争议。研究者在国内外南沱组相当层位的岩石中发现了宏体藻类化石或甾萜烷类生物标志化合物^[9-10,14-15,18],表明南沱冰期时代的不同地区内均存在着开放性水体,同时也为多细胞生物提供了救护所。

有学者认为新元古代氧化事件的发生可能与“雪球地球”事件有关^[7-8,19],Sturtian冰期持续时间相比Marinoan冰期长^[20-21],且在Sturtian冰期存在条带状含铁建造(BIF)的沉积,而在Marinoan冰期时BIF消失^[22-23]。Zhang et al.^[24]根据黄铁矿铁同位素证据提出,在Sturtian(717~660 Ma)和Marinoan(650~635 Ma)冰期之间的大塘坡间冰期,南华盆地海水早期处于广泛缺氧状态,其后逐渐氧化^[25-27]。但相似层位岩石的铀同位素研究却反映该间冰期的氧化主要限于表层水体且氧化时间也比较短暂,海水总体上为缺氧状态^[28]。由于缺乏化学沉积岩和黑色页岩,南沱冰期的海洋氧化还原状态长期以来只能通过前述的间冰

期和冰期之后的研究间接推断^[29-33],这些推断是否合理也未得到验证。

碳酸盐岩地球化学特征记录了其沉积时的海洋水体组成,其稀土元素组成已广泛应用于重建地质历史时期海水的化学组成以及大气氧的演化,尤其是Ce异常特征可用于推断碳酸盐岩形成时的海洋氧化还原条件^[34-36],基本上不受各种成岩作用影响^[1,36-39]。本文作者在贵州华南地区松桃桃子坪锰矿南沱组地层中发现一套非碎屑同冰期沉积成因且厚度为5.64 m的白云岩样品。分析其地球化学特征并与南华盆地附近南沱组道坨锰矿钻孔ZK201和大路锰矿钻孔ZK505进行对比研究,进而探讨南华盆地南沱冰期氧化还原环境的变化。

1 区域地质背景

研究区地理位置位于贵州省铜仁市松桃县(图1a)。该区是在新元古代扬子板块和华夏板块碰撞形成的江南造山带基础上^[39-42],在新元古代晚期受构造裂陷作用的控制形成南华裂谷,而后在南华盆地内形成一套巨厚的陆源碎屑沉积^[39-40,43]。至南沱期延康滇地轴、黔北及渝南一带产生陆相冰川碎屑沉积,而在黔东南、湘广、浙江北部一带则为海相冰川碎屑沉积^[40]。

区域内南华系(大约相当于成冰系)包括长安组、大塘坡/富禄间冰期沉积^[42]。南沱冰期沉积在深水相区及斜坡相区与下伏大塘坡/富禄间冰期沉积整合接触,呈渐变过渡关系;到浅海相区则与下伏莲沱

组沉积地层平行不整合接触。冰砾砾岩的出现作为南沱组的开始,区别于下伏不含砾石的地层。南沱组在区域上与上覆陡山沱组呈整合接触。南沱组厚度从陆相区厚度几米到几十米变化到深水盆地相区超过2 000 m^[39,44-45]。南华系下伏地层以西北的莲沱、澄江组和东南的板溪、下江、丹州群为代表^[45](图2)。莲沱、澄江组由厚度小于300 m的砂岩组成,而板溪、下江、丹州群的砂岩—粉砂岩序列厚度达数公里^[40,44,46],表明裂谷盆地向东南倾斜,即向东南加深。南华系(720~635 Ma)从盆地西北到东南,厚度由100 m增加到数公里^[40,45](图1b)。上覆的埃迪卡拉纪地层,由下至上依次为陡山沱组和灯影组/留茶坡组/老堡组,沿西北(小于1 000 m)向东南(小于250 m)逐渐减薄^[45]。

南沱组岩性以杂砾岩、粉砂岩为主,少见泥岩,偶见碳酸盐岩^[26,39,47-48]。与同位素地质年代学研究相结合,发现南沱组的形成时间位于654~635 Ma,与Marinoan冰期相符合,因此可以有效的作为对比研究^[1,39,49-50]。古纬度研究表明南沱期靠近澳大利亚北部地块^[27,47]。

2 样品采集与分析方法

2.1 研究区地质特征

受长安冰期冰川刨蚀及构造裂陷作用的共同控制,贵州松桃地区南华纪发育一系列北东南西向的次级盆地^[51],发育有完整的南华系至寒武系地层序列,也是华南地区“大塘坡式锰矿”的主要产出地(图3)。

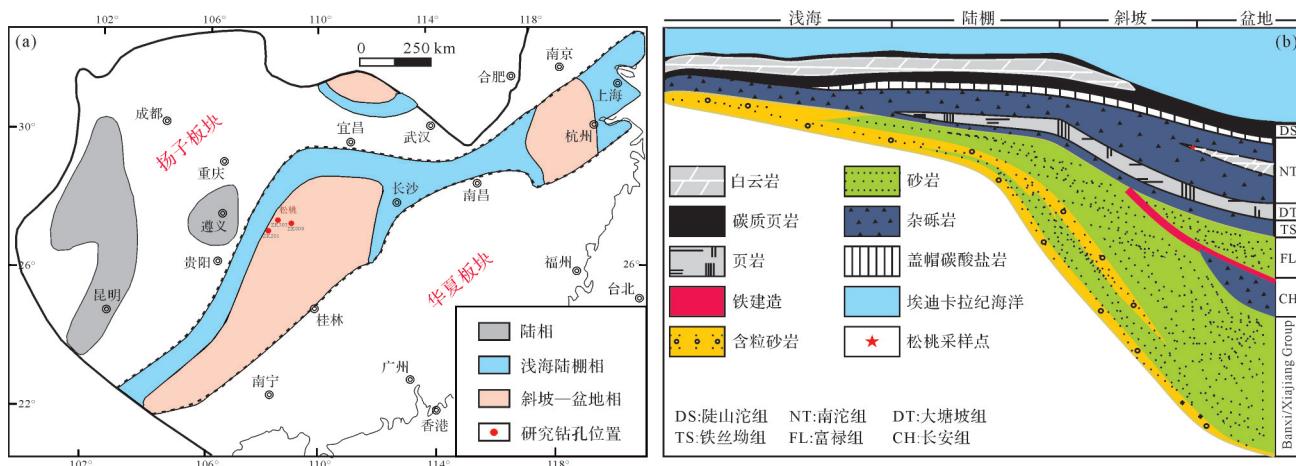
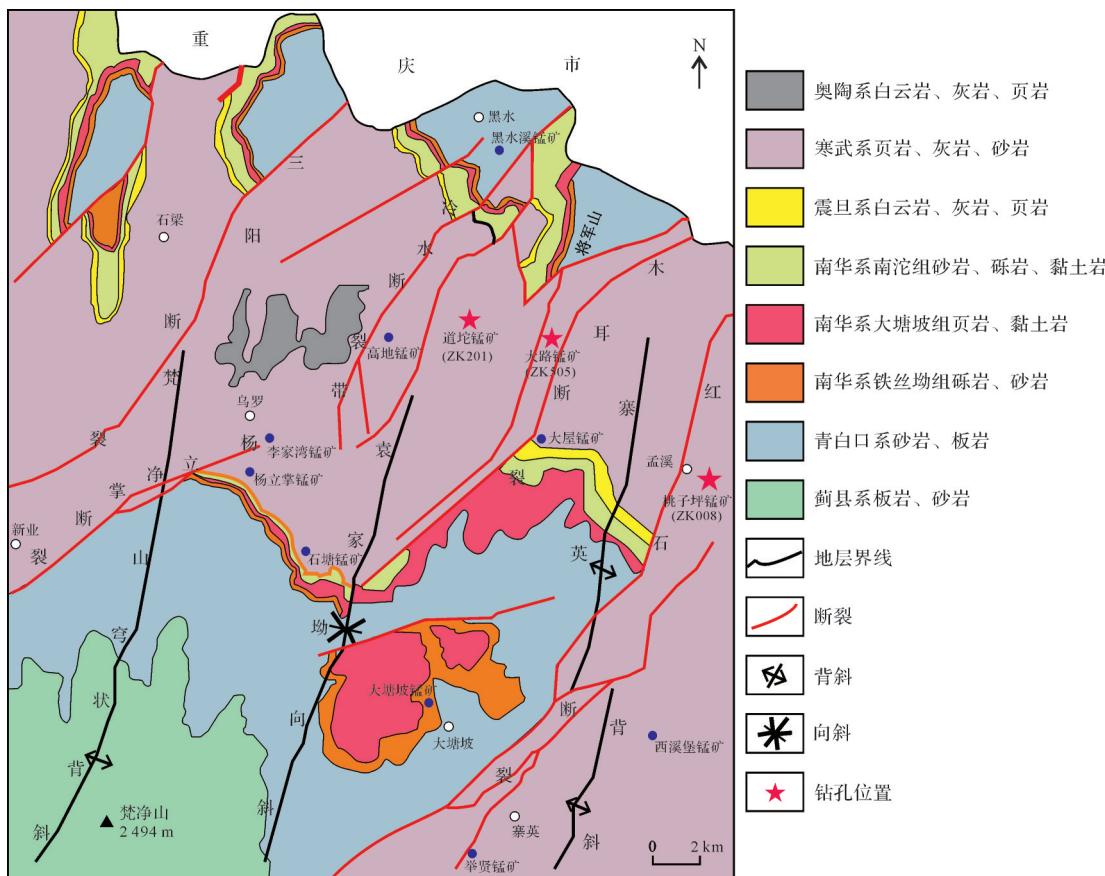


图1 (a)扬子板块南沱组古地理图(据Lang et al.^[26]修改);(b)扬子板块拉伸系和成冰系的沉积结构
(据Lang et al.^[26]修改)

Fig.1 (a) Paleogeographic map of the Nantuo Formation in South China (modified from Lang et al.^[26]); (b) Depositional model of the Tonian and Cryogenian successions in the Yangtze Block (modified from Lang et al.^[26])

图2 扬子板块新元古代地层格架(据Jiang et al.^[45]修改)Fig.2 Neoproterozoic stratigraphic framework of the Yangtze Block (modified from Jiang et al.^[45])图3 黔东松桃地区构造简图(据周琦等^[51]修改)Fig.3 Simplified geological map of Songtao, east Guizhou province (modified from Zhou et al.^[51])

研究样品采自贵州松桃桃子坪锰矿区ZK008岩心。该锰矿位于松桃县城南西方向，出露地层由老到新依次为寒武系下统变马冲组、杷榔组、清虚洞组、寒武系中统高台组、中统石冷水组、寒武系中上统娄山关组及第四系。研究区地层主要呈北东—南西向展布，岩性主要以碳酸盐岩为主，少量碎屑岩。采样钻

孔深度为2 600 m，开孔层位为寒武系娄山关组，终孔层位为南华系大塘坡组，其中钻孔深度1 536.36~1 961.90 m为南沱组，其顶底的分界始于盖帽碳酸盐岩的出现同杂砾岩的消失，止于砾石的出现，共425.5 m，且与下伏大塘坡组和上覆陡山沱组均为连续沉积(图4a)。

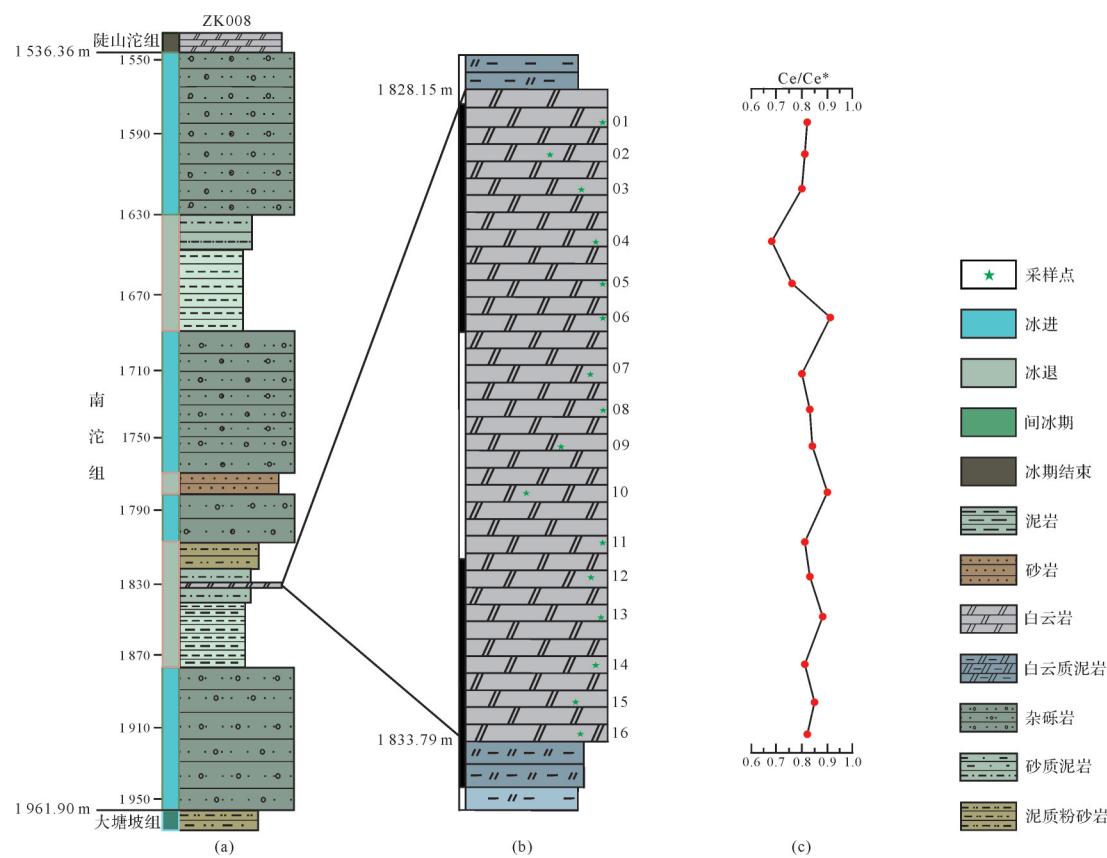


图4 贵州松桃南沱组ZK008岩心柱状图(a,b)及白云岩段Ce异常的变化趋势图(c)

Fig.4 Nantuo Formation from Songtao drill core ZK008, Guizhou province, South China: (a,b) stratigraphic log; and (c) composite Ce anomaly distribution trend

钻孔岩心中未出现由构造导致的重复和缺失现象,连续完整,采取率近于100%。其中南沱组岩性以杂砾岩为主,含少量砂质泥岩、砂岩,下部夹有一套厚5.64 m的白云岩层(图4a,b)。观察的钻孔岩心,发现白云岩层与下伏及上覆的白云质泥岩之间呈渐趋过渡关系,未发现迥然差异(图4b)。此外,地层层序在南华裂谷南沱冰期前均以碎屑沉积为主^[52],而所采取的白云岩层又位于上下两套冰碛岩之间,因此排除了由大量外来砾石的可能。结合前人对冰川进退研究^[26],证明研究区南沱组中的白云岩为南沱冰期同冰期白云岩。ZK008钻孔岩心白云岩层深度1 828.15~1 833.79 m,自上而下连续取样16件,编号ZK008-1至ZK008-16。通过岩心及手标本观察表明,南沱组白云岩呈灰白色,块状构造,较多的方解石细脉分布其中,无明显层理。(图5a,b)。对薄片镜下观察,确定研究样品主要矿物成分为微晶至细晶白云石(图5c,d)。

2.2 分析方法

选择无肉眼可见的后期蚀变、风化等特征的钻孔岩心样品,采用手钻钻取白云岩粉末,钻取样品时避开脉体、裂隙,以避免其他成分带来的污染。稀土和其他微量元素分析在贵州同微测试科技有限公司超净实验室内,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行。详细的分析方法见Zhang et al.^[24],简要的实验操作步骤如下:

为防止不确定性污染,实验前须对烧杯进行完整的清洗,具体准备步骤如下:1)用浓度1%清洁剂煮沸烧杯后用流动的去离子水反复冲洗3遍;2)将40%勒福特王水倒入冲洗后的烧杯中并在400 °C下煮沸,再用超纯水反复冲洗3遍;3)在冲洗后的烧杯中重新倒入30% HNO₃,煮沸后再次用超纯水反复冲洗3遍;4)在冲洗后的烧杯中倒入超纯水煮沸后清洗并烘干;5)在120 °C电热板上加热2 mL二次蒸馏的7N HNO₃的烧杯8~10 h;6)加热完成后用超纯水反复冲洗3遍,烘干后备用。

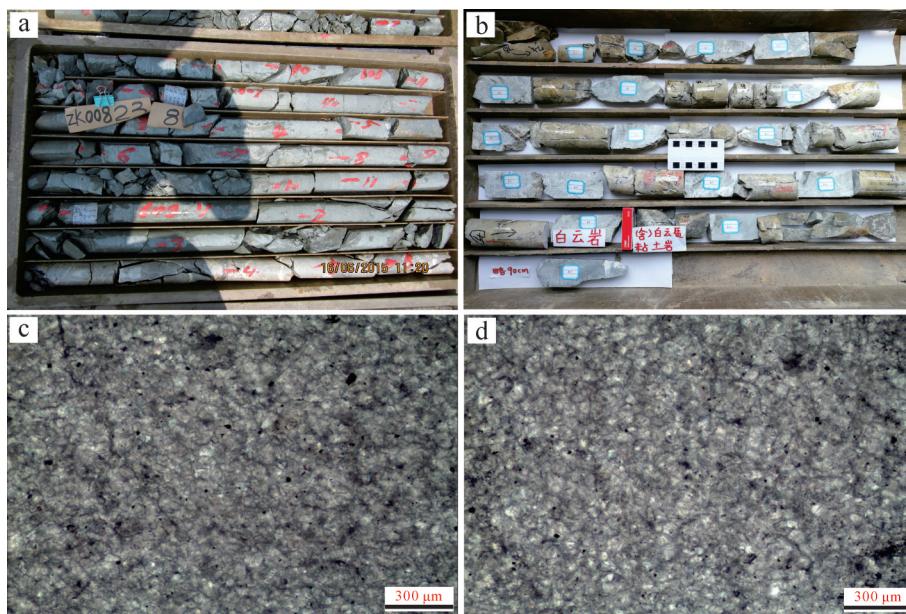


图5 松桃地区南沱组白云岩地质特征

(a) ZK008钻孔岩心南沱组中的白云岩夹层; (b) 南沱组白云岩为灰白色, 不显层理;(c,d) 南沱组白云岩显微镜下特征, 主要由白云石组成, 白云石呈微晶至细晶结构(单偏光)

Fig.5 Photographs and photomicrographs showing features of dolomites in the Nantuo Formation, Songtao, Guizhou province
(a) dolomite bed between silty mudstone layers; (b) grayish dolomite showing no bedding; (c,d) dolomite composed of micro-to micritic dolostone under transmitted plane-polarized light

白云岩样品预处理方法如下:1)选取扫描合格的烧杯按1~16进行称重编号;2)分别称取样品50 mg转入对应编号的烧杯中;3)在每件样品中加入0.45 mL 5%醋酸溶解约35%的样品,超声5 min后再反应24 h;4)反应完成后离心,弃掉上层清液,清液存放于烧杯中,残渣用超纯水洗3次,洗液弃掉;5)再次溶解约35%的样品并重复一次步骤4;6)将两次提取的离心上层清液合并后置于温度110 °C的电热板上蒸干;7)蒸干后,在编号1~16的烧杯中依次加0.5 mL 7N HNO₃,并调制电热板温度为100 °C再次蒸干;8)重复步骤7一次;9)三次蒸干后,保持电热板温度不变并依次加入5 mL 1N HNO₃反应过夜;10)反应完成后离心并用称量法配置测试溶液进行测试。

分析设备为Thermo Fisher公司生产的型号热电(Thermo Fisher)ICP-MS X2电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)。整个流程中使用TPFE/PFA器皿对白云岩样品进行消解和测试,用称重法来获取精确的内标浓度与稀释倍数,对仪器漂移以及样品基体效应采用Rh、In、Re和Bi多种内标和外标进行校正,进样器自动进样,进样头及管线长时间反复清洗,线下数据处理实测干扰采用W-2a和BHVO-2两种USGS国际标样检校参数,测试元素精准度均小于5%。

3 分析结果

表1列出了南沱组白云岩样品的稀土元素和部分微量元素浓度分析结果,后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化后计算得到的稀土元素参数见表2。本文采用McLennan^[53]的方法,按以下公式计算稀土元素相关参数:

$$\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N); \quad (1)$$

$$\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N); \quad (2)$$

$$\text{La/La}^* = \text{La}_N / (3\text{Pr}_N - 2\text{Nd}_N); \quad (3)$$

$$\text{Pr/Pr}^* = \text{Pr}_N / (\text{Ce}_N + \text{Nd}_N); \quad (4)$$

$$\text{Gd/Gd}^* = \text{Gd}_N / (2\text{Tb}_N - \text{Dy}_N) \quad (5)$$

上述公式中下标N采用后太古代澳大利亚平均页岩标准化结果,其值来源于McLennan^[53]的文献。

Bau *et al.*^[54]对华南地区稀土元素研究中发现,由于海水中La异常富集会影响Ce的异常解释,导致Ce出现假异常。因此在对Ce异常计算时(公式3),La异常富集导致Ce异常出现过度计算,使得Ce/Ce*具有不确定性。而Nd和Pr相对稳定,且其异常值不受化学因素的控制。此外,如果一个样品的Pr/Pr*值介于0.95和1.05之间(表2),则其Ce异常主要是海水的高La含量造成,因此提出异常计算时用Pr代替La(公式6)^[53]。

表1 松桃ZK008 白云岩样品稀土元素及部分微量元素分析结果($\times 10^{-6}$)Table 1 Analytical results of REE+Y and some trace elements in Songtao ZK008 dolomite sample ($\times 10^{-6}$)

NO.	ZK008-1	ZK008-2	ZK008-3	ZK008-4	ZK008-5	ZK008-6	ZK008-7	ZK008-8	ZK008-9	ZK008-10	ZK008-11	ZK008-12	ZK008-13	ZK008-14	ZK008-15	ZK008-16
La	3.66	4.40	3.38	5.51	5.33	8.54	2.77	1.85	1.74	1.99	1.82	3.48	1.61	3.65	2.99	4.10
Ce	6.85	7.51	5.29	7.60	8.32	17.5	4.25	3.15	3.01	3.71	3.00	5.94	3.06	6.17	6.01	8.08
Pr	0.90	0.97	0.62	1.04	1.03	2.04	0.48	0.37	0.36	0.51	0.36	0.72	0.37	0.75	0.81	1.13
Nd	3.85	3.78	2.26	4.19	4.08	8.62	1.74	1.42	1.37	1.61	1.40	2.75	1.48	2.94	3.44	4.89
Sm	1.09	0.84	0.46	0.91	0.95	2.05	0.34	0.30	0.30	0.33	0.31	0.61	0.34	0.72	1.00	1.58
Eu	0.29	0.20	0.16	0.34	0.38	0.47	0.12	0.10	0.09	0.09	0.11	0.22	0.10	0.20	0.28	0.39
Gd	1.37	1.02	0.52	1.17	1.18	2.48	0.39	0.36	0.34	0.39	0.37	0.74	0.41	0.90	1.27	2.02
Tb	0.22	0.17	0.08	0.19	0.19	0.41	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.12	0.07	0.16	0.23	0.40
Dy	1.15	0.99	0.48	1.25	1.16	2.46	0.35	0.33	0.31	0.37	0.32	0.65	0.37	0.89	1.30	2.31
Y	8.10	8.13	3.78	12.9	10.6	19.5	3.30	2.88	2.39	2.98	2.45	5.13	2.73	7.03	8.96	13.6
Ho	0.21	0.21	0.10	0.29	0.25	0.54	0.08	0.07	0.06	0.08	0.06	0.12	0.07	0.17	0.24	0.42
Er	0.50	0.57	0.27	0.83	0.69	1.51	0.22	0.18	0.15	0.21	0.15	0.29	0.17	0.43	0.59	1.04
Tm	0.06	0.08	0.04	0.12	0.10	0.22	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	0.06	0.08	0.15
Yb	0.35	0.48	0.23	0.68	0.57	1.36	0.18	0.15	0.12	0.18	0.11	0.19	0.12	0.31	0.45	0.92
Lu	0.05	0.07	0.03	0.11	0.09	0.21	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.05	0.07	0.14
Sc	1.270	1.920	1.090	1.360	1.320	1.990	1.080	0.872	0.811	0.696	0.762	0.636	0.631	1.040	1.860	5.590
Zr	0.184	0.824	0.043	0.060	0.089	0.730	0.097	0.039	1.060	0.509	1.190	0.025	0.080	0.061	1.540	0.810
Th	0.082	0.150	0.122	0.160	0.150	0.267	0.082	0.068	0.059	0.188	0.054	0.048	0.096	0.121	0.214	0.518
P	27.40	77.90	32.90	25.40	54.70	58.30	29.30	39.30	71.30	145.0	51.30	63.00	111.0	63.00	61.20	76.20
Mn	4 040	15 600	8 620	11 900	12 100	17 400	9 960	10 400	5 150	8 300	5 470	9 680	6 390	17 500	14 100	11 000
Fe	1 470	7 270	5 350	10 100	9 810	9 110	6 210	6 450	3 550	6 160	3 300	6 800	4 450	13 100	28 100	37 200

表2 松桃ZK008 白云岩样品后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化后稀土元素参数

Table 2 Post-Archean Australian shale (PAAS)-normalized REE parameters for dolomite in Songtao sample ZK008

NO.	ZK008-1	ZK008-2	ZK008-3	ZK008-4	ZK008-5	ZK008-6	ZK008-7	ZK008-8	ZK008-9	ZK008-10	ZK008-11	ZK008-12	ZK008-13	ZK008-14	ZK008-15	ZK008-16
LREE	16.6	17.7	12.2	19.6	20.1	39.2	9.70	7.20	6.87	8.24	6.99	13.7	6.96	14.4	14.5	20.2
HREE	12.0	11.7	5.52	17.5	14.8	28.7	4.64	4.08	3.46	4.32	3.54	7.30	3.96	9.99	13.2	21.0
TREE	28.6	29.4	17.7	37.1	34.9	67.9	14.3	11.3	10.3	12.6	10.5	21.0	10.9	24.4	27.7	41.2
Y/Dy	7.04	8.21	7.96	10.3	9.14	7.93	9.32	8.62	7.84	8.16	7.78	7.89	7.48	7.87	6.89	5.89
Y/Ho	38.2	38.9	38.4	44.6	42.2	36.3	42.9	41.8	40.0	39.4	40.5	42.1	39.7	40.6	37.2	32.4
La/La [*]	1.57	1.29	1.35	1.63	1.52	1.51	1.41	1.35	1.25	0.74	1.46	1.32	1.26	1.40	1.35	1.43
Ce/Ce [*]	1.02	0.94	0.98	0.91	0.99	1.12	1.01	1.01	0.97	0.72	1.02	0.99	1.00	1.00	0.97	0.96
Eu/Eu [*]	1.07	1.01	1.55	1.49	1.63	0.96	1.53	1.43	1.33	1.18	1.41	1.51	1.28	1.13	1.13	0.99
Pr/Pr [*]	0.98	1.03	1.01	1.03	1.00	0.94	1.00	0.99	1.01	1.18	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
Gd/Gd [*]	0.98	1.05	1.08	1.15	1.04	1.06	1.11	1.04	1.02	1.07	0.99	1.00	0.98	0.95	0.89	0.84
(Dy/Sm) _N	1.34	1.51	1.31	1.75	1.56	1.53	1.31	1.41	1.32	1.40	1.29	1.35	1.38	1.59	1.65	1.86
(La/Sm) _N	0.49	0.78	1.08	0.90	0.83	0.61	1.19	0.90	0.87	0.88	0.86	0.84	0.70	0.75	0.44	0.38
(Tb/Pr) _N	2.77	1.98	1.52	2.14	2.18	2.31	1.45	1.80	1.73	1.40	1.89	1.89	2.03	2.41	3.28	4.07
(Tb/Yb) _N	2.24	1.25	1.31	1.03	1.24	1.09	1.19	1.44	1.70	1.25	2.02	2.26	2.02	1.85	1.85	1.57
(La/Yb) _N	0.77	0.67	1.11	0.59	0.69	0.46	1.12	0.93	1.11	0.82	1.28	1.36	1.01	0.88	0.49	0.33

$$\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_N / (\text{Pr}_N^{+2} + \text{Nd}_N) \quad (6)$$

从表1中可以看出,所有被测白云岩样品微量元素Zr、Th、Sc等大离子亲石元素相比PAAS均较低。Zr含量为 $(0.03\sim 1.54)\times 10^{-6}$,平均值 0.46×10^{-6} ;Sc含量为 $(0.63\sim 5.59)\times 10^{-6}$,平均值 1.43×10^{-6} ;Th含量为 $(0.05\sim 0.52)\times 10^{-6}$,平均值 0.19×10^{-6} ,与上地壳中这3种元素($\text{Zr}=240\times 10^{-6}$, $\text{Sc}=15\times 10^{-6}$, $\text{Th}=2.3\times 10^{-6}$)相比含量极低^[55]。样品中Fe含量为 $(1470\sim 37200)\times 10^{-6}$,平均值为 9902×10^{-6} ;Mn含量为 $(4040\sim 17500)\times 10^{-6}$,平均值为 10476×10^{-6} 。

分析的南沱组白云岩样品PAAS标准化后的REE+Y配分曲线相似(图6),其特点为:1)中稀土富集, $(\text{Tb}/\text{Pr})_N$ 为 $1.40\sim 4.07$,平均值为 2.18 ;($\text{Tb}/\text{Yb})_N$ 为 $1.03\sim 2.26$,平均值为 1.58 ;2)Ce近乎无异常($\text{Ce/Ce}^*)_{\text{PAAS}}$ $=0.72\sim 1.12$,平均 0.97 ;3)La异常变化较大, $(\text{La/La}^*)_{\text{PAAS}}$ $=0.74\sim 1.63$,平均 1.37 ;4)弱的Eu正异常, $(\text{Eu/Eu}^*)_{\text{PAAS}}$ $=0.96\sim 1.63$,平均 1.29 ;5)弱的Gd负异常, $(\text{Gd/Gd}^*)_{\text{PAAS}}$ $=0.84\sim 1.15$,平均 1.02 ;6)Y/Ho比值为 $32.38\sim 44.64$,平均 39.70 ,介于球粒陨石(28)与现代海水(60)之间。

现代海水的PAAS标准化稀土配分模式为:1)轻稀土亏损,重稀土富集, $(\text{La/Yb})_N=0.25$;2)负的Ce异常, $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{PAAS}}$ 平均 0.2 ;3)正的La异常, $(\text{La/La}^*)_{\text{PAAS}}$ 平均 2.3 ;4)无Eu异常, $(\text{Eu/Eu}^*)_{\text{PAAS}}$ 平均 0.97 ;5)弱的Gd正异常, $(\text{Gd/Gd}^*)_{\text{PAAS}}$ 平均 1.2 ;6)Y/Ho值在 60 左右^[54,56-57]。

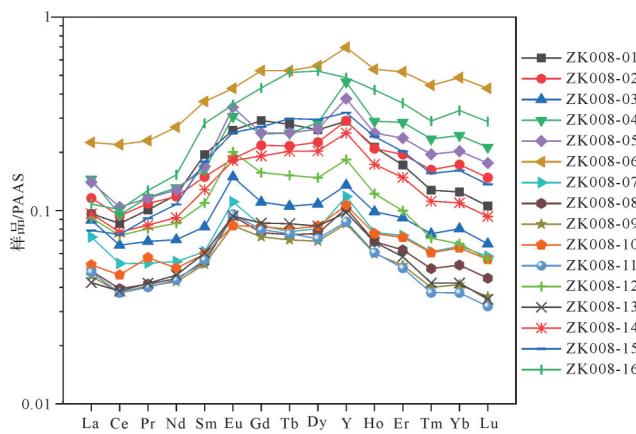


图6 PAAS 标准化后南沱组白云岩样品
稀土元素配分曲线

Fig.6 Comparisons of normalized REE patterns in post-Archean Australian shale (PAAS) among carbonate components from the Nantuo Formation seawater and modern oxic seawater

综上所述,南沱组碳酸盐岩样品稀土元素配分模式与现代海水稀土元素配分模式存在显著性差异。造成这一差异的原因可能有二:一是这些白云岩样品的稀土元素组成受碳酸盐矿物之外的其他矿物(主要是陆源碎屑)的污染,或白云岩样品的成岩作用(包括白云岩化作用)导致;二是这些样品的稀土元素代表白云岩形成时的海水特点,反映这一时期海水化学特征与现代海水明显不同。下面对这些可能进行详细讨论。

4 讨论

4.1 陆源碎屑污染评估

碳酸盐岩原始元素组成受制于生物化学沉积物质来源的同时也常夹杂铁锰氧化物、硅酸盐、磷酸盐等非碳酸盐组分,特别是陆源碎屑中常含有较高浓度的稀土元素,即使轻微的混染也会影响碳酸盐岩稀土元素组成^[58-60]。为更好地解释碳酸盐岩中稀土含量数据,本文作者对白云岩样品的选择和前期处理过程中采用体积比5%的醋酸溶样,尽量使这种弱酸只溶解碳酸盐矿物,来减少和排除非碳酸盐组分的污染^[58]。但这并不能确定这一系列干扰因素的影响是否能有效地避免。Zr和Th等大离子亲石元素在碎屑物质中也有较高的含量,而在碳酸盐岩中的含量可以忽略不计,因此这些元素可以用来估计陆源碎屑物质对碳酸盐组分的影响^[40,61]。表1南沱组白云岩微量元素测试结果表明,白云岩样品中Zr含量为 $(0.03\sim 1.54)\times 10^{-6}$,平均值为 0.46×10^{-6} ;Th含量为 $(0.05\sim 0.52)\times 10^{-6}$,平均值为 0.19×10^{-6} ,与上地壳中这2种元素($\text{Zr}=240\times 10^{-6}$, $\text{Th}=2.3\times 10^{-6}$)相比含量极低^[55]。说明白云岩受陆源物质混染作用微弱,其中所含稀土元素主要是海水来源。

不活动元素Th、Zr主要赋存于陆源碎屑中,陆源物质的混入使得碳酸盐样品中Th、Zr含量不断增大,稀土元素浓度不断富集,因此Th、Zr及稀土元素浓度可以有效地监测陆源碎屑物质对碳酸盐岩样品的混染程度^[36]。作者将ZK008白云岩样品的数据绘制成TREE与Th、TREE与Zr相关关系图(图7a,b),从中发现两者之间无显著相关性,且白云岩样品的PAAS标准化稀土配分曲线与无论样品Th和Zr的高低保持基本相同,所以可确定所研究样品稀土元素几乎没有受到陆源物质的影响。

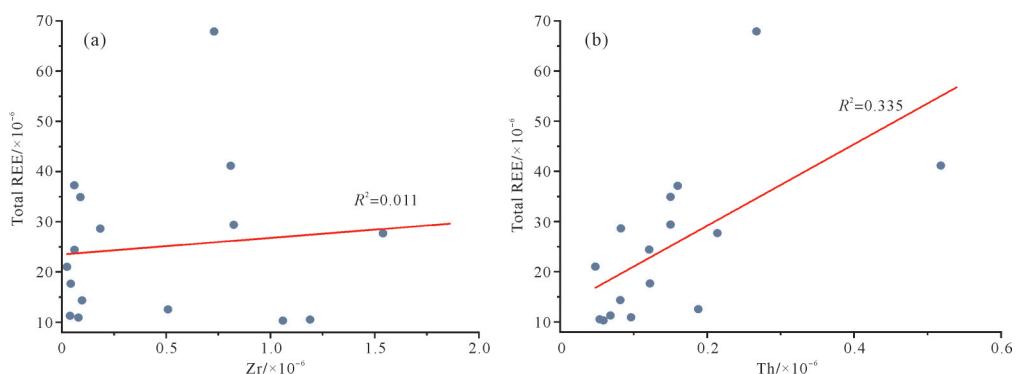


图 7 南沱组白云岩样品稀土元素总量与钍和锆含量相关性分析图

Fig.7 Positive correlations between concentrations of (a) Zr, and (b) Th vs. total REE concentration in dolomite samples, Nantuo Formation

4.2 成岩作用(含白云岩化)影响评估

我们通过取样和选择性溶解两种方式来有效降低成岩作用对样品稀土元素含量的影响。首先,样品选择时采用手钻避开了方解石脉体;其次,溶样过程中只选择第二次醋酸溶解的结果,有效避免溶样过程中次生碳酸盐矿物及吸附稀土对样品的影响^[24]。

在碳酸盐岩成岩过程中,尽管受到各种地质流体的影响其稀土元素特征可能会发生改变,然而由于碳酸盐矿物与流体之间稀土元素巨大的分配系数,Banner *et al.*^[37]的理论计算表明,碳酸盐岩中的稀土组成很难受后期成岩作用影响Cherniak^[62]的研究表明,稀土元素一旦进入稳定的碳酸盐晶格,即使在变质温度下,固态扩散也很小。此外,在早期成岩作用期间,方解石胶结物的形成可以大大降低沉积岩的渗透率和孔隙度,阻止了海水中稀土元素的结合^[63]。Liu *et al.*^[11]对现代不同成岩条件的系统研究表明,碳酸盐岩稀土组成受后期成岩作用(包括白云岩化作用)影响很小,因此可以保留当时的海水稀土组成特征。

4.3 白云岩稀土及其他微量元素组成反映的南沱冰期海水氧化还原条件

4.3.1 中稀土富集特征

Haley *et al.*^[64]提出在缺氧环境和含溶解性Fe的沉积水体以及生物成因的磷灰石稀土配分曲线均表现出中稀土富集模式。本文所研究样品为碳酸盐岩,显微镜下未观察到磷灰石,且样品中磷含量很少(25.4×10^{-6} ~ 145×10^{-6})(表1),所以排除了磷灰石的影响因素。铁锰氧化物以胶膜的形式包裹在颗粒外部,并且含有高浓度溶解铁的区域与中稀土富集的位置重合,证明了铁锰氧化物是稀土元素的主要载

体,表面沉积物中的REE主要来源于富含稀土元素的铁锰氧化物的还原溶解^[64]。此后Frimmel^[36]也同样证明了在新元古代成冰纪和埃迪卡拉纪时期,海水中铁锰氧化物以胶体的形式吸附碳酸盐岩稀土元素。

Tepe *et al.*^[65]对2010年冰岛埃亚菲亚德拉火山爆发后冰川补给河流的研究表明,火山灰中的纳米粒子和胶体主导了冰川融水河流的组成,并且其稀土元素分布特征显示出中稀土富集模式。有人提出,现代冰川融水可以向周围的沿海海洋输送大量的铁颗粒,其中氧化铁纳米颗粒以涂层的形式出现,或出现在片状铝硅酸盐矿物的边缘^[66-67]。因此,大量的氧化铁和氧化锰纳米颗粒、胶体以及被铁锰氧化物吸附的稀土元素在海岸带混合过程中被去除^[65],当它们进入缺氧环境时被还原溶解,并进入碳酸盐矿物中。

本文白云岩样品高的Fe、Mn含量进一步支持了这一结论。在含有溶解Mn而没有溶解Fe的现代缺氧水体中,PAAS标准化后的稀土元素配分曲线显示为线性而不是中稀土富集模式,然而在既含溶解Fe又含溶解Mn的缺氧海水中具有独特的中稀土富集模式^[64]。研究区白云岩样品中Fe含量为($1\ 470\sim 37\ 200 \times 10^{-6}$,平均值为 $9\ 902 \times 10^{-6}$);Mn含量为($4\ 040\sim 17\ 500 \times 10^{-6}$,平均值为 $10\ 476 \times 10^{-6}$)。反映中稀土富集的参数(Tb/Pr)_N为1.40~4.07,平均值为2.18;(Tb/Yb)_N为1.03~2.26,平均值为1.58(表2)。由分析结果可知 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 含量高,说明铁锰氧化物含量多,则铁锰氧化物吸附的稀土元素以及所包裹的胶体含量均很高。因此,可以推断铁锰氧化物在表层海水有氧环境中优先吸附中稀土是导致中稀土富集的主要原因,直到沉降至缺氧区域,吸附的中稀土开

始被释放的同时铁锰氧化物同样被还原溶解,使得优先释放的中稀土元素与铁锰氧化物相结合并进入到碳酸盐岩晶格中,使得研究区白云岩样品中稀土富集的同时铁和锰的含量也极高。所以,白云岩样品的中稀土富集源于缺氧和含铁环境所致。

4.3.2 Y/Ho 比值

Y 和 Ho 具有相似或相等的离子电荷、半径和电负性,但在海洋环境中,受表面络合物稳定常数差异的影响,导致 Ho 优先被铁锰氧化物吸附且速率是 Y 的两倍^[36,68],造成现代海水 Y/Ho 比值显著高于上地壳^[69]。所以 Y/Ho 比值是区分碳酸盐沉积在海洋或陆地环境的重要参数^[36,70]。

Y/Ho 值在硅酸盐岩石如北美页岩和后太古宙页岩中通常保持为常数^[71]。在河流等淡水中 Y/Ho 值近似于后太古宙页岩平均值,而在现代海水中 Y/Ho 值常在 44 左右远高于陆源碎屑岩^[72-73]。然而,在海相碳酸盐岩沉积中,Y/Ho 时常发生分异,Y/Ho 值在南太平洋海水中达到 57,在西太平洋 Coral Sea 更是高达近 80^[69]。因此,将 Y/Ho 值作为海陆相沉积物识别的重要标志^[66]。导致白云岩样品 Y/Ho 比值低的原因有两个:一是陆源物质混入;二是在缺氧还原环境中,富铁颗粒沉降还原溶解,对 Ho 的吸附有限导致 Y、Ho 分馏程度小。

前文的讨论中已论证了陆源碎屑对样品稀土组成影响极小,所以,类似于其他前寒武纪样品,研究的南沱组白云岩样品中低于现代海水的 Y/Ho 比值主要是海水缺氧导致的^[74]。

Bau *et al.*^[75]通过对海水中 Y 与 Ho 的分馏情况研究发现,铁锰氧化物对 Ho 的吸附作用较强,有氧环境中铁锰氧化物多导致 Y/Ho 值增大,而在缺氧环境中铁锰氧化物的含量低,Y 和 Ho 的分馏程度小,所以 Y/Ho 值减小,进一步证明了导致本文白云岩样品 Y/Ho 值明显低于正常海水的原因是海水缺氧。Planavsky *et al.*^[19]对太古代和古元古代含铁地层的研究发现,在氧化还原循环过程中,随着含锰和富铁颗粒的缺氧溶解,缺氧水中的 Y/Ho 比值可能降低。因此,碳酸盐岩低的 Y/Ho 可能是低氧条件的另一个指标。Huang *et al.*^[76]通过对中国南部埃迪卡拉系盖帽碳酸盐的研究发现,岩石中 Fe 与 Mn 以及其他氧化还原敏感元素的浓度很高,稀土配分模式表现为弱 Ce 的负异常,Y/Ho 比值为 19.6~37.5,平均值为 31.4,并认为形成此种稀土特征的原因是当时海水缺氧。

综上所述,本文白云岩 Y/Ho 比值特征反映了华南地区南沱冰期海洋普遍缺氧。

4.3.3 Fe 和 Mn 含量特征

现代开阔海洋环境中碳酸盐岩 Fe 和 Mn 浓度与现代海水中 Fe 和 Mn 含量及 Fe 和 Mn 在方解石和海水中的分配系数计算得到方解石中最大铁含量不超过 1×10^{-6} , 锰含量不超过 20×10^{-6} 的结果相一致^[39,77]。本文白云岩样品显示极高的 Fe 和 Mn 含量,Fe 含量为 $(1\ 470\sim37\ 200) \times 10^{-6}$, 平均值为 $9\ 902 \times 10^{-6}$; Mn 含量为 $(4\ 040\sim17\ 500) \times 10^{-6}$, 平均值为 $10\ 476 \times 10^{-6}$ (表 1)。受氧化还原条件的限制,铁和锰在缺氧环境海水中均呈可溶的正二价^[39,78]。由于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 具有相似的离子半径,且 Fe 和 Mn 只有在正二价的还原态时才能进入白云石晶格并记录到碳酸盐岩晶格中^[26]。因此可以推断,研究的白云岩样品形成于含铁缺氧的环境,说明样品在沉积过程中海洋仍然大面积缺氧。

4.4 白云岩 Ce 异常对沉积水体特征的指示意义

前面的分析说明,碳酸盐岩作为内源沉积作用的产物,同沉积环境下其原始元素组成主要受控于海水。海相碳酸盐岩的微量元素和 REEs 分布能够代表沉积时海水的微量元素及 REEs 分布特征^[70,72],可以用来指示碳酸盐岩形成的环境^[76,79]。

Ce 为氧化还原敏感元素,其异常值作为古海洋水体氧化还原的示踪剂被广泛应用在古代碳酸盐沉积环境研究中^[1]。通常,Ce 存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种赋存形式,但由于 Ce^{4+} 形式的溶解性较差,所以一般以 Ce^{3+} 形式溶解。在现代氧化的海洋中,Ce 相对于邻域 La 和 Pr 优先被移除,导致水体呈现强负 Ce 异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$)的形成^[80]。在缺氧条件下,由于铁锰氧化物的还原性溶解^[81],Ce 异常较弱或不存在。

为了探讨华南地区氧化还原变化是代表局部区域还是整体海洋环境,本文用道坨锰矿区钻孔 ZK201^[47]和大路锰矿区钻孔 ZK505^[48]与研究区钻孔作对比。本文桃子坪锰矿 ZK008 钻孔白云岩样品 Ce/Ce^* 值范围为 0.72~1.12, 平均值为 0.97。整体上,除 ZK008-6 表现出明显正异常,ZK008-10 表现出明显负异常外,其余样品均无异常,所以,研究的白云岩样品可能都形成于弱还原的缺氧水体。道坨锰矿区钻孔 ZK201 中 Ce/Ce^* 值范围为 0.53~1.30, 平均值为 0.95。从下到上,Ce 异常值由正异常到弱负异常,然后又逐渐向无异常变化(图 8)。下部样品显示

Ce/Ce^* 值范围为0.53~0.86,加之样品中白云石普遍存在的内碎屑结构,表明其形成于浪基面之上临近滨岸的浅水环境,存在短暂的氧化环境。碳酸盐岩沉积结束后,样品反应真实的Ce正异常,说明浅水恢复缺氧状态。从整体上看,Ce异常值反映了沉积初期海洋环境从富锰缺氧回到弱氧化环境,然后逐渐过渡为富铁缺氧的海洋环境。大路锰矿区钻孔ZK505钻孔白云岩样品表现出Ce的弱负异常到无异常,由Ce异常的变化趋势(图8)可知,白云岩段上部样品以及底部样品Ce异常集中在0.75~0.9之间,其中三个样品为真异常,表现为弱负异常,说明沉积水体为弱氧化;下部样品Ce/Ce^{*}值范围0.9~1.0,显示为无异常,表明沉积水体含铁缺氧。这一趋势与ZK008类似,两个钻孔中的白云岩样品均为微晶至粉晶结构,反映离岸远的较低能环境和水体整体的缺氧特征。

与澳大利亚中部Aralka组和南部Trezona组非间冰期沉积于缺氧的限制性海水中的碳酸盐岩Ce异常值(从底到顶 $\delta Ce=1\pm 0.01$ 、 $\delta Ce=1.02\pm 0.03$ 、 $\delta Ce=0.97$ 、 $\delta Ce=1.03\pm 0.04$)相比^[74],本文所研究的白云岩岩层较薄,沉积时间较短,但海水的氧化还原条件是动态变化的。三个钻孔变化趋势不一致,反映其所在的三个小型沉积盆地(桃子坪、道坨、大路)在冰期海冰覆盖程度不同,与广海的连通性也不同。

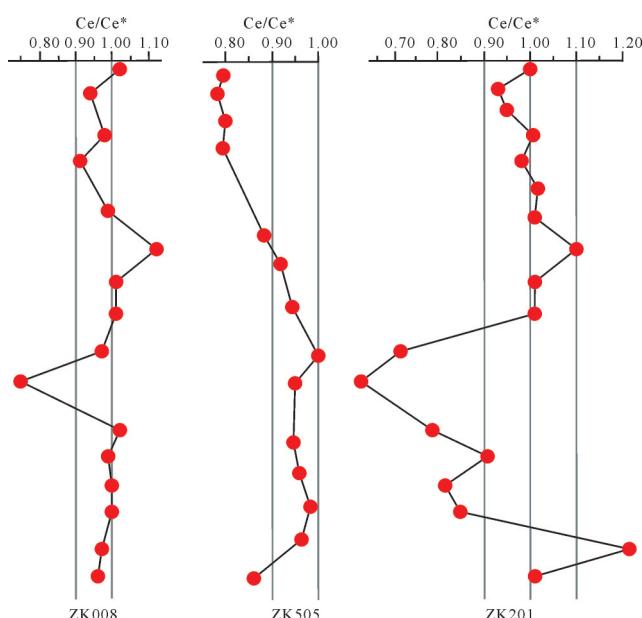


图8 贵州松桃地区三个钻孔白云岩Ce异常变化趋势图
(ZK505 和 ZK201 数据分别来源于赵思凡等^[48]; Gu et al.^[47])
Fig.8 Ce anomaly variation in three dolomite drill cores from
Songtao area, east Guizhou province (data for ZK505 from Zhao
et al.^[48]; data for ZK201 from Gu et al.^[47])

现代海洋中,河流和大陆径流的碎屑输入量极高,导致在近岸环境中Th浓度相对其他微量元素较高^[82]。在含氧的自然水体中,Th具有很强的颗粒活性,并会集中在沉积物中^[83]。因此,在近岸氧化水体Th可能与颗粒物(如锰氧化物)结合并溶解释放到水体中。本文白云岩样品Th含量为 $(0.05\sim 0.52)\times 10^{-6}$,平均值 0.19×10^{-6} ,明显低于钻孔ZK201及ZK505中Th含量(图9)。结合南华盆地南沱组ZK008、ZK201及ZK505的三组样品中Ce异常值进行对比(图9),其结果表明ZK201的Ce异常值最低可达到0.53,在三个钻孔中所反映的氧化程度最高,冰川覆盖程度最低,且样品中含有大量内碎屑白云岩,Ce/Ce^{*}值区间波动最大,反映其形成于浪基面之上,水动力条件强,沉积水体较浅,离岸近,是滨海沉积的重要标志,反映了冰川融水可能是滨海地区溶解氧的主要来源(图10)。而ZK008和ZK505两个钻孔岩心白云岩中无内碎屑,均为结晶白云岩,反映沉积水体更深,水体基本无Ce异常值,而Th含量则显著高于ZK201,说明水体还原程度相对ZK201强,离岸也较远。

Brocks et al.^[84]的研究表明,成冰纪地球表面的生物面貌与之前有了显著的转变,即生命从成冰纪前以细菌为主导,转变为成冰纪后多细胞真核生物为主导。然而多细胞真核生物(包括动物)如何度过南沱冰期是必须回答的科学问题。Hoffman^[85]通过对现代南极和北极冰川表面因降尘聚集而形成的水洼生物研究结果的调研,提出了“雪球地球”期间真核生物可以存在于冰川表面的水洼中而幸存。本研究发现,南华盆地南沱冰期近岸存在着开放的水域,其中海水显示出有氧的特征,可能为真核生物提供了栖息场所。这一认识也与Johnson et al.^[86]的研究结果一致。

5 结论

(1) 结合南沱组白云岩稀土元素Ce异常特征、中稀土富集模式以及低于现代海水Y/Ho比值和高铁锰含量特征,反映研究区南沱冰期海洋整体处于含铁缺氧的状态。

(2) 研究区临近海岸存在着开放的水域,表层海水的氧化程度也较高,远离海岸的海水则广泛缺氧。

(3) 富氧的冰川融水向同冰期海洋提供氧气,同时近岸开放的水体也可能为南沱冰期多细胞真核生物提供了栖息空间。

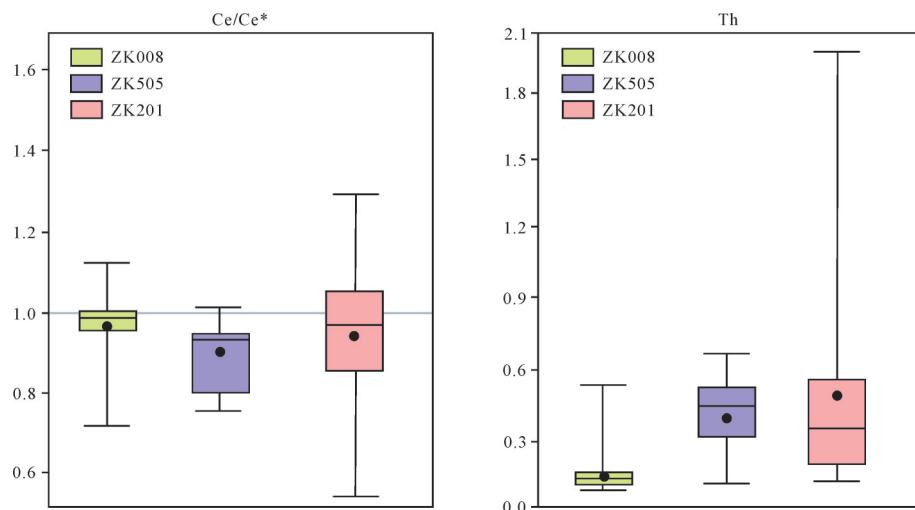


图9 南华盆地南沱组白云岩Ce异常值和Th含量分布图
方框指示四分位距范围,黑色圆圈表示平均值,黑色线表示中值

Fig.9 Ce anomalies and Th concentrations in dolomite from the Nantuo Formation, Nanhua Basin
boxes indicate interquartile range; black circles indicate mean values; black lines indicate median values

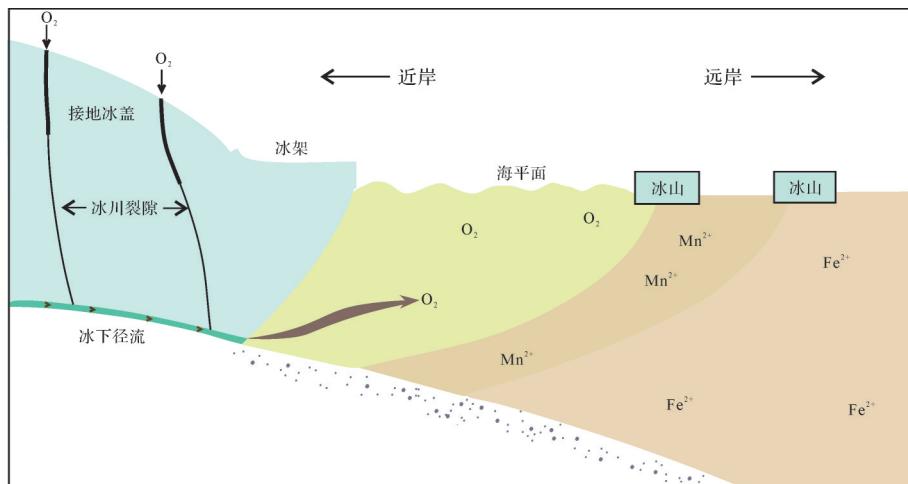


图10 南沱冰期南华盆地海水氧化还原条件的分层模型
Fig.10 Stratification model of marine redox conditions during the Nantuo glacial period ocean, Nanhua Basin

致谢 野外采样得到贵州省地勘局103质大队的大力支持,数据整理和制图过程中得到了贵州大学资源与环境工程学院娄方炬硕士和赵凤其硕士的帮助;样品分析得到贵州同微测试科技有限公司的帮助;文章撰写得到顾尚义教授和郑朝阳副教授的悉心指导,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献(References)

- [1] Liu X M, Hardisty D S, Lyons T W, et al. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 25-42.
- [2] Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al. A neoproterozoic snowball earth[J]. *Science*, 1998, 281(5381): 1342-1346.
- [3] Hoffman P F. Pan-glacial—a third state in the climate system[J]. *Geology Today*, 2009, 25(3): 100-107.
- [4] Hoffman P F, Abbot D S, Ashkenazy Y, et al. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): e1600983.
- [5] Hoffman P F, Schrag D P. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change[J]. *Terra Nova*, 2002, 14(3): 129-155.
- [6] Holland H D. The oxygenation of the atmosphere and oceans[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 2006, 361(1470): 903-915.
- [7] Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. Late-neoproterozo-

- ic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life [J]. *Science*, 2007, 315(5808): 92-95.
- [8] Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, et al. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation [J]. *Nature*, 2012, 489(7417): 546-549.
- [9] Cohen P A, Macdonald F A, Pruss S, et al. Fossils of putative marine algae from the Cryogenian glacial interlude of Mongolia [J]. *Palaios*, 2015, 30(3): 238-247.
- [10] Cohen P A, Macdonald F A. The Proterozoic record of eukaryotes [J]. *Paleobiology*, 2015, 41(4): 610-632.
- [11] Knoll A H, Carroll S E. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology [J]. *Science*, 1999, 284(5423): 2129-2137.
- [12] Kirschvink J L. Late Proterozoic low-latitude global glaciation: The snowball Earth [M]//Schopf J W, Klein C. The proterozoic biosphere: A multidisciplinary study. New York: Cambridge University Press, 1992: 52-57.
- [13] Hyde W T, Crowley T J, Baum S K, et al. Neoproterozoic 'snowball Earth' simulations with a coupled climate/ice-sheet model [J]. *Nature*, 2000, 405(6785): 425-429.
- [14] Ye Q, Tong J N, Xiao S H, et al. The survival of benthic macroscopic phototrophs on a Neoproterozoic snowball Earth [J]. *Geology*, 2015, 43(6): 507-510.
- [15] Rieu R, Allen P A, Plötze M, et al. Climatic cycles during a Neoproterozoic "snowball" glacial epoch [J]. *Geology*, 2007, 35(4): 299-302.
- [16] Le Heron D P, Busfield M E, Le Ber E, et al. Neoproterozoic ironstones in northern Namibia: Biogenic precipitation and Cryogenian glaciation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 369: 48-57.
- [17] Benn D I, Le Hir G, Bao H M, et al. Orbitally forced ice sheet fluctuations during the Marinoan Snowball Earth glaciation [J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(9): 704-707.
- [18] 李美俊, 王铁冠. 扬子区新元古代“雪球”时期古环境的分子地球化学证据 [J]. *地质学报*, 2007, 81(2): 220-229. [Li Meijun, Wang Tieguan. Molecular geochemical evidence for the Paleoenvironment of the Late Neoproterozoic "Snowball Earth" age in the Yangtze Region [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81(2): 220-229.]
- [19] Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, et al. The evolution of the marine phosphate reservoir [J]. *Nature*, 2010, 467(7319): 1088-1090.
- [20] Condon D, Zhu M Y, Bowring S, et al. U-Pb ages from the neoproterozoic Doushantuo formation, China [J]. *Science*, 2005, 308(5718): 95-98.
- [21] Zhang S H, Jiang G Q, Zhang J M, et al. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on Late neoproterozoic glaciations [J]. *Geology*, 2005, 33(6): 473-476.
- [22] Ali K A, Stern R J, Manton W I, et al. Neoproterozoic diamictite in the eastern desert of Egypt and northern Saudi Arabia: Evidence of ~750 Ma glaciation in the Arabian - Nubian shield? [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2010, 99 (4): 705-726.
- [23] Ali K A, Stern R J, Manton W I, et al. Geochemical, U - Pb zircon, and Nd isotope investigations of the neoproterozoic Ghawjah Metavolcanic rocks, Northwestern Saudi Arabia [J]. *Lithos*, 2010, 120(3/4): 379-392.
- [24] Zhang K, Zhu X K, Yan B. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks [J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 82-91.
- [25] 冯东, 陈多福, 刘芊. 新元古代晚期盖帽碳酸盐岩的成因与“雪球地球”的终结机制 [J]. *沉积学报*, 2006, 24(2): 235-241. [Feng Dong, Chen Duofu, Liu Qian. Formation of Late Neoproterozoic cap carbonates and termination mechanism of "Snowball Earth" [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(2): 235-241.]
- [26] Lang X G, Chen J T, Cui H, et al. Cyclic cold climate during the Nantuo Glaciation: Evidence from the Cryogenian Nantuo Formation in the Yangtze Block, South China [J]. *Precambrian Research*, 2018, 310: 243-255.
- [27] 卫炜. 成冰纪到寒武纪早期地球表面氧化还原状态演化 [D]. 南京:南京大学, 2018. [Wei Wei. Redox evolutions at earth's surface from the cryogenian to Early Cambrian [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.]
- [28] Ling H F, Chen X, Li D, et al. 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*, 2013, 225: 110-127.
- [29] Shen Y N, Zhang T G, Hoffman P F. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(21): 7376-7381.
- [30] Jiang G Q, Sohl L E, Christie-Blick N. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze Block (South China): Paleogeographic implications [J]. *Geology*, 2003, 31(10): 917-920.
- [31] Kennedy M J, Christie-Blick N, Prave A R. Carbon isotopic composition of Neoproterozoic glacial carbonates as a test of paleoceanographic models for snowball Earth phenomena [J]. *Geology*, 2001, 29(12): 1135-1138.
- [32] Kennedy M, Mrofka D, von der Borch C. Snowball Earth termination by destabilization of equatorial permafrost methane clathrate [J]. *Nature*, 2008, 453(7195): 642-645.
- [33] 刘鹏举, 尹崇玉, 唐烽, 等. 瓮安生物群中后生动物化石研究进展及问题讨论 [J]. *地质论评*, 2007, 53(6): 728-735. [Liu Pengju, Yin Chongyu, Tang Feng, et al. Progresses and questions on studying metazoan fossils of the Weng'an Biota [J]. *Geological Review*, 2007, 53(6): 728-735.]

- [34] 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.
- [35] Li G J, Chen J, Ji J F, et al. Global cooling forced increase in marine strontium isotopic ratios: Importance of mica weathering and a kinetic approach[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 254(3/4): 303-312.
- [36] Frimmel H E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3/4): 338-353.
- [37] Banner J L, Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(11): 3123-3137.
- [38] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F K. 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.
- [39] 沈洪娟,顾尚义,赵思凡,等. 华南南华纪南沱冰期海洋环境的沉积地球化学记录:来自黔东南南华系南沱组白云岩碳氧同位素和微量元素的证据[J]. *地质论评*,2020,66(1):214-228. [Shen Hongjuan, Gu Shangyi, Zhao Sifan, et al. The sedimentary geochemical records of ocean environment during the Nantuo (Marinoan) glaciation in South China: Carbon and oxygen isotopes and trace element compositions of dolostone in Nantuo Formation, Nanhuan System, in eastern Guizhou [J]. *Geological Review*, 2020, 66(1): 214-228.]
- [40] Wang J, Li Z X. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up[J]. *Precambrian Research*, 2003, 122(1/2/3/4): 141-158.
- [41] Zhao G C, Cawood P A. Precambrian geology of China[J]. *Precambrian Research*, 2012, 222-223: 13-54.
- [42] Zheng Y F, Xiao W J, Zhao G C. Introduction to tectonics of China[J]. *Gondwana Research*, 2013, 23(4): 1189-1206.
- [43] 杨明桂,祝平俊,熊清华,等. 新元古代—早古生代华南裂谷系的格局及其演化[J]. *地质学报*,2012,86(9):1367-1375. [Yang Minggui, Zhu Pingjun, Xiong Qinghua, et al. Framework and evolution of the Neoproterozoic-Early Paleozoic South-China rift system[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86 (9): 1367-1375.]
- [44] Zhang Q R, Chu X L, Feng L J. Chapter 32 neoproterozoic glacial records in the Yangtze Region, China[M]//Arnaud E, Halverson G P, Shields-Zhou G. The geological record of neoproterozoic glaciations. London: Geological Society, 2011, 36: 357-366.
- [45] Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in south China[J]. *Gondwana Research*, 2011, 19 (4): 831-849.
- [46] Huang J, Feng L J, Lu D B, et al. Multiple climate cooling prior to Sturtian glaciations: Evidence from chemical index of alteration of sediments in South China [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6868.
- [47] Gu S Y, Fu Y, Long J X. Predominantly ferruginous conditions in south china during the marinoan glaciation: Insight from REE geochemistry of the syn-glacial dolostone from the nantuo formation in Guizhou province, China [J]. *Minerals*, 2019, 9 (6): 348.
- [48] 赵思凡,顾尚义,沈洪娟,等. 华南地区南沱冰期海洋氧化还原环境研究:来自贵州松桃南沱组白云岩稀土元素地球化学的指示[J]. *沉积学报*,2020,38(6):1140-1151. [Zhao Sifan, Gu Shangyi, Shen Hongjuan, et al. Ocean redox environment in the nantuo ice age of South China: An indication of the rare earth element geochemistry in the dolomites from the Nantuo Formation in Guizhou province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(6): 1140-1151.]
- [49] Zhang S H, Jiang G Q, Han Y G. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China [J]. *Terra Nova*, 2008, 20(4): 289-294.
- [50] Bao X J, Zhang S H, Jiang G Q, et al. Cyclostratigraphic constraints on the duration of the Datangpo Formation and the onset age of the Nantuo (Marinoan) glaciation in South China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 483: 52-63.
- [51] 周琦,杜远生,袁良军,等. 古天然气渗漏沉积型锰矿床找矿模型:以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[J]. *地质学报*,2017,91(10):2285-2298. [Zhou Qi, Du Yuansheng, Yuan Liangjun, et al. Exploration models of ancient natural gas seep sedimentary-type manganese ore deposit: A case study of the nanhua period “Datangpo” type manganese ore in the conjunction area of Guizhou, Hunan and Chongqing [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(10): 2285-2298.]
- [52] 戴传固,陈建书,卢定彪,等. 黔东及邻区武陵运动及其地质意义[J]. *地质力学学报*,2010,16(1):78-84. [Dai Chuangu, Chen Jianshu, Lu Dingbiao, et al. Wuling orogeny in eastern Guizhou and its adjacent regions and its geological significance [J]. *Journal of Geomechanics*, 2010, 16(1): 78-84.]
- [53] 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.
- [54] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.
- [55] Taylor S R, McLennan S M, McCulloch M T. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(11): 1897-1905.
- [56] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth ele-

- ment and yttrium variability in South East Queensland waterways [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12(1): 39-72.
- [57] Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(6): 1567-1579.
- [58] 吴斌, 吴盾, 万宗启, 等. 淮南潘二矿太原组灰岩稀土元素特征及沉积环境的分析[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(5): 355-362. [Wu Bin, Wu Dun, Wan Zongqi, et al. Geochemical characteristics of REE in limestone of the Taiyuan Formation, Paner coalmine and their constraint on depositional environment[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2013, 43(5): 355-362.]
- [59] 赵彦彦. 皖南新元界蓝田组碳酸盐岩沉积地球化学[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009. [Zhao Yanyan. Sedimentary geochemistry of neoproterozoic carbonates in the Lantian Formation from southern Anhui in South China[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009.]
- [60] 李定龙. 皖北奥陶系碳酸盐岩稀土元素地球化学特征及其古岩溶意义[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 353-365. [Li Dinglong. REE geochemical features of carbonate rocks and its paleokarst significance in the Ordovician in northern Anhui [J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(2): 353-365.]
- [61] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of Late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2509-2525.
- [62] Cherniak D J. REE diffusion in calcite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(3/4): 273-287.
- [63] Tanaka K, Kawabe I. REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution [J]. *Geochemical Journal*, 2006, 40(5): 425-435.
- [64] Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265-1279.
- [65] Tepe N, Bau M. Importance of nanoparticles and colloids from volcanic ash for riverine transport of trace elements to the ocean: Evidence from glacial-fed rivers after the 2010 eruption of Eyjafjallajökull Volcano, Iceland [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488-489: 243-251.
- [66] Poulton S W, Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments [J]. *Chemical Geology*, 2005, 218(3/4): 203-221.
- [67] Bhatia M P, Kujawinski E B, Das S B, et al. Greenland meltwater as a significant and potentially bioavailable source of iron to the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(4): 274-278.
- [68] 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.
- [69] 陈松, 傅雪海, 桂和荣, 等. 皖北新元古界望山组灰岩微量元素地球化学特征 [J]. *古地理学报*, 2012, 14(6): 813-820. [Chen Song, Fu Xuehai, Gui Herong, et al. Geochemical characteristics of trace elements in limestone of the Neoproterozoic Wangshan Formation in northern Anhui province [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(6): 813-820.]
- [70] 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.
- [71] 孙林华, 桂和荣, 贺振宇. 皖北灵璧地区新元古代灰岩的稀土元素特征 [J]. *稀土*, 2010, 31(6): 32-40. [Sun Linhua, Gui Herong, He Zhenyu. Rare earth element characteristics of the neoproterozoic limestones in Lingbi district, northern Anhui province [J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(6): 32-40.]
- [72] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557-1565.
- [73] Webb G E, Nothdurft L D, Kamber B S, et al. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: A sequence through neomorphism of aragonite to calcite [J]. *Sedimentology*, 2009, 56(5): 1433-1463.
- [74] Ward J F, Verdel C, Campbell M J, et al. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events [J]. *Precambrian Research*, 2019, 335: 105471.
- [75] Bau M, Möller P, Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1/2): 123-131.
- [76] 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.
- [77] Swart P K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future [J]. *Sedimentology*, 2015, 62(5): 1233-1304.
- [78] Sawaki Y, Ohno T, Tahata M, et al. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China [J]. *Precambrian Research*, 2010, 176(1/2/3/4): 46-64.
- [79] Zhou C M, Tucker R, Xiao S H, et al. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China [J]. *Geology*, 2004, 32(5): 437-440.
- [80] de Baar H J, German C R, Elderfield H, et al. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1203-1219.
- [81] Kamber B S. Archean mafic-ultramafic volcanic landmasses and their effect on ocean-atmosphere chemistry [J]. *Chemical Geology*, 2010, 274(1/2): 19-28.

- [82] Orians K J, Bruland K W. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 78(4): 397-410.
- [83] Langmuir D, Herman J S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1753-1766.
- [84] Brocks J J, Jarrett A J M, Sirantoin E, et al. The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals [J]. *Nature*, 2017, 548(7669): 578-581.
- [85] Hoffman P F. Cryoconite pans on Snowball Earth: Supraglacial oases for Cryogenian eukaryotes? [J]. *Geobiology*, 2016, 14(6): 531-542.
- [86] Johnson B W, Poulton S W, Goldblatt C. Marine oxygen production and open water supported an active nitrogen cycle during the Marinoan Snowball Earth [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1316.

Redox Characteristics of Marine Environment of Nantuo Glaciation, Nanhua Basin

QI Yu¹, GU ShangYi^{1,2}, ZHAO FengQi¹

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. Key Laboratory of Karst Geo-resources and Environment, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: During the Neoproterozoic “Snowball Earth” glaciations, ice sheets probably covered the entire surface of the Earth. Knowledge of marine environmental conditions during the glaciation and the survival of eukaryotic life forms in such conditions has been severely limited, is a scientific question of general interest to the academic community. However, the apparent lack of primary marine precipitates limited the understanding of the syn-glacial ocean chemistry during the Snowball Earth. Synglacial dolomites in the Nantuo Formation in eastern Guizhou province are ideal materials for exploring the ocean redox environment during this period. A bed of synglacial dolomite was collected from a drill core in the Nantuo Formation, Songtao, Guizhou province, and samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for rare earth and other trace elements. It was found that the rare earth content ranged from 10.33×10^{-6} to 67.91×10^{-6} . After post-Archean Australian shale (PAAS) normalization, the content of Ce anomalies ranged between 0.68 and 0.91 (average 0.82); iron concentrations 1.470×10^{-6} - 37.200×10^{-6} (average 9.902×10^{-6}); and manganese concentrations 4.040×10^{-6} - 17.500×10^{-6} (average 10.476×10^{-6}). The high Fe and Mn contents together with very low Ce anomalies in the dolomite indicate that iron-rich, anoxic (ferruginous) conditions were predominant in the Nanhua Basin during the Nantuo glaciation. Comparison with the sedimentary characteristics and Ce anomalies in two other drill cores from Guizhou province suggest that near-shore seawater was stratified during this period, with oxic conditions at the ocean surface overlying ferruginous water at depth. This implies that subglacial melt water supplied oxygen for the survival of eukaryotes during extreme Marinoan glaciation.

Key words: Nantuo Formation; synglacial dolomite; Ce anomaly; glacial melt water; oxygen