

扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录*

张同钢^{1,2} 储雪蕾^{1,2} 张启锐¹ 冯连君^{1,2} 霍卫国^{1,2}

ZHANG TongGang^{1,2}, CHU XueLei^{1,2}, ZHANG QiRui¹, FENG LianJun^{1,2} and HUO WeiGuo^{1,2}

中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

中国科学院矿物资源研究重点实验室, 北京 100029

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Key Lab of Mineral Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2003-02-14 收稿, 2003-11-19 改回.

Zhang TG, Chu XL, Zhang QR, Feng LJ and Huo WG. 2004. The sulfur and carbon isotopic records in carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3): 717–724

Abstract Carbonates of the Dengying Formation preserve not only carbon isotopic records, but also sulfur isotopic records of coeval seawater in the Yangtze Platform, China. The present study employs successfully a method of extracting trace sulfates from carbonate samples of the Dengying Formation collected from Yangtze Platform. The sulfur isotopic compositions of the trace sulfates were analyzed by using a rapid measuring method of S isotope ratios — an on line analytical method of EA-IRMS. In addition, the carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates of the formation were analyzed by using the traditional measuring method of C isotope of carbonates. The ancient seawater at the Dengying stage has high $\delta^{34}\text{S}$ values and $\delta^{13}\text{C}$ values. Most of the $\delta^{34}\text{S}$ values of the trace sulfate samples vary between +20.0‰ and +38.7‰, except the lower and upper boundaries of the Dengying Formation, and the $\delta^{13}\text{C}$ values of the carbonate samples of the Dengying Formation vary between +0.5‰ and +5.0‰. Large negative excursion in $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ancient seawater appear at the boundary of Precambrian-Cambrian, which is a global character of the stage and significant to stratigraphic correlation and subdivision. The isotopic characteristics of sulfur and carbon imply a high organic productivity and a high burial rate of organic carbon in the Dengying stage. It is obvious that the palaeoceanic environment in Dengying stage is correspondingly stable and highly beneficial for biology to inhabit, propagate and procreate except the two boundaries around. The trend of sulfur and carbon isotopic variations maybe attributed to the gradual oxygenation of ocean environment during the Dengying stage.

Key words Yangtze Platform, Dengying Formation, Sulfur isotope, Carbon isotope, Isotopic fractionation, Bacterial sulfate reduction

摘要 扬子地区灯影组的海相碳酸盐岩地层不仅记录了当时海水的碳同位素变化,也保存了海水的硫同位素记录,能够通过测定所提取的微量硫酸盐的硫同位素组成来获得。灯影组碳酸盐岩中微量硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大部分在+20.0‰~+38.7‰之间变化,碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在+0.5‰~+5.0‰之间。除灯影组顶、底界线处外, $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体上变化幅度较小,大体上呈逐渐降低的变化趋势。灯影组碳酸盐岩中连续的硫、碳同位素记录分别反映了同期海水中溶解硫酸盐和碳酸盐的硫、碳同位素的变化特征。灯影组微量硫酸盐和碳酸盐岩的同位素特征,意味着灯影期海洋中具有高的生物产率和有机碳埋藏速率;除了顶底界线处,具有相对稳定的古气候条件和古海洋环境。灯影期海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值同时呈逐渐降低的变化趋势,可能是由海洋深部水体逐渐氧化所致。

关键词 扬子地台; 灯影组; 硫同位素; 碳同位素; 同位素分馏; 细菌硫酸盐还原作用

中图分类号 P597.2; P534.3

* 本文由国家自然科学基金项目(项目编号:49973008,40172015,40373011)和中国科学院创新工程项目(项目编号:KZCX2-116)资助。

第一作者简介:张同钢,男,1974年生,博士,地球化学专业, E-mail: tgzhang@mail.igcas.ac.cn

震旦系灯影组是中国南方元古宙最末的一个地层单位,在扬子地区分布广泛,它是一套由海相碳酸盐岩组成的地层。海相碳酸盐岩中常含有微量的以类质同象方式取代碳酸根形成的硫酸盐,这种硫酸盐保存了同期海水硫酸盐的硫同位素记录(Strauss *et al.*, 1993)。因此,扬子地区灯影组连续的碳酸盐岩地层不仅记录了当时海水中溶解碳酸盐的碳同位素变化,也记录了当时海水中溶解硫酸盐的硫同位素变化。由于前寒武纪地层中普遍缺乏蒸发硫酸盐,通过海相蒸发硫酸盐的硫同位素分析给出的古海水的硫同位素年代曲线(Claypool *et al.*, 1980; Strauss *et al.*, 1993)在新元古代末期的变化具有不确定性。可以利用从碳酸盐岩中提取微量硫酸盐方法,进行硫酸盐的硫同位素的连续分析(Hurtgen *et al.*, 2002)。扬子地区灯影组连续的碳酸盐岩地层,有利于采用从碳酸盐岩中提取微量硫酸盐方法进行硫酸盐的硫同位素的连续分析。

扬子地区灯影组碳酸盐岩地层的碳、氧同位素变化已有多人进行研究(Lambert *et al.*, 1987; 杨杰东等, 2000; 王宗哲等, 1996; Yang *et al.*, 1999; Shen, 2002)。关于灯影组的硫同位素资料只有 Li *et al.* (1999) 所报导的三个硫化物的硫同位素数据。Gorjan *et al.* (2000) 和 Hurtgen *et al.* (2002) 都曾用提取微量硫酸盐的方法, 分别对澳大利亚和纳米比亚新元古代冰期后的碳酸盐岩地层进行了硫同位素研究, 可是他们相当于灯影组的样品点很少。本文采用从碳酸盐岩样品中提取微量硫酸盐的方法, 实现灯影组碳酸盐岩样品的硫和碳同位素组成的连续分析, 初步探讨前寒武纪末期即灯影期古海水的硫、碳同位素的变化及与古海洋环境的关系。

1 地质背景

震旦系灯影组在扬子地层区广为分布, 在鄂西、滇东、黔中、川西、陕南、安徽等地尤为发育。灯影组是一套以灰、灰白色碳酸盐岩为主的地层, 在滇东及陕南中上部夹砂岩及页岩, 产蠕形动物及宏观藻类。扬子地区灯影组厚度变化较大, 在 200~1000m 之间。扬子地区灯影组属于碳酸盐岩台地相沉积, 在沉积相方面自下而上表现为台地边缘相向上依次为潮间低能带的局限台地相至潮间-潮坪的碳酸盐岩局限台地相。在古环境、古气候方面, 灯影期总体表现为海平面逐渐下降, 海水逐渐变浅特点, 具有干燥、炎热的特征。

扬子地区震旦系灯影组的标准剖面在湖北宜昌南沱-石牌村沿江一带。自李四光 1924 年在此建立震旦系剖面以来, 许多中外地质学家已进行过地层、岩石、沉积、古生物、古地磁、同位素定年等方面的研究工作(赵自强等, 1980), 近期由于三峡工程的影响这条剖面部分被覆盖。我们的灯影组样品采自湖北省宜昌县黄陵背斜南翼的花鸡坡-计家坡剖面(图 1), 它是灯影组的副层型剖面, 各段出露齐全, 顶底界线清楚, 岩性与标准剖面基本相同, 只是在地层厚度上略有不同。灯影组与下伏陡山沱组 and 上覆下寒武统的地层均为整

合接触。在垂向上灯影组可分为三个岩性段(赵自强等, 1980), 自下而上依次为: 蛤蟆井段、石板滩段和白马沱段。蛤蟆井段主要为灰色、灰白色内碎屑白云岩, 夹燧石条带或结核, 含微古植物化石; 石板滩段为黑色薄层含硅质、沥青质细晶灰岩, 有机质含量高, 在本段地层中发现了丰富的大型藻类、微古植物、海蠹目、蠕虫类等和遗迹化石; 白马沱段主要是由灰白色块状硅质白云岩、微晶或细晶白云岩和内碎屑白云岩组成的一套地层, 夹有燧石团块或条带, 本段地层中发现了大量的微古植物化石和后生动物化石。白马沱段之上为下寒武统天柱山段, 岩性主要为灰色、灰紫色薄层含硅磷质白云岩, 在其中发现了大量的腹足类、腕足类、单板类、软舌螺等小壳动物化石。本剖面灯影组的厚度达 360 余米, 我们实际分析灯影组样品 40 块。

灯影组顶部的年龄可采用目前国际上公认的寒武纪与前寒武纪的界线年龄 545Ma(陆松年, 1998)。目前灯影组的底部还缺乏公认的年龄值, 一种观点认为灯影期与国际上新元古界的新元古 III 系的伊迪卡拉阶相对应, 据此取伊迪卡拉期的下限 590Ma 作为灯影组的底界年龄(王自强等, 2001)。Barfod *et al.* (2002) 利用 Lu-Hf 定年法测定的陡山沱组的底界年龄在 595Ma 左右, 并据此推测陡山沱组的顶界(即灯影组的底界)年龄值在 560~550Ma 之间, 那么灯影组的沉积时间只有短短的几到十个百万年, 这与灯影组发育巨厚的浅海台地相碳酸盐岩沉积不相符。

2 分析方法

本文采用化学沉淀法从碳酸盐岩中提取微量的硫酸盐(Strauss, 1993; Hurtgen, 2002), 来实现碳酸盐岩地层的硫同位素分析。从碳酸盐岩中提取微量硫酸盐的具体过程如下: 首先将碳酸盐岩样品粉碎、研磨至 200 目以下。称取 50g 粉末样品, 置于 500mL 容量的烧杯中, 慢慢加入 200mL 的 1:1 优级纯盐酸, 常温下反应 12 小时。滤去不溶物, 并用蒸馏水反复淋洗几遍不溶物。然后, 在滤液中加入 5g 盐酸羟胺和 2 滴甲基橙指示剂, 用氨水和盐酸调溶液的 pH 值至溶液呈红色。再加入 3mL 过量的浓盐酸(12mol/L), 煮沸, 然后加入 100g/L 的氯化钡溶液 20mL, 保温 30 分钟。静置 12 小时后, 采用离心分离将白色沉淀物与溶液分开, 同时用去离子水清洗沉淀物 3 遍。将所得的白色沉淀物 BaSO₄ 在烘箱中烘干, 称重, 以备硫同位素样品制备用。

所提取的 BaSO₄ 的硫同位素样品制备和测定是通过 EA-MS 连线分析实现的(Gluesmann, *et al.*, 1994; 储雪蕾, 1995)。EA-MS 连线分析法是把元素分析仪(EA)与气体同位素质谱仪(MS)(Finnigan Detal S)通过一个连续流接口连接起来, 实现同位素分析。具体过程如下, BaSO₄ 样品(约 3mg)在元素分析仪中燃烧, 释放出的气体在载气(He)的带动下, 经气相色谱柱把 SO₂ 分离出来, SO₂ 气体通过连续流接口与毛细管进入 Detal S 质谱仪进行硫同位素比值测定。

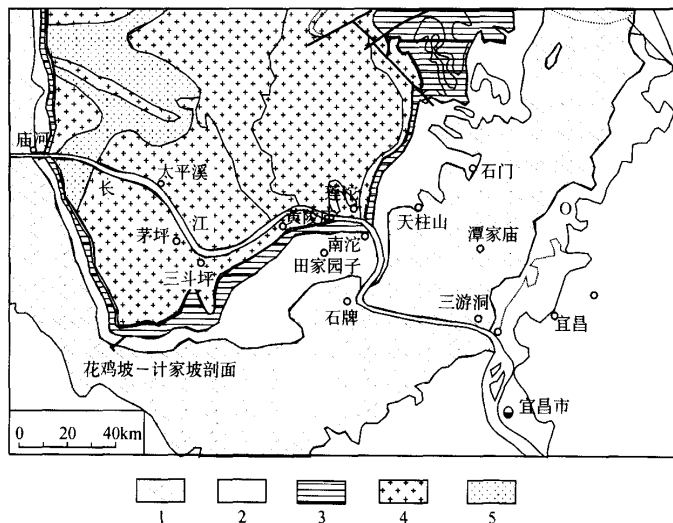


图1 峡东地区地质略图和剖面位置

1. 寒武系; 2. 震旦系; 3. 南华系; 4. 花岗岩; 5. 崆岭群

Fig.1 The geomap of Yangtze gorge and the position of the section

采用相对 CDT 为 +1.84‰ 的 LTB-2 为工作标准, 利用 GBW04414 ($\delta^{34}\text{S} = -0.07\text{‰}$) 和 GBW04415 ($\delta^{34}\text{S} = +22.15\text{‰}$) 两个国家标准作为硫同位素分析的监测样品, 二者均为 Ag_2S 。分析结果相对于国际标准 VCDT, 以 $\delta^{34}\text{S}$ 值表示, 分析误差均优于 $\pm 0.5\text{‰}$ 。采用相对于 VCDT 标准 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +1.84‰ 的 LTB-2 黄铁矿为工作标准, 分析结果相对于 VCDT 为标准, 以 $\delta^{34}\text{S}$ 值表示, 硫同位素的分析误差均优于 $\pm 0.5\text{‰}$ 。

本文中碳酸盐岩包括灰岩和白云岩两种岩性, 其碳、氧同位素分析方法如下: 用无水正磷酸溶样, 灰岩在 25℃、白云岩在 50℃ 下, 恒温反应 24 小时, 收集产生的 CO_2 送质谱分析, 分析结果相对于 VPDB 标准, C 和 O 同位素的分析误差均优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。以上的硫、碳和氧同位素分析都是在 Finnigan Detal S 质谱仪上实现的。

3 分析结果

3.1 沉积后作用的影响分析

灯影组的碳酸盐岩样品形成至今已有 5 亿多年的历史, 这期间可能受到了某种程度的后期蚀变作用影响, 所获得的同位素比值不一定能够代表当时海洋的原始同位素信息。因此在使用这些数据之前, 需要首先检验其是否经历了强烈的后期蚀变作用影响而使其同位素组成发生了改变。首先根据手标本和显微镜下的观察, 选择比较新鲜的样品以备硫、碳同位素分析。Mn、Sr 比值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值对后期蚀变作用的影响比较敏感, 因此可用 Mn/Sr 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值定量地判断沉

积后作用的影响。受成岩期和/或成岩期后流体, 特别是循环的大气降水的影响, 沉积的碳酸盐岩会发生 Sr 的丢失和 Mn 的加入, 因此 Mn、Sr 比值是判断海相碳酸盐岩蚀变程度的一个灵敏指标 (Kaufman *et al.*, 1995)。一般情况下, 当 $\text{Mn}/\text{Sr} < 10$ 的碳酸盐岩表明它未遭受强烈的蚀变, 其碳同位素组成可以代表原始沉积记录; 对 Sr 同位素来讲更苛刻, 只有 $\text{Mn}/\text{Sr} < 3$ 的碳酸盐岩才被认为可能保存原始沉积时海水的 Sr 同位素组成。碳酸盐岩的氧同位素组成对蚀变作用灵敏, 因为成岩后循环的大气降水、热液等流体与碳酸盐岩相互作用时最容易发生氧同位素的交换, 使碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显降低。Kaufman *et al.* (1995)、Xiao *et al.* (1997) 认为 $\delta^{18}\text{O} < -5\text{‰}$ 的碳酸盐岩可能已遭受蚀变, 当 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 时岩石已发生了强烈的蚀变, 样品的硫、碳同位素数据已不能使用。灯影组底部的三个样品的 Mn/Sr 大于 10, 表明这三个样品可能遭受了强烈后期蚀变作用的影响。其余样品 Mn/Sr 值都小于 10, 且 $\delta^{18}\text{O}$ 值都在 -10‰ 以上, 表明这些样品所受后期蚀变作用的影响不大, 基本保留了原始同位素组成信息。

3.2 灯影组的硫、碳同位素特征

灯影组碳酸盐岩中微量硫酸盐的硫同位素组成变化的总体特征为: 在顶、底部变化幅度比较大; 中部变化幅度较小, 自下而上大体上具有平缓下降的特点 (图 2)。具体变化特征如下 (图 2): 从底部到蛤蟆井段中部, $\delta^{34}\text{S}$ 值从 +4.6‰ 迅速升高至灯影组的最高值 +38.7‰, 出现了高达 +34‰ 的正漂移; 然后在石板滩段的下部 $\delta^{34}\text{S}$ 值出现了两次较大幅

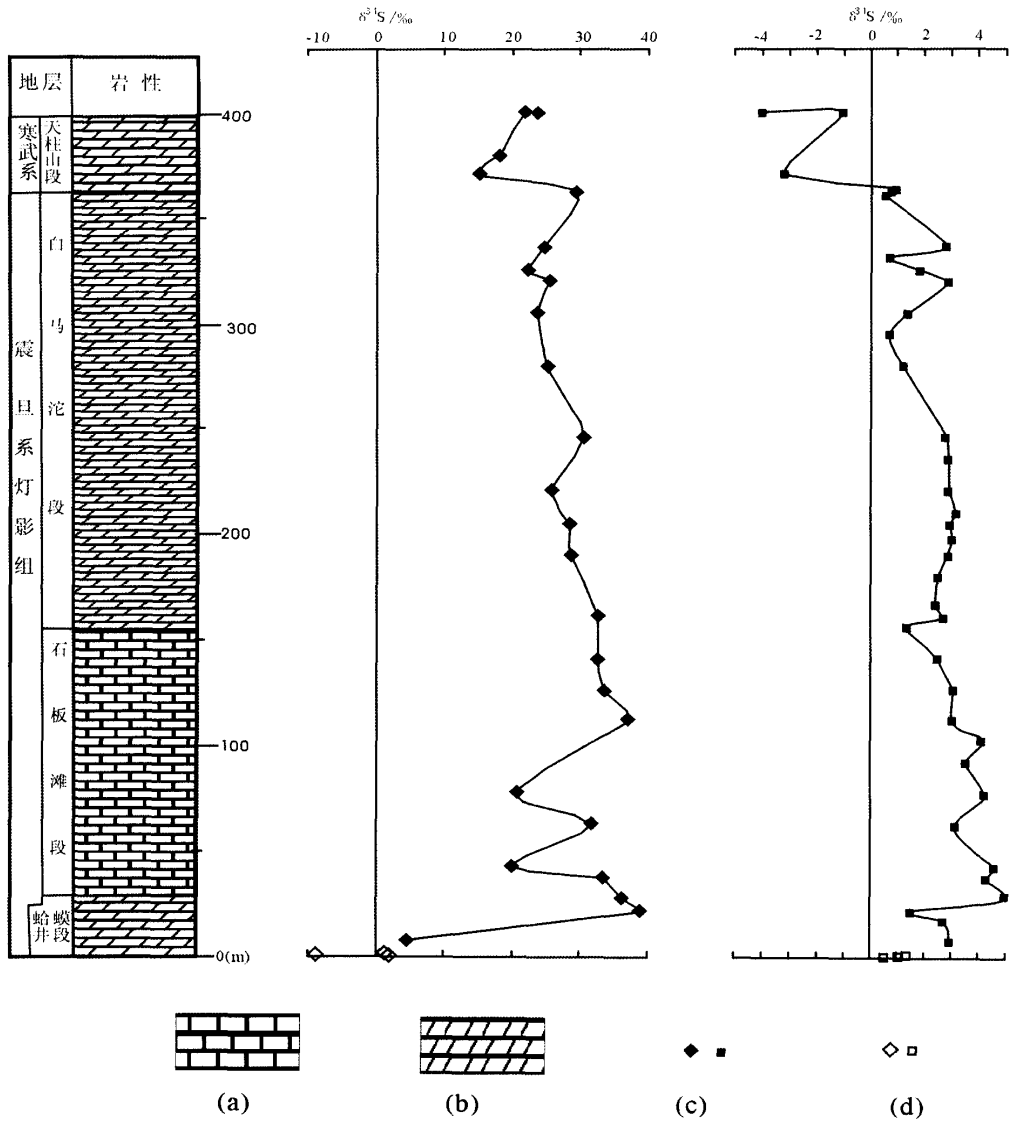


图2 灯影组样品微量硫酸盐的硫和碳酸盐岩的碳同位素年代曲线

(a) 灰岩; (b) 白云岩; (c) 未蚀变的样品; (d) 可能蚀变的样品

Fig. 2 The age curves of sulfur isotopes of trace sulfates and carbon isotopes of carbonates in the Dengying Formation

度的振荡;接着从石板滩段上部到白马沱段上部 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 +37.0‰ 缓慢地降低到 +22.2‰, 中间只出现了两次小的波动;在白马沱段顶部 $\delta^{34}\text{S}$ 值又从 +22.2‰ 升高到 +29.4‰;最后在白马沱和天柱山段的界线处 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 +29.4‰ 下降到 +15.1‰, 然后又逐渐升高到 +23.5‰。

灯影组碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值都在 +0.5‰ ~ +5.0‰ 的范围内, 总体上呈逐渐降低的趋势, 其间有几次波动(表1)。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化具有一定的旋回性, 与灯影组的地层分段基本一致。具体变化如下(图2):从底部到蛤蟆井段顶部, $\delta^{13}\text{C}$

值从 +1.0‰ 升高到 +2.9‰, 然后又降低到 +1.5‰; 在石板滩段底部 $\delta^{13}\text{C}$ 值又从 +1.5‰ 迅速增高至 +5.0‰, 然后 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 +5.0‰ 逐渐降低到石板滩段顶部的 +1.3‰; 白马沱段中、下部的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比较稳定, 在 +2.4‰ ~ +3.1‰ 之间, 然后逐渐降低到 +0.7‰, 在白马沱上部 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较大, 其变化范围在 +0.5‰ ~ +2.9‰ 之间, 中间出现了两次振荡。在震旦系和寒武系的界线处(天柱山段的底部) $\delta^{13}\text{C}$ 值从 +0.9‰ 突然降低到 -4.0‰ 左右, 出现了近 5‰ 的负漂移, 下寒武统天柱山段 $\delta^{13}\text{C}$ 值都为负值。

表1 灯影组样品微量硫酸盐的硫和碳酸盐岩的碳、氧同位素分析结果

Table 1 Data of sulfur isotope of trace sulfates, carbon and oxygen isotopes of carbonates of Sinian Dengying Formation in the Yangtze Gorges, China

样品号	厚度 (m)	层段	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	样品号	厚度 (m)	层段	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Y8	0.03	哈马井段	1.0	-5.0	-8.7	Y56	190	白马沱段	2.9	-4.6	28.7
Y9	0.2	哈马井段	0.5	-2.7	1.8	Y58	198	白马沱段	3.0	-6.0	
Y10	1	哈马井段	1.3	-5.4	1.3	Y60	205	白马沱段	2.9	-5.6	28.5
Y12	7	哈马井段	2.9	-2.9	4.6	Y63	210	白马沱段	3.1	-6.1	
Y16	16.5	哈马井段	2.7	-5.3		Y66	221	白马沱段	2.8	-5.5	25.6
Y18	21.5	哈马井段	1.5	-7.5	38.7	Y69	236	白马沱段	2.8	-7.3	
Y20	27	石板滩段	5.0	-7.1	36	Y71	246	白马沱段	2.8	-5.8	30.5
Y23	37	石板滩段	4.2	-7.9	33.6	Y76	280	白马沱段	1.2	-5.8	25.2
Y24	42	石板滩段	4.6	-4.2	20.2	Y79	295	白马沱段	0.7	-7.2	
Y28	62	石板滩段	3.1	-5.3	31.7	Y81	305	白马沱段	1.4	-5.9	13.5
Y31	77	石板滩段	4.2	-4.6	20.8	Y84	320	白马沱段	2.9	-5.9	25.3
Y34	92	石板滩段	3.5	-5.0		Y85	325	白马沱段	1.8	-6.4	22.2
Y36	102	石板滩段	4.1	-4.5		Y89	331	白马沱段	0.7	-6.5	
Y38	112	石板滩段	2.9	-4.5	37	Y90	336	白马沱段	2.7	-6.1	24.5
Y41	126	石板滩段	3.0	-4.2	33.4	Y95	360	白马沱段	0.5	-5.3	
Y44	141	石板滩段	2.5	-6.1	32.7	Y98	362.2	白马沱段	0.7	-5.8	29.4
Y47	156	白马沱段	1.3	-6.4		Y101	362.9	天柱山段	0.9	-5.6	
Y48	161	白马沱段	2.7	-6.5	32.6	Y103	371	天柱山段	-3.2	-5.1	15.1
Y51	167	白马沱段	2.4	-5.6		Y109	400	天柱山段	-1.0	-5.4	21.7
Y54	180	白马沱段	2.5	-5.3		Y110	400.5	天柱山段	-4	-8.9	23.5

4 分析结果的讨论

4.1 国、内外同期地层硫、碳同位素对比

Claypool (1980) 和 Strauss (1993, 1997, 2002) 根据世界各地海相蒸发硫酸盐硫同位素的统计分析给出的古海水硫同位素变化曲线显示: 从 700Ma 左右到新元古代与寒武纪的界线处古海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致从 +20‰ 突然增大到 +30‰ 左右, 但其间具体变化不清楚, 进入寒武纪以后 $\delta^{34}\text{S}$ 值又逐渐减小。Gorjan *et al.* (2000) 给出的新元古代古海水硫同位素曲线显示: 从 Marinoan 冰期结束 (595Ma) 到新元古代与寒武纪的界线处, 古海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 +22‰ 左右逐渐增大到 +33‰ 左右。这些与本文测定的灯影组的硫同位素年代曲线呈逐渐降低的变化趋势有所不同。Gorjan *et al.* (2000) 通过测定蒸发岩中硫酸盐的硫同位素方法讨论海水硫酸盐的硫同位素变化, 由于新元古代蒸发岩的出露非常有限, 他们给出的分析数据在相当于灯影期只有有限的几个样品点, 因此不可能据此给出连续的、高分辨率的古海水硫同位素变化曲线。在灯影组顶部和寒武系的界线处 $\delta^{34}\text{S}$ 值出现了较大幅度的负漂移。从 Claypool *et al.* (1980)、Strauss (2002) 和 Gorjan *et al.* (2000) 给出全球海水硫同位素变化曲线可以看出也具有类似的特征, 但他们没有明确指出海水硫同位素的这个变化。

Lambert *et al.* (1987)、杨杰东 (2000) 和王宗哲等 (1998) 及其他人所给出的峡东南沱-石牌坊剖面的灯影组碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化曲线, 与本文所测定峡东华鸡坡-计家坡剖面的灯影组碳酸盐岩具有较高 $\delta^{13}\text{C}$ 值的特征及变化趋势一致。李任伟等 (1999)、周传明等 (2001) 曾报导过扬子地台其它地区少量的碳同位素数据, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值也都落在本文碳同位素的变化范围内。Shen (2002) 较为详细地报导了云南晋宁王家湾剖面灯影组的碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征, 与本文所测定的峡东地区灯影组碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化具有相似的特征 (图 3)。但此剖面灯影组 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体上比峡东地区的要低一些, 可能是由于这两个地区碳酸盐岩形成的环境有所不同, 峡东地区在灯影期水体可能浅一些, 生物产率和埋藏速率较高, 而云南晋宁地区在灯影期为扬子地台区的沉降中心, 水体可能要深一些 (刘鸿允等, 1991)。Derry *et al.* (1992) 给出的全球古海水碳同位素变化显示, 从 600Ma 到新元古代和寒武系的界线处 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 +4‰ 逐渐降低到 0‰ 左右, 与本文测定的灯影组碳同位素年代曲线具有相似的变化特征。Kaufman *et al.* (1995) 及 Walter *et al.* (2000) 所报导的世界其它地区同时期的碳酸盐岩碳同位素的变化曲线也具有相似的特征。在寒武系和震旦系的界线处, 即天柱山段底部, 碳酸盐岩的碳同位素出现了幅度达 5‰ 的负漂移, 这次碳酸盐岩地层碳同位素的负漂移具有全球可对比性, 已成为前寒武系和寒武系界线的同位素地球化学标志, 可以作为这

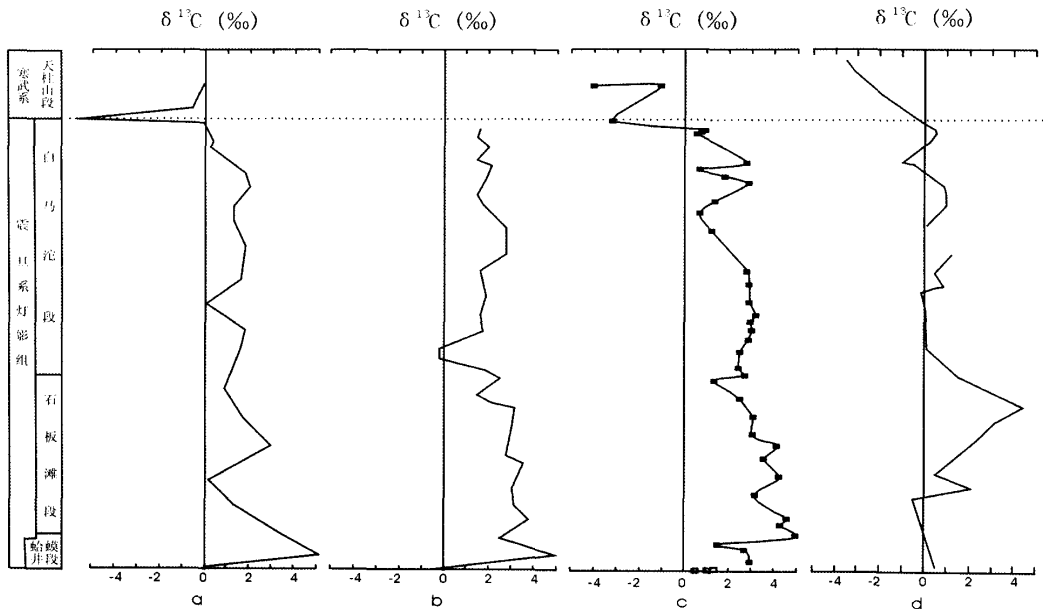


图3 扬子地台区灯影组碳酸盐岩碳同位素对比图

a. 宜昌石牌-涟沱剖面, 据 Lambert *et al.*, 1987; b. 宜昌石牌-涟沱剖面, 据 Yang *et al.*, 1999; c. 宜昌华鸡坡-计家坡剖面, 本次研究; d. 云南晋宁王家湾, 据 Shen, 2002

Fig. 3 Correlation of carbon isotopic compositions in carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform

(a. Shipai-Liantuo section in Yichang, Hubei, from Lambert *et al.*, 1987; b. Shipai-Liantuo section in Yichang, Hubei, from Yang *et al.*, 2002; c. Huajipo-Jijiapo section in Yichang, Hubei, this study; d. Wangjiawan section in Jinnin, Yunnan, from Shen, 2002)

一时期重要的地层对比工具 (Schidlowski *et al.*, 1975; Veizer *et al.*, 1976; 如 Hsu *et al.*, 1985; Knoll *et al.*, 1986; Aharon *et al.*, 1987; Lambert *et al.*, 1987; Brasier *et al.*, 1990a; Kirschvink *et al.*, 1991; Kufman *et al.*, 1992; Knoll & Walter, 1992; Kufman & Knoll, 1995; Shen, 1998)。

4.2 关于灯影组硫、碳同位素变化的讨论

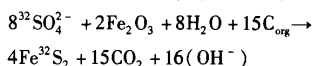
由于原始沉积的海相硫酸盐和碳酸盐岩的硫、碳同位素组成, 分别近似地等于同期海水中溶解硫酸盐的硫和碳酸盐的碳同位素组成 (Claypool, 1980; Des Marais, 2001), 因此可以根据灯影组海相碳酸盐岩中的硫和碳同位素的连续变化来讨论灯影期古海水的硫、碳同位素演化。海水中溶解硫酸盐的硫同位素和碳酸盐的碳同位素组成的长期变化 (简称古海水的硫、碳同位素) 可以指示硫、碳的生物地球化学循环 (Canfield, 2001; Marais, 2001), 从一个侧面反映古气候、海洋环境和海洋生物产率的变化。

连续碳酸盐岩地层中的硫和碳同位素记录显示, 灯影期古海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值除了在初、末期两个界线处变化较大外, 大部分都在 $+20.2\text{‰} \sim +38.7\text{‰}$ 之间, 平均在 $+29\text{‰}$ 左右; $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围在 $+0.5\text{‰} \sim +5.0\text{‰}$ 之间。相对于陡山沱期 (张同钢等, 2003), 灯影期古海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变

化幅度都小些。灯影期的海水硫酸盐具有富集 ^{34}S 、碳酸盐具有富集 ^{13}C 的特征。灯影期古海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化幅度都较小; 而陡山沱期古海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化幅度都较大, 呈现大幅振荡的变化。同时这两个时期形成的岩石层序差别这较大, 陡山沱组的岩性为碳酸盐岩和页岩互层, 而灯影组岩性几乎全为碳酸盐岩。这些特征反映了南沱冰期之后的陡山沱期全球气候和环境还十分不稳定, 波动变化比较频繁而剧烈, 至灯影期古气候和海洋环境变化较小, 已趋于稳定。

海洋中碳酸盐和有机碳之间的同位素分馏主要受生物光合作用的影响, 与海洋中生物产率和有机碳的埋藏速率直接相关。高的生物产率和有机碳埋藏速率能促进溶解碳酸盐和生物有机质之间的同位素分馏, 使海水中溶解碳酸盐相对于生物有机质富集 ^{13}C , 反过来溶解碳酸盐具有高 $\delta^{13}\text{C}$ 值意味着海洋中具有高的生物产率和有机碳埋藏速率 (Des Marais, 2001)。灯影期海水中的碳酸盐富集 ^{13}C 的特征, 意味着灯影期海洋中具有高的生物产率和有机碳埋藏速率, 这与在灯影组地层中发现了大量的大型藻类及微古植物化石的证据一致。扬子地台甚至全球范围内, 在灯影期都发育了大面积的厚度巨大的浅海碳酸盐岩沉积层序, 其中含有丰富的浅海相宏观生物化石, 并且磷含量比较高, 这些证据都表

明了在灯影期具有温暖湿润的古气候条件, 海洋水体条件有利于生物大量繁殖, 因而这一时期海洋中生物比较繁盛。在灯影期, 疑源类虽然明显减少, 但近岸藻类非常发育, 广泛形成藻席式叠层石礁(王宗哲等, 1996)。Derry *et al.* (1992) 计算出在晚元古代末期全球海洋有机碳的埋藏通量呈一个很高的峰值, 达到现代海洋有机碳埋藏通量的 2~4 倍。而海水中溶解碳酸盐和有机碳之间的碳同位素分馏主要光合作用产生的生物分馏作用影响, 光合作用的生物从海水中吸收大量的¹²C, 从而使有机体内相对富集¹²C, 海水中溶解的CO₂相对富集¹³C, 因此从海水中沉淀的碳酸盐岩也相对富集¹³C。生物的光合作用使海水碳酸盐和有机碳之间产生同位素分馏效应, 从而使海水中溶解的碳酸盐具有富集¹³C的特征。这一时期沉积物中有机碳 δ¹³C 值非常低(李任伟等, 1999), 而碳酸盐岩普遍具有较高 δ¹³C 值, 表明有机体和海水碳酸盐的之间的分馏值大。海水中硫酸盐和生物成因的硫化物之间的同位素分馏主要受细菌硫酸盐还原作用的影响(如下式)。细菌硫酸盐还原作用把海水中溶解硫酸盐还原为硫化物, 形成的硫化物具贫³⁴S 的特征, 导致海水中的剩余硫酸盐相对富集³⁴S。受海洋中硫酸盐和有机碳的供给及氧化还原条件控制。较高的有机碳埋藏速率, 使海底有机质丰富, 这有利于细菌硫酸盐还原作用的进行。由于海水中存在较强的硫同位素分馏效应, 这一时期扬子地区形成的沉积硫化物具有较低的 δ³⁴S 值(Li *et al.*, 1999)。



从图 2 可以看出灯影期古海水的 δ³⁴S 值和 δ¹³C 值大体上都呈逐渐降低的变化趋势, 这可能是由于在灯影期古海洋越来越氧化的结果。在前寒武纪末期和早寒武世沉积物中藻类和脂类骨架保存量增大, 显示生物遗体在海水中的快速沉降, 这种有机质的快速沉降可以减少浅层海水中自由氧的消耗从而可致氧-硫化物作用界面下降到海底, 使深部海洋水体出现一定程度的氧化(Logan *et al.*, 1995)。由于深部海洋氧化, 海底的贫¹³C 沉积中有机质部分地被氧化为 CO₂, 同时海底细菌硫酸盐还原作用形成的贫³⁴S 的硫化物(主要指 H₂S)也部分地被氧化为硫酸盐。由于氧化反应是快速反应, 产物和反应物之间的同位素分馏值很小, 这些产物 CO₂ 继承有机质贫¹³C 的特点, 硫酸盐继承了生物成因的硫化物贫³⁴S 的特征(Canfield, 2001)。深部海洋的逐渐氧化改变了古海水的硫、碳同位素组成, 导致灯影期海水的硫、碳同位素组成都呈缓慢降低的变化趋势。Yang(2002)通过灯影期海水碳同位素、Ce 同位素特征、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 逐渐升高, 及海洋一些微量元素的变化特征, 也讨论灯影期海洋逐渐氧化的问题。Anbar *et al.* (2002)通过硫同位素变化、TOP 分析、微量元素和早期生物演化特征的综合分析, 也认为深部海洋氧化发生在新元古代晚期。

在陡山沱组与灯影组及震旦系与寒武系的两个界线处古海水的硫和碳同位素都出现了大幅度的负漂移, 其中碳同

位素负漂移具有全球可对比性。海水碳同位素大幅度的负移, 意味那一时期海洋生物生产率出现了急剧降低, 生物有机质和海水溶解碳酸盐之间的同位素分馏减小。在这两个界线处的地层中发现了大量的不同门类的生物化石, 并且黑色页岩发育, 这种大量的不同门类生物遗体的同时堆积表明在短时期内生物大量死亡, 生物生产率急剧降低。海洋生物生产率的急剧降低可能是由古环境曾发生了剧烈的变化所引起的。许多学者都曾对这两个界线时期古环境的变化进行过研究, 认为在这两个界线时期古气候和古海洋确曾发生强烈的变化(许靖华等, 1986; 高计元等, 1988; 杨振强等, 1996; Yang *et al.*, 1999; 吴朝东, 2000)。

5 结论

湖北宜昌峡东地区震旦系灯影组海相碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录显示: 灯影期古海水具有较高的 δ¹³C 值和 δ³⁴S 值, 与陡山沱期相比变化幅度相对较小, 且都呈缓慢降低的变化趋势, 这与前人报导的同期古海水的 δ³⁴S 值持续增大的特点有所不同。灯影期古海水的 δ³⁴S 值大部分都在 +20.2‰ ~ +38.7‰ 之间, δ¹³C 值都在 0.5 ~ 5.0‰ 之间, 与陡山沱期相比变化幅度都较小。灯影期海水硫酸盐和碳酸盐的同位素特征意味着那时海洋中具有高的生物产率和有机碳埋藏速率。灯影期古海水的硫、碳同位素组成总体上都呈缓慢降低的变化趋势, 这可能是灯影期古海洋出现缓慢氧化的结果。在陡山沱组与灯影组、前寒武系与寒武系的两个界线处古海水的硫和碳同位素都同时出现了大幅度的负漂移, 表明在这两个界线处海洋环境都曾发生过剧烈的变化。

致谢 中国地质调查局宜昌地质矿产研究所马国干研究员指导了野外采样工作, 中国科学院地质与地球物理研究所张福松、朱和平高级工程师等帮助完成了硫、碳同位素分析及微量硫酸盐的提取, 中国地质科学院地球物理地球化学探测研究所中心实验室完成了元素分析, 在此一并表示衷心的感谢!

References

- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge. *Science*, 297:1137-1142
- Barfod G H, Albarede F, Knoll A H *et al.* 2002. New Lu - Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils. *Earth and Planetary Science Letters*, 201:203-212
- Brasier M D, Magaritz M, Corfield R *et al.* 1990. The carbon and oxygen isotopic record of Precambrian-Cambrian boundary interval in China and Iran and their correlation. *Geology*, 127:319-332
- Chen J, Zhong H, Chu X. 1992. Study on carbon-isotope stratigraphy of PC/C boundary in China. *Chinese Science Bulletin*, 37:540-542
- Chu Xuelei. 1996. A new method of rapid measurements for C, N and S isotope ratios - on line analytical method of EA-IRMS. *Bulletin of the Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 15(4): 259-262 (in Chinese)

- Claypool G E, Hoslter W T, Kaplan I R, *et al.* 1980. The age curves of the sulfur and oxygen isotopes in marine sulphur and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28:199-260
- Canfield D E. 2001. Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 43:607-636
- Derry L A, Kuuffman A J, Jacobsen S B *et al.* 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1317-1329
- Des Marais J. 2001. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian. In: Valley J W, Cole D R. (eds.). *Stable Isotope Geochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 43: 555-578
- Glesemann A, Jaeger H J, Norman A L *et al.* 1994. On line sulfur isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 66:2816-2819
- Gorjan P, Veevers J J, Walter M R. 2000. Neoproterozoic sulfur-isotope variation in Australia and global implications. *Precambrian Research*, 100, 151-179
- Hsu KJ *et al.* 1985. Strangelove ocean before the Cambrian explosion. *Nature*, 316:809-811
- Hurtgen M T, Arthue M A, Suits N S, *et al.* 2002. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for a snowball Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 203: 413-429
- Kaufman A J, Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variation in the C-isotope composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Res.*, 73:27-49
- Lambert I B, Walter M R, Zang Wenglong *et al.* 1987. Palaeoenvironment and carbon isotope stratigraphy of Upper Proterozoic carbonates of the Yantze Platform. *Nature*, 325: 140-142
- Li R, Chen J, Zhang S *et al.* 1999. Spatial and temporal variation in carbon and sulfur isotopic compositions of Sinian sedimentary rocks in the Yangtze platform, South China. *Precambrian Research*, 97: 59-75.
- Li Renwei, Chen Jinshi, Zhang Shukun. 1999. Stable carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates in middle Mesoproterozoic Wumishan Formation and sea-level change. *Chinese Science Bulletin*, 44(23): 2130-2136
- Liu Hongyun, *et al.* 1991. Sinian system in China. Beijing: Science Press, 362-373 (in Chinese)
- Logan G A, Hayes J M, Hleshlm G B, *et al.* 1995. Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycles. *Nature*, 376:53-55
- Lu Songnian. 1998. A Review on Subdivision of Proterozoic Eon in China. *Progress in Precambrian Research*, 21(4): 1-9 (in Chinese)
- Shen Yanan, Zhao Rui, Chu Xuelei *et al.* 1998. The carbon and sulfur isotope signatures in the Precambrian-Cambrian transition series of the Yangtze Platform. *Precambrian Research*, 89: 77-86
- Shen Y. 2002. C-isotope variations and palaeoceanographic changes during the late Neoproterozoic on the Yangtze Platform, China. *Precambrian Research*, 113:121-133
- Strauss H. 1993. The sulfur isotopic record of Precambrian sulfates: new data and a critical evaluation of the existing record. *Precambrian Research*, 63: 225-246
- Strauss H. 2002. The isotopic composition of Precambrian sulphides-seawater chemistry and biological evolution. *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment*, 33:67-105
- Veizer J. 1998. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application. In: Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, *et al.* (eds.). *Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course*, 10:3-100
- Walter M R *et al.* 2000. Dating the 840-544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater and some interpretative models. *Precambrian Research*, 100: 371-433
- Wang Xiaofeng, Erdtmann B D, Mao Xiaodong *et al.* 1996. Geology of the Yangtze Gorges Area, 30th IGC Field Trip Guid T340
- Wang Zongzhe, Yang Jiedong, Sun Weiguo. 1996. Carbon isotope record of Sinian seawater in Yangtze Platform. *Geological Journal of Universities*, 2(1):112-120 (in Chinese)
- Wang Ziqiang, Gao Linzhi, Yin Chongyu. 2001. Establishment of Sinian isochronous sequence stratigraphic framework in the eastern Yangtze Gorges area. *Regional Geology in China*, 20(4):368-376 (in Chinese)
- Wu Chaodong. 2000. Recovery of the paleocean environment in the alternation epoch of late Sinian and early Cambrian in the west Hunan. *Earth Science Frontiers*, 7(Suppl.), 45-57 (in Chinese)
- Yang Jiedong, Zhang Junming, Tao Xiancong, Wang Zongzhe. 2000. Strontium and carbon isotopic calibration of the terminal Proterozoic. *Geological Journal of Universities* 6(4): 532-545 (in Chinese)
- Yang J D, Sun W G, Wang Z Z, *et al.* 1999. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for oxygenation of Neoproterozoic seawater? *Precambrian Research*, 93: 215-233
- Yang Zhenqiang, Chen Kaixu, Jin Guangfu, *et al.* 1996. Evidence for the late Proterozoic catastrophic events in Xingshan county: microspherules and negative anomalies of carbon isotopes. *Regional Geology of China*, 1: 83-87 (in Chinese)
- Zhao Ziqiang, Xing Yusheng, Ma Guogan, *et al.* 1980. The Sinian system of eastern Yangtze gorges, Hubei. In: WANG Yuelun (ed.). *Sinian suberathem in China*. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 31-54 (in Chinese)

附中文参考文献

- 储雪蕾. 1996. 一种新的、快速的碳、氮、硫同位素测定手段 - EA-IRMS 连线分析技术. *矿物岩石地球化学通报*, 15(4): 259-262
- 李任伟, 陈锦石, 张淑坤. 1999. 中元古代雾迷山组碳酸盐岩碳和氧同位素组成及其海平面变化. *科学通报*, 44(16):1697-1702
- 李任伟, 卢家烂, 张淑坤. 1999. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成. *中国科学(D辑)*, 29(4):351-357
- 刘鸿允等. 1991. 中国震旦系. 北京: 科学出版社, 362-373
- 陆松年. 1998. 关于中国元古宙地质年代划分几个问题的讨论. *前寒武纪研究进展*, 21(4):1-9
- 王宗哲, 杨杰东, 孙卫国. 1996. 扬子地台震旦纪海水碳同位素变化. *高校地质学报*, 2(1):112-120
- 吴朝东. 2000. 湘西震旦系-寒武系交替时期古海洋环境的恢复. *地学前缘*, 7:45-58
- 王自强, 高林志, 尹崇玉. 2001. 峡东震旦系等时层序地层格架的建立. *中国区域地质*, 20(4):368-376
- 许靖华, 孙枢等. 1986. 寒武纪生物爆发前的死劫难海洋. *地质科学*, 1:1-6
- 高计元, 孙枢, 许靖华等. 1988. 碳氧同位素与前寒武和寒武纪的界线事件. *地球化学*, 3:257-266
- 杨杰东, 张俊明, 陶仙聪等. 2000. 末元古系-寒武系底 Sr、C 同位素对比. *地质学报*, 6(4):532-545
- 杨振强, 陈开旭, 金光富等. 1996. 湖北兴山发现晚元古代灾变事件的证据 - 微球粒和碳同位素负异常. *中国区域地质*, 1: 83-87
- 赵自强, 邢裕盛, 马国干等. 1980. 湖北峡东震旦系. 中国地质科学院天津地质矿产研究所主编. *中国震旦界*. 天津: 天津科学技术出版社, 31-55