

doi:10.19509/j.cnki.dzkq.2017.0109

胡亚,陈孝红.三峡地区前寒武纪—寒武纪转折期黑色页岩地球化学特征及其环境意义[J].地质科技情报,2017,36(1):61-71.

三峡地区前寒武纪—寒武纪转折期 黑色页岩地球化学特征及其环境意义

胡 亚^{1,2}, 陈孝红²

(1.中国地质大学(北京),北京 100083; 2.中国地质调查局武汉地质调查中心,武汉 430205)

摘要:通过对三峡地区秭归滚石坳前寒武纪—寒武纪界线(PC-C)剖面黑色页岩稀土元素、微量元素的地球化学组合特征的分析,对这一特殊转换时期的古海洋演化特征展开了研究,并就岩家河组硅质岩成因做了初步探讨。研究结果表明:岩家河组Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ层样品具不同程度的LREE亏损,Ce负异常和Eu正异常;水井沱组样品呈轻微LREE亏损,Ce未见明显异常,Eu具轻微正异常。整个剖面样品稀土元素总量ΣREE明显低于PAAS中的含量,其中硅质岩样品的ΣREE含量更低,表明硅质对稀土元素含量有稀释作用。样品的氧化还原敏感元素富集系数及V/(V+Ni)、U/Th比值演化趋势显示岩家河组沉积早期(埃迪卡拉纪晚期),海水呈现强烈分层的还原硫化环境,随后到早寒武世 Nemakit-Daldynian 期水体的还原程度及分层状态有逐渐减弱的趋势;水井沱组沉积早期(早寒武世 Tommotian 早期),广泛的海侵使得水体环境又恢复到分层不强的缺氧甚至硫化环境,到早寒武世 Tommotian 晚期至 Atdabanian 期,水体含氧量又逐渐上升,过渡到弱还原—弱氧化或贫氧状态,暗示了这一特殊时期古海水物理化学特征的不稳定性。岩家河组全岩样品 Ce 负异常可能与海水分层和氧化还原界面波动对区域环境变化的影响有关,而水井沱组全岩样品由前者的 Ce 负异常迅速上升变为 Ce 异常不明显,则可能与这一时期陆源碎屑物质对该地区水井沱组细粒沉积物 Ce 异常起正反馈作用有关。三峡地区 PC-C 界线附近岩家河组硅质岩地球化学特征显示本期硅质岩具明显热液成因特征。

关键词:黑色页岩;岩家河组;水井沱组;地球化学;三峡地区

中图分类号:P588.2

文献标志码:A

文章编号:1000-7849(2017)01-0061-11

前寒武纪—寒武纪转折期是地球历史上最重要的时期之一,在此期间发生了一系列重大生物与地质事件,包括与地球深部地幔柱活动有关的地表大陆重组、大规模冰川的形成和消融、与地表和大气环境变化密切相关的C、O、Sr、S同位素波动、碳酸盐岩的异常沉积以及生物的多次辐射和大规模灭绝等^[1]。尤其在海洋环境和生物演化方面发生了巨大变化,如海洋

化学条件的波动和早期动物的爆发式演化等,一直深受国内外研究学者们的青睐。在距今6亿年前后,地球发生第二次大氧化事件(Neoproterozoic Oxydation Event-2, NOE-2),被认为是继2.4 Ga年左右GOE(Great Oxydation Event)之后的另一次大型氧化事件,新元古代中期大冰期(雪球事件,7.2亿~6.3亿年前)之后全球海洋氧化程度快速增加,至寒武纪早期(5.

收稿日期:2016-03-01 编辑:刘江霞

基金项目:中国地质调查局项目(12120114053801)

作者简介:胡 亚(1990—),男,现正攻读古生物学与地层学专业硕士学位,主要从事沉积地球化学研究工作。E-mail:huya2010@163.com

2亿年前)海洋的氧化水平达到现代海洋的水平^[2-4]。华南扬子地台是全球埃迪卡拉纪—寒武纪地层发育最好的地区之一,且浅水台地相—深水盆地相的沉积记录和生物化石记录保存良好。在湖北宜昌黄陵背斜南翼季家坡和艾家河等地的埃迪卡拉系灯影组细晶白云岩之上,寒武系水井沱组黑色页岩之下发育一套以灰岩、白云岩、碎屑岩、黑色页岩交替沉积的岩家河组地层,与下伏埃迪卡拉系灯影组白马沱段不整合接触,与上覆寒武系纽芬兰统水井沱组为平行不整合接触(该界线为一沉积间断面或层序界面),且含有具微古植物、蓝菌类、小壳化石、球形类、宏体藻类和后生动物化石组合特征的“岩家河生物群”^[5-9]。由于在岩家河组第Ⅱ层和第V层内部分别含有*Anabarites trisulcatus*-*Protohertzina anabarica*(寒武系Nemakit-Daldynian阶或幸运阶首现)和*Aldanella yanjiaheensis*(寒武系Tommotian阶或第二阶首现)小壳化石组合带^[9],因此前寒武纪—寒武纪界线(PC-C)位于岩家河组内部。近年来,国内外学者对该地层开展了 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 化学地层及壳壳化石带^[10],探讨生物重大演化事件与地球环境变化的协同关系提供了参考,为区域地层对比提供了良好的生物地层约束。然而对于这一重要转折时期,沉积序列垂向上微量元素和稀土元素地球化学特征变化及其沉积环境演化的研究和探讨工作至今仍较为缺乏。因此笔者以宜昌秭归滚石坳剖面为研究对象,重点分析岩家河组和水井沱组黑色页岩的微量元素和稀土元素地球化学特征,通过与前人的研究成果进行对比,讨论这一大

2 材料与方法
本次采样自滚石坳剖面灯影组白马沱段与岩家河组交界处开始, 分别采集岩家河组 I、II、III 层黑色页岩样品 20 件(分别为 GY-1~GY-11、GY-12、GY-13~GY-20), 其中 I 层包含 4 个硅质岩样(GY-2、GY-4、GY-5、GY-9),

变革时期沉积环境特征的垂向变化，具有重要的理论意义和现实意义。

1 地质背景

峡东地区位于扬子地台北缘,黄陵背斜核部。本区有前埃迪卡拉系至第四系出露,除前埃迪卡拉纪有花岗岩侵入外,其后未见明显岩浆活动形迹。本区构造简单,黄陵背斜近南北向,核部由前埃迪卡拉纪结晶基底组成,围绕埃迪卡拉纪至三叠纪地层。岩家河组主要分布在黄陵背斜的南翼和西翼,以及长阳背斜的核部。在庙河江对岸、宜昌三斗坪岩家河和长阳合子坳一带发育良好。笔者以宜昌秭归滚石坳剖面($N30^{\circ}45'13.699''$, $E111^{\circ}01'55.768''$)为研究对象,并结合前人对宜昌地区岩家河组各剖面地层的详尽描述^[9],根据岩性和生物化石特征,对该剖面做如下简述:本次采样剖面岩家河组自下而上划分为5层,总厚度约为40.3 m,分别为:I.黑色中薄层状硅质岩夹砂质白云岩及灰黑色页岩,含疑源类 *Micrhystridium regularae*,厚约12.3 m;II.灰白色中厚层状含硅磷质砾屑白云岩,含大量小壳化石,如 *Conotheca subcurvata*与 *Anabatistes trisulcatus*同和 *Protohertzina*

ganabarica, 厚约 2.6 m; III. 灰黑色中薄层状微晶灰岩与黑色粉砂质页岩互层, 页岩中含大量硅磷。

质结核及大量宏体化石,硅磷质结核中含蓝菌类化石和小壳化石,如 *Purella antiqua*,厚约 18.5 cm; IV.灰黑色中层状含炭质灰岩,几乎不含化石,层厚约 4.7 m; V.灰白色中层状含硅磷质砾屑灰岩,含小壳化石 *Aldanella yanjiaheensis*,厚约 2.2 m(图 1)。

stern

angtze

orges

ea

Richard

outh

层包含 1 个硅质岩样 (GY-12); 水井沱组黑色页岩样品 11 件 (GS-1~GS-11)。野外采样过程中尽量选择新鲜的岩石露头, 以降低风化作用的影响并避开含有后期充填石英脉的裂缝或有溶蚀现象的岩石面, 去掉岩石样品表面

e

studied

unshia

6-

附着的杂质。所有样品的后期加工及地球化学分析测试包括主量元素、微量元素和稀土元素均在国土资源部中南矿产资源监督检测中心完成。首先将样品无污染粉碎至 0.071 mm(200 目)干燥后备用,全岩主量元素在 X 射线荧光光谱仪(AXIOS)上进行测试分析,微量元素与稀土元素在高电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS-X Series II)上进行测试分析,测试依据为表 1 样品稀土元素分析测试结果。

DZ/T0223-2001, 分析测试精度均优于 5%。所有 31 件样品全岩主量元素、微量元素和稀土元素的分析和计算结果列于表 1~3 中。其中 $\delta\text{Ce} = 3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)$, $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}$, $\delta\text{Pr} = 2\text{Pr}_N / (\text{Ce}_N + \text{Nd}_N)^{1/2}$, 下标 N 指后太古宙澳大利亚平均页岩(PAAS)标准化后的值, 标准化值据文献[17]。

Table 1 Analysis results of REEs for samples $w_B / 10^{-6}$

样品编号	采集层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
GS-11	SJT	27.70	56.10	5.80	22.40	4.38	1.26	4.53	1.26	3.80	0.76	2.50	0.34	2.28	0.34	25.00
GS-10	SJT	14.90	34.60	4.24	15.30	2.85	1.03	2.77	0.79	2.16	0.42	1.36	0.16	1.11	0.18	15.10
GS-9	SJT	17.80	38.00	4.28	17.20	3.21	1.08	3.24	0.87	2.29	0.46	1.55	0.19	1.32	0.20	15.20
GS-8	SJT	16.00	34.00	3.97	15.90	3.11	1.12	3.12	0.89	2.69	0.55	1.82	0.25	1.80	0.26	17.10
GS-7	SJT	13.30	27.50	3.08	12.40	2.60	0.92	2.71	0.80	2.50	0.54	1.72	0.24	1.68	0.24	19.30
GS-6	SJT	15.60	30.20	3.38	13.00	2.39	0.78	2.47	0.71	2.27	0.46	1.52	0.21	1.48	0.23	15.50
GS-5	SJT	14.70	31.10	3.62	14.60	2.65	0.94	2.70	0.81	2.64	0.57	1.75	0.25	1.65	0.25	19.60
GS-4	SJT	19.90	42.40	4.89	19.30	3.79	2.28	3.82	1.07	3.39	0.70	2.28	0.32	2.17	0.35	21.60
GS-3	SJT	18.20	37.90	4.37	16.50	3.18	0.96	3.23	0.90	2.90	0.60	1.88	0.28	1.90	0.29	18.90
GS-2	SJT	10.90	17.80	1.76	6.03	0.78	0.72	1.54	0.32	0.96	0.24	0.92	0.16	1.16	0.17	6.66
GS-1	SJT	26.00	46.80	6.20	26.10	4.87	1.41	4.85	1.45	4.61	0.96	3.02	0.41	2.74	0.40	36.40
GY-20	YJH-III	24.10	31.00	4.83	20.10	3.74	1.05	3.93	1.10	2.89	0.56	2.01	0.23	1.53	0.22	21.30
GY-19	YJH-III	24.50	35.10	5.39	23.10	3.89	1.20	4.14	1.15	2.96	0.60	2.06	0.22	1.50	0.21	24.60
GY-18	YJH-III	23.20	30.90	5.50	21.00	3.53	1.25	3.92	1.11	2.87	0.57	1.98	0.21	1.36	0.19	26.10
GY-17	YJH-III	28.80	35.00	6.28	25.20	4.94	1.52	5.24	1.48	3.94	0.78	2.69	0.30	1.96	0.27	30.40
GY-16	YJH-III	30.80	42.90	6.43	27.50	5.09	1.56	5.11	1.45	4.03	0.76	2.55	0.26	1.80	0.25	30.40
GY-15	YJH-III	26.70	36.40	5.62	24.30	4.51	1.71	4.72	1.36	3.67	0.73	2.48	0.27	1.87	0.26	28.50
GY-14	YJH-III	22.10	32.60	5.09	19.70	3.86	1.19	4.11	1.13	3.05	0.58	1.96	0.22	1.42	0.20	20.70
GY-13	YJH-III	34.90	51.30	7.64	31.30	5.64	1.92	6.03	1.66	4.33	0.81	2.79	0.28	2.07	0.29	30.50
GY-12 *	YJH-II	2.64	2.78	0.62	2.76	0.63	0.30	0.64	0.22	0.80	0.18	0.54	0.08	0.50	0.07	6.94
GY-11	YJH-I	7.02	8.14	1.04	3.68	0.72	2.55	0.90	0.24	0.90	0.22	0.74	0.15	1.14	0.18	7.14
GY-10	YJH-I	12.30	20.80	3.40	14.10	2.93	1.39	3.30	0.93	2.43	0.49	1.68	0.20	1.35	0.19	14.60
GY-9 *	YJH-I	1.00	1.47	0.22	0.85	0.18	0.16	0.25	0.07	0.20	0.04	0.14	0.02	0.12	0.02	1.26
GY-8	YJH-I	30.90	50.70	7.15	28.90	5.36	2.42	6.65	1.72	4.20	0.81	3.00	0.32	2.33	0.33	28.90
GY-7	YJH-I	10.60	15.00	1.94	7.06	1.28	0.54	1.70	0.42	1.09	0.24	0.89	0.12	0.90	0.12	6.85
GY-6	YJH-I	14.30	24.00	3.11	12.00	2.46	0.81	2.94	0.75	1.70	0.34	1.38	0.18	1.25	0.19	9.39
GY-5 *	YJH-I	2.37	4.56	0.63	2.68	0.56	0.22	0.70	0.19	0.46	0.09	0.34	0.04	0.29	0.04	2.30
GY-4 *	YJH-I	1.17	2.04	0.37	1.55	0.35	0.21	0.41	0.12	0.27	0.05	0.18	0.02	0.13	0.02	1.05
GY-3	YJH-I	11.20	17.80	2.50	9.93	1.96	0.60	2.45	0.65	1.67	0.35	1.22	0.17	1.17	0.16	9.98
GY-2 *	YJH-I	1.36	2.04	0.34	1.64	0.38	1.32	0.41	0.12	0.25	0.05	0.18	0.02	0.18	0.04	1.10
GY-1	YJH-I	13.90	20.60	2.98	12.80	2.40	0.86	2.85	0.76	1.86	0.36	1.35	0.15	1.11	0.15	11.10

注: YJH-I 代表岩家河组 I 层; YJH-II 代表岩家河组 II 层; YJH-III 代表岩家河组 III 层; SJT 代表水井沱组; “*”代表岩性为硅质岩; 其他为黑色页岩(下同)

3 分析结果
3.1 岩石剖面样品经 PAAS 标准化之后, REE+Y 配分曲线如图 2 所示。岩家河组 I、II 层样品 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 平均值为 0.69, 具明显 LREE 亏损, δCe 平均值为 0.73, Ce 具有轻微负异常, $\delta\text{Eu} = 1.29 \sim 15.47$, 具有明显 Eu 正异常; III 层样品 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 平均值为 1.18,

LREE 未见明显富集或亏损, δCe 平均值为 0.68, 轻微 Ce 负异常, δEu 平均值为 1.48, Eu 轻微正异常。水井沱组样品 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 平均值为 0.76, 呈轻微 LREE 亏损, δCe 平均值为 0.97, Ce 未见明显异常, δEu 平均值为 1.80, Eu 具有

轻微正异常。

本次研究的岩家河组和水井沱组岩石样品稀土元素总量 $w(\Sigma \text{REE})$ 平均值分别为 70.88×10^{-6} 和 89.88×10^{-6} , 大大低于 PAAS 中的质量分数 184.77×10^{-6} , 其中硅质岩样品 $w(\Sigma \text{REE})$ 更低, 平均值只有 9.18×10^{-6} , 表明硅质对稀土元素质量分数有稀释作用。此外, 样品表 3 样品分析测试结果相关计算数值

的 Y/Ho 平均值分别为 33.34, 33.17, 均高于 PAAS 的 Y/Ho 值 27, 但明显低于现代海水的平均值 55^[18], 对比 Al、Ti、Zr、Sc、Th 等元素与 ΣREE 的相关性(表 4)发现, Al、Ti、Zr、Sc、Th 元素与 ΣREE 都具有一定相关性($R^2 = 0.79 \sim 0.85$), 反映该区稀土元素总量在一定程度上

Table 3 Calculated values of analytical results for samples

样品编号	采集层位	$w(\Sigma \text{REE}) / 10^{-6}$	δCe	δEu	$(\text{La/Yb})_N$	Y/Ho	$V/(V+\text{Ni})$	U/Th	V_{EF}	U_{EF}	Co_{EF}	Cr_{EF}	Ni_{EF}	Cu_{EF}
GS-11	SJT	133.450	1.020	1.332	0.897	32.895	0.685	1.385	1.940	9.531	1.586	1.282	2.438	2.986
GS-10	SJT	81.870	0.999	1.726	0.991	35.952	0.690	0.606	1.513	3.776	1.303	1.236	1.856	1.877
GS-9	SJT	91.690	1.004	1.577	0.995	33.043	0.671	1.007	1.912	6.842	1.389	1.228	2.551	2.708
GS-8	SJT	85.480	0.984	1.693	0.656	31.091	0.858	2.777	15.725	16.415	1.576	1.439	7.108	5.242
GS-7	SJT	70.230	0.991	1.632	0.584	35.741	0.836	7.021	30.143	40.674	2.478	1.748	16.152	8.406
GS-6	SJT	74.700	0.959	1.512	0.778	33.696	0.443	4.224	1.609	21.790	1.136	1.228	5.517	1.351
GS-5	SJT	78.230	0.983	1.655	0.658	34.386	0.844	6.848	31.475	41.469	2.226	2.012	15.875	9.215
GS-4	SJT	106.660	0.991	2.822	0.677	30.857	0.742	4.631	4.405	24.673	1.223	1.276	4.167	1.568
GS-3	SJT	93.090	0.980	1.410	0.707	31.500	0.866	2.963	18.829	18.599	1.694	1.696	7.968	5.493
GS-2	SJT	43.460	0.923	3.093	0.694	27.750	0.840	4.846	22.529	19.341	0.168	1.298	11.694	0.894
GS-1	SJT	129.820	0.850	1.366	0.701	37.917	0.612	11.290	10.374	63.807	2.539	1.613	17.948	3.297
GY-20	YJH-III	97.290	0.661	1.290	1.163	38.036	0.577	0.457	0.739	2.212	0.640	1.614	1.480	0.963
GY-19	YJH-III	106.020	0.705	1.408	1.206	41.000	0.580	0.530	0.767	2.606	0.634	1.722	1.516	1.209
GY-18	YJH-III	97.590	0.631	1.582	1.259	45.789	0.497	0.542	0.696	2.717	0.684	1.780	1.918	1.294
GY-17	YJH-III	118.400	0.600	1.407	1.085	38.974	0.635	0.721	0.842	3.671	0.650	1.545	1.320	1.012
GY-16	YJH-III	130.490	0.702	1.440	1.263	40.000	0.552	0.451	0.667	2.639	0.658	1.553	1.474	1.096
GY-15	YJH-III	114.600	0.685	1.745	1.054	39.041	0.633	0.485	0.725	2.438	0.592	1.465	1.146	1.086
GY-14	YJH-III	97.210	0.709	1.407	1.149	35.690	0.601	0.575	0.699	2.994	0.573	1.318	1.265	1.195
GY-13	YJH-III	150.960	0.725	1.550	1.245	37.654	0.611	0.579	0.676	3.044	0.558	1.313	1.172	0.872
GY-12 *	YJH-II	12.753	0.501	2.225	0.390	38.556	0.584	17.958	5.970	87.072	4.466	16.966	11.615	32.817
GY-11	YJH-I	27.620	0.678	14.917	0.455	32.455	0.977	2.470	31.215	10.942	0.810	5.396	2.045	1.895
GY-10	YJH-I	65.490	0.739	2.105	0.673	29.796	0.990	4.339	20.630	13.895	0.113	3.128	0.581	0.866
GY-9 *	YJH-I	4.733	0.723	3.552	0.615	31.500	0.828	10.029	17.771	45.661	4.103	19.687	10.045	14.760
GY-8	YJH-I	144.790	0.787	1.909	0.979	35.679	0.979	1.852	9.075	9.168	0.218	6.382	0.535	0.708
GY-7	YJH-I	41.900	0.758	1.724	0.869	28.542	0.821	0.717	3.074	4.034	1.149	4.121	1.833	0.922
GY-6	YJH-I	65.410	0.830	1.418	0.845	27.618	0.833	0.417	2.574	2.864	1.032	3.154	1.412	0.925
GY-5 *	YJH-I	13.172	0.859	1.655	0.603	25.000	0.840	0.706	2.452	3.559	1.194	3.893	1.275	1.426
GY-4 *	YJH-I	6.888	0.707	2.610	0.664	20.192	0.814	2.730	3.351	24.461	3.278	10.621	2.092	8.791
GY-3	YJH-I	51.830	0.776	1.289	0.707	28.514	0.871	1.256	2.930	5.744	0.909	4.717	1.181	0.800
GY-2 *	YJH-I	8.333	0.692	15.747	0.558	22.000	0.779	3.091	4.153	17.791	2.059	11.030	3.221	19.725
GY-1	YJH-I	62.130	0.738	1.548	0.924	30.833	0.723	2.094	1.666	6.957	1.039	4.582	1.741	0.991

图 2 岩家河组样品(a)及水井沱组样品(b)PAAS 页岩标准化稀土元素配分曲线图

Fig.2 PAAS shale-normalized REE distribution patterns for samples of Yanjiahe Formation(a) and Shuijingtuo Formation(b)

受到了碎屑物质的影响。

4.1 黑色页岩氧化还原敏感元素对沉积水体氧化还原状态的制约

海洋的氧化还原条件控制着 U、V、Mo、

Cr、Co 等微量元素在沉积物(岩)中的富集程度, 能够指示沉积水体的氧化还原状态, 是恢复古海洋氧化还原状态的理想指标^[19]。需要说明的是, 在利用氧化还原敏感微量元素重建古

海洋的氧化还原状态时,还必须注意沉积环境的开放与否等对沉积物或沉积岩中氧化还原敏感

表4 样品氧化还原敏感元素、部分不相容和高场强元素、 Al_2O_3 质量分数和 ΣREE 相关性

Table 4 Correlation coefficients (R^2) of redox-sensitive elements, some incompatible elements, high field-strength elements, Al_2O_3 content and bulk REE for samples

测试样品数 $N=31$	Al_2O_3	TiO_2	Zr	Sc	Th	V	U	Ni	Mo	Co	Cr	Cu	ΣREE
Al_2O_3	1.00												
TiO_2	0.97	1.00											
Zr	0.94	0.94	1.00										
Sc	0.88	0.80	0.88	1.00									
Th	0.94	0.89	0.95	0.91	1.00								
V	0.29	0.15	0.19	0.25	0.23	1.00							
U	0.36	0.26	0.48	0.36	0.37	0.49	1.00						
Ni	0.26	0.16	0.39	0.29	0.32	0.52	0.92	1.00					
Mo	0.24	0.15	0.39	0.29	0.30	0.42	0.96	0.94	1.00				
Co	0.47	0.36	0.58	0.60	0.61	0.36	0.81	0.80	0.82	1.00			
Cr	0.52	0.52	0.37	0.37	0.37	0.40	0.06	-0.11	-0.05	-0.01	1.00		
Cu	0.21	0.03	0.21	0.30	0.35	0.62	0.60	0.72	0.62	0.75	-0.08	1.00	
ΣREE	0.82	0.79	0.83	0.80	0.85	-0.05	0.28	0.23	0.24	0.45	0.20	0.21	1.00

元素的富集不仅与氧化还原环境有关,陆源碎屑的加入可能使得元素的赋存形式发生变化^[21],导致某种元素出现相对富集^[22-25],使得传统 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 、 V/Cr 和 Ni/Co 等地球化学指标对氧化还原的判别出现多解性。

一些不相容和高场强元素,如 Al、Ti、Zr、Sc 和 Th 等元素通常来源于陆源风化产物,在搬运、沉积及成岩过程中具有稳定的特性,在次生作用中不易发生迁移且在水体中停留的时间较短,通常被用来进行陆源碎屑物质的指示^[26]。为研究样品中氧化还原敏感元素受陆源碎屑组分的影响,通常是通过分析岩石样品中氧化还原敏感元素含量与 Al、Ti、Zr、Sc 和 Th 等元素含量的相关性进行判断的,如果两者间表现出良好的正相关性,且 Al、Ti、Zr、Sc 和 Th 等元素含量与 PAAS 相近,则说明该元素的含量明显受陆源碎屑的控制^[20]。从表 4 中可以看出,Co 和 Cr 受陆源碎屑影响较大,而 V、U、Ni、Mo、Cu 则基本不受陆源碎屑的影响。

V 与 Ni 同属铁族元素,其离子价态随氧化度变化,V 和 Ni 主要被胶体质点或黏土等吸附沉淀,但 V 易在氧化环境下被吸附富集,Ni 则在还原环境下更易于富集,因此元素 $V/(V+Ni)$ 比值可反映沉积水体的氧化还原环境^[21,27], $0.84 < V/(V+Ni) < 0.89$,反映水体高度分层及底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境;0.

感元素的影响^[20]。这是由于这些微量

$54 < V/(V+Ni) < 0.82$,反映水体为分层不强的厌氧环境; $0.46 < V/(V+Ni) < 0.60$,说明水体为分层弱的贫氧环境^[28]。此外,U/Th 比值同样也可以作为鉴别氧化还原环境的一个参数, $U/\text{Th} > 1.25$ 代表缺氧环境, $0.75 < U/\text{Th} < 1.25$ 代表贫氧环境, $U/\text{Th} < 0.75$ 代表氧化环境^[29]。

岩家河组 I 层黑色页岩 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 平均值分别为 0.86,2.7,说明这个时期水体表现为高度分层及底层水体中出现 H_2S 的缺氧还原环境。岩家河组 II 层硅质岩 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 比值分别为 0.58,17.96,表明古海洋水体为分层程度较差的缺氧状态。岩家河组 III 层 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 平均值分别为 0.59,0.54,指示弱分层的氧化环境(图 3)。

水井沱组下部(GS-1~GS-8)黑色页岩 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 平均值分别为 0.76,5.58,说明这个时期水体为分层不强的缺氧环境。水井沱组上部(GS-9~GS-11)黑色页岩 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 平均值 0.68,1.00,指示沉积水体处于弱还原—弱氧化或贫氧状态(图 3)。

此外,沉积岩中微量元素的富集和亏损可作为判别古海洋氧化还原环境的重要指标,通常利用 PAAS 中的含量作为参考标准^[30]。若沉积物中某元素的含量明显高于平均页岩含量值,说明这个元素自生富集,反之则相对亏损。

但是沉积物中物质成分来源差别比较大,如果仅根据高于或低于平均页岩值就认定微量元素亏损或富集就会产生很大的偏差。为了消除这种影响,通常采用 Al 标准化的富集系数(enrichment factors, EF)来直观地表示沉积岩中某些元素的富集和亏损,如果某元素的富集系数大于 1,则表明该元素富集,反之则亏损^[20,31-33],其中氧化还原敏感元素 X 的富集系数(EF):元素 $X_{EF} = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$ 。

不同的微量元素具有不同的氧化还原敏感

度,它们在不同的氧化还原区间会产生分异^[19,29]。Cr、U 和 V 的高价态离子可以在缺氧脱硝酸的环境下被还原并发生富集,而 Ni、Cu、Co、Zn、Cd 则主要富集在发生硫酸盐还原的环境中,以硫化物形式沉淀,而区别于氧化条件下的溶解状况,因此,可以利用元素的这种差异将沉积环境的氧化还原程度区分开来^[19,34]。当 U 和 V 含量较高发生富集而 Co、Ni、Cu 不怎么富集时,可能指示缺氧的环境;而当它们

图3 样品稀土元素和氧化还原敏感元素相关参数值的地层分布

Fig.3 Stratigraphic distribution of relevant calculation results of REE and various geochemical parameters for samples

同时显著富集且 U、V 相比 Co、Ni、Cu 更加富集则指示硫化环境,即水体中含有一定量的 H₂S 的环境,此外,如果沉积物或沉积岩中 U、V 与 Ni、Cu 的含量较高且具有较好的正相关关系,可以认为它们沉积时的环境很可能是缺氧的。如果沉积物或沉积岩中 U、V 与 Ni、Cu 的含量比较低,相对都不富集时,可能指示氧化环境^[19,20,33]。

岩家河组 I 层黑色页岩 V、U、Co、Cr、Ni、Cu 富集系数的平均值分别为 10.17, 7.66, 0.75, 4.50, 1.33, 1.02, 相对于 PAAS 显示出较明显富集特征,且 U、V 相对于 Co、Ni、Cu 更加富集,表明岩家河组 I 层黑色页岩发育于缺氧—硫化环境。岩家河组 II 层硅质岩 V、U、Co、Cr、Ni、Cu 富集系数的值分别为 5.97, 87.07, 4.46, 16.97, 11.61, 32.82, 相对于 PAAS 显示出明显富集特征,且 U 相对于 Co、Ni、Cu 更加富集,而 V 相对于 Ni、Cu 并未表现出更加富集的特征,表明该时期海水处于弱硫化的缺氧还原状态。岩家河组 III 层黑色页岩 V、U、Co、Cr、Ni、Cu 富集系数相对于下部明显减小,U、Cr、Ni、Cu 的富集系数相对于 PAAS 轻微增大,分别为 2.29, 1.54, 1.41, 1.09, U 富集系数稍高,而 V、Co 相对于 PAAS 亏损,分别为 0.73, 0.62, 这些特征说明此时水体处于弱氧化状态(图 4)。

水井沱组中下部黑色页岩 V、U、Co、Cr、Ni、Cu 富集系数的平均值分别为 16.87, 30.85, 1.63, 1.54, 10.80, 4.43, 相对于 PAAS 显示出明显富集特征,且 U、V 相对于 Co、Ni、Cu 更加富集,表明水井沱组中下部黑色页岩发育于硫化环境。水井沱组上部黑色页岩 V、U、Co、Cr、Ni、Cu 富集系数的平均值分别为 1.79, 6.72, 1.

43, 1.25, 2.28, 2.52, 富集系数相对于下部明显减小,但均相对于 PAAS 轻微富集,且 U、V 相对于 Co、Ni、Cu 并未表现出更加富集的特征,可以推断水井沱组上部沉积水体处于弱还原—弱氧化或贫氧状态(图 4)。

综合来看,岩家河组沉积早期,即埃迪卡拉纪晚期,海水呈现强烈分层的还原硫化环境,随后到早寒武世 Nemakit-Daldynian 期水体的还原程度及分层状态有逐渐减弱的趋势;到水井沱组沉积早期,即早寒武世 Tommotian 早期,广泛的海侵使得水体环境又恢复到分层不强的缺氧甚至硫化环境,到早寒武世 Tommotian 晚期至 Atdabanian 期,水体含氧量又逐渐上升,过渡到弱还原—弱氧化或贫氧状态。因此在 PC—C 转折期内,沉积水体经历了高度分层缺氧硫化—弱分层贫氧—弱分层缺氧弱硫化—贫氧状态的转变,暗示了这一特殊时期古海水物理化学特征的不稳定性。但由于本次研究数据有限,所得结论还需更加详细的工作进行佐证。

4.2 Ce 异常同环境和生物演化关系及碳同位素的响应

Ce 异常值与海水溶解氧浓度和海平面升降引起的海水深度变化都有关^[14]。岩家河组岩石样品呈现明显负 Ce 异常,这与岩家河组沉积时主要位于浅海碳酸盐岩台地内部盆地或局部凹陷区的离岸环境有关,水体深度总体较浅,海水循环不畅导致水体处于分层状态,上部水体为氧化环境而底部水体为滞留还原甚至硫化环境。由岩家河组 I 层过渡到 II 层时期,寒武纪早期存在一个大的有机碳库,初始生产力增强,有机碳埋藏速率降低,δ¹³C 在 II 层出现明显负漂移。海水中的 Ce 在表层水体被氧化为四价而被铁锰的氧化物或氢氧化物吸收,使

图4 样品微量元素富集系数的地层分布

Fig.4 Stratigraphic distribution of trace element enrichment factors for samples

得海水呈现 Ce 的负异常现象^[35],全岩样品中的 Ce 负异常可能由来源于海洋上层水体生物的有机质所提供。之后初始生产力降低,有机碳埋藏速率增加,另外加上 PC-C 附近首次出现了浮游动物,其产生的粪粒等颗粒物质有利于颗粒有机质从上层水体沉降到海底^[36],使得 $\delta^{13}\text{C}$ 开始逐渐增大直至出现正偏,而 Ce 异常并没有明显变化。岩家河组沉积时期 Ce 异常的波动可能与海水分层和氧化还原界面波动对区域环境变化的影响有关。到水井沱组沉积时

期,海平面上升,由于离源区较近而受大量碎屑物质干扰,使得滚石坳剖面岩家河组由较大的 Ce 负异常迅速上升变为 Ce 异常不明显。地史上海水加深时,通常伴随着富营养的各种矿物质的增加,促进了该水域浮游生物的生产力升高,高的生物产率加上源区碎屑的供应,促使大量的有机碳快速埋藏,造成海水的 $\delta^{13}\text{C}$ 迅速升高至正值。因此碎屑物质对该地区水井沱组细粒沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 Ce 异常起到正反馈作用(图 5)。

图 5 岩家河剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (据文献[11])及滚石坳剖面样品 δCe 变化曲线

Fig.5 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ profiles from Yanjiahe section and δCe profiles of samples from Gunshiao section

4.3 岩家河组硅质岩成因

硅质岩中的 Al、Ti、Fe、Mn 等元素及稀土元素很少或几乎不受后期成岩作用的影响,在硅质岩成岩过程中保持稳定,可以用来示踪硅质岩中硅的来源及成因^[37]。Boström 等^[38]对东太平洋洋脊附近高温热流沉积物的研究发现,受高温热流影响的沉积物一般富集 Fe、Mn 等元素而匮乏 Al、Ti 等元素,而 Al、Ti 的富集与陆源物质的输入有关,提出一般海相沉积物中 Al/(Al+Fe+Mn)比值不随时间变化,是衡量沉积物中热液组分的重要指数,这个比值随着远离洋脊扩张中心距离的增加而增大,即随热液沉积物的减少而变大。Adachi 等^[39]和 Yamamoto^[40]研究发现,位于东太平洋洋隆热液沉积物 Al/(Al+Fe+Mn)比值为 0.01,深海钻探计划 Leg32 航次发现的热液硅质岩的比值平均为 0.12,而日本中部三叠纪 Kamiaso 生物成因的半远洋硅质岩的比值为 0.60。岩家河

组硅质岩 Al/(Al+Fe+Mn)比值在 0.08~0.34 之间,平均为 0.17,与热液成因硅质岩的比值较接近。根据对热液成因与非热液成因的硅质岩统计研究,Adachi 等^[39]和 Boström^[41]分别拟定了判别硅质岩成因的 Al—Fe—Mn 三角判别图解和 Fe/Ti—Al/(Al+Fe+Mn)图解(图 6),在该判别图解上,岩家河组硅质岩样品基本集中落在亲热液成因硅质岩区域内。

在微量元素组合方面,热液沉积物相对于非热液沉积物也显示出明显的差异性。在 U—Th 关系图^[41]中,岩家河组硅质岩样品投点落在古热液喷溢沉积区域内;在 Zn—Ni—Co 三角图解(图 7-b)中,样品投点也都落入热液沉积区,显示了热液沉积的特征(图 7)。综上所述,滚石坳剖面岩家河组硅质岩样品具明显热液成因特征,基本上为热液成因硅质岩,表明本区存在明显热液活动。

图 6 样品 Al—Fe—Mn 图解(a)和 Fe/Ti—Al/(Al+Fe+Mn)图解(b)(底图据文献[42])

Fig.6 Diagrams for samples based on Al—Fe—Mn(a) and Fe/Ti—Al/(Al+Fe+Mn) (b)

图 7 样品 U—Th 关系图(a)和 Zn—Ni—Co 图解(b)(a 底图据文献[41];b.底图据文献[43])

Fig.7 Diagrams for samples based on U—Th(a) and Zn—Ni—Co(b)

不同程度的LREE亏损,Ce负异常和Eu正异常特征;水井沱组黑色页岩样品呈轻微LREE亏损,Ce未见明显异常,Eu具有轻微正异常。整个剖面样品 $w(\Sigma\text{REE})$ 明显低于PAAS中的质量分数,其中硅质岩样品 $w(\Sigma\text{REE})$ 更低,表明硅质对稀土元素质量分数有稀释作用。

(2)在PC-C转折期内,沉积水体经历了高度分层缺氧硫化—弱分层贫氧—弱分层缺氧弱硫化—贫氧状态的转变,暗示了这一特殊时期古海水物理化学特征的不稳定性。

(3)岩家河组全岩样品Ce负异常可能与海水分层和氧化还原界面波动对区域环境变化的影响有关,而水井沱组全岩样品由前者的Ce负异常迅速上升变为Ce异常不明显,则可能与这一时期陆源碎屑物质对该地区水井沱组细粒沉积物Ce异常起正反馈作用有关。

(4)PC-C界线附近岩家河组硅质岩地球化学特征显示本期硅质岩具明显热液成因特征,表明本区存在明显热液活动。

参考文献:

- [1] 沈树忠,朱茂炎,王向东,等.新元古代—寒武纪与二叠—三叠纪转折时期生物和地质事件及其环境背景之比较[J].中国科学:地球科学,2010,40(9):1228-1240.
- [2] Boyle R A, Dahl T W, Dale A W, et al. Stabilization of the coupled oxygen and phosphorus cycles by the evolution of bioturbation[J]. Nature Geoscience, 2014, 7(9): 671-676.
- [3] Guibaud R, Poulton S W, Butterfield N J, et al. A global transition to ferruginous conditions in the Early Neoproterozoic oceans[J]. Nature Geoscience, 2015, 8(6): 466-470.
- [4] Chen X, Ling H-F, Vance D, et al. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J/OL]. Nature Communications, 2015, 7142.doi:10.1038/ncomms8142
- [5] 陈平.湖北宜昌计家坡下寒武统底部小壳化石的发现及其意义[C]//佚名.地层古生物论文集.出版地不详:出版社不详,1984(2):49-64.
- [6] Steiner M, Li G, Qian Y, et al. Neoproterozoic to Early Cambrian small shelly fossil assemblages and a revised biostratigraphic correlation of the Yangtze Platform (China)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2):67-99.
- [7] Guo J, Li Y, Han J, et al. Fossil Association from the Lower Cambrian Yanjiahe Formation in the Yangtze Gorges Area, Hubei, South China[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(6):1124-1132.
- [8] 郭俊锋,李勇,舒德干.湖北宜昌寒武系纽芬兰统岩家河组中的蓝藻类化石[J].微体古生物学报,2010,27(2):144-149.
- [9] Guo J, Li Y, Li G. Small shelly fossils from the Early Cambrian Yanjiahe Formation, Yichang, Hubei, China [J]. Gondwana Research, 2014, 25(3):999-1007.
- [10] Zhu M, Zhang J, Yang A. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2): 7-61.
- [11] Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, et al. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion[J]. Gondwana Research, 2008, 14(1/2):193-208.
- [12] Sawaki Y, Ohno T, Fukushi Y, et al. Sr isotope excursion across the Precambrian-Cambrian boundary in the Three Gorges area, South China[J]. Gondwana Research, 2008, 14(1/2):134-147.
- [13] Ishikawa T, Ueno Y, Shu D, et al. Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: High-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Three Gorges area, South China[J]. Precambrian Research, 2013, 225:190-208.
- [14] 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(0):110-127.
- [15] 王新强,史晓颖,Jiang G,等.华南埃迪卡拉纪—寒武纪过渡期的有机碳同位素梯度和海洋分层[J].中国科学:地球科学,2014,44(6):1142-1160.
- [16] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1/2):29-48.
- [17] 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.
- [18] Lawrence M, Greig A, Collerson K, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland Waterways[J]. Aquatic Geochemistry, 2006, 12(1):39-72.
- [19] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproduction proxies: An update [J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2):12-32.
- [20] 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.]
- [21] Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian basin (USA)[J]. Chemical Geology, 2004, 206 (3/4): 373-391.
- [22] Glikson M, Chappell B W, Freeman R S, et al. Trace elements in oil shales, their source and organic association with particular reference to Australian deposits [J]. Chemical Geology, 1985, 53(1/2):155-174.
- [23] Thomson J, Jarvis I, Green D R H, et al. Mobility and immobility of redox-sensitive elements in deep-sea turbidites during shallow burial[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(4):643-656.
- [24] Russell A D, Morford J L. The behavior of redox-sensitive metals across a laminated-massive-laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia[J]. Marine Geology, 2001, 174(1/4):341-354.
- [25] 周炼, 苏洁, 黄俊华, 等. 判识缺氧事件的地球化学新标志: 钴同位素[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(3):309-319.
- [26] 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 等. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究[J]. 科学通报, 2009, 54(22):3498-3506.
- [27] Arthur M A, Sageman B B. Marine black shales—Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1994, 22:499-551.
- [28] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A[J]. Chemical Geology, 1992, 99(1/3):65-82.
- [29] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/4):111-129.
- [30] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2(4).
- [31] 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.
- [32] Piper D Z, Perkins R B. A modern vs. Permian black shale - the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4):177-197.
- [33] 闫斌, 朱祥坤, 张飞飞, 等. 峡东地区埃迪卡拉系黑色页岩的微量元素和 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. 地质学报, 2014, 88(8):1603-1615.
- [34] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothem[J]. Chemical Geology, 2004, 206 (3/4):289-318.
- [35] 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.
- [36] Logan G A, Hayes J, Hieshima G B, et al. Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycles[J]. Nature, 1995, 376:53-56.
- [37] Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. Sedimentary Geology, 1994, 90 (3/4): 213-232.
- [38] Boström K, Peterson M N A. The origin of aluminum-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. Marine Geology, 1969, 7(5):427-447.
- [39] Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication od ocean ridge activity[J]. Sedimentary Geology, 1986, 47 (1): 125-148.
- [40] Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. Sedimentary Geology, 1987, 52(1/2):65-108.
- [41] Boström K. Genesis of ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits[M] // Rona P, Boström K, Laubier L, et al. Hydrothermal processes at seafloor spreading Centers. [S. l.]: Springer US., 1983: 473-489.
- [42] 王东安, 陈瑞君. 雅鲁藏布缝合带硅岩的地球化学成因标志及其地质意义[J]. 沉积学报, 1995, 13(1):27-31.
- [43] Choi J H, Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, north-eastern Hokkaido, Japan[J]. Economic Geology, 1992, 87(5):1265-1274.

Geochemistry of Black Shales During the Precambrian-Cambrian Transition in Yangtze Gorges Area and Its

Implications for the Paleoenvironment

Hu Ya^{1,2}, Chen Xiaohong²

(1.China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2.Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

Abstract: Black shale units of Gunshiao section across the PC/C boundary in the Yangtze Gorges area had been quantitatively analysed for the rare earth and trace elements compositions, and characteristics of paleoceanographic evolution have been researched about this particular transitional period in this paper. In addition, the petrogenesis of siliceous rocks from Yanjiahe Formation was preliminarily discussed. The PAAS-normalized REE distribution patterns of black shales displayed LREE deficits, negative Ce anomalies and positive Eu anomalies in different degrees of the lithostratigraphic member I, II and III of Yanjiahe Formation. The Shuijingtuo Formation rocks showed weak LREE deficits, negligible Ce anomalies and slightly positive Eu anomalies. With reference to the PAAS, the whole black shale samples exhibited significantly low total REE contents (Σ REE), including the silicalite layers which show much more lower contents than others and were possibly relevant to the dilution of the siliceous content. The enrichment factors (EF) of redox-sensitive elements and $V/(V+Ni)$, U/Th values of the black shales displayed obvious evolutional trend during the transitional period. This may indicate that the early stage of Yanjiahe Formation (Late Ediacaran) was deposited in strongly stratified and anoxic (sulfidic) water-column conditions. Afterwards, the reduction degree and stratification status of water-column was getting gradually weaker when it came to Nemakit-Daldynian stage of Early Cambrian. At the early stage of Shuijingtuo Formation sedimentation (Early Tommotian stage of Early Cambrian), extensive transgression made the seawater back to the not very strong layered, anoxic and perhaps even sulfurated environment. Till Late Tommotian to Atdabanian stage of Early Cambrian, the oxygen content of the water-column gradually increased, transitioning to weak reduction-weak oxidation or suboxic state, which implies the unstable physico-chemical characteristics of ancient seawater in this particular period. The bulk rocks negative Ce anomalies of Yanjiahe Formation are possibly relevant to the manifest effects of water-stratification and redox interface fluctuations on regional environment change. Whereas the bulk rocks Ce anomalies of Shuijingtuo Formation rose rapidly to un conspicuous from formerly negative environment, which might be associated with the positive feedback effects on Ce anomalies of fine-grained sediments of Shuijingtuo Formation played by the detrital materials in the region during this period. Geochemical features of siliceous rocks from Yanjiahe Formation near the PC/C boundary in the Yangtze Gorges area revealed that they originated in hydrothermal fluids.

Key words: black shale; Yanjiahe Formation; Shuijingtuo Formation; Geochemistry; Yangtze Gorges area