

杨镇, 2025. 华南早寒武世火山活动与黑色页岩多金属层的关系初探[J]. 沉积与特提斯地质, 45(2): 317-328. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2024.10003

YANG Z, 2025. Preliminary study on the relationship between Early Cambrian volcanism and polymetallic layers in black shales of South China[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 45(2): 317–328. doi: 10.19826/j.cnki. 1009-3850.2024.10003

华南早寒武世火山活动与黑色页岩多金属层的关系初探

杨镇

(贵州民族大学生态环境工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘要: 寒武纪早期全球性的深水海洋缺氧背景下,华南地区黑色页岩广泛发育,层序稳定。其底部 Ni、Mo、V、铂族元素 (PGEs)、稀土元素(REEs)等多金属元素发生不同程度地富集。多金属来源至今存在海水、热液以及二者的混合之观点, 成矿富集机制仍有多种见解。与此同时,区内火山凝灰岩(钾质斑脱岩)广泛出露。火山活动与多金属层富集的关系需要 梳理,本文基于区内已有研究成果,开展区域沉积建造及成岩年代学的梳理、岩石地球化学的收集分析。研究表明: (1)埃迪卡拉纪至早寒武世,火山凝灰岩多期次发育且广泛,火山岩是地层岩性的分界; (2)火山岩与多金属层具有明 显的时空及地球化学关联性; (3)地层沉积构造、矿物组成,以及 S、Fe、Hg、Mo 同位素等地球化学信息均指示有火山 活动参与多金属的富集。

关键 词: 早寒武世; 火山活动; 黑色页岩; 多金属层; 华南
 中图分类号: P618.13
 文献标识码: A

Preliminary study on the relationship between Early Cambrian volcanism and polymetallic layers in black shales of South China

YANG Zhen

(College of Ecological and Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Black shale exhibits extensive development in South China, with stable stratigraphic distributionunder the anoxic conditions of global deep ocean water during the Early Cambrian. Various elements, such as Ni, Mo, V, platium group elements (PGEs), and rare earth elements (REEs), are enriched to different degrees in the basal layers. However, the source of these polymetals remains controversial, with conflicting theories suggesting origins from seawater, hydrothermal fluids, or a mixture of both. Simultaneously, volcanic activities occurred extensively in South China. In order to explore the relationship between volcanic activities and the accumulation of polymetallic layers, sedimentological, mineralization, diagenetic chronology, and geochemical analysis were conducted in this study. The results show that: (1) Volcanic activities occurred in multiple stages, with volcanic rocks marking stratigraphic boundaries, from the Ediacaran to Early Cambrian; (2) There is a clear spatiotemporal and geochemical correlation between volcanic rocks and polymetallic layers; (3) Sedimentary structure, mineral composition, and geochemical information, such as S, Fe, Hg, and Mo isotopes, indicate that volcanic activities contributed to the enrichment of polymetals. **Key words:** Early Cambrian; volcanic activity; black shale; polymetallic layer; South China

收稿日期: 2024-04-18; 改回日期: 2024-06-03; 责任编辑: 周小琳; 科学编辑: 张向飞 作者简介: 杨镇(1989—),男,副教授,博士,主要从事斑岩矿床及早寒武世沉积矿床学研究。Email: cugbyzh@163.com 资助项目: 贵州省基础研究计划项目(黔科合基础-ZK[2022]一般 213);贵州省教育厅青年项目(黔教基 [2022]157)

0 引言

埃迪卡拉纪--早寒武世过渡时期(E-C期),大 气和海洋环境的剧烈波动(Hoffman et al., 1998; McFadden et al., 2008; Sahoo et al., 2012; Och and Shields-Zhou, 2012)、海洋持续性缺氧(Schröder and Grotzinger, 2007)、大面积黑色岩系形成(Piper and Calvert, 2009)、大规模金属与非金属成矿作用 以及海洋生物面貌的快速更替(Kimura and Watanabe, 2001; Mao et al., 2002; 朱茂炎, 2019), 多 年来一直是地学界研究的热点(Li et al., 2010, 2020; Chen et al., 2015; Sahoo et al., 2012; Och and Shields-Zhou, 2012, 朱茂炎, 2019; Han et al., 2020)。当前, 普遍认为寒武世早期,大气与海水是逐渐氧化的, 这为寒武纪早期生命演化提供必要条件(Knoll and Carroll, 1999)。与此同时,海水化学结构、氧化还 原条件存在时间和空间上的显著差异,持续增氧的 过程伴随着海水动态缺氧甚至硫化过程(Goldberg et al., 2007; Och et al., 2013; Feng et al., 2014; Jin et al., 2016; Li et al., 2020; Yang et al., 2022)。大量的 研究成果丰富了对早寒武世地质环境--牛命演化协 同作用的认识,但主要集中在海水状态的恢复及形 成机制。

大陆风化是全球元素循环最重要的环节,风化 作用将大陆地壳的大量元素释放到表生环境,经河 流输入和大气沉降汇入海洋(Shen et al., 2010; Lyons et al., 2014; Li et al., 2020; Cole et al., 2020)。 早寒武世,大气氧含量逐步增加,风化剥蚀增强,大 量的风化产物(富含SO₄²⁻、Fe³⁺)向海洋输入,海洋 环境氧化性增加,金属元素可有效运移。有研究认 为,陆源风化强度变化对海水出现多幕式的动态变 化、营养元素及成矿元素输入存在关键性作用(付 勇等, 2021)。然而,单纯的陆源风化作用难以解译 古沉积环境的幕式变化以及多金属元素的富集等。 而诸多研究表明该时期的沉积以及多金属富集作 用均存在热液的参与(Xu et al., 2012; Yang et al., 2022)。

热液如何而来,火山喷发或是岩浆侵入?目前, 华南地区 E-C 期没有侵入岩的发育,但有多期次的 火山凝灰岩(云南梅树村、黔东坝黄、湖南柑子坪 等剖面最为典型)。火山的喷发伴随有大量的挥发 分、岩浆、热液等组分的释放(Zhu et al., 2021)。海 底火山热液活动可产生高温、低氧、不同 pH 值、 富含 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Hg、As 等元素以及气 体组分(甲烷、氢等)的流体,影响海水、沉积、岩石 和生物环境,形成热液柱、硫化物、含金属沉积物 和蚀变岩石等热液产物(曾志刚等, 2020)。最新研 究认为,扬子地块寒武纪生物大爆发极有可能与新 元古代的俯冲和大陆弧有关,为后期的早期生命辐 射提供了充足的养分(Dong et al., 2024)。与此同 时,全球广泛出露火山岩,如扬子地块(Zhu et al., 2009; Chen et al., 2015; Lan et al., 2017)、塔里木地 块(杨恩林等, 2021)、纳米比亚(Linnemann et al., 2019), 南澳大利亚(Langsford and Jago, 2023)等地。 火山活动能通过释放巨量的 CO₂,促进大陆硅酸岩 化学风化速率和陆地营养物质向海洋的输入,进而 提升海洋生产力和表层海水溶解氧的浓度。因此, 火山活动与古海洋沉积环境及多金属富集的作用 关系值得重点关注和研究,火山作用可能是探究 E-C期海水氧化还原条件显著变化主要驱动力的突 破口。因此,华南地区早寒武世沉积剖面、Ni-Mo、 V等多金属矿床是探究火山活动与古海洋沉积、 多金属富集关系的理想天然实验室。

1 区域地质背景

1.1 区域构造格架

埃迪卡拉纪(约 635 Ma)至早寒武世(约 510 Ma),罗迪尼亚(Rodinia)超大陆在埃迪卡拉纪至寒 武纪的进一步裂解(Okada et al., 2014)。华南板块 作为一个陆块体自中纬度地区向赤道附近迁移 (Zhang et al., 2015; Li et al., 2020)。华南板块由扬 子地块和华夏地块组成,二者之间为南华盆地(也 称之为江南盆地),该盆地自大约820 Ma开始发育, 是一陆内裂陷盆地(图 1; Wang and Li, 2003)。在 寒武纪早期,扬子地块的沉积物基本来源于附近康 滇古陆的风化侵蚀而形成的细粒砂岩,粉砂岩和页 岩。早古生代,华南板块海底扩张加剧,出现一次 短暂的伸展运动,出现热水喷流,同时全球海平面 上升,缺氧事件发生,形成了一套分布较广的黑色 岩系(图 1; Mao et al., 2002)。这套黑色岩系以碳 质页岩为主,其次为含碳质粉砂质黏土岩,总体呈 带状(北东东至南西西向)分布(图1)。岩系底部 普遍含细粒黄铁矿,湘黔地区 Ni、Mo、V、PGEs、 重晶石等富集成矿。

埃迪卡拉纪,扬子地区呈现北西高南东低的古



图 1 华南地块埃迪卡拉纪晚期至寒武纪早期古地理简图(据 Jiang et al., 2009; Pi et al., 2013; Jin et al., 2016; Chang et al., 2018 修改)

Fig. 1 Paleogeographic sketch of the South China block from the Late Ediacaran to Early Cambrian (modified after Jiang et al., 2009; Pi et al., 2013; Jin et al., 2016; Chang et al., 2018)

地貌格局,北西为陆地,南东处于盆地边缘陆棚相 区(图1)。贵州位于扬子地块东南缘,处于扬子地 块和南华盆地的转换带,属于被动大陆边缘盆地的 位置,分布有完整的一套由浅水台地、外大陆架凹 陷、陆架边缘一斜坡再到深水盆地的沉积地层。 富集 Ni-Mo、V 和重晶石等矿床,具有早寒武世多 金属成矿作用研究的代表性,是研究早寒武世多金 属矿床成矿体系的理想选区。

1.2 区域含矿岩石建造

贵州地区自西向东, 早寒武世 Ni-Mo、V 和重 晶石矿床的赋矿地层均为黑色岩系, 特征相似。结 合岩相古地理可知, 从西北到东南, 为由台地到斜 坡, 再到沉积盆地的环境。因此, 各地区沉积特征 有所差异(图 2)。

(1)纳雍地区,含矿岩系由深灰色至黑色粉砂 质泥岩、碳质泥岩、含硅质磷块岩、泥质灰岩组成。 硅质有所出现,但规模较小。

(2)遵义地区,以黑色含碳质泥岩或碳质泥岩 为主,局部夹纹层状或薄层状灰岩,底部常见薄层 或透镜状灰黑色硅质磷块岩。该地区除有硅质磷 块岩之外,还出露少量灰岩,指示着成矿环境有所 差异。

(3)铜仁坝黄钼矿区含矿岩系与遵义类似,但 矿床规模较小。

(4)黔东地区,灰岩消失,而硅质岩增厚,主要

为黑色薄层硅质岩夹黑色碳质页岩,是V矿的主 要赋存地层。底部为黑色、灰黑色薄至中厚层硅 质岩。

Ni-Mo矿层产于寒武系牛蹄塘组底部(表1), 岩性一般是硫化物含量较高的碳质泥岩,具有砾屑 结构,条带构造,矿层容易风化呈灰黄色粉状。硫 化物矿物富集,有红砷镍矿、紫硫黄铁矿、硫钼矿、 针铁矿、二硫镍矿、闪锌矿、黄铁矿、胶磷矿、方解 石、重晶石等。V矿体产于下寒武统九门冲组底 部特定的黑色碳质页岩、黏土岩中(表1)。岩石矿 物以黏土矿物为主、次为碎屑、碳质。主要为隐晶 -泥质结构。块状、条带状构造,岩石的孔隙度、裂 隙度、化学活力都较弱,次生作用少。岩石富含黏 土,对V具吸附作用,对V的富集十分有利。薄层 硅质岩与黑色粉砂质泥质页岩互层越发育,厚度越 大,越容易形成大规模的V矿。硅质岩为海底热 液沉积岩,大量的硅质岩与碳质页岩交替出现,表 明海底热液活动间歇性发生,同时,产有大量的晶 簇状黄铁矿。

1.3 岩相古地理格局

从埃迪卡拉纪开始,扬子地块东南缘上形成陆 缘主动裂谷,埃迪卡拉纪基性火山岩在湖南新化一 带发育(陈多福等,1998),显示在区域上有异常的 地热背景和深部地幔热物质垂向进入大陆地壳,在 黔东-湘西一带主要形成埃迪卡拉纪热水沉积型锰



a. 典型剖面区域位置图; b. 典型剖面柱状图; c. 华南早寒武世火山凝灰岩锆石 U-Pb 年龄统计直方图

图 2 华南地区早寒武世典型剖面图及凝灰岩锆石 U-Pb 年龄统计直方图(梅树村、松林剖面数据分别据 Compston et al., 2008; Zhou et al., 2008; 坝黄、盘门据 Chen et al., 2015; 柑子坪据 Chen et al., 2009)

Fig. 2 Typical profile of the Yangtze block in the Early Cambrian and statistical histogram of U-Pb ages of the tuff zircons (data for the profiles of Meishucun and Songlin are according to Compston et al., 2008, and Zhou et al., 2008, respectively; data for Bahuang and Panmen are according to Chen et al., 2015; data for Ganziping are according to Chen et al., 2009)

矿床(方维萱等,2002)。早寒武世时,从扬子地区 至其东南侧的江南区及浙闽岛群外古大洋,可能代 表了一个扬子古陆块岛弧型大陆边缘的结构,依次 由大陆架、大陆坡、大陆盆地和岛弧组成。其间的 海域,依次为陆表海,陆棚海和边缘海。扬子古陆 块北缘的南秦岭沉积区,系指山阳-桐城对接带与 扬子海之间的狭长地带(王鸿祯等,1983)。沉积环 境与江南区类似,但当时的次深海和洋壳都已消失 在山阳--桐城对接带之中。早寒武世整个扬子地块 的地势是西高东低,因而沉积环境有所差异,沉积 物在时空上都有明显变化。梅树村期,整个扬子区 沉积物中普遍含磷,尤以西部地区最为明显,自西

		91-J			
矿床	纳雍县水东 Ni-Mo矿	松林Ni-Mo 多金属矿	播州区冉村沟Mo 多金属矿	铜仁坝黄Mo矿	三穗海山V矿
上覆地层	明心寺组	明心寺组	明心寺组	九门冲组	九门冲组
含矿地层	牛蹄塘组	牛蹄塘组	牛蹄塘组	九门冲组一段	留茶坡组
含矿岩组 特征	深灰色至黑色粉 砂质泥岩、碳质泥 岩、含硅质磷块 岩、泥质灰岩。厚 约0.5~12 m。	薄至中厚层状碳质 页岩,见较多高碳 质页岩,底部含矿 结核黏土岩、Ni- Mo、V矿层。厚约 1~4.5 m。	黑色含碳质泥岩或 碳质泥岩为主,局 部夹纹层状灰岩, 底部薄层或透镜状 硅质磷块岩。厚 21~40 m。	以黑色碳质页岩为 主,底部为层状、 透镜状磷块岩, 中部为黑色碳质页 岩、条纹状硅质 岩,上部为泥质 灰岩。	顶部黑色薄层硅 质岩夹黑色碳质页 岩,底部黑色、灰 黑色薄至中厚层硅 质岩。厚约 15~80 m。
下伏地层	灯影组	灯影组	灯影组	留茶坡组	陡山沱组
矿物组成	黄铁矿、红砷镍 矿、紫硫镍铁矿、 硫钼矿及少量针 镍矿等。	 黄铁矿、针镍矿、 锑硫镍矿、碳硫 钼矿、重晶石、石 英、石膏等。 	黄铁矿、胶硫钼 矿、红砷镍矿、 针镍矿、紫硫镍铁 矿等。	黄铁矿、二硫镍 矿、辉砷镍矿、闪 锌矿、黄铜矿等。	未见独立的V矿石, 矿石主要由碳质页 岩、硅质岩组成。

表 1 贵州下寒武统黑色岩系含钼多金属矿岩层对比表 Table 1 Correlation table of molybdenum-bearing polymetallic ore strata of Lower Cambrian black rock series in Guizhou

向东海水变深,碳酸盐及含镁碳酸盐成分逐渐增加, 而磷质则相对减少。在贵州石阡-余庆-都匀一线 以东和湖南保靖、石门以南直至安徽一带,海水更 深,沉积了以碳质和硅质为主的非补偿型边缘海沉 积。贵州中西部在早寒武世梅树村期所属海域为 陆表海,是风暴作用多发区,向南西延伸与康滇牛 首山古陆相连。遵义-清镇一线以东地区沉积了一 套白云质硅质岩,硅质岩夹生物碎屑质磷块岩,属 潮下低能环境沉积。总之,由于寒武系早期古地理 的分异,引起沉积环境的差异,形成不同的岩石组 合,导致不同的地层命名和划分。

2 区域火山活动

当前,未发现华南地区发育有 E-C 期侵入岩, 但多处报道有火山岩(火山凝灰岩、钾质斑脱岩) 的出露,如遵义松林地区(Zhou et al., 2008; Jiang et al., 2009)、桃营(Wang et al., 2012)、铜仁坝黄和湖 南柑子坪(Chen et al., 2015)、云南梅树村(Zhu et al., 2009)等地均出露有火山凝灰岩(图 2b),贵州江口 平引出露有钾质斑脱岩(周明忠等, 2013)。扬子地 块广泛出露埃迪卡拉系-寒武系过渡地层,是研究 新元古代末期至早寒武世时期生物演化、古海洋 环境变化、重要成矿事件及寒武系地层划分与全 球对比的重要窗口之一(Li et al., 2010, 2020; Lehmann et al., 2016; Wang et al., 2018; Wu et al., 2022)。精确的时间格架是以上科学问题正确认识 的基础,沉积岩的成岩年龄没有较好的测试方法。 而研究发现,华南地区早寒武世发生了大规模的火山沉积事件(Okada et al., 2014)。对火山凝灰岩、钾质斑脱岩可开展 SHRIMP、LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 精确定年,从而约束区内成岩时空格架。

E-C 期, 随着 Rodinia 超大陆进一步的裂解, 扬 子地块处于一个活跃的伸展期,强烈台-盆转换格 局,台地周缘及一些构造薄弱带(深切基底的断裂) 发育火山热液活动(Okada et al., 2014)。最为典型 的 E-C 期的剖面中,火山岩研究结果表明(图 2b): (1)云南梅树村剖面,朱家箐组中谊村段磷质页岩 中部出露有火山凝灰岩的风化产物,其锆石 U-Pb 测年结果为(539.4±2.9) Ma(Compston et al., 2008)、 (536.5±2.5) Ma(Sawaki et al., 2008), (536.7±3.9) Ma (Zhu et al., 2009)。石岩头组底部也出露有火山凝 灰岩的风化产物, 锆石 U-Pb 年龄为(526.5±1.1) Ma (Compston et al., 2008); (2)贵州铜仁坝黄剖面留 茶坡组上段黑色硅质岩顶部及牛蹄塘组黑色页岩 底部均出露有火山凝灰岩,其成岩年龄分别为 (542.6 \pm 3.7) Ma 和 (522.3 \pm 3.7) Ma(Chen et al., 2015);(3)湖南柑子坪剖面亦发现有两阶段的火山 活动(Chen et al., 2009); (4)区域上, 遵义松林、铜 仁盘闷、桃映以及湖北宜昌青林口等剖面均发现 有火山凝灰岩的出露, 锆石 U-Pb 年龄均约为 522 Ma (Zhou et al., 2008; Wang et al., 2012; Chen et al., 2015; Lan et al., 2017)。统计火山岩成岩年龄,其 频率直方图呈两个峰值,主要集中于 542~536 Ma 和 526~518 Ma 两个阶段。即, 早寒武世扬子地块

广泛发育火山活动,且有多期次(至少为两次)(图 2c)。

3 数据收集与处理

为探究华南早寒武世火山活动与黑色页岩中 多金属层的关系,在广泛地质调研的基础上,梳理 各典型剖面(云南梅树村、贵州松林、坝黄、湖南柑 子坪等),开展火山凝灰岩年代学、地球化学与沉 积地层年代学、地球化学的对比研究。本文收集、 统计了云南梅树村、四川乐山范店、贵州松林、中 南村、三穗巴公、坝黄、平引、桃映、湖南柑子坪、 湖北宜昌青林口等地发育的凝灰岩锆石 U-Pb 年龄 (据: Sawaki et al., 2008; Compston et al., 2008; Zhou et al., 2008; Zhu et al., 2009; Jiang et al., 2009; Chen et al., 2009, 2015; Wang et al., 2012; 周明忠等, 2013; Lan et al., 2017; Wu et al., 2021)。云南昆阳地区寒 武系地层底部凝灰岩微量元素组成(Pašava et al., 2010)。贵州遵义大竹流水、马路河、纳雍水东,湖 南三岔、慈利的多金属层和遵义中南村黑色页岩 REEs、PGEs 组成(吴朝东等, 2001; Xu et al., 2013; Pi et al., 2013; Han et al., 2015)。此外,还有马路河、 大竹流水、丁台、三岔、杨家坪等剖面下寒武统牛 蹄塘组黑色页岩 Mo 同位素(Xu et al., 2012; Cheng et al., 2016; Wen et al., 2011, 2015; Ye et al., 2020), 以及遵义小竹流水 Ni-Mo 多金属矿床中黄铁矿 Fe 同位素及原位 S 同位素(Yang et al., 2022)。运用 以上数据进行标准化模式图绘制、统计计算等,探 究火山活动与黑色页岩中多金属层的关系。

4 讨论

4.1 沉积地层对火山活动的响应

伴随着火山岩的广泛出露,一个重要的现象是 火山岩通常呈地层岩性的分界(图 2b)。整体上, 牛蹄塘组及其对应层位(如梅树村石头岩组)底部 的火山凝灰岩(526~518 Ma),上覆岩石为含磷质 结核的页岩,再往上即为黑色页岩。部分地区有 Ni-Mo(松林)、Mo或V(坝黄、盘闷)矿层的出露。 具体如下:(1)梅树村剖面,底部为灯影组白云岩, 与上覆朱家箐组下段砂质白云岩呈不整合接触。 朱家箐组中段为磷质页岩,火山凝灰岩出露在其中 部,此处岩性变化不明显。朱家箐组与上覆石头岩 组亦呈不整合接触,不整合面之上出露第二期火山 凝灰岩。凝灰岩上下岩性截然不同,下伏地层为白 云岩和部分黑色页岩,而上覆地层岩性为含磷质结 核的页岩(Compston et al., 2008; Sawaki et al., 2008)。(2)坝黄剖面的分层现象更为明显,留茶坡 组中出露第一期次的火山凝灰岩地层,凝灰岩下伏 地层为黑色硅质岩,上覆为硅质页岩,硅质含量明 显降低。第二期次火山凝灰岩出露于牛蹄塘组和 留茶坡组的分界处,凝灰岩下伏岩层为黑色硅质岩,上覆为含磷质结核的页岩,硅质含量急剧降低 (Chen et al., 2015)。(3)湖南柑子坪剖面也出露有 两期火山凝灰岩(Chen et al., 2009),留茶坡组和牛蹄塘组分界处,未见出露与松林、坝黄地区同期的 火山凝灰岩。但是,火山凝灰岩的分层作用亦是明 显。542 Ma 左右是灯影组白云岩和留茶坡组黑色 硅质岩的分界,536 Ma 左右是留茶坡组黑色硅质岩的分界,536 Ma 左右是留茶坡组黑色硅质岩的分界,536 Ma 左右是留茶坡组黑色硅质

火山活动能否影响硅质岩沉积?海相沉积硅 质岩一般有三种基本的成因机制:原沉积物的置换、 海水的直接化学沉淀和热液活动(Fan et al., 2013; Dong et al., 2015; Brengman and Fedo, 2018)。研究 表明,扬子地块的埃迪卡拉--早寒武世时期硅质岩 可能具有不同的成因机制。例如桂北泗里口地区 的硅质岩可能来自原沉积物蚀变,或是来自海水的 直接沉积(Dong et al., 2015; Gao et al., 2020)。而湘 西地区硅质岩被认为主要来源于热液流体(Chen et al., 2009; Wang et al., 2012)。桂北地区有早寒武世 黑色页岩分布,但未见有早寒武世火山活动(火山 凝灰岩、钾质斑脱岩等)的报道。湘黔地区是早寒 武世黑色页岩型多金属矿床分布的主要区域。表 明湘黔地区火山活动与硅质岩的成因可能存在一 定的关联。

地球化学研究直观表现出,火山凝灰岩也是岩 层中地球化学参数的分界点,如梅树村剖面的 $\delta^{13}C_{car}$ 值和柑子坪剖面中的 $\delta^{13}C_{org}$ 值(Chen et al., 2009),均在凝灰岩出露后快速变化(图 2b)。黔东 南三穗亚茶 V矿中 Hg浓度、Hg 同位素(δ^{202} Hg、 Δ^{199} Hg)、U/Th、V、Ba、TOC、Al₂O₃等均在火山凝 灰岩之后发生明显变化(Xue et al., 2022)。即,火 山活动的发生,改变了沉积环境,从而形成不同的 沉积岩。

综上,自云南一四川一贵州一湖南一湖北均有 早寒武世火山岩的出露,其面广、多期次,对沉积 环境的影响明显。

4.2 火山活动与多金属富集的关系

火山的喷发会带来什么效应或者贡献? 该过

程伴随有大量的挥发分、热液等组分加入海洋 —通过强烈的海底火山作用,使得进入海水的金 属通量增加(Zhu et al., 2021)。火山热液活动可产 生高温、低氧、高或低 pH 值、富含 Fe、Mn、Cu、 Zn、Pb、Hg、As等元素以及气体组分(甲烷、氢等) 的喷口流体,影响海水、沉积、岩石和生物环境,形 成热液柱、硫化物、含金属沉积物和蚀变岩石等热 液产物(曾志刚等,2020)。早寒武世,大气氧含量 逐步增加,生物大爆发发生(Shen et al., 2010; Lyons et al., 2014; Li et al., 2020; Cole et al., 2020)。同时, 风化剥蚀必将增强,有大量的风化产物(富含SO²⁻、 Fe³⁺)向海洋输入,海洋环境氧化性增加,金属元素 可有效运移。而火山热液的加入,对体系的氧化还 原性必然会有影响。已有研究表明,遵义地区 Ni-Mo 矿区多金属层及黑色页岩的 Δ^{199} Hg 和 Δ^{200} Hg 均为正值且相近,指示 Hg 的来源以海水为主。但 从 δ^{202} Hg、 Δ^{199} Hg 和 Δ^{200} Hg 在地层剖面上的分布图 可以看出,多金属层与黑色页岩是存在明显差别的 (Yin et al., 2017), 仅海水来源难以解释这一"突变" 现象。然而,云南昆阳地区发现寒武系地层底部凝 灰岩的 PGEs 含量异常高,火山岩浆可能是黑色页 岩中 Ni-Mo 多金属层的物源(Pašava et al., 2010)。 即,就扬子地块而言,火山岩与多金属富集的时空 关联性明显,地球化学信息的指示关系明确。

4.2.1 火山岩与 Ni-Mo-V 多金属矿床时空关系密切 早寒武世,华南地区继承北西高南东低的地理 格局,该时期出现一次短暂的伸展运动,海底扩张 加剧,出现热水喷流,同时全球海平面上升,导致缺 氧事件的发生,形成了一套分布较广的黑色岩系 (Mao et al., 2002)。黑色页岩底部,通常富集有 Ni-Mo、V 多金属层。前人对区域上多个 Ni-Mo、V 矿 床和黑色页岩开展了 Re-Os 同位素测年(Mao et al., 2002; Jiang et al., 2009; Fu et al., 2016; Wei et al., 2018)。测年结果虽有些差异,但将区域上测得的 Re-Os 数据进一步拟合,可得出年龄值,即成矿年 龄为(523±6.5) Ma(Wei et al., 2018)。前已述及,扬 子地块多处有火山岩出露于寒武系底部,且存在多 期次。其中,有一期火山岩(火山凝灰岩、钾质斑 脱岩) 锆石 U-Pb 年龄集中于 526~518 Ma, 与多金 属层的成矿年龄(约523 Ma)一致。

空间上, Ni-Mo、V 多金属层通常紧位于凝灰 岩(526~518 Ma)之上(图 2b),表现有较明显的空 间联系。如:遵义松林地区, Ni-Mo 多金属层出露 于火山凝灰岩之上约1米处。从沉积过程的角度 来看,多金属层的富集与下伏火山凝灰岩可能没有 直接的联系。而诸多研究表明多金属层的形成有 热液的参与(Chen et al., 2009; Wang et al., 2012; Fan et al., 2013; Dong et al., 2015),火山活动如何还能 在多金属层中有所表现呢?原因有两点,一是该时 期火山活动是多期次的,多金属富集时也存在异地 的火山活动,其产生的热液发生运移,参与了多金 属的富集;二是在海洋沉积环境中,火山喷发后,其 带来的火山灰、岩浆热液等可长时间地存在和影 响海洋沉积环境,所以后期形成的多金属层中残留 有火山活动的信息。

4.2.2 多金属富集与成矿物质来源

多金属的富集是多元复合作用的结果,成矿过 程极其复杂,这是很多矿床成因至今未完全确定的 一个重要原因(Shi et al., 2021)。大量的矿物学及 岩石微量元素、Mo同位素、PGEs 以及硫化物 S 同 位素研究表明, Ni、Mo 多金属层的形成存在火山 热液的贡献。

华南下寒武统牛蹄塘组中硫化物层的成矿物 质来源一直存在着广泛的争论。两种主要的假设, 一是认为来自海水(Lehmann et al., 2007; Xu et al., 2013), 另一种是认为来自海底热液(Jiang et al., 2009; Han et al., 2020)。火山凝灰岩的研究主要集 中于成岩年代学,地球化学工作开展较少,目前仅 有云南昆阳地区发现的寒武系地层底部凝灰岩存 在报道。凝灰岩 REEs、PGEs 含量较高,可能是黑 色页岩中 Ni-Mo 多金属层的物源 (Pašava et al., 2010)。北美页岩标准化 REEs 模式图可以看出 (图 3a-b),黑色页岩与多金属层整体表现出相似的 稀土元素配分模式,但多金属层的稀土元素含量范 围明显大于黑色页岩。黑色页岩与多金属层均具 有 Ce、Dy 的负异常以及 Ho 的正异常, 但多金属 层明显表现出 Eu 的正异常,黑色页岩明显表现出 Eu的负异常,表明二者物质来源相似,但多金属层 更为复杂。Eu元素是指示环境变化的主要元素之 一,表明黑色页岩和多金属层的形成环境有所不同。 火山凝灰岩的稀土元素配分曲线呈现轻、重稀土 富集程度相近, Ce呈正异常和 Eu 为负异常, 与黑 色页岩和多金属层没有明显的异同性(图 3a-b)。 凝灰岩的 PGEs 含量明显高于黑色页岩(围岩), 而 与多金属层相近。其Cl球粒陨石标准化模式图表 现为Ir、Ru相对分散, 而Rh、Pt和Pd相对富集,



图 3 湘黔地区(大竹流水、马路河、三岔、慈利)黑色页岩、多金属层稀土元素配分曲线对比图(数据引自吴朝东 等, 2001; Xu et al., 2013; Pi et al., 2013; Han et al., 2015; 北美页岩数据来自 Haskin et al., 1968) Fig. 3 Comparison of the distribution curves of rare earth elements in black shale and polymetallic layers in Hunan and

Guizhou areas (Dazhuliushui, Maluhe, Sancha, and Cili) (data cited from Wu et al., 2001; Xu et al., 2013; Pi et al., 2013; Han et al., 2015; data for North American shales are according to Haskin et al., 1968)

凝灰岩 PGEs 配分模式与黑色页岩、多金属均没有 明显的相似性(图 4a-b),对多金属层、黑色页岩的 物质来源指示较弱。

通过分步提取华南黑色岩系中的多金属层 PGEs,并测量其不同相态中PGEs的含量。结果表 明PGEs主要是赋存于有机质及硫化物相中(王敏 等,2004)。此外,也有研究发现,黑色页岩中富有 机质黏土岩的Au(1900×10⁻⁶)、Pt(600×10⁻⁶)、Pd (1900×10⁻⁶)具有很高的富集量,而矿物中主要存 在砷化物以及铀钍矿,Pt与U成正相关。同时,富 矿层中Pd是以砷化物以及Au-Ag集合体而存在 (Kucha, 1982; Kucha and Przybylowicz, 1999)。可 以说明富有机质页岩中有机质以及硫化物对于 PGEs 的吸附作用也同样影响着黑色页岩中PGEs 的配分。因此,单一采用PGEs 的配分曲线来说明 含矿层中PGEs 的来源是不够的。

Ni-Mo多金属层中存在多阶段、多类型的黄铁矿,还有 MoSC、针镍矿、闪锌矿等硫化物。针镍矿、闪锌矿和脉状黄铁矿嵌合生长,具有层状和脉状结构。Mo-Fe或 Ni-Zn 硫化物的交替沉淀是由富 Mo-Fe或 Ni-Zn 的热液间歇性地向南华盆地深水中释放所引起的,表现为喷流沉积过程(Han et al., 2020)。

大竹流水、马路河、三岔和慈利 Ni-Mo 多金属 矿床稀土研究表明,区域上黑色页岩的稀土元素组 成没有明显差异。而在黑色页岩和多金属层中,从 北美页岩标准化 REEs 模式图上可以看出(图 3ab), 二者整体为微弱右倾, 即轻稀土略为富集; 黑色 页岩中的稀土富集系数相对集中, 而多金属层的变 化范围较大。表明二者的主要物质来源是一致的, 但多金属层中混合有他源物质。

同一矿区,多金属层的 Mo 同位素范围往往大 于黑色页岩,如:湘黔地区 Ni-Mo 多金属矿床(马 路河、大竹流水、丁台、三岔)牛蹄塘组黑色页岩 剖面上, Mo 同位素组成具有三个特征: (1)具有极 高的金属含量,较重的 δ^{98} Mo 值; (2) δ^{98} Mo 组成不 均一; (3)最下部 δ^{98} Mo 值较轻,最上部 δ^{98} Mo 值则 波动不大(Xu et al., 2012)。同样,湖南杨家坪下寒 武统牛蹄塘组黑色页岩 Mo 同位素研究表明,下部 地层 Mo、U、V 富集, Mo 同位素组成不均一, δ^{98} Mo 为 0.65‰~2.14‰。而上部地层相反, δ^{98} Mo 为 1.16‰~1.71‰(Cheng et al., 2016)。表明多金 属层中 Mo 同位素的组成更为复杂,即 Mo 的来源 或沉积环境的氧化还原性必然也更为复杂(Wen et al., 2011, 2015; Ye et al., 2020)。

遵义小竹流水 Ni-Mo 多金属矿床中黄铁矿 Fe 同位素及原位 S 同位素研究表明, 多金属层中 黄铁矿的 S、Fe 同位素与黑色页岩中差异明显, 指 示黄铁矿存在不同的源区(Yang et al., 2022)。

4.2.3 成岩成矿环境对火山活动的指示

火山活动带来热液,"热液来源"特征指示火 山活动参与的信息。有学者发现,页岩中高的总有



图 4 湘黔地区(大竹流水、马路河、水东、三岔)铂族元素配分曲线对比图(数据引自 Mao et al., 2002; Lehmann et al., 2007; Xu et al., 2013; Pi et al., 2013; Han et al., 2015; C1 球粒陨石数据来自 Anders and Grevesse, 1989) Fig. 4 Comparison of the distribution curves of platinum group elements in black shale and polymetallic layers in Hunan and Guizhou areas (Dazhuliushui, Maluhe, Shuidong and Sancha) (data cited from Mao et al., 2002; Lehmann et al., 2007; Xu et al., 2013; Pi et al., 2015; data for C1 chondrite are according to Anders and Grevesse, 1989)

机碳(TOC)值和有机质富集通常对应于富含火山 岩的层段(Lee et al., 2018)。扬子地块早寒武世黑 色页岩底部多金属层中, TOC 含量明显高于其围 岩地层(Jin et al., 2020; 夏鹏等, 2020)。这一现象 是否与区内火山活动有关?如果有,因火山岩浆、 热液的加入,沉积环境应有所变化。前已述及,研 究区黑色页岩与多金属层 Eu 异常不同(图 3a-b)。 此外,大竹流水、三岔、马路河、慈利和纳雍水东 Ni-Mo 多金属矿区的氧化还原指示性元素如 U、V、 Ni、Cr在黑色页岩和多金属层中均比较集中,且相 关元素含量及比值 V/(V+Ni) 和 V/Cr 有如下特点: (1)黑色页岩中的U略低于多金属层;(2)黑色页 岩中 V/(V+Ni) 大于多金属层; (3) 黑色页岩中 V/Cr 值略低于多金属层(Xu et al., 2013; Han et al. 2015; Wei et al., 2021)。指示多金属层和黑色页岩 的形成环境有差异,多金属层偏于"氧化",而黑 色页岩为"还原"。同时,对遵义小竹流水 Ni-Mo 多金属矿床中黄铁矿 Fe 同位素的研究发现, Ni-Mo 多金属层中黄铁矿的 δ^{56} Fe、 δ^{57} Fe 值明显高于 围岩(黑色页岩),这同样表明多金属层偏向氧化环 境, 而黑色页岩为还原环境(Yang et al., 2022)。

综上,早寒武世黑色页岩沉积过程中,呈现有 以下特征:(1)火山凝灰岩广泛发育,且 526~ 518 Ma 期凝灰岩与 Ni、Mo、V 富集具有明显的时 空关联性;(2)地层沉积构造、矿物组成以及 S、Fe、 N、Hg 同位素等地球化学信息均指示有火山活动 参与多金属的富集(Yin et al., 2017; Han et al., 2020; Fan et al., 2021; Zhu et al., 2021; Yang et al., 2022)。 即,火山岩(凝灰岩)与多金属层的时空关系、矿物 学和地球化学信息均指示多金属的富集与火山活 动存在成因关系。

5 结语与展望

埃迪卡拉纪至早寒武世,火山活动多期次且广 泛发育,火山岩是地层岩性的分界,是岩层中地球 化学参数的分界点,火山活动的发生,改变了沉积 环境,形成不同的沉积岩。火山岩与多金属层具有 明显的时空及地球化学关联性,地层沉积构造、矿 物组成,以及 S、Fe、Hg、Mo同位素等地球化学信 息均指示有火山活动参与多金属的富集。然而,在 "充分厘定华南早寒武世火山活动与黑色页岩中 多金属层的关系""火山活动过程中,火山岩浆及 其带来的挥发分、热液,以及火山物质等的加入对 沉积体系产生何种效应""火山活动提供的成矿 物源、提供哪些金属元素,以及对多金属元素沉淀 有何控制"等方面,需要进一步研究拓展。

致谢: 审稿人为本文提出了中肯的意见和建 议, 野外工作得到贵州大学付勇、郭川、夏鹏等 老师的指导和帮助,在此一并表示感谢。

References

- Anders E, Grevesse N, 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53 (1) : 179 214.
- Brengman L A, Fedo C M, 2018. Development of a mixed seawater-hydrothermal fluid geochemical signature during alteration of volcanic rocks in the Archean (similar to 2.7 Ga) Abitibi Greenstone Belt, Canada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 227: 227-245.
- Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al., 2018. Marine redox stratification on the earliest Cambrian (ca. 542–529 Ma) Yangtze Platform[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 504: 75 – 85.
- Chen D F, Pan J M, Xu W X, et al., 1998. Geochemistry of Sinian basalts from South China and its tectonic setting[J]. Acta Petrologica Sinica, 14 (3) : 343 – 350 (in Chinese with English abstract).
- Chen D Z, Wang J G, Qing H R, et al., 2009. Hydrothermal venting activities in the early Cambrian, South China: petrological, geochronological and stable isotopic constraints[J]. Chemical Geology, 258 (3-4) : 168-181.
- Chen D Z, Zhou X Q, Fu Y, et al., 2015. New U–Pb zircon ages of the Ediacaran–Cambrian boundary strata in South China[J]. Terra Nova, 27 (1) : 62-68.
- Cheng M, Li C, Zhou L, et al., 2016. Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters: A case study of the lower Cambrian Niutitang shales, South China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 183: 79 – 93.
- Cole D B, Mills D B, Erwin D H, et al., 2020. On the co-evolution of surface oxygen levels and animals[J]. Geobiology, 18 (3) : 260 – 281.
- Compston W, Zhang Z, Cooper J A, et al., 2008. Further SHRIMP geochronology on the early Cambrian of South China[J]. American Journal of Science, 308 (4) : 399-420.
- Dong L, Shen B, Lee C T, et al., 2015. Germanium/silicon of the Ediacaran–Cambrian Laobao cherts: Implications for the bedded chert formation and paleoenvironment interpretations[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 16 (3): 751-763.
- Dong Y P, Hui B, Sun S S, et al., 2024. The links between Neoproterozoic tectonics, paleoenvironment and Cambrian explosion in the Yangtze Block, China[J]. Earth Science Reviews, 248: 104638.
- Fan H F, Fu X W, Ward J F, et al., 2021. Mercury isotopes track the cause of carbon perturbations in the Ediacaran ocean[J]. Geology, 49 (3) : 248 – 252.
- Fan H F, Wen H J, Zhu X K, et al., 2013. Hydrothermal activity during Ediacaran–Cambrian transition: Silicon isotopic evidence [J]. Precambrian Research, 224: 23 – 35.
- Fang W X, Hu R Z, Su W C, et al., 2002. Geochemical characteristics of Dahebian–Gongxi superlargeharite deposits and analysis on its background of tectonic geology, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 18 (2) : 247 – 256 (in Chinese with English abstract).

Feng L J, Li C, Huang J, et al., 2014. A sulfate control on marine

mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529–521Ma) Yangtze platform, South China[J]. Precambrian Research, 246: 123 – 133.

- Fu Y, Dong L, Li C, et al., 2016. New Re–Os isotopic constrains on the formation of the metalliferous deposits of the Lower Cambrian Niutitang formation[J]. Journal of Earth Science, 27 (2) : 271 – 281.
- Fu Y, Xia P, Long Z, et al., 2021. Continental weathering of Yangtze area during Edicaran (Sinian) Cambrian transition stage: Advances and prospects[J]. Geological Review, 67 (4) : 1077 – 1094 (in Chinese with English abstract).
- Gao P, Li S, Lash G G, et al., 2020. Silicification and Si cycling in a silica-rich ocean during the Ediacaran-Cambrian transition[J]. Chemical Geology, 552: 119787.
- Goldberg T, Strauss H, Guo Q, et al., 2007. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 254: 175 – 193.
- Han T, Fan H F, Wen H J, et al., 2020. Petrography and sulfur isotopic compositions of SEDEX ores in the early Cambrian Nanhua Basin, South China[J]. Precambrian Research, 345: 105757.
- Han T, Zhu X Q, Li K, et al., 2015. Metal sources for the polymetallic Ni–Mo–PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. Ore Geology Reviews, 67: 158 – 169.
- Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, et al., 1968. Relative and Absolute Terrestrial Abundances of the Rare Earths[J]. Origin and Distribution of the Elements, 889 – 912.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al., 1998. A Neoproterozoic snowball earth[J]. Science, 281: 1342 – 1346.
- Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, et al., 2009. Early Cambrian ocean anoxia in South China [J]. Nature, 459 (7248) : E5 – E6.
- Jin C S, Li C, Algeo T J, et al., 2016. A highly redox-heterogeneous ocean in South China during the early Cambrian (~529–514 Ma) : Implications for biota-environment co-evolution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 441: 38 – 51.
- Jin C S, Li C, Algeo T J, et al., 2020. Controls on organic matter accumulation on the early–Cambrian western Yangtze Platform, South China[J]. Marine and Petroleum Geology, 111: 75-87.
- Kimura H, Watanabe Y, 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian–Cambrian boundary[J]. Geology, 29: 995–998.
- Knoll A H, Carroll S B, 1999. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology[J]. Science, 284: 2129 – 2137.
- Kucha H, Przylowicz W, 1999. Noble metals in organic matter and clayorganic matrices, kupferschiefer, Poland[J]. Economic Geology, 94 (7) : 1137-1162.
- Kucha H, 1982. Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland[J]. Economic Geology, 77 (6) : 1587 – 1591.
- Lan Z W, Li X H, Chu X L, et al., 2017. SIMS U–Pb zircon ages and Ni–Mo–PGE geochemistry of the lower Cambrian Niutitang Formation in South China: Constraints on Ni–Mo–PGE mineralization and stratigraphic correlations[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 137:

141 - 162.

- Langsford N R, Jago J B, 2023. Lower Cambrian volcanism in the Hawker Group and the Billy Creek Formation, Arrowie Basin, Flinders Ranges, South Australia[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 70 (4) : 476-493.
- Lee C T, Jiang H, Ronay E, et al., 2018. Volcanic ash as a driver of enhanced organic carbon burial in the cretaceous[J]. Scientific Reports, 8: 4197.
- Lehmann B, Frei R, Xu L G, et al., 2016. Early Cambrian black shale–hosted Mo–Ni and V mineralization on the rifted margin of the Yangtze platform, China: reconnaissance chromium isotope data and a refined metallogenic model[J]. Economic Geology, 111 (1) : 89 – 103.
- Lehmann B, Nägler T F, Holland H D, et al., 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater[J]. Geology, 35: 403 – 406.
- Li C, Love G D, Lyons T W, et al., 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean [J]. Science, 328: 80-83.
- Li C, Zhang Z H, Jin C S, et al., 2020. Spatiotemporal evolution and causes of marine euxinia in the early Cambrian Nanhua Basin (South China) [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 546: 109676.
- Linnemann U, Ovtcharova M, Schaltegger U, et al., 2019. New high-resolution age data from the Ediacaran–Cambrian boundary indicate rapid, ecologically driven onset of the Cambrian explosion[J]. Terra Nova, 31 (1) : 49 – 58.
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J, 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere [J]. Nature, 506 (7488) : 307 315.
- Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al., 2002. Re–Os dating of polymetallic Ni–Mo–PGE–Au mineralization in lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. Economic Geology, 97: 1051–1061.
- McFadden K A, Huang J, Chu X, et al., 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation[J].
 Proceedings of the National Academy of Sciences, 105: 3197 3202.
- Och L M, Shields–Zhou G A, Poulton S W, et al., 2013. Redox changes in Early Cambrian black shales at Xiaotan section, Yunnan Province, South China[J]. Precambrian Research, 225: 166–189.
- Och L M, Shields–Zhou G A, 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling[J]. Earth Science Reviews, 110: 26 – 57.
- Okada Y, Sawaki Y, Komiya T, et al., 2014. New chronological constraints for Cryogenian to Cambrian rocks in the Three Gorges, Weng'an and Chengjiang areas, South China[J]. Gondwana Research, 25: 1027 – 1044.
- Pašava J, Frimmel H, Luo T Y, et al., 2010. Extreme PGE concentrations in Lower Cambrian acid tuff layer from the Kunyang phosphate deposit, Yunnan Province, South China–Possible PGE source for Lower Cambrian Mo–Ni–polyelement ore beds[J]. Economic Geology, 105: 1047 – 1056.
- Pi D H, Liu C Q, Shields–Zhou G A, et al., 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian

Niutitang Formation in Guizhou province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal [J]. Precambrian Research, 225: 218 – 229.

- Piper D Z, Calvert S E, 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition [J]. Earth Science Reviews, 95 (1-2): 63 - 96.
- Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, et al., 2012. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation[J]. Nature, 489 (7417) : 546-549.
- Sawaki Y, Nishizawa M, Suo T, et al., 2008. Internal structures and U-Pb ages of zircons from a tuff layer in the Meishucunian formation, Yunnan Province, South China[J]. Gondwana Research, 14 (1 – 2) : 148 – 158.
- Schröder S, Grotzinger J P, 2007. Evidence for anoxia at the Ediacaran–Cambrian boundary: The record of redox–sensitive trace elements and rare earth elements in Oman[J]. Journal of the Geological Society, 164 (1) : 175 – 187.
- Shen B, Xiao S H, Zhou C M, et al., 2010. Carbon and sulfur isotope chemostratigraphy of the Neoproterozoic Quanji Group of the Chaidam Basin, NW China: Basin stratification in the aftermath of an Ediacaran glaciation postdating the Shuram event? [J]. Precambrian Research, 177 (3-4) : 241-252.
- Shi C H, Cao J, Han S C, Hu K, et al., 2021. A review of polymetallic mineralization in lower Cambrian black shales in South China: Combined effects of seawater, hydrothermal fluids, and biological activity[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 561: 110073.
- Wang D, Ling H F, Struck U, et al., 2018. Coupling of ocean redox and animal evolution during the Ediacaran–Cambrian transition[J]. Nature Communications, 9 (1) : 2575.
- Wang H Z, Yang S N, Li S T, 1983. Mesozoic and Cenozoic basin formation in east China and adjacent regions and development of the continental margin[J]. Acta Geologica Sinica, 57 (3) : 213 – 223 (in Chinese with English abstract).
- Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al., 2012. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran–Cambrian transition and implications for bioradiation[J]. Chemical Geology, 306–307: 129 – 138.
- Wang J, Li Z X, 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up[J]. Precambrian Research, 122: 141-158.
- Wang M, Sun X M, Ma M Y, 2004. Geochemistry of ore-forming fluid and its metallogenetic significances of PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, Southern China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 43 (5): 98 – 102 (in Chinese with English abstract).
- Wei G Y, Planavsky N J, He T, et al., 2021. Global marine redox evolution from the late Neoproterozoic to the early Paleozoic constrained by the integration of Mo and U isotope records[J]. Earth Science Reviews, 214: 103506.
- Wei S C, Fu Y, Liang H P, et al., 2018. Re–Os geochronology of the Cambrian stage–2 and –3 boundary in Zhijin county, Guizhou province, China[J]. Acta Geochimica, 37 (2) : 323 – 333.
- Wen H J, Carignan J, Zhang Y X, et al., 2011. Molybdenum isotopic

records across the Precambrian–Cambrian boundary [J]. Geology, 39: 775 - 778.

- Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, et al., 2015. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 164: 1-16.
- Wu C D, Shen Y P, Hou Q L, 2001. Geochemistry characteristics and enrichment factors of platinum group elements in Black Rock series in Western Hunan[J]. Progress in Natural Science, 11 (5) : 507 – 513 (in Chinese with English abstract).
- Wu Y, Ma J X, Lin W L, et al., 2021. New anomalocaridids (Panarthropoda: Radiodonta) from the lower Cambrian Chengjiang Lagerstätte: Biostratigraphic and paleobiogeographic implications[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 569: 110333.
- Wu Y W, Yin R S, Li C, et al., 2022. Global Hg cycle over Ediacaran–Cambrian transition and its implications for environmental and biological evolution [J]. Earth and Planetary Science Letters, 587: 117551.
- Xia P, Fu Y, Yang Z, et al., 2020. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica, 94 (3) : 947 – 956 (in Chinese with English abstract).
- Xu L G, Lehmann B, Mao J W, et al., 2012. Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment[J]. Chemical Geology, 318-319 (1) : 45 - 59.
- Xu L G, Lehmann B, Mao J, 2013. Seawater contribution to polymetallic Ni–Mo–PGE–Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry[J]. Ore Geology Reviews, 52: 66 – 84.
- Xue Z X, Yin R S, Lehmann B, et al., 2022. Mercury isotopes reflect variable metal sources as a function of paleo-depositional setting in the Ediacaran-Cambrian Ocean, South China[J]. Precambrian Research, 378: 106749.
- Yang E L, Wu P, Lü X B, et al., 2021. Dating of the basal Cambrian in the Kuruktag area of the Tarim craton: LA–ICP–MS zircon U–Pb age of tuffs[J]. Acta Geologica Sinica, 95 (11) : 3256 – 3265 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z, Wu P, Fu Y, et al., 2022. Coupling of the redox history and enrichment of Ni–Mo in black shale during the early Cambrian: Constraints from S–Fe isotopes and trace elements of pyrite, South China[J]. Ore Geology Reviews, 143: 104749.
- Ye Y T, Wang H J, Wang X M, et al., 2020. Tracking the evolution of seawater Mo isotopes through the Ediacaran–Cambrian transition[J]. Precambrian Research, 350: 105929.
- Yin R S, Xu L G, Lehmann B, et al., 2017. Anomalous mercury enrichment in Early Cambrian black shales of South China: Mercury isotopes indicate a seawater source [J]. Chemical Geology, 467: 159 – 167.
- Zeng Z G, Chen Z X, Zhang Y X, 2020. Seafloor hydrothermal activities and their geological environments and products [J]. Marine Sciences, 44 (7) : 143 – 155 (in Chinese with English abstract).

- Zhang S H, Li H Y, Jiang G Q, et al., 2015. New paleomagnetic results from the Ediacaran Doushantuo Formation in South China and their paleogeographic implications[J]. Precambrian Research, 259: 130 – 142.
- Zhou M Z, Luo T Y, Li Z X, et al., 2008. SHRIMP U–Pb zircon age of tuff at the bottom of the Lower Cambrian Niutitang Formation, Zunyi, South China[J]. Chinese Science Bulletin, 53 (4) : 576 – 583.
- Zhou M Z, Luo T Y, Liu S R, et al., 2013. SHRIMP zircon age for a K-bentonite in the top of the Laobao Formation at the Pingyin section, Guizhou, South China[J]. Science China: Earth Sciences, 43 (7) : 1195 – 1206 (in Chinese with English abstract).
- Zhu G Y, Wang P J, Li T T, et al., 2021. Mercury record of intense hydrothermal activity during the early Cambrian, South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 568: 110294.
- Zhu M Y, Zhao F C, Yin Z J, et al., 2019. The Cambrian explosion: Advances and perspectives from China[J]. Science China: Earth Sciences, 49 (10) : 1455 – 1490 (in Chinese with English abstract).
- Zhu R X, Li X H, Hou X G, et al., 2009. SIMS U–Pb zircon age of a tuff layer in the Meishucun section, Yunnan, southwest China: Constraint on the age of the Precambrian–Cambrian boundary[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 52: 1385 – 1392.

附中文参考文献

- 陈多福,潘晶铭,徐文新,等,1998.华南震旦纪基性火山岩的地 球化学及构造环境[J].岩石学报,14(3):343-350.
- 方维萱,胡瑞忠,苏文超,等,2002.大河边-新晃超大型重晶石矿 床地球化学特征及形成的地质背景[J].岩石学报,18(2): 247-256.
- 付勇,夏鹏,龙珍,等,2021.扬子地区震旦纪-寒武纪转折期大陆 风化研究进展与展望[J].地质论评,67(4):1077-1094.
- 王鸿祯,杨森楠,李思田,1983.中国东部及邻区中、新生代盆地 发育及大陆边缘区的构造发展[J].地质学报,57(3):213-223.
- 王敏,孙晓明,马名扬,2004.华南黑色岩系铂多金属矿成矿流体 地球化学及其矿床成因意义[J].中山大学学报:自然科学版, 43 (5):98-102.
- 吴朝东,申延平,侯泉林,2001.湘西黑色岩系铂族元素地球化学特征及富集因素[J].自然科学进展,11(5):507-513.
- 夏鹏,付勇,杨镇,等,2020.黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环 境与有机质富集关系[J].地质学报,94(3):947-956.
- 杨恩林,吴攀,吕新彪,等,2021. 塔里木克拉通库鲁克塔格下寒 武统底界年龄: 锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年 [J]. 地质学报, 95 (11): 3256-3265.
- 曾志刚,陈祖兴,张玉祥,等,2020.火山热液活动的环境与产物[J].海洋科学,44(7):143-155.
- 周明忠, 罗泰义, 刘世荣, 等, 2013.贵州江口平引老堡组顶部的 锆石 SHRIMP 年龄与对比意义[J].中国科学:地球科学, 43 (7): 1195-1206.
- 朱茂炎,赵方臣,殷宗军,等,2019.中国的寒武纪大爆发研究: 进展与展望[J].中国科学:地球科学,49(10):1455-1490.