地 质 科 学
2023年4月 CHINESE JOURNAL OF GEOLOGY 58(2):461—473

DOI:10.12017/dzkx.2023.028

鄂西地区上泥盆统碳质粉砂岩及黄铁矿地球化学特征*

陈友智[1] 唐 永[2] 任廷聪[3] 何 勇[4]

(1. 中国石油集团东方地球物理勘探有限责任公司西南物探研究院 成都 610213; 2. 长江大学非常规油气湖北省协同创新中心 武汉 430100; 3. 重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队 重庆 400038; 4. 四川省煤田地质工程勘察设计研究院 成都 610000)

摘 要 晚泥盆世弗拉期—法门期(F-F)之交生物大灭绝事件一直是被学者关注的热点，事件的起因与机制并没有定论。前人对华南地区事件期沉积序列、地层同位素、底栖、微体生物和维管植物的类型及演化进行了研究。但对事件起始期下Kellwasser事件研究较为薄弱，对其古气候、古环境认识尚不足。针对这些问题，本文对鄂西地区上泥盆统黄家磴组碳质粉砂岩与沉积黄铁矿微量元素与硫同位素进行测试分析，探讨了下Kellwasser事件期气候与环境。研究获得下列认识：1）晚泥盆世弗拉期鄂西地区为淡水环境，气候潮湿，水温约为31 ℃；2）受陆源营养物质供给的影响，海洋中生物生产力较高，大量沉积有机质分解，厌氧带向下扩张，造成水体氧化—还原带分层；3）大气氧含量介于17.23%～21.18%，黄铁矿$\delta^{34}S$介于-12.01‰～-4.67‰，均未见明显波动；4）下Kellwasser事件未表现出明显的火山喷发、海水缺氧与构造作用成因的特征。研究成果为理解F-F生物大灭绝事件起因提供了参考，也丰富了中-上扬子地区晚泥盆世古气候、古环境认识。

关键词 中-上扬子 微量元素 弗拉期 Kellwasser事件 黄铁矿

中图分类号：P534.44 **文献标识码**：A **文章编号**：0563-5020(2023)02-461-13

晚泥盆世弗拉期—法门期生物大灭绝事件是地质历史演化重大转折期研究的热点(Bush et al., 2015; Ma et al., 2016; Liu et al., 2021; Zhao et al., 2022)。学者们通过研究盆地沉积层序(黄思静，1997；陈洪德等，2011)，稳定同位素地球化学(Chen et al., 2005; Xu et al., 2012; 徐冉等，2015; Huang and Gong, 2016)，浅水底栖生物组合(陈秀琴等，2004)，牙形刺生境分布类型(Huang and Gong, 2016)以及维管植物演化特征(Xue et al., 2018)等方面，来揭示华南地区F-F之交海洋环境特征以及生物演化规律。从微量元素地球化学特征方面对中-上扬子地区F-F之交事件期沉积古环境与古气候研究则较为薄弱。

不同沉积环境下，元素具有不同的氧化—还原性质，造成地层记录中元素组分含量和比值的差异，因此微量元素分析被广泛应用于沉积古环境及古气候研究(Bhatia

* 湖北省页岩气资源调查评价项目(编号：WHJK-ZFCG-20210524，JKQK-ZFCG-2022050502)资助。
陈友智，男，1982年生，博士，高级工程师，构造地质学专业。E-mail：cugchenyz@126.com
2022-08-09收稿，2022-11-30改回。

and Crook，1986）。沉积成因的细粒和草莓状黄铁矿保留了沉积时海水中微量元素的信息（Rickard，2021），因而分析有机质岩中黄铁矿微量元素及同位素，能获得沉积时古气候与古环境等信息（Nothdurft et al.，2004；Large et al.，2014；Cannell et al.，2022；Yang et al.，2022）。鄂西地区上泥盆统黄家磴组与写经寺组分别对应于弗拉阶与法门阶（Xue et al.，2018）。本文通过研究中-上扬子地区黄家磴组碳质岩与沉积黄铁矿微量元素与硫同位素，来分析晚泥盆世弗拉期古环境、古气候，为研究弗拉期—法门期生物大灭绝事件背景过程提供参考。

1 地质背景

晚泥盆世弗拉期—法门期生物大灭绝事件是显生宙5次重大生物集群灭绝事件之一（Sepkoski，1996）；该期事件以Kellwasser事件为起点，以泥盆纪—石炭纪之交的Hangenberg事件为结束，造成泥盆纪的特色珊瑚、腕足类、层孔虫类灭绝，低纬度浅水礁生态系统坍塌，接近80%的物种消失（王玉钰等，2020）。Kellwasser事件又分为上、下两期，下Kellwasser事件发生于弗拉期的中-晚期，上Kellwasser事件发生于弗拉期—法门期之交（郄文昆等，2019）。下Kellwasser事件在华南地区研究程度不高，特征不明显，主要表现为碳同位素小幅正偏、氧与锶同位素明显偏移（徐冉等，2015；郄文昆等，2019）。上Kellwasser事件则对生态系统造成一定程度的破坏，同时同位素也记录海洋化学环境的变化（郄文昆等，2019）。F-F灭绝事件起因尚未形成统一认识，诸如地外天体撞击、构造运动、海平面变化、海水缺氧、海底热液活动以及海洋酸化等（徐冉等，2015）。

上扬子地台鄂西地区上泥盆统弗拉阶黄家磴组为滨浅海相碎屑沉积，以黄绿、灰绿色页岩、砂质页岩和砂岩为主，偶夹鲕状赤铁矿层。雪峰隆起西侧湘鄂西褶皱带来凤向斜北西翼出露泥盆系黄家磴组碳质粉砂岩，层厚约10 m，层内见大量球粒状和立方体状黄铁矿，前者直径达2 cm（图1a、图1b）。显微镜下纹层表现出粒序，向南东方向石英含量逐渐减少（照片中方位），粒度逐渐降低，石英颗粒定向性良好，局部见云母。有机质纹层断续分布，为石英纹层夹持，表明沉积水动力剧烈变化（图1c）。

2 实验方法与结果

2.1 全岩微量元素特征

笔者选取宣恩县以东约27 km处，椿木营乡河西地区（GPS定位为：29°59′8.503″N、109°47′30.761″E，海拔1 483 m）上泥盆统黄家磴组中-上部碳质粉砂岩样品7件，送至澳实分析检测（广州）有限公司电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）实验室进行微量元素测试，测试标准依据DZ/T0223-2001，分析误差小于5%。岩石样品稀土元素测试结果如表1和表2。岩石总ΣREE介于127.81×10^{-6} ~ 204.93×10^{-6}，LREE/HREE介于9.26 ~ 10.39之间，表明LREE元素富集，HREE元素亏损，δEu负异常、δCe正异常（表1）。轻稀土元素分异程度值La_N/Sm_N介于6.98 ~ 7.83之间，平均7.33。重稀土元素分异程度值Gd_N/Yb_N介于1.24 ~ 1.80之间，平均1.61。经澳大利亚太古代页岩（PAAS）标准化后，测试元素

值分布如图2，除层系底部样品No1之外，其它样品明显高于PAAS。

2.2　黄铁矿微量元素与硫同位素特征

为了避免成岩作用的影响，剔除大的球形黄铁矿之后，将待测岩石碎样，在镜下

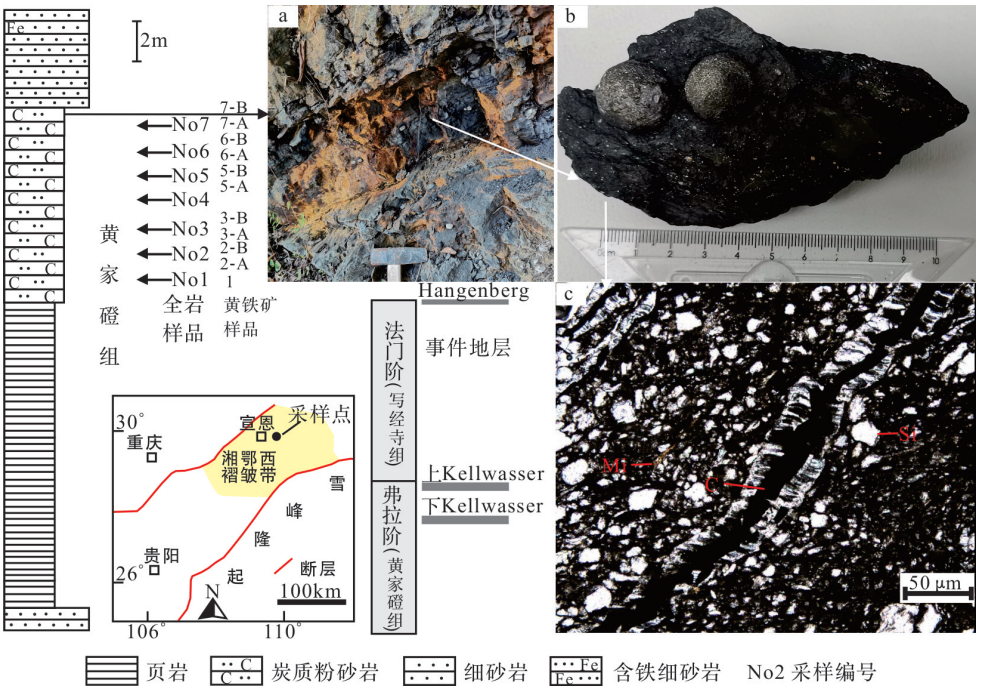

图1　不同尺度岩石特征和地层柱状图

a. 野外露头；b. 手标本照片；c. 显微照片；Mi. 云母；Si. 石英；C. 碳质

Fig. 1　Maps of rock characteristics at different scales and stratigraphic column

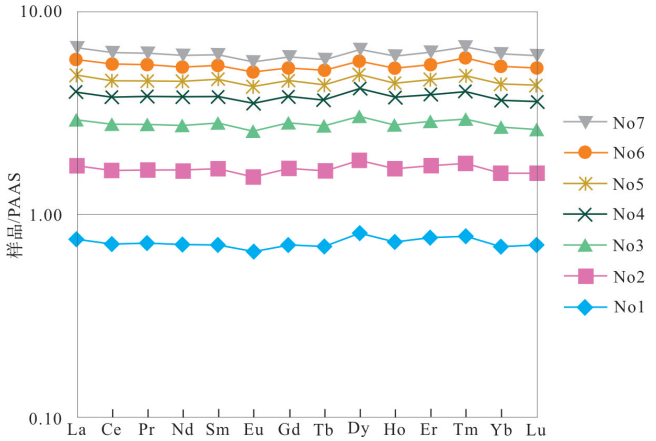

图2　全岩稀土元素PAAS标准化配分模式图

Fig. 2　PAAS normalized REE distribution patterns of whole rocks

表 1 岩石微量元素/$\times10^{-6}$和稀土元素/$\times10^{-6}$测试结果

Table 1 The contents of trace elements/$\times10^{-6}$ and rare earth elements/$\times10^{-6}$ of rocks

元素	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7
La	28.50	37.50	44.90	40.80	30.50	37.60	28.90
Ce	57.00	74.40	88.70	81.00	61.40	74.00	56.50
Pr	6.46	8.36	9.82	8.98	6.77	7.89	6.02
Nd	22.70	30.00	34.80	31.70	23.90	26.90	20.60
Sm	3.96	5.37	6.25	5.66	4.30	4.81	3.69
Eu	0.72	0.97	1.15	1.01	0.81	0.83	0.60
Gd	3.32	4.55	5.22	4.72	3.26	3.80	2.65
Tb	0.53	0.73	0.81	0.75	0.50	0.60	0.44
Dy	3.55	4.57	5.08	4.82	3.18	3.90	2.99
Ho	0.73	0.94	1.06	1.01	0.65	0.83	0.65
Er	2.22	2.79	3.23	2.98	2.02	2.58	2.00
Tm	0.31	0.40	0.46	0.43	0.32	0.42	0.33
Yb	1.93	2.53	3.02	2.71	2.05	2.64	2.13
Lu	0.30	0.39	0.43	0.41	0.31	0.41	0.31
Sr	60.40	60.50	71.30	64.60	63.20	50.70	42.00
Ba	114.50	233.00	305.00	270.00	165.00	260.00	210.00
K	5700.00	13500.00	17900.00	15900.00	11200.00	16000.00	12400.00
Cr	80.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
Fe	6800.00	23300.00	26200.00	8000.00	26600.00	12800.00	11800.00
Zn	4.00	6.00	6.00	6.00	3.00	6.00	7.00
Al	23700.00	34600.00	44100.00	39100.00	27000.00	38000.00	29400.00
Co	0.90	1.10	1.30	0.90	1.20	1.00	1.30
Ni	4.80	6.90	8.10	3.90	8.70	4.40	4.90
Na	500.00	700.00	900.00	700.00	500.00	800.00	600.00
Ca	200.00	300.00	300.00	200.00	300.00	300.00	400.00
Cu	5.20	7.40	9.00	4.60	9.60	5.90	5.30
Mg	400.00	800.00	900.00	800.00	500.00	700.00	500.00
Sr	60.40	60.50	71.30	64.60	63.20	50.70	42.00
V	27.00	44.00	49.00	43.00	39.00	58.00	42.00
Zr	271.00	308.00	357.00	330.00	241.00	308.00	249.00
Th	8.58	11.40	14.40	12.75	9.14	11.95	8.67
∑REE	132.23	173.50	204.93	186.98	139.97	167.21	127.81
LREE	119.34	156.60	185.62	169.15	127.68	152.03	116.31
HREE	12.89	16.90	19.31	17.83	12.29	15.18	11.50
LREE/HREE	9.26	9.27	9.61	9.49	10.39	10.02	10.11
La_N/Sm_N	7.20	6.98	7.18	7.21	7.09	7.82	7.83
Gd_N/Yb_N	1.72	1.80	1.73	1.74	1.59	1.44	1.24
δEu	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21	0.19	0.19
δCe	3.26	3.24	3.24	3.25	3.29	3.25	3.24

表 2　黄铁矿微量元素/$\times10^{-6}$和稀土元素/$\times10^{-6}$测试结果

Table 2　The contents of trace elements/$\times10^{-6}$ and rare earth elements/$\times10^{-6}$ of pyrites

元素	2-A	2-B	3-A	3-B	5-A	5-B	6-A	6-B
La	1.60	1.20	1.00	0.60	0.90	0.70	0.80	0.50
Ce	3.90	2.60	1.90	1.20	1.70	1.40	1.30	0.80
Pr	0.33	0.25	0.20	0.13	0.17	0.15	0.10	0.09
Nd	1.20	0.90	0.70	0.50	0.60	0.50	0.40	0.30
Sm	0.24	0.17	0.15	0.10	0.17	0.11	0.10	0.08
Eu	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	–
Gd	0.20	0.13	0.13	0.08	0.10	0.07	0.09	0.08
Tb	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Dy	0.18	0.13	0.14	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08
Ho	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Er	0.10	0.07	0.09	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05
Tm	0.02	0.01	0.02	0.01	–	–	–	–
Yb	0.09	0.08	0.07	0.06	0.06	0.04	0.05	0.06
Lu	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Se	8.00	7.00	6.00	7.00	8.00	7.00	6.00	5.00
Co	5.60	6.00	4.20	4.20	3.60	3.70	4.30	4.00
Ag	1.34	1.34	0.96	0.84	1.30	1.26	0.56	0.51
As	370.00	378.00	461.00	484.00	509.00	495.00	739.00	802.00
Cu	72.00	77.50	50.10	52.40	77.00	72.80	35.90	34.00
Mo	13.05	13.50	12.55	12.65	12.80	13.75	11.15	10.90
Pb	115.50	122.50	74.40	78.60	102.50	107.50	72.40	76.50
Sb	5.72	5.02	3.11	5.30	5.70	4.51	2.71	2.23
∑REE	7.99	5.63	4.49	2.90	3.91	3.16	3.05	2.09
LREE	7.31	5.15	3.98	2.55	3.56	2.88	2.73	1.77
HREE	0.68	0.48	0.51	0.35	0.35	0.28	0.32	0.32
LREE/HREE	10.75	10.73	7.80	7.29	10.17	10.29	8.53	5.53
La_N/Sm_N	6.67	7.06	6.67	6.00	5.29	6.36	8.00	6.25
Gd_N/Yb_N	2.22	1.63	1.86	1.33	1.67	1.75	1.80	1.33
δEu	0.18	0.20	0.21	0.22	0.15	0.22	0.32	0.00
δCe	4.04	3.59	3.17	3.29	3.18	3.29	2.89	2.71

其中，–代表未检出.

挑出黄铁矿样品19件，其中8件进行微量元素测试，11件进行硫同位素测试。微量元素测试方法与全岩样品相同。硫同位素测试采用EA-MS连线分析法，将黄铁矿研磨至200目以下，称取20～100 μg待测样品，在1 020 ℃下氧化为SO_2，用Flash-EA与MAT-253质谱仪联机测试所得，参考V-CDT标准化，分析误差$\delta^{34}S\leqslant0.2‰$。黄铁矿微量元素测试结果如表2，硫同位素结果如图3。

黄铁矿ΣREE介于2.09×10^{-6}～7.99×10^{-6}，LREE/HREE介于5.53～10.75之间，LREE元素富集，HREE元素亏损，δEu负异常、δCe正异常。轻稀土元素分异程度值La_N/Sm_N

介于5.29～8.00之间，平均6.54。重稀土元素分异程度值Gd_N/Yb_N介于1.33～2.22之间，平均1.70。黄铁矿$\delta^{34}S$介于−12.01‰～−4.67‰，平均−7.95‰。地层从下至上同位素值表现出先减小后增大的趋势(图3)。

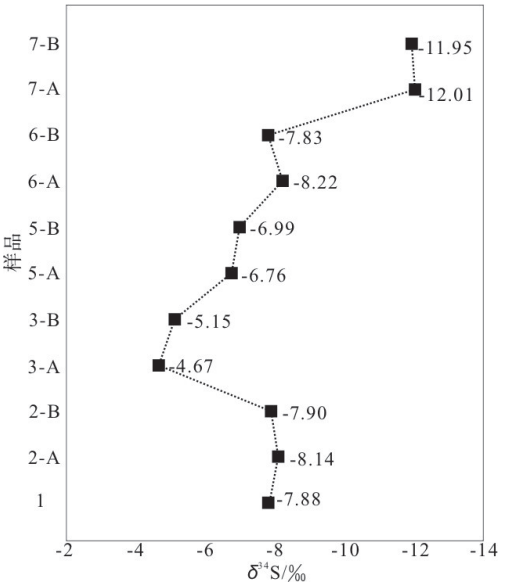

图3 黄铁矿$\delta^{34}S$分布图

Fig. 3 $\delta^{34}S$ distribution map of pyrite

3 讨 论

3.1 古盐度、古水温与古气候

由于钡离子半径较大，具有比锶小的水合能，易被粘土矿物、胶体及有机质等吸附，使得陆相和海陆过渡相沉积物中钡含量较高，海洋沉积物吸附的钡较少；而锶具有比钡较大的活动性，在搬运过程中不易被吸附或形成化学沉淀，游离态的锶大部分被搬运入海。这使得陆相沉积物相对富Ba贫Sr，海相沉积物相对富Sr贫Ba(田景春等，2016)。水体盐度偏低时，重碳酸盐形式的Sr、Ba出现，当盐度偏高时，水体中Sr相对Ba趋向于富集。因此，沉积物中的Sr/Ba值可以用来指示海陆相沉积环境和古盐度(郑荣才等，1999)。Sr/Ba值小于0.6为淡水(陆相)，介于0.6～1.0为半咸水(海陆过渡相)，大于1.0为咸水(海相)(王益友等，1979)。本文研究剖面Sr/Ba比值为0.20～0.53，平均0.29，为陆相淡水沉积(表3)。

学者统计了Sr元素与古水温关系的经验公式：$Y = 2\,578-80.8\times T$，Y为Sr元素含量，单位为10^{-6}，T为温度，单位为℃。研究区晚泥盆纪古水温31.02 ℃～31.39 ℃，平均31.18 ℃，为暖水环境(侯恩刚等，2015；Chen et al.，2021)。

潮湿气候条件下，沉积岩中Fe、Zn、Al、Co、Ni等元素含量较高；而干燥气候条件下，Na、Ca、Mg、Sr等元素以盐类的形式在水底富集，它们含量相对增高。古气候

表3 全岩微量元素计算参数结果表

Table 3 Table of calculation parameters of trace elements in whole rock

参数	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	平均值
Sr/Ba	0.53	0.26	0.23	0.24	0.38	0.20	0.20	0.29
T/℃	31.16	31.16	31.02	31.11	31.12	31.28	31.39	31.18
C	0.99	1.50	1.29	0.45	2.10	0.71	0.84	0.99
P/Ti	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05	0.43
$Ba_{bio}/\times10^{-6}$	112	229	301	266	162	256	207	219
$U/\times10^{-6}$	1.95	2.41	3.10	2.84	1.85	2.47	1.98	2.37
$Th/\times10^{-6}$	8.58	11.40	14.40	12.75	9.14	11.95	8.67	10.98
U/Th	0.23	0.21	0.22	0.22	0.20	0.21	0.23	0.22

指数 $C = \Sigma(Fe+Zn+Cr+V+Co+Ni)/\Sigma(Ca+Mg+Sr+Ba+Na+K)$，介于0.4～0.6为半干燥—半干燥气候，0.6～0.8为半潮湿的气候，0.8～1.0为潮湿气候（杨平等，2006）。研究区样品 C 值介于0.45～2.10，主要以潮湿气候为主（表3）。

3.2　古生产力

元素P主要来源于水生生物，能够反映初级生产力大小。为去除自生矿物或沉积有机质对P的稀释作用，常用P/Ti值大小来判断初级生产力。研究区7个样品P的含量介于0.013%～0.018%，平均0.015%。P/Ti值介于3%～5%，平均4.3%，P含量偏高（表3）。表明水体的初级生产力较高（范柏江等，2022）。

生物成因的Ba与生物吸收或有机质降解相关，可以用来反映生产力的大小（徐冉等，2015）。Ba_{bio} 指沉积物中除去陆源碎屑输入所占比例之后，剩余生命活动所贡献的“过剩”Ba，常用公式 $W(Ba_{bio}) = WBa_{sample} - W(Ti_{sample}) \times [W(Ba)/W(Ti)]_{PAAS}$（Dymond et al.，1992），太古代页岩中没有生命活动，因此计算时陆源贡献由澳大利亚太古代页岩中元素值替代（Taylor and Mclenann，1985）。研究区 Ba_{bio} 值介于 112×10^{-6}～301×10^{-6}，平均值 219×10^{-6}，正常期该值在 31.82×10^{-6} 左右，表明具有较高的生产力（表3）。

沉积岩中镍、铜、锌的地球化学行为与有机质密切相关（陈慧等，2010），也可能来源于热液。晚泥盆世华南主要的深大断裂，如右江断裂、昆仑关—南丹断裂活动性较强，伴随着强烈的岩浆热作用（黄虎，2015），热液沿等密线向周围可能扩散数十甚至数千公里，研究地层中镍、铜、锌元素存在源自热液的可能性。陆壳中U与Th元素含量比值大于1通常指示热液沉积形成的岩石，若小于该值为正常沉积岩（Bostrom et al.，1983）。研究区U/Th值介于0.20～0.23，表明沉积时未受到热液影响（表3）。

镍、铜、锌均易被黄铁矿捕获，它们的富集暗示沉积物中有较高的有机质，其元素含量能指示古生产力高低（陈慧等，2010）。首先计算微量元素 X 的过剩值 X_{XS}，利用太古代平均页岩（PAAS）中微量元素含量对全岩微量元素进行Ti校正，校正公式为：$X_{XS} = X_{total} - Ti_{total} \times (X/Ti)_{PAAS}$，其中 $(X/Ti)_{PAAS}$ 源引自Taylor and Mclennan（1985）。之后，用校正的元素求取古生产力替代指标综合系数：$Y = 0.610\ 962\times Zn_{XS} + 0.593\ 955\times Cu_{XS} + 0.523\ 396\times Ni_{XS}$（Tribovillard et al.，2008）。计算出综合系数均为负值，说明营养物质均源于陆源。

3.3　氧化还原环境

氧化条件下Co元素相比Ni元素更富集，Ni/Co值大于7代表还原环境，Ni/Co值小于5指示氧化环境，两者之间代表厌氧或者亚还原环境（Xiong and Xiao，2011）。样品Ni/Co值介于3.77～7.25，平均5.37，代表3种情况均存在。

V和Ni也是指示沉积环境氧化—还原条件的重要元素，在低pH值和贫氧条件下V经常与有机质一起保存下来（Lewan and Maynards，1982）。V/(V+Ni)值在0.46为氧化—还原环境分界线，高的V/(V+Ni)值介于0.84～0.89指示水体分层（乔锦琪等，2016）。研究区样品为0.82～0.93，平均0.88，表明存在水体分层。样品Ni/Co与V/(V+Ni)值分布图表明，碳质粉砂岩沉积时水体存在氧化—还原状态分层（图4）。造成水体分层的原

因可能是陆源丰富营养物质大量输入，古生产力升高，大量有机质分解时消耗了底层水体中的氧，厌氧带向下扩张所致。

3.4 大气氧含量

Se和Co是氧化还原敏感元素，沉积黄铁矿Se/Co比值能反映大气氧含量（Large et al.，2017）。Large et al.（2019）对许多泥盆系—石炭系海相黄铁矿发现Se和Co浓度曲线与氧含量有很好的相关性。对比研究获得黄铁矿Se/Co计算大气氧含量方程式（Steadman et al.，2020）：大气氧含量 = 30×[R/(1+R)]，其中R = 10×[0.89×log(Se/Co) +0.07]。

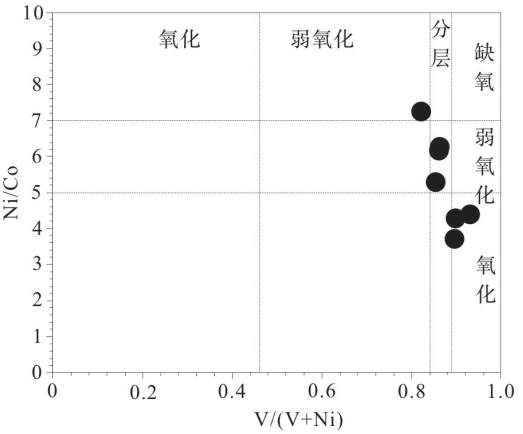

图4 Ni/Co与V/(V+Ni)交汇图

Fig. 4 Intersection of Ni/Co and V/(V+Ni)

研究区样品大气氧含量值如表4，晚泥盆世弗拉期大气氧含量17.23%～21.18%，平均值18.9%±1.05%。该大气氧含量值吻合Cannell et al.（2022）利用黄铁矿微量元素计算的该时期氧含量正常范围10%～23%。大气氧含量未明显变化，海洋生产力高，陆源风化营养物质供给充足等现象，表明鄂西地区下Kellwasser事件与桂林地区表现相似（徐冉等，2015）。

表4 黄铁矿Se/Co计算大气氧含量参数表

Table 4 Table of parameters of atmospheric oxygen content of pyrite Se/Co

样品编号	Se/Co	log(Se/Co)	R	大气氧含量/%
2-A	1.4	0.15	1.62	18.55
2-B	1.2	0.07	1.35	17.23
3-A	1.4	0.15	1.62	18.55
3-B	1.7	0.22	1.86	19.51
5-A	2.2	0.35	2.40	21.18
5-B	1.9	0.28	2.09	20.29
6-A	1.4	0.14	1.58	18.37
6-B	1.3	0.10	1.45	17.76

3.5 黄铁矿硫同位素

负的δ^{34}S值需要硫酸盐还原作用时产生分馏，同生—成岩早期为开放体系，硫酸盐还原细菌先利用轻δ^{32}S，使其富集在黄铁矿中。研究区黄铁矿硫同位素δ^{34}S值介于−12.01‰～−4.67‰，同期海水中硫酸盐δ^{34}S约为25‰（Claypool et al.，1980），两者相差达37‰（图3），这表明海水硫酸盐浓度相对较高（Algeo et al.，2015）。

火山喷发能导致硫循环发生巨变，海洋中δ^{34}S迅速变化，并造成生物大量灭绝

（Newton et al.，2004）。二叠系—三叠系之交生物灭绝事件期全球范围内大量火山活动，沉积黄铁矿 $\delta^{34}S$ 介于−42‰～−3‰、−38‰～−14‰（Strauss，1997）。奥陶纪末火山喷发形成酸雨使海洋酸化、海水缺氧，沉积黄铁矿 $\delta^{34}S$ 介于−26.5‰～17‰（Hu et al.，2020）。两期火山喷发相关的灭绝事件均表现为 $\delta^{34}S$ 剧烈震荡。而研究区下 Kellwasser 事件地层中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值变化平稳，未显示火山喷硫作用对海洋的剧烈影响。

3.6　大地构造背景

由于 Co、Th、Zr 与 Sc 元素化学性质稳定性，在风化、搬运过程中不易丢失，利用 Zr-Th 关系图可判别沉积物的构造背景，即岛弧、大陆弧、活动陆缘和被动陆缘（Bhatia and Crook，1986）。样品数据 Zr-Th 图投点结果显示，仅少部分显示为大陆弧（图5），指示黄家磴组沉积时期构造较为平静，未受到全球板块构造运动的影响。该时期华南总体处于伸展构造环境，伸展量较大的区域位于右江陆缘裂陷及邻区，但弗拉期至法门期构造活动逐渐减弱（侯明才等，2005）。中-上扬子地区伸展量较小，仅在鄂西渝东等地区沉积滨浅海相砂岩（黄福喜，2011）。晚泥盆世晚期鄂西地区沉积写经寺组混积陆棚相灰岩、泥灰岩（黄福喜，2011），与黄家磴组相比，海平面变化不大。这与 Racki（1998）所认为的由于构造应力改变引起裂谷迅速形成、海平面频繁升降而触发 F-F 事件的结论不同，研究区该事件与大规模构造无关。

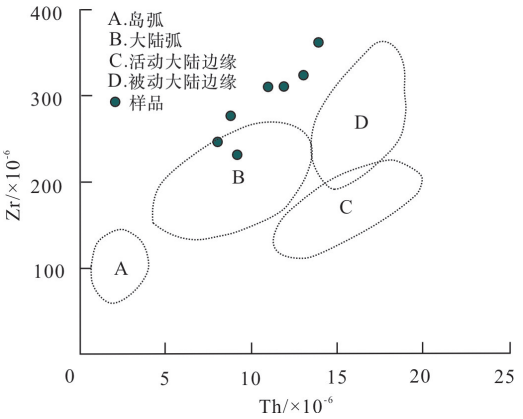

图 5　Th-Zr 构造环境判别图解

Fig. 5　Th-Zr tectonic environment discrimination map

4　结　论

通过对黄家磴组上部碳质粉砂岩及其中的黄铁矿微量元素及硫同位素分析认为：1）晚泥盆世弗拉期鄂西地区为淡水环境，水温约为31 ℃，气候潮湿；2）该时期古初级生产力较高，且营养物质来自陆源，沉积水体氧化—还原环境存在分层现象；3）该时期大气氧含量介于17.23%～21.18%，未见明显波动，海水硫酸盐含量较高，黄铁矿 $\delta^{34}S$ 介于−12.01‰～−4.67‰，未见剧烈波动，基本未受到构造—岩浆活动影响；4）鄂西及中-上扬子地区在下 Kellwasser 事件期未受到大规模火山喷发、海水缺氧及构造—岩浆活动的影响。

致　谢　感谢审稿人和编辑的建设性修改意见与悉心指导。

参　考　文　献

陈洪德，张成弓，黄福喜等. 2011. 中上扬子克拉通海西—印支期（泥盆纪—中三叠世）沉积层序充填过程与演化模

式. 岩石学报，27(8)：2281-2298.

Chen Hongde，Zhang Chenggong，Huang Fuxi et al. 2011. Filling process and evolutionary model of sedimentary sequence of Middle-Upper Yangtze Craton in Hercynian-Indosinian (Devonian-Middle Triassic). *Acta Petrologica Sinica*，27(8)：2281-2298.

陈 慧，解习农，李红敬等. 2010. 利用古氧相和古生产力替代指标评价四川上寺剖面二叠系海相烃源岩. 古地理学报，12(3)：324-333.

Chen Hui，Xie Xinong，Li Hongjing et al. 2010. Evaluation of the Permian marine hydrocarbon source rocks at Shangsi section in Sichuan Province using multi-proxies of paleoproductivity and paleoredox. *Journal of Palaeogeography*，12(3)：324-333.

陈秀琴，马学平. 2004. 华南晚泥盆世腕足动物的灭绝和复苏. //戎嘉余，方宗杰. 生物大灭绝与复苏：来自华南古生代和三叠纪的证据(上卷). 合肥：中国科技大学出版社. 317-356.

Chen Xiuqin and Ma Xueping. 2004. Extinction and recovery of brachiopods in the Late Devonian，South China. // Rong Jiayu and Fang Zongjie. Mass Extinctions and Recoveries：Evidence from Paleozoic and Triassic Periods in Southern China. Hefei：University of Science and Technology of China Press. 317-356.

范柏江，师 良，杨 杰等. 2022. 鄂尔多斯盆地中部湖相有机质沉积环境特征. 石油与天然气地质，43(3)：648-657.

Fan Baijiang，Shi Liang，Yang Jie et al. 2022. Sedimentary environment of lacustrine organic matter in the central Ordos Basin. *Oil and Gas Geology*，43(3)：648-657.

侯恩刚，高金汉，王训练等. 2015. 西藏改则上三叠统日干配错组碳酸盐岩地球化学特征及沉积环境意义. 矿物岩石地球化学通报，34(3)：556-563.

Hou Engang，Gao Jinhan，Wang Xunlian et al. 2015. Geochemical characteristic and environmental significance of the Upper Triassic Riganpeicuo Formation in Gaize，Tibet. *Bulletin of Mineralogy*，*Petrology and Geochemistry*，34(3)：556-563.

侯明才，陈洪德，田景春. 2005. 泥盆纪右江盆地演化与层序充填响应. 地层学杂志，29(1)：62-70.

Hou Mingcai，Chen Hongde and Tian Jingchun. 2005. Devonian sequence filling response to the evolution of the Youjiang Basin. *Journal of Stratigraphy*，29(1)：62-70.

黄福喜. 2011. 中上扬子克拉通盆地沉积层序充填过程与演化模式(博士学位论文). 成都：成都理工大学. 1-153.

Huang Fuxi. 2011. Filling Process and Evolutionary Model of Sedimentary Sequence in Middle-Upper Yangtze Cratonic Basin (PhD Thesis). Chengdu：Chengdu University of Technology. 1-153.

黄 虎. 2013. 右江盆地晚古生代—中三叠世盆地演化——来自沉积岩和火山岩地球化学特征的证据(博士学位论文). 武汉：中国地质大学. 1-145.

Huang Hu. 2013. The Basin Translation from the Late Paleozoic to Middle Triassic of the Youjian Basin：Evidence from Geochemistry of Sedimentary and Volcanic Rocks (PhD Thesis). Wuhan：China University of Geosciences. 1-145.

黄思静. 1997. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究. 地质学报，71(1)：45-53.

Huang Sijing. 1997. A study on carbon and strontium isotopes of Late Paleozoic carbonate rocks in the Upper Yangtze platform. *Acta Geologica Sinica*，71(1)：45-53.

乔锦琪，刘洛夫，尚晓庆等. 2016. 泥页岩中微量元素V、Ni、V/Ni与有机质丰都及成岩演化关系研究——以准噶尔盆地阜康凹陷为例. 矿物岩石地球化学通报，35(4)：756-768.

Qiao Jinqi，Liu Luofu，Shang Xiaoqing et al. 2016. The relationship between V，Ni or V/Ni ration and each of organic matter abundance and diagenetic evolution stages in shales：Taking the shales in Fukang sag of Junggar Basin for example. *Bulletin of Mineralogy*，*Petrology and Geochemistry*，35(4)：756-768.

郄文昆，马学平，徐洪河等. 2019. 中国泥盆纪综合地层和时间框架. 中国科学(D辑)，49(1)：115-138.

Qie Wenkun，Ma Xueping，Xu Honghe et al. 2019. Devonian integrative stratigraphy and timescale of China. *Science China* (Series D)，49(1)：115-138.

田景春，张 翔. 2016. 沉积地球化学. 北京：地质出版社. 1-203.

Tian Jingchun and Zhang Xiang. 2016. Sedimentary Geochemistry. Beijing：Geological Publishing House.1-203.

王益友，郭文莹，张国栋. 1979. 几种地球化学标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用. 同济大学学报(自然科学

版），2：51-60.

Wang Yiyou，Guo Wenying and Zhang Guodong. 1979. Application of some geochemical indicators in determining of sedimentary environment of the Funing Group，Jinhu Depression，Jiangsu Province. *Journal of Tongji University*（Natural Science），2：51-60.

王玉珏，梁　昆，陈　波等. 2020. 晚泥盆世F-F大灭绝事件研究进展. 地层学杂志，44(3)：277-298.

Wang Yujue，Liang Kun，Chen Bo et al. 2020. Research progress in the Late Devonian F-F mass extinction. *Journal of Stratigraphy*，44(3)：277-298.

徐　冉，龚一鸣，谭雪娇等. 2015. 广西桂林杨堤晚泥盆世弗拉期—法门期之交上、下 Kellwasser 事件的差异与海洋生产力变化. 地球科学，40(2)：357-371.

Xu Ran，Gong Yiming，Tan Xuejiao et al. 2015. Differences between the upper and lower Kellwasser Events and productivity variations during the Late Devonian Frasnian-Famennian transition in Yangdi of Guilin，South China. *Earth Science*，40(2)：357-371.

杨　平，胡　勇. 2006. 柴达木盆地石碳纪古生态与沉积环境. 新疆石油地质，27(3)：280-284.

Yang Ping and Hu Yong. 2006. Paleoecology and sedimentary environment of Carboniferous in Qaidam Basin. *Xinjiang Petroleum Geology*，27(3)：280-284.

郑荣才，柳梅青. 1999. 鄂尔多斯盆地长6油层组古盐度研究. 石油与天然气地质，20(1)：20-25.

Zheng Rongcai and Liu Meiqing. 1999. Study on palaeosalinity of Chang 6 oil reservoir set in Ordos Basin. *Oil and Gas Geology*，20(1)：20-25.

Algeo T J，Luo G M，Song H Y et al. 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences*，12(7)：2131-2151. DOI：10.5194/bg-12-2131-2015，2015.

Bhatia M R and Crook K A W. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*，92：181-193. DOI：10.1007/BF00375292.

Bush A M，Csonka J D，DiRenzo G V et al. 2015. Revised correlation of the Frasnian-Famennian boundary and Kellwasser Events（Upper Devonian）in shallow marine paleoenvironments of New York State. *Palaeogeography*，*Palaeoclimatology*，*Palaeoecology*，433：233-246. DOI：10.1016/j.palaeo.2015. 05.009.

Cannell A，Blamey N，Brand U et al. 2022. A revised sedimentary pyrite proxy for atmospheric oxygen in the Paleozoic：Evaluation for the Silurian-Devonian-Carboniferous period and the relationship of the results to the observed biosphere record. *Earth-Science Reviews*，231：104062. DOI：10.1016/j.earscirev. 2022.104062.

Chen B，Ma X P，Mills B J W et al. 2021. Devonian paleoclimate and its drivers：A reassessment based on a new conodont $\delta^{18}O$ record from South China. *Earth-Science Reviews*，222：103814.DOI：10.1016/ j.earscirev.2021.103814.

Chen D Z，Qing H R and Li R W. 2005. The Late Devonian Frasnian-Famennian（F/F）biotic crisis：Insights from $\delta^{13}C_{carb}$，$\delta^{13}C_{org}$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic systematics. *Earth and Planetary Science Letters*，235(1-2)：151-166. DOI：10.1016/ j.epsl.2005.03.018.

Claypool G E，Holser W T，Kaplan I R et al. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*，28：199-260. DOI：10.1016/0009-2541（80）90047-9.

Dymond J，Suess E and Lyle M. 1992. Barium in deep-sea sediment：A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*，7(2)：163-181. DOI：10.1029/92PA00181.

Hu D P，Li M H，Zhang X L et al. 2020. Large mass-independent sulphur isotope anomalies link stratospheric volcanism to the Late Ordovician mass extinction. *Nature Communications*，11：2297. DOI：10.1038/s41467-020-16228-2.

Huang C and Gong Y M. 2016. Timing and patterns of the Frasnian-Famennian Event：Evidences from high-resolution conodont biostratigraphy and event stratigraphy at the Yangdi section，Guangxi，South China. *Palaeogeography*，*Palaeoclimatology*，*Palaeoecology*，448：317-338.DOI：10.1016/j.palaeo. 2015.10.031.

Large R R，Halpin J A，Danyushevsky L V et al. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary and Science Letters*，389：209-220. DOI：10.1016/j. epsl.2013.12.020.

Large R R，Mukherjee I，Gregory D D et al. 2017. Ocean and atmosphere geochemical proxies derived from trace elements in marine pyrite：Implications for ore genesis in sedimentary basins. *Economic Geology*，112(2)：423-450. DOI：

10.2113/econgeo.112.2.423.

Large R R, Mukherjee I, Gregory D et al. 2019. Atmosphere oxygen cycling through the Proterozoic and Phanerozoic. *Mineralium Deposita*, 54: 485-506. DOI: 10.1007/s00126-019-00873-9.

Lewan M D and Maynard J B. 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12): 2547-2560. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90377-5.

Liu Z Y, Percival L M E, Vandeputte D et al. 2021. Upper Devonian mercury record from North America and its implications for the Frasnian-Famennian mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 576: 110502. DOI: 10.1016/j.palaeo.2021.110502.

Ma X P, Gong Y M, Chen D Z et al. 2016. The Late Devonian Frasnian-Famennian Event in South China: Patterns and causes of extinctions, sea level changes, and isotope variations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 448: 224-244. DOI: 10.1016/j.palaeo.2015.10.047.

Newton R J, Pevitt E L, Wignall P B et al. 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo-Triassic boundary in northern Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, 281(3-4): 331-345. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00676-9.

Nothdurft L D, Webb G E and Kamber B S. 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2): 263-283. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00422-8.

Racki G. 1998. Frasnian-Famennian biotic crisis: Undervalued tectonic control? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141(3-4): 177-198. DOI: 10.1016/S0031-0182(98)00059-5.

Rickard D. 2021. Framboids. Oxford: Oxford University Press. 1-360.

Rona P A, Boström K, Laubier L et al. 1983. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Springer. 473-489. DOI: 10.1007/978-1-4899-0402-7.

Sepkoski J J. 1996. Patterns of Phanerozoic extinction: A perspective from global data bases. // Walliser O H. Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic. Berlin: Springer. 35-51. DOI: 10.1007/978-3-642-79634-0_4.

Steadman J A, Large R R, Blamey N J et al. 2020. Evidence for elevated and variable atmospheric oxygen in the Precambrian. *Precambrian Research*, 343: 105722. DOI: 10.1016/j.precamres.2020.105722.

Strauss H. 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1-4): 97-118. DOI: 10.1016/S0031-0182(97)00067-9.

Taylor S R and McClennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. London: Blackwell Scientific Publications. 1-312. DOI: 10.1002/gj.3350210116.

Tribovillard N, Bout-Roumazeilles V, Algeo T et al. 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology*, 254(1-2): 62-72. DOI: 10.1016/j.margeo.2008.04.016.

Xiong X H and Xiao J F. 2011. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary. *Earth and Environment*, 39(3): 405-414.

Xu B, Gu Z Y, Wang C Y et al. 2012. Carbon isotopic evidence for the associations of decreasing atmospheric CO_2 level with the Frasnian-Famennian mass extinction. *Journal of Geophysical Research*, 117(G1): GO1032. DOI: 10.1029/2011JG001847.

Xue J Z, Huang P, Wang D M et al. 2018. Silurian-Devonian terrestrial revolution in South China: Taxonomy, diversity, and character evolution of vascular plants in a paleogeographically isolated, low-latitude region. *Earth-Science Reviews*, 180: 92-125. DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.03.004.

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. *Ore Geology Reviews*, 143: 104749. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104749.

Zhao H, Shen J, Algeo T J et al. 2022. Mercury isotope evidence for regional volcanism during the Frasnian-Famennian transition. *Earth and Planetary Science Letters*, 581: 117412. DOI: 10.1016/ j.epsl.2022.117412.

Geochemical characteristics of carbonaceous siltstones and pyrite of the Upper Devonian in western Hubei

Chen Youzhi[1] Tang Yong[2] Ren Tingcong[3] He Yong[4]

(1. *BGP Southwest Geophysical Company, CNPC, Chengdu* 610213; 2. *Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan* 430100; 3. *Southeast Sichuan Geological Group, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing* 400038; 4. *Sichuan Coal geological Engineering Survey and Design Institute, Chengdu* 610000)

Abstract

Late Devonian Frasnian-Famennian period (F-F) biological extinction event has always been the hot spot of the attention, the cause of the event and the mechanism were not determined. The types and evolution of sedimentary sequences, stratigraphic isotopes, benthos, microorganisms and vascular plants during the event period in South China have been studied previously. However, the study of Kellwasser event under the initial stage of the event is relatively weak, and the paleoclimate and paleo-environment are not well understood. In order to address these problems, this paper analyzes the trace elements and sulfur isotopes of carbonaceous siltstone and sedimentary pyrite in the Upper Devonian Huangjiadeng Formation in western Hubei Province, and discusses the climate and environment during the lower Kellwasser event. The following conclusions are obtained: 1) During the Late Devonian Frasnian, the western Hubei Province was a fresh water sedimentary environment with a humid climate and a water temperature of about 31 ℃. 2) Influenced by the supply of terrestrial nutrients, the biological productivity in the ocean is elevated, and a large number of sedimentary organic matters decompose, and the anaerobic zone expands downward, resulting in the stratification of the redox zone in the water. 3) The atmospheric oxygen content ranged from 17.23% to 21.18%, and the pyrite $\delta^{34}S$ ranged from −12.01‰ to −4.67‰, showing no significant fluctuation. 4) The lower Kellwasser event did not show the characteristics of volcanic eruption, seawater anoxia and tectonism. Our results provide a reference for understanding the cause of the F-F mass extinction event and enrich the understanding of the paleoclimate and paleo-environment of the Late Devonian in the Middle and Upper Yangtze region.

Keywords Middle-Upper Yangtze, Trace elements, Frasnian, Kellwasser event, Pyrite