

黔北早寒武世缺氧事件：生物标志化合物及有机碳同位素特征*

陈兰^{1,2,3} 钟宏^{1**} 胡瑞忠¹ 肖加飞¹ 邹艳荣⁴

CHEN Lan^{1,2,3}, ZHONG Hong¹, HU RuiZhong¹, XIAO JiaFei¹ and ZOU YanRong⁴

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2. 重庆科技学院石油工程学院, 重庆 400042

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039

4. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Institute of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 400042, China

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China

2006-05-08 收稿, 2006-08-25 改回。

Chen L, Zhong H, Hu RZ, Xiao JF and Zou YR. 2006. Early Cambrian oceanic anoxic event in northern Guizhou: biomarkers and organic carbon isotope. *Acta Petrologica Sinica*, 22(9):2413–2423

Abstract This paper first provides biomarkers of Early Cambrian black rock series in the Zunyi area, Northern Guizhou. Integrated with organic carbon isotope compositions, the significant geological events are discussed in detail. Abundant biomarkers, including n-alkanes, isoprenoid, steranes and terpanes from the Late Sinian-Early Cambrian black rock series, have been detected by GC and GC-MS. The n-alkanes are composed of nC₁₄—nC₃₁ with nC₁₈, nC₁₉ and/or nC₂₀ as the main peaks, and characteristic of single peak distribution. The nC₁₇/nC₃₁ ratios of 1.15 to 50.17 show the predominance of light hydrocarbons in the n-alkanes. OEP values vary from 0.94 to 1.11, and CPI from 0.93 to 1.13, close to equilibrium value of 1.0, indicating no obvious odd-even carbon number predominance. Pr/Ph values range between 0.24 and 0.47, and they fluctuate in the vertical section. In the m/z191 GC-MS, C₃₀ hopane is the most abundant in the terpanes. According to the relative abundance, tricyclic terpanes are characterized by highest abundances, pentacyclogriterpanes by the second, and then tetracyclic terpanes. Minor gammacerane is presented. In the m/z217 GC-MS, the regular steranes C₂₇-C₂₈-C₂₉ distributed with “V” shape, and $\sum(C_{27} + C_{28}) > \sum C_{29}$ with varying ratios between 1.25 and 1.99, whereas steranes $\sum C_{27} / \sum C_{29}$ from 0.78 to 1.22 and rearranged steranes C₂₇/regular steranes C₂₇ from 0.21 to 0.47. 4-methyl steranes have been detected, but their abundance are relatively lower. The sedimentary organic matter of anomalously organic-carbon-rich laminated shales across the Zunyi area is characterized by high organic-carbon contents, ranging between 0.05 and 7.91%. The carbon isotope curve displays $\delta^{13}C$ values of the kerogen ($\delta^{13}C_{org}$) fluctuating from -29.49 to -34.41‰ PDB with a negative excursion close to 4.3‰, which may have been associated with sea level rise, anoxic water in the bottom and scarcity of benthic fauna. On the basis of geochemical parameters of biomarkers and organic carbon isotope compositions of the black rock series in the Zunyi area, this paper discussed the maturity of rocks, quality and origin of organic matter, depositional environments and palaeoceanography. This study will provide reliable evidence for the paleogeographic reconstruction and geological events record in Early Cambrian of southern China.

Key words Early Cambrian, Black rock series, Biomarkers, Organic carbon isotope, OAE, Northern Guizhou

摘要 本文首次报道了黔北早寒武世黑色岩系的生物标志化合物,并结合有机碳同位素组成特征,探讨该时期所发生的重大地质事件。所有样品均检出了丰富的正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物以及甾类化合物。在 GC 谱图上,正构烷烃显

* 本文工作受到中科院“百人计划”资助。

第一作者简介: 陈兰, 女, 1975 年 10 月生, 博士, 主要从事沉积学和有机地球化学研究, E-mail: cllc-10@163.com

** 通讯作者: 钟宏, E-mail: zhonghong@vip.gyig.ac.cn

示明显的单峰型分布特征,碳数分布范围为 nC_{14} — nC_{31} ,主峰碳为 nC_{18} 、 nC_{19} 或 nC_{20} , nC_{17}/nC_{31} 为 1.15 ~ 50.17,显示轻烃组分占绝对优势,OEP 值为 0.84 ~ 1.11,CPI 值为 0.92 ~ 1.16,接近平衡值 1.0,无明显的奇偶碳数优势分布。Pr/Ph 值为 0.24 ~ 0.79,具有明显的植烷优势。萜烷化合物以 C_{30} 藿烷占优势,其相对丰度三环萜烷 > 五环三萜烷 > 四环萜烷,并且检出少量的 γ -蜡烷。规则甾烷 C_{27} - C_{28} - C_{29} 呈“V”字型分布, $\Sigma(C_{27} + C_{28}) > \Sigma C_{29}$,其比值为 1.25 ~ 1.99, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ 为 0.78 ~ 1.22,重排甾烷 C_{27} /规则甾烷 C_{27} 值为 0.21 ~ 0.47。4-甲基甾烷普遍存在,但丰度相对较低。在地层剖面上,有机碳含量(TOC(%))从 0.05 ~ 7.91%,平均为 2.52%;有机碳同位素组成($\delta^{13}C_{org}$)从 -29.49‰ ~ -34.41‰(PDB),发生负偏移,偏移量达到 4.3‰,代表该期海平面处于上升阶段,底层水处于严重缺氧状态,底栖生物缺乏。本文根据生物标志化合物特征参数,结合有机碳同位素组成变化,详细分析了黔北早寒武世这套黑色岩系的有机质来源、成熟度、沉积环境以及古海洋意义,将为我国南方早寒武纪古地理重建、地质事件记录提供可靠依据。

关键词 早寒武世; 黑色岩系; 生物标志化合物; 有机碳同位素; 缺氧事件; 黔北

中图分类号 P597.3

1 引言

地质历史时期的重大地质事件,往往在地层的沉积物、古生物与古生态特征和演化方面留下记录。一些突然发生的灾难性事件可能深刻地影响到地质历史的演化进程,并通过生物的、沉积的作用表现出来,这是我们藉以识别与研究的依据。科学界对于灾变事件寄予了极大的关注。如早寒武世托门特期(Tommotian)缺氧事件(姜月华等,1994),白垩纪森诺曼/土伦期(Cenomanian/Turonian)界线事件(Kajiwara *et al.*, 1992),始新世/渐新世界线骤冷事件(胡修棉等,1999; Bernd *et al.*, 2004),中新世中期气候更替事件(Curiale *et al.*, 2005)等。在寒武纪时期,最引人注目的古海洋事件莫过于早寒武世早 Tommotian 的缺氧事件。

我国南方下寒武统发育一套黑色岩系,与世界其它地区同期沉积的岩系可进行对比。它的形成与缺氧事件有关(蒲心纯等,1993)。它除具有一般缺氧沉积特征之外,无论从沉积物特征、生物群、沉积旋回作用、碳氧同位素及生物标志化合物等各方面都具有独特性,这不是一般缺氧环境下的沉积记录,而是重大地质事件沉积的物质反映。

在贵州遵义地区,下寒武统广泛沉积一套富有机质的黑色岩系,同时这套岩系中富含 Ni-Mo-Se-Re-As-Hg-Sb-Au-Ag-PGE 和 P 等数十种金属和非金属成矿元素。前人主要是从生物成矿作用和沉积学-矿床学角度研究微量和稀土元素、同位素地球化学、微体古生物学等(Li *et al.*, 1999; 杨瑞东等,1999; Mao *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2003),认为黑色页岩是一种高度还原环境下的缺氧沉积。但缺乏从大洋缺氧事件角度来系统研究这一时段的黑色页岩成因与古海洋环境,尤其是有机地球化学更是缺乏系统的研究。本文在贵州早寒武世缺氧沉积的有机地球化学分析的基础上,对黑色页岩的有机质来源、有机质成熟度和沉积环境进行系统的研究,并讨论生物标志化合物、有机碳同位素组成与缺氧事件的关系。开展对早寒武世 Tommotian 期大洋缺氧事件的研究,有助于了解古海洋演化、地球系统变化和地球其它圈层对生物圈的影响,以及金属成矿、油气形成及生烃环境。

2 地质背景

2.1 区域地质背景

贵州省位于我国西南云贵高原的东北部,其大地构造位置特殊,主体为扬子陆块,南部尚跨及南华褶皱系。寒武纪地层分布广泛,发育齐全,岩性复杂,生物丰富,相标志明显。据地层发育程度,岩石类型,生物群特征,划分为扬子、过渡、江南 3 个区 6 个分区(贵州省地质矿产局区域地质调查大队,1992)(图 1a)。遵义地区位于扬子区,其下寒武统地层主要分布在松林-岩孔一带,以及石塔、马跃水、瓮家坝等地(图 1b)。主要由页岩、砂岩、灰岩以及少量白云岩组成,化石丰富,厚 696 ~ 835m,除清虚洞组外,其余取名于区内。根据贵州省 1:20 万区域地质调查资料,将下寒武统划分为 4 个组,自下而上依次为牛蹄塘组(I_n),明心寺组(I_m),金顶山组(I_j)和清虚洞组(I_q),本研究采用上述划分方案。

2.2 剖面描述

遵义地区松林剖面位于扬子准地台黔中隆起东北侧娄山褶皱带中的松林穹隆周边(图 1b),交通便利,露头良好,层序清楚,分层标志较明显,是研究下寒武统地层的经典剖面之一。剖面起点坐标为 $N27^{\circ}41'20.7''$, $E106^{\circ}40'15.9''$,终点坐标为 $N27^{\circ}40'46.5''$, $E106^{\circ}40'50.8''$ 。松林剖面下寒武统地层自下而上为牛蹄塘组(I_n),明心寺组(I_m),金顶山组(I_j)和清虚洞组(I_q),各组的岩相组合特征如图 2 所示。牛蹄塘组主要沉积一套黑色或灰黑色纹层状页岩、泥岩,间夹灰黑色薄层状硅质岩,底部为 0.71m 厚的不等晶砂砾屑硅质磷块岩,假整合于上震旦统灯影组(Z_{dy})白云岩之上。明心寺组渐变为灰绿色薄层状泥岩、粉砂质泥岩或泥质粉砂岩,而金顶山组主要沉积深灰色、黄绿色泥质粉砂岩、粉-细砂岩。清虚洞组则为青灰色瘤状(微含泥质、粉砂质)不等晶灰岩、瘤状生物屑泥晶灰岩、亮晶灰岩,产有大量的珊瑚化石。本文主要研究松林剖面下寒武统底部的牛蹄塘组及相邻地层的有机地球化学特征,其余地层有待今后研究。

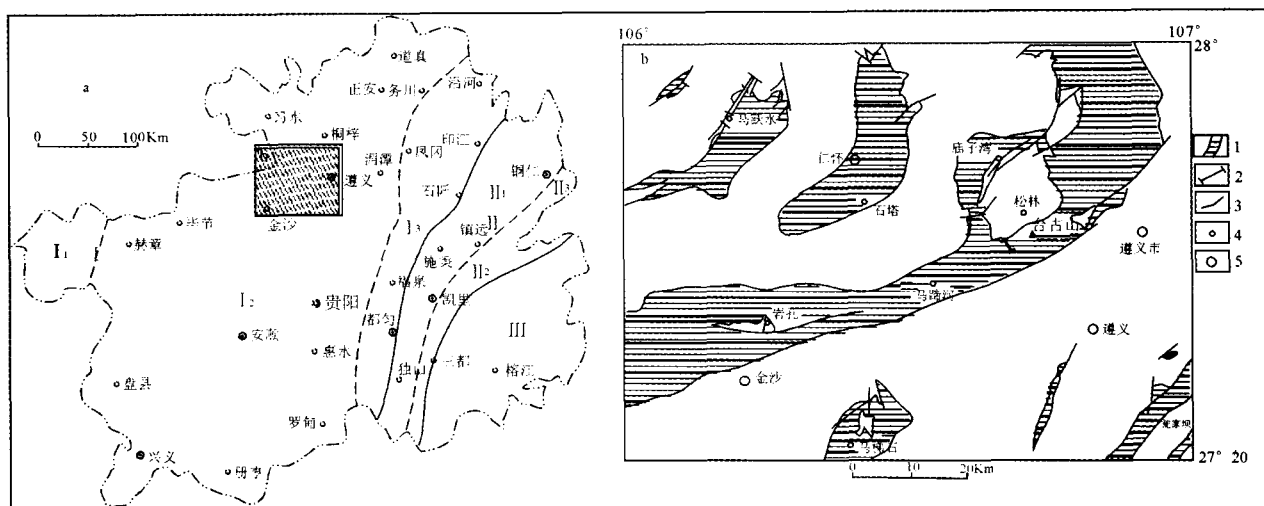


图1 贵州省寒武系分区(a)和遵义地区下寒武统分布图(b)

右图中：I-扬子区；I₁-威宁-宣威小区；I₂-遵义-织金小区；I₃-沿河-瓮安小区；II-过渡区；II₁-江口-都匀小区；II₂-台江-丹寨小区；II₃-玉屏-凤凰小区；III-江南区。左图中：1-下寒武统分布范围；2-断层；3-剖面位置；4-居民点；5-县城

Fig.1 Distribution of Cambrian stratigraphy in Guizhou Province (a) and the Lower Cambrian stratigraphy of Zunyi Area (b) showing sampling location

3 样品采集及实验方法

样品采集过程中,尽可能采集未经风化和成岩蚀变的新鲜样品。在垂直剖面上,共采集了42个地球化学样品,从中挑选了27个样品进行有机地球化学分析。岩样在粉碎前,要进行预处理,即先除去表面污染物,还要用有机溶剂或稀盐酸淋洗岩样表面,而且残余酸要经水冲洗掉。

3.1 有机碳含量

有机碳含量测定的样品用10%的稀盐酸除去碳酸盐、硅酸盐等无机物,剩余物在高温和纯氧流下,用强氧化剂(CrO₃)在酸性溶液中反应,并收集二氧化碳气体,然后在真空系统中将二氧化碳纯化或除去干扰元素,通过测定二氧化碳的数量以求得有机碳的含量。

3.2 有机碳同位素

有机碳同位素测定的样品磨碎至200目以下,用盐酸和氢氟酸(HCl/HF)处理,除去岩石中的碳酸盐和硅酸盐等无机矿物,然后,用去离子水清洗至中性;重复以上步骤直至无机矿物完全去除为止。经过以上步骤处理过的样品再经索氏抽提器用苯-丙酮二元混合溶剂(2:5v/v)抽提72h,除去可溶有机质,将其纯化即为干酪根。将一定量的氧化铜装入有干酪根样品的石英管,在真空系统中封闭,放入马弗炉4h,温度调至850℃。在真空系统中将纯净的CO₂转移到普通玻璃

管里。元素分析用德国产的Vario EL III元素分析仪,干酪根碳同位素用Finnigan Delta Plus XL同位素质谱仪测定,测定精度为±0.2‰,统一用PDB标准。

3.3 气相色谱和气相色谱-质谱联用仪

生物标志化合物测定的样品经磨碎至200目以下,进行索氏抽提72h,族组分分析用硅胶、氧化铝柱层析法,正己烷、苯和无水乙醇作冲洗剂,获得饱和烃、芳烃和非烃。饱和烃气相色谱用美国HP6890气相色谱仪完成,进样温度(Int)290℃,检测器(FID)温度300℃,HP-5石英弹性毛细管色谱柱(30m×0.32mm×0.25μm),载气为氦气。初温60℃恒温5min,升温速度为3℃/min,终温290℃恒温20min。饱和烃色谱-质谱(GC-MS)由PlatformII色谱-质谱联用仪分析。实验条件:离子源温度180℃,离子源电离能量70ev,HP-5石英弹性毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm),从80℃程序恒温5min,以8℃/min的速度升温至120℃,然后以3℃/min的速度升温至290℃,恒温30min。所有样品分析都在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。

4 测试结果

4.1 生物标志化合物

GC/GC-MS分析结果表明,所有样品中均检出了丰富的正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物(图3、表1)。

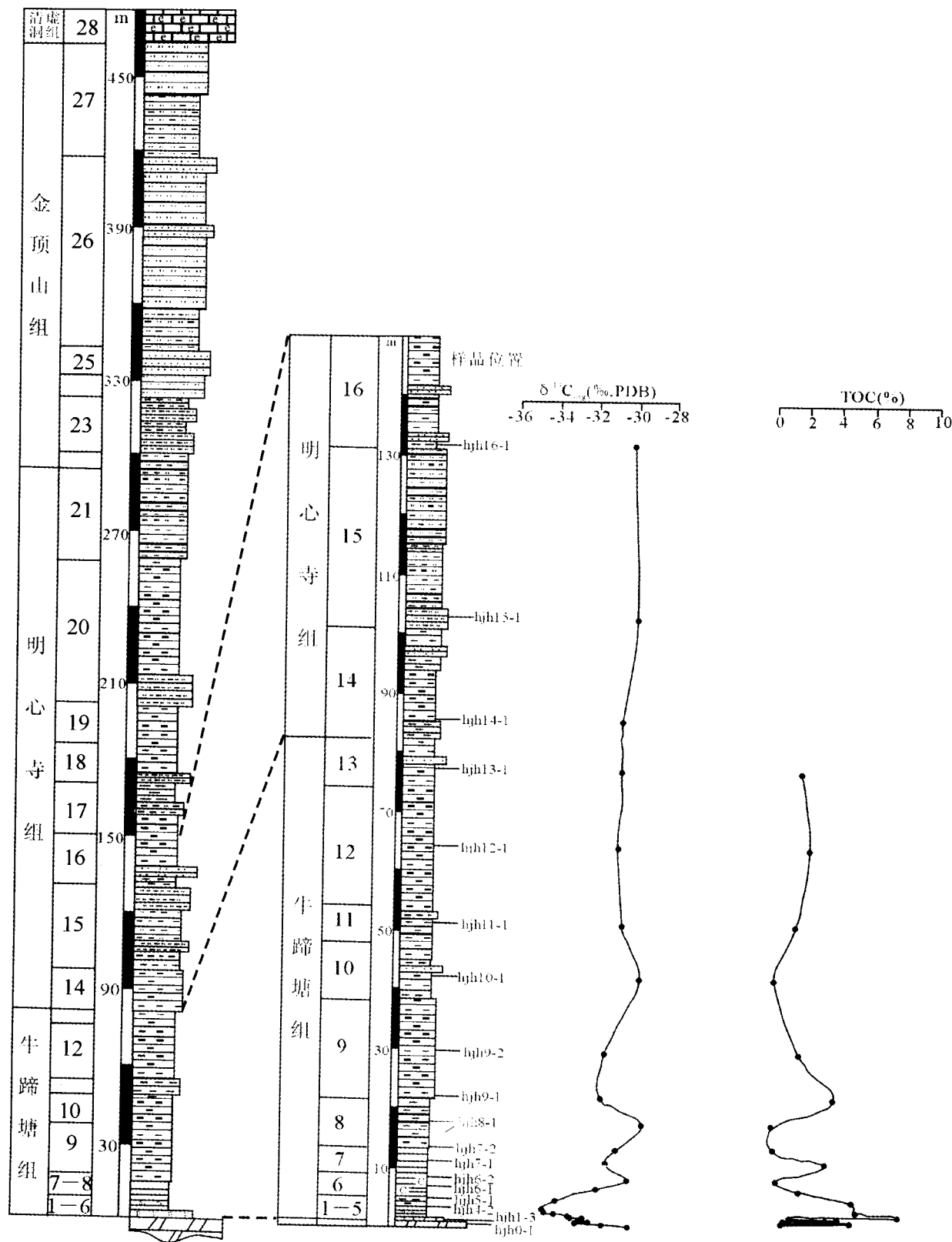


图2 遵义地区下寒武统综合柱状图和有机碳含量、有机碳同位素组成变化曲线图
 Fig.2 Lithology and curves of the $\delta^{13}\text{C}$ values of kerogen and TOC contents in Zunyi

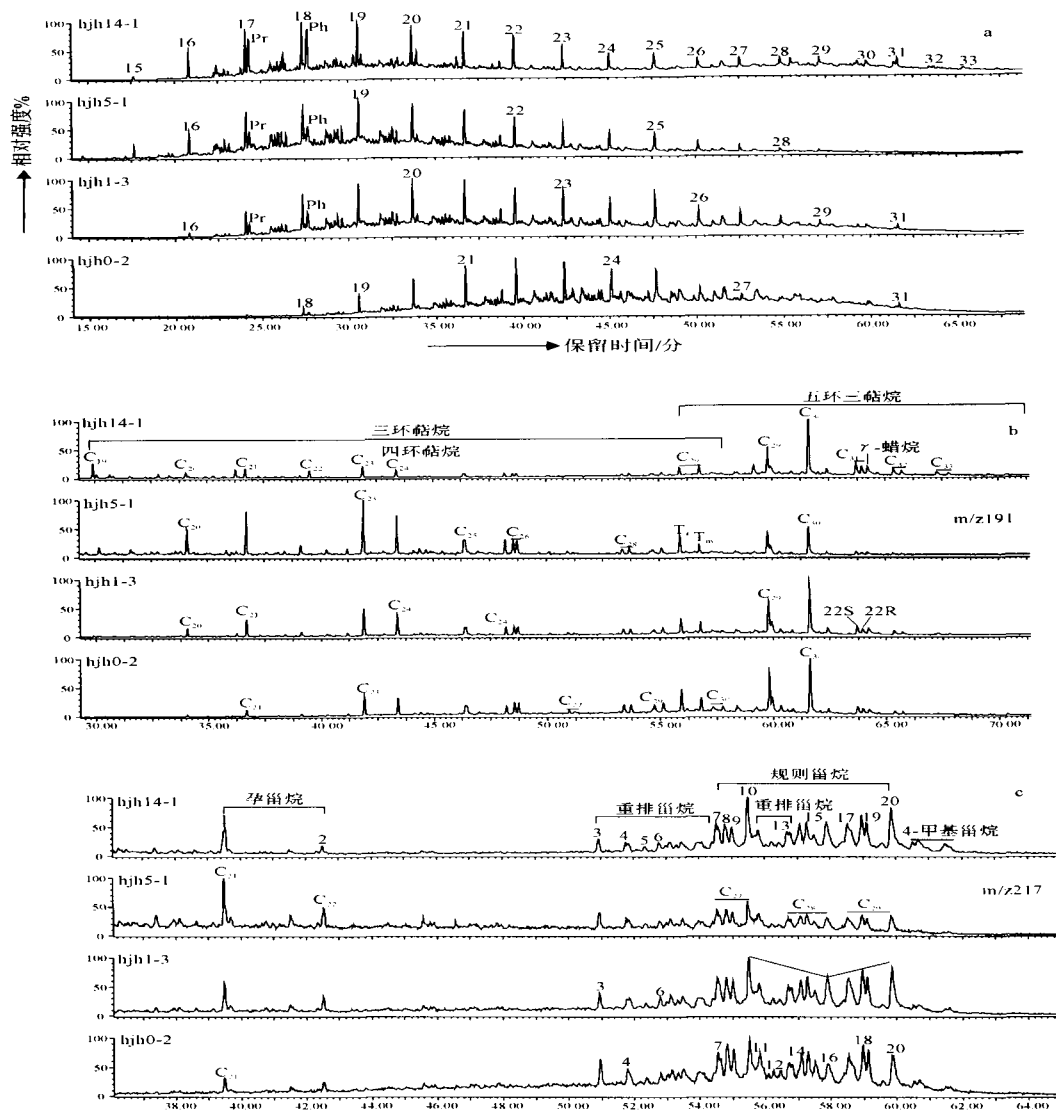


图3 饱和烃色谱和萜、甾烷质量色谱图 (m/z191, m/z217)

图 3a: 数字对应碳原子数; Pr = 姥鲛烷; Ph = 植烷

图 3b: Ts = 18 α (H)-22, 29, 30-三降新藿烷; Tm = 17 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷; 22S, 22R = 17 α (H), 21 β (H)-30-升藿烷

图 3c: 数字代表峰号, 鉴定的甾烷化合物如下:

峰号	分子量	化合物名称	峰号	分子量	化合物名称
1	C ₂₁ H ₃₆	5 α , 14 β (H)-孕甾烷	11	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 β , 17 α (H)-重排胆甾烷(20R)
2	C ₂₂ H ₃₈	5 α , 14 β (H)-孕甾烷	12	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 α , 17 β (H)-重排胆甾烷(20S)
3	C ₂₇ H ₄₈	13 β , 17 α (H)-重排胆甾烷(20S)	13	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20S)
4	C ₂₇ H ₄₈	13 β , 17 α (H)-重排胆甾烷(20R)	14	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20R)
5	C ₂₇ H ₄₈	13 α , 17 β (H)-重排胆甾烷(20S)	15	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20S)
6	C ₂₇ H ₄₈	13 α , 17 β (H)-重排胆甾烷(20R)	16	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20R)
7	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20S)	17	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20S)
8	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20R)	18	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20R)
9	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20S)	19	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-5 α , 14 β , 17 β (H)-胆甾烷(20S)
10	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20R)	20	C ₂₈ H ₅₀	24-ethyl-5 α , 14 α , 17 α (H)-胆甾烷(20R)

Fig. 3 Saturated hydrocarbon gas chromatogram(GC) (a) and terpanes, steranes gas chromatogram-mass spectrometry(GC-MS) (m/z191(b), m/z217(c))

表 1 遵义地区黑色岩系生物标志化合物参数表
Table 1 Geochemical parameters of biomarkers of the black rock series from the Zunyi Area

样品号	沥青 "A" (mg)	正构烷烃				类异戊二烯烃				甾 烷				藿 烷			
		主峰碳数	OEP	CPI	nC ₁₇ /nC ₂₁ / nC ₃₁ /nC ₂₂ ⁺	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	孕甾烷/C ₂₉ -20R	重排 ΣC ₂₇ /规则 ΣC ₂₇	规则 ΣC ₂₇ /ΣC ₂₉	C ₂₉ ααα20S/(20S+20R)	C ₂₉ ααα20S/(20S+20R)	C ₃₁ αβ22S/(22S+22R)	T _m /T _s	γ-蜡烷/αβC ₃₀ 藿烷	
hjh16-1	3.3	C ₂₀	1.06	0.92	4.50	1.63	0.50	0.93	1.07	0.87	0.30	0.91	0.41	0.33	0.56	0.84	0.24
hjh15-1	3.1	C ₂₃	0.98	1.07	6.49	0.78	0.74	0.83	0.91	1.63	0.27	1.07	0.43	0.35	0.57	1.04	0.20
hjh14-1	2.8	C ₂₀	0.87	0.96	1.34	1.02	0.70	1.01	1.11	0.39	0.26	0.90	0.39	0.33	0.56	0.98	0.25
hjh13-1	2.6	C ₂₀	1.11	0.99	19.74	4.87	0.59	0.88	1.00	1.19	0.30	0.95	0.37	0.34	0.55	0.93	0.20
hjh12-1	3	C ₁₈	1.07	1.07	17.06	3.41	0.56	0.73	0.82	1.09	0.30	1.11	0.39	0.34	0.56	0.69	0.17
hjh11-1	2.9	C ₁₉	1.01	1.09	8.12	2.21	0.59	1.00	1.00	1.26	0.25	1.10	0.39	0.29	0.57	0.68	0.15
hjh10-1	2.7	C ₂₀	1.10	1.10	5.49	1.18	0.58	0.87	0.81	0.76	0.26	0.91	0.45	0.36	0.57	0.75	0.19
hjh9-1	3.5	C ₂₁	0.84	0.93	3.96	1.02	0.39	0.88	0.97	1.51	0.39	1.14	0.45	0.35	0.58	0.49	0.10
hjh8-1	3.4	C ₂₀	0.92	0.95	12.11	2.60	0.52	0.87	1.00	1.26	0.34	1.12	0.50	0.38	0.56	0.47	0.11
hjh7-1	5.3	C ₂₀	0.88	0.99	15.09	1.24	0.79	0.91	1.24	1.35	0.36	1.22	0.47	0.41	0.65	0.64	0.06
hjh6-1	4.3	C ₁₈	0.96	0.98	16.69	2.16	0.56	0.96	0.85	1.94	0.49	1.21	0.49	0.39	0.55	0.60	0.15
hjh5-1	5	C ₁₉	0.98	0.98	29.22	1.99	0.51	0.61	0.76	1.64	0.38	1.31	0.50	0.41	0.64	0.53	0.07
hjh4-2	5.5	C ₁₉	1.00	1.02	50.17	2.67	0.52	0.54	0.64	1.28	0.38	0.99	0.57	0.50	0.56	0.59	0.13
hjh4-1	4.1	C ₂₀	1.07	1.16	12.53	2.21	0.51	0.74	0.79	1.39	0.47	1.11	0.49	0.37	0.57	0.62	0.14
hjh3-2	3.7	C ₂₁	0.86	0.96	4.18	0.91	0.52	0.64	0.76	0.40	0.28	0.96	0.44	0.34	0.55	0.76	0.17
hjh2-3	10.3	C ₁₉	0.84	0.97	2.88	1.20	0.35	0.69	0.85	0.90	0.47	0.84	0.59	0.49	0.57	0.59	0.14
hjh2-1	8.4	C ₂₅	0.92	0.97	1.15	0.63	0.58	0.41	0.51	0.23	0.21	0.82	0.52	0.37	0.57	0.67	0.14
hjh1-3	2.3	C ₂₀	0.99	1.07	1.48	0.71	0.46	0.60	0.71	0.42	0.23	0.88	0.44	0.35	0.57	0.69	0.19
hjh1-1	2.3	C ₂₁	0.96	0.99	1.19	0.55	0.36	0.85	0.84	0.57	0.31	1.03	0.45	0.38	0.55	0.72	0.15
hjh0-2	3.1	C ₂₅	0.92	1.12	0.17	0.28	0.24	0.87	0.79	0.23	0.35	0.78	0.57	0.47	0.55	0.60	0.15

表2 有机碳含量和有机碳同位素组成

Table 2 Organic carbon contents and isotope compositions of the black rock series in the Zunyi Area

样品号	采样位置/m	地层	TOC/%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰, PDB)	元素含量(%)			H/C 原子比
					N	C	H	
hjh16-1	132.34			-30.22				
hjh15-1	103.36	明心寺组		-29.96				
hjh14-1	85.7			-30.73				
hjh13-1	77.34		1.66	-30.68	0.69	19.45	0.74	0.46
hjh12-1	64.43		2.16	-30.87	3.72	10.65	0.34	0.38
hjh11-1	51.53		1.39	-30.64	0.57	16.15	0.59	0.44
hjh10-1	42.35		0.07	-29.73	0.70	69.40	1.52	0.26
hjh9-2	29.62		1.73	-31.46	1.85	12.70	0.38	0.36
hjh9-1	22.13		3.89	-31.56	1.48	76.80	2.09	0.33
hjh8-1	17.61		0.05	-29.49	1.30	32.45	1.41	0.52
hjh7-2	13.51		0.07	-30.81	0.82	72.10	1.77	0.29
hjh7-1	11.24		3.33	-31.38	0.81	21.85	1.12	0.62
hjh6-2	8.39	牛蹄塘组	0.42	-30.17	1.39	54.65	2.43	0.53
hjh6-1	6.57		1.80	-31.75	0.90	39.70	1.54	0.47
hjh5-1	4.86		5.04	-33.77	1.43	69.60	2.13	0.37
hjh4-2	3.21		5.38	-34.41	1.35	68.95	2.46	0.43
hjh4-1	2.66		7.91	-34.37	1.77	70.15	2.63	0.45
hjh3-2	2.36		1.31	-33.90	1.22	53.65	1.87	0.42
hjh3-1	2.21		4.14	-33.87	1.31	62.10	2.34	0.45
hjh2-3	1.93		3.42	-33.13	1.56	77.85	2.05	0.32
hjh2-2	1.78		0.87	-32.44	1.05	33.65	0.87	0.31
hjh2-1	1.63		4.97	-32.67	1.34	64.00	1.36	0.25
hjh1-3	1.35		0.81	-32.41	1.43	85.40	2.06	0.29
hjh1-2	1.2			-32.23				
hjh1-1	0.95	灯影组		-32.79				
hjh0-2	0.75			-31.65				
hjh0-1	0.55			-30.14				

4.1.1 正构烷烃

剖面序列中不同层位的不同样品均检出了具有相似分布特征的正构烷烃系列。在 GC 谱图上呈典型的单峰型分布, 大多数样品具有低碳数优势, 碳数分布范围 $n\text{C}_{14}$ — $n\text{C}_{31}$, 主峰碳数多为 $n\text{C}_{18}$, $n\text{C}_{19}$ 或者 $n\text{C}_{20}$, 极个别样品为 $n\text{C}_{23}$, $n\text{C}_{25}$ 。 $n\text{C}_{17}/n\text{C}_{31}$ 值为 1.15 ~ 50.166 (除样品 hjh0-2 为 0.17 外); $n\text{C}_{21}^-/n\text{C}_{22}^+$ 值为 1.02 ~ 4.87 (少数样品为 < 1); $n\text{C}_{21} + n\text{C}_{20}/n\text{C}_{28} + n\text{C}_{29}$ 值为 0.96 ~ 24.38, 显示轻烃组分占绝对优势。OEP 从 0.84 变化到 1.11, CPI 从 0.92 变化到 1.16, 接近于平衡值 1.0, 无明显的奇偶碳数优势分布。

4.1.2 类异戊二烯烃

研究区所有样品均检出丰富的姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph), Pr/Ph 比值范围在 0.24 ~ 0.79, 大多数样品的 Pr/Ph

< 0.6, 具有植烷优势, 显示了强还原环境, 低比值 (< 0.6) 代表缺氧的超盐度环境 (Fu *et al.*, 1990)。Pr/ $n\text{C}_{17}$ 值为 0.41 ~ 1.01, Ph/ $n\text{C}_{18}$ 值为 0.51 ~ 1.24, 大多数样品的比值均 < 1, 个别样品为 1.11 和 1.24, 总体上地层由老到新, 其比值具有由小变大的趋势, 显示正构烷烃具有明显的优势。Pr/ $n\text{C}_{17}$ 和 Ph/ $n\text{C}_{18}$ 可以作为油源对比的指标, 但这两个比值的相对大小在一定程度上反映了 Pr/Ph 的差别, 因为正构烷烃的碳数分布是连续的, $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{18}$ 的含量一般相差不大, 但是它们同 *i* 轻/*i* 重一样, 在很大程度上受成熟度的影响。

4.1.3 萜烷化合物

研究区黑色岩系均检出了明显的藿烷系列 (五环三萜类化合物)、三环萜烷和少量的四环萜烷。从 m/z 191 质量色谱图上可见, 萜烷化合物以 C_{30} 藿烷占优势, 其相对丰度三环萜

烷 > 五环三萜烷 > 四环萜烷。三环萜烷占有较大的比例,其碳数分布范围较宽,为 C_{19} — C_{30} ,五环三萜烷碳数分布范围为 C_{27} — C_{33} 藿烷系列,极个别样品可达 C_{35} ,未检出代表典型陆源输入的奥利烷和羽扇烷等非藿烷类,但检出了少量的 γ -蜡烷。 γ -蜡烷可能来源于原生物的一种组分——四膜虫醇。四环萜烷是原油和烃源岩中分布较为广泛的另一类化合物。在 $m/z191$ 质量色谱上只检测出 C_{24} 化合物,是由五环三萜烷的藿烷类降解而成的。

4.1.4 甾类化合物

所有样品中甾类化合物均发育完整,即使在遭受生物降解的样品中,甾烷的分布也未受影响。 $m/z217$ 质量色谱图上检测出甾类化合物主要成分是规则甾烷 (C_{27} — C_{29}) 及重排甾烷 (C_{27} — C_{29}),其次为孕甾烷 (C_{21} 、 C_{22}) 和少量的 4-甲基甾烷。规则甾烷 C_{27} — C_{28} — C_{29} 呈“V”字型分布, $\Sigma(C_{27} + C_{28}) > \Sigma C_{29}$, 其比值为 1.25 ~ 1.99, $\Sigma C_{27} / \Sigma C_{29}$ 为 0.78 ~ 1.22。

4.2 有机碳同位素组成

整个剖面有机碳含量 (TOC (%)) 为 0.05 ~ 7.91%, 平均为 2.52% (表 2), 远远超过缺氧事件的黑色页岩 1% 的标准。有机碳同位素组成的变化很大, 从 -29.49 ~ -34.41‰ (PDB), 平均为 -31.75‰ (PDB) (表 2)。Golyshev *et al.* (1991) 认为, 腐泥型干酪根 $\delta^{13}C_{org}$ 值在 -27.5 ~ -32.2‰, 平均为 -31.8‰。研究区与之相似, 结合生物标志化合物参数, 表明有机质主要来源于海相的藻类、浮游水生生物, 有机质类型为 I 型干酪根。与黑海中浮游生物的 $\delta^{13}C_{org}$ 值接近 -25‰ (Freeman *et al.*, 1994) 相比, 贵州松林剖面的 $\delta^{13}C_{org}$ 显得很低。剖面底部 (0 ~ 42.35m) 主要为晚震旦世灰白色、灰黑色白云岩, 牛蹄塘组黑色磷块岩、泥/页岩, 微细纹层发育, 有机质含量和有机碳同位素组成的变化很明显。TOC 含量从 0.07 ~ 7.91%, $\delta^{13}C_{org}$ 值从 -29.49 ~ -34.41‰ (PDB), 发生偏移, 偏移量达到 4.3‰, 并且具有三个明显的升降旋回。旋回 I 从剖面底部到 8.39m 处, $\delta^{13}C_{org}$ 从 -30.14‰ 缓慢降低, 在 3.21m 处达到剖面的最低值 -34.41‰, 即在震旦系/寒武系界线附近 $\delta^{13}C_{org}$ 达到最低值, 发生了负偏移, 偏移量达到 4.3‰。到了牛蹄塘组底部黑色炭质页岩时, $\delta^{13}C_{org}$ 值逐渐上升, 一直到 -30.17‰, $\delta^{13}C_{org}$ 值出现了强烈的正异常, 即出现了 ^{12}C 的强烈贫化, 此时正偏移量也达到 4.3‰。旋回 II 从 8.39 ~ 17.61m, $\delta^{13}C_{org}$ 从 -31.38‰ 变化到 -29.49‰ (PDB), 并达到剖面的最大值 -29.49‰ (PDB), 偏移量达到 1.9‰。旋回 III 从 17.61 ~ 42.35m, $\delta^{13}C_{org}$ 从 -31.56‰ 上升到 -29.73‰, 偏移量为 1.8‰。从剖面 42.35m 再往上, 主要是黑色泥岩、灰绿色泥岩及泥质粉砂岩, $\delta^{13}C_{org}$ 基本趋于稳定, 在 -30.6‰ 上下波动, 尤其是到了剖面顶部, 即明心寺组底部, 颜色变浅, 泥质含量减少, 粉砂质增多, $\delta^{13}C_{org}$ 值与下伏地层牛蹄塘组的 $\delta^{13}C_{org}$ 值发生了明显的变化, 这与野外的分层标志相吻合。

5 讨论

生物标志化合物、有机碳同位素组成对黑色岩系的有机质来源、成熟度、沉积环境以及古海洋等具有独特的指示作用。

5.1 有机质来源

正构烷烃的碳数分布形式是一个经典的有机地化标志, 不仅能反应母质输入的差异, 而且还能体现沉积环境特征 (Brassell, *et al.*, 1978)。一般认为, 低碳数正构烷烃与低等浮游生物、藻类及细菌生物有关, 而高碳数正构烷烃则与高等植物有关 (Clark *et al.*, 1967; Han *et al.*, 1969)。研究区正构烷烃的碳数分布 nC_{14} — nC_{31} , 主峰碳数多为 nC_{18} — nC_{20} , nC_{17}/nC_{31} 值为 1.15 ~ 50.166 (表 1), 以低碳数组分占绝对优势, 显示有机质来源主要是菌藻类等水生生物。OEP 从 0.84 变化到 1.11, CPI 从 0.93 变化到 1.16, 接近于平衡值 1.0, 无明显的奇偶碳数优势分布, 这种不具有奇偶优势的高分子量正构烷烃, 可能有两种来源, 即来自细菌和其他微生物蜡, 或来自细菌强烈改造过的高等植物蜡 (王铁冠, 1990), 但在早寒武世不存在高等植物, 而是海洋菌藻类的繁盛时期, 因此菌藻类等海洋浮游生物是它的有机质的主要来源, 有机质应该属于腐泥型。

属五环三萜类化合物的藿烷, 其碳数分布特点可反映物源性质 (史继扬等, 1991)。本次实验检出的藿烷类以 C_{30} 占优势, $C_{27} + C_{29} < C_{31}$, 反映出低等水生生物输入的特点。样品中普遍检出低丰度的 γ -蜡烷。一般认为, γ -蜡烷可由低等生物的某些化学成分演化而来, 而高等陆生生物不大可能为 γ -蜡烷提供物源 (李任伟等, 1988)。在 $m/z191$ GC-MS 图上检出丰富的三环二萜烷, 碳数分布范围为 C_{19} — C_{30} , 以 C_{23} 为主峰碳, 根据 Fan *et al.* (1992) 的研究成果, 研究区的三环萜烷属于 III 型, 反映出低等水生生物输入。

规则甾烷是用来判断母质输入的重要指标 (Grantham, 1986)。Huang and Meinschein (1978) 提出 C_{27} 甾烷主要是海相来源, 而 C_{29} 甾烷主要是高等植物来源。在剖面下部, $\Sigma C_{27} / \Sigma C_{29}$ 值为 0.78 ~ 0.96, C_{29} 略占优势; 而中上部, $\Sigma C_{27} / \Sigma C_{29}$ 值为 1.10 ~ 1.22, C_{27} 甾烷丰度略高于 C_{29} 甾烷, 反映典型微生物生源和藻类生源有机质的明显贡献。样品中 4-甲基甾烷含量虽然很低, 但普遍存在。通常认为 4-甲基甾烷与藻类 (特别是甲藻) 有关 (黄第藩等, 1989)。

研究区有机碳同位素组成从 -29.49‰ 至 -34.41‰ (PDB), 平均为 -31.75‰ (PDB), 有机质类型为 I 型干酪根, 表明有机质主要来源于海相的藻类、浮游水生生物。

5.2 有机质成熟度

在 $m/z191$ 的 GC-MS 图上均检测出两个 C_{27} 藿烷 Tm 和 Ts。当原油生油岩的母质相同或者含有类似有机质类型时, Tm/Ts 可以作为成熟度指标 (许玩宏等, 1997)。贵州早寒武

世早期黑色岩系的 Tm/Ts 值为 $0.47 \sim 1.04$, 在纵向剖面上自下而上有逐渐增加的趋势。Moldowan (1986) 认为 Tm/Ts 比值在氧化环境沉积物中比缺氧沉积物中要高。本研究区的沉积特征所反映的沉积环境与其相似, 说明氧化还原条件也是控制成熟度的一个因素。萘烷的另一个成熟度参数是 $C_{31}\alpha\beta 2S / (22S + 22R)$ (Peters *et al.*, 1991)。研究区黑色岩系中 $C_{31}\alpha\beta 2S / (22S + 22R)$ 为 $0.55 \sim 0.64$, 平均值为 0.57 , 接近平衡值 0.6 (表 1), 显示了黑色泥岩和页岩已达到了成熟阶段。

在甾类化合物中, C_{29} 为研究有机质成熟度和演化提供了重要信息 (Grantham *et al.*, 1986)。常用 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S / (20S + 20R)$ 和 $\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 作为成熟度参数。研究区黑色岩系的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S / (20S + 20R)$ 值为 $0.37 \sim 0.59$, 平均值为 0.47 , 接近于平衡值 0.5 ; 而 $C_{29}\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 比值为 $0.29 \sim 0.50$, 平均值为 0.38 (表 1), 这些参数均显示了研究区已达到成熟阶段。并且, 在缺氧层内成熟度并没有明显变化, 在整个剖面纵向上变化不大, 说明该区晚震旦世—早寒武世早期有机质经历了相同的、稳定的热演化趋势, 并总体达到成熟—高成熟阶段。

5.3 沉积环境

在规则类异戊二烯异构系列中, 姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 是常用的古沉积环境标志物。强还原、高含盐的沉积环境中, 常有强烈的植烷优势; 而在还原环境中, 植烷丰度明显减弱, 但仍可保持一定优势; 在弱氧化—弱还原的环境中则常具有强烈的姥鲛烷优势 (Peters *et al.*, 1991)。本次检测到的 Pr/Ph 值为 $0.24 \sim 0.79$, 大多数样品的 Pr/Ph < 0.6 , 具有植烷优势, 显示了强还原环境。

γ -蜡烷也是一个指示沉积环境盐度的可靠指示物 (Shi *et al.*, 1982)。本区 γ -蜡烷普遍存在, 但相对含量甚低, γ -蜡烷/ $\alpha\beta C_{30}$ 藿烷比值为 $0.07 \sim 0.25$ 之间 (表 1), 平均值为 0.16 , 在剖面中下部小于 0.2 , 上部 (明心寺组) 略大于 0.2 , 反映了黑色页岩沉积时水体盐度正常, 并且与 OEP 值、植烷优势的分布特征相吻合。

重排甾烷 C_{27} /规则甾烷 C_{27} 值为 $0.21 \sim 0.47$, 该比值表征沉积物的酸性 (低 pH 值) 和氧化 (高 Eh 值) 沉积环境, 但比代表氧化环境的泥岩比值 (< 1) 要低得多, 说明研究区黑色岩系有较好的还原的环境。可见重排甾烷的形成是由热演化和沉积环境双重因素控制。孕甾烷/ C_{29} 甾烷 $20R$ 比值在 $0.39 \sim 1.94$ 之间, 和安徽省宁国地区下古生界比值 ($0.40 \sim 2.05$) (许玩宏等, 1997) 相当, 表明水质的咸化程度不高。

5.4 古海洋意义

Lewan (1986) 认为, -型无定形干酪根的 $\delta^{13}C$ 值为 $-26\% \sim -35\%$, 而 H-型无定形干酪根 $\delta^{13}C$ 值为 $-24\% \sim -20\%$, 研究区黑色岩系的干酪根的 $\delta^{13}C$ 值都低于 -26% , 且大多低于或接近 -30% (表 2), 它们属于, -型。晚震旦世白云岩样品 (hjh0-1 ~ hjh1-2) 为 $-30.14\% \sim -32.79\%$, 比黑色页岩/泥岩更富 ^{13}C , 即使都属于早寒武世地层, 但黑色泥岩、页岩

明显低于灰绿色泥岩、泥质粉砂岩, 表明有机碳同位素组成的差别意味着沉积时古海洋环境的变化。

在震旦系/寒武系界线附近, $\delta^{13}C_{org}$ 值从 -29.49% 降低至 -34.41% , 发生 4.3% 负偏移, $\delta^{13}C_{carb}$ 同样发生了负偏移, 从 0.6% 降低至 -3.5% , 偏移量达到 4.1% (郭庆军等, 2004)。 $\delta^{13}C$ 的这种骤然变化, 说明从晚震旦纪晚期到早寒武世早期, 存在一次生物的衰亡过程。生物集体绝灭事件后的 ^{13}C 极小值 (Magaritz, 1989), 在其它地方二叠系/三叠系 (Haas *et al.*, 2005), 震旦系/寒武系 (Shen *et al.*, 2000) 以及白垩系/第三系 (Stüben *et al.*, 2005) 界线上也有类似报道。在剖面第五层 (hjh4-2) $\delta^{13}C$ 达到最小值, 是小壳动物大量绝灭后, 新属种已开始出现, 并在有机碳的生产与埋藏数量上与老属种达到平衡时的转折点。剖面底部为晚震旦世的灰白色白云岩, 晶间孔发育, 常被石英充填, 为一种陆上暴露标志, 代表海平面下降时的侵蚀面。在剖面第五层 (hjh4-2) 之上, $\delta^{13}C$ 逐渐增加, $\delta^{13}C_{org}$ 值从 -34.41% 升至 -30.17% , $\delta^{13}C_{carb}$ 从 -3.5% 上升到 -1.5% (郭庆军等, 2004)。这段时间内 $\delta^{13}C$ 出现了强烈的正异常, 即出现了 ^{12}C 的强烈贫化, 这意味着早寒武世早期有机碳的高速埋藏。前人研究资料表明, 生物过渡繁盛和有机碳高速埋藏则会造成碳库中 $\delta^{13}C$ 值的升高 (Wapies *et al.*, 1985; Schlanger *et al.*, 1987; Kunio *et al.*, 1994; 黄思静, 1994; 万晓樵, 2003)。在高生产率区域内, 原始生产者 (主要为营光合作用的浮游生物) 强烈的光合作用将从水溶性 CO_2 中摄取大量的碳, 从而引起生物细胞内外 CO_2 不平衡性的增加, 导致了海洋浮游生物 $\delta^{13}C_{org}$ 值的增加。在低生产率区域内, 海洋浮游生物从水溶液中摄取的光合作用碳需求量降低, 从而引起水溶液中溶解 CO_2 的累积, 导致海洋浮游生物 $\delta^{13}C_{org}$ 值的降低。因此, 研究区 $\delta^{13}C$ 值的偏移可用海洋原始生产率来解释。从牛蹄塘组第五层 (hjh5-1) 开始, 大量的生物化石出现, 如海绵骨针、低钙化的大型双瓣壳节肢动物、金臂虫类、Naraioia、藻类、凝源类等 (赵元龙等, 1999; 杨瑞东等, 1999; Sterner *et al.*, 2001), 此时生物生产率极高。

有机碳的持续高速埋藏说明当时生物的极度繁盛, 其原因可能与广泛的海侵和合适的气候有关。在早寒武世早期, 扬子区当时基本上处在全球海侵引起的缺氧环境下, 在这一背景下 $\delta^{13}C$ 值达到最低值, 但在产有化石很丰度的层位, $\delta^{13}C$ 表现出明显增大的现象, 并发生强烈的正异常。海侵使蒸发作用的面积增大, 降雨量增加, 滨岸湿地面积增大, 海洋表层浮游生物繁盛。早寒武世早期, 海平面一直持续上升, 导致下部水体严重缺氧。一直到剖面 $42.35m$ 之上, 海平面才趋于稳定状态。

碳同位素偏移暗示着有重大的古海洋条件变化, 也可能是气候的变化。Röhl *et al.* (2000) 在研究德国 Toarcian 期 Posidonia 页岩时提出 $\delta^{13}C_{org}$ 值变化与氧化还原环境有关, 这主要受到海平面变化的控制, 并且认为缺氧事件发生期间, 有机碳同位素发生 4% 的偏移量。在黔北黑色岩系剖面的底部, 即震旦系/寒武系界线附近, 碳同位素发生负偏移, 而牛蹄塘组底部, 碳同位素发生了正偏移, 偏移量达到 4.3% 。根

据碳同位素偏移情况, 本文认为黔北这套黑色岩系主要沉积在还原的、缺氧的沉积环境, 并且代表了该时期的地质事件-缺氧事件, 受到海平面变化、生物生产率等因素的控制。

6 结论

本文主要对黔北遵义地区早寒武世黑色岩系的生物标志化合物进行研究, 结合有机碳同位素组成特征, 对其有机质来源、有机质成熟度以及古沉积环境、古海洋意义进行探讨, 初步得出以下结论:

(1) 遵义地区早寒武世黑色岩系富含正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物。正构烷烃具有低碳数优势, 轻烃组分占有绝对优势, OEP, CPI 值接近 1.0, Pr/Ph 值为 0.24 ~ 0.79, 大多数样品的 Pr/Ph < 0.6, 具有植烷优势, 显示了强还原、缺氧的沉积环境。萜类化合物主要以五环三萜类、三环萜烷为主, 以及少量的四环萜烷。甾类化合物主要为规则甾烷、重排甾烷以及孕甾烷, 4-甲基甾烷丰度很低, 但普遍存在。

(2) 生物标志化合物各种参数表明, 研究区黑色岩系的有机质来源主要是菌藻类等低等水生生物。

(3) 有机质成熟度参数显示, 研究区黑色岩系热演化程度较高, 并处于成熟-过成熟阶段, 这和样品的时代较古老相吻合。

(4) 沉积环境参数显示, 遵义地区早寒武世黑色岩系主要沉积在强还原、缺氧的沉积环境。

(5) 有机碳同位素发生 4.3‰ 偏移量, 代表该时期缺氧事件的存在。同时我们认为有机碳同位素组成的变化与海平面变化, 海洋浮游生物的生产率有关。

致谢 本文工作受到中科院“百人计划”资助。感谢中科院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室的有关工作人员的大力支持。在实验过程中, 李斌博士、王铜山博士及王彦美硕士给予了大量帮助和支持, 使本文的实验工作顺利完成, 在此深表感谢!

References

Bernd Bodiselitsch, Alessandro Montanari, Christian Koeberl and Rodolfo Coccioni. 2004. Delayed climate cooling in the Late Eocene caused by multiple impacts: high-resolution geochemical studies at Massignano, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, 223 (3 - 4): 283 - 302

Brassell S C, Eglinton G, Maxwell J R, *et al.* 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hutzinger O *et al.* (eds.). *Aquatic Pollutants; Transformation and Biological Effects*. Oxford: Pergamon Press, 69 - 86

Clark RC and Blumer M. 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, 12 (12): 79 - 87

Curiale J, Lin R, Decker J. 2005. Isotopic and molecular characteristics of Miocene-reservoired oils of the Kutei Basin, Indonesia. *Organic Geochemistry*, 36 (3): 405 - 424

Fan P, Li JG, Meng QX, Yu XH and Li ZX. 1992. Biomarkers and other hydrocarbons in Upper Sinian stromatolitic dolostones from Southern China. In: Schidlowski *et al.* (eds). *Early organic evolution: Implication for mineral and energy resources*. Springer Verlag, 228 - 239

Freeman KH, Wakeham SG and Hayes JM. 1994. Predictive isotopic biogeochemistry: hydrocarbons from anoxic marine basins. *Org. Geochem.*, 21: 629 - 644

Fu JM, Sheng GY and Xu JY, *et al.* 1990. Application of biological markers in the assessment of palaeoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry*, 16: 769 - 779

Golyshev SI, Verkhvskaya NA, Burkova VN, *et al.* 1991. Stable carbon isotopes in source-bed organic matter of West and East Siberia. *Organic Geochemistry*, 14: 277 - 291

Grantham PJ, Posthumal J and DeGroot K. 1986. Variation and significance of the C₂₇ and C₂₈ triterpane contents of a North Sea core and various North Sea crude oils. In: Douglas AG, Maxwell JR (eds.). *Advances in Organic Geochemistry 1979*. New York: Pergamon Press, 29 - 38

Grantham PJ. 1986. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Omm crude oil. *Organic Geochemistry*, 9: 1 - 10

Guo QG, Liu CQ, Harald S and Tatiana G. 2004. Isotopic investigation of Late Neoproterozoic and Early Cambrian carbon cycle on the Northern Yangtze Platform, South China. *Acta Geoscientia Sinica*, 25 (2): 151 - 156 (in Chinese with English abstract)

Haas J, Demény A, Hips K and Vennemann TW. 2006. Carbon isotope excursions and microfacies changes in marine Permian Triassic boundary sections in Hungary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, (in press)

Han J and Calvin M. 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Nat. Acad. Sci. Proc.*, 64: 436 - 443

Hu XM and Wang CS. 1999. Several major geological events and global climate change since 100Ma. *Exploration of Nature*, 18 (1): 53 - 58 (in Chinese with English abstract)

Huang DP, Zhang DJ and Li JC. 1989. On origin of 4-methyl steranes and pregnanes. *Petroleum Explor. Develop.*, 16 (3): 8 - 15 (in Chinese with English abstract)

Huang SJ. 1994. Carbon isotopes of Permian and Permian-Triassic boundary in upper Yangtze Platform and the mass extinction. *Geochimica*, 23 (1): 60 - 68 (in Chinese with English abstract)

Huang WY and Meinschein WG. 1978. Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42 (9): 1391 - 1396

Jiang YC, Yue WZ and Ye Zhizheng. 1994. Anoxic event, black shales and related mineral resources; taking the Lower Palaeozoic in Southern China as an example. *Geological exploration for non-ferrous metals*, 3 (5): 272 - 278 (in Chinese with English abstract)

Kajiwar Y and Kaiho K. 1992. Oceanic anoxic at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotope record. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 99: 151 - 162

Kunio Kaiho and Takashi Hasegawa. 1994. End-Cenomanian benthic foraminiferal extinctions and oceanic dyoxic events in the northwestern Pacific Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 111: 29 - 43

Lewan MD. 1986. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from phanerozoic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1583 - 1591

Li RW, Li Z, Wang ZZ and Lin DX. 1988. Using molecular fossil indicators for analysis of paleoenvironments of a sedimentary basin, Eastern China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 6 (4): 108 - 119 (in Chinese with English abstract)

Li RW, Lu JL, Zhang SK and Lei JJ. 1999. Organic carbon isotopes of the Sinian and Early Cambrian black shales on Yangtze platform,

- China. Science in China, Ser. D, 42(6): 595-603
- Li SG, Xiao XY, Shen JF, Sun L, Liu B and Yan BL. 2003. Rhenium-osmium isotope constraints on the age and source of the platinum mineralization in the Lower Cambrian black rock series of Hunan-Guizhou provinces, China. Science in China, Ser. D, 46(9): 919-927
- Magaritz M. 1989. ^{13}C minima follow extinction events, A clue to faunal radiation. Geology, 17: 337-340
- Mao JW, Bernd L, Du AD, 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. Economic Geology, 72: 1051-1061
- Moldowan JM, Sundararaman P and Schoell M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. In: Leythaeuser D and Rullötter JI (eds.). Advances in Organic Geochemistry 1985. Organic Geochemistry, 10: 915-926
- Peters KE and Moldowan JM. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. Organic Geochemistry, 17: 47-61
- Pu XC, Zhou HD, Wang XL, et al. 1993. Cambrian lithofacies, paleogeography and mineralization in south China. Beijing: Geological Publishing House, 61-77 (in Chinese with English abstract)
- Regional Geological Surveying Team, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. 1992. Atlas of lithofacies and paleogeography of Guizhou: (Mesoproterozoic to Triassic). Guiyang: Science and Technology Publishing House of Guizhou, 1-77 (in Chinese)
- Röhl JH, Röhl AS, Oschmann W, Frimmel A and Schwark L. 2001. The Posidonia shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: An oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 165: 27-52
- Schlanger SO, Arthur MA, Jenkyns HC, et al. 1987. The Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event, I. Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine $\delta^{13}\text{C}$ excursion. In: Brooks J and Fleet AJ (eds.). Marine Petroleum Source Rocks. Geological Society Special Publication, Blackwell Scientific Publications, 26: 371-399
- Shen Y and Schidlowski M. 2000. New C isotope stratigraphy from southwest China: implications for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze platform and global correlations. Geology, 28: 623-626
- Shi JY and Xiang MG. 1991. Source and evolution of pentacyclic triterpane. Acta Sedimentologica Sinica, 9(sup.): 26-33 (in Chinese with English abstract)
- Shi JY, et al. 1982. A biological marker investigation of petroleum and shales from the Shengli oilfield, The PRC. Chemical Geology, 35: 1-31
- Stüben D, Kramar U, Harting M, Stinnesbeck W and Keller G. 2005. High-resolution geochemical record of Cretaceous-Tertiary boundary sections in Mexico: New constraints on the K/T and Chicxulub events. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(10): 2559-2579
- Wan XQ, Liu WC, Li GB and Li Yan. 2003. Cretaceous black shale and dissolved oxygen content - A case study in southern Tibet. Geology in China, 30(1): 36-47 (in Chinese with English abstract)
- Wang TG. 1990. A contribution to some sedimentary environmental biomarkers in crude oils and source rocks in China. Geochimica, 19(3): 256-263 (in Chinese with English abstract)
- Wapies DW and Cunningham R. 1985. Shipboard organic geochemistry, Leg 80, DSDP. In: Pong W, Graciansky PC, (eds.). Initial Reports Deep Sea Drilling Project. U. S. Government Printing House, Washington, D. C., 80: 949-968
- Xu WH, Zhang ZY, Sheng P and Meng QX. 1997. Biomarkers from the Xiayangao Member of the Early Ordovician Tonggao Formation in the Sandu Area, Guizhou Province. Acta Sedimentologica Sinica, 15(3): 72-77 (in Chinese with English abstract)
- Yang RD, Zhao YL and Guo QJ. 1999. Algae and acritarchs and their palaeoceanographic significance from the Early Cambrian black shale in Guizhou, China. Acta Palaeontologica Sinica, 38(Sup.): 145-157 (in Chinese with English abstract)
- Zhao YL, Sterner M, Yang RD, Erdtmann BD, Guo QJ, Zhou Z and Wallis E. 1999. Discovery and significance of the early metazoan biotas from the Lower Cambrian Niutitang Formation, Zunyi, Guizhou, China. Acta Palaeontologica Sinica, 38(sup.): 132-139 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 贵州省地质矿产局区域地质调查大队编著. 1992. 贵州省岩相古地理图集(中元古代-三叠纪). 贵阳: 贵州科技出版社, 1-77
- 郭庆军, 刘丛强, Harald Strauss, Tatiana Goldberg. 2004. 晚震旦世至早寒武世扬子地台北缘碳同位素研究. 地球学报, 25(2): 151-156
- 胡修棉, 王成善. 1999. 100Ma 以来若干重大地质事件与全球气候变化. 大自然探索, 18(1): 53-58
- 黄第藩, 张大江, 李晋超. 1989. 论 4-甲基甾烷和孕甾烷的成因. 石油勘探与开发, 3: 8-15
- 黄思静. 1994. 上扬子二叠系-三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件. 地球化学, 23(1): 60-68
- 姜月华, 岳文浙, 业治铮. 1994. 华南下古生界缺氧事件与黑色页岩及有关矿产. 有色金属矿产与勘探, 3(5): 272-278
- 李任伟, 李哲, 王志珍, 林大兴. 1988. 分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用. 沉积学报, 6(4): 108-118
- 蒲心纯, 周浩达, 王熙林等. 1993. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用. 北京: 地质出版社, 61-77
- 史继扬, 向明菊. 1991. 五环三萜烷的物源和演化. 沉积学报, 9(增刊): 26-33
- 万晓樵, 刘文灿, 李国彪, 李艳. 2003. 白垩纪黑色页岩与海水含氧量变化-以西藏南部为例. 中国地质, 30(1): 36-47
- 王铁冠. 1990. 试论我国某些原油与生油岩中的沉积环境生物标志化合物. 地球化学, 19(3): 256-263
- 许宏宏, 张忠英, 沈平, 孟任祥. 1997. 贵州三都早奥陶世同高组下燕高页岩断的生物标志化合物. 沉积学报, 15(3): 72-77
- 杨瑞东, 赵元龙, 郭庆军. 1999. 贵州早寒武世早期黑色页岩中藻类及其环境意义. 古生物学报, 38(增刊): 145-157
- 赵元龙, Sterner M, 杨瑞东, Erdtmann BD, 郭庆军, 周震, Wallis E. 1999. 贵州遵义下寒武统牛蹄塘组早期后生生物群的发现及重要意义. 古生物学报, 38(增刊): 132-139