高家山生物群中的黄铁矿化作用

蔡耀平 华洪*

(西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069. * 联系人, E-mail: huahong@nwu.edu.cn)

摘要 晚震旦世的高家山生物群是一个以大量黄铁矿化三维保存的管状和锥管状化石为主导的特异埋藏软躯体化石库。在黄铁矿化软躯体化石产地极其稀少, 尤其是前寒武纪几乎还没有相似化石记录的情况下, 对其黄铁矿化作用的研究具有非常重大和独特的意义。早期黄铁矿化作用在高家山生物群化石保存中扮演了十分重要的角色, 而2个主要因素保证了化石的成功保存, 即生物体的快速埋藏和快速矿化。前者由长期的风暴沉积控制, 后者依赖于沉积物中充足的可利用性铁的供应。*Conotubus* 的扫描电子显微镜资料表明, 管体有两种不同程度的保存方式。一种属于矿化较早的管体, 完整地保存了管壁和管腔部分, 但没有保存精细结构。另一种属于矿化较晚的管体, 部分地保存了管腔和完整的管壁。莓球状黄铁矿的粒径统计反映了它们保存于2个含氧量截然不同的环境。

关键词 埋藏学 软躯体化石 黄铁矿化作用 新元古代末期 *Conotubus* 陕南

特异埋藏的化石库在世界各地都有一定的分布, 它们以保存大量软躯体化石为特色。然而从地质历史和保存方式上来看, 它们的分布都是不均一的^[1,2]。尤其是黄铁矿化的软躯体化石就更少见了。到目前为止, 世界上只发现了3个产具一定规模的黄铁矿化软躯体化石的产地: 纽约北部Rome地区上奥陶统中的Beecher's三叶虫层^[3,4]、德国西部下泥盆统的Hunsrück板岩^[5,6]和法国西南部La Voulte-sur-Phône地区的中侏罗世地层^[7]。Beecher's三叶虫层仅出现在一层厚度小于4 cm的粉砂岩中^[3,4], 因而数量稀少, 已经近于枯竭^[3]。相对Beecher's三叶虫层而言, Hunsrück板岩中的化石从种类和数量上都比较丰富。La Voulte-sur-Phône地区黄铁矿化软躯体的化石主要出现在头足类中, 但它伴有不同量的磷酸盐和碳酸盐矿物^[7], 因而还算不上是纯粹的黄铁矿化。然而, 这仅有的3个产地也仅仅反映了显生宙以来的化石记录, 在占据地质历史绝大部分时间的前寒武纪, 目前只有Yuan等人^[8]系统地报道了安徽兰田生物群中黄铁矿化的藻类, 而黄铁矿化软躯体化石的记录则是少之又少^[8]。幸运的是, 张录易^[9]和林世敏等^[10]于1984年在陕西宁强高家山发现了一个主要由后生动物实体、遗迹化石和宏观藻类化石组成的生物群并于1986年正式命名为高家山生物群^[9]。最新的研究表明, 高家山生物群最大的特色就是保存了巨大数量黄铁矿化的管状和锥管状化石。它们在东西40 km的范围内都有出现, 产出厚度在10 m左右, 有的层位

几乎层层有化石。目前, 如此规模的黄铁矿化生物群在世界范围内还是罕见的。它们的成功保存, 很好地填补了寒武大爆发前化石记录的空缺, 把一个栩栩如生、前寒武纪生物群展现在人类面前, 提供了一个新的窗口去追溯生命的源泉以及早期生物的亲缘关系、演化历程等等。它的重大研究意义是不言而喻的。高家山生物群的化石组合面貌与世界常见的“埃迪卡拉”型生物群明显不同, 在保存方式上更是以精美的三维保存方式而优于“埃迪卡拉”型的模型和铸型保存。因此, 它提供了另一个非常宝贵和理想的探讨黄铁矿化软躯体化石的机理和过程的窗口, 尤其在前寒武纪更是显得异常的珍贵和特别。

特异埋藏化石的研究开始于20世纪初期, 在过去的20年里取得了重大进展, 主要来自Briggs, Allison, Conway Morris和Gehling等人的研究^[11]。在对黄铁矿化软躯体化石埋藏学的研究中, 以Briggs, Raiswell等人为代表, 对Beecher's三叶虫层^[4]和Hunsrück板岩^[6]中黄铁矿化的化石做了一定的研究。他们主要从元素分析的角度分析了Fe、C和S元素等在化石和围岩中的含量及分布状况, 研究了黄铁矿化软躯体化石的沉积化学条件、黄铁矿化的过程和生物体各部分矿化的先后顺序等问题。

然而, 高家山生物群中占主导地位的黄铁矿化的软躯体的管状和锥管状化石的埋藏学研究, 从它们被发现的20多年来还尚未做过任何系统深入的研究。这里, 我们采用SEM来对它们进行尝试性的研究。

1 化石产地、层位及地质年代

黄铁矿化三维保存的锥管状化石 *Conotubus hemiannulatus*^[9](图 1(a))来自陕西省宁强县高家山村-牛落坑上震旦统灯影组剖面中的高家山段。灯影组划分为三段, 从下往上依次为藻白云岩段、高家山段和碑湾段^[9]。高家山段下伏地层为灯影组底部的藻白云岩段, 岩性以灰白色厚层白云岩为主, 未见化石; 上覆地层为灯影组上部的碑湾段, 同样以灰白色厚层白云岩为主, 在宽川铺李家沟剖面产 *Cloudina*、*Sinotubulites*等^[11]。高家山段下部主要为灰色薄层钙质泥岩和粉砂岩, 中部主要为灰色中薄层钙质粉砂岩夹白云岩或灰岩透镜体, 上部主要为厚层白云岩、灰岩。化石可分为 3 个主要的组合带, 由下到上分别

为 *Shaanxilithes-Helminthopsis* 组合带、*Conotubus-Gaojiashania-Protolagena* 组合带和 *Sinotubulites-Cloudina* 组合带^[11]。关于高家山段地质年代的问题, 最新的资料是来自三峡灯影组下伏的陡山沱组中火山灰的 U-Pb 锆石年龄, 它显示灯影峡期的沉积开始于 551 Ma 前^[12]。因此, 高家山段的沉积很可能处于 551~542 Ma 之间的中期。

2 材料与方法

研究对象 *Conotubus hemiannulatus* 来自高家山段 *Conotubus-Gaojiashania-Protolagena* 化石组合带中的碎屑岩中。我们对它进行了大量的镜下观察并作了扫描电子显微镜测试, 力求探讨它的黄铁矿化过程。化石产出的岩石在它们被抬升到地表之后, 在

图 1

(a) *Conotubus hemiannulatus* 的产出状态和丰度(标本编号: 20040128, 产地: 陕西宁强高家山); (b) *Conotubus hemiannulatus*(标本编号: 20050016, 产地: 陕西宁强高家山)管体横切面的扫描电子显微镜图片; (c)~(j)依次为 Fe, S, Si, Al, K, C, O 和 Ca 的元素面分布图

漫长的地质历史中很大程度上已经被风化。风化严重的岩石往往显示出黄绿或灰绿色等深色调,原始的黄铁矿已经被氧化为赤铁矿,褐铁矿等^[8]。但是我们找到了一些只发生轻微风化的标本,它们显示出灰白、灰蓝等浅色调^[13]。在这些标本中的黄铁矿断面上可见到明亮的金属光泽,表明它们只发生过轻微的风化,保留有更原始的信息。我们选取这些标本作为扫描电镜测试的对象。

标本被采集之后在几天内带回实验室,直到测试前几分钟才将它们敲碎以防止氧化。具体做法是用钳子将管体夹断,选取其中的一小段(长约5~8 mm)在扫描电子显微镜下观察其横切面。做元素面分布测试的切面,先用砂纸将其磨平以增加各种矿物之间接触边界的清晰度。用来观察矿物形态的切面则直接用钳子夹出一个相对较平的切面,不要把它磨平,因为在自然断面下观察矿物形态更具立体感和真实性。不同部位的切面可能出现不同的壁的层数和形态,因为 *Conotubus* 的管体形态是很复杂的。足够多的切面可以保证我们在扫描电子显微镜下观察到它的每一层壁。扫描电子显微镜测试在西安理工大学现代分析测试中心完成。

3 实验结果

扫描电子显微镜资料显示,管体(图 1(b))彻底黄

铁矿化(图 1(c), (d)), 其最外层覆盖了一层黏土矿物(图 1(e), (f), (g))(主要是伊利石)和少量的碳酸盐矿物(图 1 (h), (i), (j))。管体有两种不同程度的保存方式: A 型(图 2, (a)): 管壁及里面的管腔全部黄铁矿化。管壁部分的黄铁矿(图 2(b))粒度相对管腔部分的明显较大,而管腔部分的黄铁矿无论从晶形还是粒度上都比较一致。它们主要由粒径在一定范围内分布的莓球状黄铁矿组成(图 2(c))。B 型(图 2(d)): 除了管壁部分被矿化外,管腔部分只发生不同程度的矿化。管壁部分的黄铁矿(图 2(e)),粒度和晶形与 A 型中管腔部分的相似,但是莓球状黄铁矿的粒径明显较大。在两层壁接触处和管体中心一带充有碳酸盐矿物。前者呈薄膜状(图 2(f)),后者(图 1 (h), (i), (j))为块状。

4 讨论

黄铁矿矿化软躯体的过程中,快速埋藏和理想的化学沉积条件 2 个因素的结合是非常关键的^[6]。关于快速埋藏的原因,在众多软躯体化石生物群中,主要是事件性的沉积导致的快速埋藏。在 Hunsrück 板岩中, Brett 和 Seilacher^[14]认为是泥流引发的快速沉积。在 Beecher's 三叶虫层中, Cisne^[15]认为是沉积物的快速覆盖引发了生物群体的快速埋藏。象这样的例子是很多的,例如早寒武世的澄江动物群,罗惠麟等人^[16]认为它是风暴沉积引发的快速埋藏。

图 2

(a) 第一种保存方式下的管体横切面图片: *Conotubus hemiannulatus*(标本编号: 20050005, 产地: 陕西北强高家山碑湾); (b)和(c)分别为(a)中相应箭头指示部分的 SEM 图片; (d) 第二种保存方式下的管体横切面图片(右边暗色部分为碳酸盐矿物): *Conotubus hemiannulatus*(标本编号: 20050032, 产地: 陕西北强高家山碑湾); (e)和(f)分别为(d)中相应箭头指示部分的 SEM 图片, (f)中箭头指示的是碳酸盐矿物膜

高家山生物群中黄铁矿化的管状和锥管状化石产出的层位以粉砂岩为主,夹碳酸盐岩沉积.岩石中含大量泥质成分,粉砂岩具明显的水平层理及粒序韵律,化石平躺在岩石层面上产出^[17].大部分化石未见被搬运的迹象,应该是原地埋藏的保存方式.最新的研究表明,它们很可能快速埋藏于风暴沉积中.其证据有:首先,大量含有化石的层段可在岩石侧面观察到明显的正粒序(图 3(a));其次,过去一直发现碎屑岩表面经常零星地分布有石英砾的现象^[9],而我们在碑湾剖面高家山段的 *Conotubus*-*Gaojiashania*-*Protolagena* 化石组合带中部发现了一层石英砾,在此层面上还发现了以黏土矿物方式保存的 *Conotubus* sp.(图 3(b));另外,大量不同个体大小、有明显定向性的 *Conotubus* sp. 富集在同一层面上(图 3(c))也暗示着风暴沉积引发的快速埋藏对它们的影响.可能正是持续的风暴沉积提供了高家山生物群成为特异埋藏化石的先决条件——快速埋藏.

快速埋藏确实阻止了动物尸体被捕食,但即使是低氧度也并不能阻止腐烂^[18].因而软躯体的保存就需要在腐烂发生时有效地阻止信息的流失,这就需要自生矿物如磷灰石、方解石和黄铁矿等的快速生长来复制生物体的形态^[19,20].黄铁矿在高家山生物群的保存中就扮演了这样的角色.黄铁矿化作用在生物死后很快就开始了,三维形态的完整保存证明矿化至少是在尸体未被大量沉积物埋藏和塌落之前就开始了^[8].在矿化的最初阶段,伴随细菌的活动,

在管体外表coating了一层黏土矿物(图 1(e)~(g))^[21,22],这样也许能增加尸体的稳定性,防止其塌落并能便利后面的自生矿物矿化石体的内部^[21~23].同时PH值开始下降,可能反映了 H_2S 和 CO_2 等的释放^[24],这对黄铁矿的形成是很有利的.高家山段的岩石中大量、普遍地沉积有结核状和片状黄铁矿,证明古沉积物中的可利用性铁非常充足甚至是过剩的,具体原因目前还不清楚.因此它保证了黄铁矿化过程中所需要的Fe,在细菌的活动下,伴随理想的化学条件,黄铁矿化作用便可以快速进行.

根据黄铁矿化作用进行的早晚,化石可以分为两种基本类型. A型(图 2(a)),黄铁矿化作用进行的比较早,软体部分在成岩阶段形成了大量的莓球状黄铁矿.但没有任何精细结构被保存,因为黄铁矿颗粒粗大,并且,相对磷灰石等矿物来说,它形成较晚而不能保存最精细的结构^[25].尸体周围孔隙水中的硫酸盐形成 H_2S 的速度可能受控于尸体腐烂的速度^[26].对比软体,管壁腐烂的速度相对较慢,虽然聚集了高浓度的Fe,但是 H_2S 形成的速度慢、浓度低,不能快速形成很多的晶核,因此形成了粗大的黄铁矿自形晶(图 2(b))^[26,27].软体是更易腐烂的部分,因此具有更高的细菌作用下的硫酸盐还原速度,快速形成很多的晶核,致使大量莓球状黄铁矿的形成(图 2(c))^[26,27].但是软体可能在莓球状黄铁矿形成之前就几乎已经全部分解. B型(图 2(d)),黄铁矿化作用进行的较晚,管体中心的软体已经发生了不同程度的

图 3 高家山生物群中关于风暴沉积的主要证据

(a) 化石赋存的主要岩性——粉砂岩中的正粒序; (b) 石英砾石层和化石共存于同一层面上, 箭头指示的是 *Conotubus* sp. 个体(标本编号: 20050006, 产地: 陕西宁强高家山碑湾); (c) 具明显定向性的 *Conotubus* sp. 群体(标本编号: 20050008, 产地: 陕西宁强胡家坝)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972006-254>

图4

(a) A型化石中莓球状黄铁矿的粒径统计图; (b) B型化石中莓球状黄铁矿的粒径统计图

大规模腐烂, 而管壁可能只发生轻微的腐烂。但是这时管壁腐烂的速度比 A 型情况下的要快的多, 可以快速形成很多晶核, 致使管壁部分大量形成莓球状黄铁矿而变得和 A 型中软体部分形成的黄铁矿相似(图 2(e)). 虽然软体部分已经大规模腐烂, 低浓度的 H_2S 不足以形成任何形态的黄铁矿, 但是它可以聚集起来, 在管口形成足够高浓度的 H_2S , 形成一定量的黄铁矿将管口封闭, 阻止了碎屑物的进入。目前尚未见到管体空腔中充填有碎屑物的现象证实了这一点。

存在于两层壁的缝隙之间(图 2(f))和管体空腔中的碳酸盐矿物(图 1(h)~(j))则很可能是后期充填进入的。因为我们通过对比轻微风化与严重风化的标本后发现, 轻微风化的标本中, 管体的空腔或空隙中充填有碳酸盐矿物。但是严重风化后的标本中, 空腔或空隙中残留有零星的钟乳状碳酸盐矿物, 而化石表面和岩石层面上总是覆盖着一层黄白色的矿物。所以, 黄白色矿物极有可能是空腔或空隙中的碳酸盐矿物被风化、溶解后再沉积在化石和岩层表面的。同时, 管体外表覆盖的、与黏土矿物共存的少量碳酸盐矿物(图 1(h)~(j))也可能是轻微风化、溶解后再沉积的。

另外, 我们分别对上述两种情况下保存的标本中莓球状黄铁矿的粒径进行了统计, 发现它们代表了两种含氧量截然不同的环境。我们把每块标本上的化石管体还分成了几段进行统计, 分别统计了 5 块 A 型标本(所统计黄铁矿莓球总数: 68 个)和 8 块 B 型标本(所统计黄铁矿莓球总数: 111 个)。Wilkin 等^[28]认为, 形成于滞流缺氧环境下的莓球状黄铁矿, 其形成过程可以在海水中就开始。由于受到水力的影响, 它们的生长速度快, 因而生长时间短, 形成的莓球的粒

径相对较小。而形成于含氧-半含氧环境下的莓球状黄铁矿, 其往往形成于缺氧的沉积物孔隙水中, 生长速度慢, 因而生长时间长, 形成的莓球的粒径相对较大。A 型化石的莓球状黄铁矿粒径出现在 1~5 μm 之间, 并以 2~4 μm 之间为主(图 4(a)), 它表明这些黄铁矿形成于一个滞流缺氧的环境^[28]。在这样的环境下, 尸体腐烂的速度会明显下降^[29], 这很可能就是 A 型化石保存比较完整的主要原因。而 B 型化石的莓球状黄铁矿粒径出现在 6~9 μm 之间, 并以 7~8 μm 之间为主(图 4(b)), 它表明这些黄铁矿形成于含氧-半含氧环境^[28]。在这样的环境下, 尸体腐烂的速度明显高于 A 型^[18], 因而只部分地保存了软体部分。

综上所述, 高家山特异埋藏化石群可能在一个相对闭塞的海盆中发展起来, 并不断受到风暴事件的影响而使生物快速埋藏并窒息, 同时风暴作用还暂时性地改善了海盆的缺氧状态。黏土矿物的包膜在生物立体保存过程中起着很大作用, 黄铁矿的快速生长精细地复制了生物体的形态。对高家山生物群中的黄铁矿化作用的进一步研究可以为末元古代古海洋学和生物地球化学等的研究提供极为重要的线索。

致谢 对李朋同学在 SEM 测试和制图、绘图中的许多帮助, 张兴亮老师解答的疑问和提供建议以及特邀编辑、评审专家们提出的宝贵意见, 在此一并致谢。本工作受国家自然科学基金(批准号: 40272013, 40572015)、国家自然科学基金重点项目(批准号: 40332016)、国家重点基础研究发展计划项目(批准号: G2000077700)、科学技术部国际合作重点项目(批准号: 2993CB716805)、长江学者和创新团队发展计划、陕西省教育厅项目(批准号: 03JK096)和西北大学地质学系基地创新基金(批准号: XDCX04-02)联合资助。

参 考 文 献

- 1 Bottjer D J, Etter W, Hagadorn J W, et al. Fossil-Lagerstätten: Jewels of the Fossil Record. In: Bottjer D J, Etter W, Hagadorn J W, et al, eds. *Exceptional Fossil Preservation: A Unique View on the Evolution of Marine Life*. New York: Columbia University, 2002. 1—10
- 2 Allison P A, Briggs D E G. Exceptional fossil record: distribution of soft-tissue preservation through the Phanerozoic. *Geology*, 1993, 21: 527—530[DOI]
- 3 Etter W. Beecher's Trilobite Bed: Ordovician pyritization for the other half of the trilobite. In: Bottjer D J, Etter W, Hagadorn J W, et al, eds. *Exceptional Fossil Preservation: A Unique View on the Evolution of Marine Life*. New York: Columbia University, 2002. 131—141
- 4 Briggs D E G, Bottrell S H, Raiswell R. Pyritization of soft-bodied fossils: Beecher's Trilobite Bed, Ordovician, New York State. *Geology*, 1991, 19: 1221—1224
- 5 Etter W. Hunsrück Slate: widespread pyritization of a Devonian fauna. In: Bottjer D J, Etter W, Hagadorn J W, et al, eds. *Exceptional Fossil Preservation: A Unique View on the Evolution of Marine Life*. New York: Columbia University, 2002. 143—165
- 6 Briggs D E G, Raiswell R, Bottrell S H, et al. Controls on the pyritization of an analysis of the lower Devonian Hunsrück Slate of Germany. *Am J Sci*, 1996, 296: 633—663
- 7 Etter W. La Voulte-sur-Phône: exquisite Cephalopod preservation. In: Bottjer D J, Etter W, Hagadorn J W, et al, eds. *Exceptional Fossil Preservation: A Unique View on the Evolution of Marine Life*. New York: Columbia University, 2002. 293—305
- 8 Yuan X L, Xiao S H, Li J, et al. Pyritized chuarids with excystment structures from the late Neoproterozoic Lantian formation in Anhui, South China. *Precambrian Res*, 2001, 107: 253—263[DOI]
- 9 张录易. 陕西宁强晚震旦世晚期高家山生物群的发现和初步研究. *中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊*, 1986, 13: 67—88
- 10 林世敏, 张运芬, 张录易, 等. 陕南震旦系上统高家山组发现的后生动物、遗迹化石和宏观藻类. *陕西地质*, 1986, 4(1): 9—17
- 11 华洪, 张录易, 张子福, 等. 高家山生物群化石组合面貌及其特征. *地层学杂志*, 2001, 25(1): 13—17
- 12 Condon D, Zhu M Y, Bowring S, et al. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 2005, 308: 95—98[DOI]
- 13 Zhu M Y, Babcock L E, Steiner M. Fossilization modes in the Chengjiang Lagerstätte (Cambrian of China): Testing the roles of organic preservation and diagenetic alteration in exceptional preservation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 220: 31—46[DOI]
- 14 Brett C E, Seilacher A. Fossil Lagerstätten: A taphonomic consequence of event sedimentation. In: Einsele G, Ricken, W, Seilacher A, eds. *Cycles and Events in Stratigraphy*. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 283—297
- 15 Cisne J L. Beecher's Trilobite Bed revisited: Ecology of an Ordovician deepwater fauna. *Postilla*, 1973, 160: 1—25
- 16 罗惠麟, 胡世学, 陈良忠, 等. 昆明地区早寒武世澄江动物群. 昆明: 云南科技出版社, 1999. 36—38
- 17 陈哲, 孙卫国, 华洪. 陕南晚震旦世 *Gaojiashania* 的保存特征及形态解释. *古生物学报*, 2002, 41(3): 448—454
- 18 Allison P A. The role of anoxia in the decay and mineralization of proteinaceous macro-fossils. *Paleobiology*, 1988, 14(2): 139—154
- 19 Allison P A, Briggs D E G. The Taphonomy of Soft-Bodied Animals. In: Donovan S K, ed. *The Processes of Fossilization*. London: Belhaven Press, 1991. 120—140
- 20 Briggs D E G. The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2003, 31: 275—301[DOI]
- 21 Martin D, Briggs D E G, Parkes R J. Experimental mineralization of invertebrate eggs and the preservation of Neoproterozoic embryos. *Geology*, 2003, 31: 39—42[DOI]
- 22 Martin D, Briggs D E G, Parkes R J. Experimental attachment of sediment particles to invertebrate eggs and the preservation of soft-bodied fossils. *J Geol Soc London*, 2004, 161: 735—738
- 23 Xiao S H, Konll A H. Phosphatized animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo Formation at Weng'an, Guizhou, South China. *J Paleontol*, 2000, 74: 767—788[DOI]
- 24 Briggs D E G, Kear A J. Decay and mineralization of shrimps. *Palaos*, 1994, 9: 431—456
- 25 Briggs D E G. Extraordinary fossils. *Am Sci*, 1991, 79: 130—141
- 26 Gabbott S E, Hou X G, Norry M J, et al. Preservation of Cambrian animals of the Chengjiang Biota. *Geology*, 2004, 32(10): 901—904[DOI]
- 27 Grimes S T, Davies K L, Butler I B, et al. Fossil plants from the Eocene London Clay: The use of pyrite texture to determine the mechanism of pyritization. *J Geol Soc London*, 2002, 159: 493—501
- 28 Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3897—3912[DOI]
- 29 Briggs D E G, Kear A J. Decay and preservation of polychaetes: Taphonomic thresholds in soft-bodied organisms. *Paleobiology*, 1993, 19: 107—135

(2006-04-18 收稿, 2006-05-30 接受)