中国科学: 地球科学 2022 年 第 52 卷 第 1 期: 26 ~ 52
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

综 述

中元古代增氧事件

张水昌[1*], 王华建[1], 王晓梅[1], 叶云涛[1,2]

1. 中国石油勘探开发研究院油气地球化学重点实验室, 北京 100083;
2. 北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871
* 通讯作者, E-mail: sczhang@petrochina.com.cn

收稿日期: 2020-12-31; 收修改稿日期: 2021-07-28; 接受日期: 2021-08-02; 网络版发表日期: 2021-10-25
中国科学院战略性先导科技专项(A类)项目(编号: XDA14010101)、国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0603101)和国家自然科学基金项目(批准号: 41872125、41530317)资助

摘要 富含氧气是地球有别于太阳系其他行星的本质特征之一, 也被认为是各种复杂生命诞生并不断演化的关键. 长久以来, 科学界一直认为, 地球表层氧化是幕式的, 其中两个关键时期是古元古代早期(2.45~2.10Ga)和新元古代晚期(0.80~0.54Ga)的两次大氧化事件, 之间则是长达13亿年的低氧环境. 但近年来, 国内外多个团队基于中国华北燕辽中元古界的独立研究证实, 至少在1.59~1.56、1.44~1.43和1.40~1.36Ga三个时期的大气氧含量为现今水平(PAL)的4%以上, 高于国际普遍认知的<0.1~1%PAL. 高的大气-海洋氧化程度在澳大利亚、西伯利亚的同期地层中也得到验证, 指示两次幕式氧化事件之间的中元古代早期(1.59~1.36Ga)增氧事件可能是全球性的. 中元古代增氧事件与Columbia(Nuna)超大陆裂解、富有机质页岩和铁-锰矿床沉积、真核藻类早期演化相耦合, 指示地球表层系统演变和资源形成受地质和生物作用的共同驱动.

关键词 地球系统, 中元古代, 氧气, 华北, 燕辽盆地, 下马岭组, 高于庄组

1 引言

氧气是真核生物生存所必须的环境要素之一, 对多细胞生命的出现和演化起着至关重要的作用(Hammarlund等, 2020). 在现今地球大气层中, 氧气的体积分数约占21%, 远高于太阳系其他行星(Holland, 1990). 富含氧气的大气层被认为是地球出现复杂生命并不断演化的关键环境要素(Canfield, 2014; Knoll和Nowak, 2017). 地质和地球化学证据显示地球早期大气是无氧的, 氧气的首次大量积聚发生在约2.45Ga(Cloud, 1968; Farquhar等, 2007), 称为大氧化事件(Great Oxygenation Event, GOE). 此次增氧事件被认为是来自于进行产氧光合作用的原核细菌(蓝细菌)的产氧贡献(Tomitani等, 2006; Knoll和Nowak, 2017). 在GOE之后, 大气增氧至少还经历了0.80~0.54Ga的新元古代氧化事件(Neoproterozoic Oxygenation Event, NOE)和0.46~0.26Ga的古生代氧化事件(Paleozoic Oxygenation Event, POE)(Berner等, 2007; Och和Shields-Zhou, 2012; Lyons等, 2014; Alcott等, 2019). 在二叠纪晚期(0.26Ga), 地球大气氧含量达到地史最高值(约30%)(Berner等, 2007; Krause等, 2018). NOE和POE分别对应于真核藻类和陆生植物的快速辐射(Berner等, 2007; Och和Shields-Zhou, 2012).

中文引用格式: 张水昌, 王华建, 王晓梅, 叶云涛. 2022. 中元古代增氧事件. 中国科学: 地球科学, 52(1): 26–52, doi: 10.1360/SSTe-2020-0373
英文引用格式: Zhang S, Wang H, Wang X, Ye Y. 2021. The Mesoproterozoic Oxygenation Event. Science China Earth Sciences, 64(12): 2043–2068, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9825-x

© 2021 《中国科学》杂志社

因此, 科学界普遍认为, 地球表层氧化是幕式的, 主要来自于不同地质历史时期的光合作用生物的产氧贡献(Canfield, 2014; Lyons等, 2014).

在GOE和NOE之间, 长达13亿年(2.1~0.8Ga)的大气氧化程度一直充满争议(Large等, 2019; Cole等, 2020)(图1a). Holland和Beukes(1990)通过对南非Kuruman Iron组风化古土壤中Fe/SiO_2的分析, 推测2.46Ga时的大气氧含量可能已经达到现今水平(Present Atmospheric Level, PAL)的15%以上(Pickard, 2003). 北美Flin Flon古土壤的微量元素和矿物组成指示, 1.85Ga大气氧含量可能在1%PAL之上(Holland等, 1989; Babechuk等, 2015). Kasting(1993)根据大规模条带状铁质沉积(Banded Iron Formation, BIF)的消失, 认为1.85Ga之后的大气氧含量可能已经与现代地球相当. Canfield(1998)提出著名的"Canfield"硫化(富H_2S)海洋模型, 重新解释了BIF在元古宙中期(1.8~0.8Ga)的消失, 认为维持这样一个缺氧硫化海洋需要的大气含氧量最高不超过40%PAL, 更接近于5~18%PAL(Canfield, 2005). 然而, 后期研究显示, 1.80~0.58Ga的海洋缺氧硫化程度远比Canfield(1998)预测的要低, 海洋深部仍然以铁化(富Fe^{2+})为主(Canfield等, 2008; Planavsky等, 2011). 0.8Ga之前的部分富铁沉积岩和黑色页岩的δ^{53}Cr与地壳值(–0.12‰)接近, 因此推测陆地有氧风化程度在中元古代十分有限, 并进一步推导1.8~0.8Ga的大气氧含量低于1%PAL(Cole等, 2016), 甚至低于0.1%PAL(Planavsky等, 2014). 另外, 1.8~0.8Ga期间的碳酸盐岩碳同位素记录较为稳定, 与GOE、NOE和POE时期的剧烈振荡形成鲜明对比(Lyons等, 2014). 而且0.8Ga之前的真核生物演化似乎也陷入"停滞"(Anbar和Knoll, 2002; Riedman和Sadler, 2018), 直至0.8Ga之后才出现化石丰度的上升(Riedman和Sadler, 2018). 指示真核藻类对沉积有机质贡献的甾烷生物标志物也是在0.8Ga才开始被大范围检出(Zumberge等, 2019), 在0.66Ga之后才开始辐射(Brocks等, 2017). 因此, 1.8~0.8Ga的长期低氧环境(大气氧含量<1%PAL)成为国际学术界的普遍认知(图1b), 被认为是限制真核生物演化的核心要素.

但近年来, 国内外多个团队的研究均发现中元古代地球环境演变和生物多样化程度可能远比前期认识要复杂得多. 尤其是根据中国华北燕辽盆地中元古界的记录, 已有多项独立研究证实, 1.59~1.56、1.44~1.43和1.40~1.36Ga三个时期内的大气氧含量都>4%PAL, 远高于前期认识; 多套厚层富有机质页岩沉积和碳同位素振荡也指示有机质的大量埋藏和自由氧的大量释放. 本文从地球系统科学的角度, 以大气增氧为核心, 对华北燕辽盆地的中元古代大气-海洋生态系统演变及其元素-同位素记录进行系统评述, 提出1.59~1.36Ga记录的高大气氧含量代表了一段持续长达2.3亿年的全球性氧化时期, 在此称为中元古代增氧事件(Mesoproterozoic Oxygenation Event, MOE)(图1b).

2　华北燕辽盆地中元古代地质背景

华北克拉通在古元古代晚期(约1.85Ga), 经东、西两大陆块碰撞拼合后, 构造体制发生根本改变, 克拉通内部和边缘出现强烈伸展(翟明国, 2019). 北部燕辽盆地中元古界沉积物自下而上主体可划分为以碎屑岩为主的长城系(含常州沟组、串岭沟组、团山子组、大红峪组)、以碳酸盐岩为主的蓟县系(含高于庄组、杨庄组、雾迷山组、洪水庄组、铁岭组)、以碎屑岩为主的下马岭组(图2). 近年来, 基于锆石U-Pb年龄的燕辽盆地中元古界年代地层学研究取得重大进展, 基本明确了长城系、蓟县系和下马岭组的沉积时限和界限年龄(图2). 燕辽盆地开启时限在1.67~1.64Ga之间, 更接近于1.65Ga(李怀坤等, 2011; 张拴宏等, 2013). 下马岭组中部火山灰锆石ID-TIMS U-Pb年龄((1392.2±1)和(1384.4±1.4)Ma)和天文年代学证据(Zhang等, 2015), 限定其顶界年龄约为1.35Ga. 因此, 华北燕辽盆地在约3亿年内(1.65~1.35Ga)沉积的巨厚中元古界碳酸盐岩和碎屑岩(最大厚度可达8000m), 以及多期火山岩浆事件, 被认为是对Columbia(Nuna)超大陆裂解的响应(翟明国等, 2014; Zhang S H等, 2017; Zhu等, 2020). 古地磁数据显示, 华北克拉通在中元古代可能位于南北纬30°以内(吴怀春等, 2005; Zhang等, 2012), 与西伯利亚和北澳大利亚等克拉通相近, 并在Columbia超大陆裂解时形成一个巨大的海湾盆地(图3a). 这也使得燕辽盆地的中元古代沉积记录与北澳大利亚完全可比(Zhang S H等, 2017; Large等, 2019; Mitchell等, 2020).

在高分辨率的地层格架下, 国内学者基于华北燕辽盆地中元古界开展了大量构造、沉积、古生物和

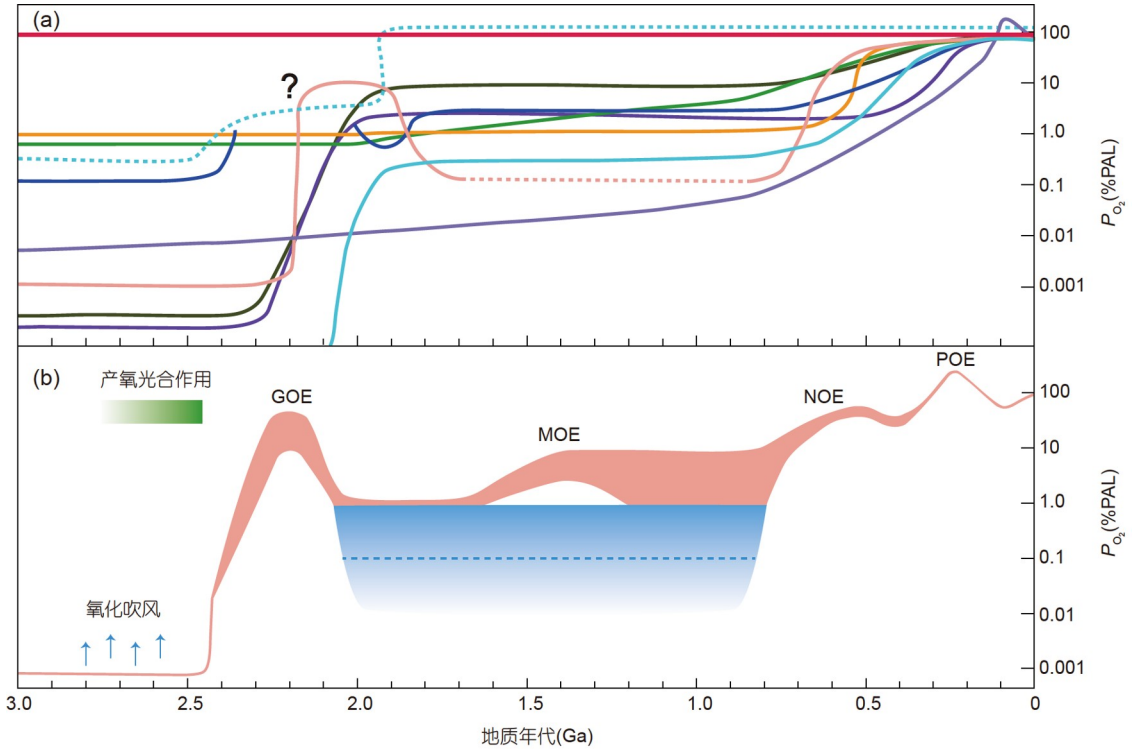


图 1　不同学者提出的地球大气增氧进程

(a) 引自Cole等(2020); (b) 棕色条带中的MOE为本文观点, 浅蓝色区域引自Lyons等(2014). GOE, 大氧化事件; MOE, 中元古代增氧事件; NOE, 新元古代氧化事件; POE, 古生代氧化事件

地球化学研究, 初步揭示了中元古代生态环境的快速动态演变(Meng等, 2011; Guo等, 2013; Qu等, 2014; 石敏等, 2014; Zhang等, 2015; Hu等, 2016; Zhu等, 2016; Zhang F L等, 2021; Zhang S C等, 2021). 生物群整体面貌存在多次更替, 且与地质事件、叠层石衰减、海洋氧化等多因素变化相耦合(石敏等, 2014; 张凤廉等, 2021). 长城系下部常州沟组和串岭沟组产出大个体疑源类化石, 最大直径可达1.4mm, 多数以表面光滑为特征, 仅少数类型具有肋条状纹饰(Miao等, 2018). 从长城系上部团山子组开始, 化石总分异度明显增加, 包括燧石相生物群和泥页岩相生物群, 燧石相中出现大量具有复杂形态的浮游分子, 泥页岩相中具粗糙表面的化石所占比例变大. 高于庄组和下马岭组还发现*Grypania*和大型叶片状碳质压型化石(Zhu等, 2016; Zhang F L等, 2021). 根据石敏等(2014)的统计, 从洪水庄组沉积开始, 生物群化石类型和分异度进一步提高, 有多重类型的宏观植物出现, *Chuaria-Tawuia*组合在洪水庄组和下马岭组频繁出现. Zhang S C等(2021)从下马岭组黑色页岩的干酪根中获得了键合的C_{27}~C_{29}甾类化合物, 指示14亿年前已经出现红、绿藻分支演化, 并对沉积有机质做出重要贡献. 在生物演化的同时, 地球化学信号也记录了地球表层环境的改变, 其中在高于庄组(Zhang等, 2018; Shang等, 2019; Fang等, 2020)、铁岭组(Hardisty等, 2017; Wei等, 2021; 尚墨翰, 2020)、下马岭组(Zhang等, 2016; Zhang S C等, 2017; Liu等, 2020; Tang等, 2020)沉积时期, 都发现有大气-海洋明显氧化的证据, 计算出的大气氧含量已在4%PAL之上, 显著高于Cole等(2016)所提出的1%PAL和Planavsky等(2014)提出的0.1% PAL阈值. Canfield等(2021)对高于庄组、洪水庄组、下马岭组和神农架群多套黑色页岩的有机质进行了拉曼光谱分析, 实验结果显示这些样品中几乎不含有再循环的石墨碳, 由此限定1.73~0.74Ga的大气含氧量在2~24%PAL之间.

下马岭组系首个为中元古代提供高精度大气氧含量预测值(4~8%PAL)的地层(Zhang S C等, 2016, 2017;

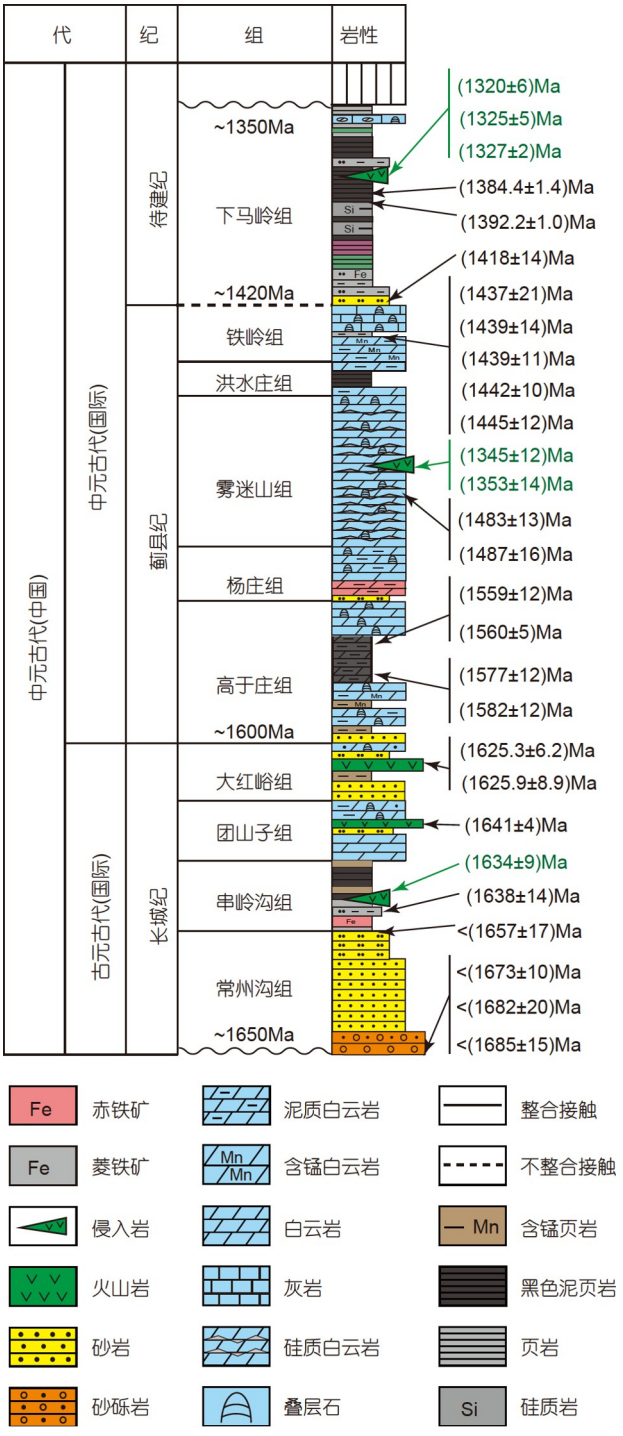


图 2　华北燕辽盆地中元古界年代地层格架及锆石U-Pb年龄证据

修改自Lyu等(2021)，新补充高于庄组锆石U-Pb年龄(1577±12)和(1582±12)Ma引自田辉等(2015, 2020). 中国的古元古代与中元古代分界采用1800Ma, 与国际地层划分方案采用的1600Ma并不一致, 主要是因为1800Ma是中国主要陆块的陆壳生长、岩浆热变质事件及地幔分异的突变期, 更具有普遍意义(苏文博, 2014)

Liu等, 2020). 虽然Diamond等(2018)曾质疑下马岭组沉积早期的盆地水循环受限, 但之后的沉积学和地球化学研究都显示, 燕辽盆地在下马岭组沉积期为开放海盆(图3b)(Zhang等, 2019; 高志勇等, 2020; Wang H Y等, 2020; Lyu等, 2021), 其地球化学记录可反映同时代海水特征.

传统上, 下马岭组自下而上划分为四段(杜汝霖等, 1979): 底部一段为古风化壳、砂岩和杂色泥页岩, 含海绿石砂岩和铁质沉积; 二段以紫红色、鲜绿色片状页岩为主, 夹泥灰岩透镜体; 三段以黑色泥页岩为主, 下部含灰黑色、灰绿色硅质岩夹层; 四段以灰黑色、灰绿色粉砂质页岩为主, 上部夹薄层泥灰岩透镜体和叠层石. 但依据深水沉积的厚度最大、序列最全的下花园剖面沉积和地球化学研究, Zhang等(2015, 2019)和Wang等(2017)提出自上而下划分为6个单元(units)的方案. 其中顶部四段大致对应于unit1; 三段上部黑色页岩为unit2, 下部厚约35m的黑色页岩与硅质岩互层为unit3; 二段对应于unit4; 一段上部约50m厚富铁沉积大致对应于unit5, 下部风化壳之上的砂泥岩为unit6. 该方案为下马岭组古海洋演化、岩相古地理等研究提供了更精细的地层对比格架.

高于庄组是另一个揭示中元古代增氧事件, 并提供大气氧含量预测值(>4%PAL)的地层(Zhang等, 2018; Shang等, 2019; 尚墨翰, 2020). 虽然高于庄组沉积相普遍引用华北中元古代南口期(1.7~1.4Ga)的弧后盆地相(如Hu等, 2016; Shang等, 2019; Fang等, 2020), 但北部"内蒙古陆"是否存在仍缺乏足够证据. 根据燕山中段高于庄组岩相古地理演化特征分析, 黄学光(1986)认为古水流大致为南东-北西向, 沉积物源也是来自于南部和东部古陆, 并未发现北部物源证据. 昌平-延庆-宣化-赤城一带的高于庄组厚度更是稳定在900~1000m, 沉积序列也大体一致, 基本无火山岩和火山碎屑岩(赵澄林等, 1997). 因此, 可以认为燕辽盆地经长城纪"填平补齐"后, 在高于庄期可能已经演化成北西向(现今方向)开口的浅水海湾盆地(图3c), 地球化学记录同样具全球性特征. 高于庄组自下而上可分为4段(又称官地、桑树鞍、张家峪和环秀寺4个亚组): 一段底部为石英砂岩, 含交错层理和硅质条带, 上部发育叠层石白云岩; 二段底部为含锰页岩和含锰白云岩, 中上部为中层至厚层叠层石白云岩; 三段以灰黑色、黑色泥质白云岩和白云质

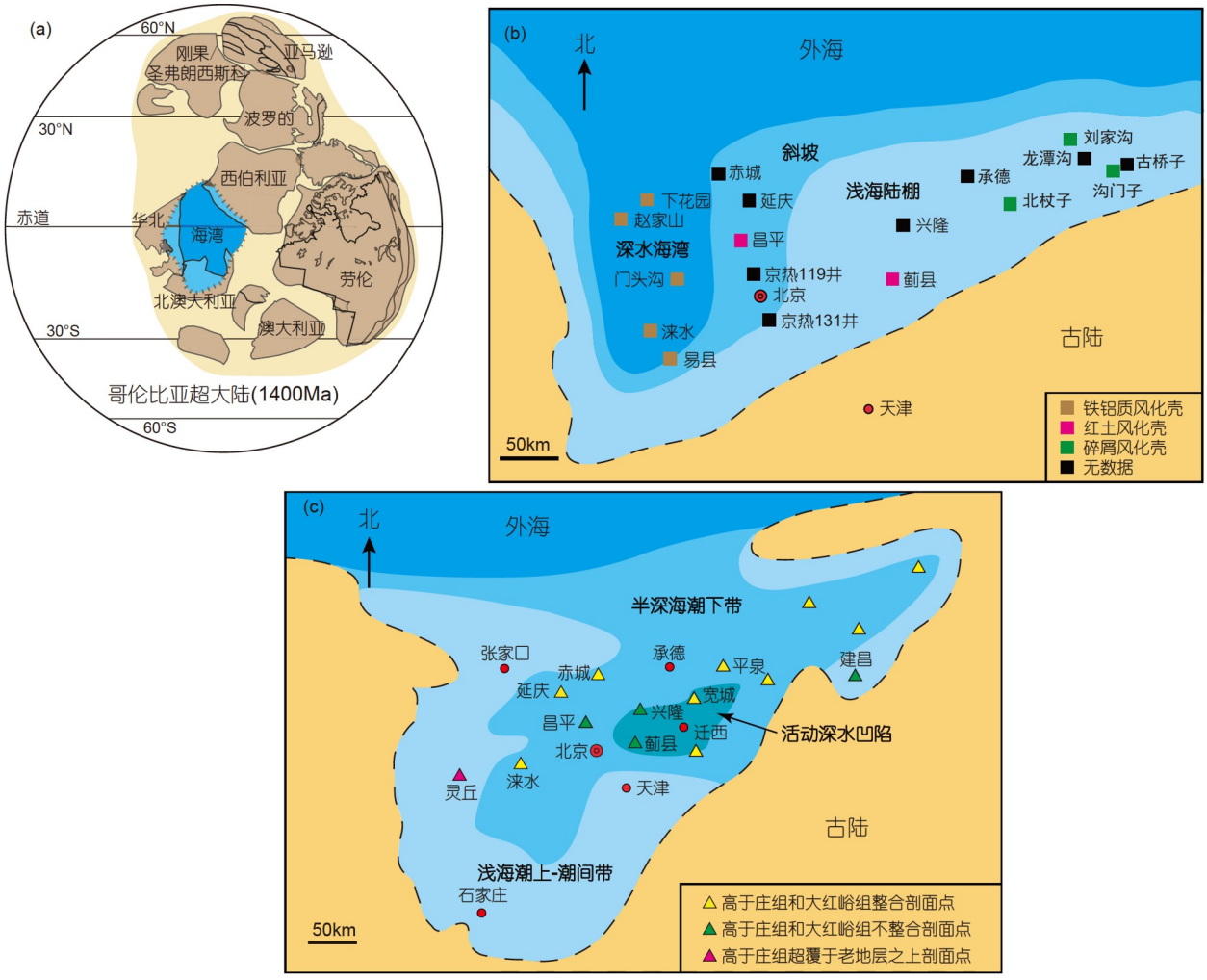


图 3　华北克拉通中元古代地理位置(a)以及下马岭组(b)和高于庄组(c)沉积时的燕辽盆地古地理环境

(a) 引自Mitchell等(2020); (b) 引自Lyu等(2021); (c) 修改自王鸿祯(1985)和Qu等(2014)

泥岩为主，有机质丰度(以TOC表示)较高；四段则发育大型生物礁白云岩和厚层白云岩(黄学光, 1986; 梅冥相, 2007).

另外，本文讨论的层系还包括蓟县系杨庄组、雾迷山组和铁岭组. 这三个层系均以浅水沉积的碳酸盐岩为主. 其中，杨庄组以具醒目的紫红色含粉砂或砂的泥质白云岩为特征，与下伏高于庄组呈平行不整合接触，局部为整合接触. 杨庄组的沉降中心在蓟县-冀东-迁西一带，在蓟县剖面杨庄组的上部和下部除了紫红色、灰白色泥质白云岩外，还夹有含硅质团块、条带状的叠层石白云岩、少量深色沥青质白云岩. 雾迷山组在燕山地区出露广泛，主要为一套滨浅海相沉积，岩性主要为燧石条带白云岩、叠层石白云岩、沥青质白云岩夹少量泥质粉砂岩和硅质岩，与下伏杨庄组为整合接触. 铁岭组根据岩性差异可分为两段：铁一段(代庄子段)为灰黑色、褐色含锰泥晶白云岩、叠层石白云岩，顶部发育杂色页岩夹含锰白云岩；铁二段(老虎顶段)下部为黄绿、褐色泥岩与含锰白云岩互层，中部为褐色含锰白云岩，上部为灰白色燧石条带白云质灰岩. 铁岭组与上覆下马岭组为平行不整合接触，中间发育近乎全盆地展布的风化壳，被认为是“芹峪运动”后铁岭组沉积物被抬升剥蚀的产物(乔秀夫, 1976; Lyu等, 2021).

3　华北燕辽盆地中元古界沉积记录揭示MOE

3.1　下马岭组

3.1.1　Unit3 OMZ海洋环境指示1.4Ga高的大气氧含量

根据铁组分、黄铁矿硫同位素($\delta^{34}S_{py}$)、氧化还原敏感元素(Mo、U、V)富集程度、2,3,6-三甲基芳基类异戊二烯烷烃(TMAIs)丰度、Mo同位素($\delta^{98}Mo$)、C/S比等判识指标，下马岭组沉积时的古海洋环境被认为存在硫化、铁化和氧化的动态波动(图4)(Zhang等, 2016; Wang等, 2017; Canfield等, 2018a; Zhang等, 2019; Wang H Y等, 2020). 其中, 有机质富集程度最高(TOC可达20%)的unit3沉积物, Mo和U同步富集, 但V则呈现出相对地壳值亏损的特征(Zhang等, 2016)，指示不同于常规的缺氧沉积环境(Tribovillard等, 2006).

Zhang等(2016)对比了现代海洋不同水体环境下Mo、U、V的地球化学行为，提出这种异常的富有机质和Mo、U, 但V亏损的特征, 与秘鲁海岸最小氧化带(Oxygen Minimum Zone, OMZ)下部的弱含氧环境(Nameroff等, 2002, 2004)十分类似. 在含氧条件下, 沉积物中的V主要来自于吸附在Mn氧化物上的钒酸盐($H_2V(VI)O_4^-$). 在缺氧条件下, V有可能因Mn氧化物被还原而解吸附, 并以钒氧根($V(IV)O^{2+}$)的形式进入缺氧水体. 钒氧根具有极强的表面活性, 很容易进入沉积物导致V富集(Tribovillard等, 2006). 因此, 若沉积物之上的底层水体为缺氧的，无论对应于OMZ水体核心，还是局限海盆的静海环境，在Mo、U富集的同时，也会发生V富集；只有当底层水被氧化后，V才有可能存在于水体中而不被沉淀下来，造成相对于地壳值的亏损. 在与下马岭组同期、甚至有可能是同一海湾沉积的俄罗斯Volgo-Ural地区Kaltasy组(约1430~1400Ma)沉积物中，V相对于地壳值也是亏损的(Sperling等，2014; Mitchell等, 2020). 下马岭组unit3和Kaltasy组细粒泥页岩的铁组分进一步证实，风暴浪基面以下深度(可能超过150m)的水体在当时可能已经被氧化(Sperling等, 2014; Wang等, 2017). 与此同时, 在unit3黑色页岩中检出了高丰度的TMAIs(Zhang等，2016). TMAIs主要来源于利用硫化氢作为电子对进行厌氧光合作用的绿硫细菌, 指示了透光带厌氧环境, 是一种重要的指示厌氧环境的分子化石. 结合沉积物中V的亏损和TMAIs富集，Zhang等(2016)建立了表层和底层含氧、中层缺氧的中元古代OMZ结构, 与现代秘鲁海岸的OMZ环境完全可以类比，而且沉积物的C/S比和$\delta^{98}Mo$等地球化学记录也表现出高度一致的变化规律(Zhang等, 2019).

Unit3富有机质页岩沉积时底层水体含有溶解氧

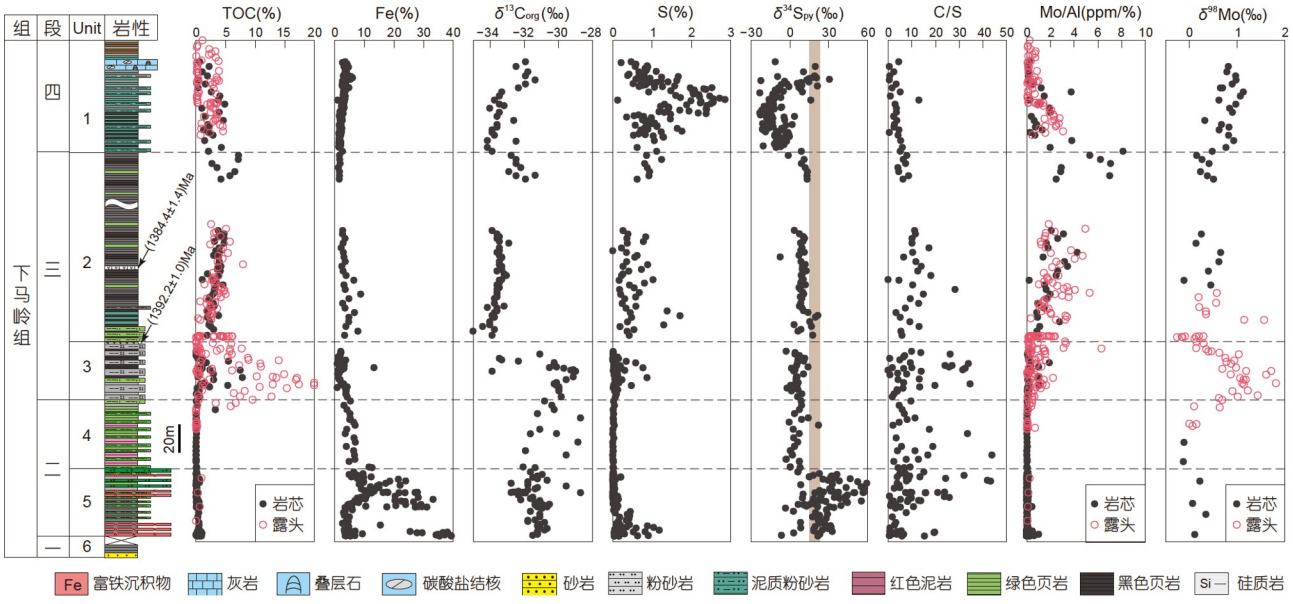


图 4　华北燕辽盆地下花园剖面下马岭组沉积物代表性地球化学参数

数据引自Wang等(2017)和Zhang等(2019). 1ppm=1μg g^{-1}

这一地质事实, 为精确估算中元古代大气氧含量提供了可能. 这是由于OMZ的形成需要氧化表层水经过混合作用进入温跃层后, 再沿等密度层进入近岸底层水体(Zhang等, 2016). 在这一过程中, 水体中的有机质降解会消耗溶解氧. 只有当表层水的溶解氧含量足够高时, 才能够保证不被有机质完全消耗, 并可以随密度流进入底层水体. 结合现代海洋OMZ环境下的有机质降解、水循环模型和unit3的沉积有机质特征, Zhang等(2016)估算当时的大气氧含量为3.8~6.2%PAL. 根据下马岭组unit3顶部火山灰锆石U-Pb年龄(1392.2±1)Ma (Zhang等, 2015)和0.33cm kyr^{-1}的沉积速率(Meyers和Malinverno, 2018), 推测厚约35m的unit3沉积时限大致为1402~1392Ma. 也就是说, 在下马岭组unit3沉积时期, 中元古代>4%PAL的大气氧含量有可能持续了10Myr(百万年)之久.

3.1.2 Unit1中部底水含氧环境指示1.36Ga高的大气氧含量

在下花园剖面, 下马岭组unit3和unit1中部之间, 是厚达195m、连续沉积的unit2和unit1下部黑色页岩. Unit2沉积时被认为发生了大范围海侵, 黑色页岩沉积几乎覆盖整个燕辽盆地(Wang H Y等, 2020). Unit2黑色页岩主要沉积于铁化厌氧环境, 并在顶部开始向硫化环境转换(Wang等, 2017; Zhang等, 2019; Wang H Y等, 2020). Unit1下部黑色页岩的水体环境可能延续了unit2顶部特征, 底层水体厌氧, 且绝大多数时期为硫化环境, 铁化环境偶尔出现(Wang等, 2017). 按照unit2下部黑色页岩0.66cm kyr^{-1}的平均沉积速率(Zhang等, 2015), unit2和unit1下部195m黑色页岩沉积长达29.5Myr, 与unit3一起形成长达近40Myr的连续黑色页岩沉积, 是迄今所发现的中元古代持续时间最长、有机质丰度最高(平均约5%)的一次有机碳埋藏事件.

但在unit1中部, 开始出现富有机质黑色页岩与贫有机质灰绿色页岩频繁互层沉积(Wang等, 2017; Zhang S C等, 2017). 高精度地球化学分析表明, 黑色页岩中的TOC、氢指数(HI)和氧化还原敏感元素(Mo、V、U)的含量更高, 表现为缺氧的底水环境; 灰绿色页岩中低的TOC、HI和Mo、V、U富集程度指示含氧的底水环境(Wang等, 2017; Zhang S C等, 2017). 但是, 两者的干酪根有机碳同位素组成($\delta^{13}C_{org}$)无明显变化, 表明这两类沉积物的有机质母源并无显著差别; 导致有机质和Mo、V、U富集程度频繁变化的主要原因是沉积期的水体化变层的变化, 导致底水氧化还原程度频繁波动(Zhang S C等, 2017). 化变层变浅时, 沉积黑色页岩; 化变层变深时, 则沉积灰绿色泥页岩. 氧化的水体环境导致灰绿色泥岩沉积时发生强烈的有机质降解, 进而导致了低的TOC、HI和氧化还原敏感元素丰度(Zhang S C等, 2017). Zhang S C等(2017)据此建立有机质耗氧呼吸模型, 计算unit1中部(约1.36Ga)沉积时的大气含氧量为4~8%PAL, 与unit3所得到的结果几乎完全一致.

在下花园剖面的unit1中部, 与贫有机质灰色页岩互层沉积的黑色页岩逐渐消失, 开始出现十多层碳酸盐结核, 在之上出现叠层石. 该叠层石的叠层体以中小型为主, 基本层为穹形, 微构造以带状为主, 有机质残余常呈斑点状和团块状微细结构(朱世兴和杜汝霖, 1980), 明显有别于铁岭组顶部的大型柱状叠层石(Mei等, 2008; Tosti和Riding, 2017). 由于叠层石生长对海洋环境有着严格的限制条件, 这套叠层石的出现再次证明下马岭组沉积时的燕辽盆地东部为开放式海湾. 但在下马岭组沉积临近结束时, 盆地演化至相对稳定的构造和水流环境, 有机碳大规模堆积走向终结. 碳酸盐结核的岩相学和地球化学证据显示其形成于黏土矿物显著压实之前的早成岩阶段(Liu A Q等, 2019), 无机碳同位素组成($\delta^{13}C_{carb}$)稳定(–1.7‰至+1.5‰), 处于同期海水碳同位素组成波动范围内(–2‰至+2‰), 表明结核形成所需重碳酸盐(HCO_3^-)主要来自于海水, 有机碳源贡献较少. 其显著的Ce正异常(1.24~1.62)、低Mn-Fe核心和高Mn-Fe边缘及缺少自生黄铁矿颗粒的特征, 指示结核可能形成于水岩界面之下的Mn还原带(Liu A Q等, 2019). 稍高的I/(Ca+Mg)值(>0.5μmol mol^{-1}, 最高1.57μmol mol^{-1}, 该指标的地球化学内涵的详细阐述见第3.2.1节)指示结核形成时的底部水体处于弱含氧条件(Liu等, 2020). 利用Zhang S C等(2017)建立的有机质耗氧呼吸模型, Liu等(2020)计算unit1碳酸盐结核沉积时的大气氧含量为>6~9%PAL. 与unit3相比, 稍高的大气氧含量也可能与下马岭组厚达250m的富有机质页岩长期埋藏, 释放大量自由氧有关.

3.1.3 Unit4红层沉积指示高的海洋氧化水平

Unit4位于unit3之下, 由下部交替出现的红色/绿色泥岩层和上部绿色粉砂岩/砂岩层组成, 顶底各有厚

5~8cm的钙质砂质透镜体, 未见明显层理, 指示风暴浪基面之下的深水陆棚沉积(Wang等, 2017; 高志勇等, 2020). 红色泥岩中高的铁含量(6~10%)和活性铁组分中的高氧化铁占比(Fe_{ox}/Fe_{HR}>0.7)指示海水中的Fe^{2+}以氧化沉积为主(Wang等, 2017; Tang等, 2020). 但低TOC(<0.1%)、低HI(多<50mg g^{-1}TOC)指示在红色泥岩沉积时,有机质发生了强烈的氧化降解(Wang等, 2017). 在京西门头沟、赵家山、兴隆、下花园、槐树沟等剖面, unit4还发育层数不等的含铁白云石的钙质结核, 以京西门头沟和兴隆剖面层数最多(>20层), 赵家山剖面次之(12层), 槐树沟和下花园最少(仅发现4层). 结核中非零的I/(Ca+Mg)值、低Y/Ho(<27)、正Ce异常(>1.3)和高Mn含量(0.8~1.6%)(Tang等, 2020), 表明碘和锰的氧化还原循环在结核形成时十分活跃, 可能也处于弱含氧的锰还原带孔隙水环境, 与unit1的碳酸盐岩结核类似. 但结核中$\delta^{13}C_{carb}$(–8.3‰至–5.9‰)低于同期海水碳同位素组成(Tang等, 2020), 可能是缘于有机质氧化降解产生HCO_3^-的部分贡献. 因此, unit4红色泥岩和钙质铁白云石结核沉积时的底水环境也是含氧的.

Unit4细粒红色泥岩沉积时的底水含氧环境, 有两种可能性解释. 一种是类似于unit3的OMZ环境(Wang等, 2017). 考虑到沉积物中的黄铁矿含量和TMAI含量都极低(接近于0), unit4沉积时的中部缺氧水体不可能是硫化, 更倾向于是铁化(Wang等, 2017). 这些铁的来源可能是陆源输入的氧化性铁(Fe_{ox})在水体中发生异化铁还原反应(DIR), 降解有机质生成的Fe^{2+}. 另一种解释是海洋表层氧化水体的深度已达风暴浪基面(深度约100m)之下(Tang等, 2020). 水体中的Fe^{2+}可能存在DIR和海底热液的共同贡献(Tang等, 2020). 本文推测第一种解释的可能性更大. 因为与红色泥岩频繁互层沉积的绿色粉砂质泥岩具低的铁含量(<5%)和Fe_{ox}/Fe_{HR}(<0.2)、稍高的TOC(0.12~0.65%)和HI(60~200mg g^{-1}TOC)、少量交错层理和稍高的碎屑颗粒占比(Zhang等, 2015; Wang等, 2017), 表明绿色粉砂质泥岩沉积时的水体可能更浅, 但氧化程度稍弱, 与第二种解释方案相矛盾. 绿色粉砂质泥岩与红色泥岩也多呈浊流突变式接触, Ti/Al和Zr/Al也稍高于红色泥岩(Wang等, 2017), 指示这种频繁互层的沉积更有可能是与气候旋回导致陆源输入颗粒的粒径、速率以及海洋表层初级生产力呈周期性变化有关(Zhang等, 2015), 也有可能存在小尺度的海平面升降. 另外, unit4沉积物并未表现出Eu正异常(0.79~1.05, 平均0.87), 含铁白云石结核的Eu正异常也很微弱(1.10±0.09)(Tang等, 2020), 说明富Fe^{2+}海底热液随上升洋流到达化变层, 对沉积铁产生的贡献很小. 因此, unit4沉积时可能已经出现了自远端输运到燕辽盆地深部的含氧水体, 并形成OMZ海洋环境.

3.1.4　Unit5菱铁矿沉积对大气增氧的贡献

Unit4之下为unit5, 其下部为灰色泥质粉砂岩, 含尺寸不等(5~50cm)的铁质结核; 上部则以灰绿色泥质粉砂岩为主, 含大量海绿石, 发育铁质条带和铁质结核(Canfield等, 2018a; Tang等, 2018). 朱祥坤等(2013)、张衍和朱祥坤(2013a, 2013b)最早报道了下马岭组菱铁矿及其基本特征. 根据岩相学、微量元素和无机碳同位素(低至–27‰)等证据, 指示现存铁质成分虽以菱铁矿($FeCO_3$)为主, 但初始沉积为Fe_{ox}, 在孔隙水中发生DIR, 被有机质还原, 再被有机碳源的HCO_3^-捕获生成$FeCO_3$(Canfield等, 2018a; Tang等, 2018). Unit5上部的沉积物碎屑颗粒粒径稍大, 指示水体可能稍浅, 但还原程度较unit4更高. 目前尚不确定是沉积于OMZ核心的缺氧铁化环境, 还是简单的分层海洋之下的缺氧铁化环境. 但沉积物中的铁含量可达30%甚至更高, 且沉积范围几乎覆盖整个燕辽盆地, 在辽西一带厚度较大, 形成菱铁矿床, 称为“野猪沟式铁矿”. 这套铁质沉积与澳大利亚Sherwin菱铁矿床(约1.45Ga)时间相当(Yang B等, 2018; Johnson等, 2020), 时代上早于1.33Ga的镜铁山铁矿. Canfield等(2018a)估计下马岭组菱铁矿的体量可达5200亿吨以上, 这需要有非常充足的有机质和铁氧化物供应. 更为重要的是, 可以推测当时的海洋硫酸盐含量低, 硫化水体体积占比很小. 因为H_2S会以黄铁矿(Fe_{py}、FeS_2)形式沉降Fe^{2+}, 阻碍DIR持续和$FeCO_3$生成(Johnson等, 2008). 低的硫化体积占比说明海洋中的硫酸盐还原作用较弱, 究竟是何种原因, 目前尚不清楚. 可能是由于硫酸盐供应受限, 也可能是弱的硫酸盐还原细菌活性. 前一种情况在高于庄组三段也可能存在, Luo等(2015)根据硫同位素分析认为, 当时海水硫酸盐含量极低(仅0.1~0.35mmol L^{-1}). 不论何种原因, 下马岭unit5和澳大利亚Sherwin的菱铁矿沉积伴随着大量有机质制造和海水Fe^{2+}的氧化沉降, 指示了当时水体中活跃的C-O-Fe循环. 虽然元古宙海洋中Fe^{2+}的氧化沉降包括非生物氧化、需氧生物氧化和厌

氧生物氧化等多种形式, 但非生物氧化的通量可能很低(Bekker等, 2010). 这也就表明Fe^{2+}的氧化沉降可能并不会消耗太多氧气, 而微生物通过光合作用制造有机质时, 则可以生成大量氧气, 由此氧化性铁和有机质的共沉降虽然不能形成大规模有机质富集, 但也会对大气-海洋增氧做出重要贡献. 因此下马岭组unit5沉积物的TOC虽然普遍较低(<1%), 但菱铁矿床形成指示当时的初级生产力并不低, 只是初始有机质已经被降解转化, 但已经对中元古代大气增氧做出贡献.

3.2 高于庄组

3.2.1 三段(张家峪亚组)的海洋化变层下移和多细胞藻类出现指示1.57Ga高的大气氧含量

根据蓟县剖面三段(张家峪亚组)下部凝灰岩(距二、三段界限约55m)锆石U-Pb年龄(1577±12)Ma(LA-MC-ICPMS)(田辉等, 2015)和(1582±12)Ma(SHRIMP)(田辉等, 2020), 以及延庆剖面三段上部凝灰岩(距三、四段界限约75m)锆石U-Pb年龄(1559±12)Ma(LA-MC-ICPMS)和(1560±5)Ma(SHRIMP)(李怀坤等, 2010), 推测三段沉积时长在20~25Myr之间, 接近于下马岭组unit2, 是中元古代沉积时长第二的黑色页岩沉积. 三段沉积物表现出Ce负异常(0.8~0.9, 图5), 明显低于二段叠层石白云岩和含锰白云岩(0.95~1.05), Fe_{ox}/Fe_{HR}也从二段的<0.2升高到>0.6(Zhang等, 2018), 指示水体明显氧化. 由于Ce^{3+}易吸附于Fe-Mn氧化物颗粒表面并被氧化为不溶的Ce^{4+}, 使其地球化学行为区别于其他稀土元素, 形成Ce负异常(Moffett, 1990). 这种在海侵体系下形成的深水沉积物中Ce负异常并非由简单的海平面升降所引起, 而是反映了海洋化变层深度的显著增加或OMZ海洋结构形成. 由于在高于庄组三段还出现了*Chuaria*、*Grypania*等真核藻类(牛绍武, 1998; 刘智荣, 2007)和多细胞宏体藻类化石(Zhu等, 2016), 浮游生物和底栖生物分异度比值和浮游分子分异度都较下部的二段叠层石白云岩明显升高(石敏等, 2014), 故Zhang等(2018)认为更有可能是海洋化变层深度增加, 指示大气氧含量显著升高. 与此同时, 燕辽盆地多个深水-半深水沉积的高于庄组剖面的$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{13}C_{org}$在三段出现同步负偏移, 最大偏移幅度均均可在3‰以上(图5)(Guo等, 2013; Luo等, 2014; Zhang等, 2018; Shang等, 2019), 被认为可能是深海溶解有机碳库和(或)甲烷被氧化造成的有机碳源CO_2输入(Zhang等, 2018; Shang等, 2019).

高于庄组沉积时期的大气-海洋显著氧化的证据还来自于I/(Ca+Mg)研究(Shang等, 2019). IO_3^-(氧化态)和I^-(还原态)是海水中仅有的两种热动力学上稳定的溶解无机碘形式(Lu等, 2010; Hardisty等, 2017). IO_3^-只存在于含氧水体中, 在OMZ核部或缺氧水体中由于溶解氧匮乏, IO_3^-几乎全部被还原为I^-(Lu等, 2010; Hardisty等, 2017). 由于IO_3^-对CO_3^{2-}的替代, 碳酸盐岩中的I含量与介质IO_3^-浓度呈正相关, 而I^-则不会进入碳酸盐

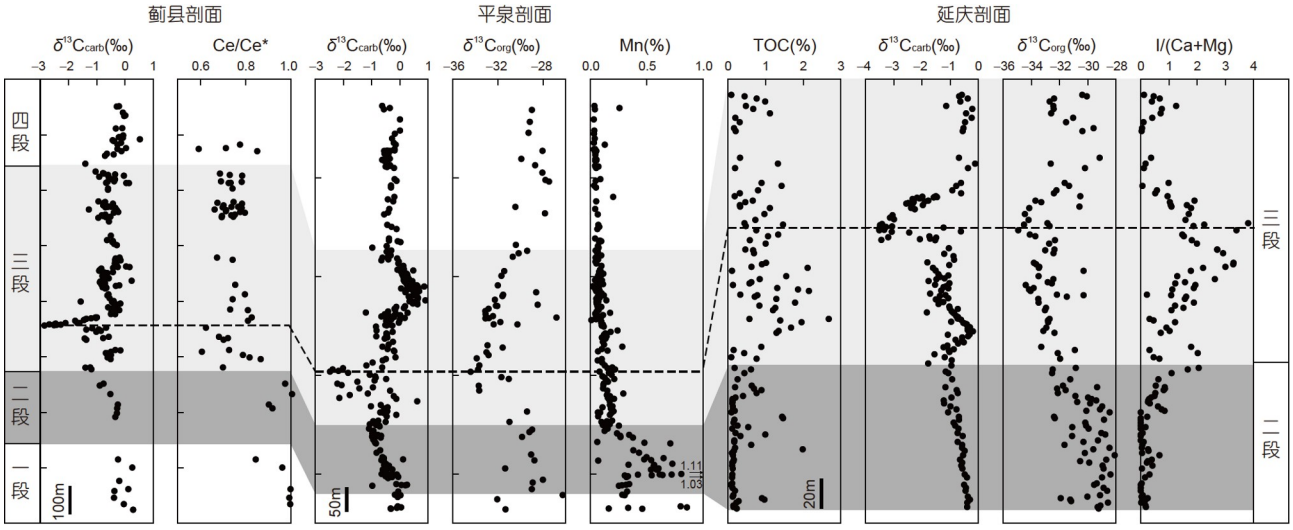


图 5 高于庄组沉积物代表性地球化学参数

I/(Ca+Mg)的单位为μmol mol^{-1}. 蓟县剖面数据引自Zhang等(2018), 平泉剖面数据引自Guo等(2013), 延庆剖面数据引自Shang等(2019)

矿物, 因此碳酸盐岩I/(Ca+Mg)高低可用来追踪海水含氧量变化(Lu等, 2010; Hardisty等, 2017). 在现代缺氧盆地和大洋OMZ中, 当沉积物中I/(Ca+Mg)<0.5μmol mol^{-1}时, 海水中IO_3^-<0.05μmol L^{-1}, 对应于溶解氧浓度<10μmol L^{-1}; 当沉积物中I/(Ca+Mg)>2.6μmol mol^{-1}时, 海水中IO_3^->0.25μmol L^{-1}, 对应于溶解氧浓度>20~70μmol L^{-1}(Rue等, 1997; Glock等, 2014; Lu等, 2016). 由海洋初级生产力造成的海水局部氧浓度升高幅度不会超过10μmol L^{-1}(Reinhard等, 2013), 因此当I/(Ca+Mg)>1.5μmol mol^{-1}时, 可以认为是发生了非初级生产力导致的海洋氧化事件; 而当I/(Ca+Mg)>2.6μmol mol^{-1}时, 就会有10μmol L^{-1}以上的溶解氧来自于大气(Hardisty等, 2017; Shang等, 2019). 现代海水表层溶解氧含量平均为250μmol L^{-1}, 当增氧幅度大于10μmol L^{-1}时, 所需大气含氧量要>4%PAL(Shang等, 2019).

深水沉积的蓟县和半深水沉积的延庆剖面高于庄组三段的I/(Ca+Mg)值基本上都在0.5μmol mol^{-1}以上(图6), 最大值可达3.8μmol mol^{-1}(延庆)和4.1μmol mol^{-1}(蓟县), 超过2.6μmol mol^{-1}. 高于庄组三段沉积时水体较之前加深, 因此I/(Ca+Mg)的变化并非由于水体变浅, 而被认为记录了氧化还原界面的加深及大气含氧量的增加(Shang等, 2019; 尚墨翰, 2020). 而且延庆剖面的I/(Ca+Mg)升高趋势与$\delta^{13}C_{carb}$近乎相反, 在三段中部的多细胞宏体化石出现层位之上, I/(Ca+Mg)达到最大值, $\delta^{13}C_{carb}$同步达到最小值(图5), 进一步证实深海溶解有机碳库可能因大气氧含量升高和化变层下移受到氧化(Shang等, 2019). 由该指标推测的大气氧含量在约1.57Ga时就已达到4%PAL以上(Shang等, 2019), 与前述下马岭组unit3和unit1所得结果几乎一致.

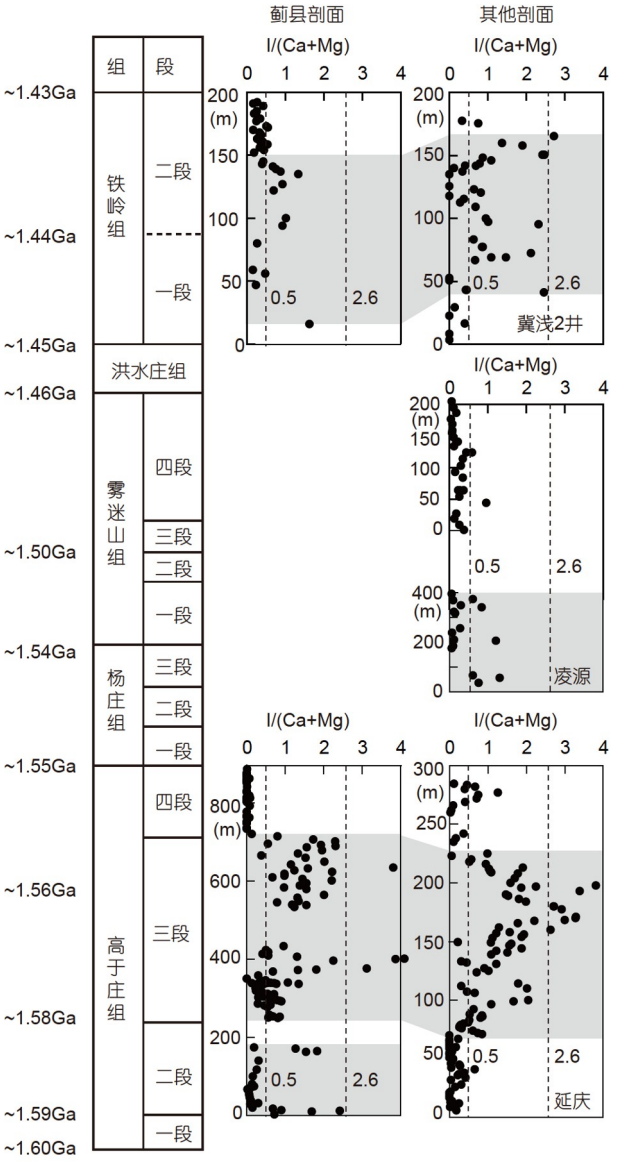


图 6　华北燕辽盆地蓟县系碳酸盐岩中的I/(Ca+Mg)比值

蓟县剖面和凌源剖面数据引自尚墨翰(2020), 冀浅2井铁岭组数据引自Hardisty等(2017), 延庆剖面高于庄组数据引自Shang等(2019). 单位均为μmol mol^{-1}

3.2.2　二段(桑树鞍亚组)含锰矿床沉积指示1.59Ga的大气-海洋增氧

锰是一种对水体含氧量极为敏感的变价元素. 在还原水体中, 以可溶的Mn^{2+}存在; 而在氧化水体中, 可以形成锰氧化物或氢氧化物沉淀(Tribovillard等, 2006). 中国前寒武纪大型锰矿床主要发育在中元古代高于庄组、铁岭组和新元古代大塘坡组(付勇等, 2014). 高于庄组锰矿层严格受地层控制, 顺层产出在二段下部的海侵层系, 主要由底部富锰页岩和中部含锰白云岩组成(图2和5). 其中, 富锰页岩在整个燕辽盆地广泛分布, 可作为地层对比标志层(黄学光, 1986). 成矿中心与高于庄组沉积中心大致相当, 越靠近蓟县-兴隆-迁西一带的凹陷中心(图3), 含矿岩系厚度越大. 在迁西一带, 受同沉积断裂控制, 形成大型锰矿床(靳松等, 2020). 虽然Mn^{2+}在还原环境下可与CO_3^{2-}直接结合沉淀形成锰碳酸盐矿物, 但Fang等(2020)在高于庄组二段含锰页岩中发现了毫米级锰氧化物矿物, 证实

发生了Mn^{2+}的氧化沉淀. 在现代海洋近中性(pH=6~8)水体中, Mn^{2+}的氧化还原电位高达600~800mV, 高于Fe^{2+}(Roy, 2006). 在中元古代富Fe^{2+}海洋水体环境中(Planavsky等, 2011), 能形成Mn^{2+}的大规模氧化沉积, 不仅与大量的Mn^{2+}供给和微生物作用有关(Roy, 2006), 也意味着海水中的溶解氧含量较高. 在深水沉积的蓟县剖面, 高于庄组二段底部约30m的含锰白云岩发育波痕构造(梅冥相, 2007), 表明该含锰岩系不是深水还原环境的产物, 而是近岸氧化沉积. 锰含量大于2%的样品中, I/(Ca+Mg)均大于0.5μmol mol^{-1}, 最大值可达2.42μmol mol^{-1}(Fang等, 2020), 十分接近于2.6μmol mol^{-1}的界限值(Hardisty等, 2017). 而且这一段沉积物的$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{13}C_{org}$均明显负偏($\delta^{13}C_{org}$的最大负偏程度达4.66‰), I/(Ca+Mg)升高趋势与$\delta^{13}C_{carb}$负偏趋势和Mn含量升高趋势近乎一致(图5)(Fang等, 2020). 据黄学光(1986)报道, 这一段沉积物的氧化还原电位为正值, 有机碳含量仅为0.1%. 这一方面说明沉积期乃至早成岩期的上部水体环境都可能是氧化的, 另一方面也表明沉积的锰氧化物对有机质进行了锰还原降解, 为含锰白云岩沉淀提供了有机碳源. 因此, 高于庄组二段含锰层系沉积代表了浅水、中浅水的普遍氧化, 指示了当时(约1.59Ga)可能已经明显升高的大气氧含量.

3.3 其他层系

除研究程度较高、多项地球化学指标高度一致的下马岭组和高于庄组外, 华北中元古界杨庄组、雾迷山组和铁岭组的碳酸盐沉积物也记录了可能的增氧过程.

杨庄组下部为紫红色泥质白云岩和灰色硅质白云岩构成的海侵体系沉积物, 又称“红层”, 与下伏高于庄组四段叠层石白云岩明显不同, 可作为区域地层对比的标志(杜汝霖等, 1979). 在剔除陆源碎屑影响后, 红层段白云岩的Ce总体呈现负异常(0.5~0.9)(Zou等, 2020; 杨晋东等, 2020), Fe_{ox}/Fe_{HR}基本都在0.5以上(Zou等, 2020), 指示氧化的沉积水体环境. 尚墨翰(2020)测定了凌源剖面杨庄组上部白云质灰岩的I/(Ca+Mg)数值, 3个样品均在0.5μmol mol^{-1}以上, 最大值为1.31μmol mol^{-1}(图6), 指示了弱氧化的沉积水体环境. 雾迷山组整体为巨厚的含硅质碳酸盐岩沉积, 发育大量的、类型丰富的微生物白云岩、灰岩和叠层石. 根据凌源剖面雾迷山组三段顶部和四段的I/(Ca+Mg)测定结果, 大多数样品(30/38)都低于0.5μmol mol^{-1}, 最大值为1.21μmol mol^{-1}(图6)(尚墨翰, 2020), 或指示了自杨庄组至雾迷山组逐步降低的氧化水平. 但孙龙飞等(2020)发现凌源剖面雾迷山组四段下部厚约150m的灰岩和叠层石段存在明显的Ce负异常(0.7~0.9), 而下伏和上覆白云岩均为弱Ce正异常, 推测在约1480~1475Ma存在一次持续约5Myr的浅海脉冲式增氧过程. 通过对宽城冀浅1井下马岭组至雾迷山组的铁组分和Mo、U富集系数的系统分析, Chen等(2020)认为雾迷山组顶部叠层石也是沉积于含氧底水环境.

铁岭组是现今保留的蓟县纪, 也是华北中元古代的最后一次大规模碳酸盐岩沉积. 铁一段(代庄子段)含锰泥质白云岩发育波痕构造, 沉积特征与高于庄组二段含锰白云岩类似(Mei等, 2008). 虽然Chen等(2020)通过宽城冀浅1井5个样品的铁组分分析, 认为该段沉积物沉积于缺氧铁化的底水环境. 但这5个样品的铁含量较低(仅为0.94~1.68%)(Chen等, 2020), 很可能不能反映真实的氧化还原环境. Hardisty等(2017)测定的宽城冀浅2井铁一段白云岩存在一次明显的I/(Ca+Mg)升高事件, 在超过30m的沉积物中, 10个样品的I/(Ca+Mg)均在0.5μmol mol^{-1}之上, 平均为1.60μmol mol^{-1}, 最高可达2.72μmol mol^{-1}(图6), 超过了指示大气氧含量>4%PAL的界限值(2.6μmol mol^{-1})(Hardisty等, 2017). 尚墨翰(2020)在蓟县剖面测定的铁一段含锰白云岩的I/(Ca+Mg)最大值为1.62μmol mol^{-1}, 与Hardisty等(2017)测定的I/(Ca+Mg)升高事件层位一致(图6), 指示一次普遍的增氧过程. 在铁一段顶部经历一个低I/(Ca+Mg)区间后(普遍小于0.5μmol mol^{-1}), 在铁二段(老虎顶段)下部再次出现I/(Ca+Mg)升高, 而且在宽城冀浅2井岩芯和蓟县剖面都有着非常明显的记录. 在厚约50m的沉积物中, 所有样品的I/(Ca+Mg)均在0.5μmol mol^{-1}之上, 平均为1.15μmol mol^{-1}, 最高可达2.32μmol mol^{-1}(图6)(尚墨翰, 2020), 十分接近指示大气氧含量>4%PAL的界限值(Hardisty等, 2017). 按照宽城地区铁一段和铁二段的0.85和1.65cm kyr^{-1}的沉积速率, 以及铁岭组中部凝灰岩的锆石U-Pb一致年龄1441Ma(Lyu等, 2021), 推测在约1.44Ga前后发生了两次增氧过程, 持续时间分别为1.6和3Myr. 而在铁二段上部的叠层石发育段, 虽然蓟县剖面和宽城地区的I/(Ca+Mg)值基本都在0.5μmol mol^{-1}之下, 仅1个样品达

到了2.46μmol mol^{-1}(尚墨翰, 2020), 但Wei等(2021)发现蓟县剖面铁二段的Ce基本上都为负异常(0.70~0.85), δ^{53}Cr最大偏移幅度达0.43‰, 可能也指示了一次短暂的增氧过程, 其中铁一段中稀土富集的特征也说明其稀土来源有锰氧化物的贡献(Wei等, 2021). 值得注意的是, 铁一段和铁二段记录的I/(Ca+Mg)都是底部较高(>1μmol mol^{-1}), 上部30~50m则出现明显下降(<0.5μmol mol^{-1}), 但岩性序列和海平面似乎并没有发生明显变化. 推测可能跟"铁岭上升"和"芹屿上升"两次区域构造运动导致的铁一段和铁二段顶部均遭到氧化风化剥蚀, 使得风化面之下30~50m沉积物中出现I丢失有关. 从尚墨翰(2020)和Hardisty等(2017)分别测定的露头和岩芯样品来看, 露头样品的I/(Ca+Mg)值比岩芯样品数值普遍偏低0.5~1μmol mol^{-1}(图6), 而且铁岭组与下马岭组之间的赤铁矿质和黏土质风化壳也指示当时经历了比较强烈的有氧风化(乔秀夫, 1976; Lyu等, 2021). 因此, 铁岭期增氧过程很有可能不是脉冲式的, 而是连续性的.

综上所述, 自高于庄组二段底部至下马岭组unit1中部, 在约1.59~1.36Ga的沉积时限内, 华北燕辽盆地的中元古代沉积物记录了10次以上的大气-海洋增氧过程, 其中高于庄期、铁岭期和下马岭期的大气氧含量都已高达4%PAL以上(表1). 由于中元古代大气中的氧气主要来自于海洋表层水体溶解氧的过饱和释放(图7), 这意味着中元古代海洋表层初级生产力和光合作用产氧能力可能已经达到相当大的规模. Crockford

表 1　华北燕辽盆地中元古界沉积物记录的1.59~1.36Ga增氧事件

组	层位	时代(Ga)	记录段岩性特征	地球化学指标	指示意义	参考文献
下马岭组	unit1中部	1.35	黑色页岩与灰绿色页岩互层, 含碳酸盐岩结核	I/(Ca+Mg)>0.5μmol mol^{-1} 风暴浪基面之下底水氧化	大气氧含量>4%PAL	Zhang S C等, 2017; Liu等, 2020
	unit2	1.39~1.36	厚层富有机质黑色页岩	/	氧的大量释放	Wang等, 2017; Wang H Y等, 2020
	unit3	1.40	极富有机质黑色页岩与硅质岩互层	风暴浪基面之下底水氧化的OMZ海洋结构	大气氧含量>4%PAL	Zhang等, 2016
	unit4	1.40	紫红色泥岩与绿色粉砂质泥岩互层 (下马岭组红层)	风暴浪基面之下底水氧化	海洋氧化程度升高	Wang等, 2017; Tang等, 2020
	unit5	1.41	灰绿色粉砂岩夹菱铁矿层和菱铁质结核(下马岭组铁矿)	规模性氧化铁质沉积以及强烈的异化铁还原作用	海洋氧化程度升高 氧的大量释放	Canfield等, 2018a; Tang等, 2018
	风化壳	1.42	赤铁矿质和黏土质风化壳	Fe^{3+}/Fe^{2+}最高为1.5	强烈的有氧风化	Lyu等, 2021
铁岭组	二段	1.43	叠层石灰岩和白云岩	I/(Ca+Mg)平均1.15μmol mol^{-1}, 最高2.32μmol mol^{-1} Ce负异常 δ^{53}Cr: 0.09~0.43‰	大气氧含量>4%PAL	Hardisty等, 2017; 尚墨翰, 2020; Wei等, 2021
	一段	1.44	含锰白云岩(铁岭组锰矿)	I/(Ca+Mg)平均1.6μmol mol^{-1}, 最高2.72μmol mol^{-1}	大气氧含量>4%PAL	Hardisty等, 2017; 尚墨翰, 2020
洪水庄组	二段	1.45	富有机质黑色页岩	/	氧的大量释放	Ma等, 2017; 赵文智等, 2019
雾迷山组	四段	1.48	叠层石、灰岩	Ce负异常	海洋氧化程度升高	孙龙飞等, 2020
杨庄组	上部	1.54	白云质灰岩	I/(Ca+Mg)>0.5μmol mol^{-1}, 最高1.31μmol mol^{-1}	海洋氧化程度升高	尚墨翰, 2020
	下部	1.55	紫红色含铁泥质白云岩 (杨庄组红层)	Ce负异常 Fe_{ox}/Fe_{HR}>0.5	海洋氧化程度升高	Zou等, 2020; 杨晋东等, 2020
高于庄组	三段	1.57~1.56	灰黑色-黑色富有机质泥质白云岩和白云质泥岩	Ce负异常 Fe_{ox}/Fe_{HR}>0.6 I/(Ca+Mg)>2.6μmol mol^{-1} δ^{98}Mo: –4~+2.51‰	大气氧含量>4%PAL 氧的大量释放	Zhang等, 2018; Shang等, 2019; 尚墨翰, 2020; Luo等, 2021; Ye等, 2021
	二段	1.59~1.58	含锰页岩, 含锰白云岩 (高于庄组锰矿)	I/(Ca+Mg)>0.5μmol mol^{-1}, 最高2.42μmol mol^{-1}	大气氧含量>4%PAL	Fang等, 2020

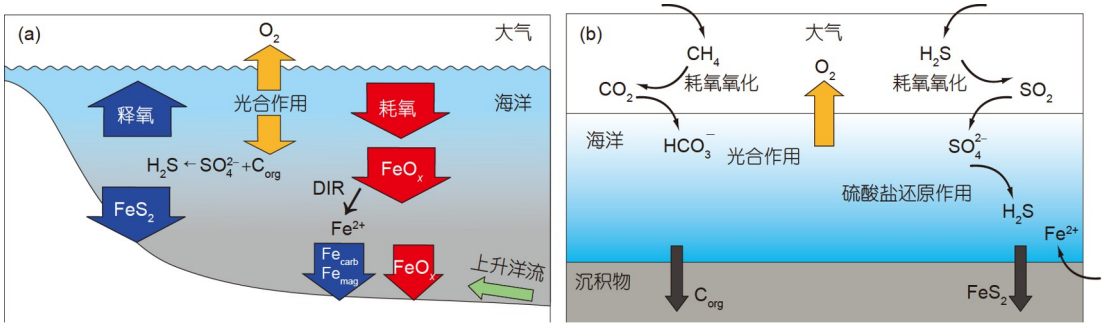


图 7　碳、硫、铁参与的大气成氧过程

(a) 指示氧化性铁(Fe_{ox})的沉积为耗氧过程, 还原性铁(如Fe_{carb}、FeS_2)的沉积是释氧过程(Heard等, 2020); (b) 指示经一系列氧化还原作用和生物作用后, 碳、铁、硫以还原形式进入沉积物, 氧则以O_2形式进入大气. DIR代表降解有机质的异化铁还原作用, C_{org}代表有机碳

等(2018)计算当中元古代大气氧含量达1~10%PAL时, 海洋初级生产力可达现今海洋的41%; 而且氧含量越高, 对初级生产力的提升越明显(Planavsky等, 2020), 由此形成初级生产力和氧气升高的良性循环, 而很难产生因大洋缺氧导致的自由氧含量下降的“假想性推测”.

导致大气氧含量下降的主要原因可能是火山活动喷发的CH_4、SO_2、H_2S等还原性气体的耗氧氧化(图7b), 或者大规模造山运动导致洋壳普遍抬升, 还原性沉积物暴露后的有氧风化. 然而, 1.65~1.30Ga为Columbia超大陆裂解期, 燕辽盆地长期处于拉张背景, 大范围抬升剥蚀导致的不整合面仅铁岭组顶部一次, 而且极有可能以碳酸盐岩剥蚀为主(Lyu等, 2021). 蓟县纪期间发育的多个不整合面都被认为是海平面升降导致的超覆沉积(Qu等, 2014). 盆地拉张环境下易因海平面上升导致上升洋流活跃, 携带Fe^{2+}进入浅水区, 以铁氧化物形式沉积并消耗海洋中的溶解氧(图7a). 但初始沉积的铁氧化物在水体或孔隙水中与有机质发生DIR, 最终在燕辽盆地形成以还原性的菱铁矿、黄铁矿为主的沉积(图7), 这一过程则是释氧的. 因此, 华北燕辽盆地1.59~1.36Ga沉积物中记录的多次大气氧含量高值事件极有可能代表了一次长时间增氧事件, 使大气氧含量升至4%PAL之上.

4　记录MOE的指标及其有效性

人类对地球上大气氧含量的研究和认识由来已久. 自拉瓦锡在1774年发现了氧气及其化学性质后, 科学家们就不断探索地球上的氧气来源. 根据不同地质历史时期沉积物中矿物组成和元素价态的变化, 地质学家找到了判定地球上氧气起源和含量变化的指标. 20世纪初以来, 放射性定年技术的快速发展, 实现了对地球年龄和地质年代的精确测定. 至1968年, Preston Cloud根据2.5~2.2Ga沉积物和古土壤中矿物和元素组成特征, 在*Science*上发表“Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth”一文, 首次提出地球上的氧气并不是一直存在的, 而是自2.5Ga才开始出现或升高. 在之后的半个世纪内, 依靠高精度地质年龄约束的沉积和地球化学记录, 逐步识别出地球大气圈由无氧演化为富氧的几个关键时期(图1). 但对其演化机制还存在很多认知不清的环节. 其中, 最关键问题在于缺乏恢复古大气氧浓度的直接可靠的代用指标(Lyons等, 2014). 在此, 对当前用于古大气氧识别的传统方法和新发展的沉积和地球化学指标在华北乃至全球中元古界的应用做一简述, 以进一步论证燕辽盆地所记录的MOE存在的可靠性.

4.1　沉积地层记录

4.1.1　红层和铁锰矿床

作为氧化环境下的沉积矿物, 富赤铁矿的红层和大规模铁锰矿床在2.5~2.0Ga期间的全球性分布被认为是GOE的最重要证据之一(Roy, 2006; Bekker等, 2014). 但GOE期间的红层多为陆相或滨浅海相沉积. 燕辽盆地在1.60~1.35Ga期间发育了杨庄组和下马岭组红层、高于庄组和铁岭组锰矿、下马岭组菱铁矿等, 在串岭沟组(1.64Ga)底部发育有赤铁矿床(李志红和朱祥坤, 2012); 华北祁连山地区发育有镜铁山菱铁矿床(约1.33Ga)(Yang X Q等, 2018), 澳大利亚则发育

有Mullera(约1.5Ga)、Sherwin(约1.45Ga)等铁矿床(Trendall, 1973). 中元古代铁锰矿床虽为中小型甚至微型矿床, 小于NOE时期, 更远小于GOE时期(Roy, 2006; Bekker等, 2014), 但仍可作为MOE期间的铁锰成矿证据. 这些铁锰矿床在初始沉积时可能均为氧化沉积, 且多为半深水相的细粒沉积和粉砂质沉积, 指示海洋氧化的化变层深度较GOE时期已大大增加. 铁锰氧化沉积需要水体中有足够大量的生物-非生物氧化作用, 其中尤以微生物氧化沉积作用为主. 这一方面表明海洋氧化程度升高; 另一方面也指示可供进行产氧光合作用的表层氧化水体体积更大, 产氧效率更高, 可作为大气氧含量增加的间接证据. 在有充足有机质供应的情况下, 这些氧化型铁锰化合物在硝酸盐还原带之下的铁锰还原带与有机质发生DIR或异化锰还原作用, 形成菱铁矿或菱锰矿. 因此, 现今保存的有机质的量虽然很低, 但只是被消耗了, 并非没有生成. 这些被消耗的有机质和最终沉降的铁锰矿床(尤其是菱铁矿和菱锰矿)意味着海洋释氧过程, 对应着大气氧含量的升高.

4.1.2　古土壤

古土壤作为陆地风化产物, 残存矿物成分及比例可用于古气候研究, 并恢复大气氧含量(Sheldon和Tabor, 2009). 如Holland等(1989)、Holland和Beukes(1990)通过分析古土壤中的Fe^{3+}/Fe^{2+}比值, 推算了GOE前后的大气氧含量变化. 燕辽盆地中元古界地层连续, 仅铁岭组和下马岭组之间存在一个长期暴露风化形成的不整合面, 发育古土壤和风化壳(乔秀夫, 1976; Lyu等, 2021). 在京西、下花园、蓟县、涞水等地的古土壤和铁质风化壳中, 铁质矿物成分以赤铁矿和褐铁矿为主, Fe^{3+}/Fe^{2+}最高达1.5, 指示经历了强烈的有氧风化作用(乔秀夫, 1976; 郭文琳和苏文博, 2014; Lyu等, 2021).

4.1.3　黑色页岩

由于大气增氧的实质就是光合作用生物将CO_2以有机碳形式固定下来, 并释放O_2的过程(图7b)(Canfield, 2014). 因此, GOE和NOE时期都有大规模有机碳埋藏, 其中GOE时期可能形成了全球最古老的烃源岩, 并发现有焦沥青, 而NOE时期沉积的黑色页岩已被证实为全球多个新元古界油气藏的主力烃源岩(Craig等, 2013). 华北燕辽盆地在1.60~1.35Ga期间发育高于庄组、洪水庄组和下马岭组三套富有机质页岩, 且厚度均可在60m以上, 最大厚度可达250m; 平均TOC均在1.5%以上, 最高TOC可达20%(赵文智等, 2019). 在燕辽盆地发现的大量液态油苗和固体沥青, 也被认为来自这三套烃源岩的贡献(王铁冠等, 2016; Wang H J等, 2020; 宋到福等, 2021). 近期, 祝禧艳等(2020)在华北南缘栾川地区获得白术沟组上部凝灰岩锆石U-Pb年龄((1330±10)Ma), 认为这套碳质板岩系下马岭组同期沉积, 进一步扩大了富有机质页岩在华北的沉积范围. Mitchell等(2020)认为在约1.4Ga可能发生了一次全球性大洋缺氧事件, 在澳大利亚、西伯利亚和华北等陆块形成巨量有机碳堆积. 北澳McArthur盆地Velkerri组(约1.42~1.36Ga)即是下马岭组同期沉积的一套富有机质页岩. 在有机质大规模埋藏过程中, 势必会释放大量O_2, 造成全球性大气增氧事件. 依据黑色页岩中黄铁矿所富集氧化还原敏感元素的程度, Large等(2019)推测中元古代大气氧含量可能在下马岭组沉积期间达到最高值.

4.2　地球化学记录

4.2.1　硫酸盐三氧同位素

近年来, 随着对地质记录中氧同位素非质量分馏理论认识的加深, 原生沉积硫酸盐记录的三氧同位素($\Delta^{17}O$)成为识别古大气氧浓度的重要代用指标(Bao等, 2016; Crockford等, 2018; Hemingway等, 2020). 加拿大Sibley盆地1.4Ga沉积的陆相硫酸盐记录的$\Delta^{17}O$低至–0.88‰, 低于现代大气的–0.5‰(Crockford等, 2018; Planavsky等, 2020). 这种负异常被认为是来自于氧气、臭氧和二氧化碳在大气层的平流层中发生的光化学反应, 并在黄铁矿风化形成硫酸盐的过程中被继承. Planavsky等(2020)根据这一极值数据, 推算1.4Ga时的大气氧含量低于1%PAL. 但这一逻辑链的成立须满足两个前提: (1) 大气中的氧气是黄铁矿氧化进而形成的硫酸根中氧的直接来源; (2) 黄铁矿氧化形成硫酸根的$\Delta^{17}O$信号没有被后续地质或生物过程所改造(Bao等, 2016; Crockford等, 2018; Hemingway等, 2020). 然而, 现代环境下喜马拉雅山南坡河流硫酸盐的$\Delta^{17}O$分析结果显示, 黄铁矿氧化和氧化剂来源非常复杂, 受多因素控制, 并非大气氧的直接参与(Hemingway等, 2020). 中元古代的黄铁矿风化和硫酸盐形成机制更是存在很强

的不确定性，故Planavsky等(2020)的推算结果仍需进一步验证.

4.2.2 有机-无机碳同位素

在蓝细菌、藻类等光合作用生物利用CO_2制造有机质产生氧气的过程中，会产生显著的碳同位素分馏，使得有机碳更富集^{12}C. 在不考虑外源富^{12}C碳源供给的情况下，长期的有机碳制造和埋藏会使得海水中的无机碳同位素逐渐变重. Karhu和Holland(1996)将2.25~2.06Ga碳酸盐岩沉积物中的大幅度碳同位素正偏移(又称Lomagundi事件)视作大规模有机碳埋藏和大量氧气释放形成GOE的证据. NOE期间也存在大幅度的碳同位素正偏移和大规模有机碳埋藏(Och和Shields-Zhou, 2012). 但仔细观察可以发现, Lomagundi事件其实发生在GOE之后，华南大塘坡组、陡山沱组等NOE期间发育的黑色页岩均对应于碳同位素负偏移阶段(赵文智等, 2018). 这种碳同位素负偏移被认为是输送到海洋中的氧化剂增多，率先使得深海有机碳储库被氧化，大量富^{12}C的有机碳源释放到大气和海洋中, 并被捕获沉积所致(Rothman等, 2003; McFadden等, 2008). 因此，碳同位素的漂移可能与同时期大气-海洋系统的氧化有关.

然而，1.8~0.8Ga期间稳定的$\delta^{13}C$趋势说明全球碳循环在源和汇之间达成了数亿年的平衡. Daines等(2017)根据侵蚀、风化和生物地球化学循环的模型，揭示这种平衡的维持所需大气含氧量为1~10% PAL. 在此范围内，中元古代海洋的初级生产力维持在较低水平, 制造有机质和氧气的效率虽不如NOE及显生宙，但因为有着富轻碳同位素的有机碳源输入作为平衡，$\delta^{13}C_{carb}$记录对有机碳埋藏率的变化并不敏感(Daines等, 2017). 若氧气继续升高，则会有更多的有机质被氧化，碳同位素发生负漂移，但海洋中的活性P含量上升，使得初级生产力水平得以提升，可以制造更多的有机质和氧气(Alcott等, 2019; Shang等, 2019; Canfield等, 2020; Planavsky等, 2020). 除高于庄组和下马岭组沉积期间存在碳同位素负漂移之外(图4和图5)，燕辽盆地另外两套中元古界黑色页岩(串岭沟组和洪水庄组)也都对应着碳同位素的强烈负漂移(负偏幅度可达7‰甚至更高)(图8)，对其成因存在多种解释，可能代表区域性沉积相的变化，也可能反映了更广泛的氧化事件.

4.2.3 硫酸盐和黄铁矿硫同位素

硫是地球表层氧化还原条件的重要调控者，微生物的新陈代谢可以通过硫酸盐还原、硫化物氧化等过程控制有机质的矿化埋藏和大气-海洋的氧化进程(图7和9)，在此过程中发生硫同位素分馏(Johnston等, 2007; Canfield和Farquhar, 2009). 根据硫同位素从非质量分馏向质量分馏的转变，Farquhar等(2007)和Luo等(2016)先后精确限定了GOE启动时间(2.45~2.33Ga)，但海洋氧化进程依旧滞后于大气, 尤其是深部海洋, 原因就在于硫循环参与和黄铁矿生成(图7和9)(Canfield, 1998; Raiswell和Canfield, 1998). 但自GOE以来，硫同位素非质量分馏效应很少被记录，无法通过此指标进行大气-海洋氧化程度的示踪. 即便如此，由于硫和氧的性质过于类似，硫酸根和硫化物的平衡显著影响着元古宙海洋氧化还原情况(图9)(Canfield, 2004). 还原性硫化矿物(如黄铁矿)氧化会消耗自由氧，生成的硫酸盐进入海洋，经细菌参与的硫酸盐还原作用后消耗有机质，生成还原性的H_2S，沉淀海洋中的Fe^{2+}进入沉积物(图7b和9). 在这一过程中，黄铁矿氧化所消耗的氧气要低于有机质制造所释放的氧气，最终结果是沉淀了FeS_2，但释放了氧气(图7和9)(Canfield, 2014; Heard等, 2020). 在硫酸盐还原生成H_2S的过程中发生的同位素分馏会被黄铁矿记录下来，故硫酸盐和黄铁矿的硫同位素分馏差异被用于分析海洋中的硫酸盐浓度, 进而指示大气-海洋氧化程度(Canfield等, 2000). 根据黄铁矿多硫同位素特征，Scott等(2014)认为海洋硫酸盐储库在约2.3Ga时快速升高，在约2.05Ga时又快速降低, 代表了GOE对海洋硫酸盐储库的控制作用.

碳酸盐岩晶格硫酸盐(Carbonate-Associated Sulfate，CAS)和黄铁矿是古海水中硫酸盐硫同位素组成的直接和间接载体，与之相关的$\Delta^{34}S_{CAS\text{-}py}$被认为是恢复古大气氧化程度的一个重要指标. 近年来的研究发现，自太古宙至元古宙末期，虽然$\Delta^{34}S_{CAS\text{-}py}$呈逐步增加趋势，但变化幅度很大，尤其是在NOE时期，既有>30‰的强分馏(McFadden等, 2008)，也有0值附近的弱分馏(McFadden等, 2008)，甚至还有负值分馏(Shen等, 2008). 这可能与元古宙普遍存在的分层海洋以及不同水体环境下的硫酸盐含量和硫酸盐还原程度具有明显差异有关(图9). 这就会使得沉积物中的硫同位素记录和分馏程度具有很强的空间差异和深度梯度. 因

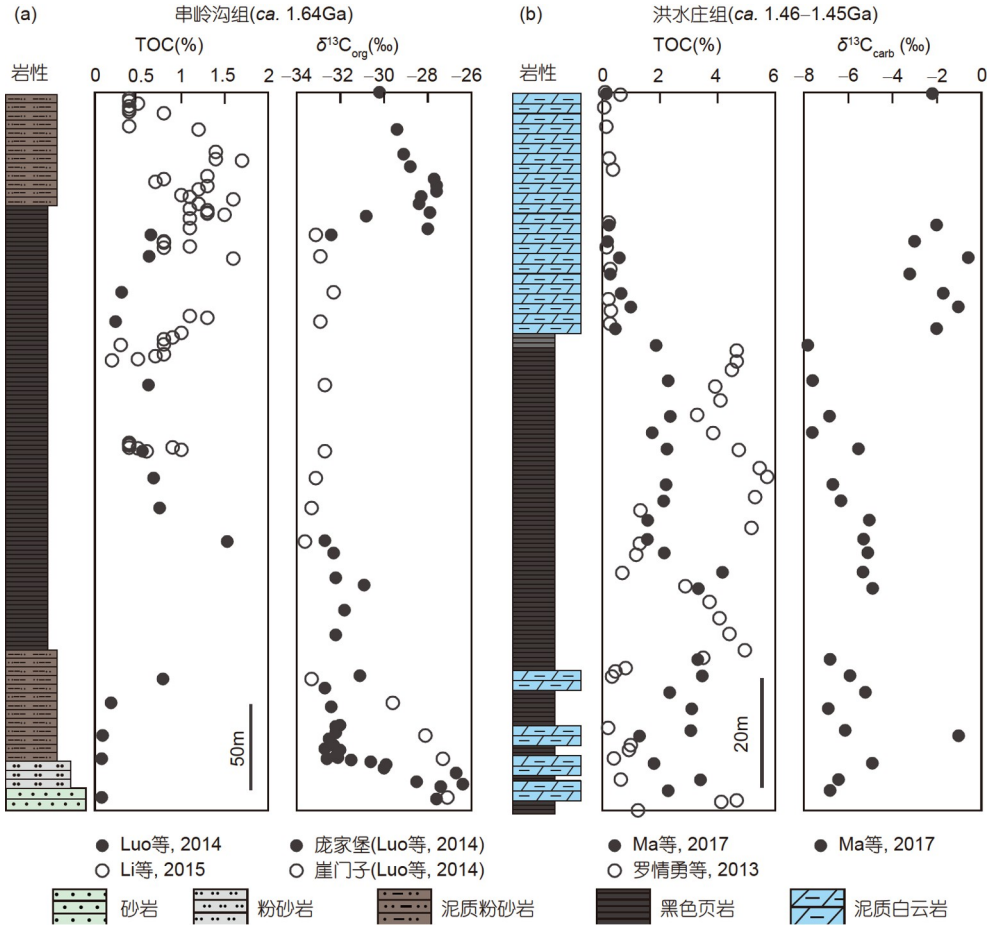


图 8　华北燕辽盆地串岭沟组和洪水庄组沉积物的有机碳丰度(TOC)和碳同位素($\delta^{13}C$)记录

(a) 串岭沟组; (b) 洪水庄组. 串岭沟组TOC数据引自Luo等(2014)和Li等(2015), $\delta^{13}C_{org}$数据引自Luo等(2014); 洪水庄组TOC数据引自罗情勇等(2013)和Ma等(2017), $\delta^{13}C_{carb}$数据引自Ma等(2017)

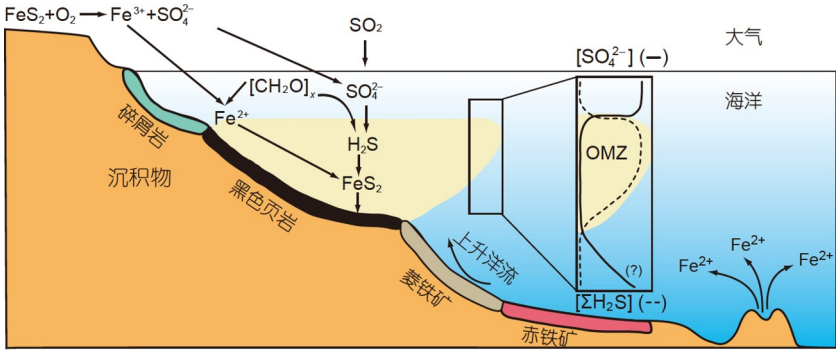


图 9　元古宙有氧风化和分层海洋控制黑色页岩和铁矿沉积

引自Reinhard等(2009)

此, 高于庄组三段低的$\Delta^{34}S_{CAS\text{-}py}$指示当时海水中的硫酸盐含量较低, 可能与当时沉积环境处于缺氧铁化或硫化环境有关. 但据此单一指标来推测当时氧含量较低, 并一直持续至约1.4Ga(Luo等, 2015), 可能并不合

适. 同样地, 陈小妍(2020)根据雾迷山组、洪水庄组、铁岭组和下马岭组的黄铁矿多硫同位素特征, 来推测当时硫酸盐储库很小, 可能是源于低氧含量的结论也缺乏足够证据. 这是由于微生物参与的硫酸盐-黄铁矿之间的转换机制和同位素分馏程度十分复杂, 利用某特定时期或较短时期内的硫同位素分馏记录来恢复大气氧含量仍存在很多不确定性, 尤其对古海水硫酸盐含量的定量评估有待进一步论证.

4.2.4 氧化还原敏感元素

Fe、Mo、U、Cr等元素因对大气-海洋的氧化还原情况十分敏感, 在氧化程度发生变化时随之发生价态、组分和同位素的变化, 故称为氧化还原敏感元素(Tribovillard等, 2006). 这些元素在沉积物中的丰度或其同位素变化常可以指示局部或全球的氧化还原状态. 近些年的研究表明, Mo等氧化还原敏感元素在沉积物甚至是黄铁矿中的富集程度在地质事件上存在很大波动, 在宏观尺度上可以很好地反映海洋氧化进程和海水化学条件转变(图10)(Sahoo等, 2012; Partin等, 2013; Large等, 2014; Ye等, 2018; Large等, 2019). 因此, 这些元素在沉积岩(碎屑岩和碳酸盐岩)、含铁矿床、甚至是火成岩中的丰度和同位素变化, 被广泛用于大气和海洋氧含量的恢复研究.

Fe是元古宙海洋中含量最高, 也是最重要的一种氧化还原敏感元素. Poulton和Canfield(2005)建立的铁组分分析已经成为评估古海洋氧化还原条件最具代表性的方法之一. 由于元古宙海洋的分层特征, 不同水体环境下沉积物中Fe的地球化学行为有着明显差异. 根据不同沉积相的Fe组分分析, 识别出中元古代海洋深部以铁化为主(Planavsky等, 2011), 大范围氧化发生在0.58Ga之后(Canfield等, 2008). 根据沉积物中Fe组分差异, 可以识别出燕辽盆地中元古代古海洋在时空上都存在明显的动态波动(Wang等, 2017; Chen等, 2020; Wang H Y等, 2020). 这种波动主要是与海平面升降、初级生产力变化和硫酸盐还原作用强弱有关, 可能是受不同尺度的气候旋回所控制(Wang等, 2017). Mo及其同位素(δ^{98}Mo)作为氧化还原的新型指标已被广泛应用在古海洋领域. 随着大气-海洋氧化程度增加, 硫化面积减小, 这会提升海洋中的Mo储库. 由于氧化环境下轻Mo同位素被优先扣留在沉积物中(Siebert等, 2003, 2005), 持续扩大的氧化海洋中的Mo储库和海水δ^{98}Mo都将相应升高; 但若在强烈硫化缺氧环境下(如OMZ内部), 海水中的MoO_4^{2-}可全部转化为MoS_4^{2-}并完整保存下来, 使得沉积物与上覆海水之间无明显分馏(Arnold等, 2004; Zhang等, 2019). 因此, 可通过测定缺氧硫化或OMZ环境下沉积黑色页岩中的δ^{98}Mo最大值来反映同时期海水的δ^{98}Mo组成(Zhang等, 2019; Ye等, 2020). 当前, 中元古代沉积物中Mo含量和δ^{98}Mo的数据还很缺乏, 澳大利亚Verlkerri组(约1.4Ga)的δ^{98}Mo最高不超过0.8‰(Arnold等, 2004), 1.4~0.75Ga期间的δ^{98}Mo最高仅(1.18±0.12)‰(Gilleaudeau等, 2020). 然而, 下马岭组unit3沉积物的δ^{98}Mo可高达1.5~1.7‰(Zhang等, 2019). 虽然一些低Mo含量(<2ppm)样品的高δ^{98}Mo可能来自于成岩流体的信号, 但结合不同沉积环境下的更多数据分析显示, 下马岭组沉积期的海水δ^{98}Mo可能在1.5‰左右(图11), 高于中元古代其他时期(图10), 指示了更高的大气-海洋氧化水平(Diamond等, 2018; Zhang等, 2019). 该结果与Zhang等(2016)提出的unit3形成于OMZ海洋环境以及大气氧含量>4%PAL的结论相一致.

此外, 高于庄组也记录了十分特征的Mo同位素信号, 其δ^{98}Mo值变化范围从–4‰至2.51‰(Luo等, 2021; Ye等, 2021), 两个端元值分别代表了中元古代最轻和最重的δ^{98}Mo, 尽管Luo等(2021)认为极重的δ^{98}Mo可能来自白云岩化作用的改造, 但也可能代表了氧化或弱还原环境的广泛扩张(Ye等, 2021); 低至–4‰的δ^{98}Mo也说明这一时期铁锰氧化物的沉积已对海水Mo储库产生显著影响.

氧化还原敏感元素的富集所反映的海洋氧化过程高度近似, 对NOE后期的海洋大范围氧化起到了很好的限定作用(Sahoo等, 2012; Partin等, 2013). 基于Cr、Mo富集程度对比, Reinhard等(2013)重建的元古宙海洋深部缺氧水体体积占比约30~40%, 但硫化水体体积占比只有1~10%. 根据高于庄组、雾迷山组及其他层系的碳酸盐岩晶格中的U同位素组成(δ^{238}U, –0.43‰左右), 推算1.8~0.8Ga海洋硫化水体面积不超过7%(Gilleaudeau等, 2019). 即便如此, 也可以识别出在1.6~1.3Ga存在一个小幅的先上升再下降的趋势, 与MOE时限大致一致. 另外, Liu H等(2019)研究了全球弧岩浆岩的Th和U的比值(Th/U), 以统计学方法获得了从3Ga至今的弧岩浆岩平均Th/U值. 结果显示, 弧岩浆岩的Th/U在地质历史时期的两次大幅度降低刚好

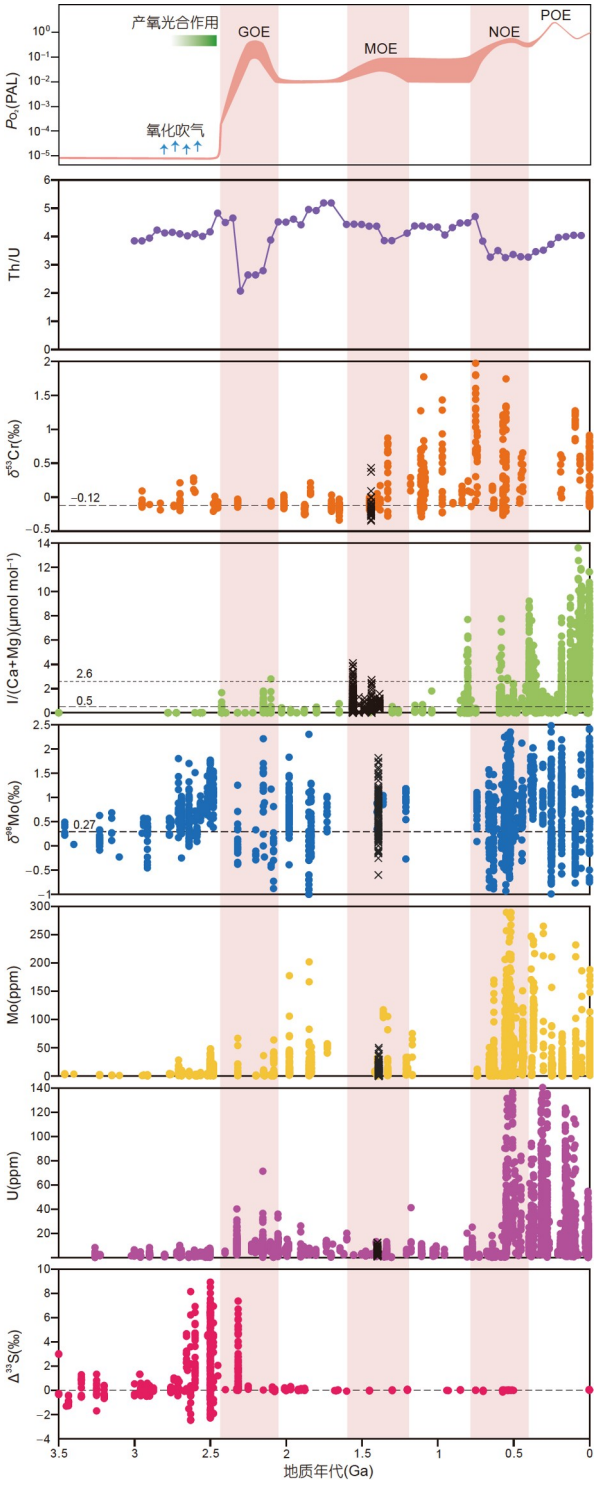


图 10　大气增氧的地球化学记录

黑叉数据来自华北燕辽盆地; Th/U引自Liu H等(2019); δ^{53}Cr引自Frei等(2009)、Planavsky等(2014)、Gilleaudeau等(2016)、Canfield等(2018b)、Wei等(2021); I/(Ca+Mg)引自Lu等(2010)、Hardisty等(2017)、Shang等(2019)、Liu等(2020)、尚墨翰(2020); δ^{98}Mo和Mo引自Dahl等(2010)、Sahoo等(2012)、Chen等(2015)、Diamond等(2018)、Zhang等(2019)、Gilleaudeau等(2020); U引自Partin等(2013)、Diamond等(2018)、Zhang等(2019)、Gilleaudeau等(2020); Δ^{33}S引自Farquhar等(2007)和Luo等(2016)

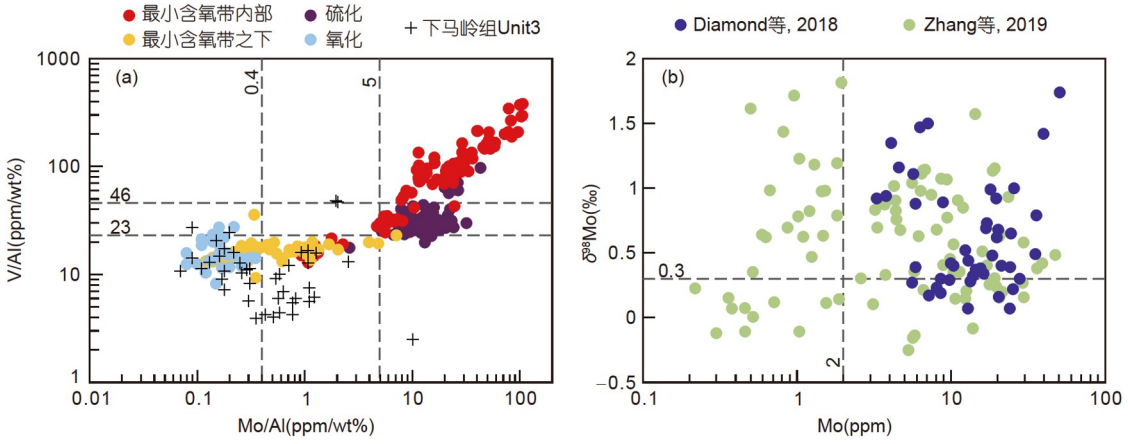


图 11　下马岭组Mo和δ^{98}Mo记录

(a) 下马岭组与现代不同环境下沉积物的V/Al-Mo/Al相关性图; (b) 下马岭组δ^{98}Mo与Mo含量的相关性图. 数据来源: Zhang等(2016)、Diamond等(2018)、Zhang等(2019)、Bennett和Canfield(2020)

对应于GOE和NOE两次全球性氧化事件的发生，揭示了海洋U储库的变化，首次实现用单一指标同时限定GOE和NOE两次氧化事件的时间. 值得注意的是，Th/U曲线在中元古代1.6~1.3Ga也有一次明显的降低，最低点在约1.4Ga，与本文所讨论的MOE时间十分吻合，从岩浆岩地球化学角度为MOE存在提供了证据.

Cr元素及其同位素是地球表层环境氧化还原状态的良好示踪剂，含Cr^{3+}矿物的有氧风化使其Cr^{6+}产物中的δ^{53}Cr值偏重，在海相黑色页岩中富集的Cr及同位素组成可以很好地指示地球表层环境的氧化还原状态，被认为是实现中元古代大气氧含量恢复的可靠指标之一(Frei等, 2009; Planavsky等, 2014; Cole等, 2016). 不同于其他氧化还原敏感元素的含量、组分和同位素测定对有效的地层载体有着严格的样品要求(碎屑岩或碳酸盐岩，且需要有一定的元素丰度)，几乎各类沉积岩都可以进行Cr含量和δ^{53}Cr的测定，这就可以实现地质历史时期高分辨率的测定，以确定氧化事件的具体时间范围. 根据BIF中记录的δ^{53}Cr，Frei等(2009)发现Cr的富集首次出现在2.8~2.6Ga，但在1.88Ga时却没有Cr同位素分馏，指示GOE之前的太古宙海洋可能已经出现“绿洲式”氧化，在GOE之后则出现了明显下降. Planavsky等(2014)和Colwyn等(2019)测定了中元古代铁矿床(约1.45Ga)和古土壤(约1.1Ga)中的δ^{53}Cr组成，认为测试结果与地壳值(–0.12‰)之间不存在明显分馏，推测中元古代大气氧含量<0.1~1%PAL. 随着更多黑色页岩和碳酸盐岩样品的δ^{53}Cr测定，发现中元古代沉积物的δ^{53}Cr同样存在显著分馏(Cole等, 2016; Gilleaudeau等, 2016; Canfield等, 2018b; Wei等, 2021)，提示在1.4~1.1Ga期间的大气氧含量可能已经达1%PAL以上(Canfield等, 2018b). 在铁岭组白云岩中检测到的高δ^{53}Cr分馏与Ce负异常同步，进一步提示1.44Ga的大气氧含量已在1%PAL以上(Wei等, 2021). 基于δ^{53}Cr分馏识别的元古宙大气氧含量变化，提示GOE之后的大气氧含量可能并没有呈阶梯式单向上升，而是存在较大的波动(图10).

值得注意的是，当前有关前寒武纪大气-海洋系统氧化过程及海洋氧化环境条件的研究大多是源于地层中的地球化学或沉积记录. 上述常用地球化学指标(包括Fe组分、Mo、U及稳定同位素等)多是以研究细碎屑岩为主，主要适用于相对深水的沉积环境. 由于长期地质作用，部分信号和记录可能因变质作用遭受很大程度的蚀变或影响. 碳酸盐岩I/(Ca+Mg)值是目前为数不多、能够半定量确定浅水碳酸盐沉积环境氧化还原状态的重要指标(Lu等, 2010). 与其他常用指标相比，该指标的优势还在于成岩作用只会将沉积物的I/(Ca+Mg)比值降低，而不会带来假的正异常信号，且可以半定量反映表层海水氧化还原状态(Lu等, 2010). 碳酸盐岩I/(Ca+Mg)>2.6μmol mol^{-1}也被认为是表层海水与大气氧气均达到平衡，水柱充氧的重要界限值(Hardisty等, 2017; Shang等, 2019). 这个指标与碎屑岩中常用地球化学指标的联合使用，有望实现高年代分辨率的大气-海洋氧化水平的限定. 根据已测定的高于庄

组、杨庄组、雾迷山组、铁岭组、下马岭组的I/(Ca+Mg)数值(图6), 已经可以识别出多个时期的大气含氧量大于4%PAL(Hardisty等, 2017; Shang等, 2019; 尚墨翰, 2020). 结合Zhang S C等(2016, 2017)前期提出的下马岭组unit3和unit1沉积时的大气氧含量也已大于4%PAL, 完全有理由相信, 在1.59~1.36Ga期间出现了一个大气氧含量>4%PAL的MOE(表1).

5　中元古代增氧与地球宜居演化

元古宙中期因缺少规模性铁、锰等矿产资源和黑色页岩沉积, 各项地球化学指标也平淡无奇, 生命演化记录似乎出现停滞, 长期被认为是“无聊的十亿年”(Holland, 2006). 然而近年来, 基于中国华北燕辽中元古界的大量研究工作, 不仅证实了该时期沉积了一定规模的矿产资源, 也可能形成潜在的油气资源, 生命也由单细胞为主的原核生物开始复杂化和多细胞化, 实现了生命演化的一个重要转折(赵文智等, 2019; 张凤廉等, 2021). 多项地球化学指标则限定了1.59~1.36Ga期间的一次增氧事件, 地球大气氧含量在中元古代早期就已经高达4%PAL以上(表1), 足以满足早期动物的呼吸需要. 1.59~1.36Ga的MOE与2.45~2.10Ga的GOE和0.80~0.54Ga的NOE一起, 组成了元古宙的三次增氧事件.

这三次增氧事件分别发生在元古宙的初期、中期和末期, 对应着Kerolan、Columbia、Rodinia三次超大陆的裂解, 深刻反映了地球内部动力(如地幔柱、俯冲带调控的地球氧逸度)对表层环境的调控作用(孙卫东, 2020; 王锦团等, 2020), 两者和生物圈演变紧密相连, 出现了蓝细菌、疑源类、真核藻类的依次大繁盛(图12). 大气增氧本身是由蓝细菌、真核藻类和陆生植物等光合作用生命不断繁衍生存的产物, 可以认为是将CO_2中的碳以有机形式固定, 将氧释放到大气和海洋中的过程(实际光合作用产生的氧气是来自于水). 因此, 大气增氧是在地球系统演变过程中, 生物参与的层圈相互作用的产物, 体现了生物对其生存环境的宜居改造(黄建平等, 2021). 这一过程不仅加速了显生宙以来的地球表层生态系统演变, 也使得生命向着更智慧、更高等的方向演化, 深刻体现了生命与环境的相互影响和协同演变.

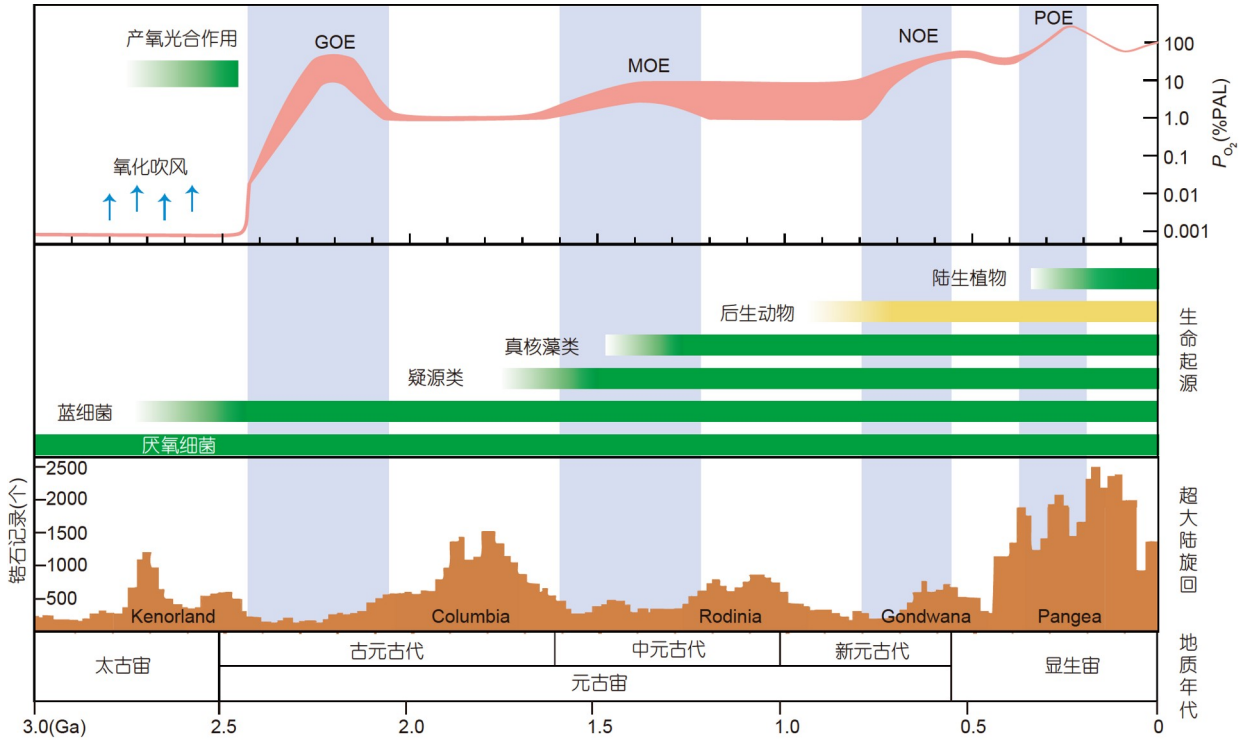


图 12　大气增氧、超大陆旋回与地球宜居演化

超大陆旋回的锆石记录数据引自Cawood(2020)

基于现代生命的研究进一步发现，0.5~1%PAL的大气氧含量是后生动物起源并重塑真核生态系统的关键阈值(Mills等, 2014; Cole等, 2020). 但在大气含氧量已高于4%PAL的中元古代，虽已发现大型多细胞碳质化石和真核藻类的生物标志物(Zhu等, 2016; Zhang S C等, 2021), 却并没有发现类似于埃迪卡拉生命或寒武纪生命爆发的记录. 这就为地球的宜居演化带来了一些新问题(Fischer, 2016). 即动物起源是否严格受限于最低含氧量，生命躯体大型化与环境氧化之间的因果关系，海洋充氧与生态系统革新的先后顺序等. 在当前科学研究不断向“深空”领域拓展的同时，低氧环境下的大气成氧和生命演化模式也将为人类探索新的宜居星球或对低氧星球进行宜居改造提供借鉴和指导. 虽然上述问题还有待进一步的研究和揭示，但可以肯定的是，受地质和生物双重营力控制的地球宜居演化远比目前了解的要复杂得多.

致谢 在研究和成文过程中，南丹麦大学Donald E Canfield教授提供了指导和帮助，研究组的邓焱博士协助完成了图件绘制，罗根明、卫炜和一名匿名审稿人对文章提供了宝贵的修改意见，在此一并致谢.

参考文献

陈小妍. 2020. 中-新元古代期间海洋化学条件的变化. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学. 1–123

杜汝霖, 李培菊, 吴振山. 1979. 燕山西段震旦亚界. 河北地质学院学报, (4): 1–17

付勇, 徐志刚, 裴浩翔, 江冉. 2014. 中国锰矿成矿规律初探. 地质学报, 88: 2192–2207

高志勇, 王华建, 冯佳睿, 罗忠, 张宇航, 李晓红. 2020. 燕辽海盆中元古界下马岭组沉积期的物源性质与古地理环境. 地质学报, 94, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020289

郭文琳, 苏文博. 2014. 华北克拉通北部14亿年前古风化壳的地球化学特征及古气候意义. 现代地质, 28: 243–255

黄建平, 刘晓岳, 何永胜, 沈树忠, 侯增谦, 李曙光, 李昶豫, 姚丽洁, 黄季平. 2021. 氧循环与宜居地球. 中国科学: 地球科学, 51: 487–506

黄学光. 1986. 燕山中段高于庄组桑树鞍沉积期岩相古地理演化特征. 中国地质科学院天津地质矿产研究所所刊, 13: 1–31

靳松, 郭华, 余文超, 杜远生, 马鹏飞. 2020. 燕辽坳拉槽古-中元古代裂谷盆地演化及其对锰矿沉积的控制作用. 古地理学报, 22: 841–854

李怀坤, 朱士兴, 相振群, 苏文博, 陆松年, 周红英, 耿建珍, 李生, 杨锋杰. 2010. 北京延庆高于庄组凝灰岩的锆石U-Pb定年研究及其对华北北部中元古界划分新方案的进一步约束. 岩石学报, 26: 2131–2140

李怀坤, 苏文博, 周红英, 耿建珍, 相振群, 崔玉荣, 刘文灿, 陆松年. 2011. 华北克拉通北部长城系底界年龄小于1670Ma: 来自北京密云花岗斑岩岩脉锆石LA-MC-ICP-MS U-Pb年龄的约束. 地学前缘, 18: 108–120

李志红, 朱祥坤. 2012. 河北省宣龙式铁矿的地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 28: 2903–2911

刘智荣. 2007. 燕山中元古界高于庄组层序地层及沉积特征研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京). 1–92

罗情勇, 钟宁宁, 朱雷, 王延年, 秦婧, 齐琳, 张毅, 马勇. 2013. 华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性. 科学通报, 58: 1036–1047

梅冥相. 2007. 燕山地区中元古代高于庄组非叠层石碳酸盐岩序列的沉积特征及其重要意义. 现代地质, 45–56

牛绍武. 1998. 卷曲藻*Grypania*属在蓟县高于庄组中的确认及其意义. 前寒武纪研究进展, 21: 36–46

乔秀夫. 1976. 青白口群地层学研究. 地质科学, 3: 246–264

尚墨翰. 2020. 碳酸盐岩碘丰度指示的中元古代海洋氧化还原状态. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京). 1–87

石敏, 冯庆来, 朱士兴. 2014. 华北中元古代燕山盆地生物群演化及其与地质事件的耦合关系. 中国科学: 地球科学, 44: 1124–1141

宋到福, 王铁冠, 张迈, 唐友军, 陈媛. 2021. 冀北坳陷双洞背斜铁岭组沥青的有机地球化学特征及其地质意义. 长江大学学报(自然科学版), 18: 1–10

苏文博. 2014. 2012年全球前寒武纪新年表与中国中元古代年代地层学研究. 地学前缘, 21: 119–137

孙龙飞, 汤冬杰, 周利敏, 方浩, 吴孟亭, 郭华, 周锡强, 邹佳男, 史晓颖. 2020. 华北地台中元古界雾迷山组浅海脉冲式增氧. 古地理学报, 22: 1181–1196

孙卫东. 2020. 地球氧逸度. 地球化学, 49: 1–20

田辉, 张健, 李怀坤, 苏文博, 周红英, 杨立公, 相振群, 耿建珍, 刘欢, 朱士兴, 许振清. 2015. 蓟县中元古代高于庄组凝灰岩锆石LA-MC-ICPMS U-Pb定年及其地质意义. 地球学报, 36: 647–658

田辉, 李怀坤, 张健, 苏文博, 刘欢, 相振群, 钟焱. 2020. 天津蓟州东水厂中元古代高于庄组凝灰岩锆石SHRIMP U-Pb年龄——对中元古代生物-环境事件的制约. 地质调查与研究, 43: 153–160

王鸿祯. 1985. 中国古地理图集. 北京: 地图出版社

王锦团, 熊小林, 陈伊翔, 黄芳芳. 2020. 俯冲带氧逸度研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50: 1799–1817

王铁冠, 钟宁宁, 王春江, 朱毅秀, 刘岩, 宋到福. 2016. 冀北坳陷下马岭组底砂岩古油藏成藏演变历史与烃源剖析. 石油科学通报, 1: 24–37

吴怀春, 张世红, 李正祥, 李海燕, 董进. 2005. 华北地台蓟县系杨庄组古地磁新结果及其大地构造意义. 科学通报, 50: 1370–1376

杨晋东, 赵峰华, 秦胜飞, 邹雨, 宋昌贵, 孙宇翔. 2020. 华北克拉通北缘中元古界杨庄组碳酸盐岩地球化学特征及其地质意义. 天然气地球科学, 31: 268–281

翟明国, 胡波, 彭澎, 赵太平. 2014. 华北中-新元古代的岩浆作用与多期裂谷事件. 地学前缘, 21: 100–119

翟明国. 2019. 华北克拉通构造演化. 地质力学学报, 25: 722–745

张凤廉, 王华建, 张水昌, 邓胜徽, 叶云涛, 邓焱, 王晓梅, 吕丹, 卢远征, 吕怡潼. 2021. 元古宙真核藻类演化及环境控制因素. 地质学报, 95: 1334–1355

张衍, 朱祥坤. 2013a. 蓟县下马岭组富菱铁矿地层的基本地质特征. 岩石矿物学杂志, 32: 529–537

张衍, 朱祥坤. 2013b. 蓟县下马岭组菱铁矿的成因及古海洋意义. 地质学报, 87: 1430–1438

张拴宏, 赵越, 叶浩, 胡健民, 吴飞. 2013. 燕辽地区长城系串岭沟组及团山子组沉积时代的新制约. 岩石学报, 29: 2481–2490

张水昌, 张宝民, 边立曾, 金之钧, 王大锐, 陈践发. 2007. 8 亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩. 中国科学D辑: 地球科学, 37: 636–643

赵澄林, 李儒峰, 周劲松. 1997. 华北中新元古界油气地质与沉积学. 北京: 地质出版社

赵文智, 胡素云, 汪泽成, 张水昌, 王铜山. 2018. 中国元古界-寒武系油气地质条件与勘探地位. 石油勘探与开发, 45: 1–13

赵文智, 王晓梅, 胡素云, 张水昌, 王华建, 管树巍, 叶云涛, 任荣, 王铜山. 2019. 中国元古宇烃源岩成烃特征及勘探前景. 中国科学: 地球科学, 49: 939–964

朱世兴, 杜汝霖. 1980. 冀西北涿鹿、下花园一带下马岭组叠层石的研究. 地层古生物论文集, 8: 62–74

朱祥坤, 张衍, 张飞飞, 高兆富, 董爱国, 包创, 郭跃玲, 闫斌, 刘辉. 2013. 蓟县中元古界下马岭组中菱铁矿的发现及其意义. 地质论评, 59: 816–822

祝禧艳, 王世炎, 苏文博, 赵太平, 庞岚尹, 翟明国. 2020. 华北克拉通南缘白术沟组归属中元古界“待建系”——来自凝灰岩LA-MC-ICPMS锆石U-Pb年龄的约束. 中国科学: 地球科学, 50: 1569–1584

Alcott L J, Mills B J W, Poulton S W. 2019. Stepwise Earth oxygenation is an inherent property of global biogeochemical cycling. Science, 366: 1333–1337

Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? Science, 297: 1137–1142

Arnold G L, Anbar A D, Barling J, Lyons T W. 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. Science, 304: 87–90

Babechuk M G, Kleinhanns I C, Schoenberg R. 2015. Chromium geochemistry of the ca. 1.85 Ga Flin Flon paleosol. Geobiology, 15: 30–50

Bao H, Cao X, Hayles J A. 2016. Triple oxygen isotopes: Fundamental relationships and applications. Annu Rev Earth Planet Sci, 44: 463–492

Bekker A, Planavsky N J, Krapez B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J, Konhauser K O. 2014. Iron Formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry. In: Turekian K K, Holland H D, eds. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science Ltd. 516–628

Bekker A, Slack J F, Planavsky N, Krapez B, Hofmann A, Konhauser K O, Rouxel O J. 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. Econ Geol, 105: 467–508

Bennett W W, Canfield D E. 2020. Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments. Earth-Sci Rev, 204: 103175

Berner R A, Vandenbrooks J M, Ward P D. 2007. Oxygen and evolution. Science, 316: 557–558

Brocks J J, Jarrett A J M, Sirantoine E, Hallmann C, Hoshino Y, Liyanage T. 2017. The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals. Nature, 548: 578–581

Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. Nature, 396: 450–453

Canfield D E. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. Am J Sci, 304: 839–861

Canfield D E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. Annu Rev Earth Planet Sci, 33: 1–36

Canfield D E. 2014. Oxygen: A Four Billion Year History. Princeton: Princeton University Press

Canfield D E, Bjerrum C J, Zhang S, Wang H, Wang X. 2020. The modern phosphorus cycle informs interpretations of Mesoproterozoic Era phosphorus dynamics. Earth-Sci Rev, 208: 103267

Canfield D E, Farquhar J. 2009. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. Proc Natl Acad Sci USA, 106: 8123–8127

Canfield D E, Habicht K S, Thamdrup B. 2000. The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. Science, 288: 658–661

Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, Narbonne G M, Ross G, Goldberg T, Strauss H. 2008. Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep-water chemistry. Science, 321: 949–952

Canfield D E, van Zuilen M A, Nabhan S, Bjerrum C J, Zhang S, Wang H, Wang X. 2021. Petrographic carbon in ancient sediments constrains Proterozoic Era atmospheric oxygen levels. Proc Natl Acad Sci USA, 118: e2101544118

Canfield D E, Zhang S, Wang H, Wang X, Zhao W, Su J, Bjerrum C J, Haxen E R, Hammarlund E U. 2018a. A Mesoproterozoic iron formation. Proc Natl Acad Sci USA, 115: E3895–E3904

Canfield D E, Zhang S C, Frank A B, Wang X M, Wang H J, Su J, Ye Y T, Frei R. 2018b. Highly fractionated chromium isotopes in Mesoproterozoic-aged shales and atmospheric oxygen. Nat Commun, 9: 2871

Cawood P A. 2020. Earth matters: A tempo to our planet's evolution. Geology, 48: 525–526

Chen X, Li M, Sperling E A, Zhang T, Zong K, Liu Y, Shen Y. 2020. Mesoproterozoic paleo-redox changes during 1500–1400 Ma in the Yanshan Basin, North China. Precambrian Res, 347: 105835

Chen X, Ling H F, Vance D, Shields-Zhou G A, Zhu M, Poulton S W, Och L M, Jiang S Y, Li D, Cremonese L, Archer C. 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals. Nat Commun, 6: 7142

Cloud P E. 1968. Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth: Both secular accretion and biological and geochemical processes have affected Earth's volatile envelope. Science, 160: 729–736

Cole D B, Mills D B, Erwin D H, Sperling E A, Porter S M, Reinhard C T, Planavsky N J. 2020. On the co-evolution of surface oxygen levels and animals. Geobiology, 18: 260–281

Cole D B, Reinhard C T, Wang X, Gueguen B, Halverson G P, Gibson T, Hodgskiss M S W, McKenzie N R, Lyons T W, Planavsky N J. 2016. A shale-hosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic. Geology, 44: 555–558

Colwyn D A, Sheldon N D, Maynard J B, Gaines R, Hofmann A, Wang X, Gueguen B, Asael D, Reinhard C T, Planavsky N J. 2019. A paleosol record of the evolution of Cr redox cycling and evidence for an increase in atmospheric oxygen during the Neoproterozoic. Geobiology, 17: 579–593

Craig J, Biffi U, Galimberti R F, Ghori K A R, Gorter J D, Hakhoo N, Le Heron D P, Thurow J, Vecoli M. 2013. The palaeobiology and geochemistry of Precambrian hydrocarbon source rocks. Mar Pet Geol, 40: 1–47

Crockford P W, Hayles J A, Bao H, Planavsky N J, Bekker A, Fralick P W, Halverson G P, Bui T H, Peng Y, Wing B A. 2018. Triple oxygen isotope evidence for limited mid-Proterozoic primary productivity. Nature, 559: 613–616

Dahl T W, Hammarlund E U, Anbar A D, Bond D P G, Gill B C, Gordon G W, Knoll A H, Nielsen A T, Schovsbo N H, Canfield D E. 2010. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. Proc Natl Acad Sci USA, 107: 17911–17915

Daines S J, Mills B J W, Lenton T M. 2017. Atmospheric oxygen regulation at low Proterozoic levels by incomplete oxidative weathering of sedimentary organic carbon. Nat Commun, 8: 14379

Diamond C W, Planavsky N J, Wang C, Lyons T W. 2018. What the ~1.4 Ga Xiamaling Formation can and cannot tell us about the mid-Proterozoic ocean. Geobiology, 16: 219–236

Fang H, Tang D, Shi X, Lechte M, Shang M, Zhou X, Yu W. 2020. Manganese-rich deposits in the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation (ca. 1.58 Ga), North China Platform: Genesis and paleoenvironmental implications. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 559: 109966

Farquhar J, Peters M, Johnston D T, Strauss H, Masterson A, Wiechert U, Kaufman A J. 2007. Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. Nature, 449: 706–709

Fischer W W. 2016. Breathing room for early animals. Proc Natl Acad Sci USA, 113: 1686–1688

Frei R, Gaucher C, Poulton S W, Canfield D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. Nature, 461: 250–253

Gilleaudeau G J, Frei R, Kaufman A J, Kah L C, Azmy K, Bartley J K, Chernyavskiy P, Knoll A H. 2016. Oxygenation of the mid-Proterozoic atmosphere: Clues from chromium isotopes in carbonates. Geochem Persp Let, 2: 178–187

Gilleaudeau G J, Romaniello S J, Luo G, Kaufman A J, Zhang F, Klaebe R M, Kah L C, Azmy K, Bartley J K, Zheng W, Knoll A H, Anbar A D. 2019. Uranium isotope evidence for limited euxinia in mid-Proterozoic oceans. Earth Planet Sci Lett, 521: 150–157

Gilleaudeau G J, Sahoo S K, Ostrander C M, Owens J D, Poulton S W, Lyons T W, Anbar A D. 2020. Molybdenum isotope and trace metal signals in an iron-rich Mesoproterozoic ocean: A snapshot from the Vindhyan Basin, India. Precambrian Res, 343: 105718

Glock N, Liebetrau V, Eisenhauer A. 2014. I/Ca ratios in benthic foraminifera from the Peruvian oxygen minimum zone: Analytical methodology and evaluation as a proxy for redox conditions. Biogeosciences, 11: 7077–7095

Guo H, Du Y, Kah L C, Huang J, Hu C, Huang H, Yu W. 2013. Isotopic composition of organic and inorganic carbon from the Mesoproterozoic Jixian Group, North China: Implications for biological and oceanic evolution. Precambrian Res, 224: 169–183

Hammarlund E U, Flashman E, Mohlin S, Licausi F. 2020. Oxygen-sensing mechanisms across eukaryotic kingdoms and their roles in complex multicellularity. Science, 370: eaba3512

Hardisty D S, Lu Z, Bekker A, Diamond C W, Gill B C, Jiang G, Kah L C, Knoll A H, Loyd S J, Osburn M R, Planavsky N J, Wang C, Zhou X, Lyons T W. 2017. Perspectives on Proterozoic surface ocean redox from iodine contents in ancient and recent carbonate. Earth Planet Sci Lett, 463: 159–170

Heard A W, Dauphas N, Guilbaud R, Rouxel O J, Butler I B, Nie N X, Bekker A. 2020. Triple iron isotope constraints on the role of ocean

iron sinks in early atmospheric oxygenation. Science, 370: 446–449
Hemingway J D, Olson H, Turchyn A V, Tipper E T, Bickle M J, Johnston D T. 2020. Triple oxygen isotope insight into terrestrial pyrite oxidation. Proc Natl Acad Sci USA, 117: 7650–7657
Holland H D. 1990. Origins of breathable air. Nature, 347: 17
Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. Phil Trans R Soc B, 361: 903–915
Holland H D, Beukes N J. 1990. A paleoweathering profile from Griqualand West, South Africa: evidence for a dramatic rise in atmospheric oxygen between 2.2 and 1.9 bybp. Am J Sci, 290-A: 1–34
Holland H D, Feakes C R, Zbinden E A. 1989. The Flin Flon Paleosol and the composition of the atmosphere 1.8 BYBP. Am J Sci, 289: 362–389
Hu J, Li Z, Gong W, Hu G, Dong X. 2016. Meso-Neoproterozoic Stratigraphic and Tectonic Framework of the North China Craton. Singapore: Springer
Johnson B R, Tostevin R, Gopon P, Wells J, Robinson S A, Tosca N J. 2020. Phosphorus burial in ferruginous SiO_2-rich Mesoproterozoic sediments. Geology, 48: 92–96
Johnson C M, Beard B L, Roden E E. 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 457–493
Johnston D T, Farquhar J, Canfield D E. 2007. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: When microbes meet models. Geochim Cosmochim Acta, 71: 3929–3947
Karhu J A, Holland H D. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. Geology, 24: 867–870
Kasting J F. 1993. Earth's early atmosphere. Science, 259: 920–926
Knoll A H, Nowak M A. 2017. The timetable of evolution. Sci Adv, 3: e1603076
Krause A J, Mills B J W, Zhang S, Planavsky N J, Lenton T M, Poulton S W. 2018. Stepwise oxygenation of the Paleozoic atmosphere. Nat Commun, 9: 4081
Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W, Sack P J, McGoldrick P J, Calver C R. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. Earth Planet Sci Lett, 389: 209–220
Large R R, Mukherjee I, Gregory D, Steadman J, Corkrey R, Danyushevsky L V. 2019. Atmosphere oxygen cycling through the Proterozoic and Phanerozoic. Miner Depos, 54: 485–506
Li C, Planavsky N J, Love G D, Reinhard C T, Hardisty D, Feng L, Bates S M, Huang J, Zhang Q, Chu X, Lyons T W. 2015. Marine redox conditions in the middle Proterozoic ocean and isotopic constraints on authigenic carbonate formation: Insights from the Chuanlinggou Formation, Yanshan Basin, North China. Geochim Cosmochim Acta, 150: 90–105
Liu A Q, Tang D J, Shi X Y, Zhou L M, Zhou X Q, Shang M H, Li Y, Song H Y. 2019. Growth mechanisms and environmental implications of carbonate concretions from the ~1.4 Ga Xiamaling Formation, North China. J Palaeogeogr, 8: 20
Liu A Q, Tang D J, Shi X Y, Zhou X Q, Zhou L, Shang M H, Li Y, Fang H. 2020. Mesoproterozoic oxygenated deep seawater recorded by early diagenetic carbonate concretions from the Member IV of the Xiamaling Formation, North China. Precambrian Res, 341: 105667
Liu H, Zartman R E, Ireland T R, Sun W D. 2019. Global atmospheric oxygen variations recorded by Th/U systematics of igneous rocks. Proc Natl Acad Sci USA, 116: 18854–18859
Lu Z, Hoogakker B A A, Hillenbrand C D, Zhou X, Thomas E, Gutchess K M, Lu W, Jones L, Rickaby R E M. 2016. Oxygen depletion recorded in upper waters of the glacial Southern Ocean. Nat Commun, 7: 11146
Lu Z, Jenkyns H C, Rickaby R E M. 2010. Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events. Geology, 38: 1107–1110
Luo G, Junium C K, Kump L R, Huang J, Li C, Feng Q, Shi X, Bai X, Xie S. 2014. Shallow stratification prevailed for ~1700 to ~1300 Ma ocean: Evidence from organic carbon isotopes in the North China Craton. Earth Planet Sci Lett, 400: 219–232
Luo G, Ono S, Beukes N J, Wang D T, Xie S, Summons R E. 2016. Rapid oxygenation of Earth's atmosphere 2.33 billion years ago. Sci Adv, 2: e1600134
Luo G, Ono S, Huang J, Algeo T J, Li C, Zhou L, Robinson A, Lyons T W, Xie S. 2015. Decline in oceanic sulfate levels during the early Mesoproterozoic. Precambrian Res, 258: 36–47
Luo J, Long X, Bowyer F T, Mills B J W, Li J, Xiong Y, Zhu X, Zhang K, Poulton S W. 2021. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the early Mesoproterozoic ocean. Earth Planet Sci Lett, 559: 116754
Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. Nature, 506: 307–315
Lyu D, Deng Y, Wang H, Zhang F, Ren R, Gao Z, Zhou C, Luo Z, Wang X, Bi L, Zhang S, Canfield D E. 2021. Using cyclostratigraphic evidence to define the unconformity caused by the Mesoproterozoic Qinyu Uplift in the North China Craton. J Asian Earth Sci, 206: 104608
Ma K, Hu S, Wang T, Zhang B, Qin S, Shi S, Wang K, Qingyu H. 2017. Sedimentary environments and mechanisms of organic matter enrichment in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation of northern China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 475: 176–

187

McFadden K A, Huang J, Chu X L, Jiang G Q, Kaufman A J, Zhou C M, Yuan X L, Xiao S H. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. Proc Natl Acad Sci USA, 105: 3197–3202

Mei M, Yang F, Gao J, Meng Q. 2008. Glauconites formed in the high-energy shallow-marine environment of the Late Mesoproterozoic: case study from Tieling Formation at Jixian Section in Tianjin, North China. Earth Sci Front, 15: 146–158

Meng Q R, Wei H H, Qu Y Q, Ma S X. 2011. Stratigraphic and sedimentary records of the rift to drift evolution of the northern North China craton at the Paleo- to Mesoproterozoic transition. Gondwana Res, 20: 205–218

Meyers S R, Malinverno A. 2018. Proterozoic Milankovitch cycles and the history of the solar system. Proc Natl Acad Sci USA, 115: 6363–6368

Miao L Y, Moczydłowska M, Zhu S X, Zhu M Y. 2018. New record of organic-walled, morphologically distinct microfossils from the late Paleoproterozoic Changcheng Group in the Yanshan Range, North China. Precambrian Res, 321: 172–198

Mills D B, Ward L M, Jones C A, Sweeten B, Forth M, Treusch A H, Canfield D E. 2014. Oxygen requirements of the earliest animals. Proc Natl Acad Sci USA, 111: 4168–4172

Mitchell R N, Kirscher U, Kunzmann M, Liu Y, Cox G M. 2020. Gulf of Nuna: Astrochronologic correlation of a Mesoproterozoic oceanic euxinic event. Geology, 49: 25–29

Moffett J W. 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. Nature, 345: 421–423

Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. Geochim Cosmochim Acta, 66: 1139–1158

Nameroff T J, Calvert S E, Murray J W. 2004. Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. Paleoceanography, 19: PA1010

Och L M, Shields-Zhou G A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. Earth-Sci Rev, 110: 26–57

Partin C A, Bekker A, Planavsky N J, Scott C T, Gill B C, Li C, Podkovyrov V, Maslov A, Konhauser K O, Lalonde S V, Love G D, Poulton S W, Lyons T W. 2013. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. Earth Planet Sci Lett, 369-370: 284–293

Pickard A. 2003. SHRIMP U-Pb zircon ages for the Palaeoproterozoic Kuruman Iron Formation, Northern Cape Province, South Africa: Evidence for simultaneous BIF deposition on Kaapvaal and Pilbara Cratons. Precambrian Res, 125: 275–315

Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, Li C, Reinhard C T, Kelly A E, Chu X L, Bekker A, Love G D, Lyons T W. 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean. Nature, 477: 448–451

Planavsky N J, Reinhard C T, Isson T T, Ozaki K, Crockford P W. 2020. Large mass-independent oxygen isotope fractionations in mid-Proterozoic sediments: Evidence for a low-oxygen atmosphere? Astrobiology, 20: 628–636

Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X L, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird R H, Johnson T, Fischer W W, Lyons T W. 2014. Low mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. Science, 346: 635–638

Poulton S W, Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates. Chem Geol, 214: 209–221

Qu Y, Pan J, Ma S, Lei Z, Li L, Wu G. 2014. Geological characteristics and tectonic significance of unconformities in Mesoproterozoic successions in the northern margin of the North China Block. Geosci Front, 5: 127–138

Raiswell R, Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. Am J Sci, 298: 219–245

Reinhard C T, Planavsky N J, Robbins L J, Partin C A, Gill B C, Lalonde S V, Bekker A, Konhauser K O, Lyons T W. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 5357–5362

Reinhard C T, Raiswell R, Scott C, Anbar A D, Lyons T W. 2009. A late Archean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents. Science, 326: 713–716

Riedman L A, Sadler P M. 2018. Global species richness record and biostratigraphic potential of early to middle Neoproterozoic eukaryote fossils. Precambrian Res, 319: 6–18

Rothman D H, Hayes J M, Summons R E. 2003. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. Proc Natl Acad Sci USA, 100: 8124–8129

Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. Earth-Sci Rev, 77: 273–305

Rue E L, Smith G J, Cutter G A, Bruland K W. 1997. The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column. Deep Sea Res Part I-Oceanogr Res Papers, 44: 113–134

Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, Wang X, Shi X, Scott C, Anbar A D, Lyons T W, Jiang G. 2012. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation. Nature, 489: 546–549

Scott C, Wing B A, Bekker A, Planavsky N J, Medvedev P, Bates S M, Yun M, Lyons T W. 2014. Pyrite multiple-sulfur isotope evidence for rapid expansion and contraction of the early Paleoproterozoic

seawater sulfate reservoir. Earth Planet Sci Lett, 389: 95–104

Shang M, Tang D, Shi X, Zhou L, Zhou X, Song H, Jiang G. 2019. A pulse of oxygen increase in the early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57–1.56 Ga. Earth Planet Sci Lett, 527: 115797

Sheldon N D, Tabor N J. 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. Earth-Sci Rev, 95: 1–52

Shen B, Xiao S H, Kaufman A J, Bao H M, Zhou C M, Wang H F. 2008. Stratification and mixing of a post-glacial Neoproterozoic ocean: Evidence from carbon and sulfur isotopes in a cap dolostone from northwest China. Earth Planet Sci Lett, 265: 209–228

Siebert C, Kramers J D, Meisel T, Morel P, Nägler T F. 2005. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth. Geochim Cosmochim Acta, 69: 1787–1801

Siebert C, Nägler T F, von Blanckenburg F, Kramers J D. 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. Earth Planet Sci Lett, 211: 159–171

Sperling E A, Rooney A D, Hays L, Sergeev V N, Vorob'eva N G, Sergeeva N D, Selby D, Johnston D T, Knoll A H. 2014. Redox heterogeneity of subsurface waters in the Mesoproterozoic ocean. Geobiology, 12: 373–386

Tang D, Ma J, Shi X, Lechte M, Zhou X. 2020. The formation of marine red beds and iron cycling on the Mesoproterozoic North China Platform. Am Miner, 105: 1412–1423

Tang D J, Shi X Y, Jiang G Q, Wu T, Ma J B, Zhou X Q. 2018. Stratiform siderites from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in North China: Genesis and environmental implications. Gondwana Res, 58: 1–15

Tomitani A, Knoll A H, Cavanaugh C M, Ohno T. 2006. The evolutionary diversification of Cyanobacteria: Molecular-phylogenetic and paleontological perspectives. Proc Natl Acad Sci USA, 103: 5442–5447

Tosti F, Riding R. 2017. Fine-grained agglutinated elongate columnar stromatolites: Tieling Formation, ca 1420 Ma, North China. Sedimentology, 64: 871–902

Trendall A F. 1973. Precambrian iron-formations of Australia. Econ Geol, 68: 1023–1034

Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem Geol, 232: 12–32

Wang H J, Zhang S C, Wang X M, Zhang B M, Bian L Z, Bi L N. 2020. Hydrocarbon generation from bacterial biomass in ca. 1320 million years ago. IOP Conf Ser-Earth Environ Sci, 600: 012032

Wang H Y, Zhang Z H, Li C, Algeo T J, Cheng M, Wang W. 2020. Spatiotemporal redox heterogeneity and transient marine shelf oxygenation in the Mesoproterozoic ocean. Geochim Cosmochim Acta, 270: 201–217

Wang X M, Zhang S C, Wang H J, Bjerrum C J, Hammarlund E U, Haxen E R, Su J, Wang Y, Canfield D E. 2017. Oxygen, climate and the chemical evolution of a 1400 million year old tropical marine setting. Am J Sci, 317: 861–900

Wei W, Frei R, Klaebe R, Tang D, Wei G Y, Li D, Tian L L, Huang F, Ling H F. 2021. A transient swing to higher oxygen levels in the atmosphere and oceans at ~1.4 Ga. Precambrian Res, 354: 106058

Yang B, Smith T M, Collins A S, Munson T J, Schoemaker B, Nicholls D, Cox G, Farkas J, Glorie S. 2018. Spatial and temporal variation in detrital zircon age provenance of the hydrocarbon-bearing upper Roper Group, Beetaloo Sub-basin, Northern Territory, Australia. Precambrian Res, 304: 140–155

Yang X Q, Zhang Z H, Santosh M, Duan S G, Liang T. 2018. Anoxic to suboxic Mesoproterozoic ocean: Evidence from iron isotope and geochemistry of siderite in the Banded Iron Formations from North Qilian, NW China. Precambrian Res, 307: 115–124

Ye Y, Wang H, Wang X, Zhai L, Wu C, Canfield D E, Zhang S. 2020. Tracking the evolution of seawater Mo isotopes through the Ediacaran-Cambrian transition. Precambrian Res, 350: 105929

Ye Y, Wang H, Zhai L, Wang X, Wu C, Zhang S. 2018. Contrasting Mo-U enrichments of the basal Datangpo Formation in South China: Implications for the Cryogenian interglacial ocean redox. Precambrian Res, 315: 66–74

Ye Y, Zhang S, Wang H, Wang X, Tan C, Li M, Wu C, Canfield D E. 2021. Black shale Mo isotope record reveals dynamic ocean redox during the Mesoproterozoic Era. Geochem Persp Lett, 18: 16–21

Zhang K, Zhu X, Wood R A, Shi Y, Gao Z, Poulton S W. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes. Nat Geosci, 11: 345–350

Zhang F L, Wang H J, Ye Y T, Deng Y, Lyu Y T, Wang X M, Yu Z C, Lyu D, Lu Y Z, Zhou C M, Bi L N, Deng S H, Zhang S C, Canfield D E. 2021. The environmental context of carbonaceous compressions and implications for organism preservation 1.40 Ga and 0.63 Ga. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 573: 110449

Zhang S C, Su J, Ma S H, Wang H J, Wang X M, He K, Wang H T, Canfield D E. 2021. Eukaryotic red and green algae populated the tropical ocean 1400 million years ago. Precambrian Res, 357: 106166

Zhang S C, Wang X M, Hammarlund E U, Wang H J, Costa M M, Bjerrum C J, Connelly J N, Zhang B M, Bian L Z, Canfield D E. 2015. Orbital forcing of climate 1.4 billion years ago. Proc Natl Acad Sci USA, 112: E1406–E1413

Zhang S C, Wang X M, Wang H J, Bjerrum C J, Hammarlund E U, Costa M M, Connelly J N, Zhang B M, Su J, Canfield D E. 2016.

Sufficient oxygen for animal respiration 1,400 million years ago. Proc Natl Acad Sci USA, 113: 1731–1736

Zhang S C, Wang X M, Wang H J, Bjerrum C J, Hammarlund E U, Haxen E R, Wen H J, Ye Y T, Canfield D E. 2019. Paleoenvironmental proxies and what the Xiamaling Formation tells us about the mid-Proterozoic ocean. Geobiology, 17: 225–246

Zhang S C, Wang X M, Wang H J, Hammarlund E U, Su J, Wang Y, Canfield D E. 2017. The oxic degradation of sedimentary organic matter 1400 Ma constrains atmospheric oxygen levels. Biogeosciences, 14: 2133–2149

Zhang S H, Li Z X, Evans D A D, Wu H C, Li H Y, Dong J. 2012. Pre-Rodinia supercontinent Nuna shaping up: A global synthesis with new paleomagnetic results from North China. Earth Planet Sci Lett, 353-354: 145–155

Zhang S H, Zhao Y, Li X H, Ernst R E, Yang Z Y. 2017. The 1.33–1.30 Ga Yanliao large igneous province in the North China Craton: Implications for reconstruction of the Nuna (Columbia) supercontinent, and specifically with the North Australian Craton. Earth Planet Sci Lett, 465: 112–125

Zhu S, Zhu M, Knoll A H, Yin Z, Zhao F, Sun S, Qu Y, Shi M, Liu H. 2016. Decimetre-scale multicellular eukaryotes from the 1.56-billion-year-old Gaoyuzhuang Formation in North China. Nat Commun, 7: 11500

Zhu Y S, Yang J H, Wang H, Wu F Y. 2020. Mesoproterozoic (~1.32 Ga) modification of lithospheric mantle beneath the North China Craton caused by break-up of the Columbia supercontinent. Precambrian Res, 342: 105674

Zou Y, Liu D, Zhao F, Kuang H, Song C, Sun Y, Zhou R, Cheng J. 2020. Reconstruction of nearshore chemical conditions in the Mesoproterozoic: Evidence from red and grey beds of the Yangzhuang formation, North China Craton. Int Geol Rev, 62: 1433–1449

Zumberge J A, Rocher D, Love G D. 2019. Free and kerogen-bound biomarkers from late Tonian sedimentary rocks record abundant eukaryotes in mid-Neoproterozoic marine communities. Geobiology, 18: 326–347

(责任编委: 朱茂炎)