中国科学: 地球科学 2023 年 第 53 卷 第 8 期: 1913 ~ 1926
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

埃迪卡拉纪海洋表层溶解氧含量的时空波动及其对海洋碳循环扰动的启示

张子虎[1,3], 程猛[2,3*], 王海洋[2,3], 陈欣阳[2,3], 郭伟[4], 李超[1,2,3†]

1. 成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610059;
2. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059;
3. 成都理工大学沉积与生物地球化学国际研究中心, 成都 610059;
4. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074
* 通讯作者, E-mail: mengcheng@cdut.edu.cn
† 通讯作者, E-mail: chaoli@cdut.edu.cn

收稿日期: 2022-08-15; 收修改稿日期: 2023-04-11; 接受日期: 2023-05-10; 网络版发表日期: 2023-07-19
国家重点研发计划项目(编号: 2022YFF0800100)和国家自然科学基金项目(批准号: 42130208、41825019、42072335、42002027)资助

摘要 埃迪卡拉纪(635~539Ma)发生了地质历史上最大的一次无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)负漂移事件(简称为SE事件). 该事件常被解释为大气-海洋的氧含量增加对表生有机质氧化的结果, 然而已有数据多难以直接约束氧含量的变化. 因此, 重建SE及其前后海洋溶解氧含量($[O_2]$)演化对于认识当时海洋碳循环扰动的发生机制具有重要意义. 碳酸盐岩I/(Ca+Mg)是近年来发展起来的能够定量反映古海洋表层海水$[O_2]$的有效指标. 本文分析了塔里木古陆Mochia-Khutuk(简写为MK)剖面埃迪卡拉系水泉组SE事件相关地层的I/(Ca+Mg)组成, 发现在该剖面上I/(Ca+Mg)与$\delta^{13}C_{carb}$具有同向、同步变化的关系, 即I/(Ca+Mg)平均值先随$\delta^{13}C_{carb}$的降低由2.2μmol/mol下降至0.8μmol/mol, 后随$\delta^{13}C_{carb}$的恢复增加至3.4μmol/mol. 类比现代海洋最小含氧带的I/(Ca+Mg)组成和氧含量关系, 推测SE事件中在$\delta^{13}C_{carb}$负偏阶段MK剖面区域表层海水的氧含量由>20~70μmol/L降低至<20~70μmol/L, 这可能反映了深海富含溶解有机碳(DOC)及Fe^{2+}等其他还原物质的海水上涌对表层溶解氧的消耗. MK剖面的I/(Ca+Mg)演化特征明显不同于同时期其他古陆的记录, 表明埃迪卡拉纪海洋表层海水氧含量主要受到局部因素(如纬度、温度、生产力和缺氧水体上涌等)的控制, 具有显著的时空差异性. 该特征进一步表明埃迪卡拉纪大气氧含量仍旧较低, 还不足以主导古海洋表层溶解氧含量. 研究结果支持SE时期陆架空间差异性氧化而非前人认为的该时期古海洋及其DOC库总体显著或完全的氧化.

关键词 I/(Ca+Mg), 碳同位素, 溶解氧, Shuram Excursion, 海洋氧化

中文引用格式: 张子虎, 程猛, 王海洋, 陈欣阳, 郭伟, 李超. 2023. 埃迪卡拉纪海洋表层溶解氧含量的时空波动及其对海洋碳循环扰动的启示. 中国科学: 地球科学, 53(8): 1913–1926, doi: 10.1360/SSTe-2022-0258
英文引用格式: Zhang Z, Cheng M, Wang H, Chen X, Guo W, Li C. 2023. Spatiotemporal variation of dissolved oxygen in the Ediacaran surface ocean and its implication for oceanic carbon cycling. Science China Earth Sciences, 66(8): 1892–1905, https://doi.org/10.1007/s11430-022-1116-3

© 2023 《中国科学》杂志社

1 引言

发生于埃迪卡拉纪(635~539Ma)的Shuram Excursion事件(以下简称SE事件)是已知地质历史上最大的一次无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)负漂移事件, 其幅度在很多剖面上超过了15‰(Grotzinger等, 2011). 在该事件中, $\delta^{13}C_{carb}$显示出低于地幔平均组成(约–5‰)且与有机碳同位素脱耦的特征, 难以用经典的火山去气或者有机碳埋藏量的增减等理论来解释(Swanson-Hysell等, 2010; 石炜等, 2017), 指示特殊的碳循环扰动过程(Rothman等, 2003). SE事件在同时期的多个板块上均有记录, 如华南陡山沱组(被称为DOUNCE事件或EN3)(见Li等, 2017总结)、澳大利亚Wonoka组(Husson等, 2015)、阿曼Shuram组(Fike等, 2006)、美国Johnnie组(Kaufman等, 2007)等. Re-Os同位素年龄将加拿大西北部SE发育的Gametrail组限定在(574.0±4.7)~(567.3±3.0)Ma(Rooney等, 2020), 旋回地层数据将华南、阿曼、美国等地发育的SE的时限限定为6~7Myr(Minguez和Kodama, 2017; Gong和Li, 2020; Li等, 2022). 尽管大部分SE发育剖面缺乏绝对年龄的约束, 已有年龄和旋回地层结果的一致性暗示SE事件应该是全球同步发生的.

埃迪卡拉纪SE的发生还伴随着宏体真核生物的早期演化(Xiao等, 2002; McFadden等, 2008; Mángano和Buatois, 2014; Boag等, 2016; Chen等, 2019). 由于宏体真核生物对氧气含量的更高需求, 该同步特征常被归结为当时海洋氧化的结果(例如, McFadden等, 2008; Zhang等, 2019). 指示SE发生时海洋氧化的证据主要来自碳酸盐结合态硫酸盐(Carbonate-Associated sulfate, CAS)S同位素($\delta^{34}S$)的降低(Fike等, 2006; McFadden等, 2008; Li等, 2017; Shi等, 2018; Shields等, 2019; Cui等, 2022)、U同位素($\delta^{238}U$)的升高(Zhang等, 2019; Li Z H等, 2020)、Tl同位素($\varepsilon^{205}Tl$)的降低(Fan等, 2020)等. 然而前人对于SE期间海洋氧化程度的重建工作还存在显著的矛盾, 如U同位素的计算结果指示海洋氧化程度可能与现代相当(Zhang等, 2019), 但同时期铁组分的研究却指示海洋缺氧为主的状态(Canfield等, 2008; Li等, 2010; Sperling等, 2015). 对元古宙到新生代大洋蚀变玄武岩铁价态的统计研究也发现深海在SE时期并未氧化(Stolper和Keller, 2018). 需要指出的是现有研究用到的大部分指标都是间接反映海洋溶解氧含量的变化, 如S同位素主要反映了氧化剂硫酸盐含量的变化, 而Tl同位素主要反映氧化剂Mn氧化物含量的波动. 此外, 对该事件中海洋氧化进程的重建多关注海洋整体的状态, 忽视了空间上的差异(参考Li C等(2018, 2020)关于埃迪卡拉纪海洋氧化还原空间结构与氧化综述).

近年来, 新兴的碳酸盐岩I/(Ca+Mg)这一氧化还原指标在重建地质历史时期局部尺度表层海水氧含量上显示出巨大的潜力. 在海洋中, I主要以IO_3^-和I^-两种热力学稳定态存在, 其行为受到水体氧化还原状态和有机质的合成、降解的双重控制(Lu等, 2020). IO_3^-还原成I^-的氧化还原电位与O_2/H_2O十分接近, 意味着I的氧化还原反应显著受到局部水体中的溶解氧气含量($[O_2]$)的影响(Lu等, 2010). 在现代海洋中, 由于I的居留时间(约300kyr)远高于海水的交换时间(约1.5kyr), IO_3^-含量在大部分区域具有稳定的组成(0.45μmol/L); 但在最小含氧带(oxygen minimum zone, 以下简称为OMZ), 由于IO_3^-被还原成I^-降低至<0.05μmol/L(Truesdale和Bailey, 2000). 在碳酸盐矿物结晶过程中, IO_3^-可以取代CO_3^{2-}进入碳酸盐晶格而I^-由于晶格参数的限制被排除在外, 这意味着碳酸盐岩的I/(Ca+Mg)可以指示水体中IO_3^-的含量, 进而指示碳酸盐沉淀水体中的$[O_2]$(Lu等, 2020). 由于深时碳酸盐大多沉积于浅水, 这些碳酸盐岩的I/(Ca+Mg)理论上更多地反映了其沉积时的表层海水$[O_2]$.

前人利用I/(Ca+Mg)对SE事件开展了部分研究, 认为在SE期间海洋发生了氧化(例如, Hardisty等, 2017; Wei等, 2019), 然而已有的I/(Ca+Mg)数据在不同剖面之间显示出较大差异, 这暗示古海洋$[O_2]$可能存在重要的空间差异性. 此外, 目前已报道的剖面在SE事件期间多位于中低纬度, 而对于可能具有不同海洋动力学特征的高古纬度地区的研究还没有涉及, 这阻碍了我们对于SE期间这一可能的古海洋$[O_2]$空间差异性及其背后机制的理解. 在埃迪卡拉纪, 塔里木盆地(塔里木古陆)位于较高纬度地区(图1a). 本研究分析了塔里木盆地Mochia-Khutuk(下文简称MK)剖面记录了SE事件的水泉组的I/(Ca+Mg)组成, 并进一步对该地区SE发育前后的局部表层水体$[O_2]$进行重建. 研究结果以及与前人工作的对比为SE时期古海洋氧化和新元古代碳循环异常扰动机制研究提供了新的启示.

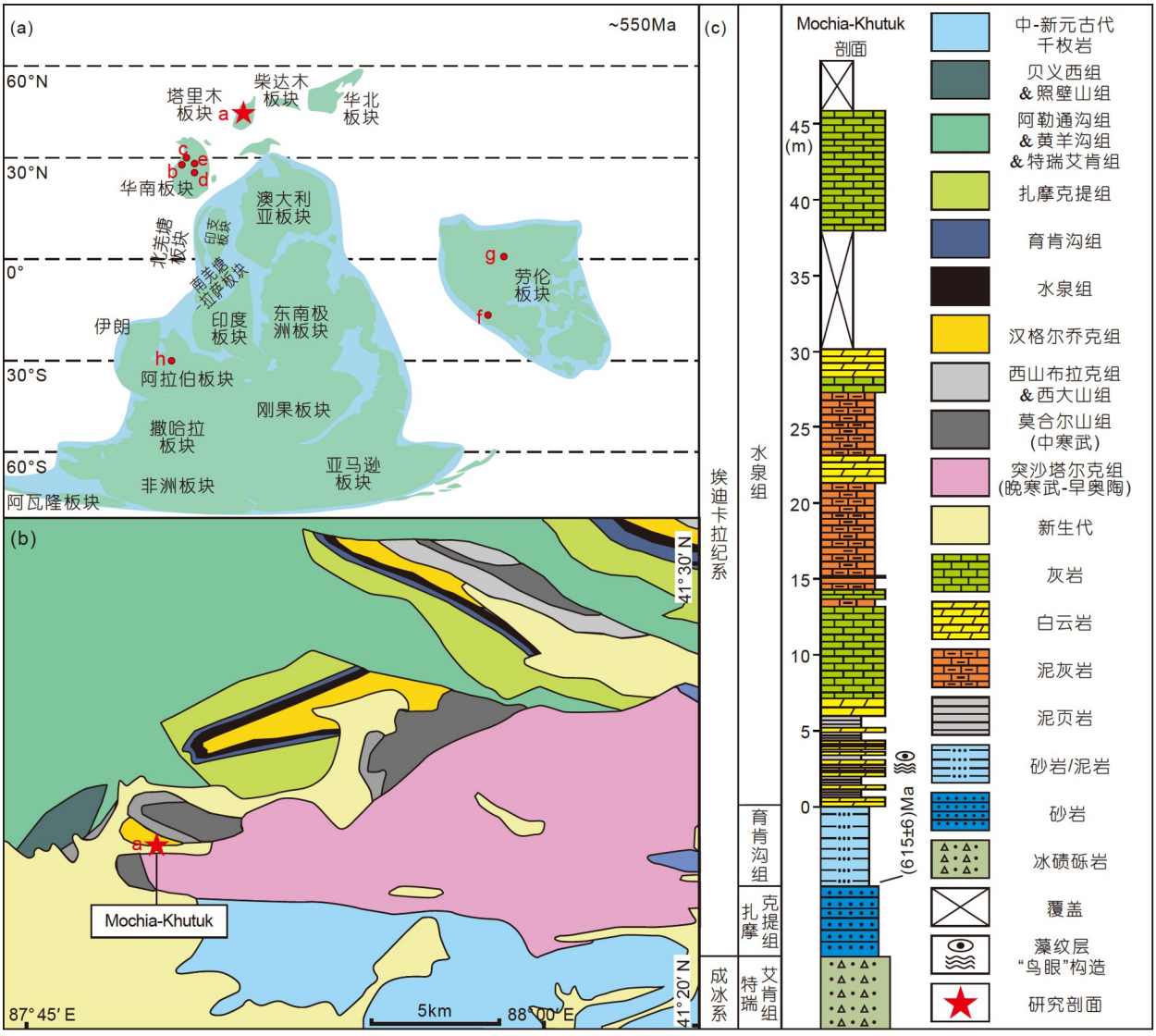

图 1　Mochia-Khutuk剖面基本地质框架

(a) 约550Ma前后古大陆重建, 修改自Pang等(2021); (b) 区域地质背景; (c) 岩性地层, 修改自Shen等(2011). (a)中剖面分别为: a, Mochia-Khutuk; b, 乡儿湾; c, 九龙湾; d, 道沱; e, 四都坪; f, 墨西哥Sonora; g, 美国死亡谷; h, 阿曼Mukhaibah Dome

2　区域地质背景

塔里木盆地位于中国西北新疆维吾尔自治区南部, 其北、西、南部分别被天山、西昆仑山和阿尔金山所围绕. 库鲁克塔格地区位于塔里木盆地东部(图1b), 埃迪卡拉系自下而上包括扎摩克提组、育肯沟组、水泉组和汉格尔乔克组(图1c), 沉积于罗迪尼亚超大陆裂解过程中形成的裂谷盆地环境中(周传明等, 2021). 与扎摩克提组整合接触的下伏地层为特瑞艾肯组冰碛岩, 可以与华南的南沱组对比, 是Marinoan冰期的产物(Xu等, 2009). 汉格尔乔克组是一套陆源碎屑混杂岩, 其中落石构造发育, 被认为是冰碛岩沉积(图1c未展示; Xiao等, 2004). 水泉组下部岩性主要为薄-中厚层灰岩与泥岩互层, 部分层位发育中薄层白云岩, 偶夹薄层粉砂岩和泥岩; 中部主要为中薄层灰岩、泥质条带灰岩, 部分层位纹层发育; 上部主要发育钙质粉砂岩(Wang R M等, 2023). 扎摩克提组与育肯沟组界线的年龄通过锆石SHRIMP U-Pb定年约束为

(615±6)Ma(图1c)(Xu等, 2009). $\delta^{13}C_{carb}$在水泉组底部由−5‰逐渐升高至0‰, 然后迅速降低至−10‰并保持稳定, 随后在水泉组上部恢复到0‰附近(图2b). 水泉组低的$\delta^{13}C_{carb}$组成被认为可以与华南的DOUNCE/EN3对比(Xiao等, 2004), 均是对SE事件发生的记录. 水泉组中微生物成因藻纹层的出现指示其形成于透光带中; 下部发育的"鸟眼"构造指示其沉积于潮间带或潮上带的浅水环境(Xiao等, 2004). 研究剖面MK位于新疆维吾尔自治区巴音郭楞蒙古自治州库鲁克塔格地区, 经纬度为41°26′29″N、87°51′47″E.

3 实验方法

本研究自水泉组下部, 以约10cm至1m的间距采集了样品102块, 所涉及I/(Ca+Mg)分析均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室无机分析室完成. 简要实验步骤如下: 称取粉碎至200目的样品粉末约10mg放进15mL离心管, 加入10g浓度为2%的预纯化后的硝酸以和碳酸盐部分反应. 约15min后, 取5mL上清液在电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700X)上测试I和其他微量元素以及Fe含量. 本文的I含量测试采纳了Huang等(2022)的方法, 该方法略微不同于Lu等(2010)使用的方法, 主要体现在未加入0.5%的叔胺作为稳定剂, 目的是降低叔胺试剂本底, 进而改善I分析检出限. 但本实验过程从样品消解到上机测试时间严格控制在30min以内, 可有效地避免碘的挥发损失. 经检测碳酸盐岩标准物质标样GSR-23, 回收率优于95%, 可有效地保证数据质量. 通过分析碳酸盐岩标准物质GSR-23、GSR-25和GSR-28, I的精度优于3%, 其他元素精度优于5%. 另取1mL反应上清液并用2%硝酸稀释至30mL, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer Avio 500)测试Ca和Mg含量, 通过分析碳酸盐岩标准物质GSR-23和GSR-25, Ca和Mg分析精度优于5%.

4 结果

本研究所获得的所有地球化学数据见网络版附表S1(http://earthcn.scichina.com), 主要地球化学组成见图2. 同时期全球其他剖面的数据统计见附表S2. 为了讨论的方便和更好地对比SE事件前后的变化, 我们根据$\delta^{13}C_{carb}$组成在地层上的变化, 将研究剖面由下而上划分为3段: 1段包括0~3.5m, 代表了SE事件$\delta^{13}C_{carb}$负偏前沉积; 2段包括4.4~30.2m, 代表了SE事件中$\delta^{13}C_{carb}$显著负偏沉积; 3段包括38.2~64.8m, 代表了SE事件$\delta^{13}C_{carb}$恢复正常沉积. 其中, 1段主要为白云质灰岩或白云岩与泥岩互层, 对应较高的Mg/Ca(0.46~0.66mol/mol); I/(Ca+Mg)整体较高, 为0.9~3.9μmol/mol, 平均(2.2±1.0(1sd))μmol/mol; Mn/Sr高, 为21.6~43.7ppm/ppm(1ppm=1μg/g); Fe含量较高且波动较大, 为445~6207ppm, 平均(3180±2122)ppm. 2段底部约1m为白云质灰岩, 向上转变为灰岩或者泥晶灰岩, 但在中部约21~23m再次出现白云质灰岩, Mg/Ca在下部1m较高(0.67~0.69mol/mol)、向上降低为0.01mol/mol, 在中部短暂升高至约0.7mol/mol(19MK-SQ2-17); I/(Ca+Mg)整体较低, 为0.2~3.0(均值为0.8±0.5)μmol/mol; Mn/Sr整体较低, 为0.3~14.1(均值为2.0±2.9)ppm/ppm, 高的Mn/Sr均出现在高Mg/Ca的层位; Fe含量在2段表现为随岩性显著变化的特征, 灰岩层位的Fe含量均低于1000ppm, 而白云岩层位则表现为高且显著波动的特征(约2000~5000ppm), 使得Fe含量和Mg含量具有高的正相关关系(R^2=0.80, 未展示). 3段主要为灰岩, Mg/Ca低且稳定在0.01~0.02mol/mol; I/(Ca+Mg)整体较高但波动很大, 为0.1~8.2(均值为3.4±2.6)μmol/mol; Mn/Sr低且稳定, 为0.1~4.0(均值为2.0±1.1)ppm/ppm; Fe含量在该区段较为稳定, 为973~2434ppm, 均值为(1637±421)ppm.

5 讨论

5.1 I/(Ca+Mg)信号的原始性评估

在碳酸盐岩形成过程中和形成之后, 可能经受不同来源物质的混入、成岩改造等, 导致I/(Ca+Mg)偏离其原始组成, 无法对当时海洋的氧含量进行重建, 因而需要对可能的影响进行评估. 我们首先考虑白云岩化的可能影响. 在MK剖面上, 1段和2段中部约20~23m记录了Mg/Ca的显著增加, 对应了白云岩为主的岩性组成(图2e), 同时可以观察到该层位显著的Mn/Sr的增加(图2d). 白云岩化过程中, Sr会随着Ca被Mg取代不断从碳酸盐矿物中流失, 表现出白云岩中通常具有更低的Sr含量, 这解释了其中更高的Mn/Sr组成. 尽管2段的灰岩沉积相对于1段的白云岩地层表现出更低的I/(Ca+Mg), 但I/(Ca+Mg)对2段中部的白云岩发育没有

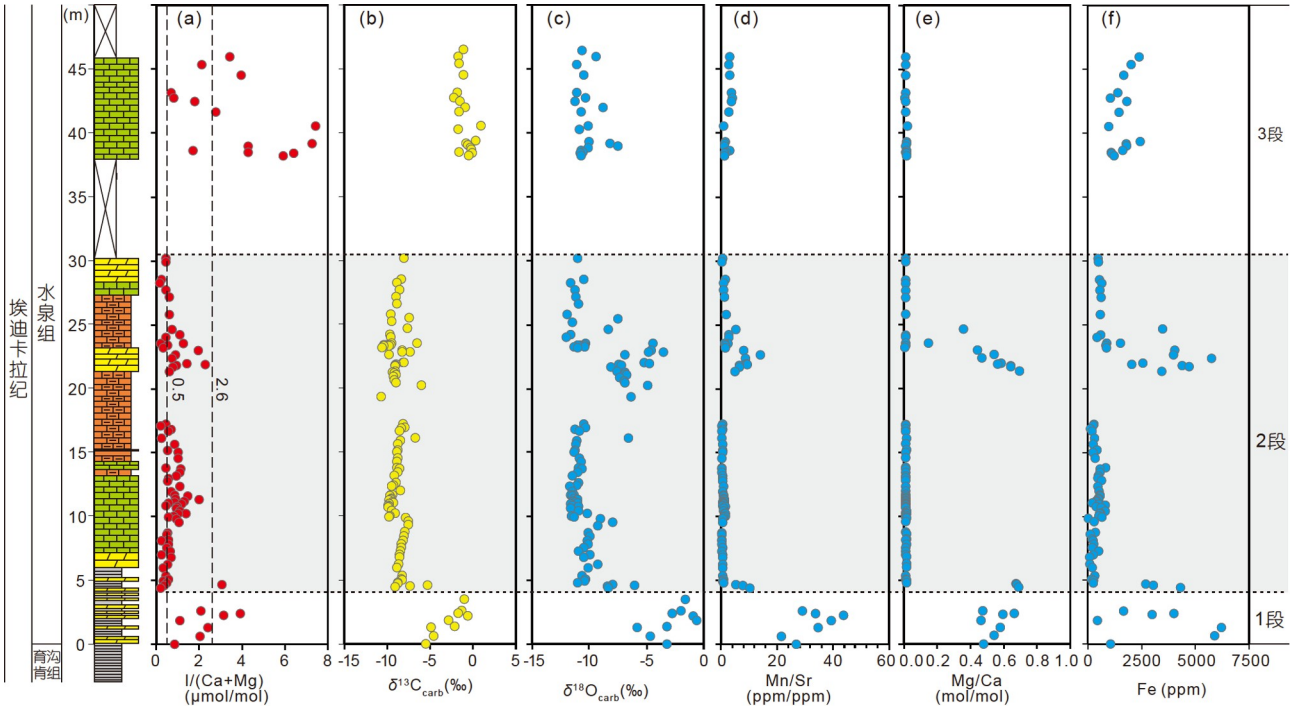

图 2　塔里木板块Mochia-Khutuk剖面埃迪卡拉系地层关键地球化学组成

$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{18}O_{carb}$数据引自Wang R M等(2023), 其他数据来自本研究. (a)中0.5和2.6分别为区分溶解氧含量为10和20~70μmol/L的界限值

明显的响应，更为重要的是2段向3段的转变对应I/(Ca+Mg)的显著升高却未对应岩性的变化(图2a和3a)，因此我们认为白云岩化过程无法解释I/(Ca+Mg)组成在剖面上的变化.

碳酸盐矿物的重结晶通常伴随着Mn/Sr的增加(Rimstidt等, 1998), 与白云岩化过程对Mn/Sr的影响类似. 在所研究剖面的灰岩层位，Mn/Sr表现出稳定的低值(<1ppm/ppm)(图2d)，指示弱的重结晶作用，这与手标本所观察到的泥晶-细晶的碳酸盐颗粒大小是一致的. 此外，Mn/Sr和I/(Ca+Mg)之间未显示出明显相关性，在较低的Mn/Sr范围内，I/(Ca+Mg)仍然显示出显著的波动(图3b)，表明该波动与重结晶无关. 理论上，在导致Mn/Sr增加的重结晶过程中，由于伴随着碘酸根的溶解和释放，I/(Ca+Mg)将出现降低(Lu等, 2020), 但实际观察到的结果是相对于2段, 1段更高的Mn/Sr却有着更高的I/(Ca+Mg)组成(图2), 因此重结晶过程同样无法解释I/(Ca+Mg)在MK剖面上的变化.

成岩过程中，流体的改造可能导致碳酸盐岩成分偏离其原始组成. 相对于同时期的海水，淡水的氧同位素($\delta^{18}O$)组成要显著偏轻，意味着强烈的淡水流体改造会导致碳酸盐$\delta^{18}O$的显著降低(Jaffrés等, 2007). 2段和3段的$\delta^{18}O$组成较为稳定，仅2段中部白云岩层位显示出$\delta^{18}O$的升高，而$\delta^{18}O$的变化与I/(Ca+Mg)波动无明显关系(图2c和3c). 研究表明，显生宙以来的海水$\delta^{18}O$较为稳定, 没有明显的变化(Ryb和Eiler, 2018), 但对埃迪卡拉纪海洋$\delta^{18}O$的组成还缺乏有效的约束. MK剖面上显著低于现代海洋碳酸盐氧同位素组成(平均–1‰)的$\delta^{18}O$可能反映了成岩过程中的淡水流体改造或者当时更高的温度. 前者常导致碳酸盐中$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C_{carb}$的同步变化(Knauth和Kennedy, 2009)，但这并未在我们的样品中观察到(图2). 因此，淡水流体改造作用对MK剖面的I/(Ca+Mg)数据的影响可能十分有限. 实际上, SE发生时低的$\delta^{18}O$组成已经在全球不同的板块上观察到, 如华南和澳大利亚(Husson等, 2015; Li等, 2017), 表明了某个因素在大范围尺度上发挥作用, 这可能与模型所预测的以及碳酸盐岩团簇同位素重建的当时海洋较高的温度有关(Shields等, 2019; Chang等, 2022).

在海洋中，I表现出类似营养盐的分布，有机质的形成吸收和降解释放对I含量具有重要的影响(Lu等,

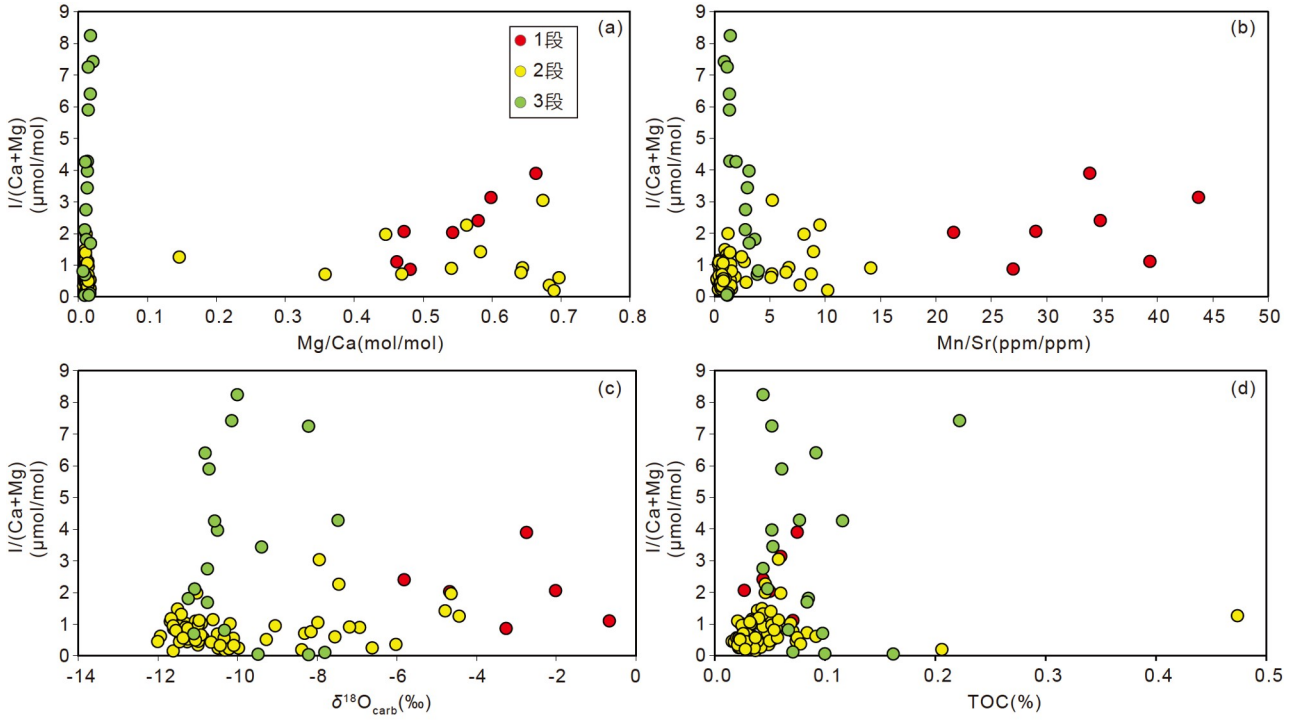

图 3　塔里木板块Mochia-Khutuk剖面埃迪卡拉系I/(Ca+Mg)组成与Mg/Ca(a)、Mn/Sr(b)、$\delta^{18}O_{carb}$(c)和TOC(d)组成的相关关系

2020). 本实验中所使用的2%硝酸无法消解有机质, 因而这些赋存在有机质中的I难以释放, 无法对I/(Ca+Mg)结果产生明显影响. 此外, 本研究所分析的样品均具有极低的TOC含量(超过90%样品<0.1%, 见附表S1), 尽管浮游植物中I/C可以达到约1×10^{-4}mol/mol (Kennedy和Elderfield, 1987), 但由于极低的TOC含量, 使用该比值(即1×10^{-4}mol/mol)计算的有机质对总的I含量的贡献量均<2.5%, 无法解释研究样品所显示出的I/(Ca+Mg)的波动(图3d).

5.2　SE及前后表层海水氧含量重建

基于对现代海洋OMZ的研究, 碳酸盐岩I/(Ca+Mg)可以半定量地对沉积时海水的[O_2]进行约束: I/(Ca+Mg)>2.6μmol/mol指示[O_2]>20~70μmol/L, 其非零值指示海水[O_2]>1~3μmol/L(Hardisty等, 2017); 进一步, I/(Ca+Mg)=0.5μmol/mol可以用来近似约束海水[O_2]是否超过10μmol/L(Shang等, 2019). 需要指出的是, IO_3^-的还原和I^-的氧化所需要的时间是不同的: 前者很快, 发生在天一级的尺度上(Hardisty等, 2021); 而后者较慢, 发生在年一级尺度上(Hardisty等, 2020). 这意味着I/(Ca+Mg)对海洋短暂缺氧(季节尺度)的影响十分敏感, 但对于短暂氧化(年级尺度)的响应则较为迟钝. 然而, 考虑到正常的碳酸盐岩沉积速率(约百米每百万年; Wilson, 1975), 本文及已报道的SE事件时期的I/(Ca+Mg)研究的采样间隔基本在数厘米至米级, 对应的时间分辨率都应在百年至千年尺度以上, 这意味着IO_3^-还原和I^-氧化的时间差异无法解释所观察到的I/(Ca+Mg)的波动.

由于I/(Ca+Mg)组成主要受控于碳酸盐矿物形成时其周围水体环境的IO_3^-浓度, 碳酸盐岩I/(Ca+Mg)组成相应主要反映了碳酸盐矿物形成位置的水体[O_2]. 显生宙的碳酸盐岩主要形成于浅水(200m以内)中, 其I/(Ca+Mg)主要反映了表层海水[O_2]的变化(Lu等, 2018). 然而, 并非所有的海相碳酸盐岩都形成于浅水的环境中(Fang等, 2022). 孔隙水中有机质的厌氧氧化可能会向底层水释放Fe^{2+}和HCO_3^-, 促进碳酸盐矿物在靠近水岩界面的底水中形成并表现出高的Fe含量(Ding等, 2021). 在MK剖面, 升高的Fe含量仅出现在白云岩层

位, 而灰岩层位则多表现出低的Fe含量(图2f), 而这可能仅仅是反映了在白云岩形成过程中Fe(以及Mn)更容易进入碳酸盐晶格(Chen等, 2022), 导致白云岩层位同时表现出了高的Mn/Sr和Fe含量. 相比2段, Fe含量在3段表现为更高的含量(图2), 但这不可能是孔隙水有机质降解释放的结果, 因为有机质降解将释放轻碳导致$\delta^{13}C_{carb}$组成偏负, 这与事实上观察到的$\delta^{13}C_{carb}$在3段恢复至负偏前的约0‰水平相矛盾. 此外, 本研究超过90%的样品的TOC小于0.1%, 远小于无机碳的含量, 这意味着即使存在有机质的氧化也不足以对全岩$\delta^{13}C_{carb}$产生显著影响. 因此, 我们认为MK剖面的碳酸盐岩主要形成于浅水而非底层水, 其I/(Ca+Mg)主要反映了海洋表层水的[O_2]. 这与地层中藻纹层和泥质条带的出现所指示的浅水环境是一致的(Xiao等, 2004). 这样的水深意味着MK剖面沉积时水深应该位于古海洋的混合层中, 在该层内由于充分的混合, 温度、盐度以及氧气都具有均一的组成, 这将导致化变层在沉积物孔隙水中较深的位置, 使得孔隙水过程难以对上覆水柱化学产生显著的影响.

基于现代海洋I/(Ca+Mg)与[O_2]的关系, 在MK剖面, 所有样品的I/(Ca+Mg)均具有非零组成, 表明表层水体中[O_2]始终超过1~3μmol/L. 2段的I/(Ca+Mg)相对于1段和3段有明显的降低, 对应的[O_2]从>20~70μmol/L下降至<20~70μmol/L, 可能在约10μmol/L波动. 比较记录SE事件的不同剖面, I/(Ca+Mg)组成及其所指示的[O_2]在全球不同盆地或者同一个盆地的不同相区均显示出巨大的差异: 华南陆架内盆地相剖面乡儿湾和九龙湾在SE及前后均保持非零但极低的I/(Ca+Mg)组成(<0.5μmol/mol; 图4b和4c)(Wei等, 2019), 对应持续的低[O_2](<10μmol/L)状态; 陆架边缘相道沱剖面在SE期间显示出显著的增加(由<0.5μmol/mol增加至>2.6μmol/mol; 图4d)(Wei等, 2019), 与墨西哥(Sonora剖面; 图4f)、美国死亡谷(图4g)和阿曼(Mukhaibah Dome地区; 图4h)的SE剖面记录的I/(Ca+Mg)结果一致(Hardisty等, 2017), 对应SE事件中[O_2]从<10μmol/L显著增加至>20~70μmol/L. 华南斜坡相的四都坪剖面在SE时略微增加但未超过2.6μmol/mol(图4e)(Hardisty等, 2017), 指示氧含量的微弱增加.

MK剖面及同时期剖面的I/(Ca+Mg)迥异的特征无法用氧化海洋中OMZ发育深度的差别来解释. 在氧化海洋中, 颗粒有机质在沉降中的矿化会消耗水体中的氧气, 在透光带之下形成OMZ. 受控于生产力的差异, 全球OMZ发育的深度明显不同(Gilly等, 2013). 然而, MK剖面藻纹层和泥质条带的出现(Xiao等, 2004)和墨西哥Sonora剖面鲕粒的出现(Loyd等, 2013)都指示水动力较强的潮坪环境, 位于透光带内. 类似地, 阿曼Mukhaibah Dome剖面沉积于碳酸盐台地之上(Osburn等, 2014), 水深同样不超过透光带的深度. 而这三个剖面的I/(Ca+Mg)及其对应的氧含量却明显不同(图4), 因而不支持OMZ发育深度差异的控制. 此外, 在华南同一个盆地内, 仅中等水深的道沱剖面在SE期间显示出I/(Ca+Mg)的显著增加, 而在浅水和更大水深的I/(Ca+Mg)则无明显变化(图4), 这样的空间特征同样难以用OMZ的发育来解释.

5.3　SE事件的发生机制及其对埃迪卡拉纪碳循环的启示

目前, 对于SE的发育机制主要存在两种不同的认识: 一种是认为SE事件中极低的$\delta^{13}C_{carb}$主要反映了成岩改造的信号, 受到局部因素(如甲烷氧化、成岩流体改造、自生碳酸盐形成)的控制(例如, Knauth和Kennedy, 2009; Derry, 2010; Schrag等, 2013); 另一种则认为SE中的$\delta^{13}C_{carb}$是原生的, 某种有机质(如惰性溶解有机碳, dissolved organic carbon, DOC)氧化向海洋无机碳库释放大量轻碳的结果(Rothman等, 2003; Johnston等, 2012; Lee等, 2015; Li等, 2017). 尽管同位素年龄和旋回地层数据表明SE事件在全球多个板块上同步发生(Yang等, 2021), 但由于成岩改造假说通常将SE事件归结为海平面升降相关的过程, 而海平面的升降同样可以在全球不同板块上发挥影响(Busch等, 2022), 意味着SE事件的全球同步无法排除上述任何一种解释. 如5.1节所述, 我们的样品仅经历了有限的成岩改造, 有限的成岩改造无法造成显著的$\delta^{13}C_{carb}$负偏(详见Xiao等, 2004; Wang R M等, 2023), 因此成岩假说无法有效解释MK地层中所记录的显著的$\delta^{13}C_{carb}$负偏. 现代开阔海洋$\delta^{13}C_{carb}$显示出约3‰的梯度, 缺氧盆地中$\delta^{13}C_{carb}$的梯度可以达到约10‰, 地质历史缺氧盆地同样可以看到显著的$\delta^{13}C$梯度(例如, Cheng等, 2021), 已有研究也指出$\delta^{13}C_{carb}$在埃迪卡拉纪的海洋中从陆架到盆地具有明显的梯度(Jiang等, 2007), 这意味着海平面的升降可以导致剖面上$\delta^{13}C_{carb}$的波动(张兴亮, 2021). 然而, 岩性地层表明SE前后MK剖面均位于潮坪环境, 海平面变

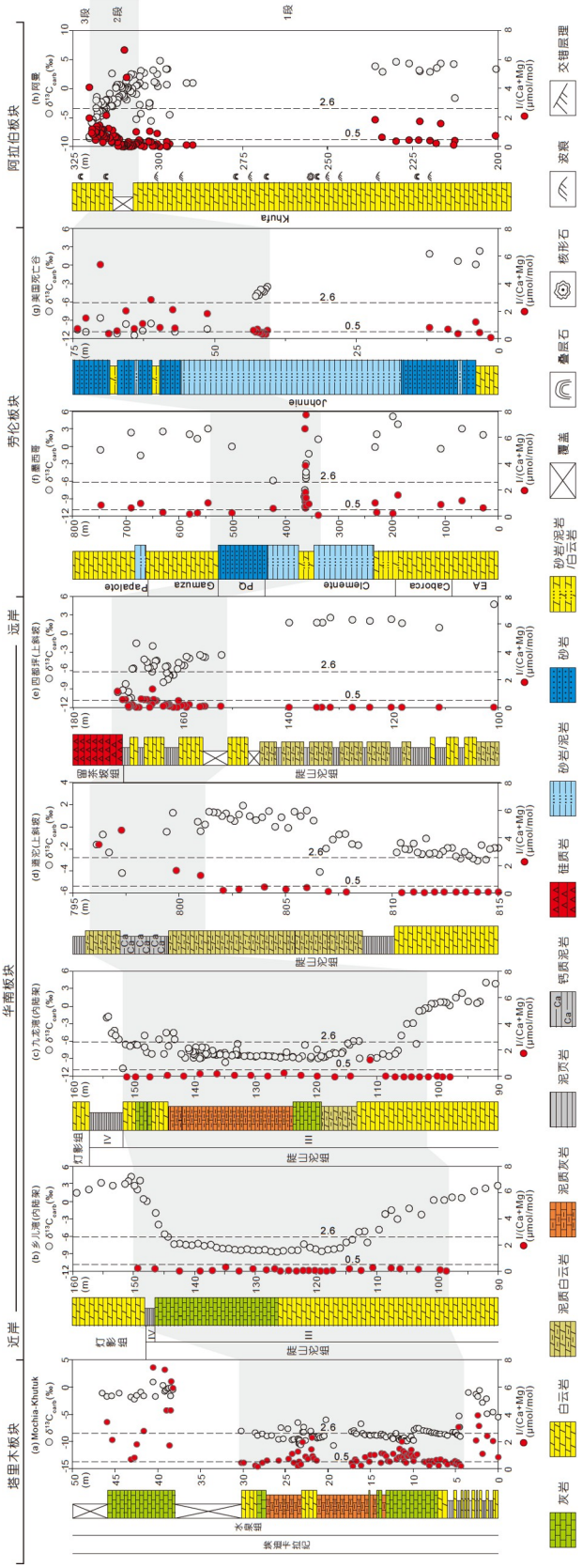

图 4　Shuram Excursion事件期间及前后不同纬度板块I/(Ca+Mg)记录对比

华南乡儿湾、九龙湾和道沱剖面数据引自Wei等(2019), 华南四都坪、阿曼、美国和墨西哥剖面数据引自Hardisty等(2017), MK剖面数据来自本研究

化不大, 因此这样小尺度的海平面的升降(对应小幅度的$\delta^{13}C_{carb}$梯度)很难解释$\delta^{13}C_{carb}$在地层上的剧烈波动. 综上, 我们的数据更支持SE信号为原生的, 反映了海洋碳循环的异常扰动.

由于大量有机质的氧化需要相应大量的氧化剂(硫酸盐或者氧气等)(Bristow和Kennedy, 2008), SE事件发生的有机质氧化假说需要海洋的氧化或者硫酸盐的增加. 现代氧化的海洋同样存在DOC(Jiao等, 2018), 这些DOC可能因其低的浓度或者稳定的分子结构不易被生物利用, 稳定的分子结构可能起着主导作用(Shen和Benner, 2019), 意味着O_2与DOC并非无法共存. 尽管缺乏直接的证据, 已有研究通常假定埃迪卡拉纪海洋中富集的DOC可以被硫酸盐还原菌所利用, 但是因为海洋缺乏硫酸盐而导致深部缺氧海洋中形成了一个远大于今天海洋的DOC库(Rothman等, 2003; Shi等, 2018). 基于此, 已有研究通常将海洋氧含量的增加或者陆源风化输入硫酸盐的增加视为SE事件期间氧化有机质的氧化剂来源(例如, Fike等, 2006; McFadden等, 2008; Li等, 2017; Shi等, 2018; Shields等, 2019; Zhang等, 2019). 由于硫酸盐还原作用厌氧氧化DOC需要严格厌氧的环境, 氧气的存在会抑制该过程的发生, 而包括乡尔湾和九龙湾剖面在内的各剖面I/(Ca+Mg)数据的非零结果(图4)指示氧气在这些SE事件发生剖面的普遍存在. 这意味着在这些剖面上如果发生DOC的氧化, 那么氧化剂只能是氧气而不可能是硫酸盐. 由于埃迪卡拉纪的海洋具有分层特征, 深部水体表现为缺氧状态(Li等, 2010), 一个合理的推测是DOC在深部缺氧水体被硫酸盐氧化后释放的轻碳改造了海洋无机碳库的组成, 导致氧化的水体中同样表现出$\delta^{13}C_{carb}$的负偏(Li等, 2017; Wang W等, 2023).

基于上述分析, 在SE发育期间, I/(Ca+Mg)所指示的氧含量的变化和CAS等所指示的硫酸盐含量的增加并不需要一致. 例如, 华南九龙湾剖面CAS指示硫酸盐含量在SE期间显著增加(McFadden等, 2008; Shi等, 2018), 但I/(Ca+Mg)却指示局部的氧含量无明显变化, 表现为持续的低氧含量状态(Wei等, 2019). 实际上, 陆地上黄铁矿的氧化或者是蒸发岩风化向海洋输入硫酸盐来消耗DOC不一定会导致海洋溶解氧的增加(Shields等, 2019), 甚至黄铁矿氧化风化还会消耗氧气, 导致大气氧含量的降低. 传统观点所认为的硫酸盐转化为黄铁矿埋藏导致氧气在大气中的净积累的本质是将新生的有机质从海洋移除从而避免了有机质降解对氧气的消耗(Canfield, 2005), 而将海洋中之前已经形成的DOC移除过程并不会导致氧气的净积累.

MK剖面I/(Ca+Mg)降低所指示的氧含量的降低可能是缺氧深部水体翻转上涌消耗了局部O_2的结果(Williams和Schmidt, 2018). 鉴于全球不同剖面氧含量在SE期间相对于SE之前未显示出一致的变化且部分剖面(如乡儿湾和九龙湾, 图4和5)在SE前后均表现为低的氧含量, 大气氧含量变化不大可能是导致MK剖面氧含量变化的关键. 由于埃迪卡拉纪的海洋中, 深部水体表现为缺氧的状态(Li C等, 2010, 2020), 在这种情况下, 如果海洋存在大量的DOC, 它们必然分布在缺氧的深部水体中(Li等, 2017). 有证据表明在DOC氧化期间存在深部水体的上涌过程(Cheng等, 2022), 该过程可以将深部富DOC(以及其他还原物质, 例如, Fe^{2+})贫硫酸盐的缺氧水体带至浅部, 更加有利于DOC的氧化. 而DOC的大量氧化又会释放CO_2导致地表温度的升高(Shields等, 2019; Shi等, 2022). 因此, MK剖面SE期间I/(Ca+Mg)所指示的[O_2]的降低可能反映了富含DOC(以及Fe^{2+}等其他还原物质)的深部缺氧水体的上涌消耗了局部更多的O_2, 或者是因DOC在海洋中的大量氧化所导致的温度升高引起的O_2溶解度的降低. 对于前者, 受控于洋流的上升或者下沉等因素, 海水溶解氧含量在全球不同区域将显示出很大的差异. 对于后者, 理论上应在全球不同盆地记录到类似的海水溶解氧含量降低的现象, 然而, SE前后[O_2]在不同盆地记录表现出显著差异. 此外, 氧气含量从>20~70μmol/L下降到约10μmol/L需要温度的大幅上升(Song等, 2019), 与目前对该时期海水温度重建的结果矛盾(Chang等, 2020, 2022). 因此, 富含DOC及其他还原性物质(例如, Fe^{2+})的深部缺氧水体的翻转上涌以及随后的DOC等还原物质的氧化可能是MK剖面氧含量降低的主要原因. 这样, 上涌到陆架或者上斜坡的DOC被硫酸盐以及少量氧气氧化释放大量轻碳进入海洋溶解无机碳库, 驱动了SE事件的发生. 可以预测: 上涌、DOC及氧化剂等关键要素的空间差异性必然会导致SE时期陆架空间差异性氧化, 进而导致SE事件的溶解氧-硫酸盐含量和$\delta^{13}C_{carb}$记录在不同大陆边缘和同一陆架盆地不同水深剖面上的差异(Li等, 2017; Wang W等, 2023).

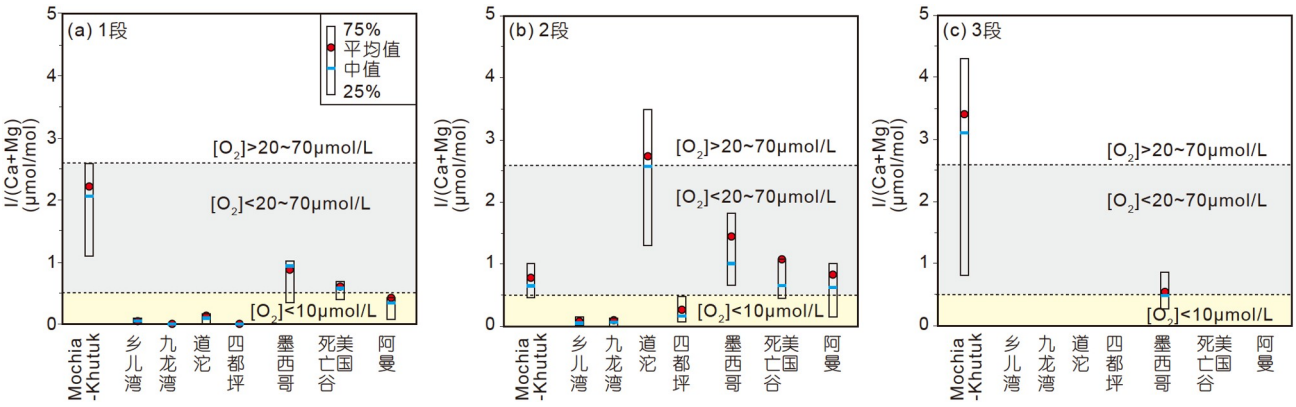

图 5　Shuram Excursion事件期间及前后不同纬度板块上不同剖面I/(Ca+Mg)统计对比

其中1、2、3阶段分别对应SE事件前、中和恢复阶段. 分别对各剖面I/(Ca+Mg)各阶段的平均值、中值、上下25%数据点进行了统计

5.4　SE事件时海洋表层氧化程度的空间差异性及其对埃迪卡拉纪环境与生命协同演化的启示

SE事件时海洋表层氧含量空间差异性表明局部因素在调控当时海水氧含量中发挥重要作用，暗示当时低的大气氧含量水平. Reinhard等(2016)利用GENIE模型指出在现代海陆分布格局下，大气氧含量(pO_2)高于2.5~10% PAL时，海洋表层海水的氧含量主要受到纬度影响的温度控制；而当pO_2低于2.5~10% PAL时，海洋表层的氧含量除受到温度的影响外还受到局部生产力所释放的氧气的控制. 由于缺少有效的手段, 对显生宙之前大气氧含量进行连续重建还存在较大困难, 目前仅能通过硫同位素的非质量依赖分馏、Cr同位素等手段限定在一个十分宽泛的范围内(Farquhar等, 2000; Planavsky等, 2014; Wei等, 2020). 对于新元古代的大气氧含量, 广泛接受的范围是1~40% PAL, 很可能小于10% PAL(Sperling等, 2015). 在现今海洋, 表层平均氧含量约为250μmol/L(Rue等, 1997), 约10μmol/L的表层海水氧含量大致相当于~4% PAL, 这意味着在SE时期局部因素如生产力、DOC等会显著影响海洋表层氧含量，这也意味着我们推测MK剖面氧气的降低反映了缺氧水体上涌的影响在理论上是可行的.

不同于MK剖面，I/(Ca+Mg)在华南(道沱)、劳伦(美国，死亡谷)和阿曼(Mukhaibah Dome，钻孔MD5/MD6/MDE/MDE2)都显示出在SE发生初期显著升高的特征，而在华南乡儿湾和九龙湾剖面始终保持低的组成(图4和图5). 基于I/(Ca+Mg)在SE期间的升高，前人认为SE时大气-海洋系统的氧含量出现了显著增加(Hardisty等, 2017; Wei等, 2019), 这理论上将导致全球浅水剖面的普遍响应，但该推测与乡儿湾、九龙湾等I/(Ca+Mg)无变化剖面以及MK剖面I/(Ca+Mg)降低的特征不符. 这种不同盆地、同盆地不同剖面变化不一的特征暗示局部而非全球的因素在发挥作用. 一个可能的解释是不同地区深部缺氧水体上涌所引发的结果可能存在差异: 关键营养元素P、Si、Fe等和DOC在现代海洋深海的分布都存在极大的差异(Romera-Castillo等, 2016; Middag等, 2019), 埃迪卡拉纪的海洋可能也有类似的特征. 在这种情况下，若深部水体富DOC而缺乏营养盐，上涌至浅水后将导致浅水地区氧气的降低；反之，营养盐进入浅水将导致局部生产力的勃发, 释放更多的新生氧气, 导致氧气含量的升高. 因此深部缺氧水体翻转上涌时所携带的营养元素含量的空间差异性可能导致全球不同区域对SE事件的不同记录. 该假设需要生产力相关的工作来进一步验证.

在诸多局部因素中，纬度可能是导致MK剖面的氧含量在SE事件之前和之后显示出高于同时期其他剖面记录的原因. 古生物化石记录(Pang等, 2021)、古地磁重建(Wen等, 2017)以及区域冰期的发育均指示塔里木板块在埃迪卡拉纪时位于中高纬度区域，而同时期的华南、澳大利亚和劳伦大陆均分布在赤道附近的低纬度(图1a)(Pang等, 2021). 水气交换中氧气的溶解度随着温度的降低而升高，所以在现代海洋的高纬度地区显示出更高的溶解氧. 我们推测在埃迪卡拉纪，塔里木板块所处的高纬度具有的低的温度导致了海水表层中更高的$[O_2]$. 与塔里木的记录类似, 同样位

于高纬度的阿瓦隆的深水也记录到了底水氧化的信息(图1a)(Canfield等, 2007), 而同时期, 其他低纬度盆地的深水则发育硫化或者铁化的水体特征(Li等, 2010), 该对比同样暗示纬度控制的温度在其中扮演重要作用.

I/(Ca+Mg)在不同SE事件发育剖面上所表现出的显著差异指示当时大气和海洋系统的氧化并未从根本上改变海洋的性质, 即海洋中表层海水溶解氧含量仍然主要受到局部因素的控制. 因此, 我们的研究不支持前人有关SE期间海洋发生显著氧化的结论. 此外, 由于之前大量研究所得出的"海洋在SE事件中氧化"的结论实际上是指硫酸盐含量的增加, 为避免产生歧义, 我们呼吁在今后的研究中仅将海洋的氧含量增加称为"氧化".

我们的结论并不排除氧气在促进宏体真核生物演化中可能发挥的重要作用. 原因在于: 第一, 早期动物如海绵对氧气的需求极低, 可能低至0.5% PAL(Mills等, 2014), 而I/(Ca+Mg)所指示的氧含量无法做到这样的精细程度; 第二, 早期动物对氧气的响应是非线性的, 可能氧气在某一个较小的范围内的增加对生物的演化起到巨大的作用(Sperling等, 2015). 因此, 探讨氧气和早期生物演化的关系需要对氧气的响应更加灵敏的指标.

6　结论

为了探索埃迪卡拉纪Shuram Excursion(SE)事件发生前后海洋表层溶解氧含量的时空变化, 分析了塔里木盆地东缘库鲁克塔格地区Mochia-Khutuk(MK)剖面水泉组碳酸盐岩的I/(Ca+Mg)组成. 研究发现MK剖面I/(Ca+Mg)在SE碳同位素负偏中相对于之前和之后出现了明显的降低, 对应表层海水氧含量下降至低于20~70μmol/L. 该特征显著不同于同时期其他板块的特征, 表明在SE事件中海洋表层海水氧含量存在显著的空间差异性, 局部因素是控制当时海洋表层溶解氧含量的关键. 推测MK剖面整体较高的I/(Ca+Mg)主要反映了塔里木板块在埃迪卡拉纪时处于高纬度, 更低的温度导致了更多的氧气溶解; SE中I/(Ca+Mg)的降低可能反映了缺氧富DOC的海水的上涌及其随后对溶解氧的消耗. 研究结果支持埃迪卡拉纪具有较低的大气氧含量和SE时期出现陆架空间差异性氧化而非前人认为的该时期古海洋及其DOC库总体显著或完全的氧化.

致谢　感谢北京大学沈冰教授提供样品以及王瑞敏同学在获取样品中提供的帮助. 感谢三位匿名评审人提出的宝贵意见和建议.

参考文献

石炜, 李超, Thomas J A. 2017. 埃迪卡拉纪Shuram碳同位素负偏事件有机碳氧化假说的定量模型评估. 中国科学: 地球科学, 47: 1436–1446

张兴亮. 2021. 海洋惰性溶解有机碳库与海侵黑色页岩. 科学通报, 67: 1607–1613

周传明, 欧阳晴, 王伟, 万斌, 关成国, 陈哲, 袁训来. 2021. 中国埃迪卡拉纪岩石地层划分和对比. 地层学杂志, 45: 211–222

Boag T H, Darroch S A F, Laflamme M. 2016. Ediacaran distributions in space and time: Testing assemblage concepts of earliest macroscopic body fossils. Paleobiology, 42: 574–594

Bristow T F, Kennedy M J. 2008. Carbon isotope excursions and the oxidant budget of the Ediacaran atmosphere and ocean. Geology, 36: 863–866

Busch J F, Hodgin E B, Ahm A S C, Husson J M, Macdonald F A, Bergmann K D, Higgins J A, Strauss J V. 2022. Global and local drivers of the Ediacaran Shuram carbon isotope excursion. Earth Planet Sci Lett, 579: 117368

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, 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, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. Science, 315: 92–95

Chang B, Li C, Algeo T J, Lyons T W, Shi W, Cheng M, Luo G, She Z, Xie S, Tong J, Zhu M, Huang J, Foster I, Tripati A. 2022. A ~60-Ma-long, high-resolution record of Ediacaran paleotemperature. Sci Bull, 67: 910–913

Chang B, Li C, Liu D, Foster I, Tripati A, Lloyd M K, Maradiaga I, Luo G, An Z, She Z, Xie S, Tong J, Huang J, Algeo T J, Lyons T W, Immenhauser A. 2020. Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the "dolomite problem". Proc Natl Acad Sci USA, 117: 14005–14014

Chen X, Zhou Y, Shields G A. 2022. Progress towards an improved Precambrian seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve. Earth-Sci Rev, 224: 103869

Chen Z, Zhou C M, Yuan X L, Xiao S H. 2019. Death march of a segmented and trilobate bilaterian elucidates early animal evolution. Nature, 573: 412–415

Cheng M, Wang H Y, Li C, Luo G M, Huang J H, She Z B, Lei L D, Ouyang G, Zhang Z H, Dodd M S, Algeo T J. 2022. Barite in the Ediacaran Doushantuo Formation and its implications for marine carbon cycling during the largest negative carbon isotope excursion in Earth's history. Precambrian Res, 368: 106485

Cheng M, Zhang Z H, Algeo T J, Liu S L, Liu X D, Wang H Y, Chang B, Jin C S, Pan W, Cao M C, Li C. 2021. Hydrological controls on marine chemistry in the Cryogenian Nanhua Basin (South China). Earth-Sci Rev, 218: 103678

Cui H, Kaufman A J, Xiao S H, Zhou C M, Zhu M Y, Cao M C, Loyd S, Crockford P, Liu X M, Goderis S, Wang W, Guan C G. 2022. Dynamic interplay of biogeochemical C, S and Ba cycles in response to the Shuram oxygenation event. J Geol Soc, 179, http://doi.org/10.1144/jgs2021-081

Derry L A. 2010. A burial diagenesis origin for the Ediacaran Shuram-Wonoka carbon isotope anomaly. Earth Planet Sci Lett, 294: 152–162

Ding W, Nie T, Peng Y B, Sun Y L, Xue J Z, Shen B. 2021. Validating the deep time carbonate carbon isotope records: Effect of benthic flux on seafloor carbonate. Acta Geochim, 40: 271–286

Fan H, Nielsen S G, Owens J D, Auro M, Shu Y, Hardisty D S, Horner T J, Bowman C N, Young S A, Wen H. 2020. Constraining oceanic oxygenation during the Shuram Excursion in South China using thallium isotopes. Geobiology, 18: 348–365

Fang H, Tang D J, Shi X Y, Zhou L M, Zhou X Q, Wu M T, Song H Y, Riding R. 2022. Early Mesoproterozoic Ca-carbonate precipitates record fluctuations in shallow marine oxygenation. Precambrian Res, 373: 106630

Farquhar J, Bao H, Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. Science, 289: 756–758

Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, Summons R E. 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. Nature, 444: 744–747

Gilly W F, Beman J M, Litvin S Y, Robison B H. 2013. Oceanographic and biological effects of shoaling of the oxygen minimum zone. Annu Rev Mar Sci, 5: 393–420

Gong Z, Li M S. 2020. Astrochronology of the Ediacaran Shuram carbon isotope excursion, Oman. Earth Planet Sci Lett, 547: 116462

Grotzinger J P, Fike D A, Fischer W W. 2011. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history. Nat Geosci, 4: 285–292

Hardisty D S, Horner T J, Evans N, Moriyasu R, Babbin A R, Wankel S D, Moffett J W, Nielsen S G. 2021. Limited iodate reduction in shipboard seawater incubations from the Eastern Tropical North Pacific oxygen deficient zone. Earth Planet Sci Lett, 554: 116676

Hardisty D S, Horner T J, Wankel S D, Blusztajn J, Nielsen S G. 2020. Experimental observations of marine iodide oxidation using a novel sparge-interface MC-ICP-MS technique. Chem Geol, 532: 119360

Hardisty D S, Lu Z L, Bekker A, Diamond C W, Gill B C, Jiang G Q, Kah L C, Knoll A H, Loyd S J, Osburn M R, Planavsky N J, Wang C J, Zhou X L, 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

Huang K Q, Cheng M, Algeo T J, Hu J, Wang H Y, Zhang Z H, Dodd M S, Wu Y C, Guo W, Li C. 2022. Interaction of Shibantan Biota and environment in the terminal Ediacaran ocean: Evidence from I/(Ca+Mg) and sulfur isotopes. Precambrian Res, 379: 106814

Husson J M, Maloof A C, Schoene B, Chen C Y, Higgins J A. 2015. Stratigraphic expression of Earth's deepest $\delta^{13}C$ excursion in the Wonoka Formation of South Australia. Am J Sci, 315: 1–45

Jaffrés J B D, Shields G A, Wallmann K. 2007. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. Earth-Sci Rev, 83: 83–122

Jiang G, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang S, Wu H. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}C$ gradient. Earth Planet Sci Lett, 261: 303–320

Jiao N Z, Cai R H, Zheng Q, Tang K, Liu J H, Jiao F L, Wallace D, Chen F, Li C, Amann R, Benner R, Azam F. 2018. Unveiling the enigma of refractory carbon in the ocean. Natl Sci Rev, 5: 459–463

Johnston D T, MacDonald F A, Gill B C, Hoffman P F, Schrag D P. 2012. Uncovering the Neoproterozoic carbon cycle. Nature, 483: 320–323

Kaufman A J, Corsetti F A, Varni M A. 2007. The effect of rising atmospheric oxygen on carbon and sulfur isotope anomalies in the Neoproterozoic Johnnie Formation, Death Valley, USA. Chem Geol, 237: 47–63

Kennedy H A, Elderfield H. 1987. Iodine diagenesis in pelagic deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta, 51: 2489–2504

Knauth L P, Kennedy M J. 2009. The late Precambrian greening of the Earth. Nature, 460: 728–732

Lee C, Love G D, Fischer W W, Grotzinger J P, Halverson G P. 2015. Marine organic matter cycling during the Ediacaran Shuram Excursion. Geology, 43: 1103–1106

Li C, Cheng M, Zhu M Y, Lyons T W. 2018. Heterogeneous and dynamic marine shelf oxygenation and coupled early animal evolution. Emerg Top Life Sci, 2: 279–288

Li C, Hardisty D S, Luo G M, Huang J H, Algeo T J, Cheng M, Shi W, An Z H, Tong J N, Xie S C, Jiao N Z, Lyons T W. 2017. Uncovering

the spatial heterogeneity of Ediacaran carbon cycling. Geobiology, 15: 211–224

Li C, Love G D, Lyons T W, Fike D A, Sessions A L, Chu X L. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 328: 80–83

Li C, Shi W, Cheng M, Jin C S, Algeo T J. 2020. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian oceans and its controls. Sci Bull, 65: 2141–2149

Li H Y, Zhang S H, Han J, Zhong T, Ding J K, Wu H C, Liu P J, Dong J, Zhang Z F, Yang T S, Jiang G Q. 2022. Astrochronologic calibration of the Shuram carbon isotope excursion with new data from South China. Glob Planet Change, 209: 103749

Li Z H, Cao M C, Loyd S J, Algeo T J, Zhao H, Wang X D, Zhao L, Chen Z Q. 2020. Transient and stepwise ocean oxygenation during the late Ediacaran Shuram Excursion: Insights from carbonate δ^{238}U of northwestern Mexico. Precambrian Res, 344: 105741

Loyd S J, Marenco P J, Hagadorn J W, Lyons T W, Kaufman A J, Sour-Tovar F, Corsetti F A. 2013. Local δ^{34}S variability in ~580 Ma carbonates of northwestern Mexico and the Neoproterozoic marine sulfate reservoir. Precambrian Res, 224: 551–569

Lu W Y, Ridgwell A, Thomas E, Hardisty D S, Luo G M, Algeo T J, Saltzman M R, Gill B C, Shen Y A, Ling H F, Edwards C T, Whalen M T, Zhou X L, Gutchess K M, Jin L, Rickaby R E M, Jenkyns H C, Lyons T W, Lenton T M, Kump L R, Lu Z L. 2018. Late inception of a resiliently oxygenated upper ocean. Science, 361: 174–177

Lu Z L, 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

Lu Z L, Lu W Y, Rickaby R E M, Thomas E. 2020. Earth History of Oxygen and the IprOxy. Cambridge: Cambridge University Press

Mángano M G, Buatois L A. 2014. Decoupling of body-plan diversification and ecological structuring during the Ediacaran-Cambrian transition: Evolutionary and geobiological feedbacks. Proc R Soc B, 281: 20140038

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

Middag R, de Baar H J W, Bruland K W. 2019. The relationships between dissolved zinc and major nutrients phosphate and silicate along the GEOTRACES GA02 transect in the west Atlantic Ocean. Glob Biogeochem Cycle, 33: 63–84

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

Minguez D, Kodama K P. 2017. Rock magnetic chronostratigraphy of the Shuram carbon isotope excursion: Wonoka Formation, Australia. Geology, 45: 567–570

Osburn M, Grotzinger J, Bergmann K. 2014. Facies, stratigraphy, and evolution of a middle Ediacaran carbonate ramp: Khufai Formation, Sultanate of Oman. AAPG Bull, 98: 1631–1667

Pang K, Wu C X, Sun Y P, Ouyang Q, Yuan X L, Shen B, Lang X G, Wang R, Chen Z, Zhou C M. 2021. New Ediacara-type fossils and late Ediacaran stratigraphy from the northern Qaidam Basin (China): Paleogeographic implications. Geology, 49: 1160–1164

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

Reinhard C T, Planavsky N J, Olson S L, Lyons T W, Erwin D H. 2016. Earth's oxygen cycle and the evolution of animal life. Proc Natl Acad Sci USA, 113: 8933–8938

Rimstidt J D, Balog A, Webb J. 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. Geochim Cosmochim Acta, 62: 1851–1863

Romera-Castillo C, Letscher R T, Hansell D A. 2016. New nutrients exert fundamental control on dissolved organic carbon accumulation in the surface Atlantic Ocean. Proc Natl Acad Sci USA, 113: 10497–10502

Rooney A D, Cantine M D, Bergmann K D, Gómez-Pérez I, Al Baloushi B, Boag T H, Busch J F, Sperling E A, Strauss J V. 2020. Calibrating the coevolution of Ediacaran life and environment. Proc Natl Acad Sci USA, 117: 16824–16830

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

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 Pap, 44: 113–134

Ryb U, Eiler J M. 2018. Oxygen isotope composition of the Phanerozoic ocean and a possible solution to the dolomite problem. Proc Natl Acad Sci USA, 115: 6602–6607

Schrag D P, Higgins J A, Macdonald F A, Johnston D T. 2013. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle. Science, 339: 540–543

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

Shen B, Xiao S H, Bao H M, Kaufman A J, Zhou C M, Yuan X L. 2011. Carbon, sulfur, and oxygen isotope evidence for a strong depth gradient and oceanic oxidation after the Ediacaran Hankalchough glaciation. Geochim Cosmochim Acta, 75: 1357–1373

Shen Y, Benner R. 2019. Molecular properties are a primary control on

the microbial utilization of dissolved organic matter in the ocean. Limnol Oceanogr, 65: 1061–1071

Shi W, Li C, Luo G M, Huang J H, Algeo T J, Jin C S, Zhang Z H, Cheng M. 2018. Sulfur isotope evidence for transient marine-shelf oxidation during the Ediacaran Shuram Excursion. Geology, 46: 267–270

Shi W, Mills B J W, Li C, Poulton S W, Krause A J, He T, Zhou Y, Cheng M, Shields G A. 2022. Decoupled oxygenation of the Ediacaran ocean and atmosphere during the rise of early animals. Earth Planet Sci Lett, 591: 117619

Shields G A, Mills B J W, Zhu M, Raub T D, Daines S J, Lenton T M. 2019. Unique Neoproterozoic carbon isotope excursions sustained by coupled evaporite dissolution and pyrite burial. Nat Geosci, 12: 823–827

Song H J, Wignall P B, Song H Y, Dai X, Chu D L. 2019. Seawater temperature and dissolved oxygen over the past 500 million years. J Earth Sci, 30: 236–243

Sperling E A, Wolock C J, Morgan A S, Gill B C, Kunzmann M, Halverson G P, MacDonald F A, Knoll A H, Johnston D T. 2015. Statistical analysis of iron geochemical data suggests limited late Proterozoic oxygenation. Nature, 523: 451–454

Stolper D A, Keller C B. 2018. A record of deep-ocean dissolved O_2 from the oxidation state of iron in submarine basalts. Nature, 553: 323–327

Swanson-Hysell N L, Rose C V, Calmet C C, Halverson G P, Hurtgen M T, Maloof A C. 2010. Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling. Science, 328: 608–611

Truesdale V W, Bailey G W. 2000. Dissolved iodate and total iodine during an extreme hypoxic event in the southern Benguela system. Estuar Coast Shelf Sci, 50: 751–760

Wang R M, Shen B, Lang X G, Wen B, Mitchell R N, Ma H R, Yin Z J, Peng Y B, Liu Y G, Zhou C M. 2023. A great late Ediacaran ice age. Natl Sci Rev, doi: 10.1093/nsr/nwad117

Wang W, Li C, Dodd M S, Algeo T J, Zhang Z, Cheng M, Hou M. 2023. A DOM regulation model for dolomite versus calcite precipitation in the Ediacaran Ocean: Implications for the “dolomite problem”. Precambrian Res, 385: 106947

Wei H M, Wang X Q, Shi X Y, Jiang G Q, Tang D J, Wang L J, An Z Z. 2019. Iodine content of the carbonates from the Doushantuo Formation and shallow ocean redox change on the Ediacaran Yangtze Platform, South China. Precambrian Res, 322: 160–169

Wei W, Klaebe R, Ling H F, Huang F, Frei R. 2020. Biogeochemical cycle of chromium isotopes at the modern Earth’s surface and its applications as a paleo-environment proxy. Chem Geol, 541: 119570

Wen B, Evans D A D, Li Y X. 2017. Neoproterozoic paleogeography of the Tarim Block: An extended or alternative “missing-link” model for Rodinia? Earth Planet Sci Lett, 458: 92–106

Williams G E, Schmidt P W. 2018. Shuram–Wonoka carbon isotope excursion: Ediacaran revolution in the world ocean’s meridional overturning circulation. Geosci Front, 9: 391–402

Wilson J L. 1975. Carbonate Facies in Geologic History. New York: Springer Science & Business Media

Xiao S H, Bao H M, Wang H F, Kaufman A J, Zhou C M, Li G X, Yuan X L, Ling H F. 2004. The Neoproterozoic Quruqtagh Group in eastern Chinese Tianshan: Evidence for a post-Marinoan glaciation. Precambrian Res, 130: 1–26

Xiao S H, Yuan X L, Steiner M, Knoll A H. 2002. Macroscopic carbonaceous compressions in a terminal Proterozoic shale: A systematic reassessment of the Miaohe biota, south China. J Paleontol, 76: 347–376

Xu B, Xiao S H, Zou H B, Chen Y, Li Z X, Song B, Liu D Y, Zhou C M, Yuan X L. 2009. SHRIMP zircon U-Pb age constraints on Neoproterozoic Quruqtagh diamictites in NW China. Precambrian Res, 168: 247–258

Yang C, Rooney A D, Condon D J, Li X H, Grazhdankin D V, Bowyer F T, Hu C L, Macdonald F A, Zhu M Y. 2021. The tempo of Ediacaran evolution. Sci Adv, 7: eabi9643

Zhang F F, Xiao S H, Romaniello S J, Hardisty D, Li C, Melezhik V, Pokrovsky B, Cheng M, Shi W, Lenton T M, Anbar A D. 2019. Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota. Geobiology, 17: 594–610

(责任编委: 沈冰)