中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 12 期: 1829 ~ 1838
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

早期地球海洋水化学分带的理论预测

李超[①*], 程猛[①②], Thomas J. ALGEO[①③④], 谢树成[①]

① 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;
② 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074;
③ 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;
④ Department of Geology, University of Cincinnati, Cincinnati OH 45221-0013, USA
* E-mail: chaoli@cug.edu.cn

收稿日期: 2014-12-08; 接受日期: 2015-08-31; 网络版发表日期: 2015-11-20
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2013CB955704)、国家自然科学基金项目(批准号: 41172030)、美国国家科学基金项目、NASA 地外生物学研究计划和中国地质大学(武汉)启动经费(编号: GPMR201301, BGL21407)资助

摘要 寒武纪早期及以前的地球海洋(>520 Ma; 以下简称为"早期地球海洋")具有广泛缺氧分层和有限氧化剂供应等特点, 其化学特征可与现代海洋陆架区沉积物孔隙水类比. 依据相似的地球化学原理和对于早期地球海洋化学形成机制的理解, 本文提出早期地球海洋在陆架-斜坡浅水-中等水深区域在理想化条件下可能存在多个由不同氧化还原过程控制的动态化学分带, 从近岸浅水到远洋深水依次发育: 氧化带、NO_3^--NO_2^-富集带、Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带、硫化带、CH_4 富集带和深水 Fe^{2+}区. 它们是大气自由氧对表层海水的氧化、化学跃变层之下反硝化作用、近岸区域锰铁氧化物还原作用、硫酸盐还原作用、产甲烷作用和深水热液 Fe^{2+}输入动态平衡后的结果. 该化学分带模型细化了目前已有的古海洋水化学状态分类, 对现有的古海洋"硫化楔"模型进行了扩展和补充, 并较好解释了早期地球海洋不寻常的 Mo-S-C 同位素地球化学记录. 该化学分带模型对未来早期地球海洋化学演化及元素生物地球化学循环研究具有指导意义.

关键词
元古代
寒武纪早期
海洋氧化还原化学
缺氧
硫化

海洋的氧化还原状态对于地球上的元素生物地球化学循环和生物演化具有重要影响(Anbar和Knoll, 2002; Li等, 2010). 已有的古海洋化学研究表明地球海洋经历了从早期缺氧向现代氧化状态的转变且这一过程与地球大气的氧化密切相关(Lyons 等, 2014). 然而, 具体说来, 海洋的氧化还原状态受控于水体中氧化剂和还原剂之间的供给关系(Raiswell and Canfield, 2012): 在漫长的地球演化过程中, 海洋的氧化可以理解为光合作用释放的氧气不断氧化海洋中还原性物质的过程, 而在局部和较短的时间尺度范围内, 水体氧化还原状态则主要是受区域内有机质和各种氧化剂间的供给平衡所控制(Feng等, 2014; Johnston等, 2010; Li等, 2012). 溶解氧是海洋中最为重要的氧化剂. 通常, 根据溶解氧含量的高低, 可将水体环境划分为氧化($[O_2]$>2 mL/L)、次氧化(2 mL/L> $[O_2]$>0.2 mL/L)和缺氧($[O_2]$<0.2 mL/L)三种氧化还原状态(Wright等, 1995). 但是有机质在降解矿化过程中, 也可以使用其他氧化剂(例如: SO_4^{2-}, Fe^{3+}等)作为

中文引用格式: 李超, 程猛, Algeo T J, 谢树成. 2015. 早期地球海洋水化学分带的理论预测. 中国科学: 地球科学, 45: 1829–1838
英文引用格式: Li C, Cheng M, Algeo T J, Xie S C. 2015. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans (>520 Ma). Science China: Earth Sciences, 58: 1901–1909, doi: 10.1007/s11430-015-5190-7

电子受体, 因而所导致的水体化学状态理论上应远较上述三种状态复杂.

现代海洋, 由于大气氧含量高达21%, 氧化水体在海洋中占据主导(90%), 仅在少数构造格局特殊和物质供应异常地区发育缺氧甚至硫化的水体(硫化水体仅约占0.05%)(Kendall等, 2009; Scott等, 2008). 在有机生产力较高的陆架区域, 在早期成岩过程孔隙水环境中, 由于沉积物中有机质对溶解氧的消耗和物质垂直交换的困难, 沉积物孔隙水中存在自上而下的氧化-还原状态的转变, 并在不同深度出现由不同氧化剂还原过程所控制的多种不同的化学分带(Canfield和Thamdrup, 2009). 相似的化学分带也出现在一些局限缺氧的海洋盆地水体中, 如黑海(Konovalov等, 2005; Murray等, 2005)和Cariaco盆地(Ho等, 2004).

目前古海洋化学研究表明: 寒武纪早期及以前的地球海洋(>520 Ma; 以下简称为早期地球海洋)水体以缺氧分层为主要特征(Canfield等, 2008; Li等, 2010; Lyons等, 2014; Poulton和Canfield, 2011). 这种状态与现代海洋沉积物孔隙水情况类似: 垂向上有限的溶解氧传输导致其他氧化剂在深部水体有机会参与有机质的降解. 在此情况下, 各种氧化剂在海洋中的分布差异便可能导致相似的化学分带的出现. 例如, 在有机质供给充足的陆架区域, 由于河流输入导致早期地球海洋在近岸地区硫酸盐可得性(availability)相对较高并进而发育动态硫化水体(Feng等, 2014; Li等, 2010). 因此, 早期海洋水体化学特征与现代海洋陆架区域孔隙水化学特征之间在理论上应存在可类比性.

结合现代海洋孔隙水中不同氧化剂作用下的化学分带性及我们目前对于早期地球海洋化学状态的理解, 本文尝试对早期地球海洋可能的水化学分带进行理论预测. 这一工作不仅可以帮助进一步完善现有的早期地球海洋化学结构模型, 而且对于深入探讨地质历史时期古海洋化学演化的本质和元素生物地球化学循环都具有重要意义.

1 现代海洋缺氧与沉积物孔隙水化学分带

自然界中, 有机质代谢过程实际上是有机质作为电子供体的氧化还原反应过程. 使用不同氧化剂作为电子受体, 消耗等量有机质反应所释放出的能量具有显著的差别, 其中: O_2>NO_3^->MnO_2>FeOOH>SO_4^{2-}>有机质(通过自身歧化反应), 分别对应于有氧呼吸作用过程、反硝化作用过程、锰还原作用过程、铁还原作用过程、硫酸盐还原作用过程和发酵作用过程(表1). 由于这种能量梯度的存在, 生物呼吸作用消耗有机质将优先使用可以提供更高能量的氧化剂. 现代海洋, 绝大部分有机质在形成后被有氧呼吸过程所消耗, 因此, 海洋的广泛氧化使得其它氧化剂较少有机会参与有机质的氧化降解过程(Berner, 1982). 只有在水体中的溶解氧含量显著降低时, 厌氧呼吸过程才能得以进行. 海洋有机生产力显著增加可以导致海水溶解氧的显著降低(例如: 现代海洋中的氧最小带“OMZ”), 例如: 秘鲁西海岸上升流发育海域, 深水带来的大量营养盐导致该区域初级生产力极大提高, 形成大量有机质(Scholz等, 2011); 有机质在水柱中下沉过程不断消耗水体中的溶解氧并导致其消耗殆尽; 之后, 在水柱中过剩的有机质作用下, 依次发生反硝化作用、Mn还原作用、Fe还原作用和硫酸盐还原作用等过程 (Canfield和Thamdrup, 2009; Schunck等, 2013). 此外, 局限的水体, 例如现代黑海, 由于有限的水体交换阻碍了深部水体中氧气的供应也能导致水体中溶解氧的降低(Neubert等, 2008).

在现代海洋中, 最普遍的溶解氧降低发生在沉积物的孔隙水中, 这种现象在生产力较高的大陆架区域最为显著(Libes, 2009). 在早期成岩过程中, 氧气从水柱向沉积物孔隙水的传递受限于沉积物孔隙

表 1 有机质氧化反应所产生的能量(Libes, 2009)

氧化反应	释放的能量 (kcal/mol CH_2O)
有氧呼吸	
$CH_2O+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$	119.6
反硝化作用	
$CH_2O+4/5NO_3^-+4/5H^+ \rightarrow 2/5N_2+7/5H_2O+CO_2$	113.6
锰还原作用	
$CH_2O+2MnO_2+4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+}+CO_2+3H_2O$	98.4
铁还原作用	
$CH_2O+4Fe(OH)_3+8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+CO_2+11H_2O$	50.4
硫酸盐还原作用	
$CH_2O+1/2SO_4^{2-}+1/2H^+ \rightarrow 1/2HS^-+CO_2+H_2O$	24.4
产甲烷作用(发酵)	
$CH_2O \rightarrow 1/2CO_2+1/2CH_4$	22.4

度和生物扰动强度. 随着沉积物埋藏的加深, 沉积物中充足的有机质首先消耗孔隙水中的溶解氧; 当溶解氧被完全消耗后, 其他各种氧化剂则依次开始发挥作用, 形成不同还原产物在不同深度孔隙水中出现富集的分带现象(图1). 然而, 只有在理想状态下, 图1中所示所有化学分带才能在孔隙水中同时出现.

需要指出的是: (1) 各化学分带之间在空间上存在重叠, 而非完全截然的关系. 比如, 反硝化过程可以在低氧含量的孔隙水中发生(Jensen等, 2008); Fe还原过程也可以和硫酸盐还原过程同时发生(Canfield等, 1993). (2) 各化学分带还原产物可以在垂向上发生迁移与消耗, 因此, 各化学分带是动态维持的. 比如, Fe^{2+}离子可以与向上迁移的H_2S反应生成黄铁矿沉淀(Raiswell和Canfield, 2012), Mn^{2+}离子可以渗透到上层的氧化带被重新氧化(Canfield等, 1993).

2　早期地球海洋与现代海洋沉积物孔隙水和缺氧海洋盆地的对比

地球大气经历了漫长反复的演化过程才达到今天的氧化水平. 在演化的早期阶段, 除约2.1 Ga前后碳-硫同位素异常指示当时大气氧含量可能短暂地达到相对较高水平(Planavsky等, 2012; Canfield等, 2013)外, 地球大气在大部分时间里均处于极低的氧含量水平(Canfield, 2005; Holland, 2006), 如: Cr同位素表明在1.8~0.8 Ga期间, 大气氧含量可能不超过今天水平的0.1%(Planavsky等, 2014). 在较低的大气氧含量下, 虽然海洋表层可能被氧化但深部水体则保

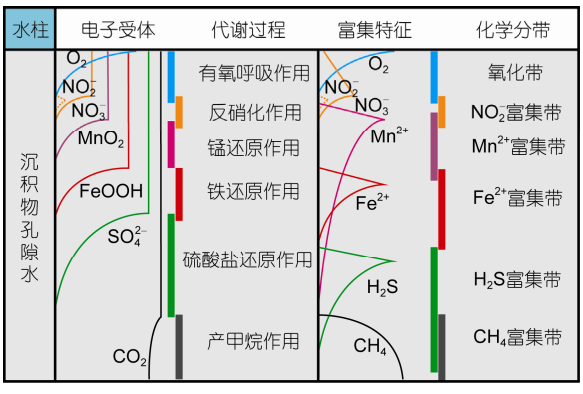

图 1　现代海洋沉积物孔隙水化学分带理想模型

修改自 Canfield 和 Thamdrup (2009)

持广泛的缺氧. Ozaki和Tajika(2013)的数学模型计算表明: 当大气氧含量低于目前含量的~60%~70%时, 海洋就会发生全球性缺氧. 此外, 沉积S同位素数据及其模型计算结果表明海洋在寒武纪早期(>520 Ma)仍具有极低的硫酸盐含量(<2 mmol/L)(Loyd等, 2012; Feng等, 2014), 这暗示此时海洋氧化程度可能仍然不高; 而Mo同位素研究表明海洋可能直到早/中寒武之交(~521 Ma; Chen 等, 2015), 甚至泥盆纪后才真正氧化(Dahl等, 2010). 因此, 早期地球海洋与现代海洋沉积物孔隙水具有相似的化学特征, 即: 溶解氧含量均较低, 这使得除氧气以外的其他氧化剂有机会参与剩余有机质的降解. 这也使得早期地球海洋可能像现代缺氧海洋盆地一样具有与现代沉积物孔隙水相似的化学分带.

尽管现代海洋沉积物孔隙水和缺氧海洋盆地具有相似的化学分带, 但这两个分带系统中的化学带的厚度是非常不同的. 沉积物中的次氧化带(包括NO_3^--NO_2^-富集带、Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带)由于相应氧化剂较低的含量通常非常薄(一般为毫米至厘米级)(Thamdrup, 2000). 但如此薄的化学带部分原因是由于沉积物中低孔隙度所导致的水体流动的停滞, 物质传递主要依靠扩散作用所致(Li和Gregory, 1974). 相比之下, 由于沉积物孔隙水中非常高的硫酸盐含量, 下伏的硫化带则相对厚很多(可达数十米或更厚). 对于现代海洋中发生垂向化学分带的水柱, 次氧化带则会变厚, 例如黑海的次氧化带厚度可达~30 m (Konovalov等, 2005; Murray等, 2005)而Cariaco盆地的次氧化带厚度则达到~100~150 m (Ho等, 2004). 尽管由于海水中Fe和Mn含量很低导致Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带非常薄, 但它们与NO_3^--NO_2^-富集带在一定程度上也出现重叠. 在这些垂向化学分带的现代海洋系统中, 垂向上小规模的水流扰动增强了垂向上物质的传递进而导致了海洋系统中次氧化带厚度的增加. 对于水平化学分带的早期地球海洋(见第3和第4节), 尽管垂直分层显著, 但相对容易的水平方向上的水流物质传递使得对应的水平化学分带变得非常宽, 可能可以达到数百米到上百公里的规模. 例如, Poulton等(2010)对北美1.88~1.83 Ga Animikie盆地的水化学空间结构的研究就表明海洋硫化带的水平方向规模超过100 km. 尽管早期地球海洋水平化学分带具有更大的规模, 但是控制其化学分带的地球化学机制与现代海洋

沉积物和缺氧盆地的垂向化学分带应该是一致的.

3 早期地球海洋近岸硫化水体的发育机制与“硫化楔”古海洋化学结构

海水硫化是在缺氧条件下硫酸盐还原菌利用有机质还原海水中的硫酸盐产生硫化氢(H_2S)并进一步与周围海水中活性铁等物质反应平衡后的结果(Johnston等, 2010), 因此充足的硫酸盐和有机质的供应是硫化发生的前提. 现代海水中的硫酸盐含量高达28 mmol/L. 在充足的硫酸盐供给下, 有机质的供给成为约束海洋硫化发育的重要因素. 在现代开阔海洋中, 硫化水体多分布于上升流发育海域. 这是由于上升流携带的营养盐促进了海洋生产力的提高, 而海洋生产力的提高在消耗了海水中的溶解氧、NO_3^-和铁锰氧化物等之后得以继续还原海水中的硫酸盐(Canfield和Thamdrup, 2009; Schunck等, 2013), 因而产生了硫化水体. 这体现了在现代海洋高硫酸盐供给情况下有机质对海洋硫化水体发育的控制. 然而, 在广泛缺氧环境下细菌对硫酸盐的快速还原消耗与黄铁矿的大量埋藏(Kah等, 2004; Canfield和Farquhar, 2009)导致早期地球海洋通常具有极低的硫酸盐含量(Kah等, 2004; Li等, 2010; Loyd等, 2012). 因此, 理论上, 在给定的活性铁输入的情况下, 早期地球海洋硫化水体的发育既可能受控于海洋有机质供给(Johnston等, 2010; Poulton等, 2010)也可能受控于海洋硫酸盐的可得性(Feng等, 2014; 金承胜等, 2014; Li等, 2010)或者二者都有可能(Li 等, 2012; 2015).

由于受陆地营养盐输入的控制, 陆地边缘海洋是海洋生产力的关键区域. 现代陆地边缘海洋约占海洋面积的6%, 但却贡献了全球超过40%的海洋有机净产量(net production)(Ducklow和Mccallister, 2004). 基于相似的原因, 早期地球海洋在大陆架区域同样具有较高的有机生产力. 在充足的有机碳供给和极低的海洋硫酸盐含量的条件下, 河流氧化风化硫酸盐的输入将使近岸地区在理论上成为唯一可能有足够硫酸盐形成海水硫化的区域. 若河流输入的硫酸盐能够导致近岸区域出现硫化, 那么低盐度河水与高盐度海水在垂直分层海洋中的混合方式将使硫化水体从近岸向远洋(即水平/倾斜方向)大致呈楔状发育(Feng等, 2014; Li等, 2010; Li等, 2012)(图2). 由于大气自由氧与海水的交换和平衡作用, 楔状硫化水体之上的表层浅水主要表现为氧化水体化学特征并阻止了硫化水体向海岸方向的扩张; 楔状硫化水体之下远洋深水环境, 由于硫酸盐含量的降低和热液等输入大量Fe^{2+}, 发育铁化水体(Poulton和Canfield, 2011)并阻止了硫化水体向远洋方向的扩张. 早期地球海洋这种独特的古海洋氧化还原结构被称为“硫化

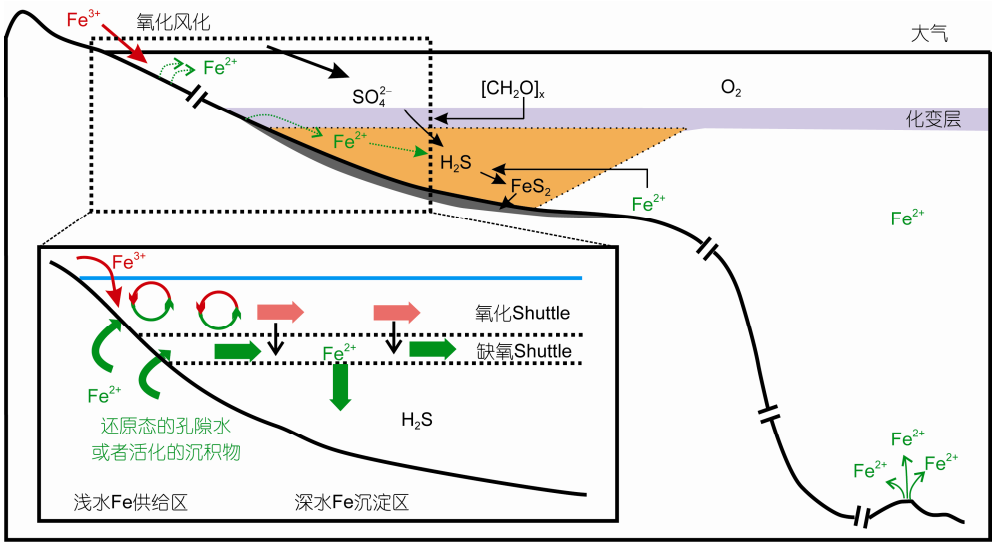

图 2 “硫化楔”古海洋化学结构模型与陆架地区的活性铁迁移

修改自 Li 等(2010), Raiswell 和 Canfield(2012)

楔”古海洋化学结构(Li等, 2010).

需要指出的是: (1) 理论上, 近岸楔状硫化水体与硫酸盐还原带在空间上存在一定的差异, 这是由于水体的硫化与否还取决于海洋中硫酸盐还原作用生产H_2S和活性铁输入消耗H_2S之间的平衡关系(Johnston等, 2010). 当水体中的O_2, NO_3^-, MnO_2和氧化铁消耗殆尽时, 若水体中仍然有足够的有机质, 则硫酸盐便会在硫酸盐还原菌作用下发生硫酸盐还原并生成H_2S. 若此时水体中存在高活性Fe (此处定义为水体中及早期成岩阶段可与H_2S反应的Fe) (Raiswell和Canfield, 1998), H_2S将与高活性Fe反应生成FeS_2沉淀. 因此, 只有在硫酸盐还原过程形成的H_2S超过高活性Fe的供给时(即摩尔比>2∶1), 水体才会发育硫化. 基于此, 理论上硫酸盐还原区的范围要大于硫化楔的范围. (2) 海底热液来源铁可能是深层铁化水体中Fe^{2+}的主要/重要来源.现代海洋铁循环研究表明: 除海底热液来源外, 河流输入、风尘携带、冰川搬运等都是海洋铁的重要来源(Raiswell和Canfield, 2012). 然而, 已有的早期地球海洋热液活动的研究(Kump和Seyfried, 2005)和含铁建造(Iron Formation)沉积的广泛出现(Isley和Abbott, 1999)都表明早期地球海底热液来源铁的输入非常显著, 因而非常可能是深层铁化带中Fe^{2+}的主要/重要来源. 其输入通量的大小限制了早期地球海洋中硫化楔在海洋方向一侧的边界位置.

4　早期地球海洋水化学分带的理论预测

通过对早期地球海洋近岸硫化水体形成机制的分析(第3节), 同时结合早期地球海洋与现代海洋沉积物孔隙水及缺氧盆地的对比分析(第2节), 我们预测早期地球海洋可能从近岸浅水至远洋深水存在以下水化学分带: 氧化带、NO_3^--NO_2^-富集带、Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带、H_2S富集带(即“硫化带”或上述“硫化楔”)、CH_4富集带和深水Fe^{2+}区(图3). 它们是大气自由氧对表层海水的氧化、化学跃变层下反硝化作用、近岸区域锰铁氧化物还原作用、硫酸盐还原作用、产甲烷发酵作用和深水热液Fe^{2+}输入动态平衡后的结果. 表层氧化带、中等水深“硫化楔”以及深水Fe^{2+}区的形成在第3节中已有论述, 本节将重点介绍目前尚未被关注的NO_3^--NO_2^-富集带、Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带和甲烷富集带的 形成.

4.1　NO_3^--NO_2^-富集带

现代海洋中NO_3^-主要来源于河流输入、大气沉降和海洋有机质的分解(Libes, 2009). 在缺氧分层的海洋中, 尽管有机质的厌氧氧化作用得到增强, 但是表

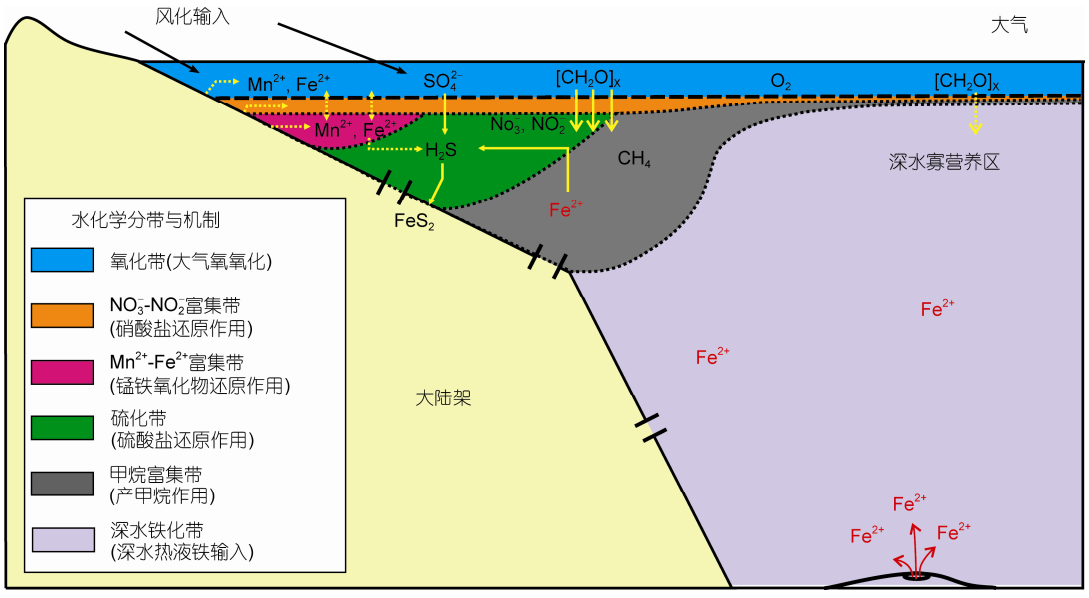

图 3　早期地球海洋氧化还原分带概念模型简图

图中各化学带的相对大小只具有概念说明的意义, 其可能与早期海洋中各化学分带的实际相对大小并不相当

层海洋产生的有机质仍旧主要在表层氧化海水中以有氧呼吸的方式分解并通常会在化学跃变层附近产生NO_3^-的富集(Libes, 2009). 因此, 对于早期地球缺氧分层海洋而言, 表层海水中NO_3^-应从近岸至远洋均有分布, 但理论上在陆架高生产力地区含量最高. 在表层氧化海水之下, 由于溶解氧的缺乏, 这一NO_3^-富集带将首先通过反硝化作用对过剩有机质进行降解. 这一反硝化过程的最终产物是N_2(表1), 但由于N_2极低的溶解度, 其难以在水体中富集, 而中间易溶产物NO_2^-则会相对得以富集, 出现表层氧化水体下的NO_3^--NO_2^-富集带. 对现代海洋的调查结果显示: 由于近岸地区高生产力对水体中氧气的快速消耗, 使得NO_3^-在陆架地区对于有机碳的氧化贡献率可以高达69%之多; 在贫营养的远洋地区, 其对有机碳氧化的贡献率也能达到4.4% (Libes, 2009). 需要特别指出的是: 在远洋地区虽然NO_3^-对于有机质的氧化比例比陆架地区低很多, 但是由于远洋地区极低的生产力, 有机产量在消耗了水体中的氧气之后, 只能维持到厌氧反应中的NO_3^-还原. 因此, 从有机质厌氧氧化角度讲, NO_3^-还原在远洋地区的意义更大. 基于此, 尽管硝酸盐在早期地球海洋中含量可能较低(Fennel等, 2005), 但其意义同样可能非常重大.

4.2 Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带

由于氧化铁以及氧化锰等其他氧化物在水体中的溶解度较低, 它们的还原理论上应该主要出现在其所在的沉积物孔隙水中. 然而, 根据目前对缺氧盆地沉积物铁富集的原因调查(Raiswell和Canfield, 2012), 陆源铁从盆地边缘向盆地中心迁移存在两种方式(见图2): 一是陆架沉积物孔隙水中再次活化的Fe^{2+}进入表层氧化水体后被再次氧化为纳米级颗粒氧化铁或氢氧化铁, 在表层氧化水体中得以水平传输(即: 氧化shuttle), 并最终被下伏的还原水体还原和沉淀; 二是陆架孔隙水中再次活化的Fe^{2+}进入化学跃变层, 得以水平传输(即: 缺氧shuttle)和最终被下伏还原水体沉淀. 相似地, 陆源锰亦可能存在这两种水平传输方式. 因此, 在陆地边缘缺氧水体中有可能在小范围内形成氧化铁和氧化锰对硫酸盐还原过程的抑制或竞争关系, 进而形成一个局部的Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带. 需要指出的是: 氧化锰的存在可以氧化Fe^{2+}, 即: 当环境中有较多的氧化锰时, 氧化铁还原过程是不可能发生的(Scott和Lyons, 2012). 因此, 理论上Mn^{2+}富集带应位于Fe^{2+}富集带之上. 在早期地球极低的大气氧含量下, 陆源氧化铁氧化锰对海洋的输入应相对较低, Mn^{2+}和Fe^{2+}富集带理论上也应该相对较小. 考虑到Mn^{2+}和Fe^{2+}富集带在实际工作中可能较难区分且它们在地球化学行为方面具有诸多相似性, 为简化起见, 我们将它们在模型中合并为一个带, 即Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带.

如上所述, Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带在早期地球海洋中可能规模上相对较小, 然而Fe和Mn在古-现代海洋都是主量元素, 其在早期地球海洋陆架地区的氧化还原作用中的意义应该是显著的. 例如: 现代海洋在陆架地区由Mn^{4+}对有机质氧化贡献率可达6.9%, 而Fe^{3+}则对有机质氧化贡献率可以高达20% (Libes, 2009). 此外, 若这一分带在全球海洋范围内的广泛存在则可能对早期地球海洋氧化还原敏感微量元素的生物地球化学循环具有重要意义. 一个具体案例是铁锰氧化和还原会吸附和释放Mo等氧化还原敏感元素并发生相应的同位素分馏(即: Fe-Mn Shuttle; Algeo和Tribovillard, 2009; 程猛等, 2015). 早期地球海洋硫化页岩Mo同位素组成(δ^{98}Mo)研究表明在晚新元古代-寒武纪早期地球海洋已经具有了与现代海洋相似的δ^{98}Mo(~2.3‰) (Kendall等, 2015; Lehmann等, 2007; Wen等, 2011; Wen等, 2015), 暗示这一时期古海洋已经完全氧化(Chen等, 2015). 然而, 这一结论与这一时期其他地球化学记录所暗示的广泛的海洋缺氧和硫化(Feng等, 2014; Goldberg等, 2007; Li等, 2010; Och等, 2013; Wen等, 2014; Wille等, 2008)相矛盾. 最新的研究表明这一时期偏高的海水δ^{98}Mo可能与古海洋中广泛出现的Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带中Fe-Mn Shuttle对同位素较轻的Mo的搬运和在附近的硫化楔水体中的有效沉积有关(Kendall等, 2015; Wen等, 2015)[1].

4.3 甲烷富集带

类比于现代海洋沉积物孔隙水化学分带特征和机制, 我们预测在绝大部分陆源氧化剂被有机质消

1) Cheng M, Li C, Zhou L, Algeo T J, Jin C, Lei L, Feng L, Jiang S. 2015. The euxinic-wedge model: Linkage of Fe-Mn shuttles, Mo cycling, and seawater sulfate in the early Cambrian ocean. Geochim Cosmochim Acta, under review.

耗殆尽后, 剩余的部分有机质会发生发酵作用(fermentation)(表1)而生成甲烷, 因而在早期地球海洋中的硫酸盐还原带之下可能存在一个产甲烷的区域. 这个产甲烷带应与深水的铁化区(即富含Fe^{2+})在一定范围上重叠, 但随着有机质在远洋寡营养区的逐渐减少, 这个产甲烷带应逐渐消失. 这一预测与早期地球海洋中碳同位素极低有机质在深水沉积物中的广泛保存相符(例如: $\delta^{13}C<-40‰$)(Eigenbrode和Freeman, 2006). 这一预测可能在解释早期地球海洋盆地深水相保存的碳酸盐整体上具有极负的碳同位素组成($\delta^{13}C$)上具有重要意义. 例如: 华南埃迪卡拉纪(635~551 Ma)盆地相陡山沱组被发现整体具有较负的碳同位素组成($\delta^{13}C<-8‰$)(Jiang等, 2007), 这一现象可以解释为产甲烷带释放的甲烷在上升至表层海洋后被氧化为具有极轻$\delta^{13}C$的溶解无机碳并进而贡献沉积碳酸盐的结果.

4.4 模型的理论注释

需要指出的是: (1) 这里提出的早期地球海洋水化学分带模型为高度理想化的理论模型. 一个理论化学带的出现应由相应的地球化学条件来控制, 例如硫化楔水体的出现就由Fe-S-C的动态平衡所控制(见第3节). (2) 硫化带之上发育的Fe^{2+}富集带和深水Fe^{2+}区有本质上的区别: 首先, 深水水柱中富集的Fe^{2+}离子应该主要来自热液供给(见第3节), 未经历还原过程, 而硫化楔之上Fe^{2+}富集带中Fe^{2+}则主要来自陆源输入氧化Fe的还原; 其次, 近岸Fe^{2+}富集带所在区域具有较多的Fe氧化物和硫酸根离子, 产甲烷过程不可能发生, 而深水Fe^{2+}化水体则可能发生; 最后, 近岸Fe^{2+}富集带所在区域的Fe氧化物和硫酸根离子是重要的氧化剂, 而深水Fe^{2+}区水体(不包括接近氧化表层的铁化水体)可能不含任何氧化剂, 因此从这个角度讲深水Fe^{2+}区水体比近岸Fe^{2+}富集带(甚至硫酸盐还原带中的硫化水体)的氧化程度更低. (3) 除深水Fe^{2+}区外该模型各分带的存在均是基于陆架区域充足有机产量为前提, 在此情况下各分带仅受氧化剂供应的控制. 但是, 应该指出的是在自然情况下陆架区域有机质产量并非总是充足, 因而可能重要影响各氧化还原分带的存在和分布, 例如: 不充足的有机产量将导致深水水化学分带(注: 不包括深水Fe^{2+}区)的依次消失.

5 早期地球海洋水化学分带的意义

早期地球海洋化学在陆架-斜坡浅水-中等水深区的水平-倾斜化学分带体现了早期地球海洋氧化的方向性, 即: 大气氧通过水-气平衡直接氧化海水和间接通过陆地风化作用输入氧化剂对海洋进行自上而下、由浅及深(水平意义上)的氧化. Fe-Mn氧化物在海水中的溶解度非常低, 但是通过反复的氧化沉淀-还原释放过程等同于有效地强化了氧气从表层氧化带向深水的传递. 硫化水体可能起到了浅水氧化环境和深水缺氧环境之间的缓冲带的作用. 在这样一个动态的缓冲带作用下, 深水环境中大量的还原剂(特别是Fe^{2+})无法到达浅水, 这可能为早期生命的演化提供了局部适宜的环境. 通过上述过程不断将氧化剂从陆地带到海洋、从浅水到达深水, 从而实现海洋的逐步氧化. 此外, 由于风化作用输入到海洋的各种营养盐是控制海洋生产力的根本因素, 因此, 大气氧含量增加导致的陆地风化增加, 进而陆源营养盐输入的增加将有利于海洋生产力的提高. 由于水化学分带完整性的重要控制因素在于有机质的供给, 因此有机质供给的增加有利于水化学分带的维持, 而其中硫化水体的发育会促进大量有机质和黄铁矿的埋藏(Canfield, 2005), 从而减少了氧气的消耗, 间接促进了大气氧含量的增加. 因此, 海洋水化学分带一方面体现了大气对海洋的氧化过程, 另一方面又对大气氧含量的增加起到了有效的正反馈. 这种水-气相互作用可能对于理解地球历史上大气和海洋演化的过程和机制具有重要的意义.

早期地球海洋水化学分带对古海洋中许多重要元素的生物地球化学循环都具有重要的影响. (1) N带中的反硝化作用是海洋氮逃逸的重要方式, 有可能造成海洋总体上氮的匮乏并影响海洋生物中与氮有关的生物化学过程(Ader等, 2014). (2) Mn-Fe带中的Mn和Fe的氧化和还原会吸附和释放许多生物代谢必需的营养元素(如Mo, V, Ni等), 从而导致这些元素的定向迁移和再分配, 从而形成显著的空间差异性(例如: Dellwig等, 2010; Goldberg等, 2009; 亦见第4节有关论述). (3) 氧化铁吸附是海洋中磷(P)的重要输出方式, 而P通常认为是控制海洋生产力的重要元素(Tyrrell, 1999). 因此, Mn-Fe带中氧化铁的氧化和还原对于P的生物地球化学循环构成重要影响. (4)

微量元素如U, Mo, Zn, Pb和V等受到H_2S的控制在沉积物中富集强烈, 因此其海洋库的发育显著的受到硫化水体的约束(Scott等, 2008). (5) 另外, 这种水平水化学的空间分带也可能是造成早期地球海洋多种同位素地球化学记录存在空间差异性的根本原因. 例如: 广泛存在于早期地球海洋中的硫同位素的空间梯度被认为与硫化水体的形成和分布在机制上是一致的, 即与此水化学分带有关(Feng等, 2014; Li等, 2010); 同样, 广泛存在的碳同位素空间梯度则可能反映了海洋氧化还原分带导致的海洋碳循环空间差异性(Jiang等, 2010).

综上所述, 早期地球海洋的水化学分带对地质历史时期大气海洋的氧化以及海洋元素地球化学循环等都具有重要的影响. 因此, 未来在探讨具体研究地区的早期地球海洋生物地球化学过程时, 充分考虑早期地球海洋的水化学空间分带性变得非常必要.

6 小结

早期地球海洋(>520 Ma)与现代海洋高生产力陆架区沉积物孔隙水具有相似的化学特征, 因而可能存在相似的化学分带. 然而, 不同的是早期地球海洋的化学分带是从近岸浅水至远洋深水的水平-倾斜分带, 因而理论上其单个化学带规模可达上百公里. 结合目前对于早期地球海洋化学空间结构和形成机制的理解, 我们提出理想情况下在陆架-斜坡浅水-中等水深区可能存在多个由不同氧化还原过程控制的动态化学分带; 从近岸浅水到远洋深水依次发育: 氧化带、NO_3^--NO_2^-富集带、Mn^{2+}-Fe^{2+}富集带、H_2S富集带、CH_4富集带和深水Fe^{2+}区. 它们是大气自由氧对表层海水的氧化、化学跃变层附近反硝化作用、近岸区域锰铁氧化物还原作用、硫酸盐还原作用、产甲烷作用和深水热液Fe^{2+}输入动态平衡后的结果. 这些不同水化学环境之间存在空间顺序也存在相互重叠和相互作用, 体现了早期地球海洋化学在空间上的高度差异性和在时间上的高度动态性. 这种早期地球海洋的化学分带可能体现了大气自由氧直接和间接地对早期地球海洋自上而下、由近岸浅水至远洋深水的氧化进程, 并可能对早期地球大气海洋的氧化和海洋元素生物地球化学循环产生重要影响.

致谢 本文思想的形成源于与国内外同行的广泛交流和讨论, 他们主要包括殷鸿福院士、储雪蕾研究员、朱茂炎研究员、周传明研究员、沈冰教授、史晓颖教授、肖书海教授、蒋干清教授, Timothy Lyons教授, Noah Planavsky助理教授及博士生Dalton Hardisty. 两位审稿专家对论文提出宝贵的修改意见, 在此一并表示感谢.

参考文献

程猛, 李超, 周炼, 谢树成. 2015. 钼海洋地球化学与古海洋化学重建. 中国科学: 地球科学, 45: 1649–1660

金承胜, 李超, 彭兴芳, 崔豪, 石炜, 张子虎, 罗根明, 谢树成. 2014. 华南寒武纪早期海洋化学状态的时空波动. 中国科学: 地球科学, 44: 851–863

Ader M, Sansjofre P, Halverson G P, Busigny V, Trindade R I F, Kunzmann M, Nogueira A C R. 2014. Ocean redox structure across the Late Neoproterozoic Oxygenation Event: A nitrogen isotope perspective. Earth Planet Sci Lett, 396: 1–13

Algeo T J, Tribovillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. Chem Geol, 268: 211–225

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

Berner R A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. Am J Sci, 282: 451–473

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

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, Thamdrup B. 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term “suboxic” would go away. Geobiology, 7: 385–392

Canfield D E, Ngombi-Pemba L, Hammarlund E U, Bengtson S, Chaussidon M, Gauthier-Lafaye F, Meunier A, Riboulleau A, Rollion-Bard C, Rouxel O, Asael D, Pierson-Wickmann A C, El Albani A. 2013. Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth’s

atmosphere. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 16736–16741
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, Thamdrup B, Hansen J W. 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. Geochim Cosmochim Acta, 57: 3867–3883
Chen X, Ling H, Vance D, Shields-Zhou G A, Zhu M, Poulton S W, Och L M, Jiang S, Li D, Cremonese L, Archer C. 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals. Nat Comm, 6: 7142
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
Dellwig O, Leipe T, März C, Glockzin M, Pollehne F, Schnetger B, Yakushev E V, Böttcher M E, Brumsack H. 2010. A new particulate Mn-Fe-P-shuttle at the redoxcline of anoxic basins. Geochim Cosmochim Acta, 74: 7100–7115
Ducklow H, McCallister S L. 2004. The biogeochemistry of carbon dioxide in the coastal oceans. In: Robinson A R, Brink K, eds. The Global Coastal Ocean—Multiscale Interdisciplinary Processes. The Sea. Cambridge: Harvard University Press. 269–315
Eigenbrode J L, Freeman K H. 2006. Late Archean rise of aerobic microbial ecosystems. Proc Natl Acad Sci USA, 103: 15759–15764
Feng L, Li C, Huang J, Chang H, Chu X. 2014. A sulfate control on marine mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529–521 Ma) Yangtze platform, South China. Precambr Res, 246: 123–133
Fennel K, Follows M, Falkowski P. 2005. The co-evolution of the nitrogen, carbon and oxygen cycles in the Proterozoic ocean. Am J Sci, 305: 526–545
Goldberg T, Archer C, Vance D, Poulton S W. 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides. Geochim Cosmochim Acta, 73: 6502–6516
Goldberg T, Strauss H, Guo Q, Liu C. 2007. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 254: 175–193
Ho T Y, Taylor G T, Astor Y, Varela R, Müller-Karger F, Scranton M I. 2004. Vertical and temporal variability of redox zonation in the water column of the Cariaco Basin: Implications for organic carbon oxidation pathways. Mar Chem, 86: 89–104
Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. Phil Trans Royal Soc B-Biol Sci, 361: 903–915
Isley A E, Abbott D H. 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. J Geophys Res-Atmos, 1041: 15461–15477
Jensen M M, Kuypers M M M, Lavik G, Thamdrup B. 2008. Rates and regulation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification in the Black Sea. Limnol Oceanogr, 53: 23–36
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 δ^{13}C gradient. Earth Planet Sci Lett, 261: 303–320
Jiang G, Wang X, Shi X, Zhang S, Xiao S, Dong J. 2010. Organic carbon isotope constraints on the dissolved organic carbon (DOC) reservoir at the Cryogenian-Ediacaran transition. Earth Planet Sci Lett, 299: 159–168
Johnston D T, Poulton S W, Dehler C, Porter S, Husson J, Canfield D E, Knoll A H. 2010. An emerging picture of Neoproterozoic ocean chemistry: Insights from the Chuar Group, Grand Canyon, USA. Earth Planet Sci Lett, 290: 64–73
Kah L C, Lyons T W, Frank T D. 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. Nature, 431: 834–838
Kendall B, Creaser R A, Gordon G W, Anbar A D. 2009. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollogorang Formations, McArthur Basin, northern Australia. Geochim Cosmochim Acta, 73: 2534–2558
Kendall B, Komiya T, Lyons T W, Bates S M, Gordon G W, Romaniello S J, Jiang G, Creaser R A, Xiao S, McFadden K, Sawaki Y, Tahata M, Shu D, Han J, Li Y, Chu X, Anbar A D. 2015. Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the late Ediacaran Period. Geochim Cosmochim Acta, 156: 173–193
Konovalov S K, Murray J W, Luther G W III. 2005. Basic processes of Black Sea biogeochemistry. Oceanography, 18: 24–35
Kump L R, Seyfried W E. 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. Earth Planet Sci Lett, 235: 654–662
Lehmann B, Nägler T F, Holland H D, Wille M, Mao J, Pan J, Ma D, Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. Geology, 35: 403–406
Li C, Love G D, Lyons T W, Fike D A, Sessions A L, Chu, X. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 328: 80–83
Li C, Love G D, Lyons T W, Scott C T, Feng L, Huang J, Chang H, Zhang Q, Chu X. 2012. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine

basin, Datangpo Formation, South China. Earth Planet Sci Lett, 331-332: 246–256
Li C, Planavsky N J, Love G D, Reinhard C T, Hardisty D, Feng L J, Bates S M, Huang J, Zhang Q R, Chu X L, 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
Li Y-H, Gregory S. 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta, 38: 703–714
Libes S M. 2009. Introduction to Marine Biogeochemistry. 2nd ed. Burlington-San Diego-London: Elsevier Academic Press. 169–324
Loyd S J, Marenco P J, Hagadorn H W, Lyons T W, Kaufman A J, Sour-Tovar F, Corsetti F A. 2012. Sustained low marine sulfate concentrations from the Neoproterozoic to the Cambrian: Insights from carbonates of northwestern Mexico and eastern California. Earth Planet Sci Lett, 339-340: 79–94
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
Murray J W, Fuchsman C, Kirkpatrick J, Paul B, Konovalov S K. 2005. Species and signatures of nitrogen transformation in the suboxic zone of the Black Sea. Oceanography, 18: 36–47
Neubert N, Nägler T F, Böttcher M E. 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. Geology, 36: 775–778
Och L M, Shields-Zhou G A, Poulton S W, Manning C, Thirlwall M F, Li D, Chen X, Ling H, Osborn T, Cremonese L. 2013. Redox changes in Early Cambrian black shales at Xiaotan section, Yunnan Province, South China. Precambr Res, 225: 166–189
Ozaki K, Tajika E. 2013. Biogeochemical effects of atmospheric oxygen concentration, phosphorus weathering, and sea-level stand on oceanic redox chemistry: Implications for greenhouse climates. Earth Planet Sci Lett, 373: 129–139
Planavsky N J, Bekker A, Hofmann A, Owens J D, Lyons T W. 2012. Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. Proc Natl Acad Sci USA, 109: 18300–18305
Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, 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. 2011. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history. Elements, 7: 107–112
Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago. Nat Geosci, 3: 486–490
Raiswell R, Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. Am J Sci, 298: 219–245
Raiswell R, Canfield D E. 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. Geochem Perspect, 1: 1–220
Scholz F, Hensen C, Noffke A, Rohde A, Liebetrau V, Wallmann K. 2011. Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area—Response to ENSO-related oxygen fluctuations in the water column. Geochim Cosmochim Acta, 75: 7257–7276
Schunck H, Lavik G, Desai D K, Großkopf T, Kalvelage T, Löscher C R, Paulmier A, Contreras S, Siegel H, Holtappels M, Rosenstiel P, Schilhabel M B, Graco M, Schmitz R A, Kuypers M M M, LaRoche J. 2013. Giant hydrogen sulfide plume in the oxygen minimum zone off Peru supports chemolithoautotrophy. PLoS One, 8: e68661
Scott C, Lyons T W. 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. Chem Geol, 324-325: 19–27
Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. Nature, 452: 456–459
Thamdrup B. 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. In: Schink B, ed. Advances in Microbial Ecology. Vol. 16. New York: Springer. 41–84
Tyrrell T. 1999. The relative infuences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. Nature, 400: 525–531
Wen H, Carignan J, Zhang Y, Fan H, Cloquet C, Liu S. 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. Geology, 39: 775–778
Wen H, Carignan J, Chu X, Fan H, Cloquet C, Huang J, Zhang Y, Chang H. 2014. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian. Chem Geol, 390: 164–172
Wen H, Fan H, Zhang Y, Cloquet C, Carignan J. 2015. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 164: 1–16
Wille M, Nägler T F, Lehmann B, Schröder S, Kramers J D. 2008. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary. Nature, 453: 767–769
Wright J M, Colling A, Bearman G. 1995. Seawater: Its Composition, Properties and Behaviour, 2nd ed. New York: Pergamon Press. 166