中国科学: 地球科学 2014 年 第 44 卷 第 5 期: 851 ~ 863
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

# 华南寒武纪早期海洋化学状态的时空波动

金承胜, 李超*, 彭兴芳, 崔豪, 石炜, 张子虎, 罗根明, 谢树成

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

* 联系人, E-mail: chaoli@cug.edu.cn

收稿日期: 2013-03-14; 接受日期: 2013-06-14; 网络版发表日期: 2014-04-15

国家重大科学研究计划项目(编号: 2013CB955700)、国家重点基础研究发展项目计划(编号: 2011CB808800)、国家自然科学基金项目(批准号: 41172030)和教育部新世纪优秀人才支持计划项目(批准号: NCET-11-0724)资助

**摘要** 继新元古代埃迪卡拉纪真核生物辐射之后, 寒武纪生命大爆发建立了现今动物门类和海洋生态系统的总体格架. 本文系统研究了目前华南寒武系纽芬兰统-第二统南皋阶 Fe-S-C 海洋化学数据在时间和空间(近岸-远洋)上的波动特征, 发现寒武纪早期表层海洋虽已氧化, 但深部海洋仍旧广泛缺氧铁化, 硫化水体可能仅动态出现在陆架缺氧区域且受到硫酸盐供给的重要控制. 伴随海侵、海退和硫酸盐输入等关键地球化学要素的波动, 华南寒武纪早期这种海洋化学状态的空间结构展现了阶段性演化特征, 并与这一时期生物辐射、"灭绝"的空间差异性和阶段性一致. 生物与水化学的相关性还进一步表明早期动物可能具有较好地适应低氧环境的生存能力, 但水体的硫化对其却是致命的. 这一观点可很好地解释梅树村阶 Ni-Mo 富集层沉积时期陆架地区小壳动物群和外陆架-斜坡相海绵动物的消失. 因此, 海洋化学条件的时空波动及其效应很可能是寒武纪早期生命出现阶段式"灭绝"和辐射的关键原因之一.

**关键词**
华南
寒武纪早期
海洋化学
缺氧硫化
寒武纪生命大爆发

晚新元古代-寒武纪早期是地球生命演化的关键时期. 在前寒武纪-寒武纪之交(Precambrian-Cambrian Boundary, PCB, 约 541 Ma), 新元古代埃迪卡拉类型生物群发生灭绝, 而寒武纪早期又出现了阶段式的生命大爆发(朱茂炎, 2010; Knoll 和 Carroll, 1999; Marshall, 2006; Shu, 2008; Zhu 等, 2007). 早寒武纪晋宁期-梅树村期出现了以小壳动物群为代表的生物骨骼化和两侧对称动物的繁盛, 并在化石记录上呈现阶段性的辐射和"灭绝"(朱茂炎, 2010; Steiner 等, 2007; Zhu 等, 2007); 至南皋期, 以澄江动物群为代表的现今重要动物门类均已面世, 表明动物的演化达到了高峰(朱茂炎, 2010; Knoll 和 Carroll, 1999; Marshall, 2006; Shu, 2008; Zhu 等, 2007). 随着新元古代晚期(约 550 Ma)捕食性动物的出现(Bengston 和 Zhao, 1992), 并在寒武纪早期生态系统中的发展, 现代海洋生物地球化学循环开始逐步形成(Logan 等, 1995).

一般认为, 在寒武纪早期深部海洋完全氧化以后, 海洋生物地球化学循环已接近于现今海洋, 从而导致了寒武纪生命的大爆发(Knoll 和 Carroll, 1999; Logan 等, 1995; Scott 等, 2008). 然而, 近年来, 华南寒武系梅树村阶黑色页岩 Fe-S-C 化学及微量元素数据表明, 缺氧和硫化(缺氧水体中含游离 $H_2S$) 水体

中文引用格式: 金承胜, 李超, 彭兴芳, 等. 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
英文引用格式: Jin C S, Li C, Peng X F, et al. 2014. Spatiotemporal variability of ocean chemistry in the early Cambrian, South China. Science China: Earth Sciences, 57: 579–591 doi: 10.1007/s11430-013-4779-y

仍然广泛分布(Goldberg 等, 2007; Guo 等, 2007a; Wille 等, 2008). 另一方面, 华南晚新元古代深水相老堡组铁组分化学、微量元素及硫同位素的数据则表明新元古代深部海洋缺氧和铁化(缺氧水体中含游离$Fe^{2+}$)的状态至少延续至寒武纪早期(常华进等, 2010; Canfield 等, 2008; Chang 等, 2012). 这些古生物学与海洋化学记录之间、海洋化学记录自身之间的矛盾要求我们对寒武纪早期生命大爆发时的海洋化学条件及其与这一时期生命的协同演化关系进行重新评估.

近来, Li 等(2010)通过对华南晚新元古代埃迪卡拉纪陡山沱组(635~551 Ma) Fe-S-C 化学及微量元素数据在时间和空间(近岸-远洋)波动特征的研究, 提出了"三明治"型动态海洋化学结构模型, 认为晚新元古代古海洋可能是由近岸动态发展的硫化水体与深部铁化和表层氧化水体动态耦合而成. 该模型特别强调近岸硫化水体发展的动态性, 即: 在相关地球化学要素的控制下, 硫化水体区域可大可小, 甚至消失. 随着研究的深入, 此动态"三明治"型海洋化学结构被发现可能广泛存在于整个早期地球海洋(~2.7~0.58 Ga)(Li 等, 2012; Jonston 等, 2010; Planavsky 等, 2011; Poulton 等, 2010; poulton 和 Canfield 2011), 甚至存在于奥陶纪-志留纪(Hammarlund 等, 2012)和二叠纪-三叠纪之交的生物大灭绝时期(Algeo 等, 2011). 由此, 该模型的提出为从古海洋化学空间差异性和动态发展的角度来分析寒武纪早期不同记录之间的矛盾提供了新的思路.

华南寒武纪早期古构造与古地理格局均继承于新元古代(Wang 等, 2003), 主要由扬子和华夏两个板块构成(图 1(a)), 且从西北至东南依次可分为扬子台地、过渡带和盆地相(Steiner 等, 2001) (图 1(b)). 长期以来, 以我国为主的地质学家已在众多不同沉积相剖面上广泛开展了岩石地层学、生物地层学、年代地层学和化学地层学等多学科的研究(Jiang 等, 2012; Steiner 等, 2007; Wang X Q 等, 2012; Yang 等, 2003; Zhu 等, 2003), 不仅为地层的划分和对比提供了较为可靠的依据(图 1(c)), 也为从盆地范围内探讨海洋化学状态的空间差异性提供了可能.

在分析前人 Fe-S-C 地球化学数据的基础上, 本文重点研究了我国华南寒武系纽芬兰统-第二统南皋阶海洋化学状态在空间和时间上的波动性. 结合该阶段已报道的丰富化石记录, 本文对这一时期古海洋化学状态的时空波动性与寒武纪早期生命大爆发之间的关系进行了初步探讨.

## 1 海洋化学状态的空间波动

图 1(c)概括了华南寒武纪晋宁期-南皋期已有的岩石地层学、生物地层学和年代地层学等基础资料. 本文在以上资料的基础上, 将寒武纪早期从 PCB 至南皋期玉案山组时期的地层划分为 5 个对比阶段(图 1(c)). 第Ⅰ阶段为 PCB 至朱家菁组(云南肖滩地区)中谊村段中部, 此阶段盆地对比基于以下 2 方面: (1) 陆架地区广泛分布了以 *Anabarites trisulcantus-Protohertzina unguliformis* 分子为代表的特征小壳化石组合 1 (Small shelly fossil 1, SSF1; 下同) (Steiner 等, 2007); (2) 该阶段结束期内陆架云南梅树村地区中谊村段磷块岩中凝灰岩夹层所测的 U-Pb 年龄((539.4±2.5) Ma; 朱日祥等, 2009), 与陆架边缘湖南柑子坪地区硅质岩夹层中凝灰岩 U-Pb 年龄((536.3±5.5) Ma; Chen 等, 2009)相近. 第Ⅱ阶段为中谊村段中部至朱家菁组大海段顶部, 此阶段盆地对比基于以下 4 方面: (1) 此阶段结束时盆地范围内出现了岩性转变以及陆架地区广泛出现了不整合面, 如云南内陆架地区出现的由白云岩向富有机质粉砂岩的转变及可能的不整合面、外陆架三峡地区由泥灰岩向黑色页岩的转变及不整合面和斜坡盆地区由硅质岩向黑色页岩的转变; (2) 在此岩性转变面之上盆地范围内广泛出现了特征性含磷结核与 Ni-Mo 多金属富集层(Jiang 等, 2012; Wang X Q 等, 2012), 这些岩石地层学特征组合在盆地范围内的广泛出现建议它们在沉积时间上是可对比的; (3) 陆架地区广泛出现了以 *Paragloborilus subglobosus-Purella squamulosa* 分子为标志的特征 SSF2 和/或以 *Watsonella crosbyi* 分子为代表的特征 SSF3(Steiner 等, 2007; Guo 等, 2008), 且它们在此阶段之后的地层中基本消失(Steiner 等, 2007; Zhu 等, 2003, 2007); (4) 内陆架云南梅树村地区和斜坡相贵州桃映地区在结束期含磷质结核层位附近发现凝灰岩沉积, 其所测 U-Pb 年龄接近, 分别为(526.5±1.1) (Compston 等, 2008)和(522.7±4.9) Ma (Wang X Q 等, 2012). 第Ⅲ阶段为石岩头组底部, 该阶段的盆地对比基于以下两方面: (1) 盆地范围内页岩或粉砂岩中有机质含量的迅速下降及铁组分和 S-C 同位素数据出现转折期 (详细见 1.1~1.3 节讨论); (2) 化石在盆地范围内的重要缺失. 第Ⅳ阶段为石岩

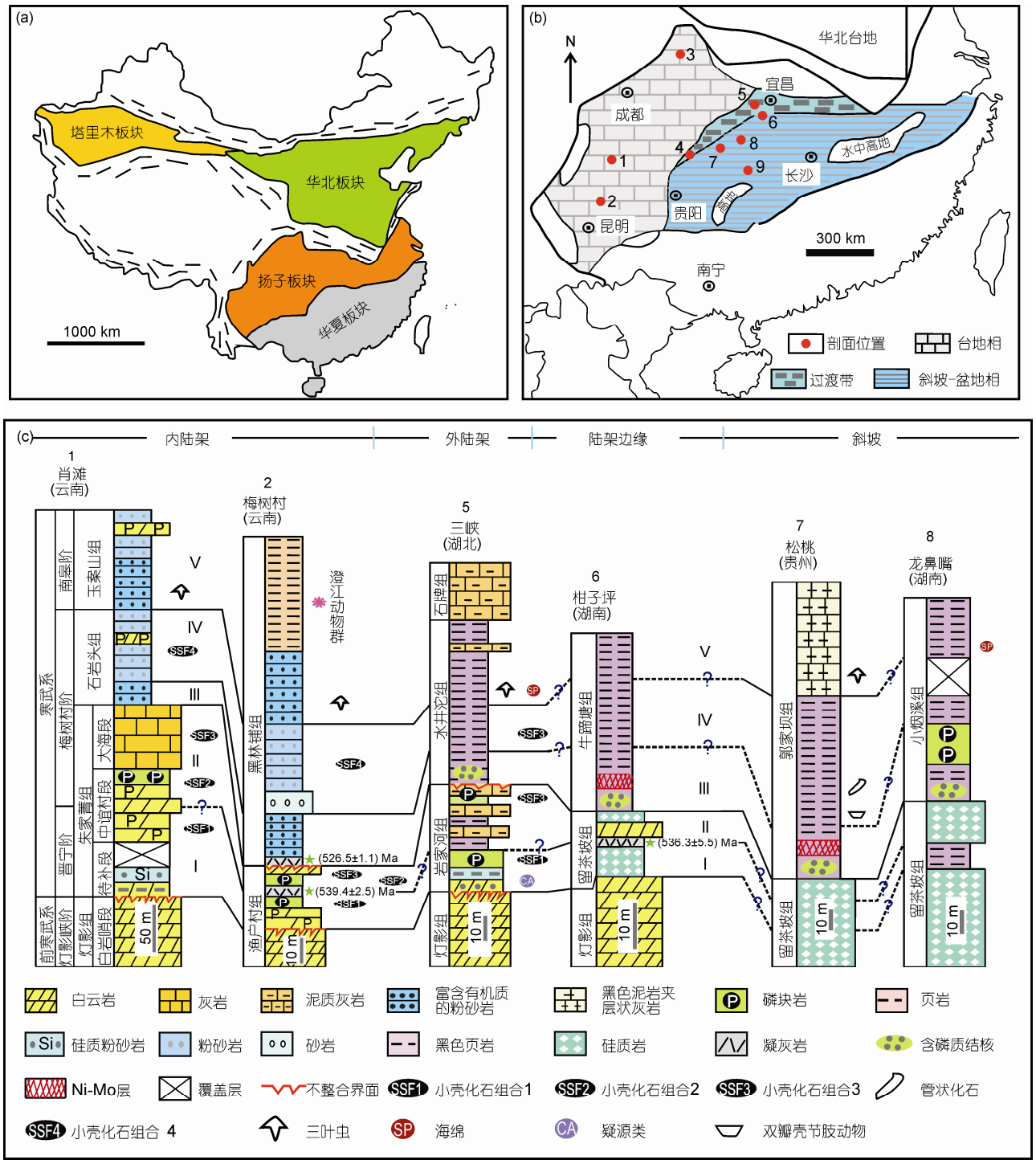



**图 1　华南寒武纪早期地质背景与地层对比**

(a) 华南寒武纪早期古构造格局(McFadden 等, 2008); (b) 岩相古地理分布(Steiner 等, 2001); (c) 基于岩石地层学、生物地层学和年代地层学的地层对比. 化石记录来自陈平(1984), 丁莲芳等(1992), 罗惠麟等(1984), Guo 等(2008), Guo 等(2013), Li 等(2004), Steiner 等(2007), Yang 等(2003)和 Zhao 等(2001); U-Pb 年龄数据来自朱日祥等(2009), Compston 等(2008)和 Chen 等(2009). 剖面岩性记录来自: 1-肖滩(Zhu 等, 2001); 2-梅树村(罗惠麟等, 1984); 3-沙滩(Goldberg 等, 2007); 4-中南(Och 等, 2013); 5-三峡(Jiang 等, 2012; Ishikawa 等, 2013); 6-柑子坪(Chen 等, 2009); 7-松桃(Goldberg 等, 2007); 8-龙鼻嘴 (Wang J G 等, 2012); 9-袁家; Guo 等, 2013). 上述剖面标号和岩性标识在下文均保持一致

头组上部, 该阶段在内陆架地区出现以 *Sinosachites flabelliformis-Tannuolina zhangwentangi* 分子为代表的特征 SSF4 (Steiner 等, 2007), 在外陆架-斜坡相出现海绵动物化石数量增加及在上斜坡松桃地区出现双瓣壳节肢动物 *Sunella* 和管状化石 *Sphenothallus*(Guo 等, 2007b, 2013; Steiner 等, 2001; Yang 等, 2003). 第Ⅳ与第Ⅴ阶段南皋期玉案山组之间的界限以三叶虫在盆地范围内的首现为划分对比依据. 第Ⅴ阶段出现了以澄江动物群为代表的寒武纪动物群和海绵动物的迅速繁盛(朱茂炎, 2010). 尽管以上盆地对比和阶段划分仍存在一定的不确定性, 但其所确立的盆地大致对比框架为初步探讨寒武纪早期华南盆地水化学的时空波动提供了可能.

### 1.1 铁组分化学

铁组分化学手段因其具有高灵敏度, 目前已被广泛应用于古海洋化学状态研究, 特别是前寒武纪海洋氧化还原状态的研究(Canfield 等, 2008; Li 等, 2010; Poulton 等, 2010; Poulton 和 Canfield, 2011). 铁组分测试包括总铁($Fe_T$)和高活性铁($Fe_{HR}$), 其中 $Fe_{HR}$ 主要存在于以下四种矿物: 黄铁矿($Fe_{Py}$), 碳酸盐($Fe_{carb}$), 磁铁矿($Fe_{mag}$)和 Fe(3+)氧化物/氢氧化物($Fe_{ox}$). 在此基础之上, 建立了两个关键指标 $Fe_{HR}/Fe_T$ 和 $Fe_{Py}/Fe_{HR}$ 来指示水体氧化还原状态. 大量现代和古代缺氧环境沉积物的研究表明, 其 $Fe_{HR}/Fe_T$ 通常大于 0.38. 然而, 当沉积物的成熟度很高时, 部分 $Fe_{HR}$ 可能被转化于硅酸盐矿物中, 成为非活性的铁组分($Fe_U$), 致使其临界值可能降到(0.15±0.10) (Raiswell 等, 2008), 例如本研究中华南寒武系样品. 在缺氧环境中, 当水体出现硫化时, 其下沉积物的 $Fe_{Py}/Fe_{HR}$ 则通常大于 0.7, 从而可以进一步区别硫化和非硫化(即铁化)的沉积环境(Poulton 和 Canfield, 2011).

由于铁组分的方法是基于陆源碎屑物质铁输送原理(即"Iron Shuttle"理论; 细节见 Lyons 和 Severmann, 2006), 因此该方法应用于碎屑岩沉积更为可靠. 本文以寒武系梅树村阶黑色碎屑岩系铁组分化学数据的空间分布为例, 简要探讨华南寒武纪早期海洋化学状态的空间波动. 华南黑色岩系因具有广泛分布、底部高有机碳含量和以 Ni-Mo 为主的多金属富集层等特征(图 1(c), Ⅲ~Ⅳ阶段) 而成为区域地层对比的标志层(Jiang 等, 2012). 因此, 以此为目标更有利于对同一时代盆地范围内海洋化学空间结构的重建. 图 2 概括了华南代表性剖面黑色岩系的铁组分化学数据. 内陆架云南肖滩地区在梅树村阶石岩头组无论下部富含有机质的粉砂岩层还是上部低有机质的粉砂岩层均有 $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$, 且 $Fe_{Py}/Fe_{HR}<<0.7$, 表明其为缺氧铁化的环境. 相比之下, 如果我们将内陆架云南梅树村地区黑林铺组底部和外陆架贵州中南地区牛蹄塘组底部与肖滩地区石岩头组底部相对比的话, 距岸较远的梅树村及中南地区显示了与肖滩地区相似的情况但 $Fe_{py}/Fe_T$ 相对更高, 且在最底部 Ni-Mo 富集层附近均有样品 $Fe_{Py}/Fe_T>0.7$, 表明华南盆地随着向远洋的推进水体依旧主体为铁化状态, 但在底部 Ni-Mo 富集层沉积时期出现了间歇性硫化的现象. 这种情况在上斜坡贵州松桃地区(九门冲组底部)更加明显, 特别是水体硫化程度明显增强. 然而, 在下斜坡湖南龙鼻嘴地区这种情况却得到扭转: $Fe_{HR}/Fe_T>$ 0.38 但 $Fe_{Py}/Fe_T$ 一般低于 0.7, 说明其主要为高度缺氧的铁化环境. 综上所述, 华南寒武系梅树村阶黑色岩系, 特别是其底部特征标志层铁组分化学数据在空间上的分布特征表明, 晚新元古代华南盆地"三明治"型海洋化学结构(Li 等, 2010)很可能延续到了寒武纪早期, 并至少在黑色页岩底部沉积时期内陆架-斜坡地区均出现过水体的局部硫化.

### 1.2 沉积黄铁矿硫同位素组成($\delta^{34}S_{py}$)和总有机碳含量(TOC)

在"三明治"型海洋化学结构中, 近岸硫化水体的发展从 $H_2S$ 产生的角度来说一般受控于细菌硫酸盐还原作用中的两个控制因素: 一是硫酸盐含量, 二是原始有机产量——它们的多少决定了一个地区还原性水体中 $H_2S$ 的产出及其与活性铁的反应平衡. 在正常情况下, 原始有机产量主要集中于陆源营养盐输入相对高的近岸地区, 这在理论上必将导致缺氧的远洋地区细菌硫酸盐还原过程中的有机质供给不足从而导致硫化水体的消失. 在硫酸盐供给相对不受限的情况下, 由于细菌硫酸盐还原作用向远洋的逐步减弱, 这种以有机碳控制为主的近岸硫化水体的发展必将伴随 $\delta^{34}S_{py}$ 向远洋地区的逐步变轻. 这种现象在 14~15 亿年前的澳大利亚 Roper Basin(Shen 等, 2003)和大约 18 亿年前的北美 Animikie Basin (Poulton 等, 2010)都曾观察到. 在硫酸盐含量普遍较低的早期地球海洋中, 有机碳供给相对充足的近岸地区也可能出现以硫酸盐控制为主导的硫化水体. 这种现象

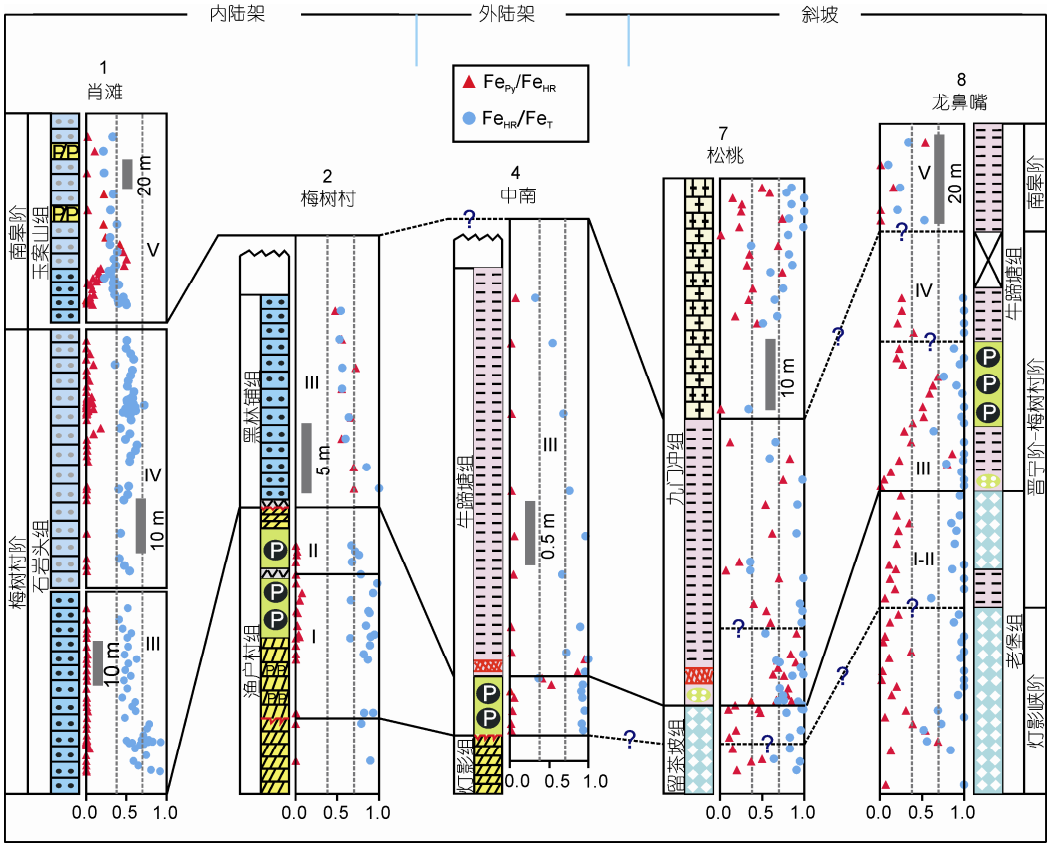



**图 2　华南寒武纪早期地层铁组分化学数据的时空分布**

数据来源: 1-肖滩(Och 等, 2013); 2-梅树村(Och 等, 2013; Wen 等, 2011); 4-中南(Och 等, 2013); 7-松桃(Canfield 等, 2008); 8-龙鼻嘴(Wang J G 等, 2012). 阶段(Ⅰ~Ⅴ)划分见文字介绍

在新元古代大冰期后可能广泛存在(Li 等, 2010, 2012). 由于大冰期时期全球冰川的覆盖, 海洋陆源风化来源的硫酸盐输入基本被切断, 深部海洋硫酸盐库容量在细菌硫酸盐还原作用的消耗下急剧降低甚至消耗殆尽(Li 等, 2012). 这一消耗的直接结果便是在冰期结束陆源硫酸盐补给重新恢复后, 随着水体中细菌硫酸盐还原-黄铁矿形成作用对陆源输入硫酸盐的不断消耗, 必将形成一个从近岸到远洋的硫酸盐含量与同位素组成梯度, 进而导致远洋$\delta^{34}S_{py}$比近岸地区更高(Li 等, 2010, 2012).

华南寒武纪晋宁期-梅树村期早期(图 3 中Ⅰ~Ⅱ)陆架边缘湖南柑子坪地区$\delta^{34}S_{py}$变化范围在−4.3‰~21.8‰(平均值为 10.9‰), 而下斜坡湖南龙鼻嘴地区$\delta^{34}S_{py}$则在 16.6‰~31.6‰(平均值为 23.2‰) 波动. 梅树村期中晚期(图 3 中Ⅲ~Ⅳ)内陆架四川沙滩地区$\delta^{34}S_{py}$在−16.2‰~23.0‰(平均值为 9.0‰) 变化, 陆架边缘柑子坪地区$\delta^{34}S_{py}$在 0.6‰~18.2‰(平均值为 11.7‰)波动, 上斜坡贵州松桃地区变化范围在−5.0‰~27.0‰(平均值为 8.4‰), 而下斜坡龙鼻嘴地区则在 10.7‰~33.0‰(平均值为 21.0‰)波动. 尽管区域地层对比仍可能存在不确定性, 但以上数据统计显示整个晋宁期-梅树村期华南深水$\delta^{34}S_{py}$比浅水地区整体上相对较重, 表明寒武纪早期的华南内陆架-斜坡地区硫化水体的出现很可能就是硫酸盐浓度所控制. 进一步的支持证据来自 TOC 的空间分布特征. 寒武纪梅树村期中晚期均展示了高 TOC 值(图 3 中 III): 陆架边缘柑子坪地区和上斜坡松桃地区最高 TOC 值均达到 15%, 在下斜坡龙鼻嘴地区达到 9%, 甚至在内陆架沙滩地区也达到 4.9%, 表明细菌硫酸盐还原过程受硫酸盐供给的控制, 而非有机碳控制. 这一结论表明寒武纪早期华南基本继承了新元古代埃迪卡拉纪海洋化学低硫酸盐含量的基本特征——

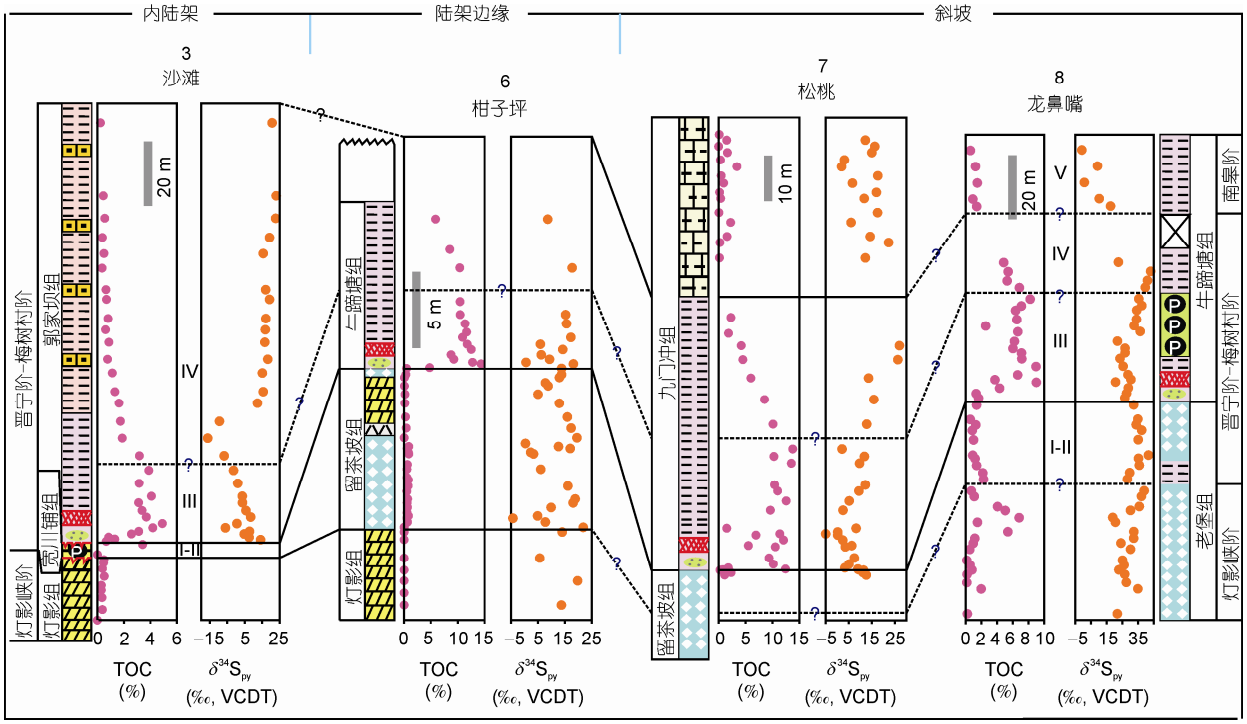



**图 3　华南寒武纪早期地层$\delta^{34}S_{py}$和 TOC 数据的时空分布**

数据来源: 3-沙滩(Goldberg 等, 2007); 6-柑子坪(Chen 等, 2009); 7-松桃(Goldberg 等, 2007); 8-龙鼻嘴(Wang J G 等, 2012)

这与 Loyd 等(2012)对墨西哥和美国加利福尼亚这一时期地层硫同位素的研究结果相符. 值得一提的是当进入南皋期, 上斜坡松桃地区$\delta^{34}S_{py}$比下斜坡龙鼻嘴地区明显偏重(图 3 中Ⅴ), 不再具有上述早期的空间分布特征, 暗示深部海洋硫酸盐已开始积累.

### 1.3　有机碳同位素组成($\delta^{13}C_{org}$)

化能自养生物(如硫氧化细菌)能够利用再循环的有机碳, 使其合成有机质的碳同位素组成比进行光合作用的初级生产者产生的有机碳要轻, 最高可轻 15‰(Conway 等, 1994). 噬甲烷古菌通过同化极度贫 $^{13}C$ 的甲烷, 可使其有机质的$\delta^{13}C$比光合作用产生的有机碳轻 15‰~40‰(Conway 等, 1994; Summons 等, 1994, 1998). 图 4 概括了目前获得的华南新元古代末期-寒武纪早期地层碳同位素组成在盆地内的空间分布. 鉴于地层对比的可靠性, 本文以阶段Ⅱ与阶段Ⅲ界限处碳同位素的空间分布特征为例来探讨寒武纪早期华南盆地海洋化学状态在空间上的波动. 内陆架云南肖滩地区朱家菁组-石岩头组界线附近岩性由灰岩转变为富含有机质的粉砂岩沉积, 其$\delta^{13}C_{org}$从–21.5‰负偏到–35.8‰. 而同时期的外陆架湖北三峡地区则由泥岩-黑色页岩互层转变为黑色页岩沉积, 其$\delta^{13}C_{org}$却基本保持不变, 在–32‰左右波动. 与此同时, 陆架边缘湖南柑子坪由白云岩-硅质岩转变为黑色页岩沉积, 其$\delta^{13}C_{org}$从–30.12‰负偏到–33.57‰. 而上斜坡贵州松桃地区、下斜坡湖南龙鼻嘴地区和盆地相湖南袁家地区均由硅质岩转变为黑色页岩沉积, 其$\delta^{13}C_{org}$随之均出现正偏, 分别由–34.9‰正偏到–32.4‰, 由–36.29‰正偏到–33.37‰及由–34.8‰正偏到–30.6‰, 且以龙鼻嘴地区$\delta^{13}C_{org}$的值最小(图 4).

上述复杂的碳同位素组成的空间分布可以用“三明治”海洋化学结构模型中的水化学空间差异性和硫酸盐含量水平梯度变化来解释. (1) 在内陆架肖滩地区, $\delta^{13}C_{org}$在第Ⅱ阶段具有较重的碳同位素组成, 可能与陆源输入同位素较重的老碳在 TOC 含量极低的灰岩中占有主导地位有关(Jiang 等, 2012). 而在第Ⅲ阶段, 随着海侵发生内陆架肖滩地区被缺氧但非硫化的水体(即化学界面层附近的铁化水域; 见 Li 等(2010)中图 2)所覆盖, 在充足的陆源氧化剂(例如$SO_4^{2-}$, $Fe^{3+}$等)供给下, 缺氧水体大量合成了同位素较

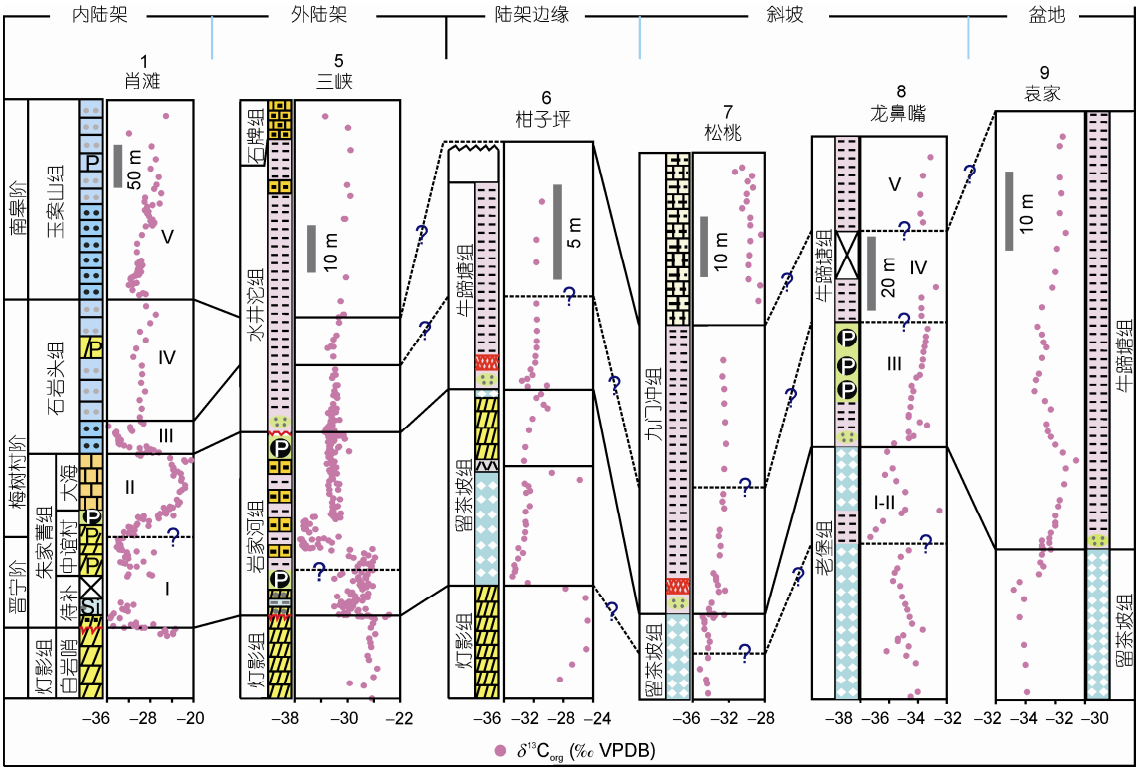



**图 4　华南寒武纪早期地层$\delta^{13}C_{org}$的时空分布**

数据来源: 1-肖滩(Cremonese 等, 2013); 5-三峡(Jiang 等, 2012; Ishikawa 等, 2013); 6-柑子坪(Chen 等, 2009); 7-松桃(Goldberg 等, 2007; Guo 等, 2007b); 8-龙鼻嘴(Wang J G 等, 2012); 9-袁家(Guo 等, 2013)

轻的化学自养有机质, 这些有机质加入到沉积物中, 导致了$\delta^{13}C_{org}$出现极大负偏. (2) 在外陆架三峡地区, 第Ⅱ~Ⅲ阶段海侵前后均为缺氧(有时为硫化)的沉积环境, 有机质的物源输入保持一致, 导致$\delta^{13}C_{org}$没有明显的变化. (3) 在陆架边缘柑子坪地区, 第Ⅱ阶段白云岩可能沉积于陆架边缘的浅水台地上(Chen 等, 2009), 其在该阶段晚期具有较重的$\delta^{13}C_{org}$组成, 这可能与氧化浅水中化能自养生物受到抑制和记录了表层海水光合有机同位素组成有关. 而在第Ⅲ阶段海侵时, 缺氧甚至硫化水体的覆盖, 以及陆源营养物质和硫酸盐等氧化剂输入的提高, 促进化能自养生物的繁盛, 导致$\delta^{13}C_{org}$出现负漂移. (4) 在斜坡相-盆地相硅质岩沉积时期(即第Ⅱ阶段)为缺氧铁化的沉积环境(图 2; 常华进等(2010)和 Chang 等(2012)), 不利于硫酸盐还原和硫氧化细菌的发展. 然而, 深部海洋较低的硫酸盐浓度却有利于甲烷的产生和甲烷厌氧氧化古菌的发展, 从而导致该阶段较轻的$\delta^{13}C_{org}$. 黑色页岩沉积时期(即第Ⅲ阶段), 随着海侵, 陆源输入的营养物质和硫酸盐含量提高, 促使硫化水体的扩张, 使得深部水体中硫氧化细菌出现繁盛而甲烷厌氧氧化古菌受到抑制, 从而导致$\delta^{13}C_{org}$相对变重.

第Ⅲ阶段黑色页岩沉积时期, 上斜坡松桃地区具有相对较高的有机产量和硫酸盐含量, 促进细菌硫酸盐还原过程, 也导致硫氧化细菌等化学自养生物对沉积有机质的贡献增大. 而在下斜坡龙鼻嘴地区, 由于陆源输入的硫酸盐在陆架与上斜坡的逐步消耗而在含量上降低, 残余的微量硫酸盐可能更有利于和甲烷发生厌氧氧化反应, 产生比硫氧化细菌更负的$\delta^{13}C$. 陆源硫酸盐输送至盆地相袁家地区前可能已被极大地消耗殆尽, 从而限制了袁家地区甲烷厌氧氧化过程和化学自养活动. 这种情况下, 沉积物中有机质应该主要来自表层海水中的光合自养生物, 从而导致其$\delta^{13}C_{org}$比下斜坡龙鼻嘴地区偏重. 因此, 下斜坡龙鼻嘴地区$\delta^{13}C_{org}$值表现为最轻.

综上所述, $\delta^{13}C_{org}$在华南黑色页岩沉积前后的空间分布特征支持寒武纪早期存在“三明治”型海洋化

学结构.

## 2 海洋化学状态的时间演化

前述 Fe-S-C 海洋化学数据的空间分布特征表明, 华南在寒武纪早期可能仍旧继承了晚新元古代的海洋化学分布格局, 即表层为氧化水体, 深部为缺氧铁化的水体, 而在二者之间的陆架-斜坡区域当硫酸盐供给足够时会动态出现硫化水体. 虽然这一格局在寒武纪早期的华南基本保持不变, 但随着海侵-海退的发展及相应地球化学要素的变化, 华南寒武纪早期从前寒武纪-寒武纪边界(PCB)至南皋期玉案山组 5 个对比阶段记录了不同的海洋化学状态.

第Ⅰ阶段(PCB 至朱家菁组中谊村段中部). 在内陆架云南梅树村地区、外陆架贵州中南地区、上斜坡贵州松桃地区和下斜坡湖南龙鼻嘴地区, 均有 $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$, 且 $Fe_{Py}/Fe_{HR}<0.7$(图 2), 表明此阶段海洋主体为缺氧铁化的沉积环境(图 5 中的Ⅰ). 如第 1.2 节所述, 此阶段海洋中过低的硫酸盐浓度, 可能导致在化学跃变层之下的缺氧水体中所产生的 $H_2S$ 不足以平衡活性铁的供给, 因而未见硫化水体的发展. 缺氧的陆架水体在一定量的硫酸盐供给下可以促进化能自养生物的繁盛, 但在以硅质岩沉积为主的斜坡-盆地相区域, 进一步降低的硫酸盐含量将降低化学自养生物的活动, 但相对而言却有利于甲烷的产生和甲烷厌氧氧化古菌的发展, 导致 $\delta^{13}C_{org}$ 值在此区域变得更轻(图 4).

第Ⅱ阶段(中谊村段中部至大海段顶部). 内陆架云南肖滩剖面岩性由含磷白云岩、磷块岩转变为灰岩(Zhu 等, 2001), 而陆架边缘湖南柑子坪剖面则记录了由硅质岩向白云岩沉积的转变(Chen 等, 2009). 这些区域岩性的转变可能代表了华南盆地在此阶段水体的变浅或一次小海退的出现(Chen 等, 2009). 在内陆架云南梅树村地区、外陆架贵州中南地区、上斜坡贵州松桃地区和下斜坡湖南龙鼻嘴地区, 均有 $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$, 且 $Fe_{Py}/Fe_{HR}<0.7$(图 2), 说明该阶段主要继承了第Ⅰ阶段缺氧铁化的沉积环境, 仍未见硫化水体的出现(图 5 中的Ⅱ). 这与海退导致可能的盆地局限而进一步导致硫酸盐输入减少有关(Li 等, 2012). 由于海洋基本格局与第Ⅰ阶段一致, 海洋中的硫-碳循环也基本不变(详见 1.2~1.3 节解释). 然而, 在内陆架肖滩和陆架边缘柑子坪地区, $\delta^{13}C_{org}$ 由第Ⅰ阶段向第Ⅱ阶段逐渐变重, 可能反映了第Ⅱ阶段这两个地形高地水体变浅、缺氧程度减弱导致沉积有机输入主要以同位素较重的表层光合自养生物和/或陆源老碳为主的特点(Jiang 等, 2012).

第Ⅲ阶段为石岩头组底部, 对应深水区牛蹄塘组底部, 包括 Ni-Mo 层段. 该阶段代表了华南寒武纪早期最大一次海侵过程. 鉴于华南盆地自新元古代陡山沱组就已发展成为一个稳定的陆缘被动沉积盆地(Wang 等, 2003), 盆地有关的海侵与海退过程应该与当时的陆地冰川活动有关. 相对于第Ⅰ~Ⅱ阶段, 第Ⅲ阶段内陆架云南梅树村地区富有机质粉砂岩的 $Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 富集, 以及外陆架贵州遵义地区和陆架边缘三岔地区黑色页岩的 $TiO_2$ 富集, 均指示冰川融化陆地风化增加导致海洋中陆源物质输入增高(Steiner 等, 2001; Wen 等, 2011). 海侵时陆缘输入携带大量的营养盐和硫酸盐等进入缺氧分层的海洋, 促使化学跃变层下缺氧硫化水体的极度扩张. 在内陆架云南肖滩地区, $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$, 而 $Fe_{Py}/Fe_{HR}<0.7$(图 2), 表明该地区可能位于缺氧铁化的化学跃变层区间. 在云南梅树村地区、贵州中南地区和贵州松桃地区, 至少第Ⅲ段底部 Ni-Mo 层附近大多数样品 $Fe_{Py}/Fe_{HR}>0.7$(图 2), 表明此时海洋化学状态跃变层之下的缺氧硫化水体的扩张已覆盖到内陆架至上斜坡的广大地区. 相比之下, 对应的下斜坡龙鼻嘴地区, $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$ 但 $Fe_{Py}/Fe_{HR}$ 一般低于 0.7(图 2), 说明海洋最深处仍为缺氧铁化的沉积环境(图 5 中的Ⅲ). 此阶段, 尽管陆源硫酸盐输入的增加并促进了硫化水体的扩张, 但陆源输入的硫酸盐被水体中细菌硫酸盐还原作用不断地消耗, 导致近岸-远洋 $\delta^{34}S_{py}$ 依旧逐渐偏重(图 3). 此外, 硫酸盐输入的增加也改变了不同地区沉积有机质来源组成和碳同位素组成(详见 1.3 节的讨论). 这里需要指出的是, 此阶段近岸硫化的发展不可能主要为海底热液喷口释放的 $H_2S$ 所致, 因为华南寒武纪早期可能释放 $H_2S$ 的海底热液喷口主要发现于本研究的第Ⅰ~Ⅱ阶段(Chen 等, 2009), 且 $H_2S$ 热液来源假说也无法解释本研究观察到的近岸-远洋 $\delta^{34}S_{py}$ 梯度和深部水体的铁化.

第Ⅳ阶段为石岩头组中上部, 代表黑色页岩海侵后的海退过程. 在内陆架云南肖滩地区及下斜坡湖南龙鼻嘴地区, 均有 $Fe_{HR}/Fe_T>0.38$, 但 $Fe_{Py}/Fe_{HR}<0.7$(图 2), 说明其为缺氧铁化的沉积环境. 在上斜坡贵州松桃地区, $Fe_{py}/Fe_T$ 一般低于 0.7, 但有部分样品

$Fe_{Py}/Fe_{HR}$>0.7, 表明至少上斜坡地区仍有间歇硫化水体的发展(图 5 中的Ⅳ). 同时, 在内陆架四川沙滩地区, 黄铁矿矿化度(Degree of Pyritization-DOP)和微量元素数据表明其已开始向氧化的沉积环境转变(Goldberg 等, 2007; Guo 等, 2007a). 综上, 在第Ⅳ阶段, 华南盆地由于海平面的下降和陆源硫酸盐输入的减少等因素, 靠近陆地边缘的内陆架沙滩地区水体已氧化, 而化学跃变层下移至远离陆地边缘的肖滩地区(即处于铁化状态), 硫化水体可能收缩至陆地边缘-上斜坡一带并与深部铁化水体动态共存.

第Ⅴ阶段(南皋阶玉案山组)在内陆架云南肖滩地区玉案山组中上部出现 0.15<$Fe_{HR}/Fe_T$<0.38(图 2), 表明其沉积水环境趋于氧化. 而在上斜坡贵州松桃地区, $Fe_{HR}/Fe_T$>0.38, 且大多数样品 $Fe_{Py}/Fe_T$<0.7, 但

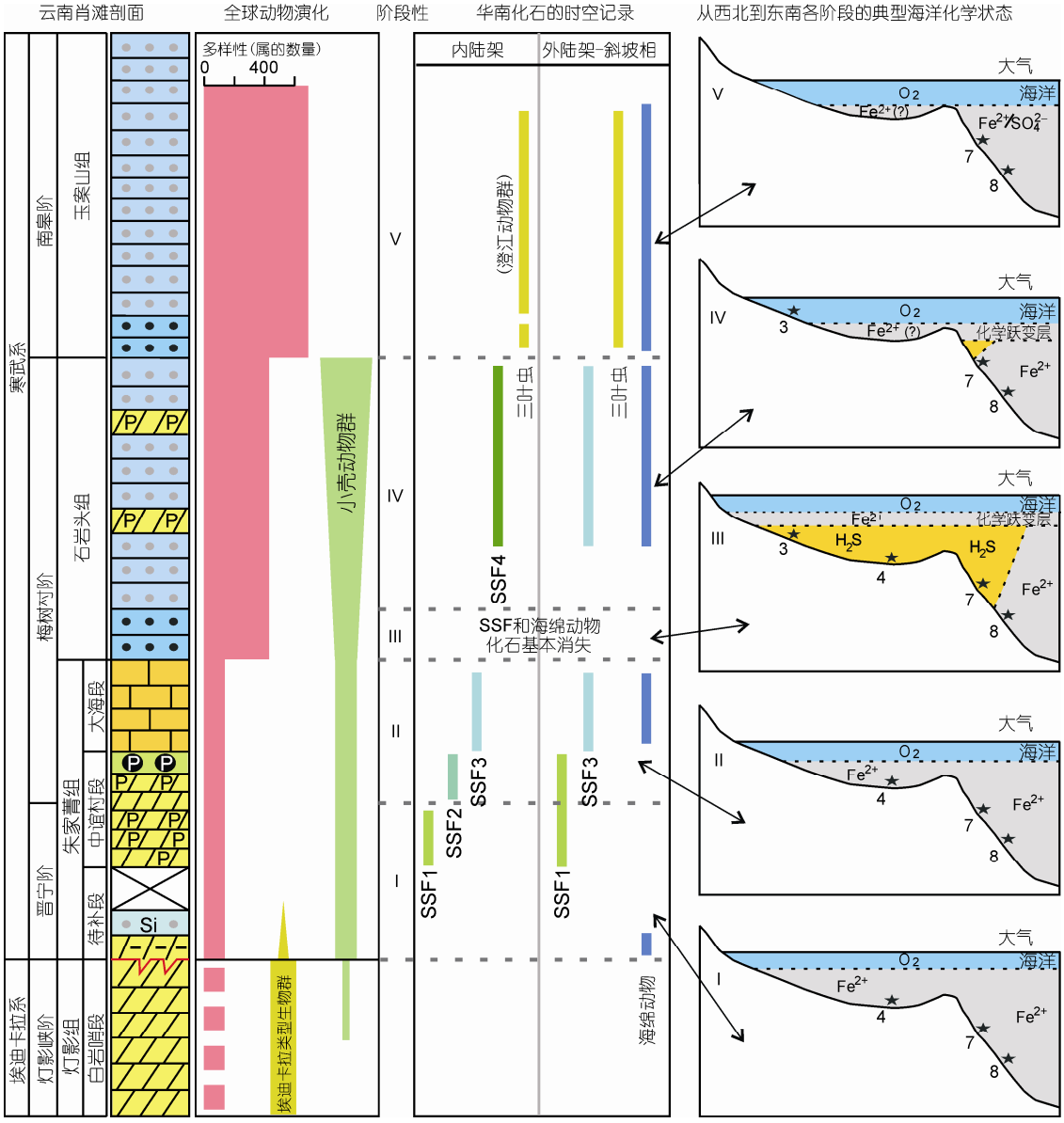



**图 5　华南寒武纪早期Ⅰ~Ⅴ阶段海洋化学演化与生命阶段性辐射和"灭绝"的化石记录之间的关系**

各剖面在各阶段海洋化学结构图中的位置为其在地形上的相对位置. 云南肖滩剖面修改自 Zhu 等(2001); 全球寒武系纽芬兰统-第二统南皋阶化石记录显示的寒武纪早期生命阶段性演化修改自 Marshall(2006); 华南寒武系同时代地层中化石在时空上的记录总结自陈平(1984), 朱茂炎(2010), Guo 等(2007b, 2013), Guo 等(2008), Steiner 等(2001, 2007), Zhu 等 (2007). 阶段性的海洋化学空间结构讨论详见第 2 节

有少数样品 $Fe_{Py}/Fe_{HR}>0.7$(图 2), 表明其主要为缺氧铁化的沉积环境, 水柱中仅偶尔出现间歇性硫化(图 5 中的Ⅴ). 相比之下, 在下斜坡湖南龙鼻嘴地区, 一些样品却表现出与内陆架肖滩地区相似的情况: 出现了 $0.15<Fe_{HR}/Fe_{T}<0.38$(图 2). 这表明盆地深部水体虽然主体仍为缺氧但可能已出现了重要氧化. 这种结构在某种程度上已开始接近于今天的海洋: 缺氧甚至硫化的水体仅存在于近岸高有机产量海区所形成的氧最小带(Oxygen-Minimum Zone), 如今天的秘鲁沿岸一带(Canfield 等, 2010). 此阶段下斜坡龙鼻嘴地区, $\delta^{34}S_{py}$ 值已开始比上斜坡松桃地区偏轻, 这与晋宁期-梅树村期$\delta^{34}S_{py}$ 的空间梯度相反(图 3), 表明深部海洋中硫酸盐含量确实已得到实质性积累, 为此阶段深部海洋氧化程度的增加提供了额外证据. 此阶段深部海洋氧化程度的增加有可能与第Ⅲ~Ⅳ阶段有机质的大量埋藏导致地球表层氧化进而导致陆源氧化剂输入相对增加有关, 但硫酸盐积累的过程等细节仍旧需要开展深入的研究.

## 3 海洋化学状态时空波动与生命演化之间的关系

寒武纪早期生命演化具有明显的阶段性辐射和"灭绝"的特征(图5)(朱茂炎, 2010; Knoll 和 Carroll, 1999; Marshall, 2006; Shu, 2008; Zhu 等, 2007). 化石记录显示, 华南寒武纪早期生命演化不仅在时间上具有阶段性辐射和"灭绝"的特征, 而且在空间分布上也存在较大的差异性(图 5)(朱茂炎, 2010; Shu, 2008; Steiner 等, 2007; Zhu 等, 2007). (1) PCB 附近, 埃迪卡拉生物群发生"灭绝", 仅有少数分子得以延续到寒武纪早期(Knoll 和 Carroll, 1999; Marshall, 2006). (2) 寒武纪晋宁期-梅树村期小壳动物群开始逐渐繁盛. 需要指出的是 SSF 的 4 个化石组合(SSF1, SSF2, SSF3 和 SSF4), 其中 SSF1 和 SSF3 广泛出现于内外陆架地区, 而 SSF2 和 SSF4 仅报道于内陆架地区(陈平, 1984; 朱茂炎, 2010; Guo 等, 2008; Steiner 等, 2007). 此外, 小壳动物群在石岩头组底部(Ni-Mo 层附近)发生一次"灭绝" (Zhu 等, 2007). (3) 晋宁期-梅树村期早期外陆架-斜坡相均发现少数海绵化石(Guo 等, 2007b, 2013; Steiner 等, 2001), 其随后在 Ni-Mo 层位附近几乎完全消失, 但在晚期外陆架-斜坡相海绵动物广为报道(如牛蹄塘生物群), 其数量明显增多(Guo 等, 2007b, 2013; Steiner 等, 2001). (4) 南皋期以三叶虫的首现为标志, 内陆架云南地区出现了标志动物造型和生态系统复杂化到达高峰的澄江动物群(朱茂炎, 2010; Shu, 2008)及外陆架-斜坡相出现海绵动物的继续繁盛(朱茂炎, 2010; Steiner 等, 2001).

华南寒武系纽芬兰统-第二统南皋阶化石时空记录所显示的阶段性辐射、"灭绝"和空间分布的差异性与上述第 2 节中系统地球化学数据显示的海洋化学状态的空间结构和阶段性演化相吻合(图 5). 在第Ⅰ阶段, 尽管陆缘浅水地区可能为氧化水体环境, 但从内陆架梅树村地区至深部海洋均为缺氧铁化的沉积环境. 这种盆地海洋化学属性和结构框架似乎允许小壳动物群组合 1 广泛出现于广大缺氧但缺乏硫化水体的内陆架和外陆架地区, 表明早期动物可能具有较强的适应低氧环境的能力(Cohen 等, 2009; Li 等, 2010). 少数海绵化石也曾报道于缺氧铁化环境的斜坡相(Guo 等, 2007b), 表明海绵动物相对于小壳动物可能更适于低氧生存环境. 在第Ⅱ阶段, 海洋主体依旧为缺氧铁化的沉积环境, 未见硫化水体的出现, 但海退使广大陆架及陆架边缘地区缺氧程度减弱. 这一海洋化学属性和特征对应于陆架地区小壳动物群组合 2 和 3 分别在内陆架和整个陆架的广泛出现和小壳动物群组合 1 及少数海绵动物的持续出现. 在第Ⅲ阶段, 盆地发生大规模海侵, 硫化水体大面积扩张. 海平面上升, 剧毒硫化水体在广大内陆架-斜坡地区广泛发展, 不仅导致广大陆架区小壳动物群的消失, 而且也导致了斜坡相海绵动物的消失. 然而, 我们并不认为小壳动物和海绵动物在此阶段彻底灭绝, 这些早期动物的所谓"灭绝", 只是在不利于其生存的硫化环境中消失而在其他合适的环境(如较浅的氧化水体等区域)有可能继续生存和演化. 在第Ⅳ阶段, 伴随海侵的结束和海退发生, 早期位于外陆架-斜坡相的硫化水体开始消退, 深部海洋仍然为缺氧铁化的环境. 此外, 陆源输入的硫酸盐开始逐步向深部海洋积累. 对应于此, 内陆架地区小壳动物群组合 4 开始出现而外陆架-斜坡相小壳动物组合 3 和海绵动物数量迅速增加. 在第Ⅴ阶段, 伴随海退的进一步发展, 盆地硫化水体逐步消失. 在内陆架肖滩地区已逐步向氧化的沉积环境转变, 为三叶虫和澄江动物群的出现创造了条件. 深部海洋虽依然为缺氧铁化, 但水体中的氧化程度明显增强. 与之相对应, 三叶虫和海绵动物在深部海洋繁盛. 综上, 华南寒武纪早期海洋

化学状态与化石记录在时空上展示了良好的相关性. 两者的相关性还表明早期动物很可能具有较好地适应低氧环境的生存能力, 但水体的硫化对其却是致命的.

## 4 结论

寒武纪生命大爆发被认为是地球生命演化史上具有里程碑意义的一次生命辐射事件(Knoll 和 Carroll, 1999; Marshall, 2006; Shu, 2008; Zhu 等, 2007). 华南寒武系纽芬兰统-第二统南皋阶 Fe-S-C 化学数据的初步分析表明, 该时期海洋化学状态存在着广泛的空间差异性, 很可能继承了早期华南埃迪卡拉纪"三明治"型海洋化学结构: 在表层氧化海水下的深部海洋并未完全氧化, 依然为缺氧铁化, 而硫化则间歇式地动态发展于陆架至斜坡地区, 并受硫酸盐供给控制为主. 然而这一状况在南皋期开始发生转变, 硫酸盐在深部海洋开始积累. 这一结论仍旧需要全面而系统的时空上的古海洋化学数据给予进一步支持.

华南寒武纪早期海洋中共存的氧化、铁化与硫化水体彼此随时间的动态演化, 不仅与华南化石记录所显示的阶段性辐射与"灭绝"相吻合, 而且也与化石记录所显示的空间差异性相一致, 表明目前保存于地层中的化石记录在很大程度上受控于海洋化学状态的时空波动. 华南寒武纪早期海洋化学属性与化石记录的空间对比还显示, 早期动物很可能具有较好的适应低氧环境的生存能力, 但水体的硫化对其却是致命的. 这一结论与 Li 等(2010)对埃迪卡拉纪陡山沱组的观察相一致. 随着海洋中硫酸盐氧化剂的积累, 寒武纪中期深部海洋虽然可能出现重要氧化, 并可能促使凯里生物群的出现(Lin 等, 2010), 但在寒武系第二统与第三统界线附近(约 510 Ma)和第三统与芙蓉统界线附近的"SPICE"(Steptoean positive carbon isotope excursion)事件(约 499 Ma) 均再次发生海洋缺氧和硫化带的扩张, 并均伴随生物在化石记录上的"灭绝"(Gill 等, 2011; Guo 等, 2010). 这些观察也与本文的结论相符.

**致谢** 中国地质大学(武汉)殷鸿福院士、贵州大学赵元龙教授、杨兴莲教授等参与了科学讨论, 在此表示感谢.

## 参考文献

常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 2010. 桂北老堡组硅质岩中的铁组分: 指示缺氧含铁的盆地深水古环境. 科学通报, 55: 2010–2017

陈平. 1984. 湖北宜昌计家坡下寒武统底部小壳化石的发现及其意义. 见: 郝治纯, 主编. 地层古生物论文集(第十三辑). 北京: 地质出版社. 49–64

丁莲芳, 李勇, 陈会鑫. 1992. 湖北宜昌震旦系-寒武系界限地层 *Micrhystridium regulare* 化石的发现及其地层意义. 微体古生物学报, 9: 303–309

罗惠麟, 蒋志文, 武希彻, 等. 1984. 中国云南晋宁梅树村震旦系-寒武系界限层型剖面. 昆明: 云南人民出版社. 154

朱茂炎. 2010. 动物的起源和寒武纪动物大爆发: 来自中国化石的证据. 古生物学报, 49: 267–289

朱日祥, 李献华, 侯先光, 等. 2009. 梅树村剖面离子探针锆石 U-Pb 年代学: 对前寒武纪-寒武纪界限的年代制约. 中国科学 D 辑: 地球科学, 39: 1105–1111

Algeo T J, Chen Z Q, Fraiser M L, et al. 2011. Terrestrial-marine teleconnections in the collapse and rebuilding of early Triassic marines ecosystem. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 308: 1–11

Bengston S, Zhao Y. 1992. Predatorial borings in late Precambrian mineralized exoskeletons. Science, 257: 367–369

Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry. Science, 321: 949–952

Canfield D E, Stewart F J, Thamdrup B, et al. 2010. A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast. Science, 330: 1375–1378

Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al. 2012. Progressive oxidation of anoxic and ferruginous deep-water during deposition of the terminal Ediacaran Laobao Formation in South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 321–322: 80–87

Chen D Z, Wang J G, Qing H R, et al. 2009. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, Geochronological and stable isotopeic constraints. Chem Geol, 258: 168–181

Cohen P A, Knoll A H, Kodner R B. 2009. Large spinose microfossils in Ediacaran rocks as resting stages of early animals. Proc Natl Acad Sci USA, 106: 6519–6524

Compston W, Zhang Z, Cooper J A, et al. 2008. Further SHRIMP geochronology on the early Cambrian of South China. Am J Sci, 308: 399–420

Conway N W, Kennicutt M C, Van Dover C L. 1994. Stable Isotopes in the Study of Marine Chemosynthetic-based Food Webs. In: Lajtha K, Michener R, eds. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 158–186

Cremonese L, Zhou G S, Struck U, et al. 2013. Marine biogeochemical cycling during the early Cambrian constrained by a nitrogen and organic carbon isotope study of the Xiaotan sections, South China. Precambrian Res, 225: 148–165

Gill B C, Lyons T W, Young S A, et al. 2011. Geochemistry evidence for widespread euxinia in the Later Cambrian ocean. Nature, 469: 80–83

Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, et al. 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

Guo J F, Li Y, Han J, et al. 2008. Fossil association from the lower Cambrian Yanjiahe formation in the Yangtze Gorges area, Hubei, South China. Acta Geol Sin, 82: 1124–1132

Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. 2007a. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 254: 194–216

Guo Q J, Strauss H, Liu C Q, et al. 2007b. Carbon isotopic evolution of the terminal Neoproterozoic and early Cambrian: Evidence from the Yangtze Platform, South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 254: 140–157

Guo Q J, Strauss H, Liu C Q, et al. 2010. A negative carbon isotope excursion defines the boundary from Cambrian series 2 to Cambrian series 3 on the Yangtze Platform, South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 285: 143–151

Guo Q J, Strauss H, Zhu M Y, et al. 2013. High resolution organic carbon isotope stratigraphy from a slope to basinal setting on the Yangtze Platform, South China: Implications for the Ediacaran-Cambrian transition. Precambrian Res, 225: 209–217

Hammarlund E U, Dahl T W, Harper D A T, et al. 2012. A sulfidic driver for the end-Ordovician mass extinction. Earth Planet Sci Lett, 331-332: 128–139

Ishikawa T, Ueno Y, Shu D G, et al. 2013. Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: High-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Three Gorges area, South China. Precambrian Res, 225: 190–208

Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, et al. 2012. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca.542–520 Ma) Yangtze platform. Earth Planet Sci Lett, 317-318: 96–110

Jonston D T, Poulton S W, Dehler C, et al. 2010. An emerging picture of Neoproterozoic ocean chemistry: Insights from the Chuar Group, Grand Canyon, USA. Earth Planet Sci Lett, 290: 64–73

Knoll A H, Carroll S B. 1999. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology. Science, 284: 2129–2137

Li C, Love G D, Lyon T W, et al. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean. Science, 328: 80–83

Li C, Love G D, Lyons T W, et al. 2012. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine basin, Datangpo Formation, South China. Earth Planet Sci Lett, 331-332: 246–256

Li G X, Xiao S H. 2004. *Tannuolina* and *Micrina* (Tannuolinidae) from the lower Cambrian of eastern Yunnan, South China, and their scleritome reconstruction. J Paleont, 78: 900–913

Lin J P, Zhao Y L, Rahman I A, et al. 2010. Bioturbation in Burgess Shale-type *Lagerstätten*—Case study of trace fossil-body fossil association from the Kaili Biota (Cambrian Series 3), Guizhou, China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 292: 245–256

Logan G A, Hayes J M, Hieshima G B, et al. 1995. Terminal Proterozoic reorganization of biological process. Nature, 376: 53–56

Loyd S J, Marenco P J, Hagadon J W, et al. 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, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. Geochim Cosmochim Acta, 70: 5698–5722

Marshall C R. 2006. Explain the Cambrian “explosion” of animals. Annu Rev Earth planet Sci, 34: 355–384

McFadden K A, Huang J, Chu X L, et al. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. Proc Natl Acad Sci USA, 105: 3197–3202

Och L M, Shields-Zhou G A, Poulton S W, et al. 2013. Redox change in early Cambrian black shales at Xiaotan section, Yunnan Province, South China. Precambrian Res, 225: 166–189

Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, et al. 2011. Widespread iron-rich conditions in the middle-Proterozoic ocean. Nature, 467: 1088–1090

Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago. Nature Geosci, 3: 486–490

Poulton S W, Canfield D E. 2011. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through earth history. Elements, 7: 107–112

Raiswell R, Newton R, Bottrell S H, et al. 2008. Turbidite depositional influences on the diagenesis of Beecher’s Trilobite Bed and the Hunsrück Slate: Sites of soft tissue pyritization. Am J Sci, 308: 105–129

Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. Nature, 452: 456–459

Shen Y A, Knoll A H, Walter M R. 2003. Evidence for low sulfate and anoxia in a mid-Proterozoic marine basin. Nature, 423: 632–635
Shu D. 2008. Cambrian explosion: Birth of tree of animals. Gondwana Res, 14: 219–240
Steiner M, Walls E, Erdtmann B D, et al. 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 220: 129–152
Steiner M, Li G, Qian Y, et al. 2007. Neoproterozoic to Early Cambrian small shelly fossil assemblages and a revised biostratigraphic correlation of the Yangtze Platform (China). Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 254: 67–99
Summons R E, Jahnke L L, Roksandic Z. 1994. Carbon isotope fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: Relevance for interpretations of the geochemical record of biomarkers. Geochim Cosmochim Acta, 58: 2853–2863
Summons R E, Franzmann P D, Nichols P D. 1998. Carbon isotopic fractionation associated with methylotrophic methanogenesis. Org Geochem, 28: 465–475
Wang J, Li Z X. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up. Precambrian Res, 122: 141–158
Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al. 2012. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran-Cambrian transition and implications for bioradiation. Chem Geol, 306-307: 129–138
Wang X Q, Shi X Y, Jiang G Q, et al. 2012. New U-Pb age from the basal Niutitang Formation in South China: Implications for diachronous development and condensation of stratigraphic units across the Yangtze platform at the Ediacaran-Cambrian transition. J Asian Earth Sci, 48: 1–8
Wen H J, Carignan J, Zhang Y X, et al. 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. Geology, 39: 775–778
Wille M, Nägle T F, Lehmann B, et al. 2008. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary. Nature, 453: 767–769
Yang A H, Zhu M Y, Zhang J M, et al. 2003. Early Cambrian eodiscoid trilobites of the Yangtze Platform and their stratigraphic implications. Prog Nat Sci, 13: 862–866
Zhao Y L, Yu Y Y, Yuan J L, et al. 2001. Cambrian stratigraphy at Huanglian, Guizhou Province, China: Reference section for bases of the Nangaoan and Duyunian stages. In: Pen S C, et al, eds. Cambrian system of South China. Palaeoworld, 13: 172–181
Zhu M Y, Zhang J M, Li G X. 2001. Sedimentary environments of the Early Cambrian Chengjiang biota: Sedimentology of the Yu'anshan Formation in Chengjiang County, Eastern Yunnan. Acta Palaeontol Sin, 40(Suppl): 80–105
Zhu M Y, Zhang J M, Steiner M, et al. 2003. Sinian-Cambrian stratigraphic framework for shallow-to deep-water environments of the Yangtze Platform: An integrated approach. Prog Nat Sci, 13: 951–960
Zhu M Y, Strauss H, Shields G A. 2007. From snowball earth to the Cambrian bioradiation: Calibration of Ediacaran-Cambrian earth history in South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 254: 1–6