https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.142

华南寒武纪早期海水氧化还原状态对动物演化的影响

金承胜[1],崔 豪[2],程 猛[3],张子虎[3],常华进[1],张 弢[1],曹正琦[1]

1. 湖北文理学院资源环境与旅游学院,湖北襄阳 441053
2. 长江水利委员会长江科学院,湖北武汉 430010
3. 成都理工大学沉积地质研究院,四川成都 610059

摘 要: 寒武纪早期海洋氧化还原状态的变化经常被用来解释早期动物的辐射和灭绝,但该机制目前并不十分清晰.对华南盆地相渣拉沟剖面开展了总有机碳含量、铁组分、主量元素和微量元素的研究.在此基础之上,将渣拉沟剖面的海水氧化还原状态与华南和西伯利亚其他剖面已发表的研究结果进行了综合对比分析.结果表明,寒武纪第二期至第三期出现了氧化水体的扩张,而寒武纪第四期海洋变得更加缺氧.寒武纪早期海洋氧化还原状态与化石记录之间的对比研究表明,寒武纪第三期海洋氧化程度的增加可能是早期动物辐射的关键因素,而寒武纪第四期海洋缺氧程度的加剧可能是早期动物多样性降低和古杯动物灭绝的直接原因.

关键词: 铁组分;微量元素;缺氧;动物灭绝;扬子陆块;地球化学.

中图分类号: P593 **文章编号:** 1000-2383(2024)10-3674-11 **收稿日期:** 2022-12-01

Impact of Marine Redox Conditions on Animal Evolution in Early Cambrian Nanhua Basin, South China

Jin Chengsheng[1], Cui Hao[2], Cheng Meng[3], Zhang Zihu[3], Chang Huajin[1], Zhang Tao[1], Cao Zhengqi[1]

1. *College of Resource Environment and Tourism, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang* 441053, *China*
2. *Changjiang River Scientific Research Institute of Changjiang Water Resources Commission, Wuhan* 430010, *China*
3. *Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *China*

Abstract: Marine redox variations have been frequently used to explain the radiation and extinction of early animals during the Early Cambrian. However, this hypothesis remains unclear. Here, it conducted total organic carbon, iron speciation, major elements, and trace elements in the basinal Zhalagou Section. The new redox results were compared with published redox environments from the coeval other sections in South China and Siberian. The results suggest that oxic waters were intensively expanded during Cambrian Age 2-3, whereas the degree of oceanic anoxia was enhanced during Cambrian Age 4. Comparison of ocean redox states and fossils suggests that enhanced ocean oxygenation might play key roles in the radiation of early animals during Cambrian Age 2-3, but expanded ocean anoxia might have significant effects on the decreased diversification of early

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 41702129, 42002027);云南省应用基础研究面上项目(No.2019FB143);湖北文理学院科研启动项目(No.2059163).

作者简介: 金承胜(1987-),男,讲师,博士,从事埃迪卡拉纪-寒武纪早期海洋化学及其与动物演化之间关系的研究. ORCID: 0000-0002-8553-8103. E-mail: jchengshxsm@163.com

引用格式: 金承胜,崔豪,程猛,张子虎,常华进,张弢,曹正琦,2024.华南寒武纪早期海水氧化还原状态对动物演化的影响.地球科学,49(10):3674-3684.

Citation: Jin Chengsheng, Cui Hao, Cheng Meng, Zhang Zihu, Chang Huajin, Zhang Tao, Cao Zhengqi, 2024. Impact of Marine Redox Conditions on Animal Evolution in Early Cambrian Nanhua Basin, South China. *Earth Science*, 49(10): 3674-3684.

animals and extinction of archaeocyaths during Cambrian Age 4.

Key words: iron speciation; trace element; anoxia; animal extinction; Yangtze Block; geochemistry.

寒武纪早期是地球表层生物演化的关键时期．在埃迪卡拉纪－寒武纪之交，埃迪卡拉生物群发生灭绝（朱茂炎等，2019a）．在寒武纪幸运期－第二期，以小壳动物群为代表的多孔动物、刺细胞动物和两侧对称动物既出现了首次大辐射，又发生了广泛的骨骼化和矿化（朱茂炎等，2019a）．在寒武纪第二期晚期，小壳动物群发生了一次灭绝事件（朱茂炎等，2019a）．在寒武纪第三期，以澄江动物群和清江动物群为代表的后生动物出现了爆发，且类似于现今海洋的动物门类基本出现（朱茂炎等，2019a）．在寒武纪第四期，伴随着动物多样性的降低，古杯动物发生了一次灭绝事件（He *et al.*，2019；朱茂炎等，2019a）．

寒武纪早期海洋氧含量的波动时常被用来解释真核生物的繁盛和灭绝．华南寒武纪早期钼同位素数据的汇总表明，寒武纪幸运期至第三期海洋出现强烈的氧化，导致小壳动物群和澄江动物群相继出现（Chen *et al.*，2015a）．寒武纪早期氮同位素数据的汇总表明，寒武纪幸运期、第二期早期和第三期海洋出现广泛的氧化，对应小壳动物群和澄江动物群的出现，而前寒武纪－寒武纪之交、寒武纪第二期晚期和第四期缺氧海水均出现了广泛的扩张，分别导致了埃迪卡拉纪生物群、小壳动物群和古杯动物的灭绝（Wang *et al.*，2018，2022）．西伯利亚寒武纪早期无机碳同位素（$\delta^{13}C_{carb}$）－碳酸盐晶格中硫酸盐硫同位素（$\delta^{34}S_{CAS}$）的联用表明，寒武纪幸运期至第三期浅海出现广泛的氧化，促使早期动物的辐射，而寒武纪第四期浅海出现了普遍的缺氧，致使动物多样性的降低和古杯动物的灭绝（He *et al.*，2019）．然而，华南寒武纪早期铁组分指标在时间和空间上的研究，发现寒武纪第二期至第四期氧化海水从浅水扩展至深水（Li *et al.*，2017）．华南缺氧页岩中氧化还原敏感元素数据的汇总分析，发现寒武纪幸运期至第三期海洋没有发生明显的氧化，而寒武纪第四期海洋氧含量出现过增加的现象（Xiang *et al.*，2017）．华南寒武纪早期铀同位素数据的研究表明，前寒武纪－寒武纪之交、寒武纪第二期晚期、第三期早期和第四期均为海洋氧化程度增加的时期，而寒武纪第二期早期和第三期晚期海洋均出现大面积的缺氧（Wei *et al.*，2021）．因此，在寒武纪早期动物繁盛时期（例如寒武纪第三期澄江动物群和清江动物群出现时期），一些地球化学指标（例如华南钼同位素和氮同位素）指示海洋氧化事件，而有些地球化学指标（例如华南缺氧页岩中氧化还原敏感元素）却记录了海洋没有氧化的过程，暗示寒武纪早期海洋氧含量的增加导致早期动物辐射的观点值得商榷．此外，在寒武纪早期动物灭绝时期（例如寒武纪第四期古杯动物灭绝时期），一些地球化学指标（例如华南氮同位素和西伯利亚 $\delta^{13}C_{carb}$-$\delta^{34}S_{CAS}$）反映海洋缺氧事件，而其他地球化学指标（例如华南缺氧页岩中氧化还原敏感元素和铀同位素）却指示海洋氧含量的增加，说明寒武纪早期海洋广泛的缺氧触发了早期动物灭绝的观点难以明确．

在本文中，笔者对渣拉沟剖面寒武纪早期地层开展了 TOC、铁组分、主量元素和微量元素的综合研究，并综合了该剖面上已发表的类似数据．随后，笔者将渣拉沟剖面的海水氧化还原结果与已有的华南其他剖面（例如肖滩、金沙和中南村）和西伯利亚 $\delta^{13}C_{carb}$-$\delta^{34}S_{CAS}$ 进行对比研究，探讨海水氧化还原状态在不同区域内的变化．在此基础之上，笔者将海水氧化还原状态与化石记录进行综合对比研究，探讨寒武纪早期海洋氧化还原状态与生物演化之间的关系．

1　地质背景

1.1　古地理和研究剖面

在寒武纪早期，华南陆块以一个独立陆块的形式靠近冈瓦纳大陆的北缘（图 1a）．华南陆块包括扬子陆块和华夏陆块（图 1b），扬子陆块和华夏陆块在新元古代中期拼接在一起，随后在新元古代晚期开始分离，但没有完全裂开，导致它们之间发育了南华盆地（图 1b）．在埃迪卡拉纪－寒武纪早期，扬子陆块地层从西北到东南呈现 3 个不同的沉积相，分别为浅水扬子地台、过渡相和深水盆地相（Jiang *et al.*，2012）．在埃迪卡拉纪晚期－寒武纪第二期早期，扬子地台主要是以碳酸盐岩沉积为主，其中夹杂了一些磷块岩沉积；过渡相主要是以碳酸盐岩和页岩互层沉积为主；深水盆地相主要是以硅质岩沉积为主．在寒武纪第二期晚期，由于海平面的上升，南华盆地内出现了广泛的海侵，导致扬子地台、过

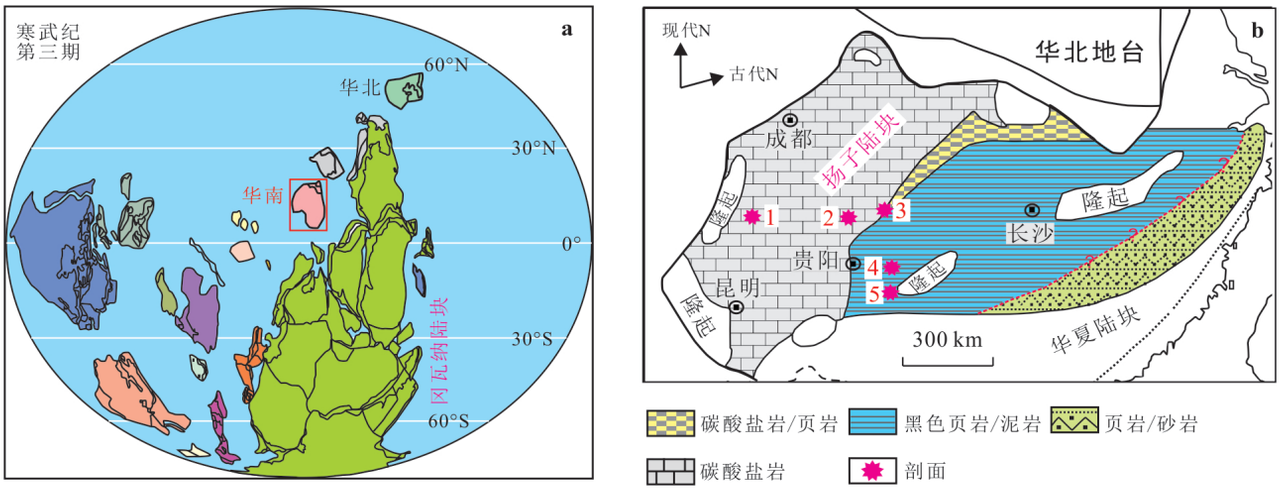

图 1　全球寒武纪早期古地理分布(a)(Yang *et al.*, 2015);华南寒武纪早期古地理分布(b)(修改自 Jiang *et al.*, 2012)

Fig.1　Paleogeographic map globally during the Early Cambrian (a) (Yang *et al.*, 2015), paleogeographic map of the Nanhua basin during the Early Cambrian (b) (Jiang *et al.*, 2012)

1. 肖滩;2. 金沙;3. 中南村;4. 南皋;5. 渣拉沟

渡相和深水盆地相的岩性是以黑色页岩沉积为主(Jiang *et al.*, 2012).

渣拉沟剖面(25°59′6″N, 107°53′32″E)位于贵州省东南部的三都县,其寒武纪早期地层包括老堡组、渣拉沟组和都柳江组底部(图 2).老堡组整合接触于下伏的埃迪卡拉纪灯影组,其岩性主要是由磷块岩和硅质岩组成.渣拉沟组从老到新依次沉积了黑色页岩、灰色页岩和粉砂质泥岩,其中保存了一些海绵骨针和完整的海绵化石(杨兴莲等, 2010).都柳江组底部的岩性主要是由粉砂岩组成,保存了一些三叶虫化石,例如 *Kummingaspis*(尹恭正, 1987).在本文中,按照岩性和 TOC 含量的变化,渣拉沟组可以被划分为 3 个阶段:第 I 阶段为黑色页岩(0~20 m),TOC 含量为 7.1%±2.4%;第 II 阶段为灰色页岩(20~50 m),TOC 含量为 2.0%±0.5%;第 III 阶段为粉砂质泥岩(50~85 m),TOC 含量为 1.5%±0.2 %(图 2,3).

1.2　区域地层对比

在渣拉沟剖面,既没有标准化石,也没有年龄数据,故渣拉沟剖面的年代地层格架难以确定(图 2).然而,依据生物地层学、岩石地层学和一些年龄数据,渣拉沟剖面可以通过与肖滩、金沙、中南村和南皋等剖面之间的地层对比来确定其年代地层格架(图 2).埃迪卡拉纪—寒武纪之间的界线(~539 Ma,朱茂炎等, 2019b)放置在埃迪卡拉纪灯影组顶部,该界线主要是基于以下两个方面的原因:(1)华南浅水相和深水相剖面几乎都出现了 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{13}C_{org}$ 的负漂移(Jiang *et al.*, 2012),正好对应全球 BACE 事件(Basal Cambrian Carbon isotope Excursion;朱茂炎等, 2019b);(2)华南深水相剖面的白云岩均出现了消退(图 2).

第 I 阶段为南华盆地黑色岩系底部至其大范围的结束,该阶段的地层对比主要是依据以下 3 个方面的原因:(1)黑色页岩开始在华南出现广泛的沉积;(2)黑色页岩底部出现了一系列年龄相近的火山灰 U-Pb 数据,例如 526.5±1.1 Ma(云南省梅树村地区;Compston *et al.*, 2008)、522.3±3.7 Ma(贵州省坝黄地区;Chen *et al.*, 2015b)和 524.2±5.1 Ma(贵州省盘门地区;Chen *et al.*, 2015b);(3)黑色页岩开始在华南出现大范围的消退,且其在金沙、中南村和渣拉沟等剖面呈现相近的沉积厚度.上述 U-Pb 年龄暗示黑色岩系在寒武纪第二期(~529~521 Ma)开始沉积.在黑色岩系底部发育了一套 Ni-Mo 层,由于其 Re-Os 年龄为 521±5 Ma(Xu *et al.*, 2011),可以作为寒武纪第二阶—第三阶的岩性界线(Jin *et al.*, 2016).

第 II 阶段为第 I 阶段顶部至杷榔组底部,该阶段的地层对比主要是依据南皋和渣拉沟等剖面的层序地层学研究(梅冥相等, 2007).其中,杷榔组底部出现了寒武纪第四期(~514~509 Ma)底部的标准化石(三叶虫 *Oryctocarella dunyunensis*)(赵元龙等, 2022).在第 II 阶段内部,玉案山组与红井哨组之

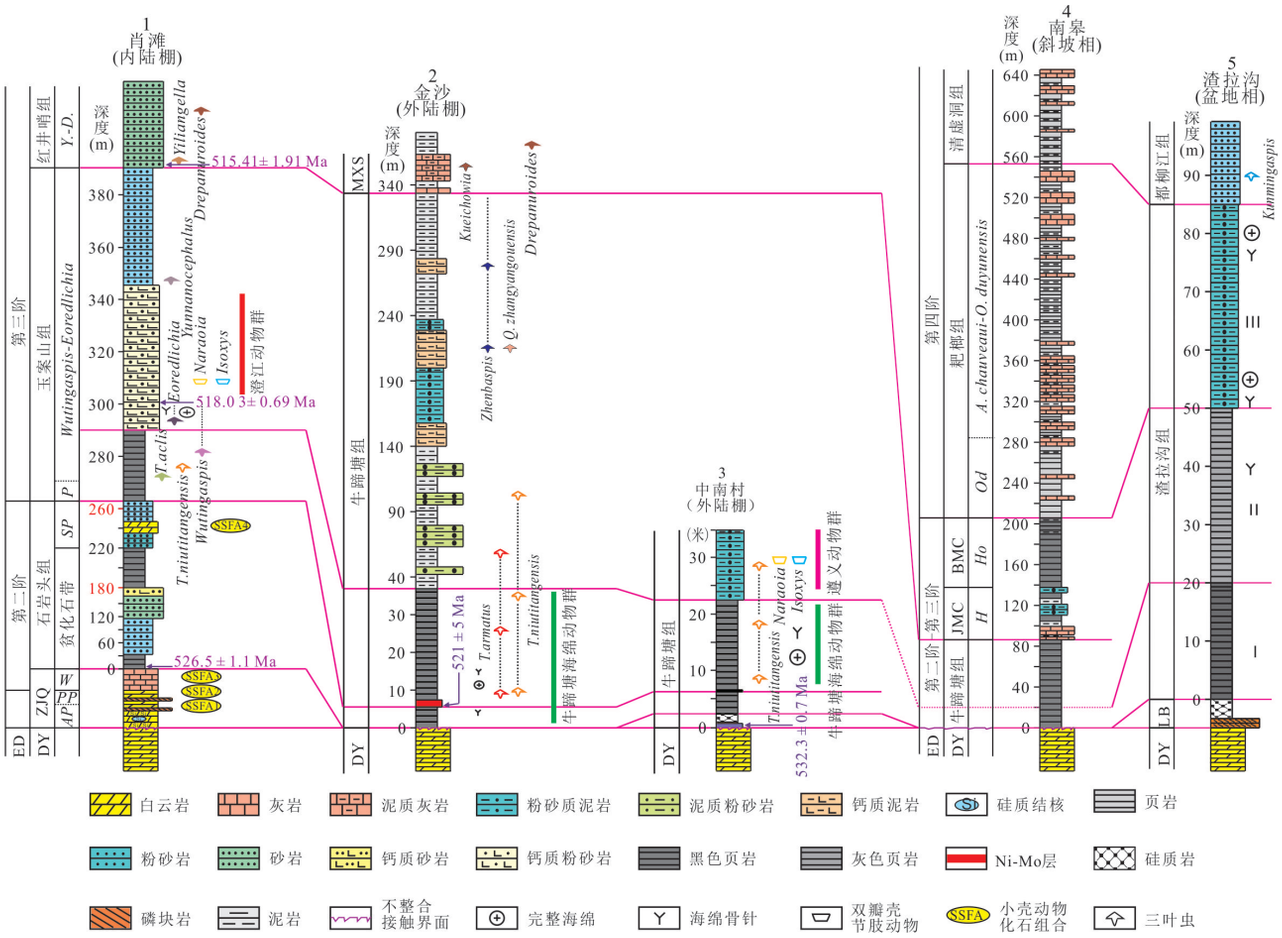

图 2　华南寒武纪早期研究区域的地层对比框架

Fig.2　Stratigraphic correlation of the study sections in the Early Cambrian Nanhua basin

数据来源：1.肖滩(Zhu *et al.*,2001;Och *et al.*,2013);2.金沙(尹恭正,1987;Jin *et al.*,2016);3.中南村(赵元龙等,1999;Liu *et al.*,2020);4.南皋(Yang *et al.*,2003;梅冥相等,2007);5.渣拉沟(梅冥相等,2007;杨兴莲等,2010;本文).肖滩剖面石岩头组底部的U-Pb年龄来自附近的梅树村剖面(Compston *et al.*,2008).肖滩剖面玉案山组与红井哨组之间的界线年龄来自四川乐山剖面旋回地层学的研究结果(Zhang *et al.*,2022).Ni-Mo层的Re-Os年龄来自Xu *et al.*(2011).缩写：ED.埃迪卡拉纪；DY.灯影组；ZJQ.朱家箐组；MXS.明心寺组；JMC.九门冲组；BMC.变马冲组；LB.老堡组；*AP.Anabarites trisulcantus-Protohertzina unguliformis*；*PP.Paragloborilus sublobosus-Purella squamulose*；*W.Watsonella crosbyi*；*SP. Sinosachites flabelliformis-Tannuolina zhangwentangi*；*P. Parabadiella huoi*；*H. Hupeidiscus*；*Ho. Hunanocephalus ovalis*；*Od. Orycto-carella dunyunensis*

间的界线可以在一定范围内进行地层对比，主要是缘于出现了年代相近的三叶虫化石：(1)肖滩剖面附近区域出现了三叶虫 *Yiliangella* 和 *Drepanuroides*(Zhu *et al.*,2001)；(2)金沙剖面出现了三叶虫 *Kuweichowia* 和 *Drepanuroides*(尹恭正,1987)；(3)南皋剖面附近区域出现了三叶虫 *Hupeidiscus*(Yang *et al.*,2003).基于旋回地层学的研究结果，玉案山组与红井哨组之间的界线年龄为 515.41±1.91 Ma(Zhang *et al.*,2022).第III阶段为第II阶段底部至清虚洞组底部，该阶段的地层对比主要是依据南皋和渣拉沟等剖面的层序地层学研究(梅冥相等,2007).

2　水体氧化还原状态指标

铁组分指标已经被广泛地用来示踪地质历史时期海水的氧化还原状态(Jin *et al.*,2016;Raiswell *et al.*,2018).在缺氧的环境中，高活性铁与总铁之间的比值(Fe_{HR}/Fe_T)通常高于 0.38(Raiswell *et al.*,2018).在氧化的环境中，Fe_{HR}/Fe_T 通常低于 0.22.Fe_{HR}/Fe_T 处于 0.22～0.38 之间的比值不能有效地反映海水的氧化还原状态.在缺氧的环境中，黄铁矿铁与高活性铁之间的比值(Fe_{Py}/Fe_{HR})高于 0.7～0.8，表明硫化的沉积环境；反之，Fe_{Py}/Fe_{HR} 低于

0.7～0.8,暗示铁化的沉积环境.现代海洋铁组分指标的研究表明,上述阈值主要适用于碎屑岩和总铁含量高于0.5%的碳酸盐岩(Raiswell *et al.*,2018).

氧化还原敏感元素经常被用来反映海水的氧化还原状态.一般情况下,在缺氧的环境中,氧化还原敏感元素倾向于富集;反之,在氧化的环境中,氧化还原敏感元素倾向于匮乏(Tribovillard *et al.*,2006;郭伟等,2021;李琪琪等,2021).在氧化的环境中,钼以钼酸根离子(MoO_4^{2-})的形式溶解于水体中.在弱硫化的环境中($[H_2S]_{aq} < 11\ \mu m$),MoO_4^{2-}与H_2S反应不彻底,形成了一系列的硫代钼酸根离子($MoO_{4-x}S_x^{2-}$,$x = 1$～3).在强硫化的环境中($[H_2S]_{aq} > 11\ \mu m$),MoO_4^{2-}被彻底转变为MoS_4^{2-}.在氧化的环境中,铀以$UO_2(CO_3)_3^{4-}$的形式溶解于水体中.在还原的环境(Fe^{3+}/Fe^{2+}还原界面附近)中,U^{6+}被还原为U^{4+}.在氧化的环境中,钒以HVO_4^{2-}和$H_2VO_4^-$的形式溶解于水体中.在弱还原的环境中,V^{5+}被还原为V^{4+}.在硫化的环境中,V^{4+}被还原为V^{3+}.在氧化的环境中,铼以高铼酸根离子(ReO_4^-)的形式溶解于水体中(Sheen *et al.*,2018).在贫氧的环境中(底水含有氧气且水岩界面之下的氧化层厚度小于1 cm),Re^{7+}被还原为Re^{4+}(Sheen *et al.*,2018).

3 方法

在渣拉沟剖面共采集33块新鲜样品.其中,32件样品的TOC、15件样品的铁组分和30件样品的Mo和U含量已被Li *et al.*(2017)报道.在本文中,1件样品的TOC、18件样品的铁组分、2件样品的Mo和U含量、19件样品的Re和33件样品的Al含量被分析.在样品粉碎之前,去掉样品表面遭受风化的部分和肉眼可见的黄铁矿,以确保样品的新鲜.随后,利用德国莱弛碎样机将样品粉碎至200目以下.TOC、铁组分、主量元素和微量元素均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成测试.

TOC的分析包括前处理和上机测试两个部分.TOC前处理的步骤如下:称量约2 g粉末样品至离心管中,加入盐酸,直至样品中碳酸盐岩组分被完全反应才停止,然后添加高纯水,不断稀释,并利用离心机离心,直至上清液pH大约为7时才停止,最后放入烘箱中烘干.TOC上机测试的步骤如下:称量约100 mg酸解后的样品粉末至瓷舟中,在Eltra 4000碳－硫分析仪中燃烧分析.根据国际标样AR4007的多次重复测试,TOC的误差优于±0.2 %.

铁组分分析包括总铁(Fe_T)、高活性铁(Fe_{HR})和黄铁矿铁(Fe_{Py})的测试,其中Fe_{HR}为Fe_{Py}、碳酸盐铁(Fe_{carb})、磁铁矿铁(Fe_{mag})和Fe(III)氧化物/氢氧化物铁(Fe_{ox})之和.Fe_T的分析详见主量元素的测试方法.Fe_{Py}数据是通过铬还原法来获得(Canfield *et al.*,1986).Fe_{carb}、Fe_{mag}和Fe_{ox}数据是通过铁程序萃取获得(Poulton and Canfield,2005).

主量元素(Fe_T和Al)分析包括样品熔片和上机测试两个部分.样品熔片的步骤如下:称量约0.6 g样品粉末、6 g熔剂($Li_2B_4O_7$-$LiBO_2$-LiF固体粉末)和0.3～0.4 g助熔剂(硝酸铵固体粉末)至坩埚中,搅拌均匀,将上述混合物转移到铂金坩埚中,随后添加5～6滴溴化锂溶液,然后放入熔样机中,其在高温中溶解,待冷却后形成圆形玻璃片.熔片在X射线荧光光谱分析(XRF)上分析,获得主量元素含量.基于两个国家标准样品(GSR-5和GSR-6)的反复测试,主量元素的误差优于±10%.

微量元素(Mo、U、V和Re)是通过标准的HNO_3-HF方法来获得(详见Jin *et al.*,2016).样品酸解后的溶液在ICP-MS上测试分析,获得微量元素数据.基于4个标准样品(GV-2、BHVO-2、BCR-2和RGM-2)的长期测量,微量元素的误差优于±5%.

4 结果

TOC、铁组分、主量元素和微量元素等地球化学数据详见图3.TOC含量在1.0%到11.4%之间变化(平均值为3.7%),呈现逐渐降低的趋势.Fe_T在0.10%～3.59%之间波动(平均值为1.45 %),其在第I阶段至第II阶段呈现整体升高的趋势,随后在第III阶段呈现降低的趋势.Fe_{HR}/Fe_T的波动范围较大(0.18～1.00,平均值为0.64),其在第I阶段(平均值为0.62)比第II阶段(平均值为0.78)略低,随后在第III阶段呈现逐渐降低的趋势.Fe_{py}/Fe_{HR}在0至0.71之间变化(平均值为0.27),其在第I阶段(平均值为0.28)比第II阶段(平均值为0.42)略低,随后在第III阶段大多降为0.

Mo在1.0×10^{-6}～86.0×10^{-6}之间波动(平均值为21.1×10^{-6}).U在2.1×10^{-6}～22.3×10^{-6}之间波动(平均值为9.0×10^{-6}).V在73.2×10^{-6}～11 309×

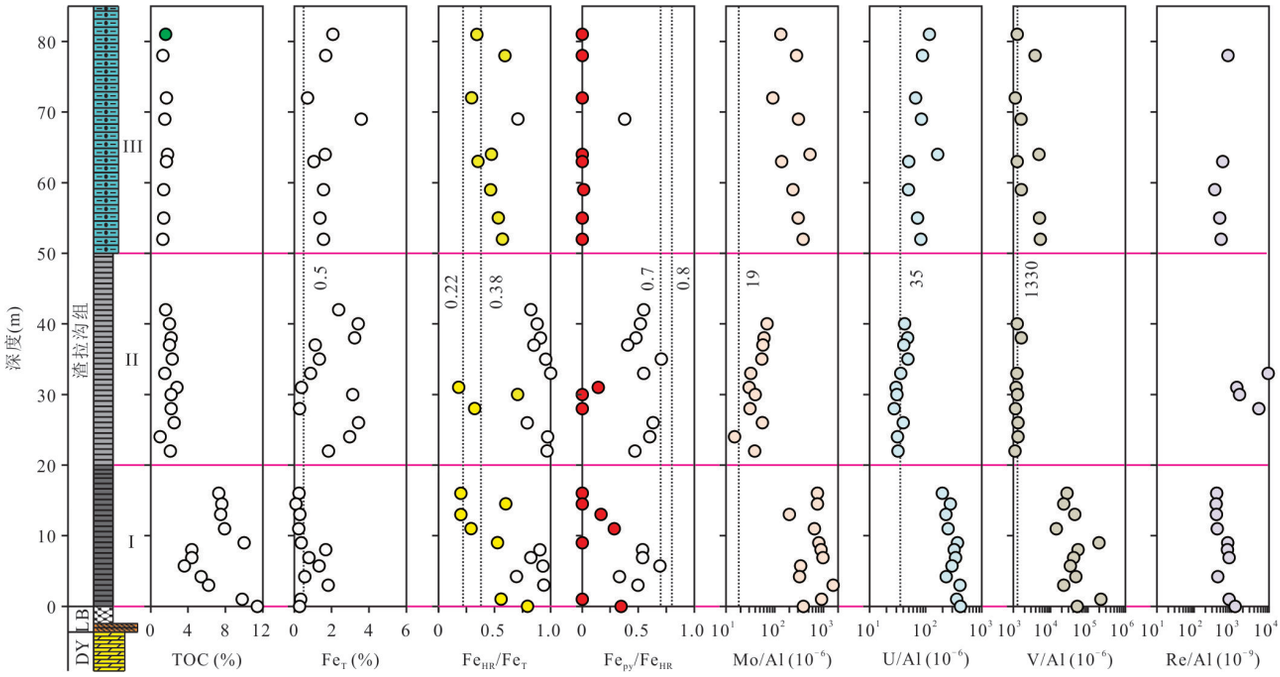

图 3　渣拉沟剖面铁组分和氧化还原敏感元素分布

Fig. 3　Iron speciation and redox-sensitive elements in the Zhalagou Section

数据来源：空心圆数据（Li *et al.*，2017）；实心圆数据（本文）

10^{-6}之间波动（平均值为 1 490×10^{-6}）. Re 在 16.3×10^{-9}～819×10^{-9}之间波动（平均值为 115×10^{-9}）. Mo/Al 在 15×10^{-6}至 1 580×10^{-6}之间变化（平均值为 359×10^{-6}）. U/Al 在 27×10^{-6}至 418×10^{-6}之间变化（平均值为 153 ×10^{-6}）. V/Al 在 1 120×10^{-6}至 222 100×10^{-6}之间变化（平均值为 27 120×10^{-6}）. Mo/Al、U/Al 和 V/Al 表现出相同的变化趋势，其从第 I 阶段至第 II 阶段呈现降低的趋势，随后在第 III 阶段呈现升高的趋势. Re/Al 在 356×10^{-9}至 9 490×10^{-9}之间变化（平均值为 1 430×10^{-9}），其从第 I 阶段至第 II 阶段呈现增加的趋势，随后在第 III 阶段出现降低的趋势.

5　讨论

5.1　成岩作用分析

成岩作用特别是热成熟作用对铁组分指标和氧化还原敏感元素具有较大的影响. 在现代海洋中，氧化环境中的铁组分指标由于受到成岩作用的影响而容易呈现缺氧铁化甚至硫化的信号（Raiswell *et al.*，2018）. 热成熟作用对氧化还原敏感元素的影响存在分歧. Abanda and Hannigan（2006）认为热成熟作用的增强可以降低氧化还原敏感元素含量. 然而，Dickson *et al.*（2022）认为热成熟作用的增强可以提高氧化还原敏感元素含量.

干酪根 H/C 摩尔比值经常被用来评估热成熟作用对沉积岩的影响. 沉积岩中干酪根 H/C 摩尔比值低于 0.2，表明热成熟作用对沉积岩产生了重要影响（Cai *et al.*，2015）. 在渣拉沟剖面，样品的干酪根 H/C 比值均高于 0.6（Cai *et al.*，2015），反映热成熟作用对样品的影响非常小. 在渣拉沟剖面，干酪根 H/C 比值与 Fe_{HR}/Fe_T 和氧化还原敏感元素（例如 Mo）之间的相关性都很低（向雷等，2012；Cai *et al.*，2015），表明铁组分指标和氧化还原敏感元素受到热成熟作用的影响较小. 总而言之，成岩作用对渣拉沟剖面铁组分指标和氧化还原敏感元素的影响较小.

5.2　渣拉沟剖面海水氧化还原状态

在第 I 阶段，7 个样品显示 Fe_T＜ 0.5%，铁组分指标不能有效地指示海水的氧化还原状态（图 3）. 其余样品均显示 Fe_T＞0.5%，Fe_{HR}/Fe_T＞0.38 和 Fe_{py}/Fe_{HR} ＜ 0.7，表明缺氧铁化的沉积环境. 所有样品均显示较高的 Mo/Al（平均值为 716×10^{-6}），U/Al（平均值为 309×10^{-6}），V/Al（平均值为 64 800×10^{-6}）和 Re/Al（平均值为 651×10^{-9}），暗示缺氧的沉积环境. 因此，铁组分和微量元素等地球化学数据显示第 I 阶段为缺氧铁化的沉积环境.

在第II阶段，2个样品呈现Fe_T <0.5%，铁组分指标难以有效地反映海水的氧化还原状态(图3).1个样品呈现Fe_T>0.5%，Fe_{HR}/Fe_T > 0.38和Fe_{py}/Fe_{HR} > 0.7，表明硫化的沉积环境.其余样品均呈现Fe_T > 0.5%，Fe_{HR}/Fe_T > 0.38和Fe_{py}/Fe_{HR} < 0.7，暗示缺氧铁化的沉积环境.所有样品均呈现较低的Mo/Al(平均值为44×10^{-6})，U/Al(平均值为37×10^{-6})，V/Al(平均值为$1\ 290\times10^{-6}$)和较高的Re/Al(平均值为$4\ 460\times10^{-9}$)，暗示贫氧的沉积环境.从中看出，铁组分与微量元素等地球化学指标反映的水体氧化还原状态有所偏差，这可能缘于铁组分指标的异常，有待于进一步研究.因此，铁组分和微量元素等地球化学数据显示第II阶段为贫氧的沉积环境.

在第III阶段，所有样品均显示Fe_T>0.5%，铁组分指标能够有效地反映水体的氧化还原状态(图3).3个样品显示$0.22<Fe_{HR}/Fe_T<0.38$，$Fe_{py}/Fe_{HR}<0.7$，表明非硫化的沉积环境.其余样品显示$Fe_{HR}/Fe_T>0.38$和$Fe_{py}/Fe_{HR}<0.7$，表明缺氧铁化的沉积环境.所有样品均显示较高的Mo/Al(平均值为268×10^{-6})，U/Al(平均值为86×10^{-6})，V/Al(平均值为$2\ 880\times10^{-6}$)和Re/Al(平均值为549×10^{-9})，暗示缺氧的沉积环境.因此，铁组分和微量元素等地球化学数据显示第III阶段为缺氧铁化的沉积环境.

5.3 渣拉沟剖面水体氧化还原状态波动的原因

本文研究的盆地相渣拉沟剖面的水体氧化还原状态呈现明显的阶段性(详见5.2节).在第I～II阶段界线附近(寒武纪第三期晚期)，渣拉沟剖面水体氧化还原状态由缺氧铁化状态转变为贫氧的沉积环境.类似的海水氧化还原状态的转变也见于南华盆地的其他区域(图4).外陆棚金沙剖面水体氧化状态由以铁化为主的状态转变为氧化的沉积环境(Jin *et al.*, 2016).外陆棚中南村剖面水体氧化还原状态由铁化－硫化状态转变为氧化的沉积环境(Liu *et al.*, 2020).上述结果表明渣拉沟地区在第I～II阶段的水体氧化还原状态的变化可能反映了南华盆地海水氧化程度的升高.此外，西伯利亚$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{34}S_{CAS}$呈现同步变化，指示了浅海的氧化(He *et al.*, 2019).钼－铀同位素和缺氧页岩中氧化还原敏感元素表明全球海洋氧含量出现了显著的增加(Chen *et al.*, 2015a; Wei *et al.*, 2021).因此，在第I～II阶段界线附近，华南海水氧化程度的增加可能是全球海洋氧化事件在南华盆地的体现.

在第I～II阶段界线附近，华南海水氧化还原状态的变化可能缘于以下两个方面的原因：(1)海平面的降低；(2)有机碳和黄铁矿的埋藏.海平面的降低会致使水体的氧化还原界面下移，导致原来缺氧的区域转变为贫氧甚至氧化的沉积环境.除此之外，海平面的下降会引起南华盆地与开阔海洋之间的连通性变差，造成盆地内上升流减弱和营养盐降低，以致初级生产力下降，导致缺氧水体的衰退和氧化－贫氧水体的扩张.华南层序地层学的研究表明，黑色页岩出现了大规模的消退，暗示了海平面的下降(梅冥相等，2007).有机碳和黄铁矿的埋藏会引起海洋中的大量氧气释放到大气中，致使大气氧含量的升高，导致海洋氧含量的增加和氧化水体的扩张.西伯利亚$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{34}S_{CAS}$出现了多次同步正漂移，表明有机碳和黄铁矿的大量埋藏(He *et al.*, 2019).

在第II～III界线附近(寒武纪第四期)，渣拉沟剖面的水体氧化还原状态由贫氧状态转变为缺氧铁化的沉积环境，暗示该地区海水氧含量的降低.华南氮同位素数据的汇总分析，表明南华盆地海水缺氧程度的增加(Wang *et al.*, 2022).此外，西伯利亚$\delta^{13}C_{carb}$和$\delta^{34}S_{CAS}$从同步变化转变为异步变化，反映了海水硫酸盐含量的降低和浅海的缺氧(He *et al.*, 2019).因此，在第II～III阶段，华南缺氧水体的广泛发育可能是全球性缺氧事件在南华盆地的体现.

在第II～III阶段转折期，He *et al.*(2019)认为西伯利亚浅海缺氧水体的扩张可能缘于海侵过程引起的深部缺氧水体的上涌.然而，与西伯利亚海平面上升所不同的是，华南海平面呈现下降的趋势(梅冥相等，2007)，故华南海水缺氧程度的增加难以用深部缺氧水体的上涌来解释.Zhao *et al.*(2020)认为寒武纪早期海洋的广泛缺氧可能缘于海洋中钙离子浓度的升高，其中海洋中钙离子浓度的增加降低了海洋中磷的浓度，导致有机质埋藏的降低和随后大气－海洋氧含量的降低.流体包裹体数据显示寒武纪早期海洋中钙离子浓度出现增加的趋势，且伴随着海水硫酸盐浓度的降低(Brennan *et al.*, 2004)，这与西伯利亚$\delta^{34}S_{CAS}$模拟的海水硫酸盐含量相一致(He *et al.*, 2019).

5.4 海洋氧化还原状态对动物辐射和灭绝的影响

寒武纪早期海洋氧化还原状态与化石记录之

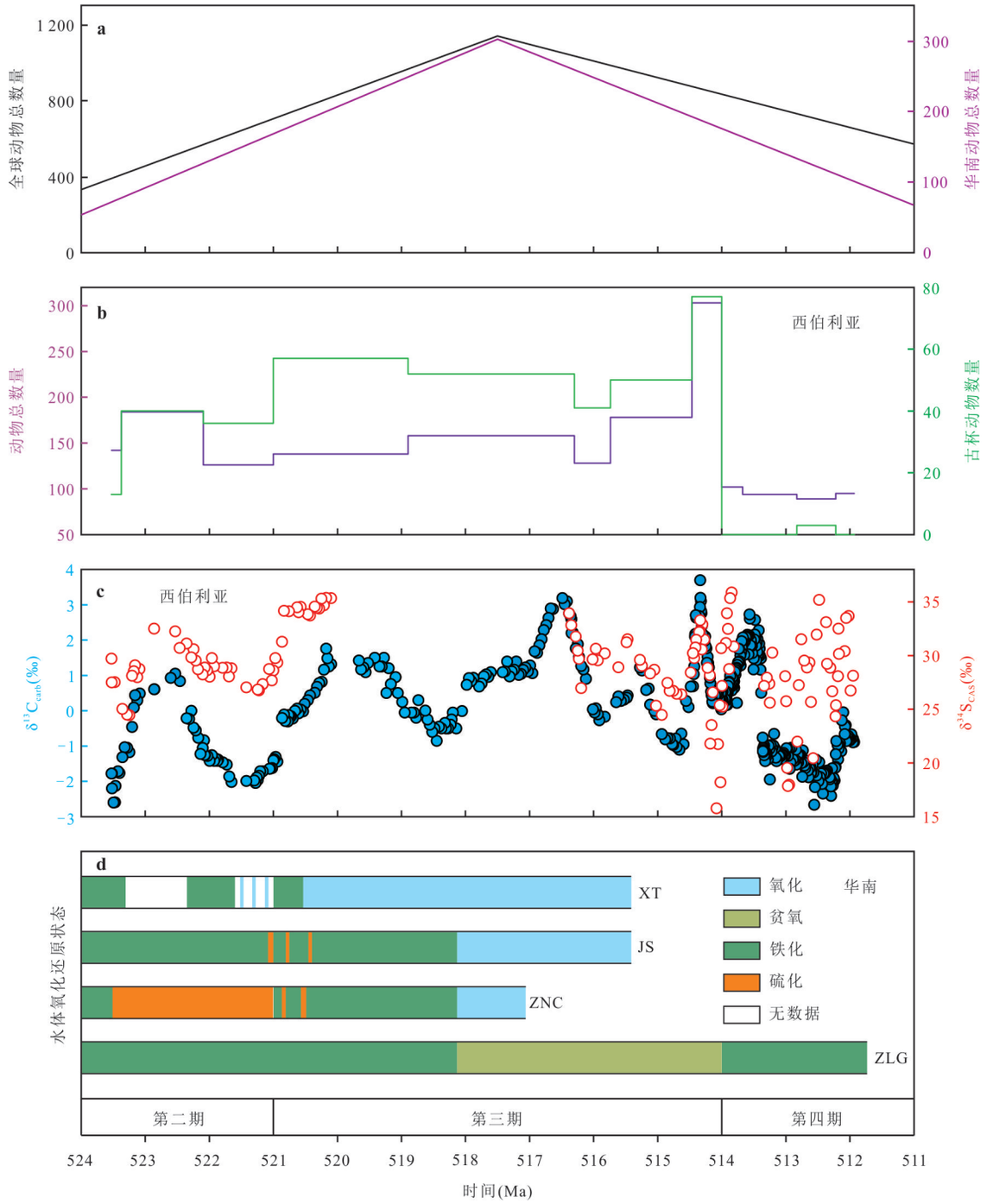

图 4　寒武纪早期海洋氧化还原状态与早期动物演化之间的关系

Fig. 4　Relationship between ocean redox conditions and evolution of early animals during the Early Cambrian

a. 全球(Na and Kiessling, 2015)和华南动物总数量(Li *et al.*, 2007);b. 西伯利亚动物总数量和古杯动物数量(He *et al.*, 2019);c. 西伯利亚 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{34}S_{CAS}$ 数据(He *et al.*, 2019);d. 华南海水氧化还原状态. 缩写和数据来源:XT. 肖滩(Och *et al.*, 2013);JS. 金沙(Jin *et al.*, 2016);ZNC. 中南村(Liu *et al.*, 2020);ZLG. 渣拉沟(本文)

间的对比研究表明,海洋氧化还原状态对动物演化产生了重要的影响. 在第I阶段,内陆棚肖滩地区缺氧的水体中出现了脉冲式的氧化,允许小壳动物群的出现,而外陆棚金沙和中南村地区则主要为缺氧的水体,出现了以海绵为主的牛蹄塘海绵动物群(图 2, 图 4). 在第II阶段,持续氧化的水体从肖滩地区扩展至金沙和中南村等区域,且渣拉沟地区水体氧化还原状态从缺氧铁化状态转变为贫氧状态. 这一海水氧化还原状态的转变正好对应肖滩剖面附近区域出现了澄江动物群;金沙剖面出现了以节肢

动物为主的复杂动物群;中南村剖面附近区域出现了遵义动物群.在第I~II阶段,氧化水体的扩张可以引起动物栖息地的扩展,导致动物在空间上的蔓延(例如云南省的澄江动物群、贵州省的遵义动物群和湖北省的清江动物群).与此同时,海水氧含量的升高既可以增加动物(包含古杯动物)的数量和多样性,又可以增强动物躯体和底栖动物群落结构的复杂程度,导致类似于现代浅海生态系统的形成(朱茂炎等,2019a).

在第III阶段,渣拉沟地区水体氧化还原状态由贫氧状态转变为缺氧铁化状态,正好对应华南动物总数量的降低(图4;Li *et al.*,2007).在西伯利亚地区,浅海缺氧水体的扩张与动物总数量的下降和古杯动物的灭绝相吻合(He *et al.*,2019).因此,在第III阶段,海洋缺氧水体的广泛发育对动物总数量和多样性的降低以及古杯动物的灭绝起到了关键作用.

6 结论

本文对华南寒武纪早期渣拉沟剖面开展了TOC、铁组分、主量元素和微量元素的研究,并将该剖面的水体氧化还原状态与肖滩、金沙和中南村等剖面已有的研究结果进行了综合对比分析.研究结果表明,在寒武纪第二期至第三期,氧化水体从肖滩地区扩展至金沙和中南村区域,且渣拉沟地区水体氧化还原状态由缺氧铁化状态转变为贫氧状态.在寒武纪第四期,渣拉沟地区水体氧化还原状态由贫氧状态转变为缺氧铁化状态.华南寒武纪早期海洋氧化还原状态与西伯利亚之间的对比研究表明,在寒武纪第二期至第三期,氧化海水出现了广泛的扩张,而在寒武纪第四期,海洋变得更加缺氧.

华南寒武纪早期海洋氧化还原状态与早期动物的辐射和灭绝相吻合,表明海洋氧化还原状态的波动对早期动物的演化起到了关键作用.在寒武纪第三期,海洋氧化水体的扩张不仅触发了早期动物的繁盛和以节肢动物为代表的复杂动物群在空间上的扩展,而且促使了类似于现代浅海生态系统的形成.在寒武纪第四期,海洋缺氧程度的增加导致了早期动物多样性的降低和古杯动物的灭绝.

致谢:感谢两位匿名审稿专家提出的宝贵意见.

References

Abanda, P. A., Hannigan, R.E., 2006. Effect of Diagenesis on Trace Element Partitioning in Shales. *Chemical Geology*, 230(1): 42−59. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.011

Brennan, S. T., Lowenstein, T. K., Horita, J., 2004. Seawater Chemistry and the Advent of Biocalcification. *Geology*, 32(6): 473. https://doi.org/10.1130/g20251.1

Cai, C., Xiang, L., Yuan, Y., et al., 2015. Marine C, S and N Biogeochemical Processes in the Redox-Stratified Early Cambrian Yangtze Ocean. *Journal of the Geological Society*, 172(3): 390−406. https://doi.org/10.1144/jgs2014-054

Canfield, D. E., Raiswell, R., Westrich, J. T., et al., 1986. The Use of Chromium Reduction in the Analysis of Reduced Inorganic Sulfur in Sediments and Shales. *Chemical Geology*, 54(1−2): 149−155. https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90078-1

Chen, D. Z., Zhou, X. Q., Fu, Y., et al., 2015a. New U-Pb Zircon Ages of the Ediacaran-Cambrian Boundary Strata in South China. *Terra Nova*, 27(1): 62−68. https://doi.org/10.1111/ter.12134

Chen, X., Ling, H. F., Vance, D., et al., 2015b. Rise to Modern Levels of Ocean Oxygenation Coincided with the Cambrian Radiation of Animals. *Nature Communications*, 6: 7142. https://doi.org/10.1038/ncomms8142

Compston, W., Zhang, Z., Cooper, J. A., et al., 2008. Further SHRIMP Geochronology on the Early Cambrian of South China. *American Journal of Science*, 308(4): 399−420. https://doi.org/10.2475/04.2008.01

Dickson, A. J., Idiz, E., Porcelli, D., et al., 2022. No Effect of Thermal Maturity on the Mo, U, Cd, and Zn Isotope Compositions of Lower Jurassic Organic-Rich Sediments. *Geology*, 50(5): 598−602. https://doi.org/10.1130/g49724.1

Guo, W., Feng, Q.L., Khan, M.Z., 2021. Organic Matter Enrichment Mechanism of Black Shale in Wufeng-Longmaxi Formations: A Case Study from Jiaoye 143-5 Well at Chongqing. *Earth Science*, 46(2): 572−582(in Chinese with English abstract).

He, T. C., Zhu, M. Y., Mills, B. J. W., et al., 2019. Possible Links between Extreme Oxygen Perturbations and the Cambrian Radiation of Animals. *Nature Geoscience*, 12: 468−474. https://doi.org/10.1038/s41561-019-0357-z

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 and Planetary Science Letters*, 317/318: 96—110. https://doi. org/10.1016/j. epsl.2011.11.018

Jin, C. S., Li, C., Algeo, T. J., et al., 2016. A Highly Redox-Heterogeneous Ocean in South China during the Early Cambrian (～529—514 Ma): Implications for Biota-Environment Co-Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 38—51. https://doi.org/10.1016/j. epsl.2016.02.019

Li, C., Jin, C. S., Planavsky, N. J., et al., 2017. Coupled Oceanic Oxygenation and Metazoan Diversification during the Early-Middle Cambrian? *Geology*, 45(8): 743—746. https://doi.org/10.1130/g39208.1

Li, G. X., Steiner, M., Zhu, X. J., et al., 2007. Early Cambrian Metazoan Fossil Record of South China: Generic Diversity and Radiation Patterns. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1—2): 229—249. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.03.017

Li, Q.Q., Lan, B.F., Li, G.Q., et al., 2021. Element Geochemical Characteristics and Their Geological Significance of Wufeng-Longmaxi Formation Shales in North Margin of the Central Guizhou Uplift. *Earth Science*, 46 (9): 3172—3188(in Chinese with English abstract).

Liu, Y., Magnall, J. M., Gleeson, S. A., et al., 2020. Spatio-Temporal Evolution of Ocean Redox and Nitrogen Cycling in the Early Cambrian Yangtze Ocean. *Chemical Geology*, 554: 119803. https://doi. org/10.1016/j.chemgeo.2020.119803

Mei, M.X., Ma, Y.S., Zhang, H., et al., 2007. Sequence-Stratigraphic Frameworks for the Cambrian of the Upper-Yangtze Region: Ponder on the Sequence Stratigraphic Background of the Cambrian Biological Diversity Events. *Journal of Stratigraphy*, 31(1): 68—78(in Chinese with English abstract).

Na, L., Kiessling, W., 2015. Diversity Partitioning during the Cambrian Radiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(15): 4702—4706. https://doi. org/10.1073/pnas.1424985112

Och, L. M., Shields-Zhou, G. A., Poulton, S. W., et al., 2013. Redox Changes in Early Cambrian Black Shales at Xiaotan Section, Yunnan Province, South China. *Precambrian Research*, 225: 166—189. https://doi. org/10.1016/j.precamres.2011.10.005

Poulton, S. W., Canfield, D. E., 2005. Development of a Sequential Extraction Procedure for Iron: Implications for Iron Partitioning in Continentally Derived Particulates. *Chemical Geology*, 214(3—4): 209—221. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003

Raiswell, R., Hardisty, D. S., Lyons, T. W., et al., 2018. The Iron Paleoredox Proxies: A Guide to the Pitfalls, Problems and Proper Practice. *American Journal of Science*, 318(5): 491—526. https://doi. org/10.2475/05.2018.03

Sheen, A. I., Kendall, B., Reinhard, C. T., et al., 2018. A Model for the Oceanic Mass Balance of Rhenium and Implications for the Extent of Proterozoic Ocean Anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227: 75—95. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.036

Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1—2): 12—32. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012

Wang, D., Ling, H. F., Struck, U., et al., 2018. Coupling of Ocean Redox and Animal Evolution during the Ediacaran-Cambrian Transition. *Nature Communications*, 9: 2575. https://doi. org/10.1038/s41467-018-04980-5

Wang, H. Z., Wang, D., Wei, G. Y., et al., 2022. Increases in Marine Environmental Heterogeneity during the Early Animal Innovations: Evidence from Nitrogen Isotopes in South China. *Precambrian Research*, 369: 106501. https://doi. org/10.1016/j. precamres.2021.106501

Wei, G. Y., Planavsky, N. J., He, T. C., et al., 2021. Global Marine Redox Evolution from the Late Neoproterozoic to the Early Paleozoic Constrained by the Integration of Mo and U Isotope Records. *Earth Science Reviews*, 214: 103506. https://doi. org/10.1016/j. earscirev.2021.103506

Xiang, L., Cai, C.F., He, X.Y., et al., 2012. The Mechanisms for the Enrichment of Trace Elements in the Lower Cambrian Black Chert Successions from Zhalagou Section, Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28 (3): 971—980(in Chinese with English abstract).

Xiang, L., Schoepfer, S. D., Shen, S. Z., et al., 2017. Evolution of Oceanic Molybdenum and Uranium Reservoir Size around the Ediacaran-Cambrian Transition: Evidence from Western Zhejiang, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 84—94. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.02.012

Xu, L.G., Lehmann, B., Mao, J.W., et al., 2011. Re-Os Age of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au Mineralization in Early Cambrian Black Shales of South China: A Reassessment. *Economic Geology*, 106(3): 511—522. https://doi.org/10.2113/econgeo.106.3.511

Yang, A. H., Zhu, M. Y., Zhang, J. M., et al., 2003. Early Cambrian Eodiscoid Trilobites of the Yangtze Platform and Their Stratigraphic Implications. *Progress in Natural Science*, 13(11): 861−866. https://doi.org/10.1080/10020070312331344560

Yang, B., Steiner, M., Keupp, H., 2015. Early Cambrian Palaeobiogeography of the Zhenba-Fangxian Block (South China): Independent Terrane or Part of the Yangtze Platform? *Gondwana Research*, 28(4): 1543−1565. https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.09.020

Yang, X.L., Zhao, Y.L., Zhu, M.Y., et al., 2010. Sponge Spicule Fossils from the Jiumenchong and Zhalagou Formations (Cambrian) of Guizhou. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 27(3): 243−252(in Chinese with English abstract).

Yin, G.Z., 1987. Cambrian. In: Bureau of Guizhou Geology and Mineral Resources, Regional Geology of Guizhou Province. Geological Publishing House, Beijing, 49−96 (in Chinese).

Zhang, T., Li, Y. F., Fan, T. L., et al., 2022. Orbitally-Paced Climate Change in the Early Cambrian and Its Implications for the History of the Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 583: 117420. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117420

Zhao, M. Y., Zhang, S., Tarhan, L. G., et al., 2020. The Role of Calcium in Regulating Marine Phosphorus Burial and Atmospheric Oxygenation. *Nature Communications*, 11: 2232. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15673-3

Zhao, Y.L., Steiner, M., Yang, R.D., et al., 1999. Discovery and Significance of the Early Metazoan Biotas from the Lower Cambrian Niutitang Formation Zunyi, Guizhou, China. *Acta Palaeontologica Sinica*, 38(S1): 132−144, 187−188(in Chinese with English abstract).

Zhao, Y.L., Yin, L.M., Guo, Q.J., et al., 2022. Progress on the Study of Cambrian Stage 4 Global Stratotype Section and Point (GSSP). *Guizhou Geology*, 38(4): 351−359 (in Chinese with English abstract).

Zhu, M., Li, G., Zhang, J., et al., 2001. Early Cambrian stratigraphy of East Yunnan, Southwestern China: A Synthesis. *Acta Palaeont Sin*, 40(Supply): 4−39.

Zhu, M.Y., Zhao, F.C., Yin, Z.J., et al., 2019a. The Cambrian Explosion: Advances and Perspectives from China. *Science China* (*Earth Sciences*), 49(10): 1455−1490(in Chinese).

Zhu, M. Y., Yang, A. H., Yuan, J. L., et al., 2019b. Cambrian Integrative Stratigraphy and Timescale of China. *Science China* (*Earth Sciences*), 62(1): 25−60(in Chinese).

中文参考文献

郭伟，冯庆来，Maliha Zareen Khan，2021. 重庆焦页143-5井五峰组—龙马溪组黑色页岩有机质富集机理. 地球科学，46(2): 572−582.

李琪琪，蓝宝锋，李刚权，等，2021. 黔中隆起北缘五峰—龙马溪组页岩元素地球化学特征及其地质意义. 地球科学，46(9): 3172−3188.

梅冥相，马永生，张海，等，2007. 上扬子区寒武系的层序地层格架：寒武纪生物多样性事件形成背景的思考. 地层学杂志，31(1): 68−78.

向雷，蔡春芳，贺训云，等，2012. 贵州渣拉沟剖面下寒武统黑色硅质岩微量元素富集机制. 岩石学报，28(3): 971−980.

杨兴莲，赵元龙，朱茂炎，等，2010. 贵州寒武系九门冲组和渣拉沟组中的海绵骨针化石. 微体古生物学报，27(3): 243−252.

尹恭正，1987. 寒武系. 见：贵州省地矿局编. 中华人民共和国地质矿产部地质专报第7号，贵州省区域地质志. 北京：地质出版社.

赵元龙，M.Steiner，杨瑞东，等，1999. 贵州遵义下寒武统牛蹄塘组早期后生生物群的发现及重要意义. 古生物学报，38(增刊1): 132−144，187−188.

赵元龙，尹磊明，郭庆军，等，2022. 全球寒武系第4阶国际层型剖面及点位(GSSP)研究的进展. 贵州地质，38(4): 351−359.

朱茂炎，赵方臣，殷宗军，等，2019a. 中国的寒武纪大爆发研究：进展与展望. 中国科学：地球科学，49(10): 1455−1490.

朱茂炎，杨爱华，袁金良，等，2019b. 中国寒武纪综合地层和时间框架. 中国科学：地球科学，49(1): 26−65.