

# 古海洋微量元素地球化学演化: 对关键地质事件研究的启发

邓倩<sup>1 2</sup>, 廖泽文<sup>1\*</sup>, 徐建兵<sup>1 2</sup>, 程斌<sup>1</sup>, 梁允干<sup>1 2</sup>, 韦志伟<sup>1 2</sup>

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049

**摘要:** 古海洋微量元素地球化学循环、沉积环境和生物发育之间发生着复杂的相互作用, 对重要地质事件具有指示意义。为加深对这一领域的认识, 本文综述了微量元素在古环境重建及在关键地质事件的地球化学应用研究进展。以我国华南地区震旦系-下寒武统为例, 阐述了关键地质事件时期古海洋中微量元素变化、沉积环境演变和生物演化之间的协同机制。指出今后值得进一步从微量元素同位素以及不同盆地乃至全球尺度上对比探讨震旦系-早寒武世沉积地层中微量元素分布特征及其在寒武纪生物大爆发中的响应。

**关键词:** 微量元素; 生物演化; 古沉积环境; 震旦-寒武纪; 黑色岩系

中图分类号: P736.21 文章编号: 1007-2802(2019)03-0587-08 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.070

## Geochemical Recycling of Trace Elements in Paleo-oceans: Implications to the Studies Associated with Key Geological Events

DENG Qian<sup>1 2</sup>, LIAO Ze-wen<sup>1\*</sup>, XU Jian-bing<sup>1 2</sup>, CHENG Bin<sup>1</sup>, LIANG Yun-gan<sup>1 2</sup>, WEI Zhi-wei<sup>1 2</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The complicated interactions among the geochemical recycling of trace elements, sedimentary environment, and biological development of paleo-oceans are of indicative significance to key geological events. In order to deepen the understanding of this topic, the research progress about the geochemical applications of trace elements for reconstructing paleo-environment and for studying key geological events has been reviewed in this paper. Taking the Sinian-Lower Cambrian strata in South China as objectives of a case study, we have deeply discussed the co-evolution mechanisms among the trace elements distribution patterns, variation of sedimentary environments, and the biological development. The comparative study on distribution characteristics of trace elements and isotopes of the Sinian-Early Cambrian strata and their possible implications for studying the Cambrian Biomass Explosion from perspectives at a basin or even a global scale are worth to be further comprehensively undertaken in near future.

**Key words:** trace elements; biological evolution; paleo-sedimentary environment; Sinian-Cambrian; black rock series

古海洋中微量元素的输入、大气-海洋的氧化和生物进化的因果关系是理解海洋环境与生物协同演化的研究热点, 尤其是生物进化和环境巨变的关键地质事件时期, 例如震旦-寒武过渡时期, 普遍认为增强的大陆风化作用造成营养微量元素供应的增加和大气-海洋氧含量的增加可能是后生动物

多样化的驱动因素, 但目前缺乏直接的证据并仍然存在争论(Large *et al.*, 2015; 李超和金承胜, 2015; Jin *et al.*, 2016; 叶云涛等, 2017; Zhang *et al.*, 2017)。由于古海洋中的微量元素组成难以直接研究, 学者以铁建造、黑色岩系、同沉积黄铁矿等载体中的微量元素作为海水中微量元素的替代记录, 以研究微

收稿编号: 2018-148 2018-07-16 收到 2018-08-20 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772117); 国家“十三五”油气专项研究课题(2017ZX05008002)

第一作者简介: 邓倩(1993-), 女, 博士研究生, 研究方向: 有机地球化学。E-mail: dengqian16@mails.ucas.ac.cn.

\* 通信作者简介: 廖泽文(1969-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 有机地球化学。E-mail: liaozw@gig.ac.cn.

量元素分布特征在地质时间尺度上的变化( Scott *et al.* ,2013; Robbins *et al.* ,2013 ,2016; Large *et al.* , 2015) 并且将它们在沉积岩中的分布特征作为重建古环境和古生产力的指标( Algeo and Maynard , 2004; Tribovillard *et al.* ,2006) 。

基于微量元素在古海洋环境与生物演化研究中的重要作用, 本文将从微量元素的古环境指示意义、海洋中微量元素与生物演化的相互作用等方面进行综述, 探讨在关键地质事件时期古海洋中微量元素变化、沉积环境和生物进化之间的协同演化关系。

## 1 微量元素的古环境指示意义

微量元素以可溶离子、有机配合物或吸附在颗粒表面的形式存在于海水中, 通过生物或非生物过程离开水体迁移到沉积物中自生沉淀富集。它们在沉积物和水介质之间的交换和吸附过程除了与元素本身性质有关之外, 主要受到沉积介质物理化学条件的影响, 所以沉积环境对微量元素的富集程度有一定的控制作用, 反之, 通过沉积岩中的微量元素分布特征, 我们能够重建沉积环境( Algeo and Maynard 2004 ,2008; Tribovillard *et al.* ,2006; 常华进等 2009) 。

利用微量元素相对于平均地壳或平均页岩中的浓度( Taylor and McLennan ,1985; McLennan , 2001; 表 1) 判断其在沉积岩中的富集程度, 根据微量元素在海洋中的不同地球化学行为可以对古海水的氧化还原条件、古生产力、古盐度以及水体局限程度等水体条件作出判断。以下分别讨论微量元素分布特征在古环境、古生产力评价等方面的研

究应用。

### 1.1 古海洋氧化还原环境的重建

微量元素在海洋中的化学形态受到氧化还原条件的控制, 并影响着微量元素的生物可利用性。氧化还原敏感元素如 Mo、U、V、Cd、Ni、Cu 等, 在氧化和还原环境中的溶解度、化学形态和地球化学行为表现不同( 表 1) ,对氧化还原条件表现出不同的敏感性, 因此根据它们在沉积岩中的富集程度和相对比值可以推断古海洋的氧化还原条件, 如 U/Th , V/Cr ,V/Sc ,Ni/Co ,V/( V+Ni) 等( 表 2) 。

在实际应用时, 采取表 2 中多个参数相互约束, 结合氧化还原敏感元素的富集情况综合分析可以获得更加合理的结果。

通过微量元素的相对丰度与 TOC 的关系也可以解释古氧化还原条件( Algeo and Maynard ,2004; Tribovillard *et al.* ,2006) 。

如图 1 在含氧-次氧化条件下, 微量元素不富集, 主要存在于碎屑部分中, 与 TOC 无相关。在缺氧非硫化条件下, 微量元素中度富集, 主要存在于有机相中, 与 TOC 强相关。在硫化条件下, Mo、U、V 等强烈富集, 与 TOC 弱相关; Ni、Cu 等中度富集, 与 TOC 强相关。该微量元素-TOC 协变模式可能在开放的海洋系统中比较典型, 而在受水文限制的海洋系统中, TOC 和微量元素之间可能存在不同的关系( Algeo 2004) 。

### 1.2 古生产力评估

海洋中微量元素的分布特征还与其参与的生物地球化学循环过程有关。Ni、Cu、Zn、Cd 等微量元素主要与有机质结合的形式进入到沉积物中, 并在有机质腐烂分解后进入到黄铁矿中, 这种性质使得

表 1 一些微量元素的生物化学功能和地球化学特征

Table 1 The biochemical functions and geochemical characteristics of some trace elements

元素	已知的生物化学功能 <sup>①</sup>	氧化环境下主要化学形态 <sup>②</sup>	还原环境下主要化学形态 <sup>②</sup>	海水滞留时间 <sup>②</sup> /ka	平均上地壳丰度 <sup>③</sup> /( $\mu\text{g/g}$ )	澳大利亚后太古代平均页岩丰度(PAAS) <sup>④</sup> /( $\mu\text{g/g}$ )
Cd	碳酸酐酶, 碱性磷酸酶	$\text{CdCl}^+$	$\text{CdS}$	50	0.1	0.1
Co	碳酸酐酶, 结胺素	$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoS}$	0.34	17	20
Cr	/	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_3$	8	83	100
Cu	质体蓝素, 铁氧化酶, 胺氧化酶	$\text{CuCl}^+$	$\text{CuS}$ , $\text{CuS}_2$ , $\text{CuI}$	5	25	75
Mn	超氧化物歧化酶	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}^{2+}$	0.06	600	1400
Mo	固氮酶, 硝酸盐还原酶	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-x}$ ( $x=1, 2, 3$ )	800	1.5	1
Ni	脲酶	$\text{NiCl}^+$ , $\text{NiCO}_3$ , $\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiS}$	6	44	60
U	/	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{UO}_2$ , $\text{U}_3\text{O}_7$ , $\text{U}_3\text{O}_8$	400	2.8	0.91
V	固氮酶	$\text{HVO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{VO}_4^-$	$\text{VO}^{2+}$ , $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ , $\text{VO}(\text{OH})_2$ , $\text{V}_2\text{O}_3$ , $\text{V}(\text{OH})_3$	50	107	140
Zn	金属肽, 聚合酶	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnCl}^+$	$\text{ZnS}$ , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$	50	71	80

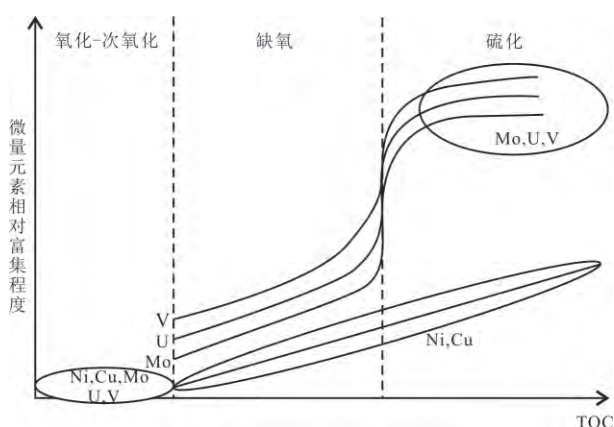
注: ①据 Morel 等( 2003) ,Robbins 等( 2016) ; ②据 Tribovillard 等( 2006) ; ③据 McLennan( 2001) ; ④据 Taylor 和 McLennan ( 1985) 。

表 2 古氧化还原条件的判别指标

Table 2 Parameters for discriminating paleo-redox conditions

判别指标	氧化	次氧化	缺氧-硫化
O <sub>2</sub> 浓度 / (mL O <sub>2</sub> / L H <sub>2</sub> O)	>2	2.0~0.2	0.2~0.0
U/Th	<0.75	0.75~1.25	>1.25
V/Cr	<2.00	2.00~4.25	>4.25
V/Sc	/	/	>24
Ni/Co	<5.00	5.00~7.00	>7.00
V/(V+Ni)	<0.46	0.46~0.60	0.54~0.82 缺氧 >0.84 硫化

注: O<sub>2</sub> 浓度据 Tyson 和 Pearson(1991); 元素比值据 Hatch 和 Leventhal (1992); Jones 和 Maning (1994); Kimura 和 Watanabe (2001).



据 Tribouillard 等(2006)

图 1 Ni、Cu、Mo、U、V 相对富集程度与 TOC 协变图

Fig.1 Schematic diagram illustrating the relative enrichment of Ni, Cu, Mo, U and V vs. the total organic carbon (TOC)

它们可以作为有机碳沉降通量和古生产力的指标 (Tribouillard *et al.*, 2006)。一般来说, 高的 Ni、Cu、Zn 含量指示高的有机碳输入, 反映了较高的古生产力, 但由于它们在水体和沉积物的生物地球化学循环中存在释放和再循环过程, 低的 Ni、Cu、Zn 含量却不一定指示低的古生产力水平 (韦恒叶 2012)。

生物成因 Ba 是评估古生产力的经典指数 (Ginigele *et al.*, 1999)。浮游生物吸收的 Ba 在死后的生物物质腐败分解过程中被释放, 在富有机质的颗粒、有孔虫或粪粒等微环境中以自生重晶石的形式沉淀, 由于颗粒内微环境的保护作用, 当颗粒沉降在不饱和的水体中时, 重晶石晶体可以免于部分或全部溶解, 生物成因 Ba 与有机质的这种关系使它可以作为古生产力的指标。然而, 由于在强硫酸盐还原条件下, 重晶石会发生溶解, Ba 会通过孔隙水发生迁移, 这时不能使用 Ba 丰度作为古生产力指标。有效地使用 Ba 丰度作为古生产力标志可能仅限于某些特定的海洋沉积环境 (Schoepfe *et al.*, 2015) 比

如具有低到中等生产力的海洋沉积物中。

### 1.3 古盐度评价

古盐度是指示地质历史时期中沉积环境变化的一个重要标志, 海水的盐度对生物的生存和物种群落有重要的影响。利用微量元素数据恢复古盐度的方法主要有 Sr/Ba 值法, B 元素法等。

Sr/Ba 对古盐度的变化很敏感。一般来说, Sr/Ba > 1 为咸水介质, Sr/Ba < 1 为淡水介质。随着介质盐度的逐渐增加, Ba 以 BaSO<sub>4</sub> 形式先沉淀, Sr 以 Sr-SO<sub>4</sub> 的形式后沉淀, SrSO<sub>4</sub> 的溶解度大, 所以留在水体中的 Sr 则相对于 Ba 而趋于富集, 因此记录在沉积物中的 Sr 丰度和 Sr/Ba 与水体的盐度呈明显的正相关关系。

利用 B 和黏土矿物数据可以定量计算古盐度。黏土矿物从溶液中吸收 B 的数量与溶液中 B 的浓度有关。由于自然界水体中 B 的浓度与盐度存在线性关系, 黏土矿物从水体中吸收的 B 含量与水体的盐度呈双对数函数关系, 即所谓的佛伦德奇吸收方程 (Adams *et al.*, 1965):

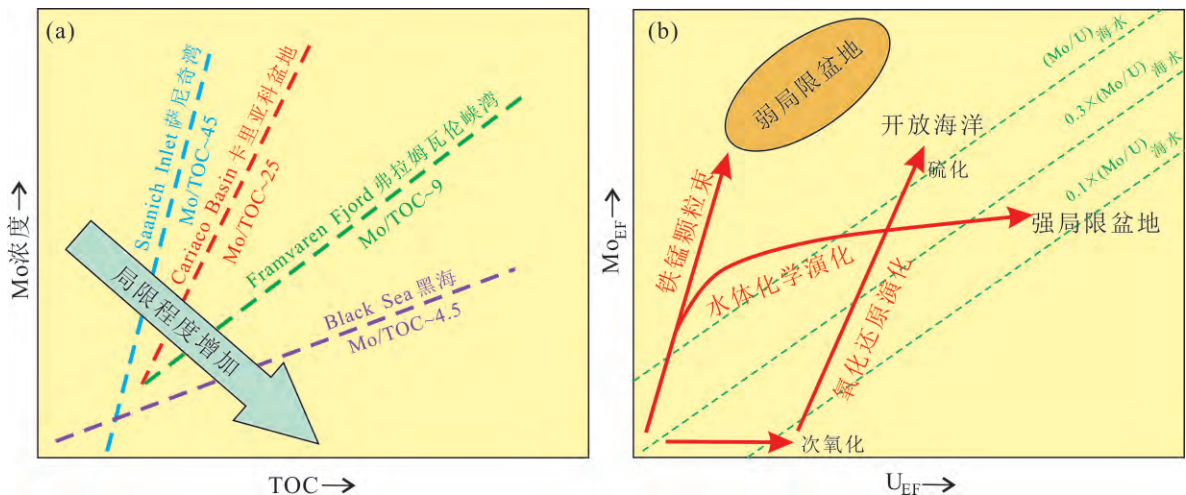
$$\lg B = C_1 \lg S + C_2$$

式中, B 为吸收硼含量 ( $\times 10^{-6}$ ), S 为水体盐度 (‰), C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 为常数。此方程式即为利用 B 和黏土矿物定量计算古盐度的理论基础。溶液中的 B 一旦被黏土矿物吸收固定后, 无论是呈吸附状态存在或是进入黏土矿物晶格, 都不因后期水体 B 浓度下降而被解吸, 因而样品的分析结果可作为其最初沉积时的水体盐度标志。

### 1.4 水体开放/限制条件分析

对缺氧海相沉积物的微量元素化学地层共变模式进行分析, 可以帮助我们了解水体局限程度、深层水体循环时间以及盆地水文学的长期变化。在古海洋学中, 海洋盆地的局限程度与海平面变化和地形与构造因素相关, 所以基于微量元素的水文分析又可以在古海洋重建时改进我们对古地形和构造因素在古海洋系统中的理解 (Algeo and Rowe 2012)。

Algeo 和 Lyons (2006) 提出了利用 Mo/TOC 值来评价水体限制的方法, 他们认为在缺氧海洋系统中, 当 Mo 的浓度由于相对不受限制的条件和较强的深层水体循环而较高时, 沉积物中的 Mo/TOC 比率高。反过来, 由于强烈限制的条件和有限的深层水体循环, Mo 的溶液浓度低, 沉积物中的 Mo/TOC 比率低 (图 2a)。这种关系在现代海洋系统中得到了证明, 也为古海洋系统中微量金属数据的水文指示意义提供了指导。但是基于微量金属/TOC 关系的水文分析只在缺氧和硫化的海洋系统中有效, 并



据 Algeo 和 Lyons(2006); Algeo 和 Tribovillard(2009)

图2 响应于水体局限程度的 Mo/TOC 比 (a) 和  $Mo_{EF}-U_{EF}$  模式 (b) 图解

Fig.2 Diagrams showing Mo versus TOC contents (a) and  $Mo_{EF}$  versus  $U_{EF}$  values (b) in response to water mass restriction

且需要附加的岩性和环境分析。

Algeo 和 Tribovillard(2009) 将现代低氧海洋系统中沉积物中的 Mo-U 共变模式与海水的 Mo/U 摩尔比进行对比,发现在开放海洋的低氧水体中,沉积物自生 Mo/U 比海水中的 Mo/U 低;随着条件变得更加还原,沉积物自生 Mo/U 与海水相等或超过海水的 Mo/U;在局限性盆地的硫化深水中,自生 Mo 和自生 U 的相对富集则受其他水文因素(如海水化学成分演化和铁锰颗粒束)控制(图 2b)。这种现代的 Mo-U 共变模式最近被用于推断古代缺氧海洋系统的水体性质和氧化还原条件(如 Zhu *et al.*, 2018; Zhai *et al.*, 2018)。

所以基于微量金属元素化学地层共变模式的分析可以获得关于海洋古环境(开放与受限)以及其中运行的各种化学和物理过程的一般水文特征的信息,但将这些原理应用于显生宙之前时必须谨慎,因为当时全球海洋的氧化还原化学背景与现代差异明显(Algeo and Rowe, 2012)。

## 2 古海洋中微量元素分布的生物地球化学特征

微量元素的分布特征不仅受到沉积环境的控制,还与海洋中的生物演化息息相关。由于生命需要多种微量元素作为金属酶中的辅助因子、结构组分和反应中心,这些要求在不同生物体之间有所不同,并且随着地质时期而发生演变,可能在某种程度上受环境条件的制约,所以一些微量元素的浓度在地质时间尺度的变化与生命的演化具有一定关联。一方面,生物需要摄取营养微量元

素来满足自身的生存和进化需要;另一方面,即使一些微量元素没有直接的生物活性,如 Cr 和 U,它们也能够揭示大气-海洋氧化还原条件的变化,而后者与生物圈的活动和演变有着根本的联系(Morel and Price, 2003; Robbins *et al.*, 2016)。将古海洋中的微量元素分布特征与生物演化阶段联系起来,有助于我们理解海洋环境与早期生物演化的相互作用。

### 2.1 微量元素的生物重要性

一直以来,海洋中的浮游生物的生长主要受控于 N、P、Si 等的供应。但某些生物必需微量元素,如 Fe、Zn、Cu、Co、Mo、Se、Cd、Ni 等,在光合作用、呼吸作用、固氮作用以及主要营养元素的摄取和代谢同化中发挥着重要作用。培养瓶和表面海水的微量元素添加实验表明,微量金属 Fe、Zn、Co 等不仅可以刺激浮游植物的生长,而且由于细胞内微量元素浓度和物种生长需求的差异,这些元素可能也对调节浮游生物群落物种组成有重要影响(Sunda, 2012)。大多数微量金属在生物体内以功能性蛋白质的形式存在,在各种酶促反应中对生物的生长代谢起着关键作用,如碳酸酐酶中的 Co、Zn、Cd,脲酶中的 Ni,硝酸盐还原酶和细胞色素中的 Fe 等(Morel *et al.*, 2003; 表 1)。然而一些微量元素的高浓度水平对生物具有毒性,如 Cr、Cu 和 As。海洋中微量元素浓度、生物利用度、生物需求之间存在非常复杂的联系(Robbins *et al.*, 2016),因此微量元素在海洋中的生物地球化学循环以及微量元素随地质时间的变化对理解其在生物发育和演化中起的作用至关重要。



## 2.2 微量元素的生物地球化学循环

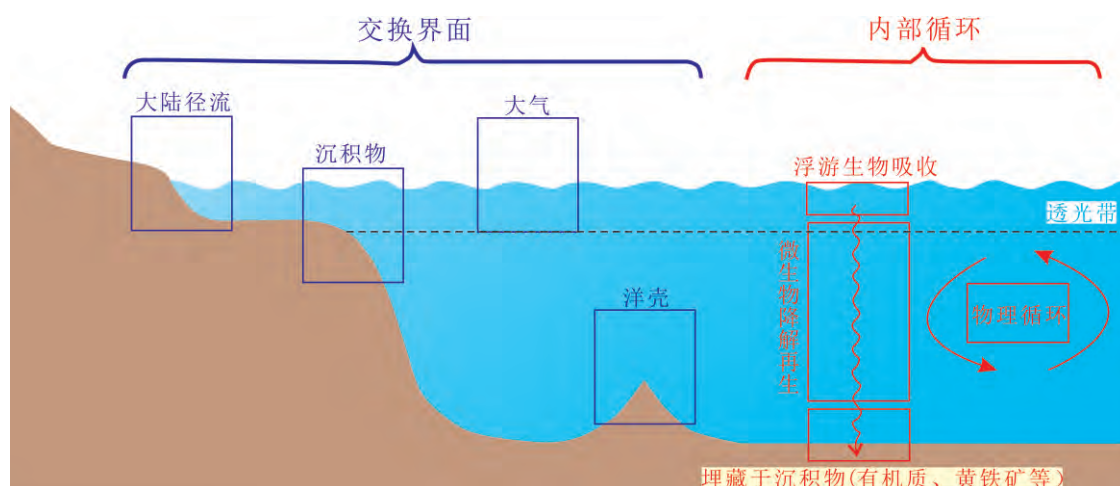
营养元素向海洋的输入与大陆碰撞、冰川融化、造山运动、火山活动和热液活动等地质过程有关(Boyd and Ellwood 2010; Large *et al.* 2015),元素经大陆的化学风化和物理剥蚀通过河流、地下水、风尘或沿海沉积物进入海洋,刺激了海洋的生产力。在这些过程中,涉及到海水与其他系统交换微量元素的4种路径:大陆径流、海洋沉积物、大气和洋壳(图3)。微量元素在海洋中的分布是非均质的,大部分生物必需的微量元素由于生物的高效摄取而在海洋表层中极度亏损,为了吸收这些微量营养元素,生物释放出各种络合物并催化氧化还原反应,这些氧化还原反应改变了微量元素的生物利用度并促进其在表层水体中的快速循环。反过来,在微量金属元素浓度非常低的环境中,主要营养物质的获取和转化受到关键金属酶活性的限制,例如与固氮作用和光合作用相关的金属Fe、Cu、Ni、Mo的低浓度水平会限制氮循环和碳循环的发展(Morel and Price 2003)。海洋中的微量金属营养物以各种不同的化学形态存在,具有不同的溶解度、与有机配体结合的强度和生物利用度,这对其生物吸收和生物地球化学循环有重要影响,所以氧化还原条件在微量元素生物地球化学循环演化中起着核心作用。

微量元素的海洋生物地球化学循环的特征在于复杂的转换和转移过程,被称为“内部循环”(图3)。转换涉及溶解形式、胶体形式和颗粒形式之间的变化,转移过程控制着海水中微量元素的分布,包括在透光带被生物吸收以及当生物遗体被微生

物降解时它们再次回到海水中。微量元素通过海洋环流重新分配,而生物颗粒物质的重力沉降提供了独特的载体将微量元素运输到海洋沉积物中的最终储库(SCOR Working Group 2007)。因此,微量元素和浮游生物构成了海洋中的互动系统,在较长的地质时间尺度上,生物与微量元素之间的反馈作用是深远的,并且已经显著影响了海洋中主要生物元素(C、O、H、N和S)的循环,甚至对地球上的生命进化产生了重大影响。

## 3 微量元素分布特征在关键地质时期的地球化学应用探讨

微量元素在地质时间尺度上的分布特征与生物演化事件之间存在着密切的联系,尤其是在生物进化的关键地质时期,微量元素含量的变化可能在其中扮演重要的角色。例如, Large等(2015)发现海洋中营养微量元素丰富的时期,往往对应着重要的生物进化事件,如埃迪卡拉纪晚期到寒武纪中期,富含Se、Ni、Zn、Cd、Mo、V、P,对应着真菌类的出现与寒武纪大爆发;早中泥盆世Se、Ni、V的富集对应着四肢动物的崛起;石炭纪富含Se、Ni、Co、Zn、Mo、Cd,对应着两栖动物的辐射。而海洋中营养微量元素缺乏的时期与大规模灭绝事件相对应,如晚奥陶世,晚泥盆世,三叠-侏罗纪界线,晚白垩世等灭绝事件与严重的Se亏损相关。Tian和Luo(2017)研究了三峡地区埃迪卡拉纪-早寒武世生物必需微量元素的地层变化及其与生物进化的相关性,发现Se、As和Mo显著富集在发生重大生物进



修改自 SCOR Working Group(2007)

图3 影响微量元素在海洋中分布的四种交换界面(蓝色)和四个内部循环过程(红色)示意图  
Fig.3 Schematic diagram showing the major influences on the distribution of trace elements in the ocean by four major interfaces (blue) and four major internal recycling processes in the ocean (red)

化事件的地层下方或内部,这种良好关系说明 Se、As 和 Mo 可能在生物进化过程中发挥了重要作用。

震旦纪-早寒武世是地质历史上的重要转折时期,见证了早期大气-海洋环境变化和寒武纪生物大爆发(沈树忠等,2010;李超和金承胜,2015;叶云涛等,2017)。华南地区震旦纪-早寒武世地层的沉积记录和化石记录都较为完整和连续,广泛发育了从浅水到深水相的一系列黑色岩系,这套黑色岩系中富含了 V、Mo、Ni、Co、Cr、Se、U 等微量元素(Zhu *et al.*, 2003;曹双林等,2004;杨兴莲等,2007),尤其是华南下寒武统牛蹄塘组底部有一 Ni-Mo-PGE-Au 多金属硫化物富集层,在湘黔地区大规模成矿,对该金属富集层的发生机制和微量元素的来源还存在许多争议,有学者认为该矿层金属可能来源于岩浆、海水或热液(Pan *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2004;施春华等,2011;Pi *et al.*, 2013),也有学者认为该矿层可能与雪球事件和寒武纪生物大爆发等全球性事件引起的构造或古海洋变化有因果关系(Jiang *et al.*, 2007)。

目前对于华南震旦-寒武系黑色岩系的微量元素研究多用于解释黑色岩系的沉积成因、沉积环境或古海洋化学的重建(例如 Guo *et al.*, 2007;施春华等,2011;Och *et al.*, 2016)。最近也有很多学者研究了微量元素在扬子地台不同沉积相带间的地球化学特征与生物演化的相关性,这为探索震旦-寒武纪生物进化与环境演化之间的复杂关系提供了重要线索。例如,Chang 等(2016)通过微量元素、TOC 及有机碳同位素之间的关系分析认为氧化还原条件是微量元素富集和有机质埋藏的主要控制因素,上升流、海侵和海洋氧化还原条件的改变可能对震旦-寒武过渡时期的进化事件有贡献。Li 等(2017)、Zhao 等(2018)发现海洋的逐步氧化过程与生态系统复杂性的增加相吻合,Qi 等(2018)研究了澄江动物群沉积背景下氧化还原条件在时空上的变化,认为空间氧化还原异质性可能控制了生态结构和动物群落分布。以上研究成果表明海洋的氧化还原条件以及海水中的微量元素组成与后生动物的多样化以及生物的分布之间存在着密切的联系,对震旦系-下寒武统地层的微量元素地球化学研究有助于理解早期海洋环境与生命演化之间的内在关系。

#### 4 研究展望

微量元素在古海洋学和地球化学研究的许多方面发挥了关键作用,更好的理解微量元素在海水

中的分布和地球化学行为将为海洋中发生的各种过程提供见解。从微量元素的地球化学研究应用来看,研究技术手段和方法上可以进一步关注微量元素的同位素分析地球化学应用,探讨赋存于干酪根中微量元素的分布特征及其地球化学意义;而结合关键地质事件的应用研究需要强调盆地之间乃至全球尺度上的对比分析。

(1) 微量元素的同位素地球化学应用。由于同位素分析方法的改进以及表面热离子质谱(TIMS)和多接受电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的应用,近年来一些微量元素如 Se、Mo、Cd、U、Hg、V、Zn 等同位素地球化学得以发展起来,用于示踪古海洋环境的演化(樊海峰等,2007;朱祥坤等,2013)。例如利用 Se、Mo、U、V 同位素重建古海洋氧化还原条件(朱建明等,2008;Kendall *et al.*, 2015;黄方和吴非,2015),利用富有机质沉积岩中的 Zn 同位素和 Cd 同位素指示古生产力水平(Liu *et al.*, 2017;Zhang *et al.*, 2018)等。目前该方向上的应用研究正在兴起和发展,预期可以不断获得突破。

(2) 干酪根中微量元素分布特征及其地球化学意义。相对于全岩,干酪根中的微量元素信息可能较少受到陆源碎屑和热液的影响。有学者利用干酪根中的微量元素来约束沉积环境(Pi *et al.*, 2013;Adegoke *et al.*, 2014;邓义楠等,2015)。干酪根主要来源于透光带的藻类和浮游生物,其中的微量元素信息也许可以重建表层海水的水体条件(Guo *et al.*, 2016),但生物对微量元素可能存在选择性吸附,应用干酪根中的微量元素来进行古海洋环境重建需要谨慎。有些与生物相关的微量元素,如 Ni、Cu、Co、Zn、V 等以有机结合态的形式赋存在干酪根中,较岩石更为富集(杨珊等,2015),所以干酪根中与生物相关的微量元素或许可以从生物发育机理上反映海洋中微量元素与生物演化过程之间的关系,值得进一步探讨和研究。

(3) 震旦纪-早寒武世微量元素分布特征的全局尺度对比研究。震旦-寒武系地层中微量元素的地球化学特征在全球范围内呈现出高度的异质性(Jiang *et al.*, 2008;Jin *et al.*, 2016),为了解震旦纪-早寒武世过渡时期动物和环境的共同演化,有必要将分布在全球的同沉积剖面的微量元素特征进行对比,例如扬子板块和塔里木板块之间的对比,中国华南与阿曼、伊朗、加拿大、澳大利亚等地区的对比,有助于更好认识震旦-寒武纪的全球性地质事件与生物演化之间的耦合关系。

## 参考文献(References):

- Adams T D, Haynes J R, Walker C T. 1965. Boron in holocene illites of the dovey estuary, wales, and its relationship to palaeosalinity in cyclothem. *Sedimentology*, 4(3): 189-195
- Adegoke A K, Abdullah W H, Hakimi M H, Yandoka B M S, Mustapha K A, Aturamu A O. 2014. Trace elements geochemistry of kerogen in upper cretaceous sediments, chad (Bornu) basin, northeastern Nigeria: Origin and paleo-redox conditions. *Journal of African Earth Sciences*, 100: 675-683
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothem. *Chemical Geology*, 206(3-4): 289-318
- Algeo T J. 2004. Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology*, 32(12): 1057-1060
- Algeo T J, Lyons T W. 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 21(1): PA1016
- Algeo T J, Maynard J B. 2008. Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments. *Geosphere*, 4(5): 872-887
- Algeo T J, Tribouillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3-4): 211-225
- Algeo T J, Rowe H. 2012. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chemical Geology*, 324-325: 6-18
- Boyd P W, Ellwood M J. 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience*, 3(10): 675-682
- Chang C, Hu W X, Fu Q, Cao J, Wang X L, Yao S P. 2016. Characterization of trace elements and carbon isotopes across the Ediacaran-Cambrian boundary in Anhui province, South China: Implications for stratigraphy and paleoenvironment reconstruction. *Journal of Asian Earth Sciences*, 125: 58-70
- Gingele F X, Zabel M, Kasten S, Bonn W J, Nürnberg C C. 1999. Biogenic Barium as a proxy for paleoproductivity: Methods and limitations of application. In: Fischer G, Wefer G, eds. *Use of Proxies in Paleoceanography*. Berlin, Heidelberg: Springer, 345-364
- Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, Strauss H, Zhu M Y, Pi D H, Goldberg T, Yang X L. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the Early Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1-2): 194-216
- Guo Q J, Deng Y N, Hippler D, Franz G, Zhang J M. 2016. REE and trace element patterns from organic-rich rocks of the Ediacaran-Cambrian transitional interval. *Gondwana Research*, 36: 94-106
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1-3): 65-82
- Jiang G Q, Zhang S H, Shi X Y, Wang X Q. 2008. Chemocline instability and isotope variations of the Ediacaran Doushantuo basin in South China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51(11): 1560-1569
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, Chen Y Q, Feng H Z, Zhao K D, Ni P. 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1-2): 217-228
- Jin C S, Li C, Algeo T J, Planavsky N J, Cui H, Yang X L, Zhao Y L, Zhang X L, Xie S C. 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
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1-4): 111-129
- Kendall B, Komiya T, Lyons T W, Bates S M, Gordon G W, Romaniello S J, Jiang G Q, Creaser R A, Xiao S H, McFadden K, Sawaki Y, Tahata M, Shu D G, Han J, Li Y, Chu X L, Anbar A D. 2015. Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the late Ediacaran Period. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156: 173-193
- Kimura H, Watanabe Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 29(11): 995-998
- Large R R, Halpin J A, Lounejeva E, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Gregory D, Sack P J, Haines P W, Long J A, Makouidi C, Stepanov A S. 2015. Cycles of nutrient trace elements in the Phanerozoic ocean. *Gondwana Research*, 28(4): 1282-1293
- Li C, Jin C S, Planavsky N J, Algeo T J, Cheng M, Yang X L, Zhao Y L, Xie S C. 2017. Coupled oceanic oxygenation and metazoan diversification during the early-middle Cambrian? *Geology*, 45(8): 743-746
- Liu S A, Wu H C, Shen S Z, Jiang G Q, Zhang S H, Lv Y W, Zhang H, Li S G. 2017. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the End-Permian mass extinction. *Geology*, 45(4): 343-346
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4): 2000GC000109
- Morel F M M, Milligan A J, Saito M A. 2003. 6.05-Marine bioinorganic chemistry: The role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. *Treatise on Geochemistry*, 6: 113-143
- Morel F M M, Price N M. 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300(5621): 944-947
- Och L M, Cremonese L, Shields-Zhou G A, Poulton S W, Struck U, Ling H F, Li D, Chen X, Manning C, Thirlwall M, Strauss H, Zhu M Y. 2016. Paleoceanographic controls on spatial redox distribution over the Yangtze Platform during the Ediacaran-Cambrian transition. *Sedimentology*, 63(2): 378-410
- Pan J Y, Ma D S, Cao S L. 2004. Trace element geochemistry of the Lower Cambrian black rock series from northwestern Hunan, South China. *Progress in Natural Science*, 14(1): 64-70
- Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, Jiang S Y. 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments. *Precambrian Research*, 225: 218-229
- Qi C S, Li C, Gabbott S E, Ma X Y, Xie L H, Deng W F, Jin C S,

- Hou X G. 2018. Influence of redox conditions on animal distribution and soft-bodied fossil preservation of the Lower Cambrian Chengjiang Biota. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 507: 180–187
- Robbins L J, Lalonde S V, Saito M A, Planavsky N J, Mloszewska A M, Pecoits E, Scott C, Dupont C L, Kappler A, Konhauser K O. 2013. Authigenic iron oxide proxies for marine zinc over geological time and implications for eukaryotic metallome evolution. *Geobiology*, 11(4): 295–306
- Robbins L J, Lalonde S V, Planavsky N J, Partin C A, Reinhard C T, Kendall B, Scott C, Hardisty D S, Gill B C, Alessi D S, Dupont C L, Saito M A, Crowe S A, Poulton S W, Bekker A, Lyons T W, Konhauser K O. 2016. Trace elements at the intersection of marine biological and geochemical evolution. *Earth-Science Reviews*, 163: 323–348
- Schoepfer S D, Shen J, Wei H Y, Tyson R V, Ingall E, Algeo T J. 2015. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity. *Earth-Science Reviews*, 149: 23–52
- SCOR Working Group. 2007. GEOTRACES—An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde—Geochemistry*, 67(2): 85–131
- Scott C, Planavsky N J, Dupont C L, Kendall B, Gill B C, Robbins L J, Husband K F, Arnold G L, Wing B A, Poulton S W, Bekker A, Anbar A D, Konhauser K O, Lyons T W. 2013. Bioavailability of zinc in marine systems through time. *Nature Geoscience*, 6(2): 125–128
- Sunda W G. 2012. Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the Ocean. *Frontiers in Microbiology*, 3: 204
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The continental crust: Its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. London: Blackwell Scientific Publication.
- Tian X L, Luo K L. 2017. Selenium, arsenic and molybdenum variation and bio-radiation in the Ediacaran-Cambrian interval. *Precambrian Research*, 292: 378–385
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2): 12–32
- Tyson R V, Pearson T H. 1991. *Modern and ancient continental shelf anoxia*. London: Geological Society.
- Yang J, Jiang S Y, Ling H F, Feng H Z, Chen Y Q, Chen J H. 2004. Paleogeographic significance of redox-sensitive metals of black shales in the basal Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China. *Progress in Natural Science*, 14(2): 152–157
- Zhai L N, Wu C D, Ye Y T, Zhang S C, An Z Z. 2018. Marine redox variations during the Ediacaran-Cambrian transition on the Yangtze Platform, South China. *Geological Journal*, 53(1): 58–79
- Zhang L, Chang S, Khan M Z, Feng Q L, Danelian T, Clausen S, Tribouillard N, Steiner M. 2017. The link between metazoan diversity and paleo-oxygenation in the early cambrian: An integrated palaeontological and geochemical record from the eastern Three Gorges Region of South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 495: 24–41
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Cloquet C. 2018. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian-Triassic crisis from the Meishan section, South China. *Chemical Geology*, 481: 110–118
- Zhao X K, Wang X Q, Shi X Y, Tang D J, Shi Q. 2018. Stepwise oxygenation of early Cambrian ocean controls early metazoan diversification. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 504: 86–103
- Zhu B, Jiang S Y, Pi D H, Ge L, Yang J H. 2018. Trace elements characteristics of black shales from the Ediacaran Doushantuo Formation, Hubei Province, South China: Implications for redox and open vs. restricted basin conditions. *Journal of Earth Science*, 29(2): 342–352
- Zhu M Y, Zhang J M, Yang A H, Li G X, Steiner M, Erdtmann B D. 2003. Sinian-Cambrian stratigraphic framework for shallow-to deep-water environments of the Yangtze Platform: An integrated approach. *Progress in Natural Science*, 13(12): 951–960
- 曹双林, 潘家永, 马东升, 夏菲. 2004. 湘西北早寒武世黑色岩系微量元素地球化学特征. *矿物学报*, 24(4): 415–419
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶, 张启锐. 2009. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义. *地质论评*, 55(1): 91–99
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 张俊明. 2015. 湘西下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 410–418
- 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠, 张羽旭. 2007. 氧化还原敏感元素(Se, Cr, Mo) 稳定同位素. *地学前缘*, 14(5): 264–276
- 黄方, 吴非. 2015. 钒同位素地球化学综述. *地学前缘*, 22(5): 94–101
- 李超, 金承胜. 2015. 寒武纪早期大气-海洋氧含量与生命大爆发. *矿物岩石地球化学通报*, 34(3): 501–508
- 沈树忠, 朱茂炎, 王向东, 李国祥, 曹长群, 张华. 2010. 新元古代-寒武纪与二叠-三叠纪转折时期生物和地质事件及其环境背景之比较. *中国科学: 地球科学*, 40(9): 1228–1240
- 施春华, 曹剑, 胡凯, 韩善楚, 边立曾, 姚素平. 2011. 华南早寒武世黑色岩系 Ni-Mo 多金属矿床成因研究进展. *地质论评*, 57(5): 718–730
- 韦恒叶. 2012. 古海洋生产力与氧化还原指标——元素地球化学综述. *沉积与特提斯地质*, 32(2): 76–88
- 杨珊, 廖译文, 刘虎, 程斌, 徐建兵. 2015. 渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩及残余干酪根中微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(6): 1231–1237
- 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 张俊明, 郭庆军, 李丙霞. 2007. 黔东前寒武纪-寒武纪转换时期微量元素地球化学特征研究. *地质学报*, 81(10): 1391–1397
- 叶云涛, 王华建, 翟丽娜, 周文喜, 王晓梅, 张水昌, 吴朝东. 2017. 新元古代重大地质事件及其与生物演化的耦合关系. *沉积学报*, 35(2): 203–216
- 朱建明, Johnson T M, 罗泰义, 朱祥坤. 2008. 贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系的钼同位素变化及其环境指示初探. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 361–366
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651–688

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)