



埃迪卡拉纪Shuram碳同位素负偏事件有机碳氧化假说的定量模型评估

石炜¹, 李超^{1*}, Thomas J. ALGEO^{1,2,3}

1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

3. Department of Geology, University of Cincinnati, Cincinnati OH 45221-0013, USA

* 通讯作者, E-mail: chaoli@cug.edu.cn

收稿日期: 2017-09-10; 接受日期: 2017-11-08; 网络版发表日期: 2017-11-29

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2013CB955704)、国家重点研发计划项目(编号: 2016YFA0601100)、国家自然科学基金国际合作与交流项目(批准号: 41661134048)和中央高校基本科研基金项目(编号: 1610491T01、G1323531767)资助

摘要 埃迪卡拉纪(635~541Ma)记录了地质历史上最大的全球碳循环扰动事件(即“Shuram Excursion”事件, 简称SE事件). 在约25~50个百万年的时间里, 全球海水无机碳同位素组成持续负偏, 最大负偏至-12‰. 这一碳同位素负偏被认为是当时古海洋中存在的超大型溶解有机碳库被完全氧化或空间差异性氧化的结果, 同时也被认为是古海洋微型生物碳泵强烈储碳而形成超大型溶解有机碳库的关键证据. 随着研究的深入, 这一认识受到了挑战, 新假说认为陆源沉积老碳的氧化或古海洋海底释放的富烃流体的氧化同样可以导致这一碳循环扰动事件. 为解决这一争论, 本文基于碳循环质量平衡原理对上述各种假说进行了数值模拟与评估, 结果表明: (1) 在给定的埃迪卡拉纪大气氧水平下($\leq 40\%$ 目前大气氧水平), 全球规模的陆源有机碳氧化假说和溶解有机碳完全氧化假说受限于氧化剂, 大气氧将分别在4Myr和6Myr内消耗殆尽, 难以在长时间尺度上形成全球规模的-12‰碳同位素负偏信号; (2) 全球范围内的富烃流体氧化假说由于对参加反应的流体烃类的需求量过大也面临挑战; (3) 全球海洋溶解有机碳库的空间差异性氧化(部分氧化)假说所要求的DOC库部分氧化($< 50\%$)所需的氧化剂和DOC总量都具有可行性.

关键词 碳同位素, Shuram Excursion, 溶解有机碳, 大气氧, 海洋氧化

1 引言

埃迪卡拉纪地层(635~541Ma)是新元古代大冰期事件以后沉积的第一套地层, 在全球范围内广泛记录了地质历史时期最为显著的碳酸盐碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)负

异常(最负达-12‰; 持续25~50Myr; 通常称为SE(Shuram Excursion)事件或者DOUNCE(DOUshantuo Negative Carbon isotope Excursion)(Grotzinger等, 2011; Le Guerroué等, 2006; Lu等, 2013)(图1). 这一碳同位素负偏的不寻常之处还在于与此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 负异常伴生的有

中文引用格式: 石炜, 李超, Thomas J. Algeo. 2017. 埃迪卡拉纪Shuram碳同位素负偏事件有机碳氧化假说的定量模型评估. 中国科学: 地球科学, 47: 1436-1446, doi: [10.1360/N072017-00298](https://doi.org/10.1360/N072017-00298)
英文引用格式: Shi W, Li C, Algeo T J. 2017. Quantitative model evaluation of organic carbon oxidation hypotheses for the Ediacaran Shuram carbon isotopic excursion. Science China Earth Sciences, 60: 2118-2127, doi: [10.1007/s11430-017-9137-1](https://doi.org/10.1007/s11430-017-9137-1)

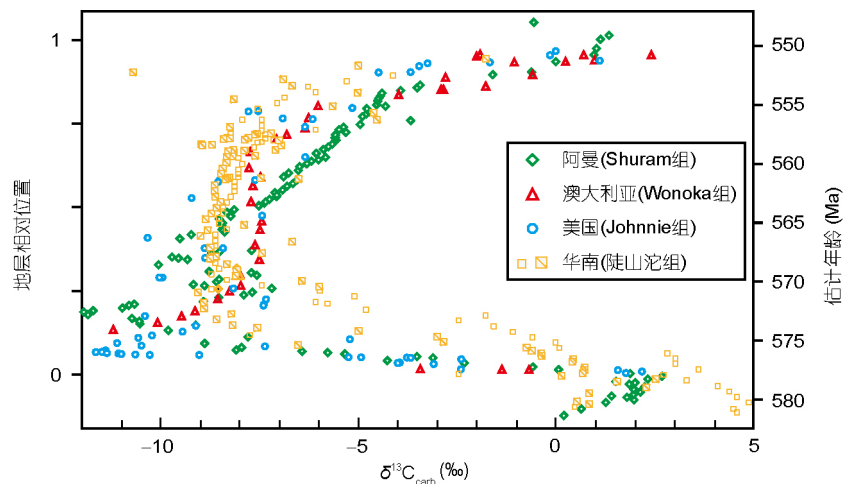


图1 全球代表性地区出现的埃迪卡拉纪最大碳酸盐碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)负偏事件(“Shuram Excursion”)(修改自Grotzinger等, 2011)(网络版彩图)

数据来源: 阿曼(Shuram组)-Fike等(2006); 澳大利亚(Wonoka组)-Calver(2000); 美国(Johnnie组)-Verdel等(2011); 华南(陡山沱组)-九龙岗剖: 黄色小正方形数据-Li等(2017), 黄色有斜线大正方形数据-McFadden等(2008). 地层相对位置(Grotzinger等, 2011)与大致年龄框架(Fike等, 2006)是基于阿曼Shuram组给出, 详见正文介绍

机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)基本未出现同步负偏的现象(称为非耦合现象), 这与经典稳态碳循环中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 起源于海洋中同一溶解无机碳(DIC; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)库, 二者应出现同步波动(或称耦合)的现象不符. 一个重要的假说认为: 在埃迪卡拉纪古海洋深处存在着一个超大型溶解有机碳(DOC)库(>今天海洋DOC库100~1000倍; 其海洋逗留时间远超过10000年; Rothman等, 2003), 该储库氧化所释放的大量富含 ^{12}C 轻馏分导致了古海洋DIC同位素组成下降进而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 出现强烈负偏(Rothman等, 2003; Fike等, 2006; Jiang等, 2007, 2011; McFadden等, 2008; Wang等, 2015; Li等, 2017), 而这一大型DOC库的存在也缓冲了在表层海水中合成的有机质的碳同位素波动, 从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 出现非耦合现象(Rothman等, 2003; Fike等, 2006; McFadden等, 2008). 近来, Li等(2017)提出了DOC库的空间差异性氧化假说, 该假说尝试解释了这一碳同位素负偏记录所具有的广泛空间差异性现象. 由于晚新元古代生物泵(BP)的重要执行者——后生动物尚未在生态系统中扮演关键角色, 因而这一超大型DOC库的存在被认为可能与微型生物碳泵(MCP)强烈活动有关(焦念志等, 2013; Jiao等, 2014).

埃迪卡拉纪古海洋大型DOC库假说近来面临着重大挑战. 首先, SE事件中碳同位素记录能否代表当

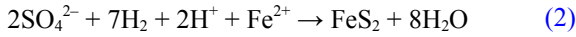
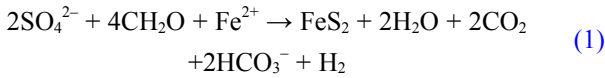
时海洋碳循环的原始信号受到质疑, 质疑假说主要包括碳同位素的早期成岩改造(例如: Derry, 2010)和自生碳酸盐成因(例如: Schrag等, 2013; Cui等, 2017). 然而这些假说所主张的机制均存在局部性特征, 很难用于解释SE事件所具有的全球性特征(Grotzinger等, 2011). 此外, 这些成岩改造与自身碳酸盐假说也与全球范围内获得的地球化学、矿物学、岩石学和地层学的证据不符(见Li等, 2017). 其次, 更具挑战性的是一些假说认为, SE事件所需要的富含 ^{12}C 的轻馏分DIC可能来自其他赋存形式的有机碳氧化, 而非DOC. 这些假说主要包括陆源老碳氧化假说和富烃流体氧化假说. 前者认为暴露在大陆地表的年代较老的有机物经过氧化风化所释放的轻馏分DIC进入海洋后, 引起了海水无机碳同位素持续负偏(Kaufman等, 2007; Loyd等, 2013; Osburn等, 2015); 后者认为SE轻馏分DIC主要来源于烃类有机质在异养细菌作用下的氧化分解, 而该烃类有机质来源于古老沉积物的排烃作用(Lee等, 2015). 这些非DOC氧化假说对埃迪卡拉纪古海洋中大型DOC库的存在提出了质疑, 同时也质疑了MCP在古海洋DOC库演化过程中所扮演的角色.

为探讨埃迪卡拉纪古海洋溶解有机碳与非溶解有机碳氧化假说的可行性, 本文基于质量平衡等基本地球化学原理, 在定量分析上述假说中的地球化学数

据基础上, 对这些假说在解释SE事件的理论可行性与有效性进行定量评估, 进一步从模型计算角度为晚新元古代古海洋大型DOC库的存在提供新判断。

2 海洋碳-硫循环的“六箱模型”及硫循环在模拟中的必要性

在地质历史时期, 碳循环和硫循环密切相关, 两者间的主要联系桥梁是细菌硫酸盐还原作用(BSR), 该过程在消耗有机质和硫酸盐的同时产生DIC和黄铁矿沉积(Kurtz等, 2003), 在长时间尺度(>1百万年)上可引起大气-海洋成分及气候的相应变化(Kump等, 1999). 在埃迪卡拉纪深部缺氧海洋中, 铁离子的赋存形式主要为来自热液或海底火山喷发释放的游离 Fe^{2+} 离子(Kump和Seyfried, 2005). 上述过程总反应化学方程式为



海洋碳-硫循环系统可用图2所示的“六箱模型”简单表示: 将海洋中所有形式的碳看作一个整体储库, 将各种地质作用向该储库输送的碳看作碳源(主要为地表暴露有机质的风化氧化和碳酸盐岩溶解), 以沉积物形式离开该储库的碳看作碳汇(主要为碳酸盐沉积和有机质沉降). 同样, 可以将海洋中所有形式的硫看作一个整体储库, 将各种地质作用向该储库输送的硫看作硫源(主要为地表暴露硫化物的风化氧化和硫酸盐溶解), 以沉积物形式离开该储库的硫看作硫汇(主要为硫酸盐沉积和黄铁矿沉降). 在稳定状态下, 进入系统的通量(F_{in})及其同位素组成(δ_{in})与离开系统的通量(F_{out})及其同位素组成(δ_{out})有如下关系:

$$F_{\text{in}} \times \delta_{\text{in}} = F_{\text{o}} \times \delta_{\text{o}} + F_{\text{out}} \times \delta_{\text{out}}, \quad (3)$$

$$\Delta = \delta_{\text{o}} - \delta_{\text{out}} = (\delta_{\text{o}} - \delta_{\text{in}}) / f, \quad (4)$$

其中 Δ 近似等于分馏常数, f 为有机碳或黄铁矿的埋藏分数, F_{o} 和 δ_{o} 分别代表海水碳或硫库通量及其同位素组成。

由于碳酸盐沉淀过程中的碳同位素分馏(1~2‰)很小, 可忽略不计, 故海洋碳库的总量(M_{o})及其同位素组成的变化可表示为

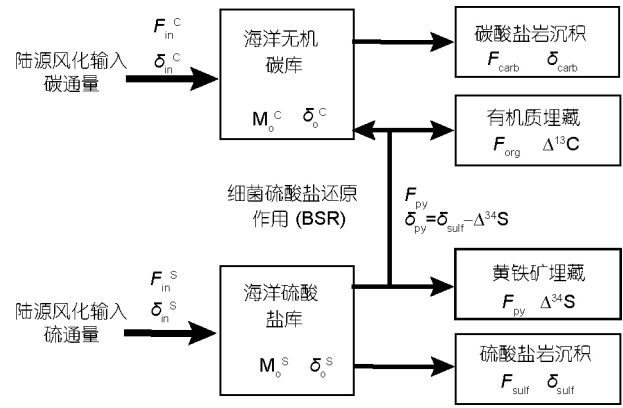


图2 碳硫循环“六箱模型”示意图(修改自Kurtz等, 2003) 各通量或库中的参数符号分别代表其通量(F)/库(M)大小和相应同位素组成(δ)/同位素分馏(Δ)

$$dM_{\text{o}}/dt = F_{\text{in}} - F_{\text{org}} - F_{\text{carb}}, \quad (5)$$

$$d\delta_{\text{o}}/dk = [F_{\text{in}} \times (\delta_{\text{in}} - \delta_{\text{o}}) + F_{\text{org}} \times \Delta] / M_{\text{o}}, \quad (6)$$

其中 F_{org} 和 F_{carb} 分别为海洋中有机碳和碳酸盐碳埋藏的碳通量. 同理, 方程(5)和(6)也适应于稳态硫循环过程. 然而, 若埃迪卡拉纪SE事件时期古海洋中存在一个超大型DOC库, 其氧化产生的DIC也可作为一个重要碳源(F_{DOC} ; 其同位素组成记做 δ_{DOC}), 此时海洋碳库的总量(M_{o}^{C})及其同位素组成($\delta_{\text{o}}^{\text{C}}$)的变化可表示为

$$dM_{\text{o}}^{\text{C}}/dt = F_{\text{in}}^{\text{C}} - F_{\text{org}} - F_{\text{carb}} + F_{\text{DOC}}, \quad (7)$$

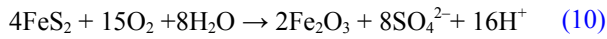
$$d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt = [F_{\text{in}}^{\text{C}} \times (\delta_{\text{in}}^{\text{C}} - \delta_{\text{o}}^{\text{C}}) - F_{\text{org}} \times \Delta + F_{\text{DOC}} \times (\delta_{\text{DOC}} - \delta_{\text{o}}^{\text{C}})] / M_{\text{o}}^{\text{C}}, \quad (8)$$

$$F_{\text{org}} = (F_{\text{in}} + F_{\text{DOC}}) \times f. \quad (9)$$

从方程(8)可知, 海水碳库同位素组成的变化速率($d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt$)与其储库的总量(i.e., M_{o}^{C})反相关, M_{o}^{C} 越大, $d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt$ 越小, 也即海洋的缓冲能力越强。

大气圈中氧气与碳-硫循环息息相关. 在地质历史时期, 对大气氧净增量的计算可以通过沉积物中有机碳和黄铁矿的埋藏通量与风化输入通量之间的差值来确定(Kurtz等, 2003). 根据光合作用中有机质合成与氧气产生的摩尔比值, 海洋中的生产者每产生1mol有机碳的同时产生1mol氧气. 在埃迪卡拉纪缺氧分层的海洋中(见第3节), 原始有机质除被生物体呼吸作用、有氧分解消耗和少量被直接埋藏外, 还很重要一部分是被厌氧微生物(主要为硫酸盐还原菌)分解利用并最终主要形成黄铁矿埋藏下来, 其中每消耗3.5mol有机碳, 消耗2mol硫酸盐, 导致1mol黄铁矿埋

藏, 对应3.5mol氧气释放到大气中(联立方程(1)和(2), 消掉 H_2). 然而, 暴露在地表的黄铁矿被氧气氧化成硫酸盐, 则遵循下式



即每氧化1mol黄铁矿, 消耗3.75mol氧气. 根据方程(1)、(2)和(10)可知, 在不闭合的硫循环中(<1亿年, 即地壳物质平均循环周期), 若陆源硫酸盐通量全部来自黄铁矿的氧化, 则每1mol海洋黄铁矿埋藏和再氧化, 对应0.25mol大气氧的净消耗. 然而, 现实中陆源硫酸盐通量中既包括黄铁矿氧化产生的硫酸盐也包括膏盐溶解产生的硫酸盐, 计算表明当黄铁矿氧化产生的硫酸盐所占比例大于93.3%时, 将导致大气氧净消耗; 当该比例小于93.3%时, 将导致大气氧净积累. 因此, 根据上述碳硫氧生物地球化学循环过程, 氧气能否在大气中积累, 取决于不闭合硫循环中陆源黄铁矿氧化产生的硫酸盐占陆源硫酸盐通量的比例. 根据Kump等(1986)对显生宙平均水平的统计, 该比例为33.3%(表1). 本文对SE事件时期大气氧含量变化趋势的模拟及相应各有机碳氧化假说(陆源老碳氧化假说除外)的模型评估都必须考虑硫循环对于碳氧循环的参与和影响.

3 埃迪卡拉纪古海洋碳-硫循环基本特征和模型基本参数

目前对前寒武纪的相关研究普遍认为: 尽管埃迪卡拉纪发生了元古代第二次大氧化事件(NOE—Neo-proterozoic Oxygenation Event), 但地球表层系统仍然是普遍缺氧的, 大气氧含量(pO_2)不超过现代大气水平(PAL)的40%(<15.2×10¹⁸mol; Lyons等, 2014; Sperling等, 2015), 而大气二氧化碳浓度则可能是显生宙水平~12倍(Bao等, 2008). 根据大气CO₂浓度与海洋DIC库的平方根关系(Kump等, 1999), 可推断埃迪卡拉纪海洋DIC库应当为显生宙平均水平的~3倍(即: ~10×10¹⁸mol). 此外, 埃迪卡拉纪海洋是缺氧分层的(如, Canfield, 2007; Li等, 2010, 2015; Johnston等, 2013; Sahoo等, 2012, 2016), 即在近岸表层氧化水体之下硫化水体和深部铁化水体动态共存(Li等, 2010), 这有别于显生宙时期的主体氧化海洋. 在埃迪卡拉纪缺氧的次表层海水中有有机质的矿化主要与海水中的硫酸根离子而非O₂反应(Tziperman等, 2011; Li等, 2015, 2017). 这些埃迪卡拉纪古海洋碳-硫循环的基本特征是本文开展SE事件碳-硫循环数学模拟的基础.

SE事件的碳-硫循环数学模拟需要知道碳-硫循环过程中各个储库的大小及其同位素组成以及各个通

表1 埃迪卡拉纪碳-硫循环“六箱模型”的相关参数

描述	代号	数值	参考文献
陆源输入碳通量及同位素组成	F_{in}^C, δ_{in}^C	14×10 ¹⁸ mol/Myr; -5‰	Kump等, 1986
初始海洋碳库同位素组成	δ_o^C	5‰	Li等, 2017
光合作用碳同位素分馏	$\Delta^{13}C$	-28‰	Kurtz等, 2003
陆源输入硫通量及同位素组成	F_{in}^S, δ_{in}^S	1.5×10 ¹⁸ mol/Myr; 7‰	Kump等, 1986
初始海洋硫酸盐库及同位素组成	F_o^S, δ_o^S	3×10 ¹⁸ mol (2mM); 40‰	Loyd等, 2012; Osburn等, 2015
细菌硫酸盐还原硫同位素分馏	$\Delta^{34}S$	-35‰	Gomes等, 2015
初始大气氧含量	$(pO_2)_{ini}$	15.2×10 ¹⁸ mol (40%现代氧水平)	Sperling等, 2015
地壳总有机碳含量	TOC _{crust}	1.3×10 ²¹ mol	Knoll等, 1986
有机碳埋藏分数	f	0.4	Bartley等, 2004
溶解有机碳氧化产生DIC同位素组成	δ_{DOC}	-30‰	Fike等, 2006
地表有机质氧化产生DIC同位素组成	δ_{org}^W	-22‰	Kump等, 1986
地表碳酸盐岩溶解产生DIC通量及同位素组成	$F_{in}^{carb}, \delta_{in}^{carb}$	10.5×10 ¹⁸ mol/Myr; 1.3‰	Kump等, 1986
烃类有机质氧化产生DIC同位素组成	$\delta_{\text{烃}}$	-40‰	Lee等, 2015
陆源无机碳通量中来自有机质氧化的比重		25%	Kump等, 1986
陆源硫酸盐通量中来自黄铁矿氧化的比重		33.3%	Kump等, 1986

量的大小和其同位素组成的演化情况. 由于现阶段的研究对SE时期长时间尺度上碳-硫循环参数的统计有限, 模型中部分相关参数采用显生宙平均数值(表1), 其中碳循环参数主要来自Kump等(1986), 这避免了不同参数体系导致的不确定性.

SE事件碳-硫循环的数学模拟还需要了解该事件的时间跨度以及相关时间节点. 在华南地区, SE事件普遍被认为晚于Gaskiers冰期(~580Ma)约5百万年, 因此设定该事件起始于575Ma(Bowring等, 2003). 根据陡山沱组底部和顶部火山灰测得的锆石U-Pb放射性同位素年龄((635.2±0.6)Ma和(551.1±0.7)Ma; Condon等, 2005), 陡山沱组跨越~84Ma. 根据沉积速率估算SE事件的晚期(碳同位素从最低点开始正偏的位置)大约对应于560Ma(Jiang等, 2007). 这一推断与保存于该地层中的埃迪卡拉纪八臂仙母虫化石在全球范围内普遍出现的时间节点相符(~560Ma; Zhu等, 2008). 陡山沱组顶部火山灰中测得的锆石U-Pb放射性同位素年龄551Ma(Condon等, 2005)大致对应与SE事件的结束(图1). 类似地, 在阿曼, SE事件的开始对应着Gaskiers冰期不整合, 普遍被认为大约相当于~580Ma(Bowring等, 2003; Condon等, 2005), 而最终结束于~550Ma(Fike等, 2006). 为更好体现SE事件演化与时间的函数关系, 本文的数学模型根据上述的SE事件的基本时间框架(580、575、560和550Ma), 以580(阿曼剖面)或575(华南剖面)Ma为起点(0时刻)通过沉积速率计算给出相对时间与变化节点(详见图3~6横坐标).

4 模型评估

4.1 陆源老碳氧化假说

该假说认为发生于~580Ma的泛非造山运动可能加速了陆架区有机碳埋藏而导致大气中氧气的积累, 使得暴露在地表富有机质的海相沉积物被氧化, 释放了大量富含¹²C轻馏分的DIC进入海洋, 进而稀释了富含¹³C重馏分的海洋DIC库的同位素组成, 最终引发SE事件中的碳同位素负偏(Kaufman等, 2007; Loyd等, 2013). 该假说的核心是整个SE事件所记录到的碳同位素信号全部由陆源有机物风化氧化释放DIC引起, 即单一碳源, 主要氧化剂为大气氧. 本文以Li等(2017)报导的华南九龙湾剖面的碳同位素数据为基础来对该假说进行评估.

已知SE事件中的碳同位素负偏在0~5百万年期间(第一阶段)对时间的线性拟合函数关系为 $\delta_o^C = -3t + 5$, 在5~15百万年期间(第二阶段)为 $\delta_o^C = -10$, 在15~25百万年期间(第三阶段)为 $\delta_o^C = 0.5t - 17.5$, 其他相关参数(如 F_{in}^C , δ_{in}^C , $\Delta^{13}C$, f 等)详见表1及相关文献. 根据质量平衡原理(参考公式(6))有:

$$[F_{in}^C \times (\delta_{in}^C - \delta_o^C) - F_{in}^C \times \Delta^{13}C \times (1-f)/f] / M_o = d\delta_o^C/dt. \quad (11)$$

根据显生宙陆源DIC平均输入通量 $14 \times 10^{18} \text{ mol/Myr}$, 其中来自碳酸盐岩溶解贡献的DIC通量(F_{in}^{carb})为 $10.5 \times 10^{18} \text{ mol/Myr}$, 其同位素组成(δ_{in}^{carb})为1.3‰, 另一部分为来自陆源老碳氧化贡献的DIC(F_{org}^w). 根据同位素稀释原理, SE期间的总陆源输入DIC通量的碳同位素组成(δ_{in}^C)为

$$\delta_{in}^C = (F_{org}^w \times \delta_{org}^w + F_{in}^{carb} \times \delta_{in}^{carb}) / (F_{org}^w + F_{in}^{carb}). \quad (12)$$

将各阶段碳同位素对时间的拟合方程及参数分别带入方程(11)和(12)并化简, 得到陆源老碳风化氧化通量 F_{org}^w 对时间 t 的表达式(也即氧气消耗通量)(图3):

(i) 第一阶段:

$$F_{org}^w = (8.85 - 31.5t)/(3t - 27), \quad (13)$$

(ii) 第二阶段:

$$F_{org}^w = 10, \quad (14)$$

(iii) 第三阶段:

$$F_{org}^w = (192.4 - 5.25t)/(0.5t + 4.5). \quad (15)$$

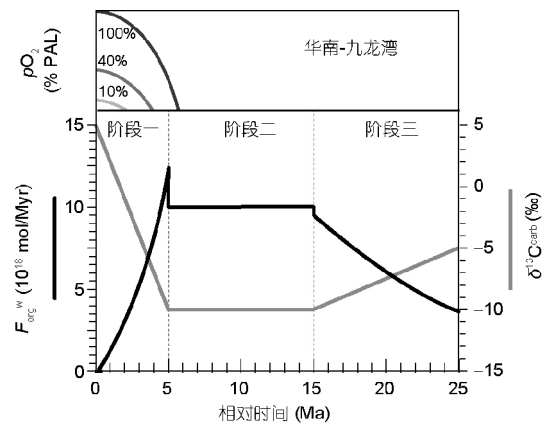


图3 陆源老碳氧化假说定量模拟结果图

模型中大气初始氧含量(pO_2)分别设定为目前大气氧含量(PAL)的10%、40%和100%. 华南九龙湾剖面的无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)线性函数拟合的原始数据来自Li等(2017); F_{org}^w : 陆源老碳风化氧化通量

结果如图3所示, 当只有陆源老碳氧化产生的DIC一个碳源时, 若以此稀释海洋DIC库的碳同位素组成来形成SE信号, 则所需氧气通量甚巨. SE事件开始前的初始大气氧含量如果 $\leq 40\%$ PAL, 则其只能维持大约不超过4百万年, 即便达到现代大气氧含量水平(100% PAL)也只能维持不超过6百万年. 因此, 受限于氧化剂的可获取性, 陆源老碳氧化假说难以解释长达25~30Myr的SE负偏事件.

4.2 富烃流体氧化假说

该假说涉及两个额外碳源对海洋原始碳库进行混合: (1) 陆源输入的DIC; (2) 烃类有机碳库氧化产生的DIC, 该烃类有机碳库是由古老沉积物中烃类有机质通过石油排烃作用释放到海洋中而形成(Lee等, 2015). 这些由古老沉积物排烃作用产生的有机质被厌氧微生物(例如: 硫酸盐还原菌)分解产生富含 ^{12}C 的DIC(本文假定其 $\delta^{13}\text{C} = -40\%$), 并与海洋重馏分DIC($\delta^{13}\text{C} = 5\%$)混合而导致海洋无机碳库的同位素组成负偏. 若SE事件的碳同位素持续负偏是由含富烃流体的氧化所致, 则其所需的富烃流体有机碳库的大小是验证该假说的关键.

本文以Lee等(2015)报导的阿曼地区TM-6钻孔碳同位素数据为基础, 分四个阶段分别计算所需烃类有机碳的通量及总量(图4). 首先拟合各阶段碳同位素数据对相对时间的函数变化关系: 阶段一(0~5百万年): $\delta_o^{\text{C}} = -3.4t + 5$; 阶段二(5~10百万年): $\delta_o^{\text{C}} = 1.8t - 21$; 阶段三(10~25百万年): $\delta_o^{\text{C}} = -3$; 阶段四(25~30百万年): $\delta_o^{\text{C}} = 1.2t - 33$, 分别代入方程(8), 化解得富烃流体有机碳通量(F_{hc} , 图4):

阶段一:

$$F_{\text{hc}} = (47.6t + 50.8) / (33.8 - 3.4t), \quad (16)$$

阶段二:

$$F_{\text{hc}} = (362.8 - 25.2t) / (7.8 + 1.8t), \quad (17)$$

阶段三: (18)

$$F_{\text{hc}} = 5, \quad (18)$$

阶段四:

$$F_{\text{hc}} = (536.8 - 16.8t) / (1.2t - 4.2). \quad (19)$$

结果如图4所示. 将各阶段的通量根据其时间跨度分别积分, 然后求和得到整个SE时期总共消耗烃类有

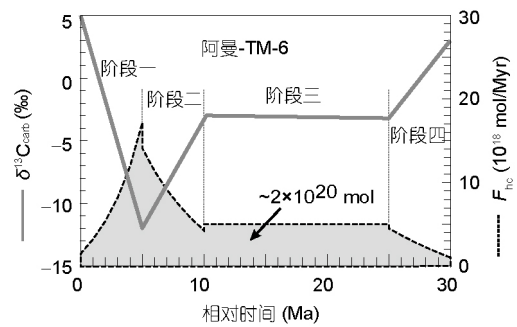


图4 富烃流体氧化假说定量模拟结果图

阿曼TM-6的无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)线性函数拟合的原始数据来自Lee等(2015); 阴影部分面积为各阶段通量积分之和($\sim 2 \times 10^{20}$ mol), 即被氧化的烃类有机质总量; F_{hc} : 富烃流体有机碳通量

机碳的总量为 $\sim 2 \times 10^{20}$ mol (6×10^{15} 吨). 尽管埃迪卡拉时期的地壳有机碳总量已接近现代水平(1.3×10^{21} mol; DesMarais等, 1992), 但该时期地球储藏的油气储量并不清楚. 但若该假说成立, 则需要 6×10^{15} 吨烃类有机质在25~30百万年内通过石油排烃作用释放到海洋中, 相当于目前地球石油总量的 ~ 27000 倍, 这远远超过目前已探测到的地球油气总储量(2.17×10^{11} 吨; Krylov等, 1997), 这显然是不现实的; 此外, 根据Cooles等(1986)所指出富集型烃源岩(潜产量 $> 5\text{ kg/ton}$, $\text{TOC} > 1.5\%$)排油效率($> 60\%$), 形成阿曼TM-6钻孔所记录的SE碳同位素负偏事件所需 6×10^{15} 吨的烃类有机质(油气)的排放需要 1.2×10^{18} 吨烃源岩. 已知地球上陆地海洋的总面积为 $5 \times 10^{14} \text{ m}^2$, 页岩平均密度为 2.5 g/cm^3 , 则需要当时整个地球地壳里都蕴含平均1000m厚的富集型烃源岩并在25~30百万年内发生排烃作用, 这是很难想象的. 值得注意的是, SE有机碳同位素组成负偏至 $\sim -40\%$ 的现象并未在Fike等(2006)报道的MQ-1钻孔的碳同位素数据中观察到. 因此, 富烃流体氧化很可能仅代表阿曼地区深水沉积相的局部现象而远非全球性事件. 综上所述, 富烃流体氧化假说也难以解释全球规模长达25~30Myr的SE事件.

4.3 全球海洋DOC库完全氧化假说

Rothman等(2003)推测在晚新元古代海洋中存在一个大型溶解有机碳(DOC)库, 其规模相当于现代水平的100~1000倍, 该储库完全氧化产生的大量富含 ^{12}C 的轻馏分($\sim -30\%$)会造成海洋溶解DIC库碳同位素下降, 能较好地解释非稳态碳同位素的负漂移现象. 前

人简单的定量证据表明, 要让整个海洋产生跨度为30百万年且幅度为-12‰的碳同位素负偏, 这可能需要 7×10^{20} mol(相当于现代水平6000~12000倍)的DOC库规模方可实现; 但即便如此, 海洋初始氧化剂(硫酸盐含量为5mM)也会在0.8Ma内耗光, 这限制了该储库的氧化(Bristow和Kennedy, 2008). 然而, 上述假说需要更细致的考量. 首先, 前人报导的来自全球同时期碳同位素数据显示, SE事件在时间跨度、负偏幅度及形态上具有广泛的差异性, 如Jiang等(2011)报导的华南不同水深剖面数据展示了不同的SE碳同位素信号. 其次, Fike等(2006)报道的阿曼中部地区SE碳同位素信号并不是始终维持在-12‰, 而是在经过~5百万年后从5‰负偏至-12‰, 继而又在25百万年后正偏至3‰, 该幅度远远小于持续30百万年的-12‰的稳定负偏, 因此可以推测所需DOC的总量小于 7×10^{20} mol. 再者, Bristow和Kennedy(2008)在计算氧化剂需求时忽略了该时期陆源风化硫酸盐输入对海洋硫酸盐库的补充. 许多证据表明地球表层在晚新元古代发生了地质历史上第二次大氧化事件, 即新元古代氧化事件(NOE), 在该事件过程中, 地球大气氧含量水平显著升高(Lyons等, 2014). 此外, 全球 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数据统计表明SE时期陆地风化作用急剧加强(Li等, 2017), 这一氧化事件为DOC库消解所需的氧化剂提供了来源. 值得注意的是, 伴随着碳同位素的负偏, 该时期碳酸盐晶格中的硫酸盐(CAS)硫同位素($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$)数据在5百万年内也产生约-20‰的偏移量, 这被解释为增加的陆源硫酸盐输入在满足海洋DOC消耗的情况下还可以剩余并降低了海水硫同位素组成(Fike等, 2006; McFadden等, 2008; Li等, 2017). 因此, 需要重新定量考虑在实现该假说提到的DOC完全氧化所需氧化剂的可获取性.

本文以Fike等(2006)阿曼MQ-1钻孔以及McFadden等(2008)华南九龙湾剖面的SE碳-硫同位素数据为基础, 重新计算并校正DOC库完全氧化的情况下的氧化剂($\text{O}_2 + \text{SO}_4^{2-}$)需求量. 根据阿曼MQ-1钻孔碳-硫同位素数据与SE时间框架(30Myr), 分两个阶段进行讨论: 阶段一: 设初始时间为0, 初始海洋DIC库同位素组成($\delta_{\text{mi}}^{\text{C}}$)为5‰, 经过5百万年负偏至-12‰, 其 $d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt$ 为-3.4‰/Myr, 因此海洋DIC库同位素组成 $\delta_{\text{o}}^{\text{C}}$ 对时间(t)的函数变化关系如下:

$$\delta_{\text{o}}^{\text{C}} = -3.4t + 5. \quad (20)$$

DOC库氧化通量为 F_{DOC} , 其同位素组成(δ_{DOC})为-30‰, 其他相关参数见表1. 根据方程(8), 阶段一的海洋碳循环质量平衡公式可表示为

$$d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt = \{F_{\text{in}}^{\text{C}} [\delta_{\text{in}}^{\text{C}} - (-3.4t+5)] - (F_{\text{in}}^{\text{C}} + F_{\text{DOC}})\Delta^{13}\text{C}_f + F_{\text{DOC}} [\delta_{\text{DOC}} - (-3.4t+5)]\} / M_{\text{o}}. \quad (21)$$

化简得 F_{DOC} 对 t 的方程:

$$F_{\text{DOC}} = (50.8 + 47.6t) / (23.8 - 3.4t). \quad (22)$$

根据方程(1), DOC氧化所需的硫酸盐通量为:

$$F_{\text{DOC}}^{\text{S}} = (50.8 + 47.6t) / (23.8 - 3.4t) / 2. \quad (23)$$

如图5a所示, 若要整个海洋形成类似于阿曼MQ-1钻孔的碳同位素信号, 则至少需要陆源输入硫酸盐通量 F_{in}^{S} (等同于 $F_{\text{DOC}}^{\text{S}}$) 在5百万年内从显生宙平均水平($\sim 1.5 \times 10^{18}$ mol/Myr)增加到 $\sim 21 \times 10^{18}$ mol/Myr(相当于显生宙平均水平的14倍); 相似计算显示: 若要类似于华南九龙湾剖面(图5b), 则需要增加到 $\sim 15 \times 10^{18}$ mol/Myr(相当于显生宙平均水平的10倍).

阶段二: 此阶段初始时间为5Ma, 初始海洋DIC库同位素组成($\delta_{\text{mi}}^{\text{C}}$)为-12‰, 经过25百万年正偏至3‰, 其 $d\delta_{\text{o}}^{\text{C}}/dt$ 为0.6‰/Myr, 因此海洋DIC库同位素组成 $\delta_{\text{o}}^{\text{C}}$ 对时间(t)的函数变化关系如下:

$$\delta_{\text{o}}^{\text{C}} = 0.6t - 15. \quad (24)$$

代入方程(8), 不同于阶段一, 阶段二参加反应的硫酸盐通量对时间(t)的变化关系为

$$F_{\text{DOC}}^{\text{S}} = (290.8 - 8.4t) / (3.8 + 0.6t) / 2. \quad (25)$$

如图5a所示, 以阿曼地区为例, 需要陆源输入硫酸盐通量 F_{in}^{S} 在25个百万年内减少到 $\sim 0.9 \times 10^{18}$ mol/Myr. 相似的计算显示: 在华南九龙湾地区陆源硫酸盐输入通量并非从最高点开始持续降低, 而是在先经历了一个长达10个百万年的持续 16.8×10^{18} mol/Myr的输入通量稳定阶段后, 再经历约10个百万年减少到 $\sim 5.5 \times 10^{18}$ mol/Myr(图5b中阶段二和阶段三).

根据海洋有机质和黄铁矿埋藏释放的氧气与地表有机物和硫化物氧化消耗的大气氧之差, 我们进一步可以初步模拟该时期大气氧含量的演化方程. 根据对显生宙平均水平的统计(Kump等, 1986), 河流携带的DIC和硫酸盐通量中来自有机质氧化和黄铁矿氧化的比例分别为25%和33.3%(表1), 设初始大气氧含量($p\text{O}_2$)_{ini}分别为40%、30%、20%、10%、1%(PAL), 大

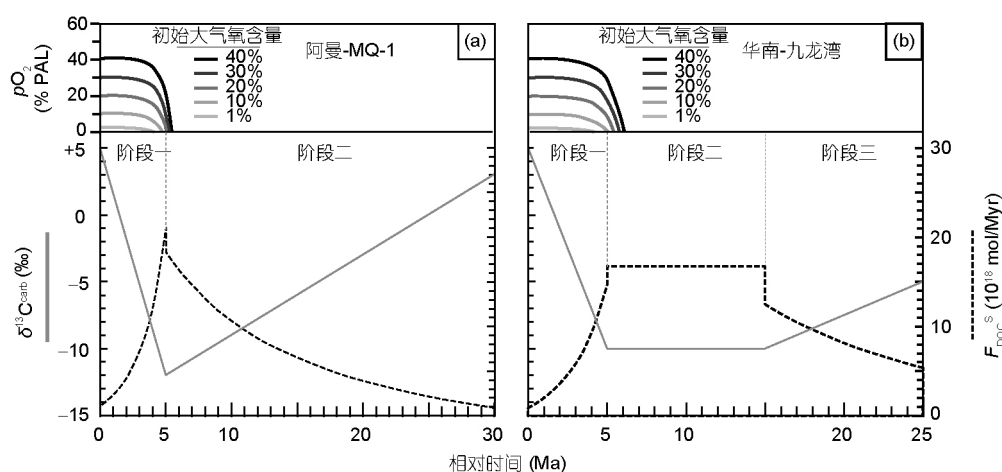


图5 以阿曼MQ-1钻孔(a)和华南九龙湾剖面(b)碳-硫同位素数据为基础的全球海洋DOC库完全氧化假说定量模拟结果图。模型中大气初始氧含量(pO_2)分别设定为目前大气氧含量(PAL)的1%至40%(图上部)。模型函数拟合的原始碳-硫数据来源: (a) 阿曼(Fike等, 2006); (b) 华南九龙湾剖面(Li等, 2017)。 $\delta^{13}C_{carb}$: 碳酸盐碳同位素组成; F_{DOC}^S : DOC库氧化所需的硫酸盐通量

气氧含量的演化取决于海洋中有机碳和黄铁矿埋藏释放的氧气通量 $[(F_{in}^C + F_{DOC}) \times f]$ 和地表有机碳和黄铁矿氧化消耗的氧气通量 $[F_{in}^C \times 25\% + F_{in}^S \times 33.3\% \times (15/8)]$ (注: 15/8为黄铁矿氧化生成硫酸盐时氧气与硫酸盐的摩尔比), 其公式为

$$pO_2 = (pO_2)_{ini} + (F_{in}^C + F_{DOC}) \times f - F_{in}^C \times 25\% - F_{in}^S \times 33.3\% \times (15/8). \quad (26)$$

带入相关参数后, 大气氧含量对时间的模拟结果如图5所示, 无论以阿曼或华南的数据为例, 即使取最大值40% PAL时, 大气氧总量也将在6百万年以内耗尽, 难以维持后续陆源硫酸盐输入通量的供给。综上所述, 受限于当时地表系统氧化剂的可获取性, 全球海洋DOC库完全氧化假说中所需的氧化剂总量在当时是难以满足的。

4.4 全球海洋DOC库空间差异性氧化假说

Li等(2017)提出的DOC库空间差异性氧化假说实际就是DOC库部分氧化假说。该假说认为SE碳同位素负偏在不同大陆边缘的不同沉积相中呈现出不同的负偏幅度、时间跨度和形态特征, 在全球海洋碳循环的大背景下, 碳同位素信号有可能是部分记录了局部的古海洋碳循环特征, 其可能主要原因是不同的沉积盆地或不同沉积相对于氧化剂和DOC的可获取性具有较大的空间差异性(Li等, 2017)。以南华盆地为例: (1)浅水樟村坪地区受限于有限的DOC可获取性, 无机

碳同位素仅仅负偏到0‰且只持续了约5百万年; (2)中等水深的九龙湾地区由于氧化剂和DOC的可获取性都相对较高, 因此产生的负偏幅度(15‰)和时间跨度(25百万年)都很大; (3)深水斜坡相的四都坪地区受限于氧化剂的可获取性, 无机碳同位素也只负偏到0‰, 但持续了约10百万年, 且发生二次负偏至-10‰并持续了约5百万年。SE碳同位素空间差异性现象在阿曼以及西伯利亚等地区的同时代地层中同样也有报导(例如, Fike等, 2006; Lee等, 2013; Pokrovskii等, 2006)。根据这一假说, 规模最大的碳同位素负偏信号可能只出现在某些特定的区域(例如中等水深地区)而非整个海洋, 也就是说古海洋DOC库发生了部分氧化。本文模拟古海洋DOC库发生部分氧化(例如10%或50%)情况下SE这一负偏事件所需的DOC总量和氧化剂需求。

我们在全球海洋DOC库完全氧化假说的计算基础上调整相应参数, 此时的陆源输入碳通量保持不变, 海洋DIC库缩小至10%, 代入其他相关参数, 最终结果显示: 当海洋DOC库的10%发生氧化时, 积分得到的所需DOC总量为 $\sim 1.8 \times 10^{21}$ mol, 相当于现代水平的 $\sim 1500 \sim 3000$ 倍, 而且即便初始大气氧含量仅有现代水平的10%时, 也能够提供足够的陆源硫酸盐通量来维持该事件持续 ~ 25 百万年(图6a)。灵敏度检验显示: 如果SE事件中50%的海洋DOC库发生了氧化时, 初始大气氧含量为现代的40%时, 刚好达到临界值(维持25百万年), 因此当 $>50\%$ 时的海洋DOC库发生氧化, 这一结论就不再成立(图6b)。已知现代边缘海DOC的平均

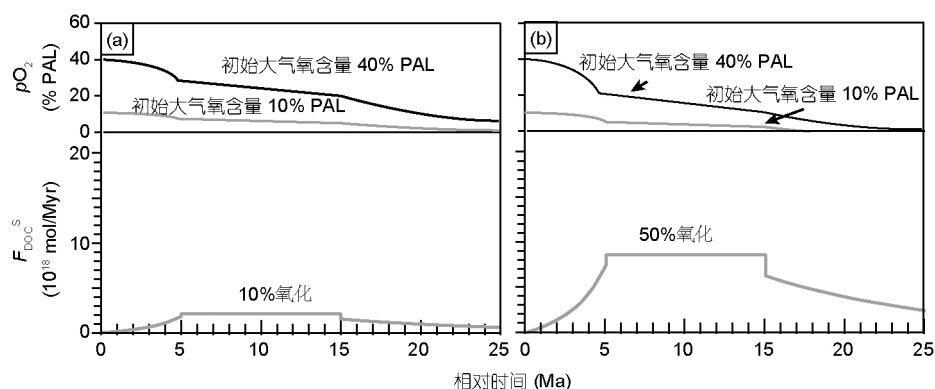


图6 以华南九龙湾剖面碳-硫同位素数据为基础的全球海洋DOC库空间差异性10%氧化(a)和50%氧化(b)假设定量模拟结果

模型中大气初始氧含量(pO_2)分别设定为目前大气氧含量(PAL)的10%和40%。模型计算所用碳-硫同位素原始数据来源: 华南九龙湾剖面(Li等, 2017)。 F_{DOC}^S : DOC库氧化所需的硫酸盐通量

净生产量约为 0.38 Pg C/a , 即 $32 \times 10^{18} \text{ mol/Myr}$, 其主要来自微型生物碳泵(MCP)储碳作用(Dai等, 2016)。假定在SE事件之前的埃迪卡拉纪古海洋初级生产力产生DOC的速率与现代水平相当, 简单推算可知, 大约只需要56百万年即可积累DOC库空间差异性氧化(10%)假说中所要求的DOC储库规模($\sim 1.8 \times 10^{21} \text{ mol}$), 这与新元古代最后一次全球性冰期(Marinoan冰期)至SE事件之间的时间跨度($\sim 60 \text{ Myr}$; 635~575Ma)相当, 这说明埃迪卡拉纪古海洋完全有可能积累此等规模的DOC库。

5 结论

本文通过模型计算定量评估了用于解释埃迪卡拉纪Shuram Excursion(SE)事件的两种溶解有机碳氧化假说和两种非溶解有机碳氧化假说。在已知埃迪卡拉纪大气氧含量($\leq 40\% \text{ PAL}$)的情况下, 陆源老碳风化氧化假说由于受限于氧化剂的不足, 难以通过氧化地表暴露的有机碳来释放足够的富含 ^{12}C DIC用于稀释海洋无机碳库, 因而在有效解释长达25~30Myr的SE事件上存在困难; 深海富烃流体假说因所需烃类有机质的量过于巨大, 与已知的地球油气资源储量不能匹配, 也难以合理解释SE事件。全球DOC库完全氧化假说同样受限于氧化剂的不足, 也难以维持SE全球规模的25~30百万年碳同位素负偏移。

本文定量评估结果显示, 作为对全球海洋DOC库完全氧化假说的修改, DOC库空间差异性氧化假说不仅可以运用局部DOC(或还原碳)和氧化剂可获取性来

解释SE事件碳同位素记录在全球范围内所具有的广泛空间差异性(Li等, 2017), 而且在定量和物质平衡角度上用于维持SE事件过程中DOC库部分氧化($< 50\%$)所需的氧化剂和DOC总量都具有可行性。这些模型计算表明埃迪卡拉纪海洋中大型DOC库的存在及MCP强烈储碳作用是可能的。

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, 他们包括但不限于焦念志院士、朱茂炎研究员、储雪蕾研究员、Timothy Lyons教授、Dalton Hardisty博士、Erik Sperling教授、Graham Shields-Zhou教授、黄俊华教授、罗根明副教授及李超教授研究组全体成员, 在此一并表示感谢。感谢三位审稿专家提出的宝贵意见和建议。

参考文献

- 焦念志, 张传伦, 李超, 王晓雪, 党宏月, 曾庆璐, 张锐, 张瑶, 汤凯, 张子莲, 徐大鹏. 2013. 海洋微型生物碳泵储碳机制及气候效应. 中国科学: 地球科学, 43: 1-18
- Bao H, Lyons J R, Zhou C. 2008. Triple oxygen isotope evidence for elevated CO_2 levels after a Neoproterozoic glaciation. *Nature*, 453: 504-506
- Bartley J K, Kah L C. 2004. Marine carbon reservoir, C_{org} - C_{carb} coupling, and the evolution of the Proterozoic carbon cycle. *Geology*, 32: 129-129
- Bowring S, Maow P, Landing E, Ramezani J, Grotzinger J. 2003. Geochronological constraints on terminal Neoproterozoic events and

- the rise of metazoan. *Regulat Toxicol Pharmacol*, 25: 60–67
- Bristow T F, Kennedy M J. 2008. Carbon isotope excursions and the oxidant budget of the Ediacaran atmosphere and ocean. *Geology*, 36: 863–866
- Calver C R. 2000. Isotope stratigraphy of the Ediacarian (Neoproterozoic III) of the Adelaide Rift Complex, Australia, and the overprint of water column stratification. *Precambrian Res*, 100: 121–150
- Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, 315: 92–95
- Condon D, Zhu M, Bowring S, Wang W, Yang A, Jin Y. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308: 95–98
- Coolles G P, Mackenzie A S, Quigley T M. 1986. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Org Geo Chem*, 10: 235–245
- Cui H, Kaufman A J, Xiao S, Zhou C, Liu X M. 2017. Was the Ediacaran Shuram Excursion a globally synchronized early diagenetic event? Insights from methane-derived authigenic carbonates in the uppermost Doushantuo Formation, South China. *Chem Geol*, 450: 59–80
- Dai M, Wu K, Meng F. 2016. Net dissolved organic carbon production and carbon partitioning in the marginal seas. Abstracts of the 4th Conference on Earth System Science. Shanghai
- Derry L A. 2010. A burial diagenesis origin for the Ediacaran Shuram-Wonoka carbon isotope anomaly. *Earth Planet Sci Lett*, 294: 152–162
- Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, Summons R E. 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature*, 444: 744–747
- Grotzinger J P, Fike D A, Fischer W W. 2011. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history. *Nat Geosci*, 4: 285–292
- Gomes M L, Hurtgen M T. 2015. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: Implications for paleoenvironmental reconstructions of paired sulfate-sulfide isotope records. *Geochim Cosmochim Acta*, 157: 39–55
- Jiang G, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang S, Wu H. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze Platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ gradient. *Earth Planet Sci Lett*, 261: 303–320
- Jiang G, Shi X, Zhang S, Wang Y, Xiao S. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) in South China. *Gondwana Res*, 19: 831–849
- Jiao N, Robinson C, Azam F, Thomas H, Baltar F, Dang H, Hardman-Mountford N J, Johnson M, Kirchman D L, Koch B P, Legendre L, Li C, Liu J, Luo T, Luo Y W, Mitra A, Romanou A, Tang K, Wang X, Zhang C, Zhang R. 2014. Mechanisms of microbial carbon sequestration in the ocean—Future research directions. *Biogeosciences*, 11: 5285–5306
- Johnston D T, Poulton S W, Tosca N J, O'Brien T, Halverson G P, Schrag D P, Macdonald F A. 2013. Searching for an oxygenation event in the fossiliferous Ediacaran of northwestern Canada. *Chem Geol*, 362: 273–286
- Kaufman A J, Corsetti F A, Varni M A. 2007. The effect of rising atmospheric oxygen on carbon and sulfur isotope anomalies in the Neoproterozoic Johnnie Formation, Death Valley, USA. *Chem Geol*, 237: 47–63
- DesMarais D J, Strauss H, Summons R E, Hayes J M. 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. *Nature*, 359: 605–609
- Krylov N, Mikhaltsev A, Gramberg I, Kouzn O. 1997. Exploration Concepts for the Next Century. Abstract of World Petroleum Congress
- Kump L R, Garrels R M. 1986. Modeling atmospheric O_2 in the global sedimentary redox cycle. *Am J Sci*, 286: 337–360
- Kump L R, Arthur M A. 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. *Chem Geol*, 161: 181–198
- Kump L R, Seyfried Jr. 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
- Kurtz A C, Kump L R, Arthur M A, Zachos J C, Paytan A. 2003. Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles. *Paleoceanography*, 18: 1101, doi: 10.1029/2003PA000937
- Lee C, Fike D A, Love G D, Sessions A L, Grotzinger J P, Summons R E, Fischer W W. 2013. Carbon isotopes and lipid biomarkers from organic-rich facies of the Shuram Formation, Sultanate of Oman. *Geobiology*, 11: 406–419
- Lee C, Love G D, Fischer W W, Grotzinger J P, Halverson G P. 2015. Marine organic matter cycling during the Ediacaran Shuram excursion. *Geology*, 43: 1103–1106
- Le Guerroué E, Allen P A, Cozzi A, Etienne J L, Fanning M. 2006. 50Ma recovery from the largest negative $\delta^{13}\text{C}$ excursion in the Ediacaran ocean. *Terra Nova*, 18: 147–153
- Li C, Planavsky N J, Shi W, Zhang Z, Zhou C, Cheng M, Tarhan L G, Luo G, Xie S. 2015. Ediacaran marine redox heterogeneity and early animal ecosystems. *Sci Rep*, 5: 17097
- 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, Hardisty D S, Luo G, Huang J, Algeo T J, Cheng M, Shi W, An Z, Tong J, Xie S, Jiao N, Lyons T W. 2017. Uncovering the spatial heterogeneity of Ediacaran carbon cycling. *Geobiology*, 15: 211–224
- Lloyd S J, Marengo P J, Hagadorn J 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
- Lloyd S J, Marengo P J, Hagadorn J W, Lyons T W, Kaufman A J, Sour-Tovar F, Corsetti F A. 2013. Local $\delta^{34}\text{S}$ variability in ~580 Ma carbonates of northwestern Mexico and the Neoproterozoic marine sulfate reservoir. *Precambrian Res*, 224: 551–569
- Lu M, Zhu M, Zhang J, Shields-Zhou G, Li G, Zhao F, Zhao X, Zhao M. 2013. The DOUNCE event at the top of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China: Broad stratigraphic occurrence and non-diagenetic origin. *Precambrian Res*, 225: 86–109
- 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
- McFadden K A, Huang J, Chu X, Jiang G, Kaufman A J, Zhou C, Yuan X, Xiao S. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 3197–3202
- Osburn M R, Owens J, Bergmann K D, Lyons T W, Grotzinger J P. 2015. Dynamic changes in sulfate sulfur isotopes preceding the Ediacaran Shuram Excursion. *Geochim Cosmochim Acta*, 170: 204–224
- Pokrovskii B G, Melezhik V A, Bujakaite M I. 2006. Carbon, oxygen, strontium, and sulfur isotopic compositions in late Precambrian rocks of the Patom Complex, central Siberia: Communication 1. results, isotope stratigraphy, and dating problems. *Lithol Miner Resour*, 41: 450–474
- Rothman D H, Hayes J M, Summons R E. 2003. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. *Proc Natl Acad Sci USA*, 100: 8124–8129
- Sahoo S K, Planavsky N J, Jiang G, Kendall B, Owens J D, Wang X, Shi X, Anbar A D, Lyons T W. 2016. Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran ocean. *Geobiology*, 14: 457–468
- Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, Wang X, Shi X, Scott C, Anbar A D, Lyons T W, Jiang G. 2012. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation. *Nature*, 489: 546–549
- Schrag D P, Higgins J A, Macdonald F A, Johnston D T. 2013. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle. *Science*, 339: 540–543
- Sperling E A, Wolock C J, Morgan A S, Gill B C, Kunzmann M, Halverson G P, Macdonald F A, Knoll A H, Johnston D T. 2015. Statistical analysis of iron geochemical data suggests limited late Proterozoic oxygenation. *Nature*, 523: 451–454
- Tziperman E, Halevy I, Johnston D T, Knoll A H, Schrag D P. 2011. Biologically induced initiation of Neoproterozoic snowball-Earth events. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108: 15091–15096
- Verdel C, Wernicke B P, Bowring S A. 2011. The Shuram and subsequent Ediacaran carbon isotope excursions from southwest Laurentia, and implications for environmental stability during the metazoan radiation. *Geol Soc Am Bull*, 123: 1539–1559
- Wang H, Li C, Hu C, Xie S. 2015. Spurious thermoluminescence characteristics of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) and its implications for marine dissolved organic carbon reservoir. *J Earth Sci-China*, 26: 883–892
- Zhu M, Gehling J G, Xiao S, Zhao Y, Droser M L. 2008. Eight-armed Ediacara fossil preserved in contrasting taphonomic windows from China and Australia. *Geology*, 36: 867–870