

扬子东南缘早寒武世氮同位素特征及其古海洋环境意义

宋颖^{1,2}, 刘宇^{1,2,3}, 向庭弘⁴, 周小琳^{5,6,7}, 曹光耀⁸, 张璐^{1,2}

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059

2. 成都理工大学沉积与生物地球化学国际研究中心, 成都 610059

3. 成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610059

4. 重庆市地质矿产勘查开发局 607 地质队, 重庆 401121

5. 中国地质调查局成都地质调查中心, 成都 610081

6. 自然资源部沉积盆地与油气资源重点实验室, 成都 610081

7. 中国地质调查局沉积地质研究中心, 成都 610081

8. 深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东青岛 266100

摘要 【目的】早寒武世生物大爆发通常被认为与硝酸盐浓度增加有关, 然而最新研究表明该时期硝酸盐浓度无明显变化。为查明硝酸盐对生物大爆发的影响, 本文重建了这一时期古海洋环境与氮循环特征。

【方法】以扬子东南缘斜坡区钻孔岩心(ZK0202井)为研究对象, 通过对主量元素、微量元素、稀土元素、碳—氮同位素等地球化学指标进行实验分析。【结果】研究结果显示, 早寒武世幸运阶—第二阶中期(>526 Ma)古海洋以深化变层的分层海洋为特征, 同期固氮和反硝化作用都有发育, 以固氮作用为主。第二阶晚期—第三阶早期(ca. 526~518 Ma)古海洋以强烈缺氧硫化为特征, 固氮作用是最重要的氮循环途径。第三阶中晚期(<518 Ma)古海洋以次氧化—氧化为主, 固氮作用依然发育。氧化还原状态的演化可能与海平面变化及热液作用引起的高初级生产力有关, 而持续的固氮作用显示了同期硝酸盐浓度维持在较低水平。【结论】硝酸盐的多寡或许不是生物大爆发的主控因素, 海洋氧化和丰富的食物链底层生物可能是生物大爆发的重要诱因。上述研究成果进一步提升了华南扬子东南缘早寒武世斜坡区古海洋环境与氮循环研究程度, 为正确认识该时期生物—环境协同演化机制提供了新的参考。

关键词 早寒武世; 氧化还原; 氮循环; 生物大爆发

第一作者简介 宋颖, 女, 1997年出生, 硕士研究生, 地质学, E-mail: songying9715@163.com

通信作者 刘宇, 男, 副教授, E-mail: Liuyul7@cdut.edu.cn

中图分类号 P512.2 **文献标志码** A

0 引言

埃迪卡拉纪到寒武纪是重要的地质历史时期, 其间发生了构造、海洋、生物等一系列共同变化^[1-2]。其中, 以早寒武世骨骼动物爆发性出现, 即“寒武纪生命大爆发”最引人关注。目前关于这一事件的触发机制仍不明确。通常认为这一时期海洋的整体氧化为生物爆发创造

了必要条件^[3-5]。然而大量基于铁组分、氧化还原敏感微量元素等地球化学指标的研究却显示了华南在这一时期海洋依然以强烈的氧化还原分层为主^[6-7]。基于目前对华南氮同位素统计, Wang *et al.*^[8]认为埃迪卡拉生物群、小壳生物群和澄江生物群的出现均对应于硝酸盐浓度的提升阶段, 而埃迪卡拉生物群及小壳生物群灭绝则与硝酸盐浓度下降有关, 据此提出埃迪卡拉—早寒武世生命演化可能受控于硝酸盐浓度的动态变化。然而 Chang *et al.*^[9]对含有清江生物群(大致与澄江生物群等时)地层的古环境重建结果显示这一时期古海洋依然具有很低的硝酸盐浓度, 因此质疑了硝酸盐浓度在寒武纪生命大爆发中的作用。此外, 虽然晚埃迪卡拉纪古海洋具有较高的硝酸盐浓度, 但同期也仅有埃迪卡拉生物群, 并未出现大规模的生物爆发现象^[10-11]。因此, 查明早寒武世古海洋氧化还原结构及营养物水平, 对深入认识早寒武世生物大爆发具有重要意义。

作为重要的生命元素, 氮组分(硝酸盐/铵根)的多寡及相对比例对生命演化/演替具有重要影响^[12-13], 其循环过程又与古海洋氧化还原状态/结构密切相关。因此, 对重大地史时期开展氮同位素研究能同时获悉生产力变化及古海洋氧化还原条件两方面信息。此外, 由于氮同位素可以反映化变层的相对位置^[14], 若和反映底水氧化还原状态的指标(如铁组分, 微量元素等)相结合, 能够更好地刻画古海洋的氧化还原结构及演化。目前对华南早寒武世氮同位素已开展部分研究工作^[9, 15-18]。虽然这些研究总体显示了华南早寒武世较低的氮同位素特征, 但同时揭示了该时期氮循环的强烈时空非均质性。一方面, 华南早寒武世的陆架区和斜坡—盆地地区显示了相反的氮同位素演化模式(例如, 陆架区正偏, 斜坡—盆地地区负偏); 另一方面, 华南早寒武世氮循环具有固氮、反硝化、铵同化等多种组合模式。因此, 有必要采用多指标联合的方法对这一时期的氮循环进行进一步的约束。

本文以扬子东南缘秀山地区 ZK0202 钻孔岩心为研究对象, 系统采集下寒武统牛蹄塘组及变马冲组底部的岩心样品, 通过主量元素、微量元素、稀土元素、碳—氮同位素等指标分析, 重建了研究区早寒武世古海洋氧化还原环境, 在此基础上进一步探讨了同期氮循环模式, 以期更好地理解早寒武世生物大爆发的古海洋环境因素与形成机制。

1 地质背景

早寒武世, 华南克拉通位于赤道附近(图 1a), 主要由华夏板块和扬子板块组成^[21]。受新元古代构造事件的影响, 华南克拉通由裂谷盆地逐渐向被动大陆边缘演化^[22]。华南继承了新元古代的古地理格局, 从北西向南东方向依次发育浅水陆架台地相、台地边缘相、斜坡—盆地相(图 1b)。台地相主要发育白云岩、灰岩^[24], 台地边缘相以页岩、灰岩互层为主^[25],

而斜坡—盆地相则多发育硅质岩和页岩^[26-27]。

重点解剖研究钻孔（ZK0202）位于扬子东南缘渝东南秀山地区，古地理位置属于上扬子板块的陆架—斜坡过渡带。岩心自下而上发育埃迪卡拉纪陡山沱组、灯影组；早寒武世牛蹄塘组、变马冲组、金顶山组、清虚洞组。其中，牛蹄塘组总体上可分为底部的硅质岩段和中上部泥岩段（图 1c）。底部硅质岩厚 15.28 m，偶夹硅质页岩，顶部含磷结核，与下覆灯影组平行不整合接触；中上部泥页岩段可进一步分为下部黑色页岩段（40.52 m）和上部粉砂质泥岩段（39.58 m）。黑色页岩段底部出现含钒（V）金属矿层，其余以碳质页岩为主；粉砂质泥岩段向上进一步出现微晶灰岩，属于变马冲组（图 1c）。

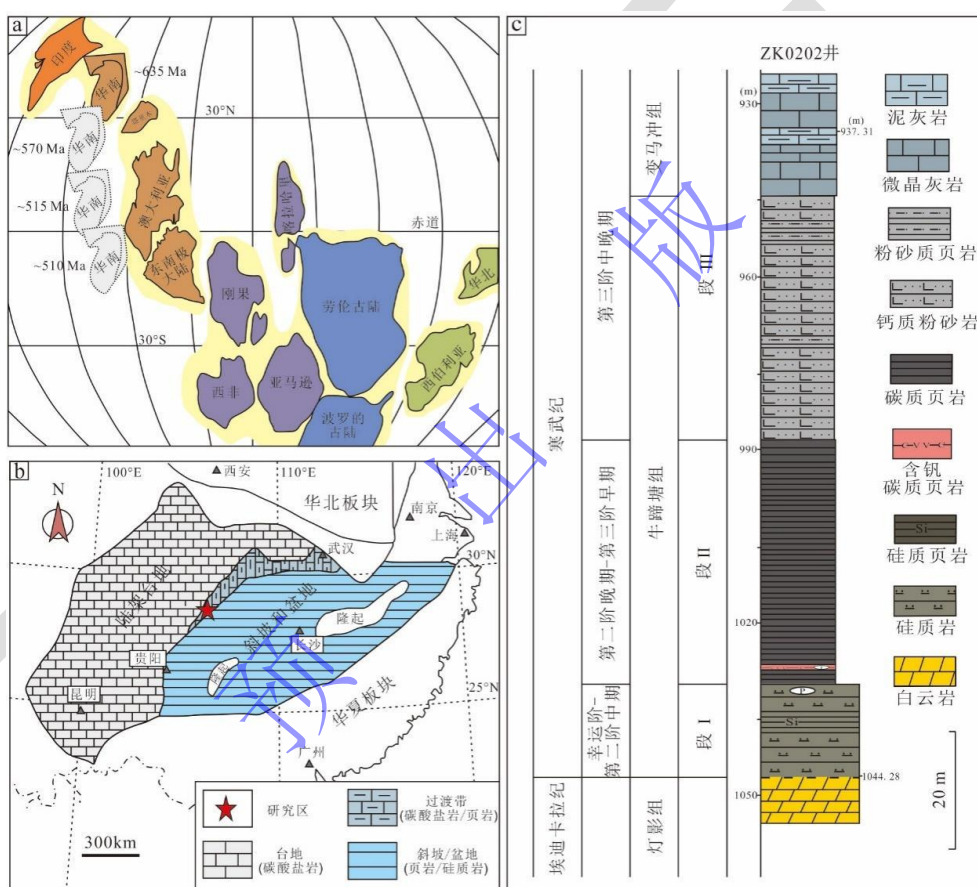


图 1 (a) 寒武纪早期全球古地理图 (据文献[19-20]修改); (b) 寒武纪早期扬子台地古地理图 (据文献[23]修改); (c) ZK0202 井牛蹄塘—变马冲组岩性柱

Fig.1 (a) Early Cambrian global paleogeography (modified from references [19-20]); (b) paleogeographic map of the Yangtze Platform during the Early Cambrian (modified from reference [23]); (c) Lithological column of the Niutitang and Bianmachong Formation in the ZK0202 well)

根据岩性特征和前人的研究成果^[24,28]，本文将岩心分为三段。其中段 I 为硅质岩段，基于生物地层学、年代地层学和岩石地层学的证据，上扬子地区的黑色页岩首现层位（SSF3 出现）为 526 Ma^[29-31]，因此本文将 ZK0202 井黑色页岩底部限定为 526 Ma，则硅质岩段均早于 526 Ma，属于寒武纪幸运阶—第二阶中期 (>526 Ma)；段 II 为黑色页岩段，其中 V 矿

层出现年龄大致为 521 Ma, 常被认为与 Ni-Mo 矿层等时^[28,8,32], 这进一步支持了黑色页岩底部年龄的限定。另外, 基于生物地层(三叶虫和澄江生物群)和岩石地层学证据, 黑色页岩向粉砂岩转变的层位被大致限定为 518 Ma^[33-34]。同时, 这一层位也出现了总有机碳(TOC)含量的显著下降。因此, 本文将 ZK0202 井黑色页岩向粉砂岩转变层位的年龄大致限定为 518 Ma, 属于寒武纪第二阶晚期—寒武纪第三阶早期(ca. 526~518 Ma); 段III为粉砂岩至微晶灰岩, 属于寒武纪第三阶中晚期(<518 Ma)。

2 样品与实验方法

研究样品均来自 ZK0202 井的新鲜岩心样品, 共计 71 个样品, 采样深度为 937.31~1044.28 m。所有样品进行了有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)测试。挑选出 66 个样品进行总有机碳(TOC)、总氮(TN)、主微量元素、稀土元素含量及氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)测试。所有样品均小心避开方解石脉, 切成小块之后研磨成均匀的粉末, 以备后续分析。样品的 TOC 含量、TN 含量、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 测试均在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完成。 $\delta^{15}\text{N}$ 测试在自然资源部第三海洋研究所海洋生物与生态实验室分析完成。主量及微量元素测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。

2.1 TOC 含量、碳同位素

称取约 0.1 g 样品粉末置于陶瓷坩埚中, 加入 1:1 盐酸去除碳酸盐组分, 随后用去离子水清洗至中性, 并在 60 °C 下烘干。TOC 含量利用 LECO CS-344 碳硫分析仪进行分析。使用实验室内部标准 B4016 (TC=2.24%) 进行数据检测, 分析精度优于 0.1%。根据 TOC 含量, 称取适量的去碳酸盐样品, 进行 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 测试。测试仪器为 MAT-253 同位素比质谱仪, 使用实验室内部标样 CBW04408 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}=-36.91\text{‰}$) 进行数据检测, 分析精度优于 0.2‰。

2.2 TN 含量、氮同位素

称取约 0.1 g 样品粉末放入离心管中, 加入 1:1 盐酸去除碳酸盐组分。称取约 15 mg 已除去碳酸盐的样品进行 TN ($\text{TN}_{\text{decarb}}$) 含量测试。测试仪器为 VARIO EL cube 元素分析仪, 使用实验室内部标样 IVA3380 (TC=1.86%, TN=0.122%) 进行数据检测, 分析精度优于 0.3%。根据记录的处理前后样品质量差, 计算原始样品中 TN 含量。

根据 $\text{TN}_{\text{decarb}}$ 含量称取 10~15 mg 去碳酸盐样品, 进行 $\delta^{15}\text{N}$ 分析。测试仪器为 Thermo Fisher Delta V Plus 气体同位素比质谱仪, 使用标样 ACET ($\delta^{15}\text{N}=-4.21\text{‰}$) 进行数据检测, 分析精度优于 0.3‰。

2.3 主量及微量元素

全岩主要元素的分析方法为熔片法。将全岩样品放入马弗炉中煅烧去除有机质，记录烧矢量；然后称取 0.5 g 煅烧后样品以质量比 1:8 与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 均匀混合，利用 Rigaku ZSX Primus II 型波长色散 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 进行分析，各主要元素分析谱线均为 $\text{K}\alpha$ ，标准曲线使用国家标准物质岩石系列：GBW07101-14、土壤系列：GSS07401-08、水系沉积物系列：GBW07302-12 建立。数据校正采用理论 α 系数法，测试相对标准偏差 (RSD) <2%。全岩微量元素含量利用 Agilent 7700e ICP-MS 分析完成。样品处理如下：(1) 将 200 目样品置于 105 °C 烘箱中烘干 12 h；(2) 准确称取粉末样品 50 mg 置于 Teflon 溶样弹中；(3) 先后依次缓慢加入 1 mL 高纯 HNO_3 和 1 mL 高纯 HF；(4) 将 Teflon 溶样弹放入钢套，拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热 24 小时以上；(5) 待溶样弹冷却，开盖后置于 140 °C 电热板上蒸干，然后加入 1 mL HNO_3 并再次蒸干；(6) 加入 1 mL 高纯 HNO_3 、1 mL MQ 水和 1 mL 内标 In (浓度为 1×10^{-6})，再次将 Teflon 溶样弹放入钢套，拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热 12 h 以上；(7) 将溶液转入聚乙烯瓶中，并用 2% HNO_3 稀释至 100 g 以备 ICP-MS 测试。

3 结果及计算方法

本文涉及的地球化学数据见附表 1，主要的地球化学指标见图 2。Mo 及 Mo_{EF} 变化趋势 (图 2a) 相同，段 I 分别在 3.45×10^{-6} ~ 36.85×10^{-6} 、17.31~133.41 之间变化。最大值 (264.65×10^{-6} 、404.00) 均在段 II 出现，段 III 稳定在较低值，分别在 0.96×10^{-6} ~ 13.97×10^{-6} 、0.64~9.47 变化。Th/U 比值 (图 2b) 平均值为 1.13，段 III 最高 (3.32)，段 I、段 II 均较低 (0.08~1.26)。Ce/Ce* (图 2c) 在段 II 和段 III 的变化稳定在 0.77~0.99 范围内，段 I 平均值为 0.64，并出现最小值 (0.46)。Eu/Eu* (图 2d) 在段 I 顶部突然增加，最大值达到 1.78，段 II、段 III 的变化范围分别为 0.86~1.61、1.04~1.45。TOC 含量 (图 2e) 随岩性变化而变化。段 I 部分较为波动，在 0.2%~5.92% 变化，平均值为 2.29%。段 II 的 TOC 含量最高 (平均值为 6.92%，最高值为 12.48%)。段 III 最低 (0.14%~1.75%)，平均值降至 0.54%。TN 含量的变化趋势 (图 2f) 与 TOC 变化趋势几乎一致。段 I 变化范围为 0.03%~0.11%，段 II 急剧上升，最大值为 0.27%，平均值达到 0.23%，段 III 在 0.07%~0.25% 之间变化。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值 (图 2g) 从段 I 至段 III 逐渐增加，段 I 变化范围为 -31.51‰~-34.75‰，段 II 在 -30.99‰ 左右变化，段 III 出现最高值 (-27.43‰)。 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (图 2h) 在段 III 最低 (-2.14‰)，平均值为 -1.27‰，而段 I 最高 (1.66‰)，变化范围为 -1.42‰~0.16‰，段 II 相对稳定，在 -0.43‰ 左右。

其中，上述结果所涉及的计算方法如下：Mo 元素富集因子 (Mo_{EF}) 计算公式为：
$$\text{Mo}_{\text{EF}} = [(\text{Mo}/\text{Al})_{\text{sample}}] / [(\text{Mo}/\text{Al})_{\text{UCC}}]$$
， $(\text{Mo}/\text{Al})_{\text{sample}}$ 表示实测样品中的 Mo 与 Al 元素含

量比, $(Mo/Al)_{UCC}$ 表示上地壳中的 Mo 与 Al 元素含量比^[35]。根据 Shields *et al.*^[36], Ce 异常 (Ce/Ce^*) 和 Eu 异常 (Eu/Eu^*) 的计算公式分别为: $Ce/Ce^*=3Ce_N/(2La_N+Nd_N)$, $Eu/Eu^*=Eu_N/(Sm_N/Gd_N)^{1/2}$, 其中 X_N 表示利用后太古代平均页岩 (PAAS) 对元素浓度进行标准化^[37]。

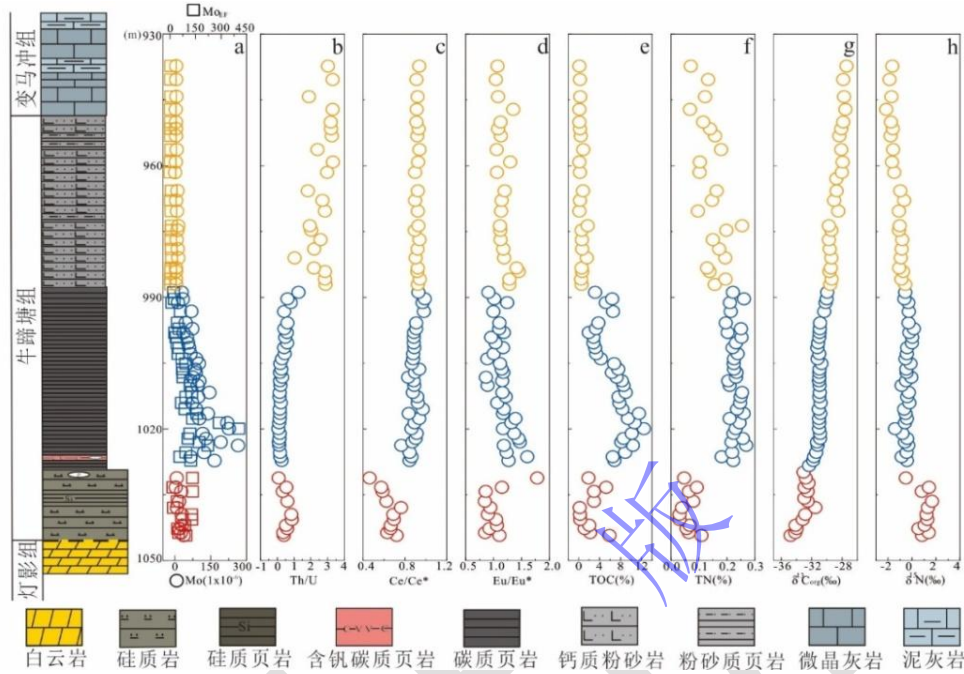


图2 ZK0202 井牛蹄塘—变马冲组地球化学参数

红色代表段 I; 蓝色代表段 II; 黄色代表段 III

Fig.2 The Geochemical data from of drill core ZK0202 in the Niutitang and Bianmachong Formations
red, blue, and yellow cycles represent sections I, II, and III, respectively

4 讨论

4.1 海洋氧化还原状态评价

Mo 是氧化还原敏感性元素之一, 被广泛用于反映古海洋氧化还原条件^[38]。Mo 常以+6 价的高价态形式溶解于氧化水体之中, 在还原环境下将被还原为+4 价的低价态, 并保存在沉积物当中^[39-40]。当水柱中出现游离态硫化氢时, Mo 可在沉积物中显著富集^[41-43], 因此 Mo 含量及 Mo_{EF} 能够反映沉积期氧化还原环境。通常, Mo 浓度超过 100×10^{-6} 时代表持续的硫化环境, 当浓度在 $25 \sim 100 \times 10^{-6}$ 时代表间歇性硫化或低 Mo 浓度环境, 当浓度小于 25×10^{-6} 时代表非硫化环境^[44]。如图 2a 所示, Mo 在段 I 内显示了中等的浓度和富集因子 (均值分别为 21.26×10^{-6} 和 79.89), 说明了研究区底水处于缺氧且间歇性硫化状态。在段 II 内, Mo 浓度和富集因子显著提升 (均值分别为 100.3×10^{-6} 和 100.2), 暗示了研究区底水处于强硫化状态。段 III 内 Mo 浓度和富集因子均值分别下降至 6.81×10^{-6} 和 4.45, 暗示研究区底水处于次氧化—氧化状态。

Th/U 比也是氧化还原重建的常用指标之一^[45]。Th 主要来自陆源，其化学性质较为稳定，受氧化还原条件和成岩作用影响较小。U 作为变价元素，其化学性质受氧化还原影响较大，在缺氧条件下将出现明显富集。因此，Th/U 比被认为能够较好地反映沉积期底水的氧化还原条件。一般地，Th/U 比值 <2 代表缺氧状态，2~7 代表次氧化状态，>8 代表氧化状态^[46]。如图 2b 所示，Th/U 在段 I 内均小于 1，说明了缺氧的底水条件。Th/U 在段 II 内显示了最低的值（平均为 0.32），说明了缺氧状态在段 II 内进一步加剧。段 III 的 Th/U 显示了最高的平均值（约 2.63），说明了较为氧化的底水条件。

Ce 有+3 和+4 两种价态，通常以+3 价为主，不出现 Ce 的异常。当水体发生氧化时， Ce^{3+} 会被氧化为 Ce^{4+} ，并与 Mn^{4+} 发生类质同相替换而在铁锰氧化物中富集，从而造成海水呈现显著的负 Ce 异常。值得注意的是，由于陆源碎屑输入可能对样品的 Ce 异常产生重要影响，该指标更适合用于海水自生沉积岩（如碳酸盐岩、硅质岩、磷块岩等）。此外，利用 $Ce/Ce^*-Pr/Pr^*$ 相关性图解可进一步判识由 Pr 异常造成的 Ce 异常假象^[36]。如图 3 所示，本文硅质岩部分的 Ce/Ce^* 和 Al 具有较好的相关性，碎屑岩部分（黑色页岩和粉砂岩）和 Al 显示了较弱的相关性（图 3a）。这种现象说明硅质岩同时记录了来自海水和陆源的信息，而碎屑岩的 Ce 异常则主要受到陆源影响。因此，硅质岩更好地记录了海水的 Ce 异常信息。同时，硅质岩的 Ce/Ce^* 全部位于 $Ce/Ce^*-Pr/Pr^*$ 图解的 IIIb 区（图 3b），说明硅质岩记录了真实的 Ce 异常^[36]。因此，仅硅质岩部分的 Ce 异常可用于古氧化还原重建。如图 2c 所示，段 I 的显示了显著的 Ce 负异常（均值为 0.64），暗示了硅质岩沉积期古海水处于次氧化状态。

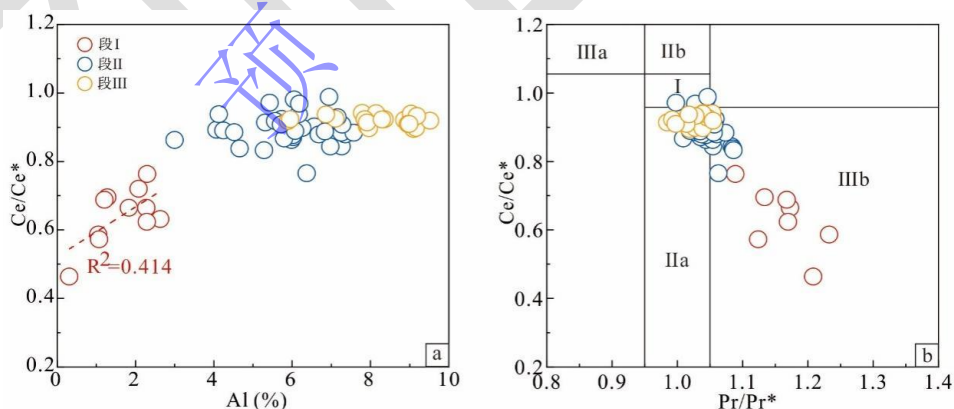


图 3 PAAS 标准化的 Ce 异常与 (a) Al、(b) Pr 异常相关性图。

区域 I，无异常；区域 II a，正 La 异常导致明显负 Ce 异常；区域 II b，负 La 异常导致明显正 Ce 异常；区域 III a，真正 Ce 异常；区域 III b，真实负 Ce 异常

Fig.3 Correlation plot of Post-Archean/Australian shale (PAAS)-normalized Ce anomalies with (a) Al and (b) Pr anomalies

Field I, no anomaly; Field II a, positive La anomaly causes apparent negative Ce anomaly; Field II b, negative La anomaly causes apparent positive Ce anomaly; Field III a, real positive Ce anomaly; and Field III b, real negative Ce anomaly

Mo 和 Th/U 指标总体上揭示了研究区一致的古氧化还原演化历程, 即段 I 缺氧(间歇性硫化)的底水环境向段 II 持续硫化的底水环境演化, 并进一步演化为次氧化—氧化的底水环境。上述古氧化还原演化历程和前人研究结果十分类似, 都揭示了早寒武世(ca. 518 Ma)强硫化环境向氧化环境转换过程^[8-9,47], 反映了相对海平面变化对早寒武世华南古海洋氧化还原条件的整体控制^[32]。与前人研究相比^[8-9,32,47], Ce/Ce* 指标的使用进一步揭示出华南早寒武世古海洋化变层相对位置的持续变化过程。结合 Ce/Ce*、Mo 和 Th/U 指标, 可以推知早寒武世最早期(>526 Ma)化变层处于较深位置, 而后逐渐向浅水移动(ca. 526~518 Ma), 最后(<518 Ma)伴随着海退, 化变层再次向深部移动, 古海洋整体显示出更为氧化的状态^[24]。

4.2 氮同位素指标有效性评估

陆源物质的输入、早期成岩作用等都有可能改变沉积物中的氮含量, 从而影响氮同位素组成^[48-49]。因此, 在讨论海洋氮循环之前, 需要确定沉积物中氮同位素信号是否能够真实地反映原始海洋信息。

TOC 和 TN 相关性是判断沉积物中氮来源的有效手段^[16]。如图 4a 所示, 段 I 和段 III 显示 TOC 和 TN 具有较好的线性相关性, 说明硅质岩和粉砂质泥岩中氮主要以有机氮形态存在。因此, 有机质是沉积物内最主要的氮来源^[50]。在段 II 内, TOC 和 TN 未显示明显的线性相关性, 似乎说明沉积物中氮并非以有机氮形态存在。然而该段内 TN 和 K₂O 也没有显示线性相关性(图 4b), 说明陆源碎屑也并非沉积物中氮的主要来源。Chang *et al.*^[9]将在水井沱组内观测到的上述现象解释为黏土结合氮丰度变化。因此, 段 II 内 TOC 和 TN 缺乏相关性也可能由该原因导致。此外, 这种现象也可能说明了沉积物内氮同时赋存于有机质和黏土矿物中, 因此破坏了有机质和总氮的相关性。这种猜测和 TN 轴上的非零截距是一致的(图 4a)。

成岩作用是导致氮同位素变化的另一重要因素。通常, 成岩作用中的氮损失可能会造成 C/N 比的升高, 进而导致 TOC 与 C/N 比显示出正相关性。因此, 图 4c 显示研究样品皆受到了成岩作用影响。但是, $\delta^{15}\text{N-TOC}$ 、 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 、 $\delta^{15}\text{N-C/N}$ 均没有表现出明显的线性相关性(图 4d-f), 这说明成岩作用并未对氮同位素产生显著影响。值得注意的是, 段 II 部分的 $\delta^{15}\text{N-C/N}$ 、 $\delta^{15}\text{N-TOC}$ 显示出了微弱的负相关关系。Chang *et al.*^[9]认为该现象与有机质类型变化有关而非成岩作用所导致。

综上所述, 尽管样品中的氮在沉积和成岩过程中可能发生了损失, 但并没有显著影响样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。因此, ZK0202 样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 保留了原始沉积信息, 可用于判断早寒武世研究区

的氮循环过程。

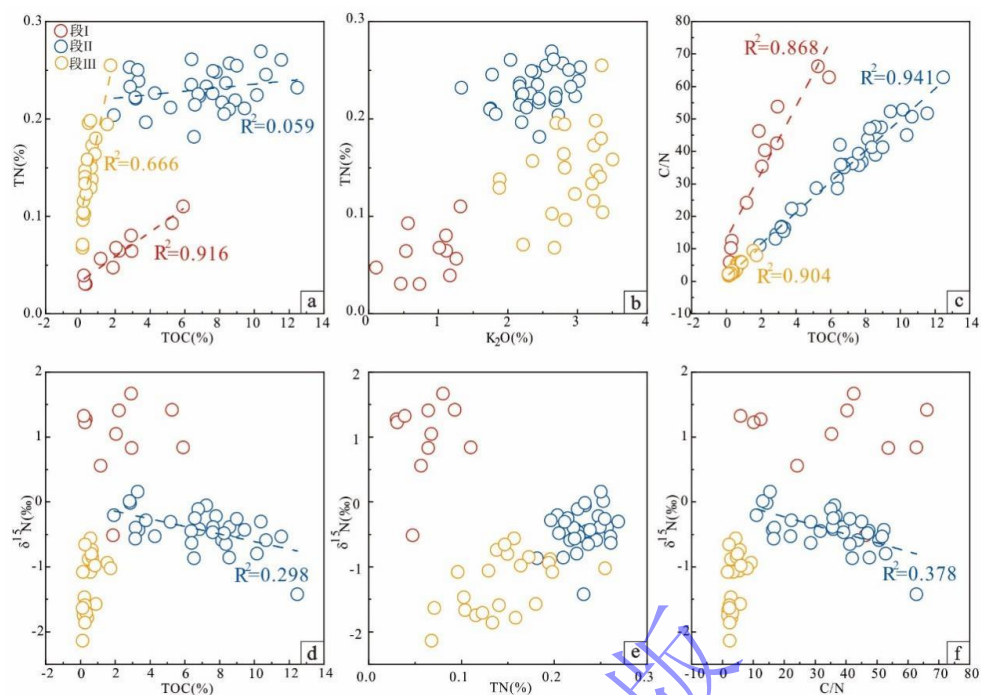


图4 ZK0202 井氮同位素信号有效性评估

(a) TOC-TN; (b) K₂O-TN; (c) TOC-C/N; (d) TOC- $\delta^{15}\text{N}$; (e) TN- $\delta^{15}\text{N}$; (f) C/N- $\delta^{15}\text{N}$

Fig.4 Evaluation of the nitrogen isotope signal in drill core ZK0202

4.3 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的古环境意义

4.3.1 段 I (寒武纪幸运阶—第二阶中期)

如图 2h 所示, 段 I 的 $\delta^{15}\text{N}$ 的值皆为正值 (平均值为 1.01‰, 最高值为 1.66‰)。这样的氮同位素分布介于生物固氮作用 (0‰) [51] 和反硝化作用 (5‰) [51] 之间, 说明了此时的氮循环以生物固氮作用为主, 同时有反硝化作用参与 (图 5a)。这种推测和氧化还原指标结果是完全一致的。由前文可知, 段 I 的古海洋氧化还原结构以较深化变层为特点的分层水体为主, 这种氧化还原结构一方面有利于反硝化导致硝酸盐亏损, 从而增强生物固氮作用; 另一方面上部偏氧化水体也能使一部分残余硝酸盐被生物利用。从更长的时间尺度看, 晚埃迪卡拉纪和早寒武幸运期都有较高的氮同位素值 (分别为 ca. 8.73‰ [15] 和 ca. 8.8‰ [52]), 暗示了这些时期氮循环主要以反硝化作用为主。因此, 硅质岩记录的氮同位素值说明了华南早寒武世古海洋在 526 Ma 之前就已经开始出现缺氧水体扩张迹象。

4.3.2 段 II (寒武纪第二阶晚期—寒武纪第三阶早期)

在段 II 内, $\delta^{15}\text{N}$ 整体体现为较为稳定的负值 (平均值为 -0.43‰)。这一结果与华南已报道同期氮同位素基本一致 (-2‰~0‰) [47], 说明固氮作用是同期华南扬子区氮循环的主要特征。前已述及, 研究区在该段出现了明显的硫化扩大。而同期台地上金属硫化物矿层的广泛

发育^[21,27,53], 富有机质烃源岩的广泛沉积^[28,54]进一步揭示了硫化水体扩张并非局限于研究区, 而是涉及整个上扬子台地。在这种条件下, 强烈的反硝化将会导致大量的溶解性氮损失, 进而形成以固氮作用为主导的氮循环模式 (图 5b)。

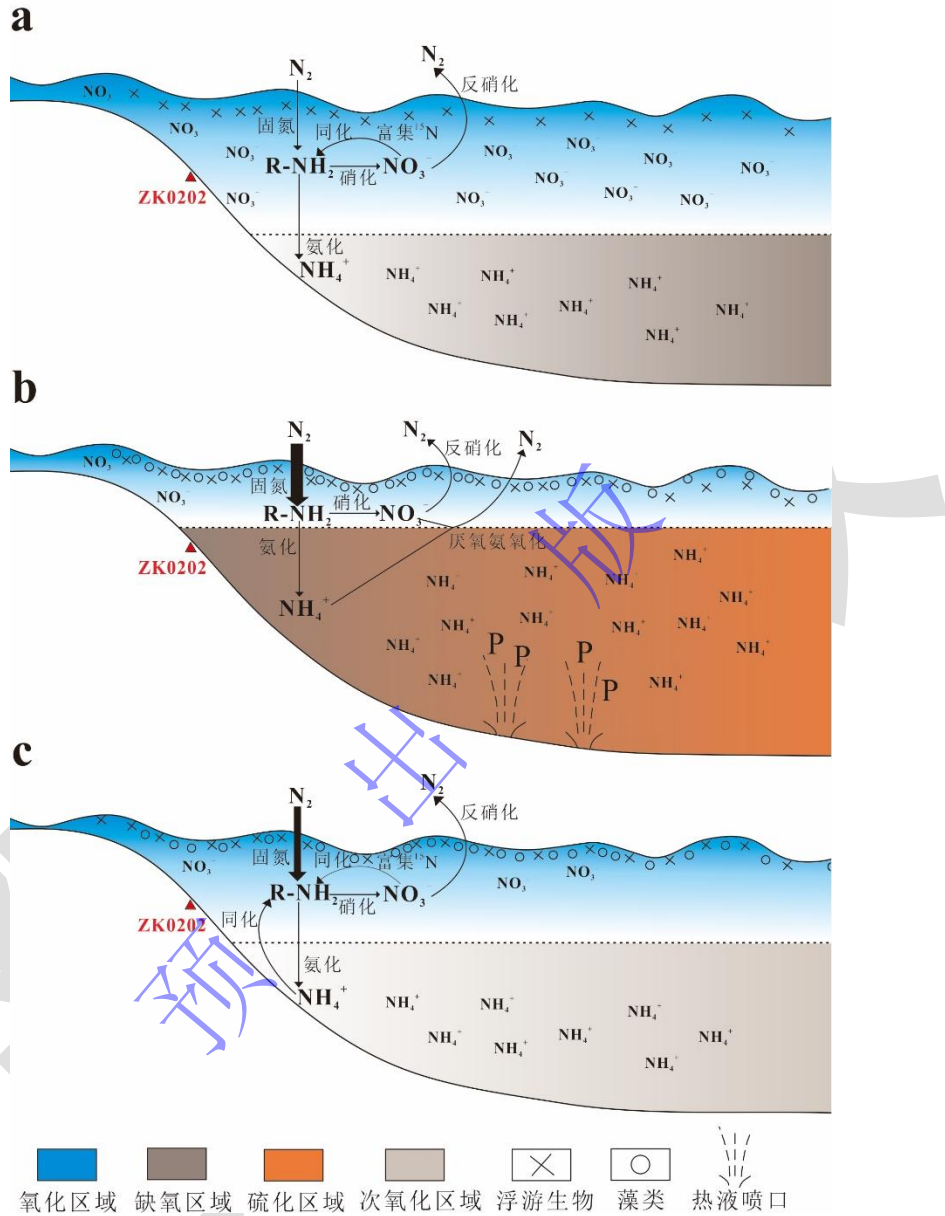


图 5 早寒武世生物与环境协同演化示意图

(a) 幸运阶—第二阶中期; (b) 第二阶晚期—第三阶早期; (c) 第三阶中晚期

Fig.5 Schematic diagram of the co-evolution of Early Cambrian organisms and the environment

(a) Fortunian- middle Age 2; (b) late Age 2-early Age 3; and (c) middle and late Age 3

上述环境变化可能与同期热液活动密切相关, Xing *et al.*^[55]认为这一时期广泛的磷块岩、金属硫化物沉积都是热液活动的结果。Eu 异常同样证实了研究区受到了热液作用影响^[56]。这种强烈的热液活动将释放大量的营养物, 造成初级生产力提升和底部缺氧水体扩大。这种生产力水平的提升与段 II 内有机碳同位素正偏是一致的 (图 2g)。虽然早寒武世逐渐正偏的

碳同位素被归结为水柱氧化的结果^[57-58],但这与氧化还原指标所展示的扩大缺氧水体并不相符(图 2a, b)。因此,碳同位素的变化更可能说明了藻类有机质供给的大幅增加^[59-61]。在这种条件下,强烈的氮需求也将进一步提升固氮作用,导致氮同位素值稳定在固氮作用范围内。由此可见,段 II 内地球化学指标的系统变化揭示了地球深部对表生环境的重要影响。

4.3.3 段 III (寒武纪第三阶中晚期)

段 III 的氮同位素显示了进一步下降的特征(平均值为 -1.27‰),暗示了氮循环依然以固氮作用为主。这一解释似乎和整体氧化的古海洋背景不符(图 2a, b, e, g)。Wu *et al.*^[32]提出这一现象与上涌引起的铵同化有关。但是相比较于 Wu *et al.*^[32]的结果,研究样品的氮同位素最低值(-2.14‰)明显偏高,并不完全支持铵同化作用。段 III 内较低的氮同位素值可解释为段 II 强烈反硝化作用的结果。由于前期溶解性氮库大量损失,加之生产者对氮源的大量需求,海洋中溶解性氮在段 III 内依然没有被完全建立(图 5c)。此外,次氧化水体中可能发生沉积物反硝化作用,造成水柱中短暂积累的硝酸盐损失,同样有利于固氮作用发生^[62]。因此,虽然铵同化作用在研究区内可能发生,但固氮作用应该是该时期内最重要的氮循环途径。

4.4 早寒武世生物演化的启示

通常认为,寒武纪生物爆发可分为前奏—序幕—主幕三个阶段^[63]。其中,前奏主要以晚埃迪卡拉纪双胚层/类双胚层生物(即埃迪卡拉生物群)的出现为代表,序幕主要以早寒武世(ca. 539~518 Ma)小壳/遗迹化石的出现为代表,主幕则以 ca. 518~505 Ma 出现的高多样化后生动物(如澄江生物群和清江生物群)为代表^[8-9,64-67]。本文主要涉及序幕和主幕两个阶段,且划分层段大致分别对应小壳化石出现(段 I)、灭绝(段 II)和澄江生物群出现(段 III)。研究结果显示,研究区段 I 向段 II 过渡时期发生了反硝化作用减少,固氮作用增强的现象,说明伴随着缺氧程度扩大,硝酸盐逐渐消耗殆尽。这种氧化还原变化和氮循环途径的转变在整个上扬子区都被广泛观察到^[8,32,47,68],进一步暗示了这种转变是上扬子区的普遍特征。Wang *et al.*^[8]基于这种变化提出硝酸盐浓度变化导致了小壳化石的出现和灭绝,这一解释是值得进一步商榷的。首先,上扬子区晚埃迪卡拉纪氮同位素值为整个埃迪卡拉—寒武纪转折期的最高值(ca. 8.73‰)^[15],说明此时硝酸盐浓度最高,然而同期仅有埃迪卡拉生物群出现。其次,氮同位素值显示早寒武世幸运阶—第二阶中期硝酸盐浓度已逐渐下降,说明了此时小壳化石的出现可能和硝酸盐并无直接联系。研究区段 III 显示了氧化—次氧化环境,然而逐渐降低的氮同位素值说明了此时硝酸盐浓度可能依然较低。这一时期华南最高的氮同位素值(ca. 6.1‰)仅出现在下扬子严家剖面^[8],绝大多数上扬子区剖面氮同位素值依然显

示出固氮作用的特征^[47,68-69], 说明了澄江生物群出现时期可能并未出现普遍硝酸盐浓度提升。这一推测进一步被清江生物群出现时期低的氮同位素值 (ca. -3‰) 所证实^[9]。这些现象或许都说明了硝酸盐浓度可能不是早寒武世生物演化的主要控制因素。由于硝酸盐浓度变化与氧化还原条件密切相关, 其变化可能只是氧化还原的结果, 氧化还原条件才是控制早寒武世生物演化的最重要因素。最后, 由于目前对于硝酸盐浓度的解读主要基于氮同位素值, 具有较强的多解性, 未来模型的加入可能能够更好地量化不同阶段的硝酸盐浓度, 最终确定其在早寒武世生物演化中的作用。

5 结论

(1) 氧化还原环境重建结果显示, 扬子东南缘斜坡区古海洋在第二阶—第三阶早期 (ca. 526~518 Ma) 发生了显著的硫化水体膨胀, 而后逐渐向次氧化—氧化过渡 (<518 Ma)。这些变化可能分别与热液引起的高初级生产力和海退有关。

(2) 氮同位素结果显示斜坡区氮循环以固氮作用为主, 在整个早寒武世并未发生明显变化, 可能说明了同期斜坡区硝酸盐浓度没有明显增加。

(3) 硝酸盐在生物大爆发中的作用有待进一步研究, 而海洋氧化和食物链底层生物丰富可能是生物大爆发的重要诱因。

致谢 感谢评审专家提出的建设性修改意见。感谢编辑部老师的认真负责, 使得文章更加完善。

参考文献 (References)

- [1] Knoll A H, Carroll S B. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology[J]. *Science*, 1999, 284(5423): 2129-2137.
- [2] Amthor J E, Grotzinger J P, Schröder S, et al. Extinction of cloudina and namacalathus at the Precambrian-Cambrian boundary in Oman[J]. *Geology*, 2003, 31(5): 431-434.
- [3] Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 2008, 452(7186): 456-459.
- [4] Chen X, Ling H F, Vance D, et al. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7142.
- [5] Sahoo S K, Planavsky N J, Jiang G, et al. Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran ocean[J]. *Geobiology*, 2016, 14(5): 457-468.
- [6] Och L M, Shields-Zhou G A, Poulton S W, et al. Redox changes in Early Cambrian black shales at Xiaotan section, Yunnan province, South China[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 166-189.
- [7] Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, et al. 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[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 218-229.
- [8] Wang D, Ling H F, Struck U, et al. Coupling of ocean redox and animal evolution during the Ediacaran-Cambrian transition[J].

- Nature Communications, 2018, 9(1): 2575.
- [9] Chang C, Wang Z F, Huang K J, et al. Nitrogen cycling during the peak Cambrian explosion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 336: 50-61.
- [10] Ader M, Thomazo C, Sansjofre P, et al. Interpretation of the nitrogen isotopic composition of Precambrian sedimentary rocks: Assumptions and perspectives[J]. *Chemical Geology*, 2016, 429: 93-110.
- [11] Chen Y, Diamond C W, Stüeken E E, et al. Coupled evolution of nitrogen cycling and redoxcline dynamics on the Yangtze Block across the Ediacaran-Cambrian transition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257: 243-265.
- [12] Anbar A D, Knoll A H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge?[J]. *Science*, 2002, 297(5584): 1137-1142.
- [13] Anbar A D, Duan Y, Lyons T W, et al. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event?[J]. *Science*, 2007, 317(5846): 1903-1906.
- [14] Ader M, Sansjofre P, Halverson G P, et al. Ocean redox structure across the Late Neoproterozoic Oxygenation Event: A nitrogen isotope perspective[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 396: 1-13.
- [15] Cremonese L, Shields-Zhou G A, Struck U, et al. Nitrogen and organic carbon isotope stratigraphy of the Yangtze Platform during the Ediacaran-Cambrian transition in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 398: 165-186.
- [16] Kikumoto R, Tahata M, Nishizawa M, et al. Nitrogen isotope chemostratigraphy of the Ediacaran and Early Cambrian platform sequence at Three Gorges, South China[J]. *Gondwana Research*, 2014, 25(3): 1057-1069.
- [17] Li C, Cheng M, Zhu M Y, et al. Heterogeneous and dynamic marine shelf oxygenation and coupled early animal evolution[J]. *Emerging Topics in Life Sciences*, 2018, 2(2): 279-288.
- [18] 杨桦. 埃迪卡拉纪—寒武纪之交南华盆地深水氧化还原状态[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2023: 13-122. [Yang Hua. Redox condition of deepwater in the Nanhua Basin at the Ediacaran-Cambrian transition[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2023: 13-122.]
- [19] Li C, Zhang Z H, Jin C S, et al. Spatiotemporal evolution and causes of marine euxinia in the early Cambrian Nanhua Basin (South China)[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 546: 109676.
- [20] Zhang S H, Li H Y, Jiang G Q, et al. New paleomagnetic results from the Ediacaran Doushantuo Formation in South China and their paleogeographic implications[J]. *Precambrian Research*, 2015, 259: 130-142.
- [21] Wang J, Li Z X. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up[J]. *Precambrian Research*, 2003, 122(1/2/3/4): 141-158.
- [22] 王剑, 刘宝珺, 潘桂棠. 华南新元古代裂谷盆地演化: Rodinia 超大陆解体的前奏[J]. *矿物岩石*, 2001, 21(3): 135-145. [Wang Jian, Liu Baojun, Pan Guitang. Neoproterozoic rifting history of South China significance to Rodinia breakup[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2001, 21(3): 135-145.]
- [23] Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, et al. Reconstructing marine redox conditions for the early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic Sulphur and organic carbon isotopes[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(1/2): 175-193.
- [24] Jin C S, Li C, Algeo T J, et al. A highly redox-heterogeneous ocean in South China during the early Cambrian (~529-514 Ma): Implications for biota-environment co-evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 441: 38-51.
- [25] Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, et al. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca. 542–520 Ma) Yangtze platform[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 317-318: 96-110.
- [26] 陈代钊, 汪建国, 严德天, 等. 中扬子地区早寒武世构造—沉积样式与古地理格局[J]. *地质科学*, 2012, 47(4): 1052-1070. [Chen Daizhao, Wang Jianguo, Yan Detian, et al. Tectono-depositional patterns and palaeogeography in the Middle Yangtze River region during the Early Cambrian[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2012, 47(4): 1052-1070.]
- [27] Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran-Cambrian transition and implications for bioturbation[J]. *Chemical Geology*, 2012, 306-307: 129-138.
- [28] Chen D Z, Zhou X Q, Fu Y, et al. New U-Pb zircon ages of the Ediacaran–Cambrian boundary strata in South China[J]. *Terra*

- Nova, 2015, 27(1): 62-68.
- [29] 金承胜, 李超, 彭兴芳, 等. 华南寒武纪早期海洋化学状态的时空波动[J]. 中国科学 (D 辑): 地球科学, 2014, 44 (5): 851-863. [Jin Chengsheng, Li Chao, Peng Xingfang, et al. 2014. Spatiotemporal variability of ocean chemistry in the early Cambrian, South China[J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2014, 57(4): 579-591.]
- [30] Wang D, Struck U, Ling H F, et al. Marine redox variations and nitrogen cycle of the Early Cambrian southern margin of the Yangtze Platform, South China: Evidence from nitrogen and organic carbon isotopes[J]. Precambrian Research, 2015, 267: 209-226.
- [31] Xu L G, Lehmann B, Mao J W, et al. Re-Os age of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in early Cambrian black shales of South China – a reassessment[J]. Economic Geology, 2011, 106(3): 511-522.
- [32] Wu Y W, Tian H, Jia W L, et al. Nitrogen isotope evidence for stratified ocean redox structure during Late Ediacaran to Cambrian Age 3 in the Yangtze Block of South China[J]. Chemical Geology, 2022, 589: 120679.
- [33] 朱茂炎, 孙智新, 杨爱华, 等. 中国寒武纪岩石地层划分和对比[J]. 地层学杂志, 2021, 45 (3): 223-249. [Zhu Maoyan, Sun Zhixin, Yang Aihua, et al. Lithostratigraphic subdivision and correlation of the Cambrian in China[J]. Journal of Stratigraphy, 2021, 45(3): 223-249.]
- [34] Yang C, Li X H, Zhu M Y, et al. Geochronological constraint on the Cambrian Chengjiang biota, South China[J]. Journal of the Geological Society, 2018, 175(4): 659-666.
- [35] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and Upper continental crust[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2(4): 2000GC000109.
- [36] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1/2): 29-48.
- [37] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(1): 169-200.
- [38] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [39] 张明亮, 郭伟, 沈俊, 等. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展[J]. 地质科技情报, 2017, 36 (4): 95-106. [Zhang Mingliang, Guo Wei, Shen Jun, et al. New progress on geochemical indicators of ancient oceanic redox condition[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36(4): 95-106.]
- [40] Algeo T J, Li C. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 287: 8-26.
- [41] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(19): 3631-3642.
- [42] Piper D Z, Perkins R B. A modern vs. Permian black shale - the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4): 177-197.
- [43] Piper D Z, Calvert S E. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition[J]. Earth-Science Reviews, 2009, 95(1/2): 63-96.
- [44] Scott C, Lyons T W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies[J]. Chemical Geology, 2012, 324-325: 19-27.
- [45] 常华进, 储雪蕾, 黄晶, 等. 埃迪卡拉纪末期华南盆地深水环境的微量元素约束[J]. 兰州大学学报 (自然科学版), 2011, 47 (5): 17-23, 29. [Chang Huajin, Chu Xuelei, Huang Jing, et al. Trace element constraints on deep-water redox conditions of the terminal Ediacaran in South China Basin[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2011, 47(5): 17-23, 29.]
- [46] Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. Science, 1996, 272(5265): 1155-1158.
- [47] Liu Y, Magnall J M, Gleeson S A, et al. Spatio-temporal evolution of ocean redox and nitrogen cycling in the early Cambrian Yangtze ocean[J]. Chemical Geology, 2020, 554: 119803.
- [48] Robinson R S, Kienast M, Albuquerque A L, et al. A review of nitrogen isotopic alteration in marine sediments[J].

- Paleoceanography, 2012, 27(4): PA4203.
- [49] Stüeken E E, Kipp M A, Koehler M C, et al. The evolution of Earth's biogeochemical nitrogen cycle[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 160: 220-239.
- [50] Calvert S E. Beware intercepts: Interpreting compositional ratios in multi-component sediments and sedimentary rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(8): 981-987.
- [51] Sigman D M, Karsh K L, Casciotti K L. Nitrogen isotopes in the ocean[M]//Steele J H, Thorpe S A, Turekian K K. *Encyclopedia of ocean sciences*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2009: 40-54.
- [52] Cremonese L, Shields-Zhou G, Struck U, et al. Marine biogeochemical cycling during the early Cambrian constrained by a nitrogen and organic carbon isotope study of the Xiaotan section, South China[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 148-165.
- [53] Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran–Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(1/2): 194-216.
- [54] Xu L G, Lehmann B, Mao J W, et al. Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment[J]. *Chemical Geology*, 2012, 318-319: 45-59.
- [55] Xing J Q, Jiang Y H, Xian H Y, et al. Hydrothermal activity during the Formation of REY-rich phosphorites in the early Cambrian Gezhongwu Formation, Zhijin, South China: A micro- and nano-scale mineralogical study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 136: 104224.
- [56] 赵瞻, 谢渊, 刘建清, 等. 渝东南下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征与沉积环境[J]. *沉积与特提斯地质*, 2011, 31(2): 49-54. [Zhao Zhan, Xie Yuan, Liu Jianqing, et al. REE geochemical signatures and sedimentary environments of the Lower Cambrian black rock series in southeastern Chongqing and its adjacent areas[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2011, 31(2): 49-54.]
- [57] Wang N, Li M J, Tian X W, et al. Climate-ocean control on the depositional watermass conditions and organic matter enrichment in Lower Cambrian black shale in the Upper Yangtze Platform[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 120: 104570.
- [58] 曹光耀, 刘宇, 侯明才, 等. 川南威远地区早寒武世氮循环及古环境意义[J/OL]. *沉积学报*. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2022.162>. [Cao Guangyao, Liu Yu, Hou Mingcai, et al. Nitrogen cycle and paleoenvironmental implications in the Weiyuan area, southern Sichuan during the Early Cambrian[J/OL]. *Acta Sedimentologica Sinica*. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2022.162>.]
- [59] 何洪茜, 肖加飞, 杨海英, 等. 黔北地区下寒武统牛蹄塘组泥岩沉积环境及页岩气勘探潜力[J/OL]. *沉积与特提斯地质*. <https://doi.org/10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.03002>. [He Hongxi, Xiao Jiafei, Yang Haiying, et al. Sedimentary environment and shale gas exploration potential of Lower Cambrian Niutitang Formation in northern Guizhou[J/OL]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*. <https://doi.org/10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.03002>.]
- [60] 赵建华, 金之钧, 林畅松, 等. 上扬子地区下寒武统筇竹寺组页岩沉积环境[J]. *石油与天然气地质*, 2019, 40(4): 701-715. [Zhao Jianhua, Jin Zhijun, Lin Changsong, et al. Sedimentary environment of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation shale in the Upper Yangtze region[J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(4): 701-715.]
- [61] 祝庆敏, 卢龙飞, 潘安阳, 等. 湘西地区下寒武统牛蹄塘组页岩沉积环境与有机质富集[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 797-809, 854. [Zhu Qingmin, Lu Longfei, Pan Anyang, et al. Sedimentary environment and organic matter enrichment of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale, western Hunan province, China[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 797-809, 854.]
- [62] 朱艳宸, 李丽, 王鹏, 等. 海洋氮循环中稳定氮同位素变化与地质记录研究进展[J]. *地球科学进展*, 2020, 35(2): 167-179. [Zhu Yanchen, Li Li, Wang Peng, et al. Progress in the study of marine stable nitrogen isotopic changes and its geological records[J]. *Advances in Earth Science*, 2020, 35(2): 167-179.]
- [63] 舒德干. 寒武纪大爆发与动物树的成型[J]. *地球科学与环境学报*, 2009, 31(2): 111-134. [Shu Degan. Cambrian explosion: Formation of tree of animals[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2009, 31(2): 111-134.]
- [64] Steiner M, Zhu M Y, Zhao Y L, et al. Lower Cambrian Burgess Shale-type fossil associations of South China[J]. *Palaeogeography,*

- Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2005, 220(1/2): 129-152.
- [65] Steiner M, Li G X, Qian Y, et al. Neoproterozoic to Early Cambrian small shelly fossil assemblages and a revised biostratigraphic correlation of the Yangtze Platform (China)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2): 67-99.
- [66] 朱茂炎. 动物的起源和寒武纪大爆发: 来自中国的化石证据[J]. 古生物学报, 2010, 49 (3): 269-287. [Zhu M Y. The origin and Cambrian explosion of animals: Fossil evidences from China[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2010, 49(3): 269-287.]
- [67] Hammarlund E U, Gaines R R, Prokopenko M G, et al. Early Cambrian oxygen minimum zone-like conditions at Chengjiang[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 475: 160-168.
- [68] Wang H Z, Wang D, Wei G Y, et al. Increases in marine environmental heterogeneity during the early animal innovations: Evidence from nitrogen isotopes in South China[J]. Precambrian Research, 2022, 369: 106501.
- [69] Xu D T, Wang X Q, Shi X Y, et al. Nitrogen cycle perturbations linked to metazoan diversification during the early Cambrian[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 538: 109392.

Early Cambrian Nitrogen Isotopic Characteristics and Its Significance for the Paleomarine Environment in the Southeastern Margin of Yangtze

SONG Ying^{1,2}, LIU Yu^{1,2,3}, XIANG TingHong⁴, ZHOU XiaoLin^{5,6,7}, CAO GuangYao⁸, ZHANG Lu^{1,2}

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. International Center for Sedimentary Geochemistry and Biogeochemistry Research, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

4. 607 Geological Party, Chongqing Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chongqing 401121, China

5. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China

6. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Oil and Gas Resources of Ministry of Natural Resources, Chengdu 610081, China

7. Sedimentary Geology Research Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China

8. Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE and College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China

Abstract: [Objective] The Early Cambrian explosion is thought to be related to the increase of nitrate concentration; however, a recent study suggested that no significant change occurred in the nitrate concentration during this period. To identify the influence of nitrate on the biological explosion, this study reconstructed the characteristics of the paleomarine environment and nitrogen cycle during this period. [Methods] The borehole core (Well ZK0202) in the slope area of the southeast margin of the Yangtze was used as the anatomical research object, and the major elements, trace elements, rare earth elements, carbon-nitrogen isotopes, and other indices were analyzed. [Results] The Early Cambrian Fortunian-Middle Age 2 (>526 Ma) paleomarine environment was characterized by a stratified ocean with a deepened chemocline, and both nitrogen fixation and denitrification developed during the same period, with nitrogen fixation being the dominant effect. In the Late Age 2-Early Age 3

(ca. 526~518 Ma), the paleomarine environment was characterized by strong anoxic-euxinic behavior, and nitrogen fixation was the most important nitrogen cycle pathway. The Middle and Late Age 3 (<518 Ma) paleomarine environment was dominated by suboxic-oxic behavior, and nitrogen fixation was still developed. The evolution of the redox state may be related to the high primary productivity induced by hydrothermal action, and the persistent nitrogen fixation shows that the nitrate concentration was maintained at a low level during the same period. **[Conclusions]** Therefore, the abundance of nitrate may not be the main controlling factor for the biological explosion, and ocean oxidation and the abundance of organisms at the base of the food chain may be important triggers. The above research results further enhance the degree of research on the paleomarine environment and nitrogen cycle in the Early Cambrian slope area of the southeast margin of the South China Yangtze, providing new references for the correct understanding of the environment-biological co-evolution in this period.

Key words: Early Cambrian; redox; nitrogen cycle; biological explosion