

# 铁组分对早期海洋化学演化的指示

柳晓丹<sup>1,2</sup>, 赵正鹏<sup>1</sup>, 张子虎<sup>3</sup>

(1. 烟台海岸带地质调查中心, 中国地质调查局, 山东 烟台 264010;

2. 自然资源要素耦合过程与效应重点实验室, 北京 100055;

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

**[摘 要]**地球表生环境在地质历史时期经历了剧烈的波动, 为当前建设宜居地球提供了重要参照。铁组分是重建古海洋氧化还原状态演化的重要指标, 但现有的研究集中于  $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$  和  $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$  两个比值的应用, 而对其中不同组分所携带的信息缺少深入的挖掘。本研究统计了已发表的、泥盆纪之前的、采用程序萃取方法获得的铁组分数据, 对其中不同的组分所可能指示的海洋化学信息进行了研究。我们发现氧化环境中氧化铁的含量有可能用于追踪长周期上大气-海洋系统的氧含量波动、总铁含量与海洋中铁的含量密切相关、铁化环境中黄铁矿铁的含量对海洋硫酸盐库大小的演化有很好的响应。我们的工作表明, 铁组分指标是指示海洋局部氧化还原状态的强大指标, 其不同的组分与海洋中氧气、碳和硫酸盐等存在极强的交互过程, 可以被用来重建海洋的化学演化。

**[关键词]**铁组分; 氧气; BIF; 硫酸盐; 分层海洋化学结构

**[中图分类号]** P734; Q614. 81<sup>+</sup>1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2021)04-0398-07

## 1 引言

全球变化正在深刻的改变地球环境、重塑生物演化进程, 全球生物灭绝速率已经达到甚至超过地质历史时期的重大生物灭绝事件, 有学者称之为显生宙的第六次生物灭绝事件 (Ceballos et al., 2017)。地球 46 亿年的漫长演化历史中, 表生环境经历了无数次的动荡调整过程, 这为更好的建设“宜居地球”提供了重要的参考。其中, 氧气是诸多环境因子中关键的一个, 重建地球表生的氧化还原进程一直以来都是地球科学研究的热点和难点。由于大气的演化难以被直接记录, 海洋沉积物及其指示的海洋的氧化还原状态成为推测大气氧含量演化的关键 (Li et al., 2018)。现在

我们已经描绘出大气氧含量演化的阶段模式和早期海洋特殊的氧化还原分层结构, 但对于其中大量的细节仍然不清楚。

铁组分指标已经被大量的应用于地质历史时期古海洋底水(靠近水-岩界面)氧化还原状态的重建 (Poulton, 2011; Jin et al., 2016; Cheng et al., 2020; Wang et al., 2020; Li et al., 2021)。该指标通过分别提取沉积物中不同赋存形式的活性铁 [ $\text{Fe}_{\text{HR}}$ : 能够有效的参与海洋生物和化学过程的铁, 包括碳酸盐铁 ( $\text{Fe}_{\text{carb}}$ )、氧化铁 ( $\text{Fe}_{\text{oxic}}$ )、磁铁矿铁 ( $\text{Fe}_{\text{mag}}$ ) 和黄铁矿铁 ( $\text{Fe}_{\text{py}}$ )] 和沉积物总铁 ( $\text{Fe}_{\text{T}}$ ) 构建出两个基本参数, 即  $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$  和  $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 。对现代不同沉积环境下铁组分组成的统计表明: 氧化环境中  $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$  小于 0.38, 缺氧环境该比值则大于 0.38; 缺氧环境中, 铁化水体(水体

**[收稿日期]** 2021-06-05 **[修回日期]** 2021-08-08

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(编号: 42002027), 莱州-莱西一带矿集区生态修复支撑调查(编号: DD20208080)资助。

**[作者简介]** 柳晓丹(1987—), 女, 工程师, 主要从事地层古生物、海洋化学相关研究工作。Email: 727579830@qq.com。

**[通讯作者]** 张子虎(1989—), 男, 讲师, 主要从事地球生物学研究。Email: zhzhzhang@cug.edu.cn。

中无  $O_2$  和游离的  $H_2S$ ) 沉积物的  $Fe_{py}/Fe_{HR}$  常小于 0.7, 而硫化水体则大于 0.8。缺氧但非硫化的孔隙水环境中, 粘土矿物的形成可能导致活性铁的丢失, 造成  $Fe_{HR}/Fe_T$  的下降 (Poulton, 2021), 因此对于古老样品, 通常用更低的  $Fe_{HR}/Fe_T < 0.22$  指示氧化的环境。此外, 需要指出的是: 铁组分所指示的氧化不能区分氧气的浓度高低, 因而不能区分诸如次氧化的状态 (Poulton, 2021)。

理论上, 铁组分通常只能指示局部水体的状态, 而无法对全球海洋的氧化程度及展布给予约束。通过近 20 年的持续研究已积累了大量铁组分数据, 而大数据研究的兴起为更加深度的挖掘这些数据提供了新的渠道。大数据研究直接给出的是数据之间的关系, 而自然科学的研究更注重关系背后的因果关系。本文收集了目前报道的关于早期地球的铁组分数据, 分析了不同数据间的相互关系并尝试回答了背后的因果机制, 以期突破铁组分只能指示局部水体状态的桎梏, 对海洋整体的化学演化给出约束。

## 2 数据统计和处理

在 2005 年, Poulton 和 Canfield (2005) 提出了铁组分分析的程序萃取方法。该方法通过醋酸钠提取沉积物中的  $Fe_{carb}$ 、连二亚硫酸钠和柠檬酸钠混合溶液提取  $Fe_{oxie}$ 、草酸和草酸铵混合溶液提取  $Fe_{mag}$ , 与通过 Cr 还原法获得的  $Fe_{py}$  含量一起构建起现在广泛使用的铁组分指标 (Canfield et al., 1986)。相对之前使用“热盐酸法”, 程序萃取的方法至少存在两个方面的优势: (1) 程序萃取的方法可以给出不同成分 Fe 的含量, 而不同组分的铁有可能提供额外的信息。(2) 程序萃取的方法可以避免非活性铁的混入。使用“热盐酸法”会导致硅酸盐中赋存的铁的释放, 而这部分实际上很少参与海洋中铁的循环过程, 因而对水体化学状态无法提供有效的信息。需要指出的是由于程序萃取的方法一直缺乏公认的标准物质, 各个实验室之间报道的数据之间是否存在差异还难以评估。然而, 尽管铁组分数据报道的很多, 但方法大多源自 Donald Canfield 和 Timothy Lyons 的实验室, 可以减弱标准物质的缺失带来的问题。近来, Alcott et al. (2020) 提出了一套铁组分分析的可能的标准物质, 我们呼吁今后新开展的铁组分分析

尽量采用该标准物质用于质量监控。

我们统计了采用程序萃取的方法所获得的 5767 个数据。主要聚焦于早期缺氧为主的海洋, 我们的数据仅包括泥盆纪之前的数据, 因为有证据认为海洋的完全氧化发生在泥盆纪 (Dahl et al., 2010; Stolper, 2018)。我们对数据进行了初步的筛选。根据统计数据  $Fe_T$  含量的频率分布和累加 (图 1), 我们去除了其中  $Fe_T > 10\%$  的数据。这些数据可能来自铁建造或者其它富铁沉积, 其形成过程可能较为特殊, 不能很好的用于古海洋环境的重建。我们也去除了 TIC 含量较高 ( $>4\%$ ) 的数据, 碳酸盐的沉积对  $Fe_T$  具有明显的稀释作用, 会导致关于  $Fe_T$  的讨论存在偏差。经过筛选后, 剩余数据 4834 个。所有的数据的年龄根据文献报道的顶底年龄以稳定的沉积速率进行估算。我们将所有的数据分成  $>1600$  Ma、 $1600 \sim 1000$  Ma、 $1000 \sim 720$  Ma、 $720 \sim 635$  Ma、 $635 \sim 541$  Ma、 $541 \sim 485$  Ma、 $485 \sim 400$  Ma 共 7 个时间段进行平均值或者中位数的计算。

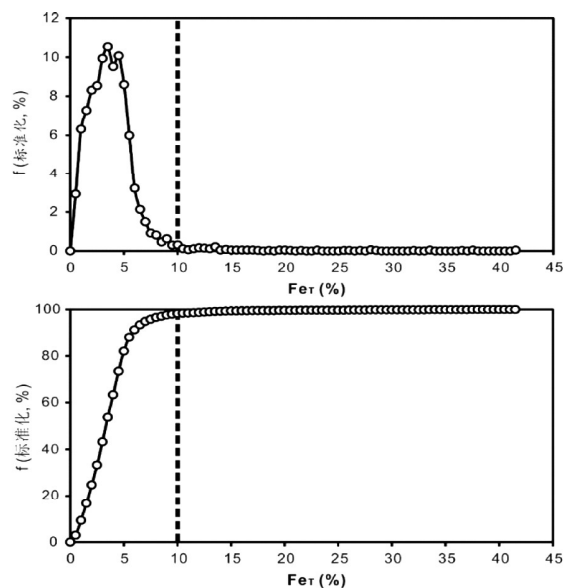


图 1 统计样品中  $Fe_T$  含量的频数分布和累加

Fig. 1 Frequency distribution and accumulation of  $Fe_T$  of the statistic samples

## 3 结果和讨论

### 3.1 海洋氧化还原状态的空间差异性

铁组分数据显示氧化、缺氧铁化和缺氧硫化的海洋水体环境贯穿整个研究时段 ( $2800 \sim 400$  Ma)

(图2)。由于这三种环境间彼此排斥的关系,理解不同氧化还原状态水体的空间展布成为重建海洋氧化进程的关键环节。海洋中的氧气可能来自通过水气交换进入海洋的大气中已经存在的氧气,也可能来自产氧光合作用过程新产生的氧气,两者在地球大气演化的不同阶段可能发挥了不同的作用。Reinhard et al. (2016) 利用 GENIE 模型和现代的海陆分布模拟结果表明:当大气氧含量低于某一阈值时,海水表层氧含量主要受到生产力水平的控制;相反当大气氧含量较高时则主要受到纬度影响的溶解度的控制。而生产力在海洋中不同区域存在很大的差异,比如上升流控制的高生产力区域多发育在低纬度地区(Kämpf, 2016)。这样,在大气氧含量较低时,海洋中氧的分布将会在横向上存在显著的空间差异性。

氧气在海洋纵向上的分布同样存在显著的差异。在现代海洋中,海洋表层中的氧含量比较均匀,主要受控于水气交换过程。在真光层的次表层,通常会观察到溶解氧的极大值,这与初级生产力的最高值对应。在真光层以下,由于有机质的分解消耗,氧含量逐渐降低,形成氧最小带(OMZ)(Breitburg et al., 2018)。OMZ之下更深水,氧含量重新增加,这与深海热盐环流对氧气的输送有关。在OMZ中,随着氧气的不断消耗,可以观察到显著的铁还原和硝酸盐还原过程(Canfield et al., 2010)。但硫酸盐还原通常发生在绝对厌氧环境,硫化通常不在OMZ中发育,而主要分布在相对局限的盆地中(Algeo, 2006)。与现代海洋不同的是硫化在本研究时段内是始终存在的(图2),这可能与地球早期低的氧含量有关。而硫化的发育对于海洋元素循环具有重要的控制作用,如Canfield(1998)指出海洋硫化的广泛发育可能是导致海洋条带状铁建造(BIF)消失的原因。在 $H_2S$ 的作用下,Mo的移除效率要比氧化氧化环境高两个数量级(程猛等, 2015),因此海洋约10%的面积硫化就会导致海洋中Mo的完全移除(Reinhard et al., 2013)。而Mo是构成固氮酶的关键元素,Mo的显著匮乏将限制海洋固氮过程,进而限制海洋生产力水平,而有机质供给的降低又会限制硫酸盐还原过程,形成对硫化发育的负反馈(Anbar, 2002)。因此,理论上,海洋中大规模的硫化发育是不现实的。意识到该问题后, Poulton et al. (2010) 和 Li et al. (2010) 分别发现

在中元古代和新元古代,硫化在海洋中仅发育在中等水深,而深部水体仍然表现为铁化的状态。至此,早期海洋整体的氧化还原状态就被建立起来了,即:氧化水体分布在海洋表层,硫化水体分布在中等水深,而深部海洋则表现为铁化状态。

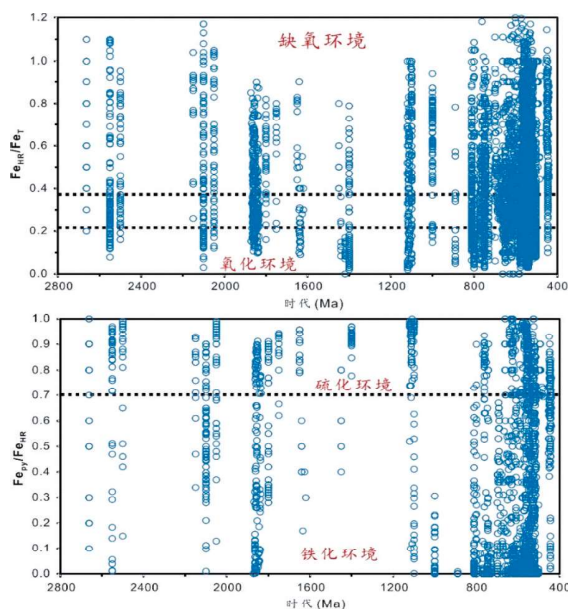


图2 2800~400 Ma 期间铁组分指示的海洋氧化还原状态  
界限值参考自 Poulton 和 Canfield(2011)

Fig. 2 Oceanic redox conditions indicated by iron speciation during 2800–400 Ma

The threshold values are from Poulton and Canfield (2011)

硫化水体的发育是氧气、硫酸盐、生产力和铁含量综合作用的结果。现代海洋中,硫化在广海难以发育是因为高的氧含量,而地球早期硫化难以发育可能源于高的铁含量和低的硫酸盐含量。而对于BIF消失之后、氧气显著积累之前硫化发育的控制机制还存在争议。如上文所述,Mo在硫化环境的移除对硫化发育的负反馈正是基于有机质对硫化发育的控制(Lyons et al., 2009)。然而,早期海洋同样表现出低的硫酸盐含量(Canfield, 2004),意味着硫化的发育和在深水的消失也可能受到了硫酸盐含量的控制(Li et al., 2020)。硫化的发育取决于某个区域有机质和硫酸盐含量的相对高低,而有机质在海洋中的分布存在明显的差异,因此,理论上,在海洋不同区域控制硫化发育的因素可能完全不同。

相对于硫化和氧化水体在海洋中的分布,铁化水体的发育受到了较少的关注。在现有的分层海洋化学结构模型中,深部海洋的铁化水体与现代海洋常见的铁还原带并不相同。在现代海洋的



大陆架区域,通常会在孔隙水中观察到已形成的氧化铁的还原和迁出(Scholz et al., 2013),铁的还原源于氧气的降低和高的有机质供给。与现代海洋陆架的铁主要来源河流输入不同,在早期缺氧的海洋中,通过热液活动释放到海洋深部的铁将以还原态的形式存在(Stolper, 2018)。同时,深部海洋缺乏有机质和硫酸盐,导致这些还原态的铁不容易被移除,使得海水呈现出铁化的状态。而深部铁化水体随上升流进入浅水,可能成为陆架地区重要的铁的来源(Poulton, 2021)。

### 3.2 $\text{Fe}_T$ 与 BIF 形成

条带状铁建造是当前铁矿石开采的主要来源,在地质记录中, BIF 的分布存在明显的规律性:大部分 BIF 分布在约 18 亿年前的地层中,之后仅在成冰纪的间冰期阶段短暂出现(图 3)。这种分布规律可能反映了海洋中铁含量的变化,即在 BIF 出现时海洋是富铁的, BIF 的消失则反映了海洋中铁含量的降低(沈红钱等, 2021; Bekker et al., 2010; Konhauser et al., 2017)。结合实验室模拟数据, Song et al. (2017) 推测 BIF 形成时海洋中的铁含量超过  $50 \mu\text{M}$ , 远高于现代海洋中铁的含量( $\sim 0.1\text{--}1 \text{ nM}$ );而在早期海洋无 BIF 形成时期,海洋的铁含量可能  $>4 \text{ nM}$ 。相比与 BIF 形成需要高的铁含量的共识, BIF 的形成机制还存在很大的争议(Konhauser et al., 2017)。

沉积物中总铁含量的变化受到了多个因素的影响,其中的关键是铁在海洋中的迁移和沉积(Lyons et al., 2003)。在进行数据讨论时,我们已经对碳酸盐含量较高的样品进行了筛选,从而排除了碳酸盐的沉积对  $\text{Fe}_T$  影响。本文所搜集的铁组分数据基本来自泥、页岩等细碎屑岩的沉积,仅有极少量数据来自如硅质岩等沉积,但这些数据对  $\text{Fe}_T$  的长周期演化影响有限。我们的数据表明,在 18 亿年前和成冰纪的沉积记录表现出了最高的  $\text{Fe}_T$  含量(图 3)。这与 BIF 在地质历史中的记录完全一致,暗示两者共同受到了海洋中铁含量演化的控制。已有研究表明,  $\text{Fe}_T/\text{Al}$  在盆地范围内的变化可以用来指示铁的源、汇关系(Lyons et al., 2003),深海铁的价态的转变则被用来指示深海大洋的氧化(Stolper, 2018)。通过与 BIF 发育的简单对比表明,沉积物  $\text{Fe}_T$  含量的长周期演化仍然值得进一步细化和更深入的信息挖掘。

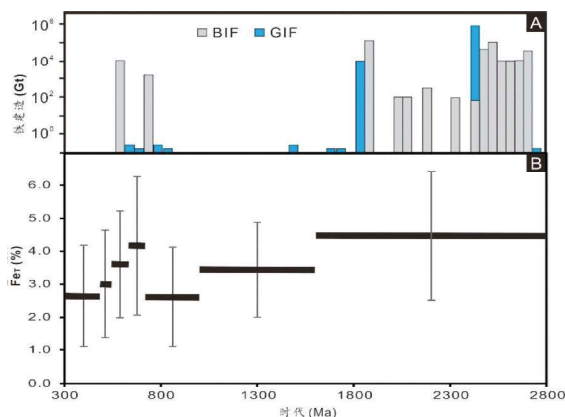


图3 BIF、GIF 的地史分布(A)和沉积物  $\text{Fe}_T$  (B) 演化  
BIF/GIF 沉积数据来自 Konhauser 等(2017)

Fig. 3 Development of BIF and GIF in the geological times and the evolution of sedimentary  $\text{Fe}_T$  concentrations  
Data of BIF and GIF are from Konhauser et al., (2017)

### 3.3 $\text{Fe}_{\text{oxie}}$ 对海洋氧化的指示

氧气对于地球上绝大部分生命活动都至关重要,大气氧含量在地球 46 亿年的漫长历史中经历了剧烈的波动。在地球形成之初,强烈的岩浆活动释放了大量的还原性物质,导致氧气难以在大气中积累,微量的氧气可能源于水的光分解后氢向宇宙的逃逸作用(Catling et al., 2001)。蓝细菌及其产氧光合作用功能的出现显著加快了氧气积累的过程,导致在约 24 亿年时大气氧含量增加到了现代水平(PAL)的  $10^{-5}$  以上,该过程被硫同位素的非质量分馏记录了下来,被称为“大氧化事件(GOE)”(Farquhar et al., 2000)。此后,在 20 亿至 10 亿年期间,尽管可能存在多次波动,大气氧含量基本维持在较低的水平( $< 1\%$  PAL)(Planavsky et al., 2014)。随后的新元古代至寒武纪,大气氧含量可能迅速增加到超过  $10\%$  PAL 的水平,被称为“新元古代成氧事件(NOE)”(Och and Graham, 2012)。

我们对氧化环境中  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  含量的统计识别到了地球大气-海洋系统氧增加的过程。在早期缺氧为主的海洋里,还原剂(如  $\text{Fe}^{2+}$ )数量要远大于氧气,理论上氧化水体中  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  的积累与氧气的供给密切相关而不受  $\text{Fe}^{2+}$  供给的约束。这样氧化环境中  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  的变化就有可能记录大气-海洋氧增加的过程。在 GOE 之前,  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  含量普遍较低(图 4),反映了当时海洋中有限的氧含量,氧化水体很可能仅以“氧化绿洲”形式存在(Anbar et al., 2007),意味着这样的氧化水体可能很不稳定,很

容易转化为缺氧环境。GOE 之后到 18 亿年左右, 大气氧含量可能经历剧烈的波动, 在 2.3–2.1 Ga 的 Lomagundi 事件中, 大气氧含量甚至可能达到现今水平 (Planavsky et al., 2012)。相比 GOE 之前,  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  增加明显 (图 4), 表明 GOE 中的氧增加是不可逆过程。从约 18 亿年开始, 之前广泛出现的条带状铁建造在沉积记录中消失了 (Bekker et al., 2010)。对此, Canfield (1998) 认为是海洋中广泛发育的硫化与海洋中的铁结合形成黄铁矿移除海洋, 从而显著降低了海洋中的铁含量。尽管在某些时间点, 氧含量可能存在显著增加 (Zhang et al., 2016; Canfield et al., 2018; Zhang et al., 2018), Cr 同位素的证据表明该时期总体上具有较低的氧含量 (Planavsky et al., 2014)。在该阶段,  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  也表明出低的水平, 与 GOE 之前相当 (图 4), 这可能反映了当时海洋中氧气和铁含量的双双下降。进入新元古代后, Cr 同位素指示氧含量迅速增加 (图 4), 同时  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  也增加到很高的水平, 再次表明  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  含量的大数据长周期演化有可能追踪大气-海洋系统的氧含量波动。

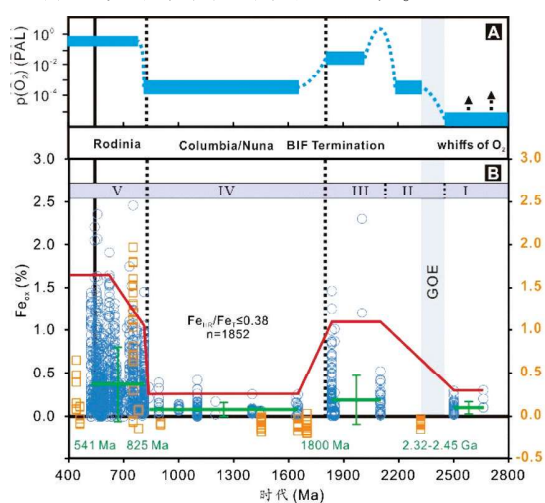


图 4 地球大气氧含量演化 (A) 和氧化环境  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$ 、沉积岩  $\delta^{53}\text{Cr}$  的地史演化 (B)

大气氧含量数据来自 Lyons et al. (2014), Cr 同位素数据来自 Planavsky et al. (2014)

Fig. 4 Evolution of atmospheric oxygen,  $\text{Fe}_{\text{oxie}}$  of oxie water condition, and sedimentary  $\delta^{53}\text{Cr}$  in geological times  
Data of atmospheric oxygen are from Lyons et al., (2014), and data of  $\delta^{53}\text{Cr}$  are from Planavsky et al., (2014)

### 3.4 铁化环境 $\text{Fe}_{\text{py}}$ 对海洋硫酸盐的指示

硫酸盐的还原和沉淀与有机质的埋藏构成大

气氧净积累的最主要方式, 硫化发育对生物的毒化作用也常用来解释地质记录的生物灭绝事件 (Hammarlund et al., 2012; Canfield, 2013)。通常, 碳酸盐晶格硫和蒸发岩硫同位素可以用来重建地质历史时期的硫酸盐含量 (Kah et al., 2004; Algeo et al., 2015; Shi et al., 2018), 但蒸发岩的地史分布十分有限, 而碳酸盐晶格硫同位素重建硫酸盐含量需要精细的时间框架, 导致在地球历史的大部分阶段, 硫酸盐的含量难以准确估计。理论上, 铁化环境中, 周围的铁相对硫酸盐还原生成的  $\text{H}_2\text{S}$  是过量的。因此, 所有硫酸盐还原过程形成的  $\text{H}_2\text{S}$  将被迅速移除进入沉积物, 铁化环境中  $\text{Fe}_{\text{py}}$  的含量有可能记录了海洋硫酸盐演化的信息。我们对比了铁化环境  $\text{Fe}_{\text{py}}$  和已知的硫酸盐含量, 发现各时间段内  $\text{Fe}_{\text{py}}$  的高值与硫酸盐含量的演化存在较好的对应 (图 5)。总体上, 硫酸盐含量在中元古代的海洋中表现出较低的含量, 在进入新元古代后迅速增加 (图 5)。应该指出的是, 铁化环境  $\text{Fe}_{\text{py}}$  与海洋硫酸盐含量的相关关系将在硫酸盐积累到一定程度时脱耦, 这是因为: 在较低的硫酸盐时, 限制  $\text{H}_2\text{S}$  产生和黄铁矿形成的是硫酸盐的含量; 但当硫酸盐含量增加到一定程度时, 该过程主要受到了有机质的供给的限制 (Li et al., 2020)。我们所获得的对比关系暗示铁化环境中  $\text{Fe}_{\text{py}}$  的形成对海洋硫酸盐演化的指示。

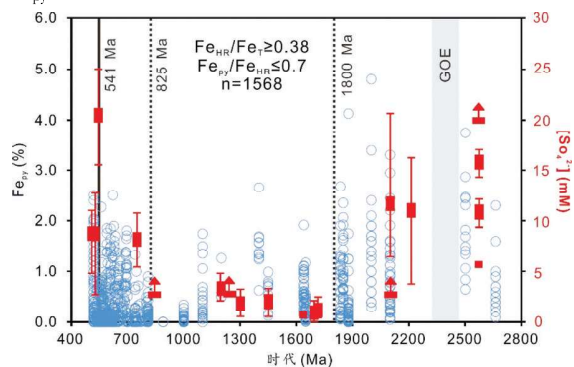


图 5 海洋硫酸盐和铁化环境  $\text{Fe}_{\text{py}}$  的地史演化

Fig. 5 Evolution of oceanic sulfate and  $\text{Fe}_{\text{py}}$  of ferruginous water condition in geological times

## 4 结论与展望

我们统计了地球早期 (泥盆纪之前) 海洋沉积物铁组分数据, 并与已知的大气氧含量、BIF 沉积和硫酸盐含量的演化进行了对比。我们铁组分的数据表明早期海洋氧化还原状态的空间差异性

是普遍存在的,沉积物中  $\text{Fe}_T$  的长周期演化可能主要受控于海洋中铁含量的高低。沉积物铁组分的具体组分结合其沉积环境可以对海洋化学演化给出更多的信息:氧化环境中,  $\text{Fe}_{\text{oxi}}$  的含量与大气-海洋系统的氧含量密切相关,而铁化环境中  $\text{Fe}_{\text{py}}$  可以反映海洋硫酸盐含量的演化。我们的研究表明,在应用铁组分指标进行海洋的氧化还原状态的重建时,铁的不同组分可以给出关于海洋化学的更多信息,值得后续研究者的关注。

### [参考文献]

- 程猛,李超,周炼,等. 2015. 钼海洋地球化学与古海洋化学重建[J]. 中国科学:地球科学,45(11):1649-1660.
- 沈红线,张遂,谢小峰,等. 2021. 黔渝毗邻区杨家湾-老木湾南华纪含锰地堑特征与找矿预测[J]. 贵州地质,38(1):1-7.
- Alcott L J, Krause A J, Hammarlund E U, et al. 2020. Development of Iron Speciation Reference Materials for Palaeoredox Analysis. *Geostand* [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(3):581-591.
- Algeo T J, Luo G M, Song H Y, et al. 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations[J]. *Biogeosciences*, 12(7):2131-2151.
- 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 [J]. *Paleoceanography*, 21, DOI: 10. 1029/2004pa001112.
- Anbar A D, Duan Y, Lyons T W, et al. 2007. A whiff of oxygen before the great oxidation event? [J] *Science*, 317(5846):1903-1906.
- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? [J] *Science*, 297(5584):1137-1142.
- Bekker A, Slack J F, Planavsky N, et al. 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes [J]. *Economic Geology*, 105(3):467-508.
- Breitburg D, Levin L A, Oshlies A, et al. 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters [J]. *Science*, 359(6371):7240-7250.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry [J]. *Nature*, 396(6710):450-453.
- Canfield D E. 2004. The evolution of the earth surface sulfur reservoir [J]. *American Journal of Science*, 304(10):839-861.
- Canfield D E. 2013. Sulfur isotopes in coal constrain the evolution of the Phanerozoic sulfur cycle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(42):8443-8446.
- Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. 2010. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle [J]. *Science*, 330(6001):192-196.
- 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 [J]. *Chemical Geology*, 54(1):149-155.
- Canfield D E, Zhang S, Frank A B, et al. 2018. Highly fractionated chromium isotopes in Mesoproterozoic - aged shales and atmospheric oxygen [J]. *Nature Communication*, 9(1):2871-2882.
- Catling D C, Zahnle K J, McKay C. 2001. Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth [J]. *Science*, 293(5531):839-843.
- Ceballos G, Ehrlich P R, Dirzo R. 2017. Biological annihilation via the ongoing sixth mass extinction signaled by vertebrate population losses and declines [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(30):6089-6096.
- Cheng M, Li C, Jin C, et al. 2020. Evidence for high organic carbon export to the early Cambrian seafloor [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287:125-140.
- Dahl T W, Hammarlund E U, Anbar A D, et al. 2010. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(42):17911-17915.
- Farquhar J, Bao H, Mark H T. 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle [J]. *Science*, 289(5480):756-758.
- Hammarlund E U, Dahl T W, Harper D A T, et al. 2012. A sulfidic driver for the end-Ordovician mass extinction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 331-332:128-139.
- Jin C, 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 [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 441:38-51.
- Kah L C, Lyons T W, Frank T D. 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere [J]. *Nature*, 431:834-838.
- Kämpf J, Chapman P. 2016. *Upwelling Systems of the World* [M]. Springer International Publishing, Switzerland.
- Konhauser K O, Planavsky N J, Hardisty D S, et al. 2017. Iron formations: A global record of Neoarchaean to Palaeoproterozoic environmental history [J]. *Earth-Science Reviews*, 172:140-177.
- Li C, Cheng M, Zhu M. 2018. Heterogeneous and dynamic marine shelf oxygenation and coupled early animal evolution [J]. *Emerging Topics in Life Sciences*, 2(2):279-288.
- Li C, Love G D, Lyons T W, et al. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean [J]. *Science*, 328(5974):80-83.
- Li C, Shi W, Cheng M, et al. 2020. The redox structure of ediacaran and early cambrian oceans and its controls [J]. *Science Bulletin*, 65(24):2141-2149.
- Li N, Li C, Algeo T J, et al. 2021. Redox changes in the outer Yangtze Sea (South China) through the Hirnantian Glaciation and their implications for the end-Ordovician biocrisis [J]. *Earth-Science Reviews*, 103443.
- Lyons T W, Anbar A D, Severmann S, et al. 2009. Tracking Euxinia in the Ancient Ocean: A Multiproxy Perspective and Proterozoic Case Study [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37(1):507-534.
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere [J]. *Nature*, 506(7488):307-315.
- Lyons T W, Werne J P, Hollander D J, et al. 2003. Contrasting sulfur

- geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela [J]. *Chemical Geology*, 195(1-4): 131-157.
- Och L M, Shields-Zhou G A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling [J]. *Earth-Science Reviews*, 110(1-4): 26-57.
- Planavsky N J, Bekker A, Hofmann A, et al. 2012. Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(45): 18300-18305.
- Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, et al. 2014. Low mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals [J]. *Science*, 346(6209): 635-638.
- Poulton S, Canfield D. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates [J]. *Chemical Geology*, 214(3-4): 209-221.
- Poulton S W. 2021. The iron speciation paleoredox proxy [M]. Cambridge University Press, Cambridge.
- Poulton S W, Canfield D E. 2011. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history [J]. *Elements*, 7(2): 107-112.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8? billion years ago [J]. *Nature Geosciences* 3(7): 486-490.
- Reinhard C T, Planavsky N J, Olson S L, et al. 2016. Earth's oxygen cycle and the evolution of animal life [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(32): 8933-8938.
- Reinhard C T, Planavsky N J, Robbins L J, et al. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(14): 5357-5362.
- Scholz F, McManus J, Sommer S. 2013. The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins [J]. *Chemical Geology*, 355: 56-68.
- Shi W, Li C, Luo G, et al. 2018. Sulfur isotope evidence for transient marine-shelf oxidation during the Ediacaran Shuram Excursion [J]. *Geology*, 46(3): 267-270.
- Song H, Jiang G, Poulton S W, et al. 2017. The onset of widespread marine red beds and the evolution of ferruginous oceans [J]. *Nature Communication*, 8(1): 399-406.
- Stolper D A, Keller C B. 2018. A record of deep-ocean dissolved O<sub>2</sub> from the oxidation state of iron in submarine basalts [J]. *Nature*, 553(7688): 323-327.
- Wang H, Zhang Z, Li C, et al. 2020. Spatiotemporal redox heterogeneity and transient marine shelf oxygenation in the Mesoproterozoic ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 201-217.
- Zhang K, Zhu X, Wood R A, et al. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes [J]. *Nature Geosciences*, 11(5): 345-352.
- Zhang S, Wang X, Wang H, et al. 2016. Sufficient oxygen for animal respiration 1,400 million years ago [J]. *Proc. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(7): 1731-1736.

## Indicator of Iron Speciation for the Chemical Evolution of Ancient Oceans

LIU Xiao-dan<sup>1,2</sup>, ZHAO Zheng-peng<sup>1</sup>, ZHANG Zi-hu<sup>3</sup>

(1. *Yantai Geological Survey Center of Coastal Zone, China Geological Survey, Yantai 264000, Shandong, China*; 2. *Key Laboratory of Coupled Processes and Effects of Natural Resource Elements, Beijing 100055, China* 3. *State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China*)

[ **Abstract** ] The environment of the Earth's surface experienced dramatic fluctuations in geological times, providing an important reference for the construction of a habitable Earth. The iron speciation has been widely used as a proxy for the reconstruction of redox conditions in ancient oceans. However, most studies focus on the use of the ratios of  $Fe_{HR}/Fe_T$  and  $Fe_{py}/Fe_{HR}$ , but neglect the possible informations carried by different iron species in the sediments. In this study, we compiled published data analyzed using the sequential extraction method before the Devonian, and explored the possible implication of special iron specie for the chemical state in ancient oceans. We found  $Fe_{oxi}$  in oxic water conditon could be used to track the oxygen level in the atmosphere-ocean system,  $Fe_T$  in the sediment was closely related to the iron reservoir size in the seawater, and  $Fe_{py}$  in ferruginous environment might reflect the secular change of sulfate in the ocean. Our study indicates that while the iron speciation proxy can provide important informations of local water redox conditions, its different species are closely related to oxygen, carbon and sulfate cycling in the ocean, and can be used to track the secular evolution of the seawater chemistry.

[ **Key Words** ] Iron speciation; Oxygen; BIF; Sulfate; Redox stratification