

INTERFACE FOCUS

royalsocietypublishing.org/journal/rsfs

审查



引用本文:Lenton TM. 2020论用模型来理解复杂生命的兴起。界面焦点10: 20200018. <http://dx.doi.org/10.1098/rsfs.2020.0018>

录用日期:2020年5月7日

主题刊“复杂生命的起源和兴起:整合模型、地球化学和古生物学数据”15人投稿1篇。

学科领域:

生物地球化学、环境科学、天体生物学

关键词:

地球系统, 生物地球化学循环, 复杂生命, 建模, 氧, 磷

通信作者:

蒂莫西·m·伦顿电子邮件:t.
m.lenton@exeter.ac.uk

关于利用模型来理解复杂生命的兴起

蒂莫西·m·伦顿

英国埃克塞特大学全球系统研究所, 埃克塞特EX4 4QE

TML, 0000-0002-6725-7498

最近, 对于地球系统过程与复杂生命的兴起之间的关系, 提出了几个看似不可调和的不同模型。这些模型提供了元古代大气氧气和海洋营养水平的非常不同的情景, 它们是否限制了复杂生命, 以及复杂生命的兴起如何影响生物地球化学条件。对于非建模者来说, 很难评估哪一个模型及其结果更可信——如果有的话——因此这篇文章。我简要回顾了相关的假设, 如何使用模型来体现和有时测试这些假设, 以及生物地球化学循环模型应该体现的关键原则。然后, 我批判性地回顾了生物地球化学模型在以下方面的使用:从代理中推断关键变量;重建古代生物地球化学循环;以及研究复杂生命如何影响生物地球化学循环。在已发表的模式结果中发现了一些问题, 这些结果旨在证明非常低的元古代大气 pO_2 和海洋P水平的长期稳定状态。我解释了它们的来源, 并强调了需要解决的关键经验不确定性。然后, 我建议如何更好地将模型和数据结合起来, 以推进我们对地球系统过程与复杂生命兴起之间关系的科学理解。

1. 介绍

作为复杂且具有自我意识的生物体, 我们中的一些人对复杂生命的起源和兴起非常着迷——因为这是我们起源的关键部分。除了确定这些起源的时间和事物进化的顺序外, 作为科学家, 我们还被因果关系的问题所吸引:这些起源是由生物进化的内在控制决定的, 是由非生物因素决定的, 还是由地球系统中生物和非生物部分之间更复杂的相互作用决定的?复杂生命的出现反过来又如何改变了地球系统?在经历了几亿年的时间之后, 我们又如何获得任何因果关系的知识?

在本期主题议题背后的讨论会上, 约亨·布罗克斯(Jochen Brocks)提出了这样一个问题:在理解复杂生命的兴起过程中, 模型的作用是什么?而非建模者又该如何看待他们的结果?这篇综述试图回答这些疑问。对于非建模者来说, 模型可能是“黑盒子”, 在获取科学知识的过程中扮演着不透明的角色。这可以使模型和建模者免受严格的审查。因此, 本文旨在揭示和探索模型用于解决生物地球化学过程与复杂生命兴起之间关系的方式。

在新元古代, 复杂生命的兴起与地球系统(包括碳循环和气候)的巨大变化之间存在广泛的时间相关性, 这使得许多研究人员假设它们之间存在因果关系。然而, 目前关于因果关系的方向存在着非常不同的观点。一种观点认为, 环境限制阻碍了复杂生命的进化[1]——或上升到生态突出[2]。一种相反的观点认为, 复杂生命进化了, 然后改变了生态和环境条件[3]。共同进化反馈观点结合了这两种立场的要素, 认为复杂生命改变了生态和生物地球化学循环, 并反馈到其随后的进化中[4]。其他重要的观点也认识到了这一挑战

动物起源的进化发育方面[5], 并考虑不寻常的环境条件可能如何触发(而不是抑制)它们的起源[6]。

建模已在不同程度上用于表示, 有时用于测试复杂生命与地球系统过程之间关系的不同假设。这主要是生物地球化学建模。与复杂生命的兴起相关的生态变化的建模则不太常见。对早期复杂生命的生理学进行建模就更罕见了, 对复杂生命崛起的进化动力学进行建模也只是在进化论的一般精神下进行的尝试。因此, 本综述主要侧重于生物地球化学建模, 但展望将考虑其他方法。

首先, 我简要回顾了有关复杂生命的兴起与地球系统过程之间关系的相关假设, 模型在理解深度时间方面可以发挥的不同作用以及模型应体现的关键生物地球化学原理。然后, 我批判性地回顾了已发表的从代理中推断关键环境条件的模型方法; 了解元古代生物地球化学循环; 以及模拟复杂生命如何改变生物地球化学条件。我考虑了目前所有的生物地球化学模型可能缺失的东西。然后, 我提出了建模的方法, 以帮助提高我们对复杂生命起源的理解。

2. 相关假设

复杂生命在这里的含义不仅仅是动物(后生动物)。目前, 人们非常感兴趣的是, 在低温期的生物标志物记录中检测到的藻类晚崛起到生态突出, 是否是由于事先长期限制营养水平[7]。更重要的是, 长期以来一直有人认为[8], 缺氧阻碍了动物生命的进化, 或者至少是辐射。最近, 很明显, 氧气水平必须非常低, 才能限制海绵(基础动物)[9]和其他几种(随后进化的)动物生命类型[2]的进化或生态扩张。对此的一种回应是认为元古代的大气氧含量实际上比以前认为的要低得多[1]。另一种回应是认为氧气限制了动物生命的特定生态生理特征, 如果不是它的起源[10]。然而, 另一种回应是完全拒绝氧气作为一种约束的作用[3]。偶尔也会考虑其他可能的环境约束; 例如, 过多的有毒硫化氢抑制真核生物[11]。

另一种不同的观点认为, 复杂生命的进化本质上是困难而缓慢的, 其时间与环境条件或限制无关。然而, 考虑到自然选择的发生, 以及已知环境变量的变化会影响动物的生理和生态的证据, 排除环境在复杂生命进化中的某些作用似乎很奇怪——即使相关的“环境”是一个局部的生态环境, 选择了某些特征而不是其他特征。此外, 具有细胞凋亡(程序性细胞死亡)的高度分化动物提出了它们自己的进化难题, 因为它们代表了向新选择水平的主要进化过渡[12]。解释这种转变仍然是进化研究的一个主要课题。它通常需要特殊的条件, 在

这种条件下, 群体间的变异和选择大于群体内的变异和选择[13]。一种假设是, 极端环境条件——特别是“雪球地球”事件——可能以一种有利于动物进化的方式改变了选择环境[6]。

一旦它们进化, 复杂的生命形式可能会影响生态和生物地球化学循环[3,4,14-16]。人们提出了几个假设: 通过捕食最小的(蓝藻)浮游植物细胞, 第一批掠食性原生生物(利用吞噬作用)可能为较大的(藻类)浮游植物细胞创造了一个生态位, 而浮游植物细胞又为较大的捕食者创造了一个生态位, 以此类推——从而开始创造一个大小结构的群落[16]。更大的浮游植物细胞的出现可能提高了生物泵的效率(有机物通过水柱下沉)[4]。滤食海绵的进化, 滤除了最小的浮游植物细胞, 也可能选择了更大的(真核)藻类, 并加强了生物泵[4]。当具有通肠和粪便颗粒的浮游动物进化时, 这可能进一步增加了生物泵的效率[14]。包括海绵和“rangeomorph”叶子在内的无底栖动物可能会将资源集中在沉积物上[17]。当移动的、挖洞的、生物扰动的动物进化时, 它们可能给上层沉积物充氧, 改变磷、碳和硫的循环, 并最终改变大气中的氧含量[18,19]。

3. 模型的使用

目前正在以几种方式使用模型来探索地球系统过程与复杂生命兴起之间的潜在因果关系。特别是生物地球化学模型正在被使用: 解释代理数据; 探索古代世界是如何运作的; 并试图通过对数据的假设进行检验, 来确定它是如何运作的。这种建模有两个主要的科学目标: 建立元古代的生物地球化学条件, 并量化复杂生命对这些条件的潜在影响。

3.1. 总则

遵循爱因斯坦的建议, 一个模型应该尽可能简单, 但又不能过于简单。因此, 模型结果的使用者应该始终批判性地审视底层模型是否过于简单或不必要地复杂, 以解决手头的问题。所有的模型都必须遵守一些基本的一致性原则, 这些原则与已经建立的约束条件相一致——比如物质守恒。在我们的重点背景下, 一个模型可能需要捕捉生物地球化学条件的一些空间异质性, 但不超过准确捕捉关键过程控制的必要条件。模型还应以合理的过程表示为基础, 理想情况下是具有经验支持的过程表示, 在这种情况下, 这通常意味着来自当代或最近的地球系统过程的研究。如果一个模型包含特别的过程表征, 或者明显与当前科学理解不一致的表征, 那么它的结果应该受到质疑。我们应该问一问, 这些结果对改变我们所怀疑的过程表征是如何敏感的。(这意味着执行功能形式变化的“结构”灵敏度分析, 而不仅仅是只有参数值变化的更典型的参数灵敏度分析。)如果

建模者没有提供答案，我们应该暂停判断他们的模型是否告诉了我们关于古代世界的任何有意义或有用的东西。

3.2. 从代理中推断关键变量

在几乎所有的深时情况下，都需要一个模型来将代理测量转换为感兴趣的地球系统属性(环境参数)。对于围绕复杂生命兴起的假设，我们想知道的关键地球系统属性包括：大气中的氧含量、海洋的氧化还原状态、海洋中限制性营养物质的水平和生物圈的生产力。有时，模型在代理解释中的作用被很好地隐藏起来——模型的存在可能根本不会被提及——但每当我们处理“代理”时，总会涉及一些模型(无论多么简单)——即。我们没有对感兴趣的变量的直接测量。有时，通过模型，使用某些代理的缺失来推断对感兴趣的变量的约束，从而增加了熟悉的复杂性，即“缺乏证据并不是缺失的证据”。

3.3. 探索世界本来是如何运转的

模型也被更雄心勃勃地用于帮助我们以定性和定量一致的方式思考世界如何运作——在这种情况下，地球系统及其与复杂生命的关系如何运作。这里的“地球系统”建模挑战通常比代理数据的解释更大，因为它要求对整个世界，或者至少是它的相关方面，建立一个内部一致的模型。这个练习可能是有洞察力的，特别是在限制可能看起来像一个非常大的“可能性空间”方面，因为建立一个内部一致的模型的行为通常显著地限制了它可以展示的行为和结果的范围。使模型服从既定的约束条件——例如生物地球化学循环的闭合和地球表面氧化还原平衡的保护——在这方面至关重要(在下一节中，我将概述其中的一些关键原则)。然而，探索古代世界是如何运作的，并不等于确定它是如何运作的。

3.4. 验证假设以确定世界是如何运转的

为了帮助确定古代世界实际上是如何运作的，我们需要能够测试和证伪因果关系的假设。这意味着我们需要使用相关时间的数据来测试我们的模型。因此，我们需要将地球如何工作的模型与代理数据结合起来。这意味着对感兴趣的变量和可用代理之间的联系进行建模，以及对感兴趣的变量的控制进行建模。在这里，模型的作用是体现(表示)机械假设，并从地质记录中可检测到的变量的这些假设中做出定量预测。这些“试验台”数据需要独立于用于驱动模型的任何数据(以避免循环推理)，并且为了使模型与数据的比较成为可能，模型必须预测可观察的代理变量。这里有很多需要注意的地方，尤其是总是有大量错误的模型不能成功

拟合任何给定的数据。然而，如果模型不能拟合与预测有关的数据，而我们认为数据是可靠的，那么，很明显，模型有问题，可以说是被证伪了(至少在某些部分)。增加我们试图让模型预测的独立数据目标的数量，通常会增加模型被证伪的机会(降低成功率)。然而，在这里，我们必须警惕建模者使模型更复杂，因为这只会增加成功但错误模型的潜在领域。

4. 生物地球化学循环的关键原理

为了帮助读者评价元古代条件模型，以及复杂生命对这些条件的潜在影响，有必要回顾一下生物地球化学循环的一些基本原理。

4.1. 时间尺度分离和物质平衡

不同的关键地球系统变量具有不同的自然时标(图1)，这些时标的分离方式可以帮助我们理解地球系统的功能并简化我们的建模。对于像大气-海洋的氧含量或海洋的磷含量这样的物质变量，定义一个原子或分子在水库中的平均停留时间是标准的，即水库的大小除以它的输入/输出通量[20]。也可以定义反馈存在下的响应时间尺度[20]。在与停留时间相当或长于停留时间的时间尺度上，储层的输入和输出必须接近平衡，否则该成分将无限累积或消失[20]。我们感兴趣的时间尺度决定了我们需要在模型中包含哪些过程。变化速度比我们感兴趣的时间尺度慢得多的事物可以被视为近似常数(并从我们的模型中排除)。变化速度比我们感兴趣的时间尺度快得多的事物可以被认为接近于“稳态”——即。输入和输出处于平衡状态(这并不意味着它们是恒定的)。然而，我们必须考虑设定稳态的过程，以及它们(以及由此产生的稳态)是否以及如何随着较慢的变量而变化。

复杂生命的起源和兴起经历了上亿年的时间，在此之前，元古代的状态持续了10亿年。在这些时间尺度上，地壳和地幔之间可能存在着重要的物质交换[21]，而大多数模式都忽略了这一点，此外还有大约500 Myr的超大陆(Wilson)旋回。至关重要的是，模型必须包括物质(包括电子/氧化还原等价物)与沉积岩储层的交换，这些储层在大约100Myr的时间尺度上被板块构造所循环利用。正如Garrels及其同事在20世纪70年代首次表明的那样，在沉积储层和海洋-大气系统中强制执行关键元素和电子的守恒为模型提供了强大的约束，从而能够重建与主要(C, S)同位素记录一致的关键变量，如 CO_2 和 O_2 [22-24]。

地球系统的表面、流体方面——海洋和大气(包括生物圈)以及其中不同的物质储集层——通常具有比沉积岩更短的时间尺度。今天，硫酸盐在海洋中的停留时间约为12Myr，氧在

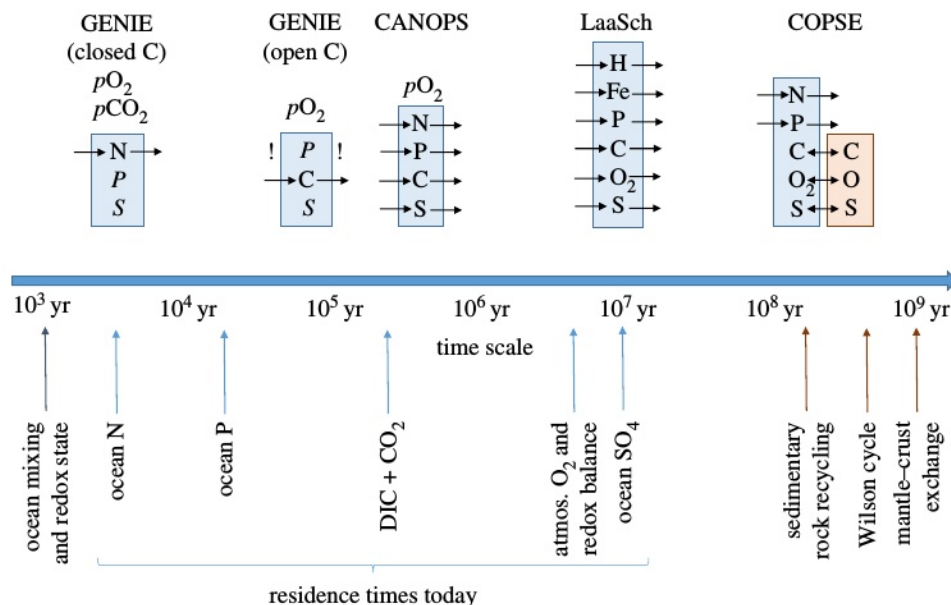


图1所示。关键地球系统过程和时间尺度的适用性。关键过程的时间尺度(线以下)包括今天几个关键变量储层的停留时间(DIC, 溶解无机碳);“氧化还原状态”指的是深海氧化还原状态;“氧化还原平衡”指的是地球表面氧化还原平衡。模型根据其适用性的近似(最大)时间尺度定位在线上,假设哪些储层被视为常数(斜体)。请注意,在使用CANOPS和Laasch(在文中讨论)的一些研究中,有关更长的时间尺度的推论比所示的要长得多。每个模型在海洋-大气中捕获的主要元素循环列在蓝色方框内,根据当前的停留时间从快到慢(从上到下)排序。传入和传出的箭头表示一个周期的开放系统表示。双头箭头表示与沉积岩元素储层的交换,在棕色框中表示。指示了GENIE的两种运行方式。感叹号表示时间尺度不一致(快速变量被视为常量,而较慢的变量被开放系统处理)。

大气(-海洋-生物圈)约为6 Myr(相对于与地壳的交换),海洋-大气中的二氧化碳和溶解的无机碳(DIC)约为50万年,海洋中的磷约为2万年,海洋中的氮约为5000年。变量之间的时间尺度分离意味着,例如,今天我们可以认为氧在磷变化的时间尺度上近似恒定,或者相反,当考虑大气氧变化的时间尺度时,磷必须接近稳定状态。然而,在元古代,我们应该考虑停留时间是否有很大的不同,包括一些成分的时间尺度是否短于大约1000年的海洋混合时间尺度,从而在海洋中具有不均匀分布[25]。

4.2. 连接营养物、碳和氧

通过限制初级生产和相关的有机碳的生产和最终埋藏,营养物质与氧气联系在一起,有机碳代表氧气的净来源。即呼吸和其他氧化途径中氧气产生和消耗的净来源。今天,陆地上的植物对有机碳埋藏和净氧生产做出了主要贡献[26],但在元古代,尽管陆地上存在光合微生物席[27],但通常认为它们对有机碳埋藏的贡献并不显著。因此,重点一直放在对海洋有机碳生产的控制、有机碳通过水柱下沉(“生物泵”)以及有机碳在沉积物中的保存和埋藏。

一个关键的概念是,海洋中一种营养物质的可用性最终限制了海洋表面新光合物质的输出(下沉)通量。今天

,这种营养物质是磷,尽管氮可能是近似限制的(即首先耗尽),因为氮水平通过刺激或抑制氮固定(和反硝化作用)来调整(在较短的时间尺度上)磷水平的变化[28,29]。在更缺氧的元古代-早期古生代海洋中,我们需要考虑反硝化水平的提高是否使氮更接近限制(即海洋中的磷水平可能大大超过生物体对磷的需求)[25,30],以及微量元素是否限制了氮的固定和初级生产[31]。

初级生产过程中产生的有机物有多少会沉降并到达沉积物中?“生物泵”的效率在确定海洋氧化还原状态和设定海洋营养水平方面起着至关重要的作用[4,16,25]。在大约 10^{-3} 年的海洋混合时间尺度上,水柱中有机物再矿化的数量和位置,以及来自上方的氧气供应,共同决定了更深水域的氧化还原状态。在平衡磷循环的大约 10^{-4} 年时间尺度上,海洋中的磷(和耦合的氮)浓度必须进行调整,直到向沉积物的输出与河流的输入相匹配。例如,如果没有复杂的生命,生物泵的效率较低(即更难以将有机物质运送到陆架海和海洋的底部并将其掩埋),那么(在其他条件相同的情况下)养分和生产力水平需要更高才能平衡磷循环[4,16]。或者,如果在一个更缺氧的海洋中,有另一种有效的方式将磷转移到沉积物中——例如:用混合氧化还原状态的铁矿物(如活石)去除,那么较低的磷浓度可能已经平衡了磷循环[32,33]。无论哪种方式,磷浓度都可以与磷的输入/输出解耦。

沉积物中有机物的掩埋效率和被掩埋物的C:P化学计量学也会影响磷和大气氧水平[34-36]。今天,大多数到达沉积物的有机物质被再循环(再化)回水柱。关于有机碳是在有氧还是无氧的底水条件下更有效地再氧化,一直存在争论。在今天超过80%的有机碳被埋藏的浅海边缘的高沉积速率下,是否存在差异尚不清楚,但在深海低沉积速率的缺氧条件下,保存可能明显更有效[37]。在今天的含氧海洋条件下,磷比碳更有效地回收,留下比初级生产更高(C:P_{org})比例的埋藏有机质,但磷通常以其他形式被困在沉积物中——特别是自生钙矿物(如磷灰石)中,或被吸附到氧化铁矿物的表面,这意味着有机碳与活性磷的总沉积比例(C_{org}:P_{react})可能低于初级生产。在缺氧条件下,有机质中磷的再循环明显增加,增加了(C:P_{org})埋藏比、磷浓度、有机碳埋藏和大气氧气[36]。然而,如果复杂生命的进化提高了沉积物中磷的保存效率,那么这将降低磷浓度、有机碳产量、埋藏和大气氧[19]。

4.3. 地球表面氧化还原平衡

如果我们把海洋-大气中所有重要的还原和氧化储层及其输入和输出通量加起来,它们必须接近长期平衡,否则地球表面的氧化还原状态,包括大气中的氧水平,将发生变化[23,24]。今天,有机碳埋藏既通过暴露在大陆上的古代沉积有机碳的氧化风化作用,也通过火山放气和随后的俯冲有机碳氧化作用来平衡。硫循环在今天的氧化还原平衡中也起着重要的作用。在沉积物中,有机碳中的电子可能在掩埋前转移到黄铁矿(FeS₂)。暴露在大陆上的古黄铁矿被迅速氧化,部分黄铁矿硫被放出气体氧化。碳和硫也有大量的氧化沉积储层——碳酸盐和石膏——它们来自海洋,在大陆上风化,它们所含的碳和硫是火山在俯冲后释放出来的。在地质时代,埋藏在无机(还原)和氧化形式中的碳的比例可能会有所不同,埋藏在黄铁矿(还原)和氧化形式中的硫的比例也可能会有所不同。在显生宙时期,这两种埋藏组分的变化都影响了地球表面的氧化还原状态[22,30],但(正如我们将看到的)元古代的情况有所不同。此外,在元古代的时间尺度上,地壳中铁的净氧化和氢向太空的损失可能会显著影响地球表面的氧化还原平衡。

5. 替代模型对代理数据的解释

目前,主要的争论围绕着元古代大气中的氧气水平和元古代海洋中的磷、氮和生产力水平。这在一定程度上是因为不

同的模型从相同的代理数据中给出了非常不同的关键变量推断。例如,可以在[25](跨越地球历史)和[38](跨越新元古代-古生代)中找到代理数据的摘要。

5.1. 大气含氧量

在第四纪冰芯记录之前,目前还没有被广泛接受的大气氧水平的直接记录。有人建议测量岩盐矿物中的气体包裹体来记录古代大气[39],但可能被现代空气污染[40]。因此,试图推导大气氧的代用物依赖于模型。自大约2.3 Ga的大氧化以来,没有出现与质量无关的硫同位素分异(MIF-S),这表明臭氧层的持续存在,海洋中的硫酸盐水平仍然足以阻止任何MIF-S信号的记录。一维大气模式表明,臭氧层在pO₂大约10–5 PAL(现在的大气水平)开始形成,尽管臭氧的总柱深仍然比pO₂大约0.001 PAL的水平低一个数量级[41]。在元古代,有时存在与质量无关的氧气分馏(Δ¹⁷O)[42],这表明有足够的氧气和臭氧来启动所需的平流层光化学,模型表明这需要pO₂≥0.001 PAL[41,43]。大气氧的其他代用物依赖于风化、运输或浅海环境中氧化过程的模型,这些模型由于风化剖面或陆架海中从大气到深度的氧浓度梯度的存在以及有机物或其他还原剂的存在而变得复杂。

传统上,稳态模型解释的数据表明,在罕见的古代土壤剖面(古土壤)的顶部氧化铁保留被用来设定pO的下限,假设pCO₂—e.g. 1.85 Ga (Flin Flon古溶洞)和1.1 Ga (鲑鱼瀑布古溶洞)pO₂> 0.01 PAL[44]。随后的一些建模将1.85 Ga约束向上修正为大于0.05 PAL[45]。其他质量平衡模型给出了较低的pCO₂估计,需要较低的pO₂来解释铁滞留[46]。1.1 Ga鲑鱼瀑布古土壤中的铁保留也受到质疑,使得1.1 Ga pO₂推理不确定[43]。任何微生物席的存在,例如分泌可能导致铁流失的有机酸,使古土壤解释进一步复杂化[27]。最近,非生物或生物锰氧化以及相关的铬氧化和同位素分馏的动力学模型被用来论证pO₂< 0.001 PAL对于解释海相铁矿和页岩中缺乏正分馏δ⁵³Cr是必要的[1]。然而,该模型假设了土壤孔隙流体与大气pO₂之间的平衡,而更现实的页岩风化一维(1D)模型表明,古有机质(干酪根)的存在很容易使整个风化剖面缺氧至pO₂,约为0.05 PAL[47]。此外,新的数据显示,在中前古生界页岩[48]和碳酸盐岩[49]中存在正分异δ⁵³Cr的证据,这表明,之前缺乏证据不应被视为普遍缺乏证据,从而推断大于1 Gyr的pO₂。相反,pO₂似乎在元古代有所变化。目前仍未解决的问题是,当正的δ⁵³Cr不存在时,它达到的最小值是多少,

以及总体模式是在非常低的 pO_2 基线下发生氧合事件[50], 还是在较高的 pO_2 基线下发生脱氧事件。

传统上, 大氧化后沉积物中缺乏碎屑黄铁矿(或铀矿)表明这些颗粒在风化或水生运输环境中暴露于足够的氧气中以充分氧化它们。对观测到的陆地表面侵蚀速率范围内的页岩风化剖面进行建模预测, 在 $pO_2 < 0.1$ PAL时, 土壤中黄铁矿的氧化将不完全[47]。碎屑黄铁矿(和铀矿)颗粒在与大气氧平衡的溶液中溶解的动力学模型-例如;在下游运输过程中-表明 $pO_2 > 0.05$ PAL才能完全溶解它们, 特别是对于较短的河流运输时间[51]。如果谷物在富含有机物的河流沉积物中停留一段时间, 这个 pO_2 极限就会上升, 因为在低 pO_2 时, 它们很容易缺氧。这些模型都依赖于鲜为人知的低 pO_2 下的黄铁矿氧化动力学, 最近修订得更快[52], 这将倾向于将 pO_2 下限向下移动。

5.2. 更深的海洋氧化还原态

模型可以表明海洋氧化还原状态如何随大气 pO_2 、海洋营养水平和生物泵的性质而变化, 有助于从海洋沉积物代用物中推断海洋氧化还原状态。

最成熟的氧化还原代理-沉积物的铁形态-是一个局部代理, 通常用于直接指示上覆水域是缺氧, 缺氧和硫酸盐还原(euxinic)还是缺氧和铁还原(ferruginous)。模型表明, “含铁”并不意味着富含铁, 而是 $[Fe^{2+}]$ 约 $0.1 \mu M$ [25,53], 并且氧和硝酸盐而不是铁可能主导有机碳再矿化[53]。越来越多具有缺氧或富氧汇的氧化还原敏感微量元素也被用于尝试获得海洋氧化还原状态的“全球”代理。具有不同氧化还原敏感性的不同金属可以添加信息-例如, 钼(Mo)的去除对缺氧(而不是含铁)条件特别敏感, 而铀(U)的去除通常跟踪缺氧条件。仍然需要模型来估计缺氧或缺氧底水的全球空间范围, 并且结果通常对动力学、缺氧底水的当前范围和同位素质量平衡中的其他不确定项的假设敏感。他们表明, 氧化还原敏感金属的完全去除并不意味着全球缺氧或缺氧, 据估计, 元古代海底缺氧超过30-40%, 缺氧约为1-10%[54]。与此相一致的是, 盆地样带和更广泛的铁形态数据汇编表明, 在几个元古代时期, 深海氧化还原状态在空间上是不均匀的。这一观点也得到了非常罕见的深海样品中其他氧化还原指标的支持, 它们表明在某些地方和时间存在含氧的海底水[55,56]。要解释这样一个空间异质性的氧化还原结构, 需要一个空间显式模型, 其中一个模型已经被特别使用。

5.3. GENIE

“GENIE”是一个与二维(单层)大气和海冰耦合的粗分辨率三维(3D)

海洋模型, 具有海洋C、P、S和可选的N, 生物地球化学循环, 旨在考虑对海洋氧化还原状态、大气 pCO_2 和全球温度的控制。GENIE的优势包括, 它可以快速建立3D模型, 并吸收了现代生物地球化学的数据, 这些数据已经在地球化学记录的多个事件中进行了测试。它还捕获了气候变化中的一些空间变异性, 并有一个可选的风化模块。关键的限制包括缺乏开放的P循环、有限的铁营养关系和非常有限的陆架海解析。大气 pO_2 是规定的, 因此, 至关重要的是, 海洋P含量也是规定的。GENIE可以在封闭或开放的C循环中运行(图1)。与规定或互动 pCO_2 通过开放的C循环, 包括相互作用的硅酸盐风化, GENIE可以集成长达一百万年, 以实现无机碳循环的稳定状态。然而, 由于海洋P含量是规定的, 这导致了一些时间尺度上的不一致——例如;有机碳掩埋是规定的, 而实际上它会在这样的时间尺度上做出交互反应(并可能影响 pCO_2)。因此, 我们专注于GENIE的封闭 O_2 、C和P系统应用程序来解释代理数据, 并考虑开放N系统响应。随后, 我们考虑了生态动力学的纳入, 并注意到缺乏开放的P循环响应限制了我们在 $\geq 10^4$ 年的时间尺度上对动态响应的推断。

GENIE已被用于探索海洋氧化还原状态如何取决于规定的 pO_2 [25,57], pO_4 [25,58]和生物泵的性质[25,59]。这表明, 空间氧化还原异质性需要大气氧水平和海洋限制性营养水平之间的精细平衡, 并且对生物泵的性质敏感。假设一个现代生物泵, 它需要的 pO_2 :营养物质的比例约为今天的0.4[25], 与其他模型一致。这可以通过非常不同的方式来实现。如果元古代 pO_2 《PAL》, 那么营养物质一定是长期受到限制的, 但如果营养物质接近现在的海洋水平(POL), 那么 pO_2 大约0.4 PAL与较深海洋氧化还原非均质性的时间是一致的。在这样一个混合氧化还原状态的海洋中, 铁-s循环的原型内含物预测 $[Fe^{2+}]$ 大约 $0.1 \mu M$, 在缺氧环境中以黄铁矿的形式去除, 但在缺氧-缺氧边界处去除氧化铁[25]。

GENIE进一步表明, 在今天的 pO_2 :营养物 < 0.05 时(深层水域将完全缺氧), 海洋表层水开始表现出氧化还原非均质性, 包括“氧气绿洲”和缺氧区(即它们不再与大气平衡)[25,57]。这使得其他最近的模型尝试推断非常低的 pO_2 大约0.001 PAL从浅海沉积物氧化还原代理, 例如大约1.85 Ga[60], 是有问题的, 因为可以想象的缺氧特征, 例如Ce/Ce*[60](或铁种), 只是表明缺氧区域造成过量的局部还原剂输入。这些可能表明不那么极端的 $pO_2 < 0.05$ PAL或更高的营养水平, 注意到浅海架位置通常富含来自陆地的营养径流。

5.4. 海洋营养水平和生产力

建模最初用于从铁地层的磷含量推断非常低的海洋 $[PO_4]$ [61]。随后, 实验表明, 结果对其他浓度的假设高度敏感

海水中的离子，尤其是二氧化硅[62,63]。利用对[Si]的合理限制，修正后的估计认为中元古代[PO₄]等于或高于POL，而新元古代则远高于POL[64]。最近一篇备受瞩目的论文指出，在新元古代之前，页岩的总体磷含量较低，[PO₄]≪1 POL[33]。然而，认为由于磷埋藏较少，海洋中的磷浓度一定较低的论点在逻辑上是有缺陷的。埋磷只能直接提供向海洋输入磷的信息(在比停留时间更长的时间尺度上)，而不能提供磷的浓度。相反，作者构建了一个模型(下面讨论)，在这个模型中，一个非常有效的除磷过程被假设在其他地方进行，在未记录的深海环境中，从而保持低[PO₄]。如果没有这个假设，他们预测[PO₄]会升高，如果我们假设生物泵的效率较低，则可以预测更高的[PO₄]。因此，目前围绕元古代[PO₄]水平存在巨大的不确定性。磷形态作用在古代沉积物中的应用具有很大的潜力来提高知识，但也需要建模来解释它。来自大约1 Ga的第一批数据表明，在低生产力、含铁的海洋边缘环境中，铁矿物可以有效地去除P，但(C:P)_{org}表明，初级生产并不比今天更受营养限制[65]。

即使有数据和模型，古代海洋氮循环也很难受到限制。页岩的氮同位素组成应该能提供一些信息，但不幸的是，同样的δ¹⁵N特征可以用不同的方式产生。在元古代海洋混合氧化还原状态的GENIE模拟中，预计约占新产量三分之一的丰富的固氮作用将平衡强烈的反硝化区域，深海分别在缺氧和缺氧水域中包含小而快速翻转的硝酸盐和铵储藏库[25]。因此，[PO₄]在决定更缺氧海洋中生产力和P埋藏的氮水平上显着解耦，其水平约为接近限制水平的两倍。最近的GENIE结果表明，P高于N的解耦可能更大[66]。扩展这样的空间模型来预测δ¹⁵N分布可以根据现有数据对该场景进行测试。

最近，asimplemodela被用于从元古代特定时期沉积硫酸盐的三氧同位素(Δ¹⁷O)组成中尝试和推断总初级生产力(GPP)[42,67,68]。但问题是约束不足的，因为Δ¹⁷O共同依赖于pO₂、pCO₂和GPP，且pO₂与GPP呈正相关。因此，例如在约1.4 Ga时，较低的pO₂约为0.001-0.01 PAL和GPP的约6%，较高的pO₂约为0.01-0.1 PAL和GPP的约40%，与相同的Δ¹⁷O数据一致

[42]。如果作者考虑pO₂>0.1 PAL，他们的GPP推断将再次更高。同样的问题也适用于Δ¹⁷O数据的其他时间，尽管在大约2 Ga左右，有Δ¹⁷O证据表明GPP下降[68]或pO₂增加。试图进一步限制解空间

[43]，通过机械地将未知变量捆绑在一起，依赖于可争论的模型(接下来将讨论)。他们冒着循环推理的风险——采用一个将低pO₂和低营养联系在一起的模型，对低pO₂进行不同的模型依赖推断，然后(毫不奇怪)从Δ¹⁷O推断出一个低生产力、低营养、低pO₂的世界。

6. 全球生物地球化学循环的替代模型

我现在考虑三种最近的全球生物地球化学循环模型，包括复杂生命出现之前和期间的氧气和营养水平(图1)。我比较和对比了这些不同的模型，解释了为什么它们得出了截然不同的结果，检查了它们做出的可测试的预测(如果有的话)，从而试图建立我们应该信任的结果。表1总结并对比了这三种模型中的关键过程表示。

6.1. CANOPS

“CANOPS”是一个一维海洋-大气盒子模型，旨在考虑对海洋营养物质和氧化还原状态的控制[69,70]，该模型已被用于探索在不同规定水平的大气pO₂下，C、N、P和S循环是如何进行的[33,71]。CANOPS代表了几个关键的岩石圈输入和输出通量，但不代表关键的沉积储层或它们的构造旋回。建模方法包括在一系列模型边界条件(包括pO₂)上规定允许的分布，从这些参数分布中绘制模型的许多不同实例，并将这些模型变体运行到海洋储层的稳定状态(如果可能的话)。然后，可能会对被认为是允许的结果施加额外的数据派生约束。在海洋稳态中，输入/输出通量不一定与特定的沉积储层相平衡，也不一定达到氧化还原平衡——而是调用一个特定的通量来实现这一目标[71]。

在一份备受瞩目的出版物[33]中，CANOPS据称支持元古代存在一个海洋营养水平非常低的“稳定的低氧世界”。然而，由于pO₂是由建模者规定的，第一个主张似乎是同义反复的。模型海洋过程表示中的几个关键假设(表1)确定，当规定低pO₂时，会产生低营养的海洋。首先，规定了磷的有效非生物去除，名义上是由于在大部分缺氧水柱的氧化还原边界形成的铁矿物清除(尽管没有表示铁循环)。其次，假定初级生产的C:P化学计量在低营养水平下增加约三倍。第三，有机碳保存被认为在缺氧条件下更有效[37]。第一个假设直接导致低磷和低生产力水平。后两种假设表明，当规定的低pO₂不可避免地使海洋缺氧时，为了匹配元古代页岩中相对较低的有机C含量，缺氧海洋必须具有低P水平和低生产力(因为有机碳的产生和保存被认为更有效)。因此，该模型的“结果”与它的假设联系在一起。正如作者所表明的[33]，如果放弃第一个假设，并且没有规定的有效清除磷，那么对规定的低pO₂的响应是完全不同的，在缺氧的海洋中，高于目前的P水平支持比目前更大的有机碳埋藏，这往往会导致pO₂上升。

在随后的一篇论文[71]中，CANOPS据称设法“限制全球氧化还原平衡”，支持中元古代“严重的P生物模仿”，并发现硫循环在“调节大气O₂水平”中的作用。在这里，

Table 1. Representation of key biogeochemical fluxes in three Proterozoic models.

cycle process	模型		
	CANOPS	LaaSch	COPSE
<i>nitrogen</i>			
nitrogen fixation	compensates any N deficit	—	$\alpha (P-N/16)^2$
denitrification (water)	$f([NO_3^-], [O_2])$	—	$f(\text{anoxia}, N)$
denitrification (sediment)	$f([NO_3^-], [O_2], C_{org})$	—	$f(N)$
<i>phosphorus</i>			
P weathering	fixed flux: $0.18 \text{ Tmol P yr}^{-1}$	apatite (silicate) + oxidative	silicate + carbonate + oxidative
P bioavailability to ocean	= P weathering	$0.33 \rightarrow 1$ as pO_2 $0.1 \rightarrow 1$ PAL (nominally Fe-mineral scavenging in estuaries)	= P weathering – P to land plants
P scavenging in ocean	α P upwelling * σ_{scav} parameter (0–1) (nominally by Fe-minerals)	α P (small flux)	—
Org-P burial	complex function, $(C_{org} : P_{org})_{burial}$ increases with anoxia	P regeneration $\alpha f(O_2, (\text{sedimentary oxic respiration} + SO_4 \text{ reduction} + Fe \text{ reduction}))$	$\alpha C_{org} \text{ burial}, (C_{org} : P_{org})_{burial}$ increases with anoxia (250 \rightarrow 4000)
Ca–P (authigenic) burial	suppressed by anoxia		suppressed by anoxia
Fe–P burial	suppressed by anoxia		suppressed by anoxia
<i>organic carbon</i>			
C_{org} degassing	—	(implicit in H_2 input)	αC_{org} sedimentary reservoir
C_{org} oxidative weathering	$\alpha pO_2^{0.5}$	αpO_2	$\alpha pO_2^{0.5}, C_{org}$ sedimentary reservoir
C_{org} burial land plants	—	—	50% of today's total C_{org} burial
export/new production	P-limited (Michaelis–Menten), C : P increases 106 \rightarrow 400 as P decreases	P-limited (linear), C : P=106	N-limited, C : P = 117, N : P = 16
biological pump efficiency	reminalization = $f(O_2, NO_3, SO_4, CH_2O)$	reminalization = $f(O_2, SO_4)$	(constant)
C_{org} burial efficiency	enhanced by anoxia	enhanced by anoxia	optional $f(pO_2)$ (optional)
<i>sulfur</i>			
S degassing	$0.7 \text{ Tmol S yr}^{-1}$ ($SO_2 : H_2S = 9 : 1$) subaerial + $0.1 \text{ Tmol S yr}^{-1}$ (H_2S) submarine	$0.07 \text{ Tmol S yr}^{-1}$ (H_2S) submarine, (no subaerial)	reduced α pyrite reservoir, oxidized α gypsum reservoir
pyrite weathering	biotic $\neq f(O_2)$ + abiotic = $f(O_2)$, complete oxidation $pO_2 > 0.0035$ PAL	$0.8 \text{ Tmol S yr}^{-1}$, complete oxidation $pO_2 > 10^{-7}$ PAL	α pyrite sedimentary reservoir (complete oxidation)
pyrite formation and burial	α sediment–water H_2S flux, burial efficiency suppressed by $[O_2]$	water column and sediment formation	$\alpha C_{org} \text{ burial}, [SO_4], (pO_2)^{-1}$
gypsum weathering	constant α assumed initial gypsum reservoir, assumed erosion rate	$2.8 \text{ Tmol S yr}^{-1}$	α gypsum reservoir
gypsum deposition	$\alpha [SO_4]$	$\alpha [SO_4]$	$\alpha [SO_4]$
<i>other O_2 terms</i>			
H_2 input	—	$2.2 \text{ Tmol } O_2 \text{ eq yr}^{-1}$	—
hydrogen escape	αCH_4	$f(H)$, diffusion limited	—
seafloor oxidation	—	$\alpha [O_2]_d$	—
Fe^{2+} weathering	$f(O_2)$, buried on land	α silicate weathering, all goes to ocean	—
Fe^{2+} hydrothermal	—	$0.4 \text{ Tmol Fe yr}^{-1}$	—
Fe^{2+} ocean oxidation	—	$\alpha [O_2][Fe^{2+}]$, some buried as siderite	—

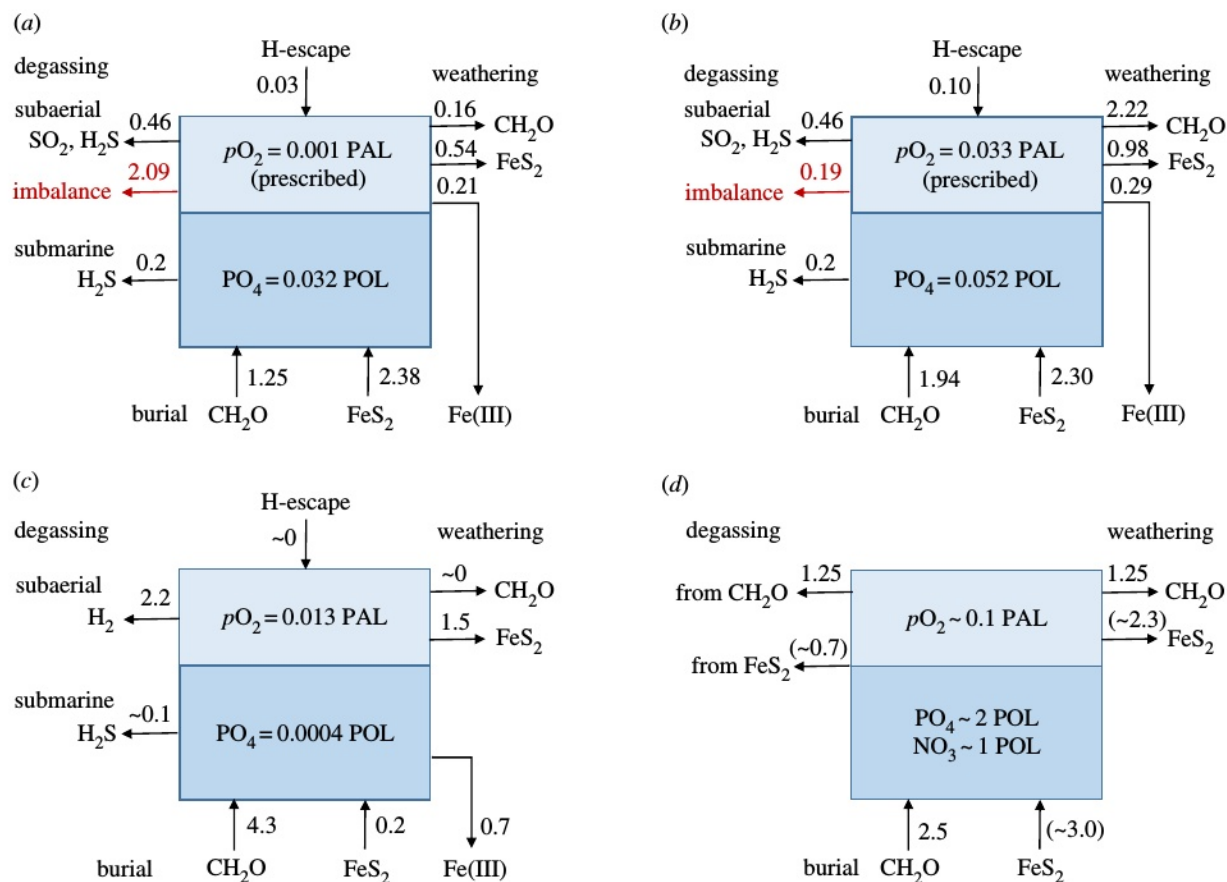


图2. 不同模式提出的元古代状态的地表氧化还原(im)平衡。箭头表示Tmol O₂(当量)yr⁻¹的流量(电子向相反方向流动); PAL, 当前大气水平; POL, 当前海平面; CH₂O, 有机碳; FeS₂, 黄铁矿(但注意化学计量可能不同); 'from'用于表示识别气体/流体不会以该化学形式存在的电子源。(a)从[71]的图5a复制的CANOPS低O₂' scenario, 未建模的还原剂输入($\Phi_{\text{out}}[\text{Red}]$)用红色表示为氧化还原“不平衡”。(b) CANOPS高O₂' scenario再现自[71]的图5b。(c)由[72]重建的LaaSch lowO₂' scenario(注意“黄铁矿”埋藏通量实际上具有化学计量FeS)。 (d)来自[47]的COPSE示例元古代状态, 假设当前海相有机碳埋藏通量, 以及指示性S通量, 假设沉积S储层以黄铁矿为主(括号内, 因为S旋回可以从模型及其氧化还原平衡中排除)。

独立但基于模型的估算值[SO₄]约为0.1-1 mM, 用于约束可允许模型解的子集。建模者通过调用一个任意的平衡项([71]的图5中的 $\Phi_{\text{out}}[\text{Red}]$ -在这里再现为图2a,b, 其中标记为氧化还原“不平衡”的流量)来显示处于氧化还原平衡中的地球表面。然而, 未能在模型内施加严格的地球表面氧化还原平衡违反了pO₂固定(稳定)的假设, 必须严格检查所需的平衡流量。同样, 缺乏平衡的沉积储层应该导致读者质疑所谓的模型稳态和假设的pO₂水平在长期内是否可持续。在假设的“低”pO₂约为0.001 PAL的情况下(图2a, 再现[71]的图5a), 所需的氧化还原平衡项是大量净除氧(约为0.001)。-2.1 Tmol O₂eq yr⁻¹, 它超过了分解的约物质输入项(约为1)的总和。-1.6 Tmol O₂eq yr⁻¹, 或者今天在未解决的约物质输入项中的不确定性(-(0.8-1.4)Tmol O₂eq yr⁻¹)。如果没有这一项(即使用实际模拟的流量), pO₂将趋于上升。在模型中, 平衡有机碳循环所需的还原C气体输入约为1.1 Tmol O₂eq yr⁻¹(与目前未解决的还原物质输入一致), 将保持约1 Tmol O₂eq yr⁻¹的不平衡, 这可以在37 Myr中产生今天的pO₂储集层。这种氧化还原失衡

(以及有机碳循环失衡)在CANOPS的“高”pO₂(约0.033 PAL)情况下基本消失(图2b, 再现[71]中的图5b)。

在pO₂约0.001 PAL处存在氧化还原不平衡, 因为(在电子或氧当量中)黄铁矿埋藏大大超过硫酸化, 而有机碳埋藏远远超过有机碳氧化(加上铁氧化), 需要大量未解析输入H₂, CO, CH₄, Fe²⁺。黄铁矿的氧化是不完全的, 这与缺乏碎屑黄铁矿的情况不一致。S旋回的不平衡涉及石膏风化和(隐性)脱气的过剩(最小)埋藏, 这在元古代的时间尺度上是不可持续的。在大氧化之后(第一次)有石膏沉积, 但假设的初始模型储层(50±25)×10⁻¹⁸mol将在大约100 Myr的时间尺度上收缩(基于建模的输入/输出不平衡)。这将留下一个以黄铁矿为主的地壳硫储层, 使硫循环特别是黄铁矿埋藏在元古代时间尺度上调节大气O₂的说法无效(见下文)。

6.2. 'LaaSch'

Laakso和Schrag[72,73]开发了一个简单的盒子模型——我称之为“LaaSch”——来考虑大气如何

在地球历史上，氧气可能被调节到不同的水平。LaaSch是一个地球表面模型，其中输出必须平衡输入，以使海洋-大气物质储存库处于稳定状态。大气 pO_2 是一个交互变量(与CANOPS不同)，预测其稳定水平是该模式的关键目标。早期版本的LaaSch中加入了C、P、S和碱度循环[73]，后来的版本加入了Fe和H循环[72]。LaaSch不包括沉积储层或它们的构造旋回。然而，它确实需要大气 pO_2 和地表系统的氧化还原通量进行调节，直到达到氧化还原平衡。再一次，我们应该看看预测的进出沉积物的通量，并考虑它们是否意味着在沉积形式之间的C或S(或Fe)的净转移，以及这些是否与观测结果一致，或者是否可以在超过100Myr的元古代时间尺度上持续下去。

在其过程表示(表1)中，LaaSch做出了关键的假设——首先，随着大气 pO_2 的下降，河流/河口中的铁矿物对磷的清除效率越来越高[73]。功能响应的形状是任意选择的(并且在研究之间有显著变化[72,73])，以一种方式产生大气 pO_2 在大约1 PAL和大约0.1 PAL时的可选稳定状态。作者明确表示，“调整参数化以使 pO_2 在与代理记录一致的水平上保持稳定”。P输入随 pO_2 下降而下降的原因是，LaaSch还假设在缺氧水柱中有机C向沉积物的转移非常有效，并且在缺氧沉积物中具有非常高的保存效率，否则会倾向于将 pO_2 推回到现代水平。在较低的元古代 pO_2 稳定状态下，LaaSch只模拟了现代初级产量的约0.1%，但超过70%的初级产量被埋藏(而在今天的世界上，只有大约70%的初级产量被埋藏)。0.1%已被埋藏)。在模型缺氧水柱中几乎没有再矿化发生，因为假设它只依赖于 O_2 (预测不存在)或 SO_4 (预测浓度低)，忽略了水柱的甲烷生成(或其他氧化剂)。这是错误的，而且显然与地球化学记录不相容——例如，中元古代的含氧页岩需要一个多产的生物圈和广泛的硫酸盐还原，而忽略水柱甲烷生成导致了错误的低大气甲烷水平，特别是在太古代晚期，那里有广泛的海洋甲烷循环的同位素证据。缺氧条件下有机碳埋藏效率的增加也错误地高，因为该模型只考虑了深海，没有认识到今天超过80%的有机碳埋藏发生在浅海边缘沉积物中[74]，那里的高得多的沉积速率掩盖了缺氧再矿化速率之间的任何差异[37]。

模拟的'low O_2 ' state(图2c)主要由水柱中的氧敏感铁氧化稳定，这将产生铁矿床和地壳中铁的净氧化，而地壳铁氧化似乎主要发生在'Loma-gundi'事件2.22-2.06 Ga[75]期间，带状铁层在大约1.8 Ga后消失。这种低 pO_2 模式溶液也有石膏主导的硫埋藏，尽管黄铁矿氧化主导硫输入(这甚至适用于太古代“缺氧”模式溶液，因

为黄铁矿氧化被错误地认为在 pO_2 左右完成。10-7 PAL)。这意味着硫循环不平衡，硫从黄铁矿转移到石膏沉积储层，以及相应的碳循环不平衡，电子从黄铁矿转移到有机碳沉积储层。这种硫循环不平衡在元古代的时间尺度上是不可持续的，与元古代石膏沉积的偶发性质不一致，也与广泛缺氧的海洋条件沉积大量含氧页岩的证据不一致。此外，从 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{34}S$ 记录以及包括沉积储层的模型中可以很好地确定，S从黄铁矿到石膏的主要转移(以及相应的从黄铁矿到有机碳的电子转移)发生在古生代[22,30]。模拟的低 pO_2 状态也具有最小的有机碳氧化风化作用，因为这被错误地认为[47]过早地依赖于 pO_2 (表1)。由于有机碳埋藏相当大，这意味着有机碳沉积储层在元古代时期大量生长(图2c)。这是一个更适合于大氧化作用之前的情景，而不是大氧化作用之后[47]。预测的碳埋藏有机组分比今天大得多，这意味着比观测到的0‰(如果进行模拟)更高 $\delta^{13}C$ 。为了解决这个问题，作者引用了一个(未模拟的)同位素重的自生碳酸盐汇，但自生碳酸盐通常同位素轻而不重[76]。

6.3. 杂树林

我和同事们共同努力，将COPSE(碳、氧、磷、硫和演化)模型(针对显生宙[30,77]开发和测试过)扩展到元古代[47,78,79]，试图理解地球系统是如何运作的，并检验假设以确定它是如何运作的。COPSE是一个包括沉积岩储层的地球表面模型，遵循了Garrels、Berner等人的传统。它(尚未)包括物质或与地幔的氧化还原交换(或向太空损失的H)。它维持海洋-大气氧化还原平衡，并在整个海洋-大气-大气-沉积物系统中保存物质和氧化还原当量(电子)。COPSE包括C、O、P、S和N循环(尽管一些已发表的作品删除了S循环[47]，原因如下)。大气 pO_2 是相互作用的，预测其稳定水平是模型的关键目标。COPSE预测了碳($\delta^{13}C$)、硫($\delta^{34}S$)和锶($87Sr/86Sr$)的稳定同位素记录，以实现数据的模型测试。COPSE受太阳光度变化、构造因素(脱气、隆升/侵蚀)和生物因素的影响。

关键的过程表征包括在实际侵蚀速率范围内运行详细的一维风化模型的基础上仔细处理氧化风化(C和S)[47]。这预示着黄铁矿氧化在 pO_2 约0.1 PAL以下停止完成，有机碳氧化在约0.01 PAL下停止，并且对 pO_2 约0.1 PAL左右的变化特别敏感。COPSE包括陆地植物对今天有机碳埋藏的主要贡献，当在中古生代之前移除时，不可避免地产生较低的 pO_2 和较低的 $\delta^{13}C$ 约0‰(而不是约0‰)。2‰)，与数据一致[30]。COPSE不假设在缺氧条件下有机碳掩埋效率更高

条件, 但确实包括在缺氧条件下从有机物中更有效地回收P, 这是公认的。无论是在河流/河口还是在缺氧水柱中, 在较低的 pO_2 下, 它都不能更有效地清除P。磷通量的参数化基于氧或富氧条件, 没有对含铁磷循环的特殊区分——因为, 像其他模型一样, 它没有区分富氧条件和含铁条件。COPSE包括N循环, 但不区分硝态氮储层中的铵, 也不预测 $\delta^{15}N$ 。生物泵的效率没有变化。COPSE模拟了古生代早期和元古代之前的主要缺氧海洋, 其中N和生产力水平与现代相当, 但P水平大约是现代水平的两倍(需要支持丰富的N固定和平衡的N循环)。

元古代COPSE模拟结果表明, 在缺氧海洋条件下, 黄铁矿埋藏主导S去除, 黄铁矿沉积储层主导石膏储层。黄铁矿氧化后的黄铁矿埋藏对地球氧化还原态或大气 pO_2 没有净影响。因此, 在一项元古代研究中, 假设S循环是平衡的, 并为简单起见而移除[47]。这与CANOPS(从石膏到黄铁矿的净转移)和LaaSch(从黄铁矿到石膏的净转移)的(隐含的)不平衡硫循环形成对比。COPSE预测稳定的元古代大气 $pO_2 \sim 0.1$ PAL, 下限为 $pO_2 \sim 0.01$ PAL, 低于此下限, 大氧化被逆转, 因为有机碳埋藏(电子去除)不足以超过被迅速氧化的还原火山气体的输入[47]。有机碳的不完全氧化风化是关键的氧调节剂, 它导致稳定 $\delta^{13}C$ 约为0‰的稳健预测, 与长期记录一致。在一项新元古代研究中[79], 受板块构造模型推断出的脱气增加的驱动, COPSE预测 pO_2 从大约0.2增加到大约0.3 PAL, 可以合理地匹配 $\delta^{34}S$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的记录。COPSE的后续工作表明, 在早期零星的石膏沉积之后, 石膏蒸发岩风化事件可以维持大而持久的新元古代负 $\delta^{13}C$ 漂移(特别是“Shuram”事件)[80]。

6.4. 比较与评价

作为理解元古代世界如何运作的方法, 这三种模型在它们可以应用的时间尺度上有所不同(图1)。CANOPS(迄今为止使用的)适用于推断比 pO_2 更短的时间尺度变量[33], 但不适用于考虑 pO_2 在10+ Myr时间尺度上的调节或氧化还原平衡[71]。LaaSch需要进行较大的修改, 之后可能适用于 pO_2 时间尺度, 但不适用于100+ Myr沉积时间尺度[72,73]。COPSE适用于 pO_2 和沉积时间尺度, 但缺少与地幔更长的时间尺度的交换。CANOPS和LaaSch的结构限制导致他们预测氧化还原[71]和/或关键元素循环[71,72]的长期不平衡, 这与数据不一致。总体而言, CANOPS比LaaSch具有更好的过程表示, 因此, 如果可以克服其时间尺度限制(或在研究设计中更仔细地考虑), 它具有更大的潜力。

作为确定元古代世界如何运作的方法, COPSE做出了可测试的预测, 并成功地模拟了关键记录, 特别是 $\delta^{13}C$ 。CANOPS定性地捕获了页岩的低有机碳含量, LaaSch讨论了他们的结果对 $\delta^{13}C$ 的影响, 但CANOPS和LaaSch都不能定量地预测代理变量。因此, 他们无法检验假设(在任何定量意义上)。

所有的模型都包含可争议的流程表示——尽管至少在COPSE中, 如果模型无法匹配代理数据, 这些表示(原则上)可以被伪造。COPSE认识到植物对今天有机碳埋藏和氧平衡的贡献, 而CANOPS和LaaSch忽略了这一点。这必然在COPSE中产生较低的元古宙-早古生代 pO_2 , 而CANOPS和LaaSch则通过强反馈产生双稳定, 包括一个可选的低 pO_2 稳定状态。第三种可能是复杂生命的出现本身改变了 pO_2 。为了实现稳定的低 pO_2 , CANOPS假设铁矿物非常有效地去除(缺氧)深海底部的P, LaaSch假设河流/河口非常有效地去除P, 但这些沉积环境都没有被保存下来(使这些假设无法验证)。COPSE假设在缺氧的海洋条件下, 铁矿物去除P的效率较低, 这值得修订。CANOPS和LaaSch也假设有机碳埋藏效率在缺氧条件下显著增加, 而COPSE则不然, 这方面的经验数据存在广泛争议[37]。

7. 将复杂生命与生物地球化学循环联系起来的模型

模拟复杂生命与生物地球化学循环之间因果关系的工作较少。

有一种假设认为, 第一代掠食性原生生物以最小的浮游植物细胞(蓝藻)为食, 会使营养物质未得到充分利用, 从而为更大的浮游植物细胞(藻类)创造了一个生态位[16], 这种假设是基于对海洋群落中大小结构的经典模型的改编[81]。滤食性海绵通过先于最小的浮游植物细胞, 也选择了较大的(真核)藻类[4], 这一假设遵循同样的逻辑——尽管海绵的选择作用有多强还有待建模。

同样的模型[81]启发了一个假设, 即假定的极端元古代营养限制可能限制了浮游植物的细胞大小和真核藻类的扩张[7]。最近在GENIE中纳入了一个大小结构的海洋生态系统[82], 证实了最初的结果[81], 即规定的营养物质限制了细胞的大小和营养结构——例如, 如果 $PO_4 < 0.1$ POL[82], 则不包括浮游动物。然而, 如果GENIE是一个开放的磷循环, 那么相应的弱生物泵和对沉积物的有限P供应应该会导致海洋 $[PO_4]$ 上升并在更高浓度下重新平衡。此外, 当今海洋中最丰富的藻类是1-3微米直径的混合营养体, 它们以蓝藻为食[83], 即使在目前海洋营养水平的1%下也不会被排除在外[82]。因此, 缺乏营养物质阻碍海洋藻类扩张的假设缺乏当前观测和模型的支持。

虽然CANOPS假设生物泵的效率自中元古代以来就降低了, LaaSCh假设效率降低了很多, COPSE假设效率没有变化, 但其他模型已经开始研究假设的生物泵效率提高的影响[4,14]。对海洋氧化还原结构的影响被认为是独立于对磷水平的影响之外的, 但在大于 10^{-4} 年的时间尺度上, 这些影响应该一致地结合在一起[4,16]。

三维GENIE模拟显示, 在没有有效的生物泵的情况下, 有机物的扩散将需氧量集中在海洋表面以下的中间水域, 在那里产生最强烈的缺氧[25]。这可能使深海因来自高纬度地表水的通气而含氧, 因为有机物的需氧量很少或没有——假设 $pO_2 > 0.001$ PAL和20 Sv的通气足以超过来自洋中脊的非生物还原剂输入[25]。低效的生物泵也使得使陆架海较深部分缺氧变得更加困难。随着生物泵的效率越来越高, 这就把氧气需求转移到了更深的水域和沉积物上, 使得驱动深层大陆架和深海缺氧变得更容易, 但使(近)地表水缺氧变得更加困难。

然而, 生物泵的变化对海洋P库存量的影响(超过约 10^{-4} 年的时间尺度), 因此水柱中的总需氧量在相反的方向起作用。简单的计算表明, 从蓝藻细胞到藻类细胞会导致下沉的终端速度增加大约10倍, 到达沉积物的物质增加2.5倍[84]。效率较低的生物泵需要更高的限制营养水平来平衡磷循环, 而泵效率的提高往往会降低这些营养水平, 从而降低水柱中的总需氧量。对净效应的简单建模[85]支持了先前的假设[4,16], 即营养物存量的变化占主导地位——泵较弱时, P水平较高, 因此深度缺氧更强烈。随着泵的增强, 这倾向于降低海洋P水平和缺氧倾向。对有机碳埋藏和大气 pO_2 的(更长的)时间尺度影响可能再次以相反的方向起作用: 如果 C_{org}/P_{react} 埋藏比随着海洋氧合而下降, 这将导致 pO_2 下降, 最终恢复缺氧, 并产生长时间尺度振荡的可能性[88,87]。其他建模预测, 生物泵效率的提高降低了大气 pCO_2 , 并可能促成了触发雪球地球事件[88]。

模型尚未模拟包括海绵和“rangeomorph”叶子在内的无底栖动物的影响, 这些动物将资源集中在它们所在的沉积物上[17]。然而, 模型已经开始考虑移动动物、穴居动物和生物扰流动物对生物地球化学循环的影响[18,19]。包括在COPSE中, 生物扰动动物通过给上层沉积物加氧, 增加了磷的滞留, 降低了 $(C/P)_{org}$ 埋藏比, 导致大气 pO_2 的下降和稳定, 这与晚寒武纪-奥陶纪海洋脱氧的证据一致[19]。生物扰动深度显著增加的假设时间受到了批评, 并被认为是在古生代晚得多的时期[89]。然而, 后续版本的COPSE表明, 浅挖洞对C、S和P沉积物

循环的早期非线性影响比后期影响更适合 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{34}S$ 和海洋氧化还原数据[90]。除了这个简单的箱形模型外, 详细的一维反应输运沉积物模型也提供了一些支持, 即生物扰动降低了Corg/Preact掩埋比[91]。显然, 这种更详细的过程建模可以进一步深入了解生物扰动对磷物种形成的影响。

8. 方式前进

元古代生物地球化学建模的改进还有相当大的空间。更好的风化、运输和沉积环境模型可以提高对代用物的理解和解释。全球生物地球化学循环模型需要建立在完善的原则基础上, 结合它们所涉及的时间尺度的适当储集层和过程——考虑到大气氧调节, 这意味着加强地球表面氧化还原平衡, 并包括沉积储集层。生物地球化学模型应该预测可测试的代理数据目标, 并且添加代理目标有可能约束模型结果-例如, COPSE可以预测 $\Delta^{17}O$ 并更好地预测磷物种形成。一旦建立了适当的模型结构和与数据的联系, 一个关键的未解决的挑战是确定是否以及如何能在 $pO_2 \sim 0.001$ PAL下调节大气氧。预测 pO_2 和营养水平的长期波动也是一个关键目标, 这将需要重建构造驱动因素并表示它们如何影响气候和风化。

生物地球化学模型还应该探索过程假设的更广泛的“可能性空间”。大多数现有模型假设磷是最终的限制性营养物质, 尽管COPSE和GENIE发现氮在缺氧广泛存在时更接近限制性, 这表明微量金属对固氮的可能限制值得考虑[31]。目前的模型还假设海洋浮游植物在元古代主导了全球初级生产, 但如果我们认真对待现有的浮游植物生产力低得多的预测[33,71,72,84,92], 那么建模应该考虑陆架海底、淡水和/或陆地上的微生物垫[27]是否可能对全球生产力做出重大贡献。更完整的地球系统建模, 包括其他复杂生命的潜在重要因素, 特别是气候和“雪球地球”事件的发生, 也将增加洞察力并限制结果。

生物地球化学条件与复杂生命的兴起之间存在重要反馈的可能性, 需要超越生物地球化学建模的方法。基于性状的生理和生态建模可以捕获特定类型复杂生命的环境约束, 并将其与生物地球化学建模相结合, 可以捕获由此产生的反馈。例如, 海绵泵送代谢[93]及其流体动力学[94]的生理约束模型可以与其对浮游植物群落大小结构和生物地球化学循环的影响模型相耦合。浮游植物群落动态的尺寸结构模型[81,82]可以扩展到模拟不同细胞大小、粪便颗粒、浮游动物垂直迁移等对生物泵的影响[95-97], 以及由此产生的生物地球化学反馈。这

更全面的方法将提供新的机会——根据经验数据检验假设。例如，结合分子系统发育和根据化石的最小年龄校准的宽松分子钟，可以为特定特征(如动物内脏)的起源提供时间估计。可以从这些特征映射到它们的生物地球化学后果的模型，包括可观察到的代理，然后提供测试和完善这些年龄估计的潜力。

9. 总结与启示

与复杂生命的兴起相关的大气氧和海洋营养水平的现有模式之间的一些分歧，是为较短时间尺度设计的概念框架应用于较长时间尺度和问题的结果，这需要额外的过程和平衡。有些是由于对不确定的过程表示存在分歧，有些是由于某些模型中过程表示存在明显缺陷。

考虑到这些模式的局限性，我得出结论，根据 pO_2 变化的时间，在大约0.01-0.4 PAL范围内变化的前古宙大气 pO_2 在机械上是合理的，并且可以与现有的代理一致。目前还没有一致的生物地球化学循环模型表明， pO_2 如何在长时间尺度上被调节在小于或等于0.001 PAL的水平，如果我们认识到还原剂的输入会在近地表环境中造成不平衡的缺氧条件，那么从模型解释中还不清楚任何代理都需要如此低的水平。然而，这并不排除这种条件发生的可能性，它应该激发进一步的建模，看看它们是否以及如何发生。同时，鉴于目前对它们最低需氧量的估计，尚不清楚茎类动物、海绵动物或简单的双边动物的进化是否因缺氧而受阻。然而，同样的还原剂输入可以产

生局部缺氧和缺氧代理特征，这显然会给那些局部环境中的动物带来问题。此外， pO_2 不足和/或不稳定的氧化还原条件仍有可能限制了后来需氧量更高的动物特征和生活方式的兴起。

一个非常广泛的稳定的元古代磷水平和相关的生产力可能与现有的磷埋藏数据一致，这取决于有争议的和很大程度上未经检验的模型假设。此外，磷-磷水平可能比雷德菲尔德比值高出几倍，在一个基本上缺氧的海洋中，磷-磷水平可能接近限制氮水平。大气 pO_2 越低，与非均质海洋氧化还原结构时代相一致的限制营养水平越低，但地球表面氧化还原平衡需要与今天相当数量级的海洋有机碳埋藏通量。这使得在复杂生命出现之前解决生物泵的效率以及在更缺氧的海洋中有机碳再矿化的效率变得至关重要。在我们有更多磷物种形成的数据和针对它们的测试模型之前，陪审团应该对元古代的营养水平保持观望。目前，还没有决定性的证据支持藻类在低温纪之前的营养限制，这使得藻类明显晚崛起到生态突出成为一个未解之谜。

复杂生命对生物地球化学循环的影响仍有待探索，目前的模型表明，这些影响可能是实质性的。

数据的可访问性。 讨论的所有数据均摘自引用文献，可在其中找到。

相互竞争的利益。 我声明我没有任何利益冲突。

资金。 这项工作得到了自然环境研究委员会的支持，通过生物圈进化、过渡和恢复计划(批准号:NE/P013651/1)。**致谢。** 我感谢 Jochen Brocks 就模型的使用提出了探索性的问题，Stuart Daines 和 Richard Boyle 提供了宝贵的意见，皇家学会讨论和卫星会议的其他组织者和参与者激发了讨论，两位匿名审稿人提供了积极的反馈，改进了论文。

参考文献。

- Planavsky NJ, Reinhard CT, Wang X, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird RH, Johnson T, Fischer WW, Lyons TW. 2014 Low Mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science* 346, 635–638. (doi:10.1126/science.1258410)
- Sperling EA, Frieder CA, Raman AV, Girguis PR, Levin LA, Knoll AH. 2013 Oxygen, ecology, and the Cambrian radiation of animals. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 110, 13 446–13 451. (doi:10.1073/pnas.1312778110)
- Butterfield NJ. 2009 Oxygen, animals and oceanic ventilation: an alternative view. *Geobiology* 7, 1–7. (doi:10.1111/j.1472-4669.2009.00188.x)
- Lenton TM, Boyle RA, Poulton SW, Shields GA, Butterfield NJ. 2014 Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era. *Nat. Geosci.* 7, 257–265. (doi:10.1038/ngeo2108)
- Davidson EH, Erwin DH. 2006 Gene regulatory networks and the evolution of animal body plans. *Science* 311, 796–800. (doi:10.1126/science.11113832)
- Boyle RA, Lenton TM, Williams HTP. 2007 Neoproterozoic 'snowball Earth' glaciations and the evolution of altruism. *Geobiology* 5, 337–349. (doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00115.x)
- Brocks JJ, Jarrett AJM, Sarantoin E, Hallmann C, Hoshino Y, Liyanage T. 2017 The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals. *Nature* 548, 578–581. (doi:10.1038/nature23457)
- Nursall JR. 1959 Oxygen as a prerequisite to the origin of the Metazoa. *Nature* 183, 1170–1172. (doi:10.1038/1831170b0)
- Mills DB, Ward LM, Jones C, Sweeten B, Forth M, Treusch AH, Canfield DE. 2014 Oxygen requirements of the earliest animals. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 111, 4168–4172. (doi:10.1073/pnas.1400547111)
- Sperling EA, Knoll AH, Girguis PR. 2015 The ecological physiology of Earth's second oxygen revolution. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 46, 215–235.
- Poulton SW, Fralick PW, Canfield DE. 2010 Spatial variability in oceanic redox structure 1.8-billion years ago. *Nat. Geosci.* 3, 486–490. (doi:10.1038/ngeo889)
- Maynard Smith J, Szathmáry E. 1995 The major transitions in evolution. Oxford, UK: Freeman.
- Okasha S. 2006 Evolution and the levels of selection. Oxford, UK: Oxford University Press.
- Logan GB, Hayes JM, Hieshima GB, Summons RE. 1995 Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycles. *Nature* 376, 53–56. (doi:10.1038/376053a0)
- Butterfield NJ. 2011 Animals and the invention of the Phanerozoic Earth system. *Trends Ecol. Evol.* 26, 81–87. (doi:10.1016/j.tree.2010.11.012)
- Lenton TM, Daines SJ. 2018 The effects of marine eukaryote evolution on phosphorus, carbon and oxygen cycling across the Proterozoic-Phanerozoic

- transition. *Emerg. Top. Life Sci.* ETL520170156. (doi:10. 1042/ETLS20170156)
17. Budd GE, Jensen S. 2017 The origin of the animals and a 'Savannah' hypothesis for early bilaterian evolution. *Biol. Rev.* 92, 446–473. (doi:10.1111/brv.12239)
 18. Canfield DE, Farquhar J. 2009 Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 106, 8123–8127. (doi:10.1073/pnas.0902037106)
 19. Boyle RA, Dahl TW, Dale AW, Shields-Zhou GA, Zhu M, Brasier MD, Canfield DE, Lenton TM. 2014 Stabilization of the coupled oxygen and phosphorus cycles by the evolution of bioturbation. *Nat. Geosci.* 7, 671–676. (doi:10.1038/ngeo2213)
 20. Kump LR. 1989 Chemical stability of the atmosphere and ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (Glob. Planet. Change Sect.) 75, 123–136. (doi:10.1016/0031-0182(89)90187-9)
 21. Hayes JM, Waldbauer JR. 2006 The carbon cycle and associated redox processes through time. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361, 931–950. (doi:10.1098/rstb.2006.1840)
 22. Garrels RM, Lerman A. 1981 Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 78, 4652–4656. (doi:10.1073/pnas.78.8.4652)
 23. Garrels RM, Lerman A, Mackenzie FT. 1976 Controls of atmospheric O₂ and CO₂: past, present, and future. *Am. Sci.* 64, 306–315.
 24. Garrels RM, Perry Jr EA. 1974 Cycling of carbon, sulfur, and oxygen through geologic time. In *The sea* (ed. E Goldberg), pp. 303–336. New York, NY: Wiley.
 25. Lenton TM, Daines SJ. 2017 Biogeochemical transformations in the history of the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 9, 31–58. (doi:10.1146/annurev-marine-010816-060521)
 26. Burdige DJ. 2005 Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: a re-assessment. *Global Biogeochem. Cycles* 19, GB4011. (doi:10.1029/2004GB002368)
 27. Lenton TM, Daines SJ. 2017 Matworld—the biogeochemical effects of early life on land. *New Phytol.* 215, 531–537. (doi:10.1111/nph.14338)
 28. Tyrrell T. 1999 The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400, 525–531. (doi:10.1038/22941)
 29. Lenton TM, Watson AJ. 2000 Redfield revisited: 1. Regulation of nitrate, phosphate and oxygen in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 225–248. (doi:10.1029/1999GB900065)
 30. Lenton TM, Daines SJ, Mills BJW. 2018 COPSE reloaded: an improved model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Earth Sci. Rev.* 178, 1–28. (doi:10.1016/j.earscirev.2017.12.004)
 31. Anbar AD, Knoll AH. 2002 Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? *Science* 297, 1137–1142. (doi:10.1126/science.1069651)
 32. Derry LA. 2015 Causes and consequences of mid-Proterozoic anoxia. *Geophys. Res. Lett.* 42, 8538–8546. (doi:10.1002/2015GL065232)
 33. Betts JN, Holland HD. 1991 The oxygen content of ocean bottom waters, the burial efficiency of organic carbon, and the regulation of atmospheric oxygen. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (Glob. Planet. Change Sect.) 97, 5–18. (doi:10.1016/0031-0182(91)90178-T)
 34. Van Cappellen P, Ingall ED. 1994 Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography* 9, 677–692. (doi:10.1029/94PA01455)
 35. Van Cappellen P, Ingall ED. 1996 Redox stabilisation of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity. *Science* 271, 493–496. (doi:10.1126/science.271.5248.493)
 36. Katsev S, Crowe SA. 2015 Organic carbon burial efficiencies in sediments: the power law of mineralization revisited. *Geology* 43, 607–610. (doi:10.1130/g36626.1)
 37. Tostevin R, Mills BJW. 2020 Reconciling proxy records and models of Earth's oxygenation during the Neoproterozoic and Palaeozoic. *R. Soc. Interface Focus* 10, 20190137. (doi:10.1098/rsfs.2019.0137)
 38. Blamey NJF, Brand U, Parnell J, Spear N, Lécuyer C, Benison K, Meng F, Ni P. 2016 Paradigm shift in determining Neoproterozoic atmospheric oxygen. *Geology* 44, 651–654. (doi:10.1130/g37937.1)
 39. Yeung LY. 2017 Low oxygen and argon in the Neoproterozoic atmosphere at 815 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett.* 480, 66–74. (doi:10.1016/j.epsl.2017.09.044)
 40. Segura A, Krelove K, Kasting JF, Sommerlatt D, Meadows V, Crisp D, Cohen M, Mlawer E. 2003 Ozone concentrations and ultraviolet fluxes on Earth-like planets around other stars. *Astrobiology* 3, 689–708. (doi:10.1089/153110703322736024)
 41. Crockford PW et al. 2018 Triple oxygen isotope evidence for limited mid-Proterozoic primary productivity. *Nature* 559, 613–616. (doi:10.1038/s41586-018-0349-y)
 42. Planavsky NJ, Cole DB, Isson TT, Reinhard CT, Crockford PW, Sheldon ND, Lyons TW. 2018 A case for low atmospheric oxygen levels during Earth's middle history. *Emerg. Top. Life Sci.* 2, 149–159. (doi:10.1042/etls20170161)
 43. Rye R, Holland HD. 1998 Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: a critical review. *Am. J. Sci.* 298, 621–672. (doi:10.2475/ajs.298.8.621)
 44. Yokota K, Kanzaki Y, Murakami T. 2013 Weathering model for the quantification of atmospheric oxygen evolution during the Paleoproterozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 332–347. (doi:10.1016/j.gca.2013.03.015)
 45. Sheldon ND. 2006 Precambrian paleosols and atmospheric CO₂ levels. *Precambrian Res.* 147, 148–155. (doi:10.1016/j.precamres.2006.02.004)
 46. Daines SJ, Mills BJW, Lenton TM. 2017 Atmospheric oxygen regulation at low Proterozoic levels by incomplete oxidative weathering of sedimentary organic carbon. *Nat. Commun.* 8, 14379. (doi:10.1038/ncomms14379)
 47. Canfield DE, Zhang S, Frank AB, Wang X, Wang H, Su J, Ye Y, Frei R. 2018 Highly fractionated chromium isotopes in Mesoproterozoic-aged shales and atmospheric oxygen. *Nat. Commun.* 9, 2871. (doi:10.1038/s41467-018-05263-9)
 48. Gilleaudeau GJ, Frei R, Kaufman AJ, Kah LC, Azmy K, Bartley JK, Chernyavskiy P, Knoll AH. 2016 Oxygenation of the mid-Proterozoic atmosphere: clues from chromium isotopes in carbonates. *Geochim. Perspect. Lett.* 2, 178–187. (doi:10.7185/geochemlet.1618)
 49. Diamond CW, Lyons TW. 2018 Mid-Proterozoic redox evolution and the possibility of transient oxygenation events. *Emerg. Top. Life Sci.* 2, 235–245. (doi:10.1042/etls20170146)
 50. Johnson JE, Gerpheide A, Lamb MP, Fischer WW. 2014 O₂ constraints from Paleoproterozoic detrital pyrite and uraninite. *Geol. Soc. Am. Bull.* 126, 813–830. (doi:10.1130/b30949.1)
 51. Johnson AC, Romaniello SJ, Reinhard CT, Gregory DD, Garcia-Robledo E, Revsbech NP, Canfield DE, Lyons TW, Anbar AD. 2019 Experimental determination of pyrite and molybdenite oxidation kinetics at nanomolar oxygen concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 249, 160–172. (doi:10.1016/j.gca.2019.01.022)
 52. Wallmann K, Flögel S, Scholz F, Dale AW, Kemena TP, Steinig S, Kuhnt W. 2019 Periodic changes in the Cretaceous ocean and climate caused by marine redox see-saw. *Nat. Geosci.* 12, 456–461. (doi:10.1038/s41561-019-0359-x)
 53. Reinhard CT, Planavsky NJ, Robbins LJ, Partin CA, Gill BC, Lalonde SV, Bekker A, Konhauser KO, Lyons TW. 2013 Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 110, 5357–5362. (doi:10.1073/pnas.1208622110)
 54. Slack JF, Grenne T, Bekker A. 2009 Seafloor-hydrothermal Si-Fe-Mn exhalites in the Pecos greenstone belt, New Mexico, and the redox state of ca. 1720 Ma deep seawater. *Geosphere* 5, 302–314. (doi:10.1130/ges00220.1)
 55. Slack JF, Grenne T, Bekker A, Rouxel OJ, Lindberg PA. 2007 Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* 255, 243–256. (doi:10.1016/j.epsl.2006.12.018)
 56. Reinhard CT, Planavsky NJ, Olson SL, Lyons TW, Erwin DH. 2016 Earth's oxygen cycle and the evolution of animal life. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 113, 8933–8938. (doi:10.1073/pnas.1521544113)
 57. Monteiro FM, Pancost RD, Ridgwell A, Donnadieu Y. 2012 Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2): model-data comparison. *Paleoceanography* 27, PA4209. (doi:10.1029/2012PA002351)
 58. Meyer KM, Ridgwell A, Payne JL. 2016 The influence of the biological pump on ocean chemistry: implications for long-term trends in marine redox chemistry, the global carbon cycle, and marine animal ecosystems. *Geobiology* 14, 207–219. (doi:10.1111/gbi.12176)

60. Bellefroid EJ, Hood AVS, Hoffman PF, Thomas MD, Reinhard CT, Planavsky NJ. 2018 Constraints on Paleoproterozoic atmospheric oxygen levels. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 115, 8104–8109. (doi:10.1073/pnas.1806216115)
61. Bjerrum CJ, Canfield DE. 2002 Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides. *Nature* 417, 159–162. (doi:10.1038/417159a)
62. Konhauser KO, Lalonde SV, Amskold L, Holland HD. 2007 Was there really an Archean phosphate crisis? *Science* 315, 1234. (doi:10.1126/science.1136328)
63. Jones C, Nomosatryo S, Crowe SA, Bjerrum CJ, Canfield DE. 2015 Iron oxides, divalent cations, silica, and the early earth phosphorus crisis. *Geology* 43, 135–138. (doi:10.1130/g36044.1)
64. Planavsky NJ, Rouxel OJ, Bekker A, Lalonde SV, Konhauser KO, Reinhard CT, Lyons TW. 2010 The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature* 467, 1088–1090. (doi:10.1038/nature09485)
65. Guilbaud R, Poulton SW, Thompson J, Husband KF, Zhu M, Zhou Y, Shields GA, Lenton TM. 2020 Phosphorus-limited conditions in the early Neoproterozoic ocean maintained low levels of atmospheric oxygen. *Nat. Geosci.* 13, 296–301. (doi:10.1038/s41561-020-0548-7)
66. Naafs BDA, Monteiro FM, Pearson A, Higgins MB, Pancost RD, Ridgwell A. 2019 Fundamental different global marine nitrogen cycling in response to severe ocean deoxygenation. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 24 979–24 984. (doi:10.1073/pnas.1905553116)
67. Crockford PW et al. 2019 Claypool continued: extending the isotopic record of sedimentary sulfate. *Chem. Geol.* 513, 200–225. (doi:10.1016/j.chemgeo.2019.02.030)
68. Hodgskiss MSW, Crockford PW, Peng Y, Wing BA, Horner TJ. 2019 A productivity collapse to end Earth's Great Oxidation. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 17 207–17 212. (doi:10.1073/pnas.1900325116)
69. Ozaki K, Tajika E. 2013 Biogeochemical effects of atmospheric oxygen concentration, phosphorus weathering, and sea-level stand on oceanic redox chemistry: implications for greenhouse climates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 129–139. (doi:10.1016/j.epsl.2013.04.029)
70. Ozaki K, Tajima S, Tajika E. 2011 Conditions required for oceanic anoxia/euxinia: constraints from a one-dimensional ocean biogeochemical cycle model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 270–279. (doi:10.1016/j.epsl.2011.02.011)
71. Ozaki K, Reinhard CT, Tajika E. 2019 A sluggish mid-Proterozoic biosphere and its effect on Earth's redox balance. *Geobiology* 17, 3–11. (doi:10.1111/gbi.12317)
72. Laakso TA, Schrag DP. 2017 A theory of atmospheric oxygen. *Geobiology* 15, 366–384. (doi:10.1111/gbi.12230)
73. Laakso TA, Schrag DP. 2014 Regulation of atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 388, 81–91. (doi:10.1016/j.epsl.2013.11.049)
74. Burdige DJ. 2007 Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chem. Rev.* 107, 467–485. (doi:10.1021/cr050347q)
75. Bekker A, Holland HD. 2012 Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 317–318, 295–304. (doi:10.1016/j.epsl.2011.12.012)
76. Naehr TH, Eichhubl P, Orphan VJ, Hovland M, Paull CK, Ussler W, Lorenson TD, Greene HG. 2007 Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: a comparative study. *Deep Sea Res. Part II* 54, 1268–1291. (doi:10.1016/j.dsr2.2007.04.010)
77. Bergman NM, Lenton TM, Watson AJ. 2004 COPSE: a new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 304, 397–437. (doi:10.2475/ajs.304.5.397)
78. Mills B, Lenton TM, Watson AJ. 2014 Proterozoic oxygen rise linked to shifting balance between seafloor and terrestrial weathering. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 111, 9073–9078. (doi:10.1073/pnas.1321679111)
79. Williams JJ, Mills BJW, Lenton TM. 2019 A tectonically-driven Ediacaran oxygenation event. *Nat. Commun.* 10, 2690. (doi:10.1038/s41467-019-10286-x)
80. Shields GA, Mills BJW, Zhu M, Raub TD, Daines SJ, Lenton TM. 2019 Unique Neoproterozoic carbon isotope excursions sustained by coupled evaporite dissolution and pyrite burial. *Nat. Geosci.* 12, 823–827. (doi:10.1038/s41561-019-0434-3)
81. Armstrong RA. 1994 Grazing limitation and nutrient limitation in marine ecosystems: steady state solutions of an ecosystem model with multiple food chains. *Limnol. Oceanogr.* 39, 597–608. (doi:10.4319/lo.1994.39.3.0597)
82. Reinhard CT, Planavsky NJ, Ward BA, Love GD, Le Hir G, Ridgwell A. 2020 The impact of marine nutrient abundance on early eukaryotic ecosystems. *Geobiology* 18, 139–151. (doi:10.1111/gbi.12384)
83. Kamennaya NA, Kennaway G, Fuchs BM, Zubkov MV. 2018 'Pomacystosis'—semi-phagocytosis of cyanobacteria by the smallest marine algae. *PLoS Biol.* 16, e2003502. (doi:10.1371/journal.pbio.2003502)
84. Laakso TA, Schrag DP. 2018 Limitations on limitation. *Global Biogeochem. Cycles* 32, 486–496. (doi:10.1002/2017gb005832)
85. Lovecchio E, Lenton TM. 2020 BPOP-v1 model: exploring the impact of changes in the biological pump on the shelf sea and ocean nutrient and redox state. *Geosci. Model Dev.* 13, 1865–1883. (doi:10.5194/gmd-13-1865-2020)
86. Handoh IC, Lenton TM. 2003 Periodic mid-Cretaceous oceanic anoxic events linked by oscillations of the phosphorus and oxygen biogeochemical cycles. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1092. (doi:10.1029/2003GB002039)
87. Alcott LJ, Mills BJW, Poulton SW. 2019 Stepwise Earth oxygenation is an inherent property of global biogeochemical cycling. *Science* 366, 1333–1337. (doi:10.1126/science.aax6459)
88. Tziperman E, Halevy I, Johnston DT, Knoll AH, Schrag DP. 2011 Biologically induced initiation of Neoproterozoic snowball-Earth events. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 108, 15 091–15 096. (doi:10.1073/pnas.1016361108)
89. Tarhan LG, Droser ML, Planavsky NJ, Johnston DT. 2015 Protracted development of bioturbation through the early Palaeozoic Era. *Nat. Geosci.* 8, 865–869. (doi:10.1038/ngeo2537)
90. van de Velde S, Mills BJW, Meysman FJR, Lenton TM, Poulton SW. 2018 Early Palaeozoic ocean anoxia and global warming driven by the evolution of shallow burrowing. *Nat. Commun.* 9, 2554. (doi:10.1038/s41467-018-04973-4)
91. Dale AW, Boyle RA, Lenton TM, Ingall ED, Wallmann K. 2016 A model for microbial phosphorus cycling in bioturbated marine sediments: significance for phosphorus burial in the early Paleozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 189, 251–268. (doi:10.1016/j.gca.2016.05.046)
92. Laakso TA, Schrag DP. 2019 A small marine biosphere in the Proterozoic. *Geobiology* 17, 161–171. (doi:10.1111/gbi.12323)
93. Leys SP, Yahel G, Reidenbach MA, Tunncliffe V, Shavit U, Reisswig HM. 2011 The sponge pump: the role of current induced flow in the design of the sponge body plan. *PLoS ONE* 6, e27787. (doi:10.1371/journal.pone.0027787)
94. Asadzadeh SS, Larsen PS, Riisgård HU, Walther JH. 2019 Hydrodynamics of the leucon sponge pump. *J. R. Soc. Interface* 16, 20180630. (doi:10.1098/rsif.2018.0630)
95. Boyd PW. 2015 Toward quantifying the response of the oceans' biological pump to climate change. *Front. Mar. Sci.* 2, 77. (doi:10.3389/fmars.2015.00077)
96. Polimene L, Salliey S, Clark D, Mitra A, Allen JJ. 2016 Biological or microbial carbon pump? The role of phytoplankton stoichiometry in ocean carbon sequestration. *J. Plankton Res.* 39, 180–186. (doi:10.1093/plankt/fbw091)
97. Archibald KM, Siegel DA, Doney SC. 2019 Modeling the impact of zooplankton diel vertical migration on the carbon export flux of the biological pump. *Global Biogeochem. Cycles* 33, 181–199. (doi:10.1029/2018gb005983)