

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021052

引用格式: 闵思雨, 邱晨, 施晓聪, 吴荣昌, 邵庆丰, 陈曦, 凌洪飞. 2023. 铀同位素示踪早奥陶世特马豆克期海洋氧化还原状态演化[J]. 高校地质学报, 29(2): 147–160

铀同位素示踪早奥陶世特马豆克期海洋氧化还原状态演化

闵思雨¹, 邱晨¹, 施晓聪², 吴荣昌², 邵庆丰³, 陈曦¹, 凌洪飞^{1*}

1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023;
2. 中国科学院南京地质古生物研究所, 现代古生物学和地层学国家重点实验室,
中国科学院 生物演化与环境卓越创新中心, 南京 210008;
3. 虚拟地理环境教育部重点实验室, 南京师范大学, 南京 210023

摘要: 古海洋的氧化还原状态是影响动物演化的重要环境因素之一。奥陶纪特马豆克期处于奥陶纪生物大辐射爆发的前夕, 该时期生物多样化水平已经逐渐升高, 但前人对该时期海洋氧化还原状态演化仍缺乏深入研究。保存良好的碳酸盐岩地层中的铀同位素能够有效反映全球海洋整体的氧化还原水平。文章对湖北松滋响水洞剖面碳酸盐岩进行了系统的碳、氧同位素和铀同位素分析, 结果显示在下奥陶统特马豆克阶底部出现一次显著的碳同位素正漂移事件—TSICE, 同时 $\delta^{238}\text{U}$ 均值从 $-0.65\text{\textperthousand} \pm 0.12\text{\textperthousand}$ 增加到 $-0.26\text{\textperthousand} \pm 0.15\text{\textperthousand}$, 表明该时期海洋经历了从缺氧(铀同位素质量平衡模型计算表明, 全球海洋至少被2.56%的缺氧水体覆盖)到氧化程度增高的过程。这一环境变化过程与生物礁组成中的后生动物成分相对于微生物成分明显升高的过程相吻合。发生碳、铀同位素正漂移可能分别与海平面下降及海水表层温度降低而有利于海洋氧化水平提高相关。

关键词: 铀同位素; 氧化还原; 早奥陶世; 特马豆克期; 海洋氧化

中图分类号: P619.4; S124+.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-7493(2023)02-147-14

Evolution of Oceanic Redox State during Early Ordovician Tremadocian Age Traced by Uranium Isotopes

MIN Siyu¹, QIU Chen¹, LUAN Xiaocong², WU Rongchang², SHAO Qingfeng³, CHEN Xi¹, LING Hongfei^{1*}

1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;
2. State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences Center for Excellence in Life and Paleoenvironment, Nanjing 210008, China;
3. Key Laboratory of Virtual Geographic Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

Abstract: The oceanic redox state is one of the important environmental factors affecting evolution of animals in the ancient ocean. The Ordovician Tremadocian Stage was the ‘eve’ of the Great Ordovician Biodiversification Event (GOBE), during which the biodiversity was gradually increasing. However, there has been lack of researches on evolution of ocean redox state for this key interval. Studies have proved that the U isotope compositions recorded in well-preserved carbonates can effectively trace the redox state of the global ocean redox state. In this study, we conduct systematical analyses of carbon and oxygen isotope compositions and uranium isotope compositions of carbonate samples from the Xiangshuidong section in Songzi, Hubei Province. A significant positive carbon isotope excursion event—TSICE is identified at the base of the middle Tremadocian stage. The average value of

收稿日期: 2021-04-18; 修回日期: 2021-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(41603006); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB26000000)联合资助

作者简介: 闵思雨, 女, 1996年生, 硕士研究生; E-mail: 1018635867@qq.com

*通讯作者: 凌洪飞, 男, 1960年生, 教授; E-mail: hfling@nju.edu.cn

$\delta^{238}\text{U}$ increased from $-0.64\text{\textperthousand} \pm 0.12\text{\textperthousand}$ to $-0.26\text{\textperthousand} \pm 0.15\text{\textperthousand}$ across the TSICE, which indicates that the redox state of the global ocean changed from significantly anoxic (mass balance model results indicating $>2.56\%$ of the seafloor covered by anoxic seawater) to much more oxygenated before and after the TSICE. This process of environmental change is consistent with the process of increase in metazoan proportion relative to microorganism proportion in reef composition. The positive drift of carbon and uranium isotope compositions may have been related to the regression and sea-surface temperature decrease, respectively, which may have been conducive to oceanic oxidation.

Key words: uisotopes, redox, Early Ordovician, Tremadocian, ocean oxygenation

Corresponding author: LING Hongfei, Professor; E-mail: hfling@nju.edu.cn

奥陶纪（约 485~443 Ma）是海洋生物宏演化的重要时期。寒武纪早期的生命大爆发在门和纲的级别建立起现今生物界的基本框架，而奥陶纪生物大辐射（The Great Ordovician Biodiversification Event, GOBE）期间海洋生物多样性则主要在目、科、属、种等分类单元上快速增长，并表现为明显的幕式发展特征（张元动等，2020）。在相对较短的 3000 万年期间，不同动物群演化快速更替，整个海洋空间生态区位分层扩张、环境系统和生态结构巨变，生物群落结构开始变得复杂而稳定（Miller, 2001; Miller et al., 2005; Harper, 2004; Webby et al., 2004a; Servais et al., 2008; 张元动等, 2009; Harper et al., 2011, 2013; Zhang et al., 2011; Kröge et al., 2017）。前人对于奥陶纪生物大辐射期间不同生物类群演化趋势和增长规模已经有了较为深入的认识，然而对其驱动机制尚无定论，争论颇多，目前主流观点有：营养物质输入、大气氧气浓度增加（Cárdenas et al., 2010; Edwards et al., 2017）、全球气候变冷（Trotter et al., 2008; Rasmussen et al., 2016）和海平面上升（Haq and Schutter, 2008; Servais et al., 2016）等。早奥陶世特马豆克期（Tremadocian）是 GOBE 爆发前夕，笔石和牙形石等生物群落的初始辐射在该时期已经开始，对该时期地层进行系统的研究对于探讨奥陶纪生物大辐射事件起因、发展以及期间环境与生物协同演化具有重要意义。

古海洋环境变化特别是海水氧化还原状态的波动能直接或间接影响海洋生物特别是动物的生存，也能在一定程度上预测环境效应对生物演化的影响（Shen et al., 2002, 2003, 2008; Havig et al., 2017）。近年来，研究发现显生宙多次生物演化事件与海水氧化还原状态的变化密不可分。例如：Dahl 等（2014）识别出了寒武纪晚期较低生

物多样性水平下的多次海洋缺氧事件；Saltzman 等（2015）报道了氧化还原状态动荡伴随生物灭绝事件；Edwards 等（2017）认为奥陶纪生物大辐射时期的古生代动物群演化受到了海洋氧化环境的驱动；Lau 等（2019）通过总结二叠末生物大灭绝期间各剖面数据发现该时期铀同位素快速负偏，认为这指示该次生物大灭绝事件期间全球海洋含氧水平快速降低。前人对早—中奥陶世海洋氧化还原状态进行了多指标研究，认为当时华南所在海域的水体循环逐渐减弱，缺氧环境普遍存在，氧化还原界面波动剧烈（Thompson et al., 2012; Marenco et al., 2013; Kah et al., 2016; D'Arcy et al., 2017）。然而这种情况与该时期迅速增长的生物多样性互相矛盾。前人研究所使用的氧化还原指标多为指示局部环境的指标，且对于奥陶纪海洋氧化还原水平的研究多集中在早奥陶世晚期和中奥陶世。迄今为止，鲜有利用铀同位素对早奥陶世早期海洋的整体氧化还原状态进行高精度的研究。

华南扬子地台下奥陶统碳酸盐岩地层沉积广泛、地层序列完整、化石丰富、古地理格局独特、岩相分异明显、笔石等动物群演化首次峰值早于全球，是研究奥陶纪生物大辐射和古海洋氧化还原状态的理想之地（张元动等, 2009; 詹仁斌等, 2013; 汪啸风, 2016）。近年来研究表明，海相碳酸盐岩的铀同位素组成可有效示踪全球海洋氧化还原水平（Zhang et al., 2018a, 2019, 2020; Wei et al., 2018, 2021）。本文以华南湖北省松滋响水洞剖面下奥陶统特马豆克阶碳酸盐岩样品为研究对象，通过对碳同位素、微量元素以及铀同位素组成进行分析，解析早奥陶世早期海洋整体的氧化还原水平及其演变过程，以探究奥陶纪生物大辐射时的可能触发机制。

1 铀同位素指示海洋氧化还原状态

自然铀主要由两种同位素²³⁸U和²³⁵U组成, 它们的半衰期分别为45亿年和7亿年。自然界中²³⁸U/²³⁵U比值的变化主要是因为各同位素核电荷密度之间的差异所引起的核场位移效应(Bigeleisen, 1996)。前人研究表明, 在铀氧化还原反应过程中存在显著的铀同位素分馏, 如在酸性溶液中, U(IV)氧化为U(VI)的过程中发现了-1.1‰的同位素分馏,²³⁵U在氧化产物U(VI)中相对富集(Wang et al., 2015b); 在铀的氧化溶液中, 通过还原细菌还原沉淀铀的过程产生约为+1‰的同位素分馏,²³⁸U在还原沉淀产物U(IV)中相对富集(Basu et al., 2014; Stirling et al., 2015; Stylo et al., 2015)。

海洋中的铀主要来自河流, 少量来自大气尘降和地下水(Dunk et al., 2002)。上地壳中的铀通过风化进入河流并输入到海洋, 河流的δ²³⁸U值介于-0.26‰和-0.34‰之间, 平均值与上地壳的值(-0.29‰)接近(Andersen et al., 2016; Noordmann et al., 2016)。在海水中, 铀以两种常见的氧化还原状态出现: 氧化水体中铀以溶解态六价的碳酸氢钙铀酰络合物形式存在, 在还原水体中以不溶的四价铀形式沉淀, 因而在缺氧条件下, 沉积物中会富集自生铀并相对富集重同位素, 使海水相对亏损²³⁸U。现代氧化海洋中铀的滞留时间(residence time)为40~50万年(Ku et al., 1977), 远远长于海水循环混合所需的时间(1500年), 导致全球海洋海水具有均一的铀含量(3.2×10^{-9})和铀同位素组成($-0.39\text{\textperthousand} \pm 0.01\text{\textperthousand}$)(Tissot and Dauphas, 2015)。海洋中铀的输出主要通过进入还原沉积物、弱氧化沉积物、海相碳酸盐岩、热液蚀变玄武岩和铁锰氧化物, 其中还原沉积物是海洋中铀最主要的途径, 其δ²³⁸U值明显高于海水和地壳的值(Weyer et al., 2008; Andersen et al., 2014; Holmden et al., 2015)。因此, 当海洋中还原环境与氧化环境之间的比例相对升高时, 海水的δ²³⁸U值降低, 反之, 则海水的δ²³⁸U值升高(Andersen et al., 2017)。研究还表明, 原生海相碳酸盐岩与海水之间无显著的铀同位素分馏(<0.1‰, Weyer et al., 2008; Romaniello et al., 2013; Chen et al., 2016)。对跨二叠纪末—三叠纪初生物大灭绝的多个同时代地层剖

面碳酸盐岩铀同位素记录的比较显示: 七个不同海盆沉积的、受到不同成岩作用的碳酸盐岩地层序列记录了几乎相同的铀同位素变化趋势(Brenneke et al., 2011)。这表明原生的海相碳酸盐岩能够记录地质历史上海水的δ²³⁸U值演化历史, 从而反映古海洋整体氧化还原状态的演化历史。

2 地质背景

华南早奥陶世古地理格架继承自前寒武晚期, 并在约100百万年(Myrr)时间范围内保持稳定(Zhan et al., 2007; Zhang et al., 2014)。华南板块在早奥陶世位于冈瓦纳大陆西北方向, 中低纬度地区(图1a)。从西北向东南, 海水由浅到深, 可分为扬子地台、江南斜坡以及珠江盆地(图1b)。扬子地台为退积型弱镶边碳酸盐台地沉积模式, 其中特马豆克阶南津关组是以局限台地相和开阔台地相为主的沉积环境(孙永超, 刘建波, 2017; Munnecke et al., 2010; Robin et al., 2020)。

响水洞剖面位于湖北松滋刘家场镇响水洞村洈水水库县道附近(图1c, 29°59.12'N, 111°26.96'E)。响水洞剖面奥陶系出露良好, 地层序列完整, 包含了一套巨厚的碳酸盐岩和泥质岩沉积地层, 可与奥陶系研究经典剖面: 宜昌黄花场剖面之间良好对比。地层从底部往上依次是下奥陶统西陵峡组、南津关组、分乡组、红花园组和中奥陶统紫台组、牯牛潭组以及上奥陶统大田坝组、宝塔组等。下奥陶统南津关组至中奥陶统紫台组地层实测总厚度为464 m(图1d), 南津关组底部以砂屑灰岩和页岩为主, 同时发育少量包壳状蓝细菌和有柄棘皮动物(*Pelmatozoan*)组成的粘结—障积礁(肖传桃, 2013), 为开阔台地相沉积; 中部主要发育亮晶颗粒灰岩, 为局限台地相沉积; 顶部包含一段20 m厚的白云质灰岩和白云岩, 约为6 m的叠层石礁也分布在南津关组。分乡组底部以亮晶砂屑灰岩为主, 主要为开阔海碳酸盐台地沉积, 偶尔可见到小型灰泥生物礁; 顶部约为50 m厚的黄褐色页岩与灰岩互层, 含有丰富的化石。厚度约为37 m的红花园组底部主要发育生物礁灰岩, 顶部发育中厚层层亮晶砂屑及生物屑灰岩, 其中夹有多层黄褐色页岩。该组的造礁生物主要为瓶筐石(*Calathium*), 并含有附礁生物。紫台组是以紫红色、含泥质灰岩为特

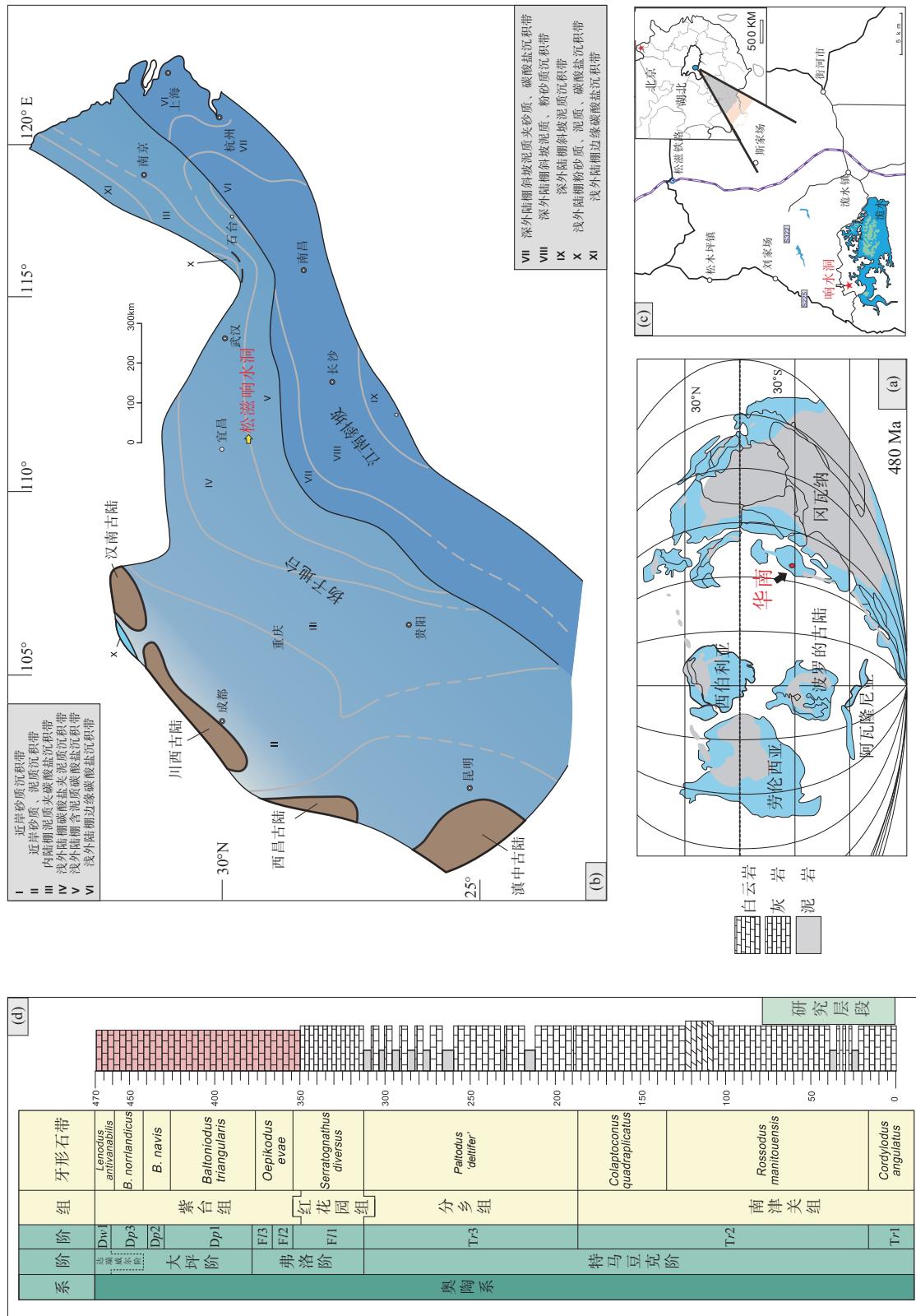


图1 (a) 奥陶纪早期华南古地理图(据www2.nau.edu/rch7修改); (b) 扬子板块古地理图(据Luan et al., 2017修改); (c) 响水洞剖面位置图;

(d) 响水洞剖面地层柱状图(据Wu et al., 2020修改)

Fig. 1 (a) Early Ordovician paleogeography map of southern China (modified from www2.nau.edu/rch7); (b) Paleogeography of Yangtze plate (modified from Luan et al., 2017); (c) Map showing location of Xiangshuidong section; (d) Stratigraphic column of Xiangshuidong section (modified from Wu et al., 2020)

征的缓坡沉积(肖传桃, 2016; Luan et al., 2017)。

前人已经为响水洞剖面的生物地层剖面建立了完善的笔石带和牙形石带。本研究样品采自南津关组, 位于特马豆克阶的底部, 其厚度约为78 m, 包含*Cordyloceras angulatus* 带和*Rossodus manitouensis* 笔石带的中下部。

3 样品和实验方法

本研究采集和分析了湖北响水洞剖面奥陶系特马豆克阶下部(Tr1)和中部(Tr2)的海相碳酸盐岩(图1)样品, 一共分析了25个样品, 样品间距平均约为3 m。在实验室将样品切成小块, 洗净并干燥。通过手持钻机钻取新鲜且不含脉体的样品。样品处理和分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室和南京师范大学环境演变与生态建设重点实验室完成。

(1) 碳氧同位素组成分析

取样品粉末约100 μg装入12 mL硼硅酸盐管中, 主要采用Spöetl和Vennemann(2003)描述的方法测试分析碳酸盐岩样品中碳和氧的稳定同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)。样品在GasBench设备中与H₃PO₄反应4小时, 释放出的CO₂通入连续流质谱仪DELTA PLUS并测试其碳和氧同位素。根据实验室对标准样品GBW00405(TTB-1和TTB-2)的重复测量, 测试精度优于0.2‰(1 SD)。测试结果碳和氧同位素组成以V-PDB(维也纳白垩系皮狄组地层内美洲拟箭石)作为标准, 使用 δ 表示为:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{\textperthousand}) = [({^{13}\text{C}}/{^{12}\text{C}}_{\text{sample}})/({^{13}\text{C}}/{^{12}\text{C}}_{\text{V-PDB}}) - 1] \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O} (\text{\textperthousand}) = [({^{18}\text{O}}/{^{16}\text{O}}_{\text{sample}})/({^{18}\text{O}}/{^{16}\text{O}}_{\text{V-PDB}}) - 1] \times 1000$$

(2) 元素含量和铀同位素组成分析

称取约150 mg碳酸盐岩粉末, 在室温下用1 M稀盐酸进行溶解, 以减少对非碳酸盐矿物(例如硅酸盐和硫化物)和有机质的溶解。同时保证碳酸盐岩完全溶解, 避免因碳酸盐相选择性部分溶解造成铀同位素的分馏(Brennecke et al., 2011; Zhang et al., 2018a, 2018b)。溶液离心后取适量清液蒸干并转化为3%稀硝酸溶液, 加入Rh内标定容后在电感耦合等离子质谱仪(Thermo Element XR ICP-MS)上测试其微量元素和主量元素。分析中使用的标样为灰岩标样JLs-1, 主量元素的分析误差为1%~3%, 微量元素的分析误差小于5%。Ce异常(Ce/Ce*值)

按下式计算(Ling et al., 2013)(式中下标n表示样品中元素含量用太古宙以后的页岩(PAAS)相应元素含量标准化后的值):

$$\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_n / (\text{Pr}_{\text{n}}^2 / \text{Nd}_{\text{n}})$$

在样品进行U分离纯化前, 在样品中添加适量IRMM-3636双稀释剂(^{236}U - ^{233}U)来校正分离提纯及仪器测试过程中产生的U同位素分馏。U的分离提纯采用UTEVA离子交换树脂方法(Weyer et al., 2008; Brennecke et al., 2011; Romanelli et al., 2013)。分离提纯后将样品溶解于3% HNO₃溶液中。铀同位素组成测试在南京师范大学环境演变与生态建设重点实验室, 使用Thermo Neptune plus多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)在低分辨率条件下完成, 分析获得的 $\delta^{238}\text{U}$ 值内精度优于0.05‰(2SE, n=80), 外精度为0.06‰(2SD, n=20)样品的铀同位素数据以CRM-145为标准表示为如下形式:

$$\delta^{238}\text{U} (\text{\textperthousand}) = [(\delta^{238}\text{U}_{\text{Sample}} / \delta^{235}\text{U}_{\text{Sample}}) / (\delta^{238}\text{U}_{\text{CRM-145}} / \delta^{235}\text{U}_{\text{CRM-145}}) - 1] \times 1000$$

4 结果

湖北响水洞剖面特马豆克阶南津关组碳酸盐岩地层的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围介于-1.14到+1.77‰之间, 平均为-0.20‰, 在Tr2的底部出现一个显著而短暂的 $\delta^{13}\text{C}$ 正漂移(图2), 漂移幅度约为2‰, 始于*Rossodus manitouensis* 牙形石底部; $\delta^{18}\text{O}$ 的范围从-9.5‰到-7.3‰, 平均值为-8.31‰; $\delta^{238}\text{U}$ 的范围为-0.84‰到-0.07‰, 整体上可以划分为两个阶段:A阶段 $\delta^{238}\text{U}$ 的平均值为-0.65‰, B阶段 $\delta^{238}\text{U}$ 的平均值为-0.26‰, A、B两阶段的分界与碳同位素正漂的出现基本吻合(表1)。

5 讨论

5.1 碳同位素组成保存度评价和地层对比

成岩作用可以改变碳酸盐岩的碳氧同位素组成, 导致其偏离沉积时海水信息的记录。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 通常会随着后期的成岩作用同步降低, 从而两者呈现正相关关系(Bathurst, 1972)。样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值会在后期成岩过程中因沉积物与埋藏流体或者大气降水进行氧交换而降低, 通常认为 $\delta^{18}\text{O}$ 小于-10‰的样品受到成岩作用的影响较明显(Jacobsen and Kaufman, 1999)。大气降水或埋藏流体参与

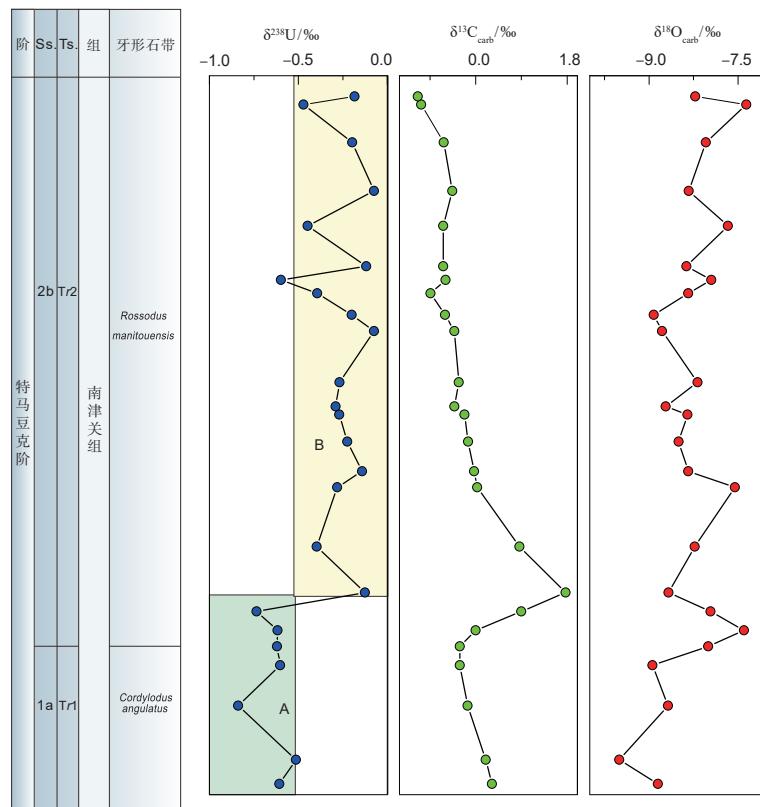
图2 响水洞剖面奥陶系特马豆克阶碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值Fig. 2 $\delta^{238}\text{U}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Ordovician Tremadocian carbonate rocks in Xiangshuidong section

表1 华南湖北响水洞剖面地球化学数据

Table 1 Geochemical data from the Xiangshuidong section, Hubei, South China.

样号	位置/m	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$\delta^{238}\text{U}/\text{‰}$	$\delta^{238}\text{U}2\text{SE}/\text{‰}$	$\text{U}/\text{Al}/(\times 10^{-6}/\text{wt}\%)$	Mn/Sr	$\text{Mg}/\text{Ca}/(\text{mol}/\text{mol})$	Rb/Sr	Ce*/Ce
AGO-102	1.2	0.32	-8.85	-0.61	0.042	4.66	0.29	1.56	0.0033	0.98
AGO-103	3.9	0.20	-9.50	-0.51	0.058	18.21	0.06	0.04	0.00058	1.04
AGO-106	9.9	-0.16	-8.68	-0.84	0.052	49.84	0.11	0.01	0.00038	1.04
AGO-109	14.4	-0.31	-8.94	-0.60	0.048	25.79	0.36	0.37	0.00077	1.08
AGO-110	16.5	-0.31	-8.00	-0.62	0.046	110.00	2.09	0.03	0.0011	1.14
AGO-111	18.3	0.00	-7.40	-0.62	0.048	14.98	2.89	0.04	0.0054	1.04
AGO-113	20.4	0.90	-7.96	-0.74	0.066	16.55	2.44	0.03	0.00064	1.14
AGO-115	22.5	1.77	-8.67	-0.13	0.044	8.71	1.03	0.08	0.0012	0.99
AGO-120	27.6	0.86	-8.23	-0.40	0.053	9.07	1.94	0.14	0.0011	1.06
AGO-130	34.2	0.03	-7.55	-0.28	0.047	4.96	2.4	0.61	0.0048	0.97
AGO-130c	36	-0.03	-8.34	-0.14	0.042	21.39	1.28	0.08	0.0012	0.98
AGO-132	39.3	-0.15	-8.50	-0.23	0.047	28.76	0.94	0.04	0.0012	1.04
AGO-135	42.3	-0.22	-8.35	-0.27	0.037	2.97	0.37	0.08	0.0037	0.88
AGO-136	43.2	-0.42	-8.72	-0.29	0.047	3.91	1.11	0.99	0.011	0.93
AGO-138	45.9	-0.33	-8.18	-0.27	0.043	13.74	0.64	0.24	0.0017	0.96
AGO-140	51.6	-0.42	-8.78	-0.07	0.043	87.35	0.2	0.09	0.00065	0.95
AGO-141	53.4	-0.60	-8.92	-0.20	0.047	34.30	0.16	0.09	0.00085	0.96
AGO-142	55.8	-0.89	-8.34	-0.39	0.046	7.76	0.14	0.21	0.0028	0.89
AGO-143	57.3	-0.59	-7.95	-0.60	0.041	12.95	0.14	0.25	0.0014	0.89
AGO-144	58.8	-0.64	-8.37	-0.12	0.049	13.16	0.72	2.02	0.0054	0.96
AGO-148	63.3	-0.64	-7.67	-0.45	0.056	127.28	0.42	0.16	0.00075	1.06
AGO-152	67.2	-0.46	-8.33	-0.08	0.050	73.03	0.15	0.03	0.00066	0.98
AGO-156	72.6	-0.63	-8.04	-0.20	0.058	18.38	0.41	0.82	0.0031	0.92
AGO-159	76.8	-1.07	-7.36	-0.47	0.041	9.98	0.22	0.52	0.0041	0.94
AGO-160	77.7	-1.14	-8.22	-0.18	0.042	26.40	0.13	0.16	0.0010	1.00

下的后期成岩作用还会导致样品 Mn/Sr 比值升高 (Mn 含量增加, Sr 含量降低), 一般认为 Mn/Sr 比值大于 10 的样品的碳同位素值受到成岩作用影响较大 (Banner and Hanson, 1990)。白云岩化也可能对海相碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 造成影响, 白云岩化 (样品的 Mg/Ca 比值增加) 会导致样品 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 同步降低 (Shields and Stille, 2001)。在本文所分析的响水洞剖面的样品中, $\delta^{18}\text{O}$ 均大于 $-10\text{\textperthousand}$ (从 $-9.5\text{\textperthousand}$ 到 $-7.3\text{\textperthousand}$, 波动很小, 平均值为 $-8.3\text{\textperthousand}$), 且 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 之间不存在显著的正相关关系 ($R^2=0.04$, 图 3)。另外样品 Mn/Sr 比值均小于 3, 且 Mn/Sr 和 Mg/Ca 比值与样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均不存在显著相关关系 (图 3)。因此可认为响水洞剖面的碳酸盐岩基本保存了海水的碳氧同位素组成信息, 未明显受到后期成岩作用的影响。

本文将华南响水洞剖面特马豆克阶南津关组碳同位素演化曲线进行了全球对比, 包括美国犹他州的 Ibex area 剖面 (Edwards and Saltzman, 2014)、美国内华达州的 Shingle Pass 剖面 (Edwards and Saltzman, 2014)、美国内华达州的 Meiklejohn Peak

Section 剖面 (Diamond, 2013)、以及 Lehnert 等 (2014) 模拟的全球奥陶纪碳同位素地层曲线 (图 4), 结果表明响水洞剖面的碳同位素地层曲线具有很好的全球可对比性。响水洞剖面特马豆克阶底部存在一个明显的碳同位素正漂移事件, 漂移幅度约为 2\textperthousand , 对应于 Lehnert 等 (2014) 首次命名的奥陶纪早期的碳同位素正漂移事件 TSICE (Top Skullrockian Isotopic Carbon Excursion)。

碳同位素正漂移通常归因于海洋初级生产力的增加 (Kump et al., 1999a) 和有机碳埋藏增大 (Holser, 1997) 或者碳酸盐岩风化加强 (Kump et al., 1999b)。Kump (1999b) 认为海平面的下降会造成大面积的碳酸盐岩台地露出水面, 被风化侵蚀, 使得大量富 ^{13}C 的碳酸氢根输入海洋, 造成了碳同位素正偏。例如 SPICE 碳同位素正漂移发生于寒武纪芙蓉世最大的一次海退事件期间 (Wang et al., 2020)。响水洞碳同位素正漂事件发生在奥陶纪特马豆克阶 Tr2 (图 1, 2), 岩相学分析表明, 海平面处于降低阶段 (孙永超和刘建波, 2017; Su et al., 2006)。华南响水洞剖面早特马豆克期碳同位素正漂可能也与海平面下

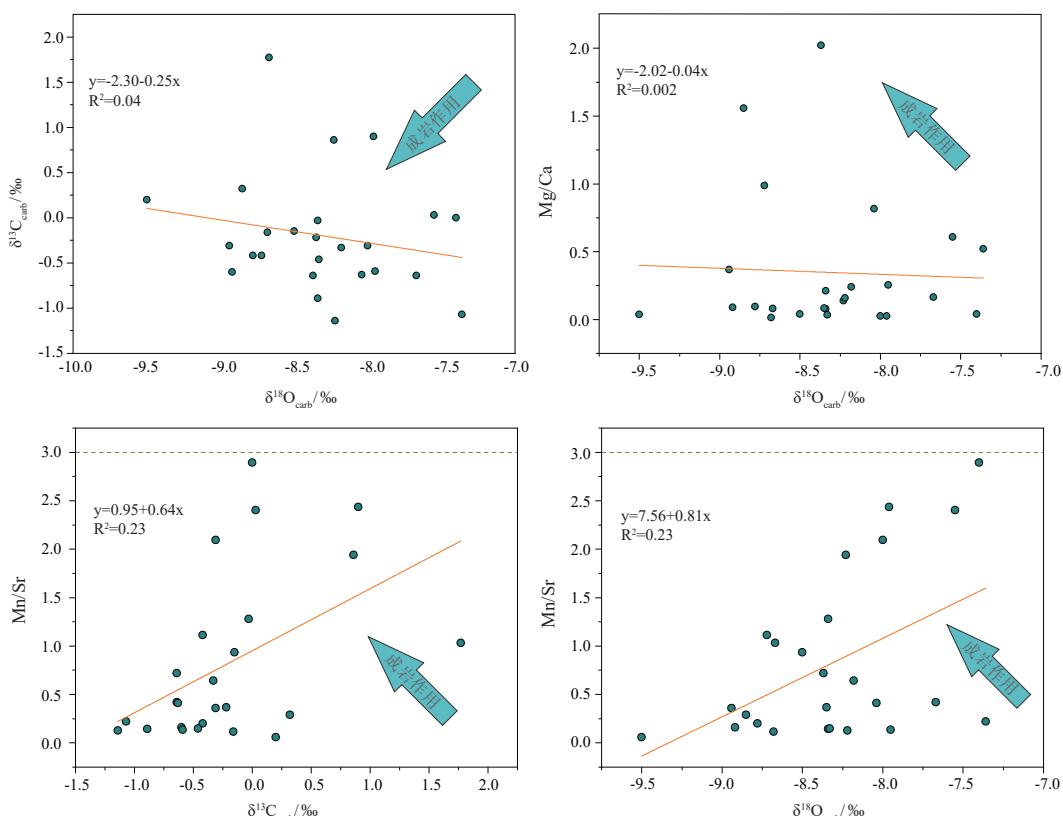


图3 响水洞剖面碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$, $\text{Mg/Ca}-\delta^{13}\text{C}$, $\text{Mn/Sr}-\delta^{13}\text{C}$, $\text{Mn/Sr}-\delta^{18}\text{O}$ 的相关性图解
Fig. 3 Correlation diagrams of $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$, $\text{Mg/Ca}-\delta^{13}\text{C}$, $\text{Mn/Sr}-\delta^{13}\text{C}$, $\text{Mn/Sr}-\delta^{18}\text{O}$ of carbonate rocks in Xiangshuidong section

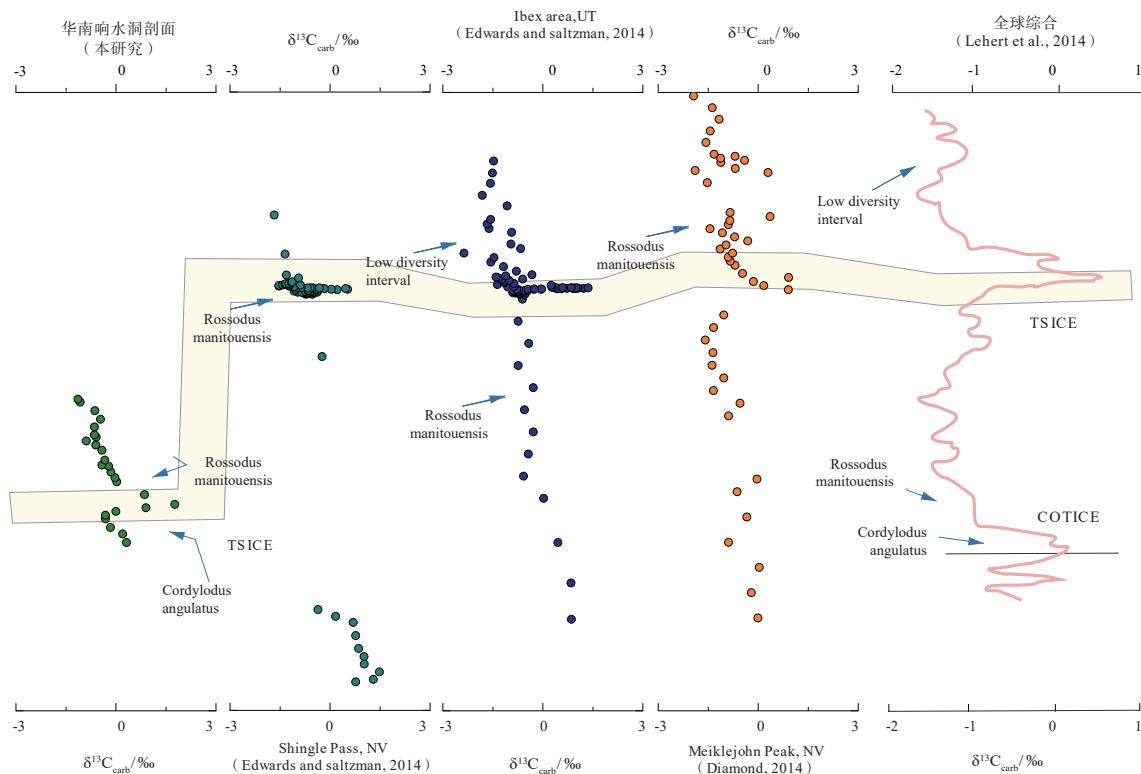


图4 响水洞剖面奥陶系特马豆克阶碳酸盐岩碳同位素与该时期全球碳同位素地层对比图

Fig. 4 Global Correlation of Carbon Isotope Stratigraphy for the Tremadocian Xiangshuidong Section

降相关。

5.2 沉积后 $\delta^{238}\text{U}$ 变化的评估

碳酸盐岩沉积后成岩作用是有可能改变初始记录的 $\delta^{238}\text{U}$ 值的(Stirling et al., 2007; Romaniello et al., 2013, 2016)，因而在用碳酸盐岩铀同位素值追踪古海洋氧化还原情况之前，需要评估成岩作用的潜在影响。

陆源硅酸盐碎屑来源的U有可能会影响原生碳酸盐岩沉积物的 $\delta^{238}\text{U}$ 特征。本研究使用Al含量、U/Al和Rb/Sr比值来评估碎屑来源的U对碳酸盐岩样品 $\delta^{238}\text{U}$ 的影响(Ling et al., 2013; Zhang et al., 2018a)。响水洞剖面特马豆克阶碳酸盐岩样品Al含量很低(0.005%~0.22%，平均为0.065%，U/Al($\times 10^{-6}/\text{wt\%}$)比值很高29.7，Rb/Sr比值很低(0.00037~0.01，平均值为0.002)，说明样品中陆源硅酸盐碎屑含量低；样品的 $\delta^{238}\text{U}$ 与Al含量、U/Al比值之间没有明显的相关性(图5)，表明所分析的碳酸盐岩样品的 $\delta^{238}\text{U}$ 受陆源碎屑物质的影响很小。

响水洞剖面的Mn/Sr比值低、 $\delta^{18}\text{O}$ 值高，不存在 $\delta^{238}\text{U}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ($R^2=0.14$)、 $\delta^{238}\text{U}$ -Mn($R^2=0.034$)、

$\delta^{238}\text{U}$ -Sr($R^2=0.012$)以及 $\delta^{238}\text{U}$ -Mn/Sr($R^2=0.044$)之间的相关性(图5)，表明该剖面碳酸盐岩记录的铀同位素组成特征并没有明显受大气降水和埋藏流体参与的成岩作用的影响。

现代白云石化碳酸盐岩沉积物的 $\delta^{238}\text{U}$ 低达-0.83‰(Stirling et al., 2007)，且 $\delta^{238}\text{U}$ -Mg/Ca(摩尔比)之间有明显的负相关性(Romaniello et al., 2013)。响水洞剖面碳酸盐岩样品的Mg/Ca(摩尔比)平均值为0.35，与 $\delta^{238}\text{U}$ 之间的相关性很弱($R^2=0.015$ ，图5)，并且 $\delta^{238}\text{U}$ 最低值对应最低的Mg/Ca比值。Zhang等(2018)分析的全球P/T界线处的白云岩化和非白云岩化剖面的 $\delta^{238}\text{U}$ 记录也有很好的一致性。综上所述，响水洞剖面碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 组成并没有受到白云岩化而改变。

海洋沉积物的 $\delta^{238}\text{U}$ 值会受到局部沉积环境的氧化还原状态的影响，局部还原环境的碳酸盐岩成岩作用会导致U含量和 $\delta^{238}\text{U}$ 值的升高。碳酸盐岩Ce异常值(Ce/Ce*)常常被用来评估海洋局部沉积环境的氧化还原状态(Ling et al., 2013)，碳酸盐岩无明显Ce异常指示局部还原环境，而Ce负

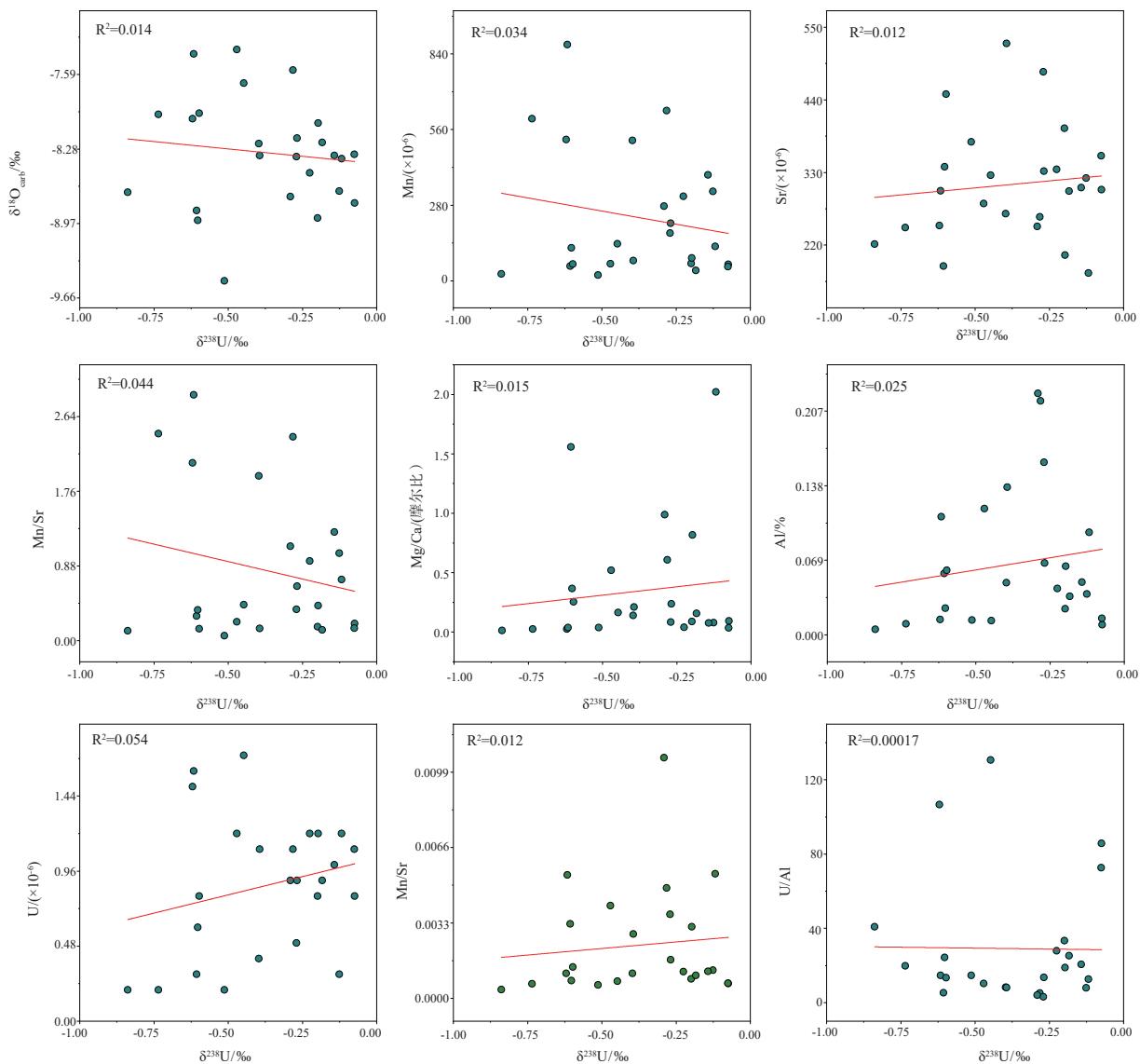


图5 响水洞剖面碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 与其他地球化学指标的相关图
Fig. 5 Cross plots of $\delta^{238}\text{U}$ versus other geochemical indices for the Xiangshuidong section

异常指示局部环境较为氧化。对响水洞剖面特马豆克阶下部的碳酸盐岩样品的 Ce/Ce* 变化比照 $\delta^{238}\text{U}$ 的两阶段进行划分 (图 6)。A 阶段的 Ce/Ce* 值从 0.98 到 1.1, 平均值为 1.065, 显示无明显 Ce 异常, 表明碳酸盐沉积所处的局部水体呈还原状态; 较晚的 B 阶段的 Ce/Ce* 值范围为 0.87~1.05, 平均值为 0.96, 多数显示微弱负异常 (显著大于现代含氧海水的值, 但又基本小于太古代碳酸盐的值), 表明局部水体多处于微弱氧化状态, 该阶段 $\delta^{238}\text{U}$ 平均值为 $-0.26\text{\textperthousand}$ 。而处于局部还原环境的 A 阶段的 $\delta^{238}\text{U}$ 值 (平均为 $-0.65\text{\textperthousand}$) 显著低于局部氧化的 B 阶段 $\delta^{238}\text{U}$ 值 (平均值为 $-0.26\text{\textperthousand}$), 如果 A 阶段的

$\delta^{238}\text{U}$ 值受到了沉积时还原环境所致分馏的影响而高于海水值, 则 A 阶段海水的 $\delta^{238}\text{U}$ 值应低于样品测试值, 而所研究样品的 $\delta^{238}\text{U}$ 测定结果仍显示其指示 A 阶段海洋整体氧化还原水平处于比较还原的状态, 这表明由 A 阶段碳酸盐岩无明显 Ce 异常所指示的局部还原环境, 并没有导致所沉淀的碳酸盐样品的 $\delta^{238}\text{U}$ 值显著升高而改变对海洋整体氧化还原状态及其变化趋势的指示。但需要指出的是, 局部还原环境沉积的碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 测定值是当时全球海水的 $\delta^{238}\text{U}$ 上限值的估计, 即全球海水真实的 $\delta^{238}\text{U}$ 值可能低于局部还原环境沉积的碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 值。

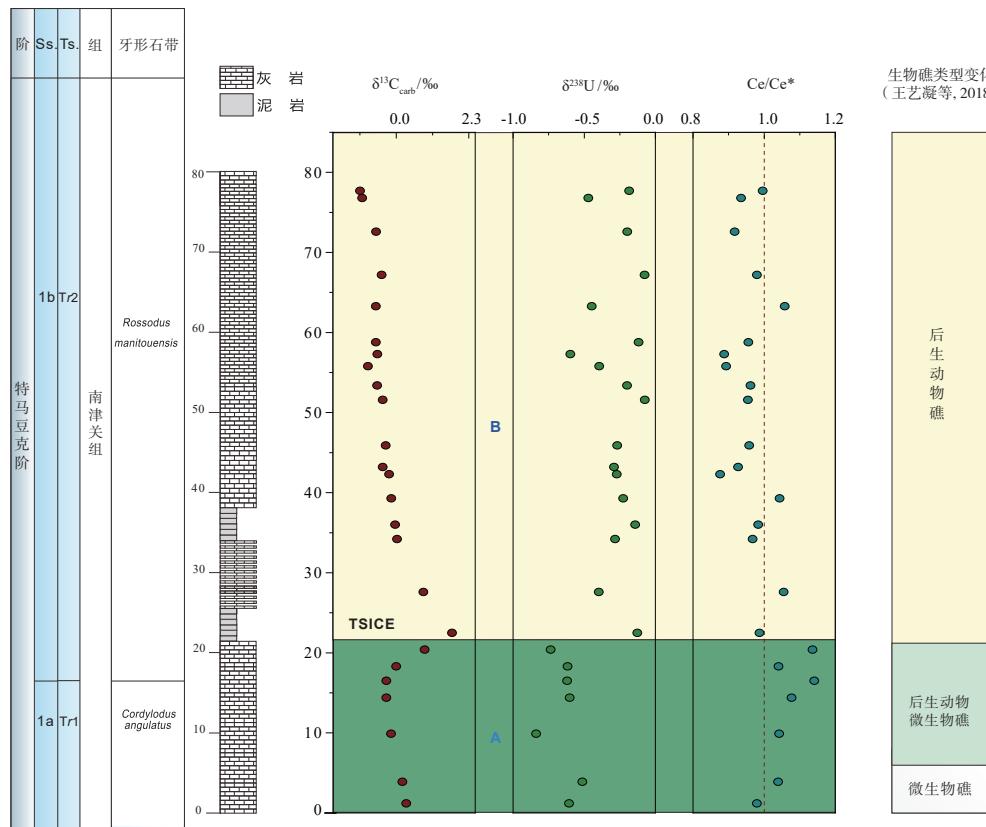


图6 响水洞剖面奥陶系特马豆克阶碳酸盐岩碳—铀同位素和Ce/Ce*与海平面及生物礁演化综合图解
(Ss.划分来自Bergström et al., 2009; Ts.划分来自Webby et al., 2004)

Fig. 6 Comprehensive illustration of carbon and uranium isotopes, Ce/Ce* from the Xianghsuidong section with the sea-level changes and evolution of reefs on the Yangtze Platform (SS. from Bergström et al., 2009; TS. from webby et al., 2004)

5.3 早奥陶世特马豆克期海洋氧化还原状态演化及其生物圈响应

由于²³⁸U在缺氧环境中的优先移除，海洋缺氧面积的增加将导致海洋的δ²³⁸U值降低(Andersen et al., 2016; Zhang et al., 2020)。本研究根据Zhang等(2018b)阐述的海洋的铀同位素质量平衡模型计算该时期海底缺氧面积的变化。在不考虑后期成岩作用造成的分馏的前提下，设定氧化汇、弱氧化汇及缺氧汇与海水之间的平均分馏值分别为+0.005‰和+0.1‰及+0.6‰(Weyer et al., 2008; Tissot and Dauphas, 2015)，同时假定这三类海洋环境中铀沉淀速率与海水中的铀含量呈线性相关，根据海洋铀储库的收支情况和铀同位素组成的变化，计算得出在A阶段海洋底层水缺氧面积占全球海洋总面积的比例范围为2.56%至29.8%。该数据远大于现代海洋底层水缺氧面积(0.35%, Tissot and Dauphas, 2015)。若校正可能存在的局部还原环境成岩作用的影响，即δ²³⁸U测定值减去0.2‰至0.4‰

(早期成岩阶段有机质降解，孔隙水硫化会导致碳酸盐岩的δ²³⁸U值比海水的重0.2‰~0.4‰, Romaniello et al., 2013, Chen et al., 2018; Tissot et al., 2018)，则得到的A阶段的海洋底层缺氧面积比例将会更大(至少达11.2%，此值为测定值减去0.2‰的较保守条件下的计算值)。较晚的B阶段的δ²³⁸U值平均为-0.26‰，接近河流输入的δ²³⁸U值，如果不对其进行后期成岩作用的校正，则反映海洋几乎全部处于氧化状态；若进行一定的校正(测定值减去0.2‰)后进行铀同位素质量平衡模型计算，则算得该阶段海洋底层缺氧面积比例为1.47%。综上所述，奥陶纪特马豆克阶南津关组碳酸盐岩的铀同位素记录和质量平衡简单模型计算表明，较早的A阶段古海洋处于缺氧面积较大的状态，即在碳同位素正漂移(TSICE)之前的时段，古海洋中有至少2.56%的海底面积被缺氧水体所覆盖；碳同位素正漂移(TSICE)开始至以后的一个时段，海底缺氧水体面积有所减少。即从A阶段到B阶段，海洋

氧化还原状态从较大范围缺氧的状态转变为相对全面氧化的状态。

Thompson 和 Kah (2012) 以及 Kah 等 (2016) 通过对阿根廷和纽芬兰早中奥陶纪的地层进行了高分辨的碳同位素、硫酸盐浓度以及硫同位素组成研究, 认为在早奥陶世到中奥陶世早期(大坪阶), 古海洋都处于滞流缺氧状态中, 直到达瑞威尔期海水循环才开始加强。Saltzman 等 (2015) 依据 Ibex 剖面特马豆克中后期内碳同位素振荡减少和生物灭绝事件逐渐降低, 推测此时海洋已经开始逐渐氧化。Marencio 等 (2013) 利用碳酸盐岩地层的硫同位素组成 (CAS) 指出, 在特马豆克期与弗洛期界线附近, 海洋才发生明显的氧化事件。而我们对华南上扬子地区响水洞剖面的铀同位素研究表明, 早在早奥陶世特马豆克期的早期, 古海洋已经发生了从较大范围缺氧状态到缺氧范围明显缩小的较为氧化的状态之转变。

特马豆克期早期海洋的氧化可能是由多方面因素共同作用所驱动。 $\delta^{238}\text{U}$ 值从 A 阶段的低值向 B 阶段的高值转变对应于碳同位素 TSICE 正漂移回落, 此时有机质埋藏量降低, 有利于海底缺氧面积缩小。TSICE 正漂阶段大气含氧量升高 (Edwards et al., 2017), 而且该时期表层海水发生持续降温 (Song et al., 2019), 两者共同促使海水溶解氧水平升高。

微生物岩的衰退和繁盛与海洋的氧化还原环境变化相关, 并且多伴随着后生动物的多样性变化 (Riding, 2006), 例如二叠纪末生物大灭绝事件发生之后微生物岩的异常繁盛被认为可能与当时后生动物活动减少有关 (刘建波等, 2007; Luo et al., 2010)。微生物岩是微生物礁生态系统结构的一部分, 主要包括叠层石 (Stromatolite) 等类型 (Chen et al., 2019)。寒武纪晚期到奥陶纪生物大辐射事件之间, 古海洋一直被认为是‘缺乏骨骼的海洋’, 是微生物岩大量繁盛的时期 (Shapiro and Awramik, 2000)。肖传桃等 (2016) 在响水洞剖面早特马豆克阶 (对应本文的 Tr2 最底部, 图 6) 首次发现了柱状叠层石和 *Pelmatozoan* (有柄棘皮类后生动物) 联合建礁, 即微生物—后生动物混合建礁。肖传桃等 (2018) 进一步研究响水洞剖面下奥陶统叠层石沉积特征时, 发现叠层石自南津关组起在纵向上数量、规模都逐渐减少。王艺凝等 (2018) 研究表明

响水洞剖面 Tr1 底部开始发育微生物礁, Tr1 中部瓶筐虫、海绵及苔藓虫等后生动物辅助建礁, 出现后生动物—微生物礁; Tr2 开始有更喜在较氧化状态下发育的后生动物主导建礁, 出现后生动物礁。综上所述, 特马豆克期是微生物主导造礁向后生动物建礁转换的关键时期 (詹仁斌等, 2013)。而以上生物岩相的变化对应着响水洞剖面铀同位素所指示的从 Tr1 到 Tr2 阶段海洋环境发生氧化的过程。后生动物竞争 (metazoan competition) 假说和后生动物啃食假说是目前微生物岩衰退与后生动物繁盛协同变化原因的主流观点。氧气是后生动物的生理代谢所必需的, 一定的氧气含量才能支持后生动物演化出更大的体型和更加复杂的生理结构 (Berner and Marshall, 1965)。而后生动物逐渐增多, 使食物网的层级结构更加复杂, 并且动物排泄物和尸体相对微生物能更快速的沉降到海底, 减少了海洋中的氧气消耗, 提高了有机物的埋藏效率。因此, 早期后生动物的进化和辐射可能与海洋逐步氧化之间形成正反馈, 特马豆克期海洋的氧化和后生动物的繁盛可能是两者协同作用的结果。

6 结论

本研究为了探究早奥陶世海洋环境变化, 分析了华南上扬子地区响水洞剖面碳酸盐岩的主—微量元素、无机碳同位素和铀同位素, 结合地层学、古生物学资料, 重建了早奥陶世特马豆克期碳、铀生物地球化学循环和古海洋环境变化。得到以下新的认识:

(1) 华南上扬子地区响水洞剖面南津关组下部碳酸盐岩记录了早奥陶世特马豆克期发育的无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 正漂移事件, 该事件在其他板块均有发现, 对应于全球性的碳同位素漂移事件—TSICE。

(2) 响水洞剖面南津关组下部碳酸盐岩高分辨率铀同位素记录了同期全球海洋氧化还原状态的演化: 即从特马豆克期早期阶段的较大范围缺氧状态转变为特马豆克期中期阶段的较为氧化状态。发生这一转变的时间节点与 $\delta^{13}\text{C}$ 正漂移 (TSICE) 基本重合。

(3) 响水洞剖面碳酸盐岩铀同位素所记录的早奥陶世特马豆克期海洋氧化过程与该时期地层中记录的微生物岩衰退和后生动物繁盛的过程相吻合, 可能是该时期大气含氧量升高、表层海水温度降低

以及海平面下降等共同作用的结果。

致谢：野外工作得到詹仁斌、王怿、刘建波、唐鹏、燕夔、李丽霞、梁艳、张红勇等老师和同学的帮助。实验测试过程中，得到杨涛、黄蓓等老师的指导和帮助，在此一并表示感谢！

参考文献 (References):

- 刘建波, 江崎洋一, 杨守仁, 等. 2007. 贵州罗甸二叠纪末生物灭绝事件后沉积的微生物岩的时代和沉积学特征 [J]. 古地理学报, 5: 473–486.
- 孙永超, 刘建波. 2017. 华南上扬子区奥陶纪特马豆克阶的海平面变化 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 53(1): 66–80.
- 汪啸风. 2016. 中国南方奥陶纪构造古地理及年代与生物地层的划分与对比 [J]. 地学前缘, 23(6): 253–267.
- 王艺凝, 刘建波, 足立奈津子, 等. 2018. 华南上扬子台地南缘早奥陶世生物礁演变规律及其控制因素 [C]//Abstract Volume, Joint Meetings on the 12th National Congress of the Palaeontological Society of China (PSC) and the 29th Annual Conference of PSC. Palaeontological Society of China.
- 肖传桃, 田宜聪, 肖胜, 等. 2016. 松滋刘家场地区Tremadocian早期Pelmatozoan生物礁的发现 [J]. 地学前缘, 23(3): 170–177.
- 肖传桃, 吴彭珊, 李沫汝, 等. 2018. 湖北松滋地区下奥陶统叠层石沉积特征 [J]. 沉积学报, 36(5): 853–863.
- 肖传桃, 周思宇, 许昕玥, 等. 2018. 湖北松滋地区下奥陶统微生物岩 [J]. 地学前缘, 25(5): 286–297.
- 詹仁斌, 靳吉锁, 刘建波. 2013. 奥陶纪生物大辐射研究：回顾与展望 [J]. 科学通报, 58(33): 3357–3371.
- 张元动, 詹仁斌, 樊隽轩, 等. 2009. 奥陶纪生物大辐射研究的关键科学问题 [J]. 中国科学: 地球科学, 39(2): 129–143.
- 张元动, 詹仁斌, 甄勇毅, 等. 2020. 中国奥陶系研究的若干问题 [J]. 地层学杂志, 44(4): 339–348.
- Andersen M B, Romaniello S, Vance D, et al. 2014. A modern framework for the interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in studies of ancient ocean redox [J]. Earth and Planetary Science Letters, 400: 184–194.
- Andersen M B, Stirling C H and Weyer S. 2017. Uranium isotope fractionation [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82(1): 799–850.
- Andersen M B, Vance D, Morford J L, et al. 2016. Closing in on the marine $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ budget [J]. Chemical Geology, 420: 11–22.
- Banner J L and Hanson G N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(11): 3123–3137.
- Basu A, Sanford R A, Johnson T M, et al. 2014. Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 136: 100–113.
- Bathurst R G C. 1972. Carbonate Sediments and their Diagenesis [M/OL]. Academic Press, Elsevier.
- Bergström S M, Chen X, Gutiérrez-Marco J C, et al. 2009. The new chronostratigraphic classification of the Ordovician System and its relations to major regional series and stages and to $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy [J]. Lethaia, 42(1): 97–107.
- Bigeleisen J. 1996. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements [J]. Journal of the American Chemical Society, 118(15): 3676–3680.
- Brennecke G A, Herrmann A D, Algeo T J, et al. 2011. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 108(43): 17631–17634.
- Cárdenas A L and Harries P J. 2010. Effect of nutrient availability on marine origination rates throughout the Phanerozoic eon [J]. Nature Geoscience, 3(6): 430–434.
- Chen X, Romaniello S J, Herrmann A D, et al. 2016. Uranium isotope fractionation during coprecipitation with aragonite and calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 188: 189–207.
- Chen X, Romaniello S J, Herrmann A D, et al. 2018. Biological effects on uranium isotope fractionation ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) in primary biogenic carbonates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 240: 1–10.
- Chen Z Q, Tu C, Pei Y, et al. 2019. Biosedimentological features of major microbe-metazoan transitions (MMTs) from Precambrian to Cenozoic [J]. Earth-Science Reviews, 189: 21–50.
- Dahl T W, Boyle R A, Canfield D E, et al. 2014. Uranium isotopes distinguish two geochemically distinct stages during the later Cambrian SPICE event [J]. Earth and Planetary Science Letters, 401: 313–326.
- Diamond C. 2013. Ocean oxygenation during the Middle Ordovician: links to biodiversification? [D]. The Ohio State University.
- Dunk R M, Mills R A and Jenkins W J. 2002. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene [J]. Chemical Geology, 190(1–4): 45–67.
- Edwards C T and Saltzman M R. 2014. Carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) stratigraphy of the Lower–Middle Ordovician (Tremadocian–Darriwilian) in the Great Basin, western United States: Implications for global correlation [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 399: 1–20.
- Edwards C T, Saltzman M R, Royer D L, et al. 2017. Oxygenation as a driver of the Great Ordovician Biodiversification Event [J]. Nature Geoscience, 10(12): 925–929.
- Haq B U and Schutter S R. 2008. A chronology of Paleozoic sea-level changes [J]. Science, 322(5898): 64–68.
- Harper D A T, Cocks L R M, Popov L E, et al. 2004. Brachiopods [M]// Webby B D, Paris F, Droser M L, et al., eds. The Great Ordovician Biodiversification Event. Columbia University Press: 157–178.
- Harper D A T, Li J, Munnecke A, et al. 2011. Concluding ICP 503: Towards a holistic view of Ordovician and Silurian Earth systems [J]. Episodes, 34(1): 183–196.
- Harper D A T, Rasmussen C M Ø, Liljeroth M, et al. 2013. Biodiversity, biogeography and phylogeography of Ordovician rhynchonelliform brachiopods [J]. Geological Society, London, Memoirs, 38(1): 127–144.
- Havig J R, Hamilton T L, Bachan A, et al. 2017. Sulfur and carbon isotopic evidence for metabolic pathway evolution and a four-stepped Earth system progression across the Archean and Paleoproterozoic [J]. Earth-Science Reviews, 174: 1–21.
- Holmden C, Amini M and Francois R. 2015. Uranium isotope fractionation in Saanich Inlet: A modern analog study of a paleoredox tracer [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 153: 202–215.
- Jacobsen S B and Kaufman A J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater [J]. Chemical Geology, 161(1–3): 37–57.

- Kah L C, Thompson C K, Henderson M A, et al. 2016. Behavior of marine sulfur in the Ordovician [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 458: 133–153.
- Kaufman A J and Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications [J]. *Precambrian Research*, 73(1–4): 27–49.
- Ku T-L, Knauss K G and Mathieu G G. 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition [J]. *Deep Sea Research*, 24(11): 1005–1017.
- Kump Lee R and Arthur M A. 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter [J]. *Chemical Geology*, 161(1–3): 181–198.
- Kump L R, Arthur M A, Patzkowsky M E, et al. 1999. A weathering hypothesis for glaciation at high atmospheric pCO₂ during the Late Ordovician [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 152(1–2): 173–187.
- Lau K V, Maher K, Altiner D, et al. 2016. Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(9): 2360–2365.
- Lehnert O, Meinholt G, Wu R, et al. 2014. δ¹³C chemostratigraphy in the upper Tremadocian through lower Katian (Ordovician) carbonate succession of the Siljan district, central Sweden [J]. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4): 277–286.
- Ling H F, Chen X, Li D, et al. 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran–earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater [J]. *Precambrian Research*, 225: 110–127.
- Luan X, Brett C E, Zhan R, et al. 2017. Microfacies analysis of the Lower–Middle Ordovician succession at Xiangshuidong, southwestern Hubei Province, and the drowning and shelf-ramp transition of a carbonate platform in the Yangtze region [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 485: 68–83.
- Luo G, Kump L R, Wang Y, et al. 2010. Isotopic evidence for an anomalously low oceanic sulfate concentration following end-Permian mass extinction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1–2): 101–111.
- Mareenco P J, Mareenco K N, Lubitz R L, et al. 2013. Contrasting long-term global and short-term local redox proxies during the Great Ordovician Biodiversification Event: A case study from Fossil Mountain, Utah, USA [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 377: 45–51.
- Miller A I. 2001. Ordovician Radiation [M]. Briggs D E G, Crowther P R, eds./*Palaeobiology II*. Blackwell Science Ltd: 49–52.
- Miller K G, Kominz M A, Browning J V, et al. 2005. The Phanerozoic record of global sea-level change [J]. *Science*, 310(5752): 1293–1298.
- Munnecke A, Calner M, Harper D A T, et al. 2010. Ordovician and Silurian seawater chemistry, sea level, and climate: A synopsis [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 296(3–4): 389–413.
- Noordmann J, Weyer S, Georg R B, et al. 2016. ²³⁸U/²³⁵U isotope ratios of crustal material, rivers and products of hydrothermal alteration: New insights on the oceanic U isotope mass balance [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 52(1–2): 141–163.
- Rasmussen C M Ø, Ullmann C V, Jakobsen K G, et al. 2016. Onset of main Phanerozoic marine radiation sparked by emerging Mid-Ordovician icehouse [J]. *Scientific Reports*, 6: 18884.
- Riding R. 2006. Microbial carbonate abundance compared with fluctuations in metazoan diversity over geological time [J]. *Sedimentary Geology*, 185(3–4): 229–238.
- Romanelli S J, Herrmann A D and Anbar A D. 2013. Uranium concentrations and ²³⁸U/²³⁵U isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleoredox proxy [J]. *Chemical Geology*, 362: 305–316.
- Saltzman M R, Edwards C T, Adrain J M, et al. 2015. Persistent oceanic anoxia and elevated extinction rates separate the Cambrian and Ordovician radiations [J]. *Geology*, 43(9): 807–810.
- Servais T, Lehnert O, Li J, et al. 2008. The Ordovician biodiversification revolution in the oceanic trophic chain [J]. *Lethaia*, 41(2): 99–109.
- Servais T, Perrier V, Danielian T, et al. 2016. The onset of the ‘Ordovician Plankton Revolution’ in the late Cambrian [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 458: 12–28.
- Shapiro R S and Awramik S M. 2000. Microbialite morphostratigraphy as a tool for correlating Late Cambrian–Early Ordovician sequences [J]. *Journal of Geology*, 108(2): 171–180.
- Shen Y, Canfield D E and Knoll A H. 2002. Middle Proterozoic ocean chemistry: Evidence from the McArthur Basin, Northern Australia [J]. *American Journal of Science*, 302(2): 81–109.
- Shen Y, Knoll A H and Walter M R. 2003. Evidence for low sulphate and anoxia in a mid-Proterozoic marine basin [J]. *Nature*, 423(6940): 632–635.
- Shen Y, Zhang T and Hoffman P F. 2008. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.
- Shields G and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 175(1–2): 29–48.
- Stirling C H, Andersen M B, Potter E K, et al. 2007. Low-temperature isotopic fractionation of uranium [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1–2): 208–225.
- Stirling C H, Andersen M B, Warthmann R, et al. 2015. Isotope fractionation of ²³⁸U/²³⁵U during biologically-mediated uranium reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163: 200–218.
- Style M, Neubert N, Wang Y, et al. 2015. Uranium isotopes fingerprint biotic reduction [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(18): 5619–5624.
- Su W. 2007. Ordovician sea-level changes: Evidence from the Yangtze platform [J]. *Acta Geologica Sinica*, 46: 471–476.
- Thompson C K and Kah L C. 2012. Sulfur isotope evidence for widespread euxinia and a fluctuating oxycline in Early to Middle Ordovician greenhouse oceans [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 313–314: 189–214.
- Tissot F L H, Chen C, Go B M, et al. 2018. Controls of eustasy and diagenesis on the ²³⁸U/²³⁵U of carbonates and evolution of the seawater (²³⁴U/²³⁸U) during the last 1.4 Myr [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242: 233–265.
- Tissot F L H and Dauphas N. 2015. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean: Age corrections, U budget and global extent of modern anoxia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167: 113–143.
- Trotter J A, Williams I S, Barnes C R, et al. 2008. Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont

- thermometry [J]. *Science*, 321(5888): 550–554.
- Wang X, Johnson T M and Lundstrom C C. 2015. Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 160–170.
- Wang Z P, Chen J T, Liang T T, et al. 2020. Spatial variation in carbonate carbon isotopes during the Cambrian SPICE event across the eastern North China Platform[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 546: 109669.
- Webby B D, Droser M L and Paris F. 2004. Final report of IGCP Project 410 (1997–2002) — The Great Ordovician Biodiversification Event [J]. *Episodes*, 27(3): 203–208.
- Wei G Y, Planavsky N J, He T, et al. 2021. Global marine redox evolution from the late Neoproterozoic to the early Paleozoic constrained by the integration of Mo and U isotope records [J]. *Earth-Science Reviews*, 214: 103506.
- Wei G Y, Planavsky N J, Tarhan L G, et al. 2018. Marine redox fluctuation as a potential trigger for the Cambrian explosion [J]. *Geology*, 46(7): 587–590.
- Weyer S, Anbar A D, Gerdes A, et al. 2008. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 345–359.
- Wu R, Liu J, Calner M, et al. 2020. High-resolution carbon isotope stratigraphy of the Lower and Middle Ordovician succession of the Yangtze Platform, China: Implications for global correlation [J]. *Journal of the Geological Society, London*, 177(3): 537–549.
- Zhan R, Jin J and Guipeng L. 2007. The Saucrorthis Fauna (brachiopoda) and its implication for the Ordovician radiation in South China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 46: 515–522.
- Zhang F, Algeo T J, Romaniello S J, et al. 2018. Congruent Permian-Triassic $\delta^{238}\text{U}$ records at Panthalassic and Tethyan sites: Confirmation of global-oceanic anoxia and validation of the U-isotope paleoredox proxy [J]. *Geology*, 46(4): 327.
- Zhang F, Lenton T M, del Rey Á, et al. 2020. Uranium isotopes in marine carbonates as a global ocean paleoredox proxy: A critical review [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 27–49.
- Zhang F, Romaniello S J, Algeo T J, et al. 2018. Multiple episodes of extensive marine anoxia linked to global warming and continental weathering following the latest Permian mass extinction [J]. *Science Advances*, 4(4): e1602921.
- Zhang T, Trela W, Jiang S Y, et al. 2011. Major oceanic redox condition change correlated with the rebound of marine animal diversity during the Late Ordovician [J]. *Geology*, 39(7): 675–678.
- Zhang F, Xiao S, Romaniello S J, et al. 2019. Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota [J]. *Geobiology*, 17(6): 594–610.