浙江煤山二叠-三叠系界线附近碳同位素变化

曹长群 王 伟 金玉

(中国科学院南京地质古生物研究所, 210008. E-mail: cqcao@public1.ptt.js.cn)

摘要 浙江煤山二叠-三叠系界线附近有机碳与无机碳同位素的变化同时存在缓慢降低和陡然降低两个阶段: 开始于 23 层底部的缓慢降低与有机碳总量(TOC)强烈波动的开始界面一致, 反映了此阶段从无机碳库向有机碳库碳通量的相对增强; 24e 层顶部灰岩层出现降低幅度为 2.3‰的无机碳同位素异常和 26 层内部 3.7‰的有机碳同位素异常. 27 层内部无机碳同位素组成并不存在早期报道的 8‰的负异常. 有机碳同位素在下三叠统殷坑组的高幅波动是陆源有机碎屑混入影响的结果. 二叠纪末期碳同位素缓慢与陡然降低的连续性等特征表明: 二叠纪末期的生物大灭绝可能是多种因素共同作用的结果.

关键词 浙江煤山 二叠-三叠系界线 碳同位素 生物大灭绝

越来越多的研究资料显示, 二叠-三叠系界线(P/T)附近普遍存在幅度为 2‰～4‰的无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)异常降低[1~3], 并由此对二叠纪末期生物大灭绝的机制提出种种解释[4~11]. 但随着近些年对自然界碳循环理论的深入探讨, 人们逐渐认识到有机碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)是分析古环境变化和生物事件不可缺的部分[12,13], 使无机碳与有机碳同位素对比分析($\Delta^{13}C_{carb-org}$)的重要性日渐突出[2, 3].

浙江煤山作为二叠-三叠系全球界线层型剖面, 早期碳同位素研究主要着重于 P/T 界线附近碳同位素负异常的寻找和确证上, 并且多数局限于无机碳同位素的研究. 其研究结果显示在 P/T 界线附近存在不同幅度的无机碳同位素负异常(4‰或者 6‰)[1,14], 甚至在 27 层内还存在高达 8‰的异常降低[14]. 而该剖面单独的有机碳同位素研究也表现出一次负异常[15]. 为了了解煤山剖面无机碳与有机碳同位素的对应变化特点, 较完整地探讨 P/T 界线附近碳同位素负异常的背景和趋势, 我们采集了煤山 B 剖面 P/T 界线上下约 10 m 地层中的 150 余块样品, 对同一件样品中进行无机碳与有机碳同位素的对比测试, 以及有机碳总量(TOC)、干酪根类型等的地球化学特征分析.

1 采样及实验方法

煤山剖面 24~27 层是古-中生代之交生物面貌、海平面变化等重要特征转折变化的关键层段[16]. 特别是 27 层仅 18 cm 厚的白云质灰岩代表了 0.7 Ma 的沉积历史[4], 包含以 *Hindeodus parvus* 的首现面为标志的 P/T 界线, 以及降低幅度为 8‰的碳同位素异常[14]. 对这些重要层段, 我们以其沉积旋回的微细变化[17]为依据精细取样. 特别是在 27 层的垂直抛光面上以 0.25 cm 为间距采样, 并对其内部硬底构造面的不同部位对比取样分析. 而长兴组的其他层段以灰岩单层为基本采样单元, 殷坑组地层以 5 cm 为采样间距, 同时对特征沉积层(如黑色泥岩、黏土层)单独取样.

碳酸盐岩的粉末样品, 在 25℃下与 100%浓磷酸反应, 经液氮冷却分离出纯 CO_2 气体, 进行无机碳同位素测定. 有机碳同位素样品的预处理方法参照石油天然气标准(SY/T 4123-1995): 岩石粉末样品通过浓 HCl 和热 HCl-HF 混酸反应去除碳酸盐和硅酸盐成分, 反应剩余物经重液分选、清洗后得到的不溶有机质用于有机碳同位素测定. 碳同位素测试由中国科学院南京地质古生物研究所同位素实验室采用 Finnigan MAT-251 质谱仪完成(样品重复率 2α优于 0.03), 测试结果全部转换为 PDB 标准. 无机碳同位素标样为 GBW04405 ($\delta^{13}C$ = 0.57‰); 有机碳同位素标样采用蜂蜜标样($\delta^{13}C$ = –22.48‰). 部分碳酸盐岩样品送至美国密执安大学作对比检测, 结果偏差在 1%以内.

考虑到在成岩作用过程中, 后期热变质作用和上、下地层的可溶有机质对原生地层有机碳同位素组成的混入污染, 可能会造成测试结果与原始碳同位素信息之间的偏差[18,19], 我们利用全岩样品中同一

类型有机碎屑的反射率对研究层段的有机质成熟度进行检测. 结果显示 10 m 层段中有机质反射率的变化幅度为 0.09%(0.5%~0.59%), 后期热变质作用对原始有机碳同位素组成的影响不超过 5%[20]. 而可溶有机质对原生层位的混入污染, 通过氯仿溶液的溶解过滤可进一步降低.

2 测试结果

2.1 $\delta^{13}C_{carb}$ 的变化特征

无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)在晚二叠世长兴组上部灰岩中出现缓慢降低和陡然降低两个阶段. 19 层上部到 22 层具有相对平稳、较高的 $\delta^{13}C_{carb}$ 值(平均值为 3.6‰). 但自 23 层底部至 24 层顶部厚 1.9 m 的地层内出现持续的缓慢降低, 幅度达到 2.8‰(3.95‰~1.16‰). 随后 $\delta^{13}C_{carb}$ 在 24e 层顶部 1 cm 的灰岩单层中陡然降至–1.16‰, 降低幅度为 2.3‰. 在下三叠统殷坑组的 25~27 层, $\delta^{13}C_{carb}$ 持续上升到 1‰, 但在 28~34 层下部再次出现降低(1‰ ~ –1‰)(图 1). $\delta^{13}C_{carb}$ 出现陡然降低的 24 层顶部 1 cm 灰岩单层的内部含有大量钙质胶结的长石颗粒, 该层之上的 25 层“界线黏土层”为火山灰层, 说明 24 层顶部已含有相当的火山物质. 25 层上部以颜色逐渐变黑的微细纹层逐渐过渡为 26 层的黑色钙质泥岩. 26 层中 17 个采样点的 $\delta^{13}C_{carb}$ 从–0.2‰持续升高到 0.8‰, 并不存在早期报道的降低幅度达 6‰的异常[14](图 2). 这些层段显示出的连续沉积的微观地层特征, 以及其中 $\delta^{13}C_{carb}$ 的持续上升, 都表明其间并不存在不整合[1,2], 而只是程度较高的凝缩沉积.

27 层垂直抛光面上 36 个点位的 $\delta^{13}C_{carb}$ 呈现出 0.8‰的增长(0.2‰ ~ 1‰). 在相对波动较强的 27b~27c 层区段, 硬底构造与其顶覆的沉积物之间 $\delta^{13}C_{carb}$ 的差距较大, 但仅为 1‰左右(图 3), 内部并不存在 8‰左右的负异常[14]. 考虑到早期该层与 $\delta^{13}C_{carb}$ 相对应的 $\delta^{18}O$ 值为–8‰ ~ –11‰[14], 降低幅度为 8‰的 $\delta^{13}C_{carb}$ 负异常可能与岩石的后期风化影响有关. 我们对煤山 D 剖面风化露头岩石样品的对

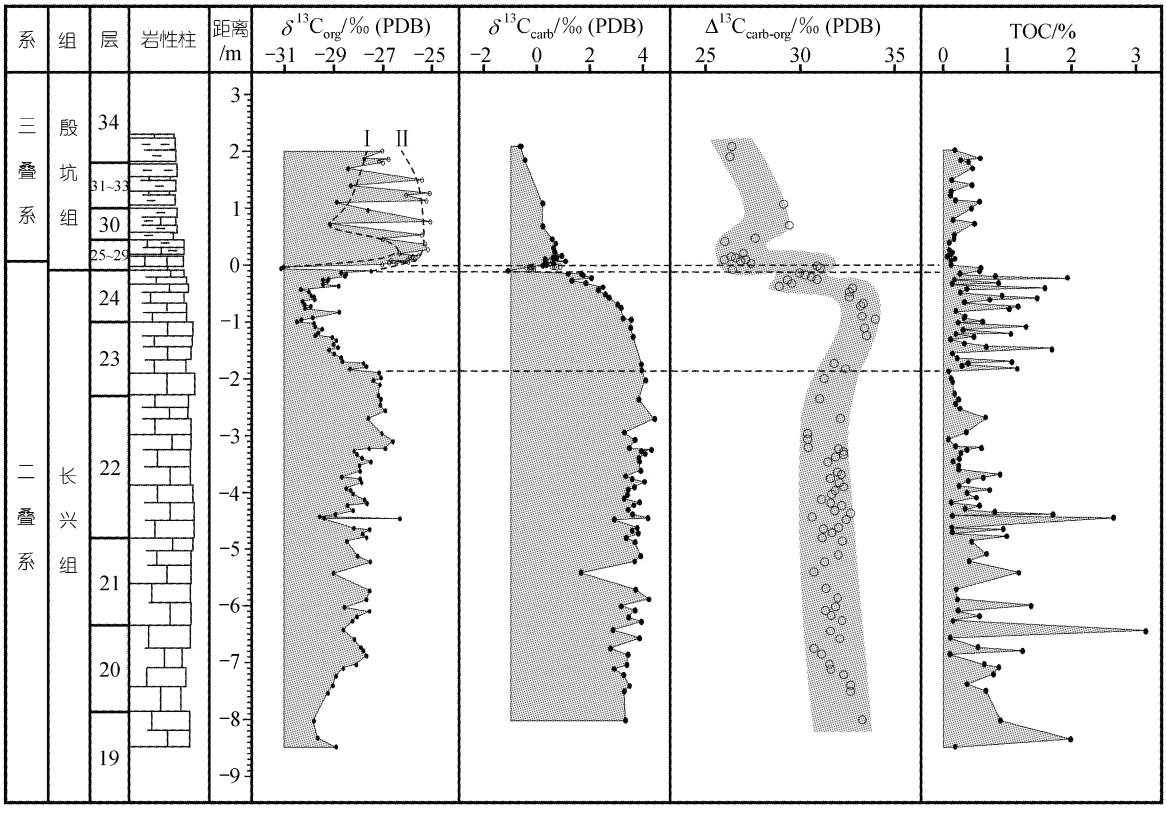


图 1 煤山 B 剖面 P/T 界线附近 $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C_{carb\text{-}org}$ 和 TOC 变化曲线

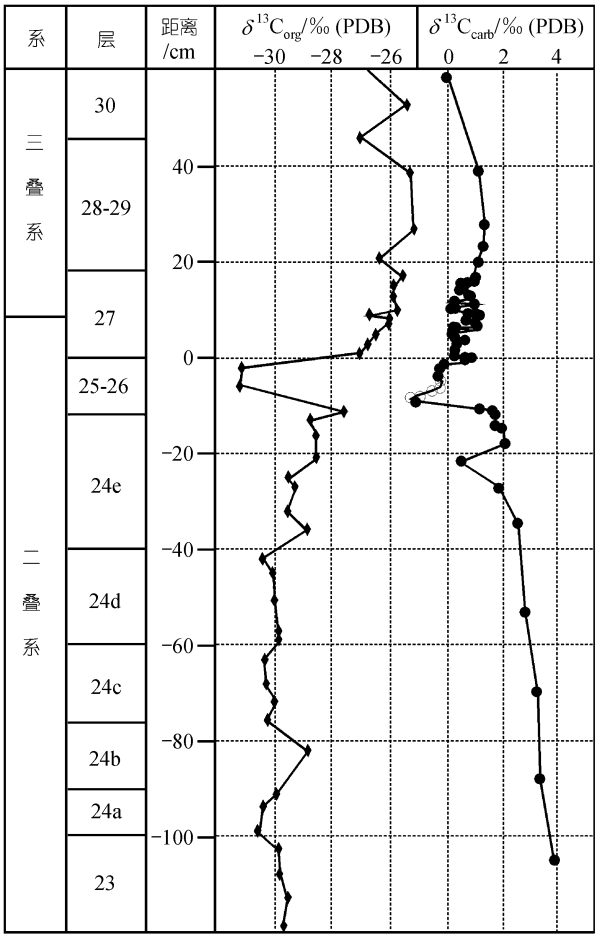


图 2 24 ~ 30 层的碳同位素变化曲线

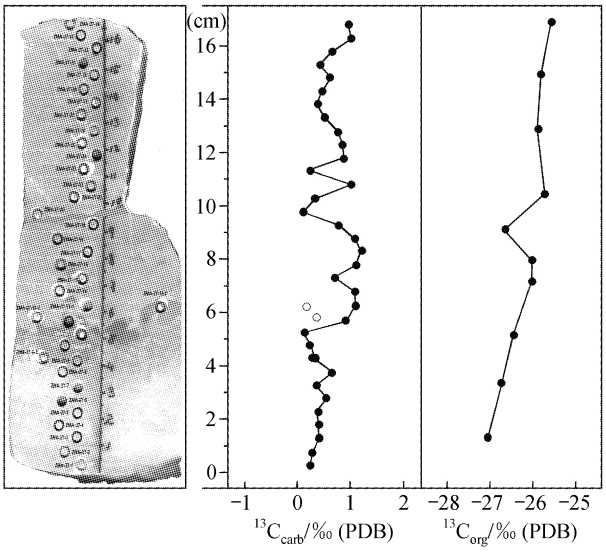


图 3 27 层内部的碳同位素变化曲线

比测试进一步证实了这一结论.

2.2 $\delta^{13}C_{org}$的变化特征

煤山二叠-三叠系界线剖面的$\delta^{13}C_{org}$在–25‰ ~ –31‰之间, 属于有机碳同位素的正常分布范围. $\delta^{13}C_{org}$在 19 层上部到 22 层顶部, 除个别点位偏离以外, 基本稳定(平均值为–28‰). 其缓慢降低阶段同样开始于 23 层底部, 至 24d 层顶部达到–30.4‰. 但不同于无机碳同位素变化的是$\delta^{13}C_{org}$在长兴组的 24e 层表现为上升, 到其顶部上升为–27.5‰. $\delta^{13}C_{org}$的陡然降低出现在下三叠统殷坑组的 26 层内部, 最低达到–31.2‰(降低幅度为 3.7‰). 然后在 27 层迅速恢复至–27‰左右, 并在 29~34 层下部表现为高幅的波动变化(图 1, 2).

由于长兴组灰岩大部分属于斜坡相沉积, 岩石的总有机碳含量(TOC)较高, 最高可达 2.65%(图 1). 在总体上, 长兴组灰岩中$\delta^{13}C_{org}$值与 TOC 值之间的相关性并不明显(图 4(b)). 虽然具有较高 TOC 值的点位一般对应较低的$\delta^{13}C_{org}$值(–30‰ ~ –28‰), 而相对较低的 TOC 值却对应更广泛的$\delta^{13}C_{org}$值(–26‰ ~ – 31‰). 然而短距离或者相邻的样品点的 TOC 与$\delta^{13}C_{org}$具有明显的负相关关系: 较高的 TOC 值对应较低的 $\delta^{13}C_{org}$值, 较低的 TOC 值对应较高的$\delta^{13}C_{org}$值. 但可以看出具有密集高幅波动变化的 TOC 值的 23 层底部到 24d 层顶部却具有连续低值的$\delta^{13}C_{org}$(–30‰左右)(图 1).

下三叠统殷坑组的$\delta^{13}C_{org}$-TOC 的负相关关系更加明显(图 4 (a)). A 区普遍具有较低的$\delta^{13}C_{org}$值(–27‰ ~ –29‰), B 区的$\delta^{13}C_{org}$则相对较高(–25‰ ~ –27‰). 其相应的有机质类型分析显示: A 区的$\delta^{13}C_{org}$值全部来源于黑色泥岩层, 以海相腐泥基质有机质碎屑为主; B 区的有机质多数表现为黑褐色、具有清晰断裂边缘、大小不等的碎屑, 为再沉积的陆源有机质碎屑. 殷坑组$\delta^{13}C_{org}$的高幅波动实质上是两种不同来源有机质的碳同位素表现. 图 1 中曲线Ⅰ为海相有机质所具有的$\delta^{13}C_{org}$的变化特征, 曲线Ⅱ反映的是陆相有机质再沉积后的$\delta^{13}C_{org}$变化(图 1), 两者的$\delta^{13}C_{org}$最大差值可达 5‰左右.

3 讨论

海洋有机碳与无机碳的碳同位素组成直接受到

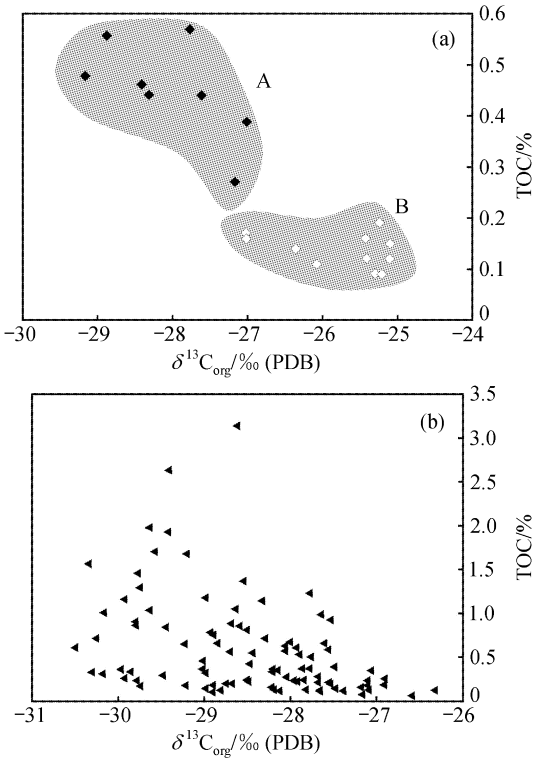


图 4 $\delta^{13}C_{org}$-TOC 散布图
(a) 长兴组; (b) 殷坑组

海水溶解碳($TCO_2 = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CO_2$)的碳同位素组成和总量变化的影响, 其变化的主要因素包括海洋生物初级生产率、生物量、沉积速率、大气 CO_2 浓度、火山作用以及风化等作用的强弱变化. 虽然在岩石样品中不能直接获取上述各因素的变化信息, 但通过岩石中$\delta^{13}C_{carb}$ 和$\delta^{13}C_{org}$, 以及$\Delta^{13}C(=\delta^{13}C_{carb}-\delta^{13}C_{org})$的综合分析, 仍可以初步辨析古海洋碳循环和古环境的基本变化信息. 一般认为, 长期的变化过程中, 如果$\Delta^{13}C$ 保持稳定, 变化的$\delta^{13}C_{carb}$ 预示着外界碳循环体系(大气 CO_2, 岩石风化和火山作用等)的碳同位素组成或者碳库容量的变化对海洋溶解碳的初始碳同位素组成产生影响. 而变化的$\Delta^{13}C$ 可能包含了来自海洋生物初级生产率、生物量的变化、埋藏有机碳和无机碳的库容量变化等海洋碳循环内部各因素之间的相互作用信息[3,9,18,20]. 由于新的碳循环体系达到动态平衡需要一定的时间, 短期或者瞬间出现的各种异常地质作用和生物初级生产率、生物量的异常变化, 都可能造成短期的、明显的$\delta^{13}C$ 异常波动.

煤山剖面 19~22 层顶部相对稳定的$\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{13}C_{org}$ 和$\Delta^{13}C$ 反映了这一阶段海洋碳循环体系仍然为正常的动态平衡. 二叠纪末期海洋碳循环的异常开始于 23 层底部. 此阶段$\delta^{13}C_{carb}$ 和$\delta^{13}C_{org}$ 同时缓慢降低表明海洋溶解碳中轻碳同位素(^{12}C)比例的相对增大, 而$\Delta^{13}C$ 的增大表明$\delta^{13}C_{org}$ 的降低速率高于$\delta^{13}C_{carb}$ 的降低速率, 海洋碳循环中可能存在生物初级生产率对轻碳同位素分馏能力的增强. 考虑到此阶段灰岩单层厚度的相对变薄和有机碳总量的密集高幅波动, 以及二叠纪末期全球海平面的下降对河流搬运能力和局限水体环境形成的影响, 造成碳同位素这一变化的可能原因是: 营光合作用生物在局限水体环境中初级生产率的增强; 和(或)早期埋藏碳(有机碳和无机碳)的暴露剥蚀使海洋溶解碳(TCO_2)的轻碳同位素比例增大, 存在无机碳库向有机碳库的碳通量的相对增大, 即有机碳埋藏量的增加.

自 25 层开始, 殷坑组下部$\Delta^{13}C$ 的平均值出现陡然降低, 从二叠纪长兴期后期的 31‰降至早三叠世格里斯巴赫期早期的 26‰, 降低幅度达到 5‰(图 1). P/T 界线上下$\Delta^{13}C$ 平均值的不同说明二叠纪末期生物灭绝事件前后海洋溶解碳的原始碳同位素组成和(或)碳总量的截然不同. 煤山剖面化石的地层分布统计研究结果表明二叠纪末生物大灭绝造成 86%的海相种级生物消失[8], 同时殷坑组地层中 TOC 总量与长兴组 TOC 相比也明显降低(图 1). 这些特征都说明二叠纪末期至三叠纪早期生物量的大幅度降低, 使海洋碳循环体系处于两种明显不同的碳同位素背景.

煤山剖面的$\delta^{13}C_{carb}$ 与$\delta^{13}C_{org}$ 分别在 24e 层顶部和 26 层出现幅度为 2.3‰和 3.7‰的降低并非区域性的表现, 全球大部分地区 P/T 界线附近的碳同位素研究结果都已经证实这次异常降低的存在[1~3,14,21,22]. 煤山地区与南阿尔卑斯地区 P/T 界线的碳同位素研究最为系统、全面, 碳同位素降低幅度[3]也相近. 煤山剖面 24e 层顶部灰岩单层$\delta^{13}C_{carb}$ 的异常降低早于 26 层出现的较低的 TOC 值和$\delta^{13}C_{org}$ 异常降低. 这种$\delta^{13}C_{org}$ 负异常晚于$\delta^{13}C_{carb}$ 异常降低的时间顺序与白垩纪末期生物大灭绝所伴生的碳同位素异常降低的顺序[23]相似. 这些事实表明 P/T 界线附近可能发生过与大灭绝相关的某种突发事件, 而大灭绝后则出现生物量的急剧下降. 同时, 在层序完整、研究详细的

P/T 界线剖面, 如中国浙江煤山、南阿尔卑斯[2, 3]和巴基斯坦盐岭[1], 除碳同位素异常降低外, 在其前期都还有一个缓慢降低过程. 在煤山剖面, 这段地层代表快速的海退及其后的初次海侵[16,24]. 可见 P/T 界线关键层段的碳同位素变化和生物面貌虽然表明二叠纪末期可能出现过某种突发事件, 但是二叠纪末期碳同位素的缓慢降低与陡然降低的连续绝非偶然. 全球海平面的下降与上升等多种重要事件都可能对二叠纪末期的生物大灭绝有一定的影响. 当然, 以现在研究的程度, 该次生物大灭绝机制的探讨还远远没有达到可以定论的程度, 还需要各种事件的时间模式、不同沉积相区、不同生物相等多方面的综合对比研究.

致谢 本工作受国家重点基础研究发展规划(G2000077700)和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开放实验室基金(013112)资助.

参 考 文 献

1 Baud A, Magaritz M, Holser W T. Permian-Triassic of the Tethys: Carbon isotope studies. Geologische Rundschau, 1989, 78: 649 ~ 677

2 Magaritz M, Bar R, Baud A, et al. The carbon-isotope shift at the Permian/Triassic boundary in the Southern Alps is gradual. Nature, 1988, 331: 337~339

3 Magaritz M, Krishnamurthy R V, Holser W T. The Parallel trend of organic and inorganic carbon isotope in Alps. American Journal of Science, 1992, 292: 727~739

4 Bowring S A, Erwin D H, Jin Y G, et al. U/Pb zircon geochronology and tempo of the end-Permian mass extinction. Science, 1998, 280: 1039~1045

5 Erwin D H. The Great Paleozoic Crisis: Life and Death in the Permian. New York: Columbia Univ Press, 1993

6 Holser W T. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1997, 132: 173~182

7 Hsü K J, McKenzie J A. Carbon-isotope anomalies at era boundaries: Global catastrophes and their ultimate cause. In: Sharpton V L, Wards P D, eds. Global Catastrophes in Earth History. Geol Soc Am, 1990, 247: 61~70

8 Jin Y G, Wang Y, Wang W, et al. Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in south China. Science, 2000, 289: 432~436

9 Knoll A H, Bambach R K, Canfield D E, et al. Comparative earth history and Late Permian mass extinction. Science, 1996, 273: 452~457

10 Krull E S, Retallack G J. δ^{13}C depth profiles from paleosols across the Permian-Triassic boundary: Evidence for methane release. GSA Bulletin, 2000, 9: 1459~1472

11 Wignall P B. Large igneous provinces and mass extinctions. Elsevier Earth-Science Reviews, 2001, 53: 1~33

12 Kump L R. Alternative modeling approaches to the geochemical cycles of carbon, sulfur, and strontium isotopes. American Journal of Science, 1989, 289: 390~410

13 Kump L R. Interpreting carbon-isotope excursions: Strangelove oceans. Geology, 1991, 19: 299~302

14 Xu D Y, Yan Z. Carbon isotope and iridium event markers near the Permian/Triassic boundary in the Meishan section, Zhejiang Province, China. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1993, 104: 171~175

15 Hansen H J, Toft P, Lojen S, et al. Organic carbon isotopic fluctuations across the Permo-Triassic boundary. In: Yin Hongfu, Tong Jinnan, eds. Proceedings of the International Conference on Pangea and the Paleozoic-Mesozoic Transition. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1999. 112~114

16 Yin H F. NSFC Project: The Palaeozoic-Mesozoic Boundary Candidates of Global Stratotype Section and Point of the Permian-Triassic Boundary. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1996

17 Cao C Q, Shang Q H. Microstratigraphy of Permo-Triassic transitional sequence of the Meishan section, Zhejiang, China. In: Jin, et al, eds. Palaeoworld 9: Permian Stratigraphy, Environments and Resources (2), 1998. 147~152

18 Hayes J M, Popp B N, Takigiku R, et al. An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 2961~2972

19 Strauss H, Des Marais D J, Hayes J H, et al. Concentrations of organic carbon and maturities and elemental compositions of kerogens. In: Schopf J W, Klein C, eds. The Proterozoic Biosphere. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 95~100

20 Arthur M A, Dean W E, Claypool G E. Anomalous ^{13}C enrichment in modern marine organic carbon. Nature, 1985, 315: 216~218

21 Morante R. Permian and early Triassic isotopic records of carbon and strontium in Australia and a scenario of events about the Permian-Triassic boundary. Historical Biology, 1996, 11: 289~310

22 Wang K, Geldsetzer H H J, Krouse H R. Permian-Triassic extinction: Organic δ^{13}C evidence from British Columbia, Canada. Geology, 1994, 22: 580~584

23 Lini A, Weissert H, Erba E. The Valanginian carbon isotope event: A first episode of greenhouse climate during the Cretaceous. Terra Nova, 1992, 4: 374~384

24 Hallam A, Wignall P B. Mass extinctions and sea-level changes. Elsevier Earth-Science Reviews, 1999, 48: 217~250

(2001-07-31 收稿, 2001-11-09 收修改稿)