

重大地质转折期的碳、硫循环与环境演变

汪建国¹, 陈代钊¹, 严德天²

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029

2. 中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074

Wang Jianguo¹, Chen Daizhao¹, Yan Detian²

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Key Laboratory of Education Ministry for Biogeology and Environment Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Wang Jianguo, Chen Daizhao, Yan Detian. Variation in carbon and sulphur isotopes and environments during the critical geological transitions. Earth Science Frontiers, 2009, 16(6): 033-047

Abstract : Stable isotopes of carbon and sulphur are fractionated during cycling between surface reservoirs and geological reservoirs. The main processes that control the isotopic composition of various reservoirs are photosynthesis and equilibrium between oceanic dissolved inorganic carbon and atmospheric CO₂ for carbon, and bacterial sulphate reduction for sulphur. C-S cycling from surface reservoirs and stored in geological reservoirs provides a geological record of ancient isotopic compositions. These isotopic signals can be used to improve and refine our understanding of historical changes in global geochemical cycles through geological time, especially for some key transitional periods. A number of case studies with detailed applications of these principles have been discussed to illustrate the causes and effects of ancient global environmental change.

Key words : carbon and sulphur cycles; isotope fractionation; photosynthesis; bacterial sulphate reduction; the mass extinction

摘 要: 碳、硫在表层储库和地质储库以不同的形式相互转换,在这个过程中都伴随着一定的同位素分馏。碳同位素的分馏主要受到光合作用以及海水溶解无机碳与大气 CO₂ 交换的控制,而硫同位素的分馏则主要受控于硫酸盐细菌还原作用。表层储库碳、硫同位素的组成通过地质作用被很好地保存在地质储库中,因此通过对地质储库中碳、硫同位素的分析和研究,可以很好地了解地球各圈层相互作用的规律,重塑地质历史特别是重大关键转折时期的演化过程。同时文中借助一些碳、硫同位素应用实例,进一步加深理解影响碳、硫同位素组成和变化的原因,以提高对不同时期全球环境变化的认知程度。

关键词: 碳、硫循环;同位素分馏;光合作用;细菌硫酸盐还原作用;生物大灭绝

中图分类号: X142;P597 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2009)06-0033-15

沉积记录中碳、硫同位素组成和分布与环境变化密切相关,因此,借助于碳、硫同位素的研究,可以更为有效、清晰地认识地球演化历史,特别是重大关键转折时期环境的变化过程。为此,本文在回顾碳、硫循环过程的同时,结合实例,在对关键转折时期碳、硫同位素变化特征分析的基础上,探讨该时期大

收稿日期:2009-08-01;修回日期:2009-11-08

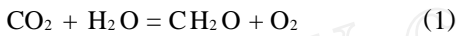
基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2005CB422101);国家自然科学基金项目(40673013,40839907)

作者简介:汪建国(1977—),男,博士,主要从事沉积学和沉积地球化学。E-mail: wangjg@mail.igcas.ac.cn

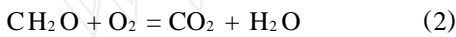
气圈、水圈、生物圈、岩石圈之间的相互作用关系,为我们进一步了解地球演化规律提供一些思路和启发。

1 全球碳、硫循环

全球碳、硫循环主要是通过不同表层和地质储库之间相互转换实现的。碳可以通过光合作用从无机碳转换为有机碳



而有机碳也可在地表富氧的空气和水体转化为无机碳



硫的循环与碳的循环具有密切的内在联系,在缺氧环境下,细菌硫酸盐还原作用(BSR)可将光合作用产生的有机质转换为无机碳



生成的 H_2S 与铁离子反应形成 FeS_2 。这种呈还原态碳和硫(有机碳和黄铁矿)的长期、大量埋藏就会影响全球气候环境,使得大气和近地表环境下的 O_2 浓度升高^[1-2]。

1.1 碳循环

构成全球碳循环的主要储库为表层储库和地质储库,表层储库包括大气、海洋、生物圈、土壤等,地质储库主要为岩石圈。这些储库中的碳常常被火山来源的碳(以放气或者岩浆岩的风化形式)补充(图1)^[2]。

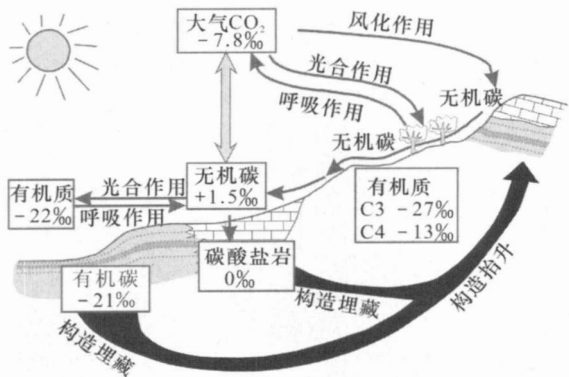


图1 全球碳循环模式图
(据 Newton 和 Bottrell, 2007^[2])
Fig. 1 A schematic illustration of the global carbon cycle

表层碳储库总量一般较小,主要包括大气 CO_2 的碳、陆相生物和土壤中的碳、海洋生物和海水溶解无机碳的碳以及以甲烷形式存在的碳。在地表环境

下,大气 CO_2 通过光合作用以有机碳的形式将碳固定在陆相和海相生物体中,而这种类型的碳又可以通过呼吸作用部分转换成 CO_2 或 HCO_3^- 释放到大气和海洋储库中;同时海洋中无机碳库的碳以 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 形式与 Ca 、 Mg 等阳离子形成碳酸盐岩与未被氧化的有机碳通过沉积作用(构造埋藏)进入到地质储库中,而地质储库中有机碳和碳酸盐岩的碳又可通过风化和剥蚀作用(构造抬升)重新被释放到表层储库中。另外有机碳在厌氧条件下会分解形成甲烷,这种储量巨大的甲烷主要以络合物的形式埋存于高压低温的沉积物中,因此,只要相对较小温度或者压力的扰动就会造成甲烷快速释放到海洋和大气中,从而对碳循环和全球气候产生重大影响^[2]。

1.2 硫循环

构成全球硫循环的储库主要包括蒸发岩、海水溶解的硫酸盐以及海相碎屑沉积物(岩)中硫化物(主要以黄铁矿形式存在),同时这些储库中的硫也经常被火山作用释放出的硫(SO_2 , H_2S)或者火成岩风化的硫所补充(图2)^[3]。

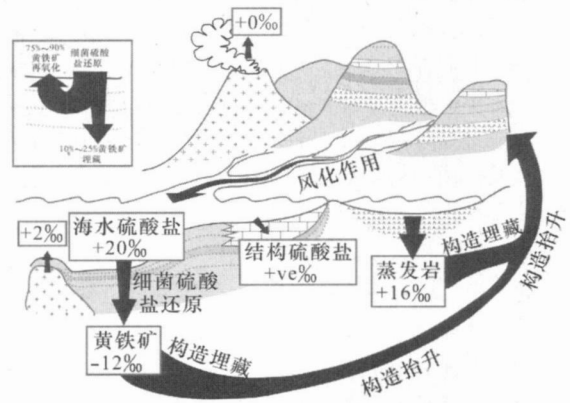


图2 全球硫循环模式图
(据 Bottrell 和 Newton, 2006^[3])
Fig. 2 A schematic illustration of the global sulphur cycle

海水硫酸盐的硫进入到地质储库主要通过两个途径。其中最重要的途径就是通过生物还原作用将硫酸盐还原为 H_2S , H_2S 与 Fe 等金属离子继续反应形成硫化物(大部分为 FeS_2),大约 75%~90% 的硫化物又重新被氧化为硫酸盐(公式4)^[4-7],剩下未被氧化的硫化物(主要是 FeS_2)和有机质中有机硫化物通过沉积作用共同进入到地质储库^[6,8-10]。另一个主要途径就是溶解在海水中的硫酸盐通过蒸发作用形成蒸发岩(主要以石膏)进入到地质储库。

另外在碳酸盐岩结晶过程中,海水中的 SO_4^{2-} 将会取代 CO_3^{2-} 进入到碳酸盐岩晶格中,随碳酸盐岩共同沉淀下来,不过这个过程硫酸盐的输出量非常小^[11]。

由于构造抬升,地层出露地表并遭受风化剥蚀,因此,在这个过程中,蒸发岩和碳酸盐岩将会发生溶解,而黄铁矿与氧气也会发生反应



形成硫酸盐溶液,而后通过水文循环重新回到海洋。这其中黄铁矿和氧气的反应是一种影响大气 O_2 含量的重要过程,它与风化过程中沉积有机质的氧化共同控制了大气 O_2 含量^[13]。

2 碳、硫同位素的组成和分布

2.1 碳同位素的组成和分布

不同储库碳同位素的组成主要受到碳同位素分馏效应的控制(图3)^[12],碳同位素分馏主要有两个过程:

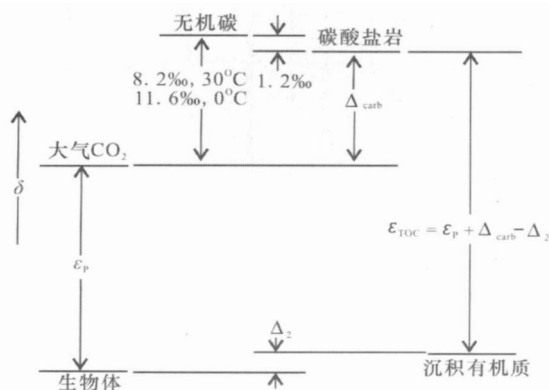
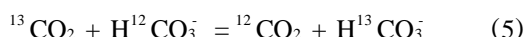


图3 不同碳储库间的同位素相互关系图

(据 Hayes 等, 1999^[12])

Fig. 3 The carbon isotope relationship between different carbon reservoirs

(1) 海洋和大气中 CO_2 的交换用下式表示



在这个过程中,由于海洋无机碳库要比大气 CO_2 碳库大很多,因此它控制大气 CO_2 碳同位素的组成,造成大气 CO_2 碳同位素比海洋无机碳同位素更为亏损 ^{13}C (海水无机碳库为 0‰ PDB 左右,大气 CO_2 为 -7.8‰ PDB)^[12]。

(2) 生物过程中的动力学效应:在生物过程中碳同位素分馏最主要表现在光合作用上,由于 $^{12}\text{CO}_2$ 键比 $^{13}\text{CO}_2$ 易破裂,因此光合作用时植物组织优先

吸收 $^{12}\text{CO}_2$,造成有机质碳同位素相对 CO_2 储库亏损 ^{13}C ^[13],该过程会产生 20%左右的分馏^[2]。大概有 90%的植物初始光合作用产物为三碳分子的磷酸甘油酸,称之为 C3 循环(Calvin 循环),最初合成的碳是三碳糖^[14]。C3 循环并不是唯一将无机碳固定为有机碳的过程,同时还存在着另一种固碳方式即 C4 循环,这种光合作用固碳方式产生的同位素分馏较小,因此形成的有机质相对于 C3 循环来说具有相对富集 ^{13}C 的特征。由于光合作用碳同位素分馏效应主要是环境中温度、植物生长速率、 CO_2 浓度等的响应^[15-18],因此,通过对这些因素的分析,能够帮助我们了解地质历史时期碳循环方式及途径。

在这里要特别注意甲烷(CH_4)碳同位素特征,它与其他碳储库的碳同位素明显不同,在地质历史的碳循环过程中具有非常重要的意义。甲烷主要是以生物成因为主,通过以下两种不同的机制形成:醋酸水解(公式5)和 CO_2 还原(公式6)。



醋酸水解主要发生在淡水环境,而 CO_2 还原则主要存在于海洋环境中。这两个过程虽然不同,甚至各自碳同位素组成也有一些差别,但是两者所产生的甲烷都具有强烈亏损 ^{13}C 的特征,海洋环境中形成的甲烷碳同位素一般为 -110‰ ~ -60‰ ,而淡水环境中形成的甲烷碳同位素一般为 -65‰ ~ -50‰ ^[19]。

2.2 硫同位素的组成和分布

硫同位素分馏包括非生物和生物过程^[20-21]。海相蒸发环境下形成的诸如石膏和硬石膏,其硫酸盐硫同位素的分馏值一般介于 0‰ ~ $+2.4\text{‰}$,几乎可以忽略不计^[20,22-24],因此这种非生物过程形成的硫同位素值可反映同时期海水同位素组成。而生物过程会产生显著的动力学同位素效应,使得包括产物和残留物之间产生明显的硫同位素分馏。在 50 条件下,厌氧细菌使 SO_4^{2-} 还原成 H_2S ,后者与金属离子结合形成硫化物,这种硫循环造成自然界中最大的硫同位素分馏^[25],称为细菌硫酸盐还原作用(BSR)。在这种 BSR 过程中, ^{32}S 键比 ^{34}S 键更容易破裂,因此 ^{32}S 易于快速地反应,所以反应后的 H_2S 产物相对于 SO_4^{2-} 来说更加亏损 ^{34}S ^[17,21,26]。通过对硫酸盐还原细菌的培养和自然状况下硫酸盐还原作用的研究,细菌硫酸盐还原作用造成的硫同位素分馏在 4‰ ~ 46‰ ,平均为 21‰ ^[27-28]。但在显生宙的

沉积记录中 ^{34}S ($^{34}\text{S}_{\text{sulfate}} - ^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$) 大于 46 ‰ 是很常见的^[27], 这意味着除了细菌硫酸盐还原作用外还存在着其他的分馏过程。目前一般认为 $^{34}\text{S} > 46$ ‰ 分馏是细菌硫酸盐还原作用之后叠加了元素硫 (S^0) 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 歧化反应的结果。BSR 产生的 H_2S 在氧化的水体中能够被氧化为元素硫 S^0 ^[29-32], 歧化反应生成的 H_2S 相对于原 BSR 产生的 H_2S 贫 ^{34}S , 大约低 7 ‰~20 ‰, 不断的氧化和歧化造成 SO_4^{2-} 与 H_2S 之间的硫同位素分馏超过 46 ‰^[32-33] (图 4)。

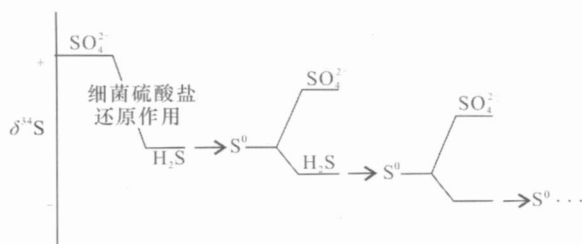


图 4 细菌硫酸盐还原过程中的氧化和歧化反应
(据 Canfield 等, 1994^[32])

Fig. 4 The oxidation and disproportionation during bacterial sulfate reduction

因此, 硫酸盐细菌还原作用和单质硫的歧化作用实际上主导了自然界水体中硫酸盐与沉积硫化物之间的硫同位素分馏。但是硫酸盐与硫化物之间硫同位素分馏的差异还与参与反应的细菌种属、碳源的类型、水体的循环程度、大气氧含量、硫酸盐浓度以及体系的开放与封闭等有着密切关系^[3, 27, 34-37], 因此, 我们在运用硫同位素进行环境变化解释时必须考虑到硫同位素分馏过程中的复杂性和多样性。

3 沉积记录中碳、硫同位素的变化

地质储库中碳、硫稳定同位素值记录了全球碳、硫循环的变化过程, 因此, 通过对这些数值的分析可以帮助我们认识和追踪过去全球生物地球化学循环 (主要涉及大气圈、生物圈、水圈和岩石圈) 的本质以及所涉及的路径和方式, 进而建立全球特定阶段碳、硫循环与重大事件之间的相互耦合关系, 重建当时的古海洋、古气候和古环境。

3.1 沉积记录中碳同位素的变化及原因

碳同位素 (包括 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$) 的变化反映了碳循环方式发生了改变。地质历史上 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的变化比较频繁 (图 5)^[18], 具有较大幅度碳同位素的变化

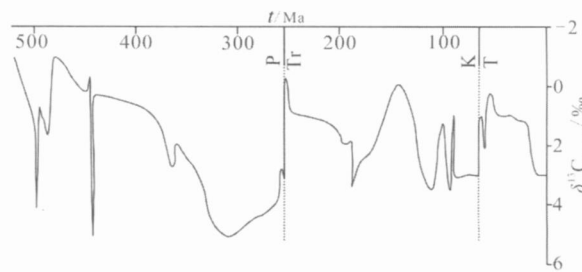


图 5 显生宙碳酸盐岩 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 长期变化曲线
(据 Ripperdan, 2001^[18])

Fig. 5 Secular variation in carbonate $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values during the Phanerozoic

化 (包括负偏和正偏) 常与重大事件 (如生物灭绝、冰期变化、海平面变化、大洋缺氧) 密切相关, 如前寒武纪—寒武纪和二叠纪—三叠纪碳同位素的负偏, 奥陶纪—志留纪和晚泥盆世弗拉—法门转折期的正偏。从海洋无机碳库到碳酸盐岩的形成, 该过程碳同位素分馏值较小 (-1.2 ‰^[12]), 因此可通过海相碳酸盐岩的无机碳同位素反映当时海水碳同位素组成变化 ($^{13}\text{C}: (0 \pm 3) \text{‰}$)^[38]。

目前对无机碳同位素研究比较深入, 对其负偏和正偏也提出了很多的解释。早期认为生物产率的降低是导致无机碳同位素负偏的主要原因^[39-40], 而生物产率的提高和 (或者) 有机碳的大量保存是造成无机碳同位素正偏的原因^[41]。近年来, 通过对碳同位素的深入研究, 对其变化原因又取得了一定的进展, 比如有机碳埋藏速率的变化以及处于缺氧状态深部海洋循环方式的改变会造成碳同位素的变化^[42], 而大陆风化模式的改变^[43]、亚稳态下的甲烷水合物的形成和解体^[44-45] 以及火山活动^[41, 46] 同样也会影响无机碳同位素的组成。

目前, 有机碳同位素的研究也得到了一定的发展^[12], 比如白垩纪海相沉积物的有机碳同位素比新近纪—全新世要明显亏损 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ^[47-48], 实际上整个显生宙海相沉积物 (岩) 有机碳同位素大体上都亏损 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ^[12]。对于这种亏损 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 最有可能的解释就是大气 CO_2 浓度升高, 加速了浮游植物碳同位素分馏, 从而使得有机碳具有亏损 ^{13}C 的特征。因此, 通过 $^{13}\text{C} (^{13}\text{C}_{\text{org}} - ^{13}\text{C}_{\text{carb}})$ 变化可以指示地质历史过程中大气 $p(\text{CO}_2)$ 的变化^[48-51]。当然光合作用同位素效应并不仅仅是为了大气 CO_2 浓度的响应, 同时也与浮游植物生长速度和温度有很大关系^[15-17, 52], 因此这也使得运用 ^{13}C 来指示 $p(\text{CO}_2)$ 的变化复杂化, 但是只要在特定的时间段内有足够多的样品分析

数据,还是可以通过 ^{13}C 建立起全球平均 $p(\text{CO}_2)$ 变化趋势^[46]。

地质记录中无机碳同位素和有机碳同位素并不是一直都是同步变化的,有时前后存在着迟滞现象^[41]。Kump 和 Arthur (1999) 运用模型给出了在不同的扰动条件下(如有机碳埋藏量、火山作用、风化作用的变化)海洋无机碳和有机碳同位素的响应模式^[46],从而为我们认识这种碳同位素的同步变化和非同步变化现象以及地质历史上全球碳循环提供了一定基础。

下面我们选择前寒武纪—寒武纪转折期的碳同位素负偏(无机碳、有机碳同位素同步负偏)和晚泥盆世弗拉—法门转折期碳同位素的正偏(无机碳、有机碳同位素存在着迟滞)来解释不同碳同位素变化的原因,以此来了解和认识该重要转折时期古海洋、古气候的变化。

3.1.1 前寒武纪—寒武纪转折期碳同位素变化

前寒武纪—寒武纪转折期是地球历史上最重要的阶段之一,因为该时期纪录了后生动物的产生、灭绝以及加速分异的过程(“寒武纪生命大爆发”),同时也伴随着海洋地球化学的明显变化^[53-54]、长期全球性海洋缺氧^[55-56]以及各大板块重组和剧烈的非造山火山活动^[57-58],这预示着该转折时期包括古海洋、古气候等发生了重大改变。

通过近年来研究,该转折时期碳同位素在中国、美国、俄罗斯、伊朗、阿曼、摩洛哥等地均存在着整体的负偏(包括无机碳和有机碳同时负偏)^[40,55,59-62],这反映了全球碳循环发生了重大改变,显示出该转折时期与众不同的古海洋、古气候环境。目前该处碳同位素的负偏已被确定为划分前寒武纪—寒武纪界线的标志,并且在全球进行了很好的对比,而该界线年龄为 $(542.0 \pm 0.3) \text{ Ma}$ ^[54]。

对该转折时期碳同位素负偏以及相伴随的诸如大洋缺氧现象的解释主要存在着以下几种模式:(1)死劫难海模式(Strangelove ocean),地外因素造成生态系统发生重大快速改变,使得生物由于短期内无法适应这种环境的改变而灭绝,进而造成输入到海洋的有机质通量急速降低,从而造成碳同位素负偏^[63];(2)大洋翻转模式(oceanic overturn),由于纬度上温度梯度降低,大洋的循环陷入停滞状态,形成分层海洋,导致深海缺氧,这种循环不畅的深海缺氧水体由于生物降解作用,生成大量富集 ^{12}C 的 CO_2 ,当大洋的循环状态由停滞转向活跃时,深部富含 ^{12}C

的 CO_2 就会被带到浅海环境从而造成碳同位素负偏^[64-67];(3)海平面上升模式,由于海平面的上升,氧最低含量带向上移动^[68-69],在浅海形成最小含氧带,在该环境中贫 ^{13}C 有机质将被硫酸盐还原细菌等微生物分解,生成大量富集 ^{12}C 的 CO_2 ,进而使得海水中无机碳同位素偏负^[70];(4) CH_4 水合物的释放,海相沉积物中生物成因的甲烷水合物具有强烈亏损的 ^{13}C ,由于火山喷发和(或)海平面下降很可能会导致甲烷水合物的释放,在其进一步被氧化的过程中,会消耗大量溶解氧,从而使水体缺氧,同时形成富含 ^{12}C 的 CO_2 ($^{12}\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow ^{12}\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)进入到水体,造成碳同位素负偏^[55];(5)地质储库中有机碳风化模式,在大规模的风化过程中,地质储库中亏损 ^{13}C 有机碳通过氧化,形成富含 ^{12}C 的 CO_2 ,进入海洋从而造成碳同位素负偏^[62]。

但是这些模式都存在着一些不足之处,如死劫难海模式中认为碳同位素的负偏主要是生物产率的急剧降低^[63],但是并没有证据表明在碳同位素发生负偏的时候存在浮游生物绝灭现象,反而在碳同位素发生负偏的层段却具有高的磷酸盐含量,这充分说明当时生物产率非常高,因此这种模式基本上也就不成立。在前寒武纪—寒武纪转折时期,碳同位素负偏可能持续了 1 Ma 或者更长时间^[71-72],而 Kump (1991) 通过质量平衡计算认为大洋翻转模式很难解释这种持续将近或超过 1 Ma 年长时间尺度碳同位素负偏^[73]。而在海平面上升模式中,虽然在伊朗和西伯利亚剖面的海进时期与前寒武纪—寒武纪界线处的碳同位素负偏具有很好的一致性^[55,72],但是在其他研究区如扬子地区等却并不如此,而且在该界线之上的早 Tommotian 期同样是海进期,甚至在有的研究区发生的海侵规模比前寒武纪—寒武纪界线处的还要大,却并没有产生如同界线处大幅度的碳同位素偏移^[61,66]。在甲烷水合物释放模式中,虽然在澳大利亚发现有玄武岩侵入到前寒武纪—寒武纪界线^[67],看似支持了 CH_4 水合物模式,但是这种玄武岩的锆石年龄数据却为 $(513 \pm 3.3) \text{ Ma}$ ^[74],其形成的时间明显晚于前寒武纪—寒武纪界线处的年龄,与碳同位素负偏发生的时间不一致。而支持有机碳风化模式的碳同位素比值由于易受到成岩作用影响,因此该模式还有待进一步考证。

从上可以看出,该转折时期碳同位素负偏的原因还存在着很大的不确定性,需要研究者进一步深入的研究。但是如果我们将火山或与之相关的

活动与碳同位素负偏很好地吻合起来,那么甲烷水合物释放模式或者与之相关的模式就能够被用来比较合理地解释该转折时期碳同位素负偏,当然这也需要更详细的地质和地球化学证据来进行合理论证^[75]。另外,目前研究重点主要集中在台地相区碳酸盐岩地层上,而对台地边缘地层研究得比较少,并且台地边缘与台地内部的地层对比还存在很大疑问,因此这也制约了对该时期碳同位素负偏的研究。针对这些问题,Chen 等(2009)^[76]对湘西地区该转折时期台地边缘的地层进行了详细的沉积学研究,建立了地层横向展布模式,并从中发现了具有典型热液成因特征的硅质岩体——丘状硅质岩体和硅质角砾岩体。同时对处于台地边缘处柑子坪剖面进行了重点的研究,借助高分辨率锆石定年和碳同位素数据,将柑子坪剖面与台地内滇东、滇东北剖面进行了很好的对比(图6),从中可以看出柑子坪剖面3处负偏(N1、N2、N3),与云南老林的A、B、C处具有很好的对应关系,进而也将所发现的热液活动很好地限定在寒武纪的最早期,与当时的碳同位素波动、大洋缺氧等很好地耦合在一起^[76]。

在现代海洋扩张脊地区,热液喷口活动能够释

放出大量的温室气体进入大气和海洋^[77-79],这种热液成因的 CH_4 、 CO_2 气体具有非常负的碳同位素组成,不管它是来自下伏无沉积物的洋中脊地区^[80]或者是富有机质的沉积地层中^[81-82],一般为 $-50\text{‰} \sim -25\text{‰}$,且随着热液流体温度的降低其碳同位素更亏损 ^{13}C 。当热活动区域非常广泛时,就会造成全球碳同位素的负偏并同时导致全球的变暖^[83]。在柑子坪剖面,碳同位素大幅度的负偏主要有3处:其中在留茶坡组硅质岩底部(the base of Nemakit-Daldinian)(N1)和牛蹄塘组黑色页岩底部(the base of Tommotian)(N3)的负偏与该剖面所发现的硅质烟囱、处具有很好的对应,这可能预示着快速大量亏损 ^{13}C 的气体(如 CH_4 、 CO_2 气体等)被带入到海洋和大气中。而该剖面N2处的负偏虽然没有与典型硅质烟囱相对应,但这并不能说明碳同位素的变化不受这种类似于热液活动放气作用的影响,因为N2处对应的位置为富含黄铁矿凝灰岩层,且该处与之相对应的云南滇东剖面中谊村段中部同样存在着凝灰岩。这说明在该时期存在着火山活动,而与火山活动相关的热液过程中同样会提供大量亏损 ^{13}C 的 CO_2 和 CH_4 气体进入到海洋和大气^[83]。因此,

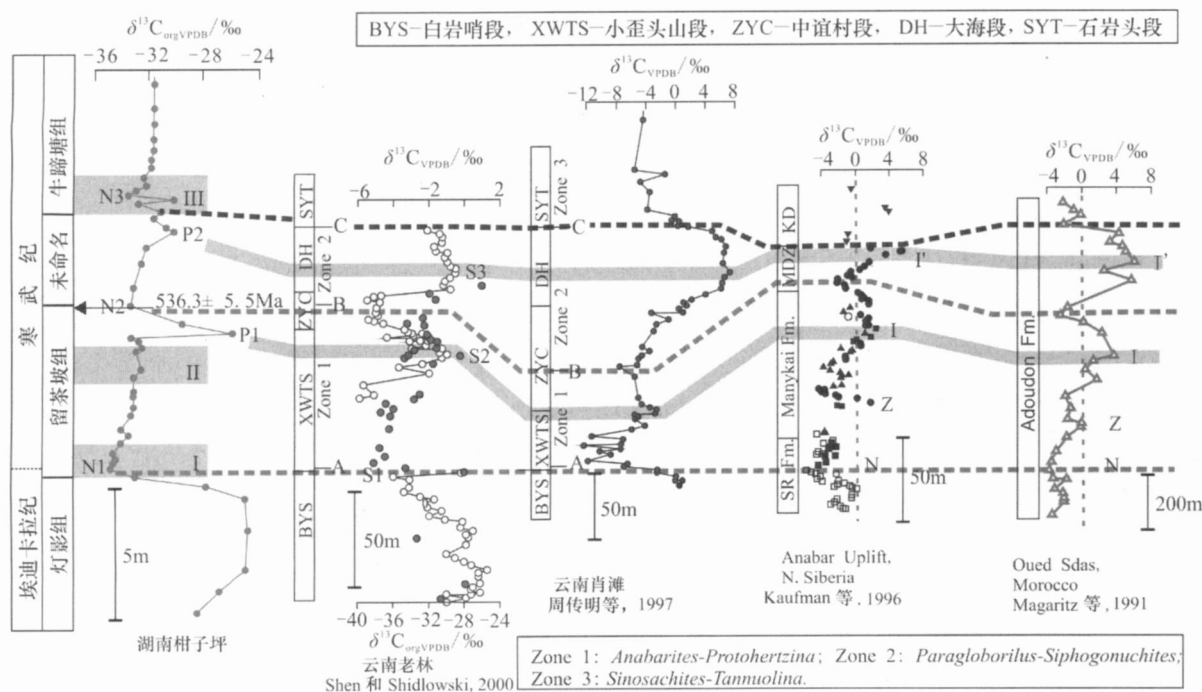


图6 湘西柑子坪剖面前寒武纪—寒武纪转折期碳同位素与其他地区对比图

(据 Chen 等, 2009^[76])

Fig. 6 Carbon isotopic variations across the Ediacaran-Cambrian succession at Ganziping and their correlation with those at Yunnan, Siberia and Morocco

在该关键该转折期,热液活动或火山与之相关的热液活动会带来大量亏损 ^{13}C 的 CH_4 和 CO_2 气体进入到海洋和大气中,从而造成海洋相对富集 ^{12}C ,无机碳同位素发生负偏,而这同时也使早寒武世早期形成温室环境,气候变暖, $p(\text{CO}_2)$ 增高,原始生物产率得到明显的提高,生物光合作用的碳同位素动力学分馏效应加强,使得有机碳同位素负偏。同时,在这个过程中,大气 CO_2 浓度明显增高将会导致海洋分层,造成大洋缺氧。

在前寒武纪—寒武纪转折期,除了湘西地区外,包括扬子台地周边的其他地区同样分布着大量的硅质岩和重晶石矿,目前研究也主要认为它们形成于热液活动^[84-89]。另外这套黑色岩系不仅仅在扬子地区发育,在其他许多大陆也广泛分布,如印度的小喜马拉雅、伊朗、阿拉伯地盾、西非以及哈萨克斯坦的卡拉套(Karatau)和蒙古以及我国塔里木盆地^[55-56,90-92]。因此,我们认为,该时期的热液活动具有全球性,能够改变海洋和大气的循环状态,从而导致碳同位素负偏以及大洋缺氧。这种模式为我们了解该转折时期全球碳循环以及古海洋、古环境的变化提供了一个新的切入点。

3.1.2 晚泥盆世弗拉—法门转折期碳同位素变化

晚泥盆世,特别是弗拉—法门期(F/F)之交发生了一次深刻的古海洋环境变化(或事件),造成了海洋生物大规模集群绝灭。这一重要时期的碳同位素研究已经取得了很大的进展,包括欧洲、非洲、美洲和澳大利亚以及中国华南等地上泥盆统地层中,在F/F上、下地层中整体存在着明显的碳同位素正偏现象^[41,93-97],因此具有明显的全球碳循环变化特征^[95]。该时期碳同位素变化大致可以分出两次正偏,首次出现在Upper *rhenana*带,大致相当于Lower Kellwasser Horizon(LKW)层段^[94],第二次出现在F/F界线处的*triangularis-linguiformis*带界线上,大致相当于Upper Kellwasser Horizon(UKW)的层段^[94]。

目前对于F/F界线处碳同位素(包括无机碳和有机碳)的正偏原因,主要认为是由于海氧缺氧和(或者)富营养化激发了浮游植物的繁盛和藻类大爆发,大大提高了生物的原始产率,造成有机碳埋藏速率快速增加而致^[98-100],而有机碳的大量埋藏将会降低大气 CO_2 浓度($p(\text{CO}_2)$)^[41,101],使得全球温度降低、气候变冷,并伴随着法门最早期的Late Kellwasser事件^[102]。至于是什么因素(或机制)引起海

洋缺氧和(或)海洋富营养化存在着多种模式,比如海平面上升和气候变暖引起的海洋缺氧和富营养化^[94,103]以及陆生维管植物向陆地快速扩展(同时伴随气候变暖)所引发的化学风化作用增强,进一步提高了大陆营养物的输送量,由此引发了海洋的富营养化和缺氧^[101,104]。因此,要确定哪种因素是最初始的触发因素,哪种因素又是由彼因素引起的次级因素,仍然有许多精细的工作要做。Chen等(2005)^[41]在对华南F/F界线附近高分辨沉积-地层记录认识的基础上,通过对桂林附近付合剖面(有文献称杨堤)进行无机碳同位素、有机碳同位素以及锶同位素比值的分析,建立了F/F界线附近可靠的高分辨率稳定同位素变化曲线(图7),详细阐述了该时期同位素的变化与火山活动、陆地生态系统、海洋生态系统的关系,有助于认识该过程中地球各圈层的相互作用规律,进一步了解和揭示F/F转折期大规模生物集群绝灭的主要原因^[41]。

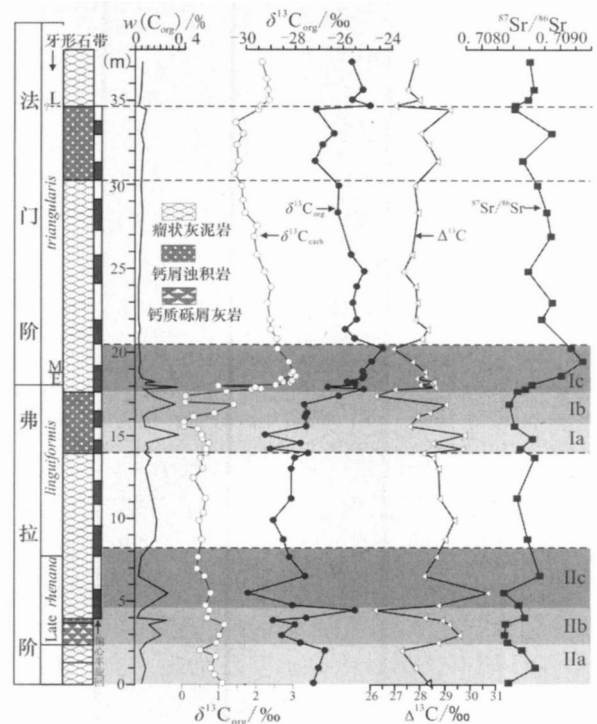


图7 桂林付合剖面 F/F 界线附近 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 系统同位素变化曲线
(据 Chen 等, 2005^[41])

Fig. 7 Systematic variations of $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from micritic carbonates across F/F transition

在F/F界线附近(层段I),大致相当于Upper Kellwasser Horizon(UKW)的层段^[94],发现 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值的总体正向偏

移。该偏移经历的总时间约为 600 ka。其中, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的偏移幅度(约 4.5 ‰ V-PDB)比 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的幅度(约 2.5 ‰ V-PDB)大,但时间滞后(约 100 ka)。在这一总体正偏事件中,可进一步识别出 3 个短周期同位素波动旋回(Ia—e),每一波动的周期约为 200 ka,特别是 $^{13}\text{C} = ^{13}\text{C}_{\text{carb}} - ^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的波动更加明显。前两期波动(Ia, Ib)位于 SFr 顶部,与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的负偏同时,该两期波动的特点是 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 相对于 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的先期偏移(无论正偏还是负偏),最晚一期 Ic 与狭义的 U KW 时间相当^[94],在该期波动中, $^{13}\text{C}_{\text{carb}} - ^{13}\text{C}_{\text{org}} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素系统几乎同时正偏,但达到最大偏幅的时限不同。

在前两期(Ia, Ib)同位素系统波动中, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 相当于 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的先期负偏,可能反映了气候的快速变暖^[49]。气温的升高也代表大气 CO_2 分压($p(\text{CO}_2)$)的升高,从而引起与有机质形成密切相关的海洋表层水体溶解 CO_2 浓度($[\text{CO}_{2,\text{aq}}]$)的升高。这样就会加速表层水体浮游植物的同位素分馏,引起 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的负偏^[48,105]。然而由于 $[\text{CO}_{2,\text{aq}}]$ 仅占海洋总溶解碳(DIC)的一小部分,短期的气候变暖虽可以引起 $^{13}\text{CO}_{2,\text{aq}}$ 的及时反映(从而引起 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的变化),但并未能引起整个 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 或 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的立刻响应^[46,49],因此 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 并没有随 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 发生同步变化。同样的道理, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的先期正偏,则反映了短期的气候变冷。同期的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 低值表明此时火山活动(或洋底火山-热液活动)明显加强^[106-107],而火山活动的放气作用会引起 $p(\text{CO}_2)$ 的明显升高(在空气中的居留时间约为 200 ka),导致气候变暖^[46,108]。多期火山活动放气作用的累积效应会引起 $p(\text{CO}_2)$ 的大幅升高(特别是 Ib,其时限 < 200 ka),导致 Ic 早期更明显的气候变暖和海平面上升^[99,109]。由于在泥盆纪晚期已经出现了典型的森林植被^[104,110],这种气候变暖会强化大气水循环^[111],加速维管植物向内陆扩展,使得化学风化作用明显加强^[98,104],从而增加了大陆径流量和河流营养物向海输送量^[46,111-112],引起近陆源盆地水体富营养化^[103],进一步引起海洋原始生物产率的增加(浮游植物繁盛)和水体缺氧,导致海域盆地有机碳埋藏量的增加^[104],由此造成 $^{13}\text{C}_{\text{carb}} - ^{13}\text{C}_{\text{org}} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素系统的同步正偏^[46]。然而,在没有得到火山放气对 CO_2 进一步补充的前提下,加速化学风化和有机碳埋藏对大气 CO_2 的双重消耗使得大气 $p(\text{CO}_2)$ 明显降低,气候变冷。 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (相对于 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) 更大和滞后(约 100

ka)的正偏移幅度即为气候变冷的结果,反映了海洋浮游植物光合固碳作用的降低^[46]。3 个明显的 ^{13}C 波动旋回反映了海洋表层水体浮游植物同位素分馏强度(主要与 $p(\text{CO}_2)$ 有关)的波动^[46,49,52],这也明确地表明在 F/F 转折期有多期气候暖—冷变化,而这些气候的波动首先是由火山活动触发的。

综合沉积、同位素地球化学资料表明,F/F 转折期海洋生态崩溃是地球各圈层相互作用并反馈的结果,而非单一事件。在 F/F 界线之前,随着裂谷活动增强和洋底扩张速率的加快,会造成强烈的裂谷/大陆和洋底火山活动。多期火山活动的放气作用会引起频繁、大幅度的气候波动(暖—冷交替)(约 200 ka),这种短期的气候波动很容易引起海水表层水体温度(SST)变化,而对深部水体没有太大的影响,这使得浅水底栖生物的生理机能很难适应这种频繁的气候“打嗝”,从而阻碍了新物种的产生和辐射^[113]。同时,火山活动提供的营养物质(如生物限制元素 Fe、Zn)、有毒物质(如硫化物)和缺氧水体也不利于这些底栖生物的生存。多期火山活动的累积效应引起了 F/F 转折晚期(Ic)大气 $p(\text{CO}_2)$ 的显著升高和气温变暖,同时引起海平面的快速上升(泥盆纪最大海泛期)。这种状况又促进大气水循环速率,加快了森林植被的向陆扩展,使得化学风化作用大大加强,从而提高了大陆径流量和河流输送量,造成近陆源海域盆地的富营养化,并引发浮游植物和底栖微生物的繁盛,继而加重海洋缺氧的状况。微生物的繁盛不但毒化了浅海底栖生物的生态环境,而且由于竞争的原因会迅速侵略和占领底栖生物原先占有的生存空间^[114],造成浅海底栖生物生态的崩溃,使得浅海底栖生物很快消亡。而缺氧环境和原始生物产率的大幅提高极大地促进了有机碳的埋藏,有机碳埋藏和风化作用对大气 CO_2 的双重消耗,在没有进一步得到火山活动排气补充的情况下,使得 $p(\text{CO}_2)$ 迅速降低,造成气候明显变冷。所以,由多期火山活动引起的频繁、快速气候波动以及由此引发的陆-海相互作用于海洋生态系统巨变是造成 F/F 转折期渐次绝灭的主要原因。

3.2 沉积记录中硫同位素的变化及原因

在地质历史过程中,硫循环主要集中在两种储库之间,一种是蒸发硫酸盐(如 CaSO_4)以及溶解在海水中的硫酸盐硫储库,另一种是生物成因的黄铁矿硫储库。在地质历史演化过程中,海水硫酸盐硫同位素值的变化具有阶段性,如 Claypool 等(1980)

利用海相蒸发岩中硫酸盐的硫同位素勾画出了元古代以来海水硫酸盐硫同位素和氧同位素的变化曲线,在前寒武海水硫酸盐硫同位素具有比较低的值为 $+15\text{‰} \sim +20\text{‰}$ (CDT),而到了早寒武世快速增大至 $+30\text{‰} \sim +35\text{‰}$ (CDT),之后逐渐下降到二叠纪末,达到最低值 11‰ (CDT),而后逐渐增大到现今大洋的 $+21\text{‰}$ (CDT) (图 8) [115]。这种变化可以是输入(硫化物的氧化、硫酸盐的溶解、火山岩的风化)和输出(蒸发岩的沉积、黄铁矿的埋藏)海洋的硫通量发生变化的结果,也可以是硫酸盐和沉积黄铁矿的硫同位素分馏发生变化的结果,或者是两者共同作用的结果 [3, 14, 115]。

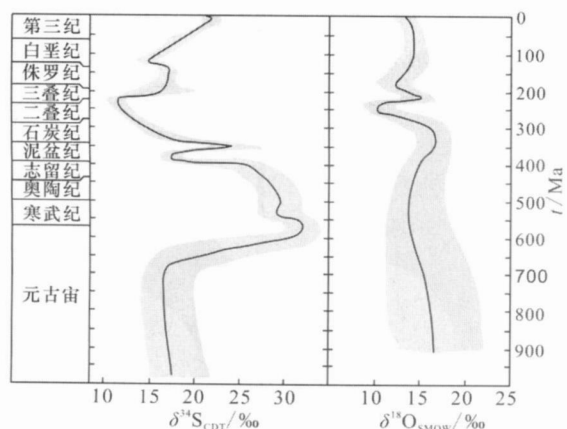


图 8 海相蒸发岩中硫酸盐硫同位素和硫酸盐氧同位素的演化曲线

(据 Claypool 等, 1980 [115])

Fig. 8 The isotope evolution of sulphate-sulphur and sulphate-oxygen derived from marine evaporites

由于蒸发岩形成于特定的环境中,同时易于受到风化作用影响,因而也就很难提供连续的高分辨率海水硫酸盐硫同位素,而且蒸发岩几乎不含有化石,也就缺少生物地层来限定硫同位素变化时间,而通过提取碳酸盐岩中结构硫酸盐和生物成因重晶石硫同位素的组成就可以很好地克服这一缺点。结构硫酸盐是指在碳酸盐岩结晶过程中取代 CO_3^{2-} 而进入晶格中的微量硫酸盐(CAS),而生物成因重晶石是生物形成的 Ba 离子与海水硫酸盐结合形成的,它们在这一过程中的同位素分馏几乎可以忽略不计,反映了同期海水硫酸盐的特征 [3, 116-118]。由于碳酸盐岩分布极为广泛,因此,目前运用碳酸盐岩中的结构硫酸盐硫同位素来分析硫循环已经趋于成熟。

高分辨率的 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 在某些重要时期发生了明显快速的变化,因此可以通过分析 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的组成来

反映硫库循环与重大地质或生物事件(如 P-Tr 附近的生物大灭绝)之间相互的耦合关系。而在一些同样重要时期, $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 却并没有发生明显的变化,而是长时间保持着相对较为稳定的状态(如石炭纪、白垩纪以及新生代)。因此,不同地质历史时期中 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的特征代表了在特定时间段上全球硫循环对环境变化的响应 [3]。由于 P-Tr 界线附近的硫同位素研究开展得比较详细,因此下面将以 P-Tr 界线附近的 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 为例来阐述晚二叠世末期生物大灭绝的原因。

近年来,不少学者利用 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 对晚二叠世和 P-Tr 界线附近的硫同位素进行了较高分辨率的分析,取得了一定的成果 [119-123],基本上认为在界线周边存在着硫同位素的负偏,有轻硫物质加入,而对这种轻硫物质的来源主要有以下几种方式:(1) 陨石撞击形成的岩浆硫 [119, 122-123]; (2) 西伯利亚岩浆省来源的 SO_2 [122-123]; (3) 大洋上翻带来 BSR 产生的 H_2S [120-121, 124],但是对于哪种解释更为合理却没有定论。

Newton 等(2004)运用意大利的 Siuisi 剖面建立了该时期结构硫酸盐硫同位素和硫酸盐氧同位素变化趋势(图 9) [120]。在二叠纪末期, $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 值从 $+13\text{‰}$ 明显快速增加到 $+27\text{‰}$ (VCDT),随后又快速下降到 $+15\text{‰}$ (VCDT),而后主要徘徊在 $+18\text{‰} \pm 3\text{‰}$ (VCDT),而到了三叠纪,硫酸盐硫同位素从 $+16\text{‰}$ 逐步增加到 $+28\text{‰}$ (VCDT) (图 7)。这个时期(约 250 Ma)海水硫酸盐的浓度维持在一个比较高的水平,为约 19 mM 和约 22 mM(现代海洋的 65% 和 75%) [125],因此,这种快速降低的海水硫酸盐岩硫同位素并不是由于低的海水硫酸盐浓度所致。晚二叠世末期 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的快速变化以及三叠纪 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的全面上升与该时期大洋缺氧的沉积学证据相吻合,表明在晚二叠世可能仅深部的水体缺氧,而到了早三叠世的最早期缺氧水体已扩张到浅海陆架。

二叠纪末期,生物灭绝层位之后的 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的急剧降低(从 $+27\text{‰}$ 到 $+15\text{‰}$) 则可能反映了轻硫物质进入到海水中。通过质量平衡计算,在晚二叠世 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 从最轻的 11.5‰ 增加到最重的 $+27\text{‰}$ 需要 30% 海水硫酸盐库(以二叠最小值 18 mM)发生还原作用。这个过程所形成的 H_2S 远远超过 $^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 从 $+27\text{‰}$ 下降 $+15\text{‰}$ 所需 H_2S 再氧化的量,因此造成硫同位素负偏最有可能的原因就是 BSR 过程产生的大量 H_2S 进入到表层水体甚至大气中。这些

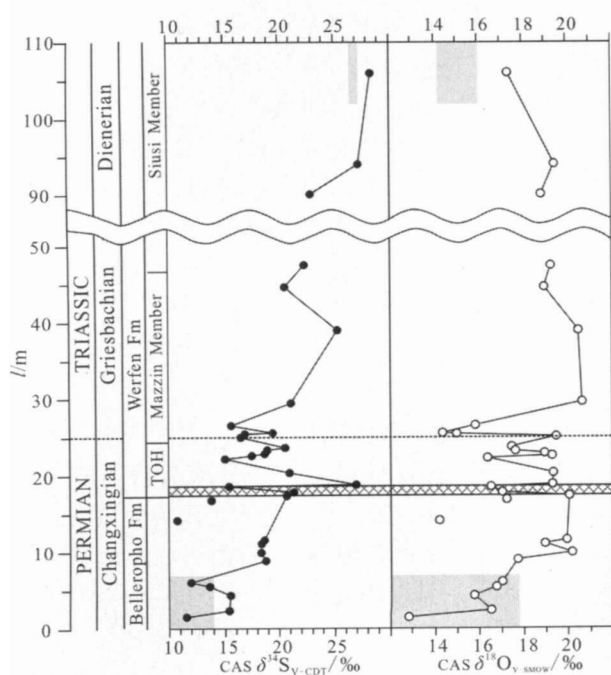


图9 意大利 Siuisi 剖面二叠纪—三叠纪界线附近结构硫酸盐硫同位素和结构硫酸盐氧同位素变化曲线(十字条带为生物灭绝层位)
(据 Newton 等, 2004^[120])

Fig. 9 Sulfur and oxygen isotopic variations across the Permian-Triassic boundary at Siuisi, Italy (cross-hatched band indicates the extinction interval)

深部来源的 H_2S 在透光带和(或)大气中被重新直接氧化,进入到硫酸盐储库中。在这个过程中硫同位素分馏很小,从而造成该时期硫酸盐硫同位素负偏,同时这种大量的 H_2S 进入到表层水体和大气也毒害了海相和陆相环境,从而造成生物灭绝。在晚二叠世末期到早三叠世最早期, $^{34}S_{CAS}$ 多次来回摆动,说明该时期这种缺氧水体中形成的 H_2S 释放和再氧化的过程比较频繁,具有多期特征。而 Riccardi 等(2006)通过中国的煤山和上寺剖面硫酸盐硫同位素、黄铁矿硫同位素以及 ^{34}S 值也得出了相似的结论^[121]。

当然,这个模式也存在这一定的问题,最主要的就是深海中需要形成大量 H_2S 以及将这种富含 H_2S 的水体大范围、大体积带到大洋表层的动力机制。Kump 等(2005)认为,海洋 H_2S 浓度主要依赖于大气氧的浓度以及水体上涌的速度,更高的大气氧浓度以及更低的水体上涌速度,就会产生更大的 H_2S 浓度。他通过现今全球大气氧浓度和平均上涌速度,计算出向表层环境上涌之前海洋 H_2S 浓度的界线值为 20 mM,而在强上涌地区,这个值可降

低到 1 mM。这些模拟出来的临界值都远远超过现今静海环境下的值(通常只有 μM 级别)^[124]。Bernier (2005)通过分析认为大气氧的浓度在 P-Tr 界线附近从 255 Ma 处的 25 %左右(比现代的 21 %要高)下降到 245 Ma 的 16 %左右^[126],同时对该时期海洋循环的模拟说明当时的海洋循环比较迟缓,海水存在着分层现象^[127]。因此,在 P-Tr 界线之前,大气氧的含量比现代的高,而且大洋处于停滞状态,使得当时的海洋系统有利于大量 H_2S 的形成。当大气氧的浓度降低时,海洋中 H_2S 梯度就无法维持系统平衡,从而导致大量 H_2S 气体进入到海水表层甚至大气中,造成硫同位素的负偏以及海相和陆相生物灭绝。结构硫酸盐中的氧同位素变化与硫同位素变化相似,这也进一步佐证了这种 H_2S 释放再被氧化的模式。同时,在生物标记化合物方面,Grice 等(2005)通过西澳大利亚 Perth 盆地 Hovea-3 以及中国煤山-1 钻孔中所获得样品,在 P-Tr 界线附近以及早三叠世检测出大量典型指示 H_2S 扩张到透光带的标志——绿硫细菌,更进一步说明该时期确实存在着由于深部 H_2S 周期性的进入到透光带(或表层水体)而引起的环境改变,从而造成生物灭绝以及复苏期的延长^[128]。

因此,从上可以看出,P-Tr 界线附近确实存在深部 H_2S 进入透光带和大气的现象,这也为我们提供了一个新的晚二叠世末期生物大灭绝的动力机制。实际上,地史时期特别是关键转折期,这种海洋硫化现象可能并不是个别情况,比如目前我们对 F/F 界线附近的硫同位素研究表明,在该时期可能同样存在着硫化海洋现象,大量 H_2S 气体毒化了海洋和大气,从而使得整个生态系统陷于崩溃的状态(未刊资料)。

4 结论和建议

表层储库和地质储库之间的碳、硫循环是一个看似简单而又复杂的过程,与其所处的氧化还原介质条件密切相关。不同储库的碳同位素组成受控于光合作用和海水溶解的无机碳和大气 CO_2 交换,而不同储库的硫同位素组成则主要受控于细菌硫酸盐岩还原作用。来自表层储库的一些碳、硫同位素特征通过地质作用被很好地保存在地质储库中,这些特征记录了地球演化过程中特别是重大关键转折时期的同位素组成和分布。因此通过对地质储库中的

碳、硫同位素研究和分析,能够为我们提供地质过程中全球外生循环以及相应的地质学、地球化学和(或)生物学等方面的重要信息,重塑地质历史特别是重大关键转折时期全球环境变化模式。同时本文借助一些碳、硫同位素应用实例,进一步加深理解影响碳、硫同位素的组成和变化的因素,以提高对不同时期全球环境变化的认知程度。

虽然碳、硫同位素的研究取得了很大的进展,但是还存在着一些尚待加强之处,主要表现为以下几个方面:一是在对目的层段进行同位素分析的同时,对该层段及其上、下地层的沉积学特征研究还不够深入;二是约束同位素变化关键点(突变点)上的年龄数据还有待进一步加强;三是对有些层段特别是时代越老的层段缺少相应的高分辨率同位素分析数据;四是在对目的层段进行同位素分析的过程中,缺少多种同位素协同分析。因此,需通过加强以上几个方面的研究,才能获得更为准确的、详细的同位素资料。除此之外,我们在应用碳、硫同位素进行环境分析的时候,要特别注意碳、硫同位素变化的多解性,它可能是单一因素作用的结果,也可能是多因素共同作用的结果,也不排除某一因素占主导作用而其他因素占次要地位的可能,因此这就需要在分析问题的時候,加强与其他地质和地球化学资料的结合,进而较为全面可靠地认识地质时期内特别是重大转折期内的环境演变。

References :

- [1] Berner R A. Burial of organic-carbon and pyrite sulfur in the modern ocean—its geochemical and environmental significance[J]. American Journal of Science, 1982, 282: 451-473.
- [2] Newton R, Bottrell S. Stable isotopes of carbon and sulphur as indicators of environmental change: Past and present[J]. Geological Society of London, 2007, 164: 691-708.
- [3] Bottrell S H, Newton R J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes[J]. Earth-Science Reviews, 2006, 75: 59-83.
- [4] Jorgensen B B. Mineralisation of organic matter in the sea bed—The role of sulphate reduction[J]. Nature, 1982, 296: 643-645.
- [5] Canfield D E. Sulfate reduction in deep-sea sediments[J]. American Journal of Science, 1991, 291: 177-188.
- [6] Lin S, Mores J W. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments[J]. American Journal of Science, 1991, 291: 55-89.
- [7] Bottrell S H, Raiswell R. Sulphur isotopes and microbial sulphur cycling in sediments[M]. Riding R E, Awramik S M. Microbial Sediments. Berlin: Springer, 2000: 96-104.
- [8] Berner R A. Sedimentary pyrite formation[J]. American Journal of Science, 1970, 268: 1-23.
- [9] Sinninghe Damste J S, de Leeuw J W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16: 1077-1101.
- [10] Werne J P, Hollander D J, Lyons T W, et al. Organic sulfur biogeochemistry: Recent advances and future research directions[M]. Amend J P, Edwards K J, Lyons T W. Sulfur Biogeochemistry—Past and Present. Geological society of America, Special Papers, 2004, 379: 135-150.
- [11] Strauss H. Geological evolution from isotope proxy signals—sulfur[J]. Chemical Geology, 1999, 161: 89-101.
- [12] Hayes J M, Strauss H, Kaufman, A J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma[J]. Chemical Geology, 1999, 161: 103-125.
- [13] Park R, Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1960, 21: 110-126.
- [14] Zheng Y F, Chen J F. The Stable Isotope Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000: 193-247(in Chinese).
- [15] Rau G H, Takahashi T, Des Marais, et al. The relationship between ^{13}C of organic matter and $[\text{CO}_2, \text{aq}]$ in ocean surface water: Data from a JGOFS site in the northeast Atlantic Ocean and a model[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 1413-1419.
- [16] Hinga K R, Arthur M A, Pilson M E Q, et al. Carbon isotope fractionation by marine phytoplankton in culture: The effects of CO_2 concentration, pH, temperature, and species[J]. Global Biogeochem Cycles, 1994, 8: 91-102.
- [17] Bidigare R R, Fluegge A, Freeman K H, et al. Consistent fractionation of ^{13}C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae[J]. Global Biogeochem Cycles, 1997, 11: 279-292.
- [18] Ripperdan R L. Stratigraphic variation in marine carbonate carbon isotope ratios[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, 43: 637-662.
- [19] Whiticar M J. Carbon and Hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. Chemical Geology, 1999, 161: 291-314.
- [20] Thode H G, Monster J, Dunford H B. Sulphur isotope geochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 25: 159-174.
- [21] Kaplan I R, Rittenberge S C. Microbiological fractionation of sulfur isotopes[J]. Journal of General Microbiology, 1964, 34: 195-212.

- [22] Alut W U, Kulp J L. Isotopic geochemistry of sulphur[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1959, 16: 201-235.
- [23] Thode H G, Monster J. Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporates, and ancient seas[J]. *Am Assoc Pet Geol Mem*, 1965, 4: 367-377.
- [24] Nielsen H. Sulfur isotopes[M]. Wedepohl K H. *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer, 1978: 16-B-1-16-B-40.
- [25] Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales[J]. *Chemical Geology*, 1986, 54: 149-155.
- [26] Chambers L A, Trudinger P A. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique[J]. *Geomicrobiology J*, 1979, 1: 249-293.
- [27] Canfield D E, Teske A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur isotope studies[J]. *Nature*, 1996, 382: 127-132.
- [28] Habicht K H, Canfield D E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic rich sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (24): 5351-5361.
- [29] Jørgensen B B. A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments[J]. *Science*, 1990, 249: 152-154.
- [30] Jørgensen B B. The sulfur cycle of fresh water sediments: Role of thiosulfate[J]. *Limnol Oceanogr*, 1990, 35: 1329-1343.
- [31] Jørgensen B B, Bak F. Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark) [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1991, 57: 847-856.
- [32] Canfield D E, Thamdrup B. The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur [J]. *Science*, 1994, 266: 1973-1975.
- [33] Habicht K, Canfield D E, Rethemeyer J. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(15): 2585-2595.
- [34] Canfield D E. Biogeochemistry of sulfur isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43: 607-636.
- [35] Habicht K, Canfield D E. Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle [J]. *Nature*, 1996, 382: 342-343.
- [36] Habicht K S, Canfield D E. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments [J]. *Geology*, 2001, 29: 555-558.
- [37] Kleikemper J, Schroth M H, Bernasconi S M, et al. Sulfur isotope fractionation during growth of sulfate-reducing bacteria on various carbon sources[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4891-4904.
- [38] Veizer J, Hoefs J. Nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 1387-1395.
- [39] Magaritz M. ^{13}C minima follow extinction events: A clue to faunal radiation[J]. *Geology*, 1989, 17: 337-340.
- [40] Magaritz M. Carbon isotopes, time boundaries, and evolution[J]. *Terra Nova*, 1991, 3: 251-256.
- [41] Chen D, Qing H, Li R. The Late Devonian Frasnian-Famennian (F/F) biotic crisis: Insights from $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic systematics[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235: 151-166.
- [42] Arthur M A, Dean W E. Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea[J]. *Paleoceanography*, 1998, 13: 395-411.
- [43] Kump L R, Arthur M A, Patzkowsky M T, et al. A weathering hypothesis for glaciation at high atmospheric $p(\text{CO}_2)$ during the Late Ordovician[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 152: 173-187.
- [44] Dickens G R, Castillo M M, Walker J C G. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate[J]. *Geology*, 1997, 25: 259-262.
- [45] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials[J]. *Science*, 2000, 288: 128-133.
- [46] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 181-198.
- [47] Arthur M A, Dean W E, Claypool G E. Anomalous ^{13}C enrichment in modern organic carbon[J]. *Nature*, 1985, 315: 216-218.
- [48] Dean E D, Arthur M A, Claypool G E. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal[J]. *Marine Geology*, 1986, 7: 119-157.
- [49] Freeman K H, Hayes J M. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient $p(\text{CO}_2)$ levels[J]. *Global Biogeochemical cycles*, 1992, 6: 629-644.
- [50] Jasper J P, Hayes J M. A carbon isotope record of CO_2 levels during the Late Quaternary[J]. *Nature*, 1990, 347: 462-464.
- [51] Hollander D J, McKenzie J A. CO_2 control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo- $p\text{CO}_2$ barometer[J]. *Geology*, 1991, 19: 929-932.
- [52] Rau G H, Riebesell U, Wolf-Gladrow D. CO_2 -dependent photosynthetic ^{13}C fractionation in the ocean: A model versus measurements[J]. *Global Biogeochemical cycles*, 1997, 11: 267-278.
- [53] Knoll A H, Carroll S B. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology [J]. *Science*, 1999, 284: 2129-2137.

- [54] Amthor J E, Grotzinger J P, Schröder S, et al. Extinction of *Cloudina* and *Namacalathus* at the Precambrian-Cambrian boundary in Oman[J]. *Geology*, 2003, 31: 431-434.
- [55] Kimura H, Watanabe Y. Ocean anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 2001, 29: 995-998.
- [56] Schröder S, Grotzinger J P. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: The record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman[J]. *Geological Society of London*, 2007, 164: 175-187.
- [57] Veevers J J, Walter M R, Schneiber E. Neoproterozoic tectonics of Australia-Antarctic and Laurentia and the 560 Ma birth of the Pacific Ocean reflect the 400 Ma Pangean super-cycle[J]. *Journal of Geology*, 1997, 105: 225-242.
- [58] Doblas M, Lopez-Ruiz J, Cebria J M, et al. Mantle insulation beneath the West African craton during the Precambrian-Cambrian transition[J]. *Geology*, 2002, 30: 839-842.
- [59] Zhou C M, Zhang J M, Li G X, et al. Carbon and oxygen isotopic record of the Early Cambrian from the Xiaotan section, Yunnan, South China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1997, 32(2): 201-211 (in Chinese).
- [60] Kaufman A J, Knoll A H, Semikhatov M A, et al. Integrated chronostratigraphy of Proterozoic-Cambrian boundary beds in the western Anabar region, northern Siberia[J]. *Geological Magazine*, 1996, 133: 509-533.
- [61] Shen Y, Shidlowski M. New C isotope stratigraphy from southwest China: Implication for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze Platform and global correlations[J]. *Geology*, 2000, 28: 623-626.
- [62] Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, et al. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion[J]. *Gondwana Research*, 2008, 14: 193-208.
- [63] Hsu K J, Oherhansli H, Gao J Y, et al. Strangelove ocean before the Cambrian explosion[J]. *Nature*, 1985, 316: 809-811.
- [64] Brasier M D. The basal Cambrian transition and Cambrian bio-events (from terminal Proterozoic extinctions to Cambrian biomes) [M] Walliser O H. *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Berlin: Springer-Verlag, 1995: 73-88.
- [65] Knoll A H, Bambach R K, Canfield D E, et al. Comparative Earth history and Late Permian mass extinction[J]. *Science*, 1996, 273: 452-457.
- [66] Kimura H, Matsumoto R, Kakuwa Y, et al. The Vendian-Cambrian ^{13}C record, North Iran: Evidence for overturning of the ocean before the Cambrian explosion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 147: E1-E7.
- [67] Brasier M D, Shields G, Kuleshov V N, et al. Integrated chemo- and bio-stratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic-early Cambrian of Southwest Mongolia [J]. *Geological Magazine*, 1996, 133: 445-485.
- [68] Brasier M D. On mass extinctions and faunal turnover near the end of the Precambrian [M] Donovan S K. *Mass Extinctions: Processes and Evidence*. London: Belhaven Press, 1989: 73-88.
- [69] Hallam A, Wignall P B. Mass extinctions and sea-level changes[J]. *Earth-Science Reviews*, 1999, 48: 217-250.
- [70] Li R W, Lu J L, Zhang S K, et al. Organic carbon isotopes the Sinian and Early Cambrian black shales on Yangtze Platform, China[J]. *Science in China: Series D*, 1999, 29(4): 351-357 (in Chinese).
- [71] Grotzinger J P, Bowring S A, Saylor B Z, et al. Biostratigraphic and geochronologic constraints on early animal evolution[J]. *Science*, 1995, 270: 598-604.
- [72] Pelechaty S M, Kaufman A J, Grotzinger J P. Evaluation of ^{13}C chemostratigraphy for intrabasinal correlation: Vendian strata of northeast Siberia[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1996, 108: 992-1003.
- [73] Kump L R. Interpreting carbon isotope excursion: Strangelove oceans[J]. *Geology*, 1991, 19: 299-302.
- [74] Hanley L M, Wingate M T D. SHRIMP zircon age for an Early Cambrian dolerite dyke: An intrusive phase of the Antirrim Plateau volcanics of northern Australia [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2000, 47: 1029-1040.
- [75] Shen Y. C isotope variations and paleo-oceanographic changes during the Late Neoproterozoic on the Yangtze Platform, China[J]. *Precambrian Research*, 2002, 113: 121-133.
- [76] Chen D, Wang J, Qing H, et al. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258: 168-181.
- [77] Corliss J B, Dymond J, Forgon L I, et al. Submarine thermal springs on the Galapagos rift[J]. *Science*, 1979, 203: 1073-1083.
- [78] Humphris S E, Zierenberg R A, Mullineax L S, et al. Seafloor hydrothermal systems: Physical, chemical, biological, and geological interactions[J]. *Amer Geophy Union Geophy Monogr*, 1995, 91: 466.
- [79] Resing J A, Lupton J E, Feely R A, et al. CO_2 and ^3He in hydrothermal plumes: Implications for mid-ocean ridge CO_2 flux[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 226: 449-464.
- [80] Horita J, Berndt M E. A biogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions[J]. *Science*, 1999, 285: 1055-1057.
- [81] Vidal V M V, Vidal F V. Coastal submarine hydrothermal activity off northern Baja Californian. Evolutionary history and isotope geochemistry [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86: 9451-9468.

- [82] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology[M]. San Francisco: W. H. Freeman, 1996: 743.
- [83] Svensen H, Planke S, Chevallier L, et al. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 256: 554-566.
- [84] Li Y Y. The geological characteristics of sea-floor exhalation-sedimentary chert in Lower Cambrian black shales in Dayong-Cili Area, Hunan Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 1997, 13(1): 121-126(in Chinese).
- [85] Peng J, Tian J C, Yi H S, et al. The Late Precambrian hot water sedimentation of the Southeast Yangtze continental margin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(1): 107-113(in Chinese).
- [86] Fang W X, Hu R Z, Su W C, et al. Geochemical characteristics of Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits and analysis on its background of tectonic geology, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2002, 18(2): 247-256(in Chinese).
- [87] Xia F, Ma D S, Pan J Y, et al. Sr isotope geochemistry of the hydrothermal sedimentary genesis of Dahebian and Yuping barite deposits, Guizhou Province[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(24): 2592-2595(in Chinese).
- [88] Xia F, Ma D S, Pan J Y, et al. Lead isotope geochemistry and lead source of the Dahebian barite deposits, Guizhou Province[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 501-507(in Chinese).
- [89] Jiang Y H, Li S R. A study of the fluid environment of silicalite of transitional Precambrian-Cambrian age in Hunan and Guizhou provinces[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(4): 622-629(in Chinese).
- [90] Banerjee D M, Shidlowksi M, Siebert F, et al. Geochemical changes across the Proterozoic-Cambrian transition in the Durmala phosphorite mine section, Mussoorie Hills, Garhwal Himalaya, India[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1997, 132: 183-194.
- [91] Flicoteaux R, Trompette R. Cratonic and foreland Early Cambrian phosphorites of West Africa: Palaeoceanographical and climatic contexts[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1998, 139: 107-120.
- [92] Mazumdar A, Banerjee D M, Shidlowksi M, et al. Rare-earth elements and stable isotopic geochemistry of Early Cambrian chert-phosphorite assemblages—From the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India)[J]. Chemical Geology, 1999, 156: 275-297.
- [93] Buggisch W. The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event"[J]. Geologische Rundschau, 1991, 80: 49-72.
- [94] Joachimski M M, Buggisch W. Anoxic events in the late Frasnian—Cause of the Frasnian-Famennian Faunal crisis[J]? Geology, 1993, 21: 675-678.
- [95] Joachimski M M, Pancost R D, Freeman K H, et al. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002, 181: 91-109.
- [96] Wang K, Geldsetzer H H J, Goddell W D, et al. Carbon and sulfur isotope anomalies across the Frasnian-Famennian extinction boundary, Alberta, Canada[J]. Geology, 1996, 24: 187-191.
- [97] Xu B, Gu Z, Liu Q, et al. Carbon isotopic record from Upper Devonian carbonates at Dongcun in Guilin, southern China, supporting the worldwide pattern of carbon isotope excursions during Frasnian-Famennian transition[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48: 1259-1264.
- [98] Berner R A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂[J]. Science, 1997, 275: 544-546.
- [99] Chen D Z, Tucker M E, Shen Y A, et al. Carbon isotope excursions and sea-level change: Implications for the Frasnian-Famennian biotic crisis[J]. Geological Society of London, 2002, 159: 623-626.
- [100] Copper P. Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002, 181: 27-65.
- [101] Simon L, Godderis Y, Buggisch W, et al. Modeling the carbon and sulfur isotope compositions of marine sediments: Climate evolution during the Devonian[J]. Chemical Geology, 2007, 246: 19-38.
- [102] Ma X P, Bai S L. Biological, depositional, microspherule, and geochemical records of the Frasnian/Famennian boundary beds, South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002, 181: 325-346.
- [103] Murphy A E, Sageman B B, Hollander D J. Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycle of C, N, and P: A mechanism for the Late Devonian mass extinction[J]. Geology, 2000, 28: 427-430.
- [104] Algeo T J, Scheckler S E. Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: Links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events[J]. Phil Trans R Soc Lond, 1998, B353: 113-130.
- [105] Popp B, Takigiku R, Hayes J M. et al. The post-Paleozoic chronology and mechanism of depletion in primary marine organic matter[J]. American Journal of Sciences, 1989, 289: 436-454.
- [106] Elderfield H. Strontium isotope stratigraphy[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1986, 57: 71-90.
- [107] Ingram B L, Cocciolini R, Montanari A, et al. Strontium isotopic composition of Mid-Cretaceous seawater[J]. Nature, 1994, 264: 546-550.
- [108] Wignall P B. Large igneous provinces and mass extinction[J]. Earth-Science Reviews, 2001, 53: 1-33.
- [109] Chen D Z, Tucker M E. The Frasnian-Famennian extinction

- tions: Insights from high-resolution sequence stratigraphy and cyclostratigraphy in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 193: 87-111.
- [110] Retallack G J. Early forest soils and their role in Devonian global change[J]. *Science*, 1997, 276: 583-585.
- [111] Clemens S C, Farrel J W, Gromet L P. Synchronous changes in seawater strontium isotope composition and global climate[J]. *Nature*, 1993, 363: 607-610.
- [112] Blum J D, Erel Y. A silicate weathering mechanism linking increases in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with global glaciation[J]. *Nature*, 1995, 373: 415-418.
- [113] Clarke A. Temperature and extinction in the sea: A physiologist's view[J]. *Palaeobiology*, 1993, 19: 499-518.
- [114] McCook L J, Jompa J, Diaz-Pulido G. Competition between corals and algae on coral reefs: A review of evidence and mechanism[J]. *Coral Reefs*, 2001, 19: 400-417.
- [115] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, et al. The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation[J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260.
- [116] Burdett J W, Arthur M A, Richardson M. A Neogene seawater sulfur isotope age curve calcareous pelagic microfossils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 94: 189-198.
- [117] Paytan A, Kastner M, Campbell D, et al. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate[J]. *Science*, 1998, 282: 1459-1462.
- [118] Kampschulte A, Strauss H. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 255-286.
- [119] Kaiho K, Kajiwa Y, Nakano T, et al. End-Permian catastrophe by a bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle[J]. *Geology*, 2001, 29: 815-818.
- [120] Newton R J, Pevitt E L, Wignall P B, et al. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permian-Triassic boundary in northern Italy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 218: 331-345.
- [121] Riccardi A L, Arthur M A, Kump L R. Sulfur isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian mass extinction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 5740-5752.
- [122] Kaiho K, Kajiwa Y, Chen Z-Q. A sulfur isotope event at the end of the Permian[J]. *Chemical Geology*, 2006, 235: 33-47.
- [123] Kaiho K, Chen Z Q, Kawahata H. Close-up of the end-Permian mass extinction horizon recorded in the Meishan Section, South China: Sedimentary, elemental, and biotic characterization and a negative shift of sulfate sulfur isotope ratio[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 239: 396-405.
- [124] Kump L R, Pavlov A, Arthur M A. Massive release of hydrogen sulfide to the surface ocean and atmosphere during intervals of oceanic anoxia[J]. *Geology*, 2005, 33: 397-400.
- [125] Horita J, Zimmermann H, Holland H D. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implication from the record of marine evaporites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 3733-3756.
- [126] Berner R A. The carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen from Middle Permian to Middle Triassic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 3211.
- [127] Kiehl J T, Shields C A. Climate simulation of the latest Permian: Implication for mass extinction[J]. *Geology*, 2005, 33: 757-760.
- [128] Grice K, Cao C, Love G D, et al. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event[J]. *Science*, 2005, 306: 706-709.

参考文献:

- [14] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 193-247.
- [59] 周传明, 张俊明, 李国祥, 等. 云南永善肖滩早寒武世早期碳氧同位素记录[J]. *地质科学*, 1997, 32(2): 201-211.
- [70] 李任伟, 卢家烂, 张淑坤, 等. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成[J]. *中国科学: D 辑*, 1999, 29(4): 351-357.
- [84] 李有禹. 湖南大庸慈利一带下寒武统页岩中海底喷流沉积硅岩的地质特征[J]. *岩石学报*, 1997, 13(1): 121-126.
- [85] 彭军, 田景春, 伊海生, 等. 扬子板块东南大陆边缘晚前寒武纪热水沉积作用[J]. *沉积学报*, 2000, 18(1): 107-113.
- [86] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 大河边—新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景[J]. *岩石学报*, 2002, 18(2): 247-256.
- [87] 夏菲, 马东升, 潘家永, 等. 贵州天柱大河边和玉屏重晶石矿床热水沉积成因的锶同位素证据[J]. *科学通报*, 2004, 49(24): 2592-2595.
- [88] 夏菲, 马东升, 潘家永, 等. 天柱大河边重晶石矿床铅同位素特征及来源探讨[J]. *地球化学*, 2005, 34(5): 501-507.
- [89] 江永宏, 李胜荣. 湘、黔地区前寒武—寒武纪过渡时期硅质岩生成环境研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(4): 622-629.