

四川华蓥二叠-三叠系界线剖面稳定碳同位素变化特征及其生物地球化学循环成因

崔莹¹ 刘建波^{1,2,†} 江崎洋一³

¹北京大学地球与空间科学学院,北京 100871; ²造山带与地壳演化教育部重点实验室,北京 100871; ³日本大阪市立大学大学院理学研究科地球学科,大阪 558-8585; [†]通讯作者, E-mail: jbliu@pku.edu.cn

摘要 对四川华蓥楼房湾剖面稳定碳同位素进行的研究表明,该地区二叠-三叠系界线附近碳同位素变化趋势与全球变化基本一致。早三叠世早期 δ_{B} 平均值高于晚二叠世晚期,指示海水中磷酸盐浓度的增大和初级生产力的繁盛。从晚二叠世末期开始 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的缓慢降低是由大规模火山作用以及陆地风化作用加强造成的;早三叠世最早期 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的快速同步降低所代表的全球碳循环变化主要受控于生物集群绝灭的主幕及海平面上升引起的底部缺氧水上涌。总之,二叠-三叠纪之交碳同位素变化是火山作用、海平面变化、海洋和陆地生物集群绝灭以及缺氧水上涌等因素综合作用的结果。

关键词 稳定碳同位素; 二叠-三叠系界线; 生物集群绝灭; 碳循环; 四川华蓥

中图分类号 Q914

Fluctuations of Stable Carbon Isotopes around the Permian-Triassic Boundary in Huaying of Sichuan, South China: Its Characteristics and Biogeochemical Origin

CUI Ying¹, LIU Jianbo^{1,2,†}, EZAKI Yoichi³

¹School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; ²Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Beijing 100871; ³Department of Geosciences, Osaka City University, Osaka 558-8585;

[†]Corresponding Author, E-mail: jbliu@pku.edu.cn

Abstract Detailed researches on the stable carbon isotopes at the Loufangwan Section, Huaying, Sichuan Province show the stable carbon isotopes has the similarities with many other Permian-Triassic records around the world. A larger mean value of δ_{B} in earliest Triassic than that in latest Permian indicates increasing concentration of phosphate and bloom of primary producers in the ocean. Large volcanic eruption and enhanced weathering that began in the end of Permian were possible triggers for a slow decrease in $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$. Synchronously, quick decreases in $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in the earliest Triassic, indicating a global carbon cycle change, might be due to the main episode of the mass extinction and upwelling of anoxic deep-water masses during sea level rise. Therefore, the carbon isotopes profile around the Permian-Triassic boundary may reflect combined results of volcanic activity, sea level change, mass extinction of marine and land biomass decrease and anoxic water upwelling.

Key words stable carbon isotope; Permian-Triassic boundary; mass extinction; biogeochemical cycle; Huaying, Sichuan Province

国家重点基础研究发展计划项目(2006CB806402, G200077700), 国家自然科学基金(49902003, 40472008)和日本科学促进会科学研究基金(17540444)资助

收稿日期: 2008-05-15; 修回日期: 2008-06-20

二叠纪末期(251.4 Ma)发生了显生宙规模最大的一次后生动物集群绝灭事件^[1,21]。该生物事件可能只持续了短短 20 万年,但是在 400 万年甚至更长时间内仍影响着环境变化和生物进化事件^[3]。前人对二叠-三叠系界线(PTB)附近无机碳同位素($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)和有机碳同位素($^{13}\text{C}_{\text{org}}$)进行了大量研究,研究剖面广布于全球各个板块^[4-21](图 1)。几乎所有的研究都表明,二叠-三叠纪之交无机碳同位素发生了明显的负偏移,具有全球性;但是对该时期无机碳同位素($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)负偏移开始于集群绝灭之前^[4,20,21]还是之后^[12,14,15]、最大负偏移发生于晚二叠世末期^[12]还是早三叠世最早期^[4,11,14-16]、负偏移的幅度是大($>6\%$)^[5]还是小($<4\%$)^[4,12,14,15,19,21]、主要偏移事件是 1 次^[4,11,12,14,15,17]还是多次^[6,20]、总体偏移趋势是渐变^[4,15,19-21]还是突变^[9,12,14]等都存在较大争议。该时期有机碳同位素($^{13}\text{C}_{\text{org}}$)的变化特征则表现出短暂负偏移后的长期负偏移或短暂负偏移后的长期正偏移,呈现出明显的区域性变化,在不同板块、甚至同一板块的不同地区有所不同^[6,7,9-18,21]。

对于这次碳同位素异常事件,不同学者持有多种解释,概括起来有以下观点:1) 海水反转^[23]; 2) 甲烷水合物释放^[17]; 3) 火山作用^[24-26]; 4) 海洋生物的集群绝灭^[6]; 5) 陆地生物灭绝^[10,27]; 6) 有机碳埋藏率降低^[28]; 7) 缺氧事件^[29]; 8) 以上几种因素综合作用^[30]等。造成这种众说纷纭状况的原因主要是对该次碳同位素异常事件发生的时间、幅度认

识不同,而且对该事件与生物演化和环境变化事件之间的关系认识不清。

发生在二叠-三叠纪转折时期的生物集群灭绝事件及相应的碳同位素变化反映了全球的碳循环产生了巨大变化。近年来,国外不少学者通过改进现代全球碳循环模型,提出了各种古海洋碳循环模式^[31-34],并据此探讨生物灭绝事件与环境变化之间的相互作用过程。本文对四川华蓥地区楼房湾二叠-三叠系界线剖面进行了稳定碳同位素研究,利用生物地球化学循环原理,探讨环境变化与 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 变化的关系。

1 地质背景

楼房湾剖面位于四川省华蓥市东北 5 km。华蓥地区位于扬子地块的西部(图 1),广泛出露且连续分布海相二叠系和三叠系地层。在晚二叠世—早三叠世时期,扬子地块位于古特提斯洋东缘的热带地区^[11](图 1),生物栖息地的扩大和最晚出现二叠纪海洋动物说明该地区提供了孤立避难所^[35]。

晚二叠世斑状礁分布于扬子地台的西部和南部,在某些地方被障壁所包围。华蓥地区上二叠统长兴灰岩中存在一个由众多点礁组成的呈北东向延伸的生物礁带,并在生物礁与礁间有着明显的岩性侧向变化^[35,36]。在该地区以及与之相邻的重庆地区北部,以凝块状中型构造为标志的早三叠世早期的微生物岩^[35]发育于晚二叠世生物礁之上,二叠纪

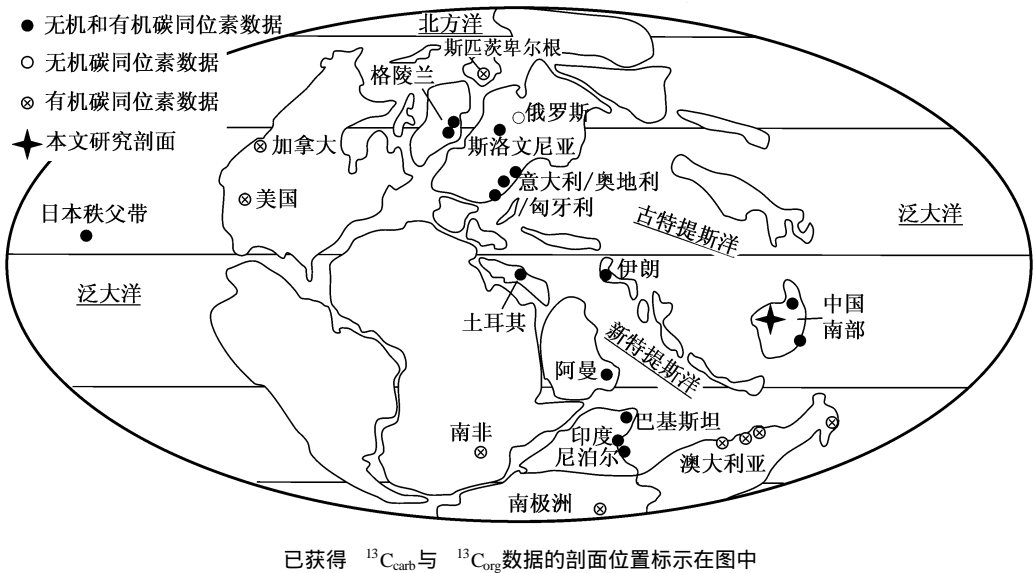


图 1 二叠-三叠纪转折期的全球古地理重建图(修改自 Corsetti 等^[22])
Fig. 1 Paleogeographic reconstruction during Permian-Triassic transition (modified from Corsetti et al. ^[22])

末可能存在短暂的沉积间断或侵蚀^[35,37],代表扬子地块浅水台地型 PTB 剖面,洞湾剖面就是其中一典型剖面。华蓥地区楼房湾剖面虽然距离洞湾剖面仅约2.3 km(图2),但是表现出与其明显不同的特征:二叠纪晚期没有发育生物礁,以中、厚层泥晶生屑灰岩和生屑泥晶灰岩(吴家坪组)为主要沉积类型;早三叠世早期也没有微生物岩发育,泥晶灰岩和钙质泥岩等深水沉积(飞仙关组)明显增多,为扬子地块较深水台地型 PTB 剖面。

楼房湾剖面地层实测厚度为824 cm。根据岩性特征,地层自下至上被划分为6个岩性层,其中层1—层3为吴家坪组顶部,层4—层6属飞仙关组底部(图3)。

层1(厚293 cm):灰、深灰色中—厚层生屑泥晶灰岩夹薄层黄色凝灰岩及灰色凝灰岩,含大量硅质结核。不含交错层理,生物扰动程度低。生屑含量为30%~40%;分异度高,包括腕足类、海百合、小型四射珊瑚、床板珊瑚、海绵、腹足、管孔藻、苔藓虫、双壳、介形虫、筳类等,指示该层为深潮下带上部正常开阔浅海沉积。

层2(厚110 cm):深灰色厚层泥晶生屑灰岩夹中层生屑泥晶灰岩,含大量硅质结核。与层1相比,本层生屑含量高(30%~60%),分异度与层1相似。指示沉积环境为正常开阔浅海环境,但水动力条件略有增强,为浅潮下带下部—深潮下带上部沉积。

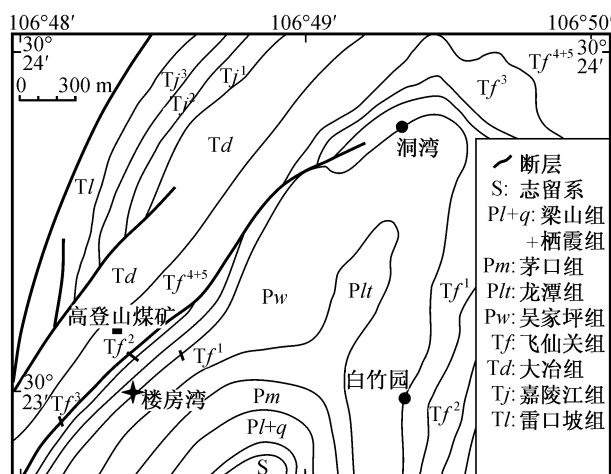


图2 四川华蓥楼房湾剖面附近地区地质简图
(据四川省地质矿产局)

Fig. 2 Geological sketch map of area around the Loufangwan section in Huaying, Sichuan Province, South China (modified from Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources)

层3(厚152 cm):深灰色厚层生屑泥晶灰岩夹中层泥晶生屑灰岩及薄层泥晶灰岩,底部含少量硅质结核。生屑含量(15%~40%)和分异度较前2层有所降低,以腕足、海百合为主,含有筳,缺乏珊瑚、海绵碎片。中上部出现大量黄铁矿。生屑含量和分异度的降低说明底栖生物可能开始衰退。黄铁矿的大量出现与地层中有机碳含量(TOC)的增加基本同步(见下文,图4),可能代表海洋底层水或孔隙水中硫酸盐还原作用的发育^[38],指示间歇性贫氧环境。本层总体上沉积于深潮下带环境。

层4(厚139 cm):灰色中层泥晶泥质灰岩夹数层灰色中层生屑泥晶灰岩及黄色薄层凝灰岩。生屑含量明显降低,大都为5%左右。中层生屑泥晶灰岩中生屑含量30%~40%不等。生屑种类明显降低,以腹足、双壳和介形虫为主,含少量腕足类,不含筳、珊瑚和海绵。层内黄铁矿富集。生物碎片的匮乏和泥质成分的增加,指示由于沉积水深增大造成的碳酸盐岩沉积速率的降低,沉积环境为深潮下带下部。

层5(厚30 cm):灰色中层含生屑泥晶泥质灰岩夹中层泥晶生屑灰岩,水平层理发育。生屑含量(10%左右)和生物分异度低,以介形虫和腹足为主,含少量海百合、腕足。沉积环境为深潮下带上部,与层4相比,海平面略有降低。

层6(厚>100 cm):块状红褐色钙质泥岩,几无生屑,无明显层理或沉积纹层,无生物扰动构造。本层沉积物中碳酸盐岩组分的减少、底栖生物和生物扰动构造的缺乏,表明属于安静的页岩盆地沉积,指示海平面的快速上升。

研究地层中富含牙形石化石。根据其层位和延限范围,共识别出4个牙形石生物带,自下而上分别为:1) *Clarkina changxingensis* 带(厚456 cm); 2) *Clarkina yini* 带(厚90 cm); 3) *Hindeodus parvus* 带(厚134 cm); 4) *Isarcicella staeschei* 带(厚>35 cm)(图3)。各带的确定是以化石带命名,化石分子的首现为底界。

楼房湾剖面依据牙形石生物带可与浙江长兴煤山剖面进行准确对比。作为 PTB 全球界线层型剖面,煤山剖面的牙形石生物地层学研究非常深入^[39-43],前人在 PTB 上下建立了5个可用于全球对比的牙形石带^[44]: *Clarkina changxingensis* 带(23层及

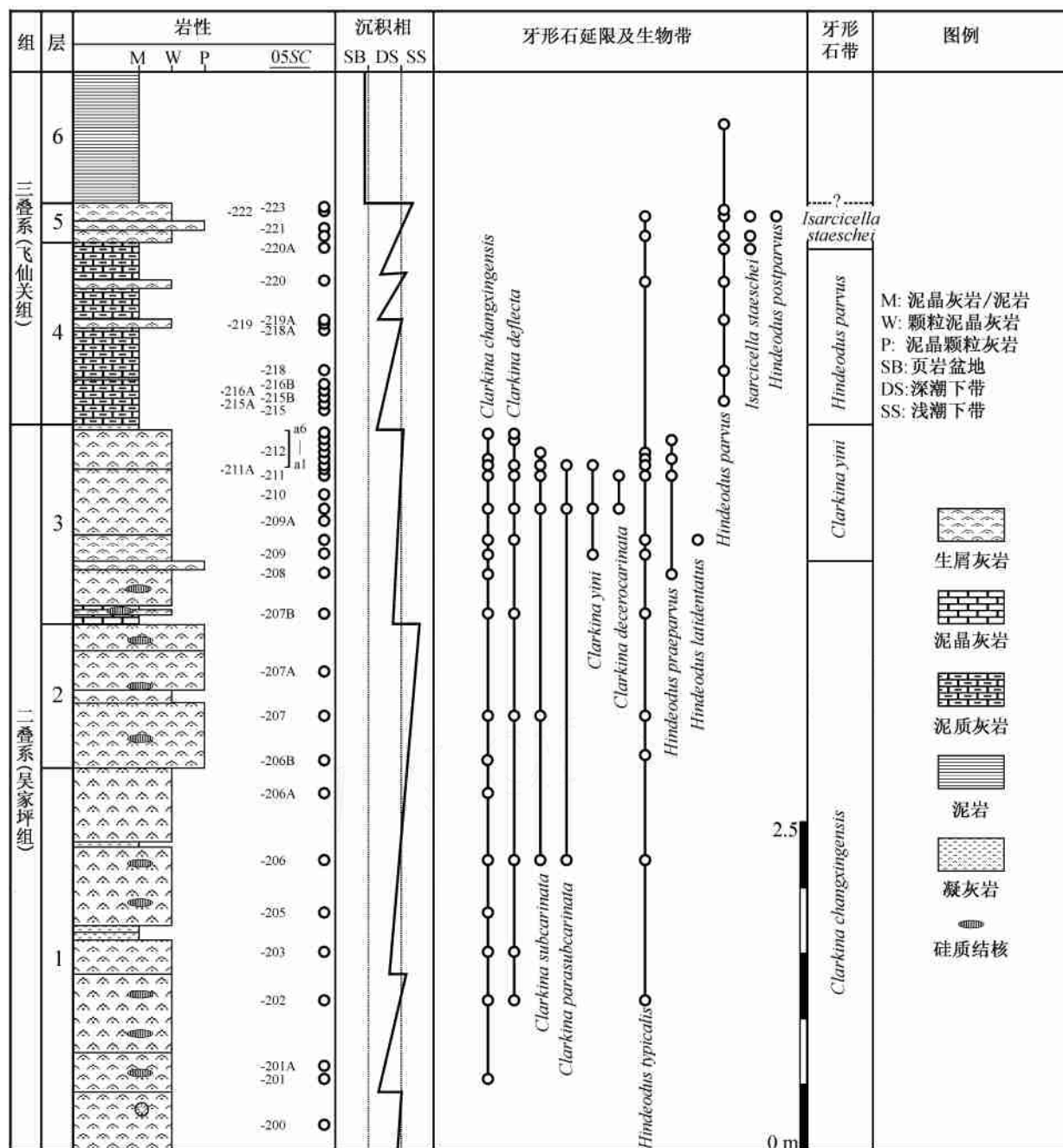


图3 四川华蓥楼房湾剖面 PTB 地层岩性柱状图和牙形石生物地层学

Fig. 3 Stratigraphic profile and conodont biostratigraphy of Permian-Triassic boundary at the Loufangwan Section in Huaying, Sichuan Province, South China

其以下地层)、*Clarkina yini* 带 (24 层)、*Clarkina meishanensis* 带 (25-27b 层)、*Hindeodus parvus* 带 (27c 层) 和 *Isaricella staeschei* 带 (27d-28 层), 并以 *Hindeodus parvus* 的首现点作为三叠系底界划分、对比的国际标志^[42]。由此可见, 楼房湾剖面除了 *C. meishanensis* 没有被发现外, 其他 4 个牙形石带均可以与煤山剖面准确对比。Ji 等^[45] 的研究表明, *C. meishanensis* 的首现层位可以低于 *C. yini* 的首现层

位,因此楼房湾剖面的 *C. yini* 带(层 3 上部)可以与煤山剖面的 *C. yini* 带至 *C. meishanensis* 带(24-27b 层)进行对比。

楼房湾剖面第 4 层底部首次出现的 *Hindeodus parvus* 指示 PIB 位于第 3 层和第 4 层之间(图 3)。第 3 层顶部 4 cm 厚的黄色凝灰岩大致可以与煤山剖面的 25 和 26 层对比。从野外露头 and 室内薄片观察结果看, 楼房湾剖面的二叠系与三叠系地层之间为

整合接触关系,与邻近的洞湾剖面以及贵州罗甸大文剖面的情况^[37]不同。

2 实验方法

测定碳酸盐岩无机碳同位素的样品采用微区取样方法获得。首先将新鲜碳酸盐岩样制成 3 mm 厚的岩石薄片并抛光,在体式显微镜下进行观察。取样时避开生物碎片、亮晶胶结物、白云石以及强烈重结晶部分或后期裂隙充填物等,每块样品用牙钻钻取纯净泥晶碳酸盐岩粉末 5~10 mg。与全岩取样方法相比,微区取样可避免因不同碳酸盐岩组分碳同位素的差异对测试结果产生的影响;同时,碳酸盐岩中的泥晶结构受成岩作用影响较少,因此可以获得更为可靠的结果,更准确地代表原始海水的同位素值^[46]。无机碳同位素样品测试在中国地质科学院稳定同位素实验室完成。碳同位素的测定依据常规方法——磷酸分析法:碳酸盐岩粉末在室温(25℃)与 100%浓磷酸充分反应 6 小时以上,之后冷却分离出纯 CO₂ 气体,利用 MAT251 稳定同位素质谱仪测定无机碳同位素组成。分析标样采用 GB 无机碳同位素标准物质大理石 GBW04416 ($\delta^{13}\text{C} = +1.61\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -11.59\text{‰}$),方解石 GBW04417 (标准值 $\delta^{13}\text{C} = -6.06\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -24.12\text{‰}$)。样品测试结果均相对于 PDB 标准表示,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

全岩有机碳提取和碳同位素测试在中国科学院兰州地质研究所稳定同位素实验室完成。首先将碳酸盐岩样品去除风化部分、强烈重结晶部分以及后期裂隙充填物等,用玛瑙研钵研细至 200 目。将研细的碳酸盐岩粉末用浓度为 18%的盐酸反复处理,完全去除样品中的碳酸盐岩组分。用蒸馏水洗至中性,烘干后送入装有 CuO 和铂金丝做催化剂的石英管,在 800℃下充分燃烧将有机碳转化为 CO₂,由液氮冷阱收集,用 MAT-252 稳定同位素质谱仪测定其碳同位素组成。分析标样采用 GB 有机碳同位素标准物质碳黑 GBW04407 ($\delta^{13}\text{C} = -22.43\text{‰}$)和槽黑 GBW04408 ($\delta^{13}\text{C} = -36.91\text{‰}$)。样品测试结果均相对于 PDB 标准表示,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

全岩总有机碳含量(TOC)测试在中国科学院兰州地质研究所碳硫分析实验室完成。在测量 TOC 值时,根据含碳量不同定量称取 0.1~1 g 样品,用 3 mol/L 盐酸在 50℃当中进行预处理以去除碳酸盐岩,并用蒸馏水洗至不含 H⁺,烘干后使用 CS-344 碳硫仪高温

(1500~1750℃)分离 CO₂,通过检测器的能量变化测出全部有机碳的含量,再换算成碳的百分含量。

3 楼房湾剖面 PTB 附近稳定碳同位素数据及其变化特征

楼房湾 PTB 剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC 分析结果及 δ_{B} ($= \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) 计算结果见表 1,变化曲线见图 4。

表 1 楼房湾 PTB 剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, 有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC 分析结果及 δ_{B} 计算结果
Table 1 The content of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC and result of δ_{B} at Loufangwan

样品号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}/\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}/\text{‰}$ (PDB)	TOC/ %	$\delta_{\text{B}}/\text{‰}$ (PDB)
05SC-200	2.7	-28.8	0.05	-31.5
05SC-201	2.4	-28.0	0.05	-30.4
05SC-201A	2.3	-27.5	0.05	-29.8
05SC-206	2.4	-26.9	0.03	-29.3
05SC-206A	2.6	-28.7	0.03	-31.3
05SC-206B	2.6	-27.6	0.05	-30.2
05SC-207A	2.3	-28.2	0.05	-30.5
05SC-207B	2.1	-29.0	0.06	-31.1
05SC-208	2.2	-29.2	0.06	-31.4
05SC-209	1.2	-29.3	0.05	-30.5
05SC-209A	1.9	-28.8	0.03	-30.7
05SC-210	1.5	-28.6	0.04	-30.1
05SC-211	1.3	-28.5	0.04	-29.8
05SC-211A	0.7	-30.0	0.16	-30.7
05SC-212a1	1.2	-27.0	0.05	-28.2
05SC-212a2	1.2	-27.3	0.06	-28.5
05SC-212a3	0.8	-26.9	0.05	-27.7
05SC-212a4	0.7	-27.3	0.07	-28.0
05SC-212a5	0	-26.9	0.09	-26.9
05SC-212a6	-0.3	-28.5	0.12	-28.2
05SC-215	0.2	-29.5	0.23	-29.7
05SC-215A	-1.1	-27.9	0.15	-26.8
05SC-215B	-0.5	-27.0	0.05	-26.5
05SC-216A	-1.4	-26.5	0.08	-25.1
05SC-216B	-1.1	-27.0	0.06	-25.9
05SC-218	0.1	-26.4	0.05	-26.5
05SC-218A	-0.6	-25.6	0.06	-25.0
05SC-219	-0.9	-26.5	0.05	-25.6
05SC-219A	-0.4	-27.4	0.04	-27.0
05SC-220	-0.5	-26.7	0.05	-26.2
05SC-220A	-0.8	-27.8	0.03	-27.0
05SC-221	-1.0	-28.3	0.11	-27.3
05SC-222	-1.5	-25.2	0.04	-23.7
05SC-223	-1.3	-30.0	0.05	-28.7

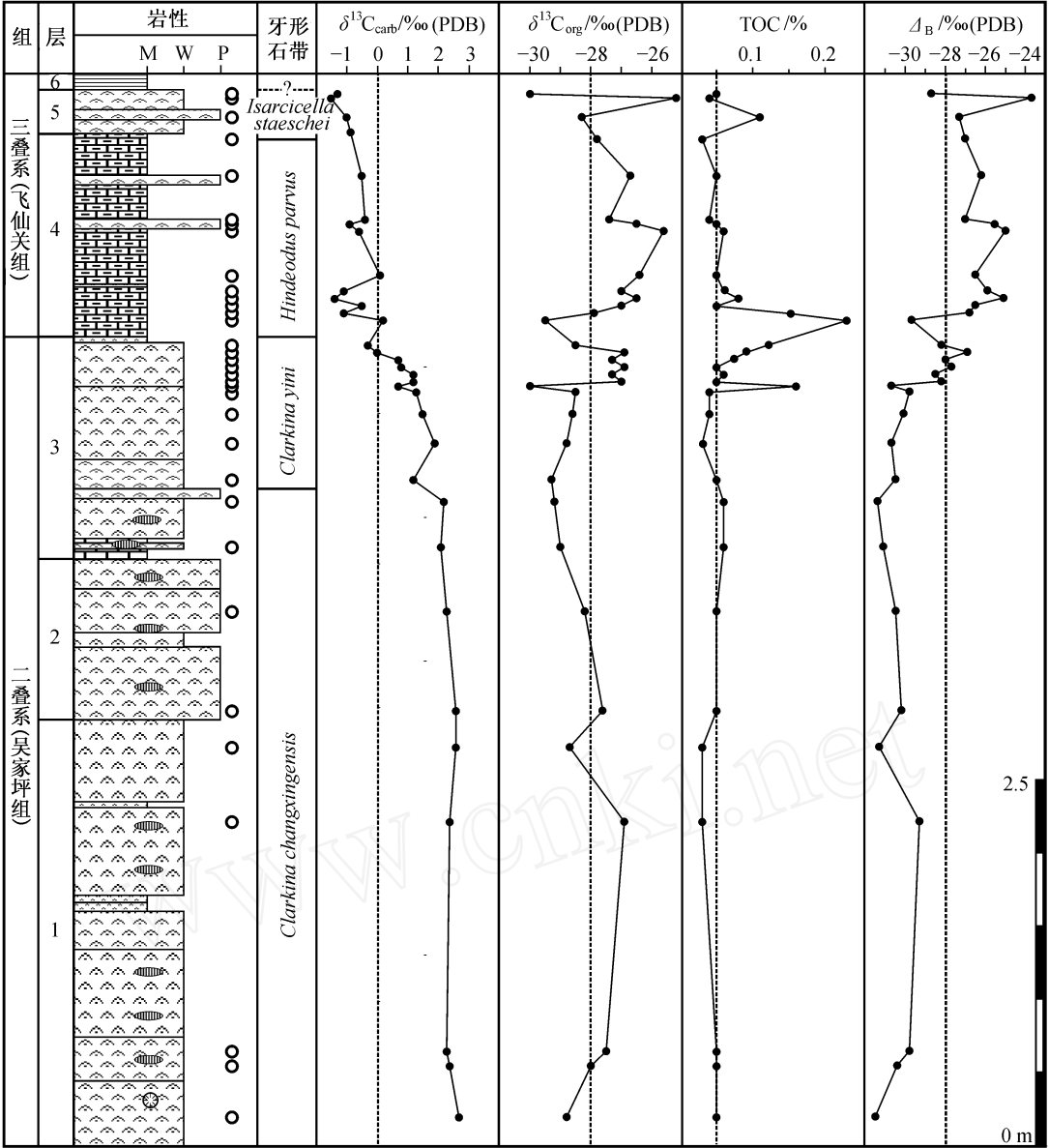


图 4 楼房湾剖面 PTB 附近的 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC 及 Δ_B 变化曲线

Fig. 4 The variation trends of $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC and Δ_B at the Loufangwan section near PTB

3.1 楼房湾剖面碳同位素的变化特征

楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的总体变化范围在 - 1.5 ‰ ~ + 2.7 ‰ 之间(图 4)。在第 1 层至第 3 层下部(晚二叠世 *Clarkina changxingensis* 带大部)具有相对平稳并较高的 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值(均值为 + 2.4 ‰)。自第 3 层中部(*C. changxingensis* 带顶部)开始 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值缓慢降低,由 + 2.2 ‰ 降至第 3 层 *C. yini* 带顶部的 - 0.3 ‰,降低幅度达 2.5 ‰。在第 4 层(*Hindeodus parvus* 带)底部 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值略有升高,并在第 4 层下部 *H. parvus* 带中出现最小值(- 1.4 ‰),降幅为 1.6 ‰,之后快速升高至 + 0.1 ‰,然后在该层中部再

次缓慢降低至 - 0.9 ‰,并于第 4 层上部和第 5 层(*Isarcicella staeschei* 带)持续保持低值(均值为 - 0.9 ‰)。总体上,早三叠世早期 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 均值(- 0.8 ‰)低于晚二叠世晚期的均值(1.6 ‰),降幅为 2.4 ‰。

楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的总体变化范围在 - 25.2 ‰ ~ - 30 ‰ 之间,且波动比较明显(图 4)。 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 在晚二叠世 *Clarkina changxingensis* 带缓慢下降,至该带顶部降至 - 29.3 ‰。 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 在 *C. yini* 带表现为上升,到其顶部上升为 - 26.9 ‰。在早三叠世 *Hindeodus parvus* 带最底部 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 迅速降到 - 29.5 ‰,

幅度达 2.6‰。在 *H. parvus* 带中部, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 恢复至 -25.6‰ 至 *Isarcicella staeschei* 带底部 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 又缓慢降低约 2.7‰ (-25.6‰ ~ -28.3‰), 后又上升至 -25.2‰, 在 *I. staeschei* 带顶部又降至 -30‰。总体上, 早三叠世早期 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的均值 (-27.3‰) 高于晚二叠世晚期的均值 (-28.2‰)。

楼房湾剖面全岩总有机碳 (TOC) 含量较低 (约 0.05%), 总体变化范围在 0.03% ~ 0.23% 之间 (图 4)。在 *Clarkina yini* 带顶部至 *Hindeodus parvus* 带底部 TOC 值有两次升高, 最高至 0.23%, 在 *Isarcicella staeschei* 带也有较高的 TOC 值。具有最高 TOC 值的层位对应 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的快速降低。

楼房湾剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的变化范围在 -23.7‰ ~ -31.5‰ 之间 (图 4), 在 *Clarkina changxingensis* 带持续保持较小值, 均值为 -30.6‰; 在 *C. yini* 带, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值开始上升, 均值为 -29‰。早三叠世最早期 *Hindeodus parvus* 带和 *Isarcicella staeschei* 带的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 均值为 -26.5‰, 高于晚二叠世的均值 (-29.7‰), 升高幅度为 3.2‰。另外, 值得注意的是, 在 *H. parvus* 带底部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值有一次短暂的降低 (2.6‰), 对应于 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的低值, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的快速负偏移基本是同步的。

3.2 楼房湾剖面与煤山 PTB 剖面碳同位素的对比

作为 PTB 全球界线层型剖面^[42], 浙江长兴煤山剖面是 PTB 碳同位素变化研究程度最高的剖面之一。近年来的研究^[12,20,21] 显示 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的负偏移出现在 24e 层或 25 层 (图 5), 幅度约为 2‰, 之后略有升高, 但总体上仍小于晚二叠世平均值; $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 则在 26 层突然降低 3‰ 左右^[12,21], 之后快速恢复并超出晚二叠世平均值。最近 Xie 等^[20] 的研究结果表明 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 在 PTB 附近出现两次缓慢负偏, 即从 23 层的 4.8‰ 逐渐降低到 26 层的 0.4‰, 以及从 28 层的 1.4‰ 逐渐降低到 34 层的 -1.3‰。

与煤山剖面相似^[12], 楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值在晚二叠世末期 (*Clarkina changxingensis* 带至 *C. yini* 带) 也经历了缓慢降低的过程, 而且早三叠世早期 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的均值小于晚二叠世末期的均值 (图 5); 不同之处在于, 煤山剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 最大负偏移出现在 24e 层顶或 25 层^[12], 而楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 快速负偏移发生在 *Hindeodus parvus* 带底部, 相当于煤山剖面的 27c 层 (图 5)。 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在楼房湾剖面与煤山剖

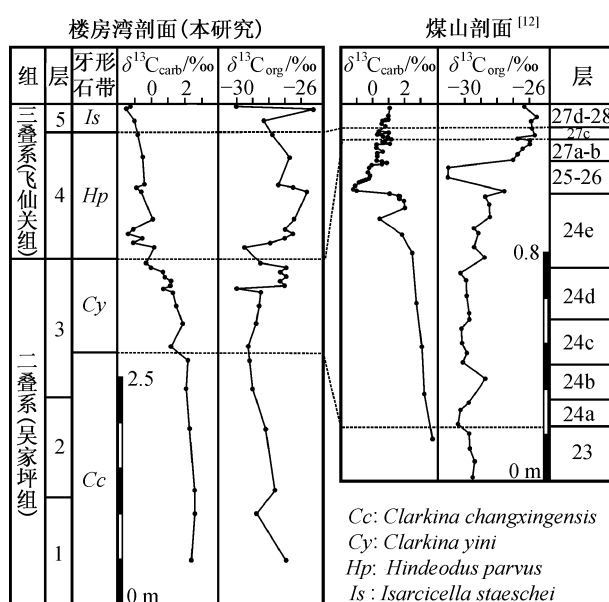


图 5 楼房湾剖面与煤山剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 对比

Fig. 5 Correlation of $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ between the Loufangwan and Meishan sections

面的总体变化趋势相同, 早三叠世最早期 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的均值大于晚二叠世末期的均值。不同之处在于, 煤山剖面 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 最大负偏移出现在 26 层, 而楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 虽然在相当层位也有 1 次小的偏移, 但是快速负偏移发生在 *H. parvus* 带底部, 相当于煤山 27c 层 (图 5)。另外, 两剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值自晚二叠世末期至早三叠世最早期为逐渐增加; 但煤山剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在 PTB 处明显降低^[13], 而楼房湾剖面的该值尽管在 *H. parvus* 带底部有一次降低, 却仍高于晚二叠世均值 (图 4)。煤山剖面的 TOC 含量^[12] 总体大于楼房湾剖面, 但是两剖面 TOC 较高的点均对应于 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的低值^[12]。

从全球范围来看, 大部分剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 快速负偏移的位置和幅度^[4-6,8,9,11,13-19] 与楼房湾剖面基本一致, 说明楼房湾剖面 PTB 附近 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的变化反映了全球变化趋势, 而非区域性或地方性因素控制的。煤山剖面缺乏 *H. parvus* 带的 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 负偏移, 可能是由于该时期沉积地层 (27c) 高度凝缩所造成。由于受控因素很多^[32], $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 在特提斯周边各剖面展现出的特征均有所不同, 楼房湾剖面的 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 总体变化趋势与煤山^[13]、上寺^[21]、伊朗^[9,16] 等地区相似, 均表现出短暂负偏移后的长期正偏移, 但奥地利^[6]、加拿大^[7]、澳大利亚^[13]、意大利东北部^[18] 等地的 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 总体变化趋势为短暂负偏移后的长期负偏移。

4 二叠-三叠纪转折时期碳循环特征及其成因

碳循环受到碳在大气圈、水圈、岩石圈、生物圈各储库之间碳通量变化的影响。沉积物中有机碳和无机碳同位素的变化是地质历史中全球碳循环变化的结果。利用全球碳循环模式,可以解释地质历史中碳同位素的变化,探讨生物绝灭前后环境的变迁,如 p (光合作用同位素效应)、 $[PO_4]$ (海水磷酸盐浓度)、 $p(CO_2)$ (大气 CO_2 的分压)、火山作用强弱、海平面升降等。以下将利用简化的全球碳循环模型探讨二叠-三叠纪转折时期的碳循环特征和这段时期的环境变化。

在现代海洋中, p 主要受表层水的 $p(CO_2)$ 、生物生长速率和温度控制^[33,47]。Bidigare 等^[48]通过对球石藻的计算,将 p 与 $[CO_2(aq)]$ 以及表层水的溶解磷酸盐浓度联系起来。Pagani 等^[49]假设最大的酶同位素效应为 25‰,以几何平均为条件,可得出以下公式:

$$25 - p = (159.5[PO_4] + 38.39)/[CO_2(aq)], \quad (1)$$

p 在 25 (平均低纬度表层海水温度)可以用以下公式计算^[32]:

$$p = -(B + 8), \quad (2)$$

所以,

$$B = (159.5[PO_4] + 38.39)/[CO_2(aq)] - 33. \quad (3)$$

根据楼房湾剖面碳同位素数据获得的 B 值(表 1)可推知, p 从晚二叠世晚期(21.7‰)到早三叠世最早期(18.5‰)降低了 3‰左右。晚二叠世末期—早三叠世早期全球范围火山活动剧烈,持续约 0.6~1 Ma^[24,25],造成大气 $p(CO_2)$ 增高^[26]。同时大气中释放的 CO_2 迅速与海洋交换,使得 $[CO_2(aq)]$ 增加。由公式(3)可知,造成楼房湾剖面 B 变化的主要原因是海水 $[PO_4]$ 的增加,而不是 $[CO_2(aq)]$ 的减小。大气 $p(CO_2)$ 的升高会造成晚二叠世末期全球温度和湿度的升高^[26],从而使全球风化速率增大。晚二叠世末期全球范围的海平面降低事件^[34,37,50]同样会造成暴露面积的增大和风化作用的加强。因此从晚二叠世晚期到早三叠世早期 B 增大的控制因素是火山作用的加强和海平面的降低事件。生物标志物和森林大火的研究也证明这段时间风化作用加强^[18,20,51,52]。

Xie 等^[20]认为磷酸盐作为浮游植物生长的营养

物质,海水中 $[PO_4]$ 的增大会导致捕食压力的减弱,促进初级生产力(NPP)的增加;而初级生产力的增加(即生物泵作用增强),往往会造成表层海水碳同位素值的升高^[6]。但是在楼房湾剖面,在 B 升高的同时, $^{13}C_{carb}$ 降低(图 4),而这种趋势出现于全球大多数 PTB 剖面上^[21],这似乎与早三叠世早期初级生产力的增大以及有机碳埋藏量的增大是矛盾的。我们认为,造成这种“矛盾”现象的原因可能与火山作用以及 p 的降低有关系。由于火山作用释放大量的 ^{12}C 的 CO_2 气体,造成大气 CO_2 同位素值降低;同时通过硅酸盐风化作用将轻碳输送到海洋中,使得海水中溶解 CO_2 同位素值降低^[26],导致 PTB 附近 $^{13}C_{carb}$ 值从 *Clarkina yini* 带开始至 *Isarcicella staeschei* 长期处于负值。 p 受生长速率和温度等因素的控制^[33,47],晚二叠世末期温度开始升高,同时初级生产力增大,造成了 p 降低,使浮游植物的分馏作用减弱。在这种情况下,虽然早三叠世早期更多的有机碳形成并可能被埋藏,但是由于植物分馏作用的降低,使埋藏的有机碳中 ^{13}C 更富集,更多的 ^{12}C 存留在表层海水中,从而使表层海水中形成的碳酸盐岩出现 ^{12}C 富集,导致 $^{13}C_{carb}$ 降低。

就楼房湾剖面而言,在早三叠世最早期 B 缓慢升高的过程中 $^{13}C_{carb}$ 和 $^{13}C_{org}$ 都出现了一次快速负偏移,TOC 同时出现最大峰值, B 降低(图 4)。显而易见,这次碳同位素的负偏移是在缓慢变化过程中的一个突然事件,不能仅用火山作用释放轻碳来解释,而可能有其他来源的富集 ^{12}C 的物质进入海洋。Krull 等^[17]和 Twitchett 等^[10]提出海底甲烷水合物(^{13}C 可达 -50‰)的大量释放会导致同位素快速降低。然而,早三叠世海平面的上升并不利于甲烷水合物的大量释放,该假说还需要有更充分的证据。就大多数 PTB 剖面而言,二叠纪末期生物灭绝事件主幕发生之后,均有一次碳同位素的快速负偏移事件,这说明二者可能存在因果关系,在生物集群绝灭主幕中死亡的海洋生物的有机质被氧化产生 ^{13}C 低的 CO_2 进入海水,可以使海水中 CO_2 的 ^{13}C 降低^[28];与此同时,早三叠世早期全球范围海平面开始上升^[37,42],有可能导致富含 ^{12}C 的缺氧底层水强烈上涌^[29],与表层海水混合,并降低其碳同位素值,从而引起沉积物中 $^{13}C_{carb}$ 和 $^{13}C_{org}$ 的快速降低。此外,陆生生物在二叠纪末期的大量死亡^[10]导致有机碳的埋藏区由陆地转向海洋,使得海洋中的碳同位

素值降低^[28]。由此可见,早三叠世最早期的碳同位素快速负偏移事件有可能由生物集群死亡和底层海水上涌等因素叠加形成的。

总之,晚二叠世末期开始,大规模火山作用^[26]和海平面降低事件^[37,50]造成全球风化作用的增强,使 $[\text{PO}_4]$ 供应增大,这是该期间 δ_{B} 缓慢升高的主要原因。在此基础上, δ_{p} 的降低导致该时期 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的缓慢而长期的降低。而到早三叠世最早期,生物集群绝灭主幕^[42]产生的陆地和海洋生物大量死亡^[11]以及海侵早期发生的底层海水上涌事件^[23]导致了该时期一次强烈的 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 同步快速负偏移。由此可见,二叠纪末期的生物集群绝灭事件是长期环境恶化的后果;而这次生物事件同时导致生态和环境条件更加恶化,并对全球碳循环产生重大影响。而全球碳循环的异常变化是火山作用、海平面变化、底层缺氧水侵入和生物事件综合作用的结果。

5 结论

1) 四川华蓥楼房湾剖面二叠-三叠系界线地层整合接触,出露连续,标准牙形石生物带完整,可与煤山剖面(CSSP)准确对比,适合进行高分辨率地球化学分析,从而讨论二叠-三叠纪过渡时期的环境变化。

2) 楼房湾剖面 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 自 *Clarkina changxingensis* 带顶部开始缓慢降低,至 *Hindeodus parvus* 带下部出现强烈负偏移,之后保持低位波动。 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 在 *C. changxingensis* 带顶部略有降低,在 *C. yini* 带上部略有升高,在该带顶部至 *H. parvus* 带底部出现一次较大幅度负偏移,之后快速升高,从 *H. parvus* 带中部开始降低。 δ_{B} 的变化趋势与 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 相似,并与煤山等研究程度较高剖面的同位素变化趋势基本一致,具有全球性。

3) 早三叠世 δ_{B} 均值大于晚二叠世,表明海水中磷酸盐浓度增大,与二叠纪末期火山作用增强和海平面降低所造成的风化作用加强有关。虽然海水中磷酸盐等营养元素的浓度增大可以造成初级生产力的加大和有机碳埋藏量的增加,但是火山作用所造成海水 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的缓慢降低以及光合作用同位素效应 δ_{p} 的减少,导致 $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 从晚二叠世末期开始降低。

4) 在早三叠世最早期, $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 同步快

速降低事件是由于生物集群死亡、海平面上升造成的底部缺氧水上涌所造成;同时发生的陆地生物大规模灭绝导致碳埋藏区由陆地转向海洋,也是产生这次负偏移事件的原因之一。因此,二叠纪末期的生物集群绝灭事件是长期环境恶化的后果;而这次生物事件同时导致生态和环境条件更加恶化,并对全球碳循环产生重大影响。全球碳循环的异常变化是火山作用、海平面变化、底层缺氧水侵入和生物事件综合作用的结果。

致谢 重庆地质矿产勘查开发总公司吴时兴高级工程师在野外工作期间给予了大力帮助,中国科学院兰州地质所杨辉、张虹老师及刘艳同学,中国地质科学院罗续荣老师在碳同位素测试工作中给予热心帮助,北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室磨片室倪德宝、贾秋月老师制作大量岩石光面、薄片及厚片,北京大学史前生命与环境研究所王德明老师审阅原稿并提出修改意见,曹隼、温俊君、王海峰、袁鑫鹏以及桂子同学在实验及论文完成过程中给予帮助。在此一并致谢。

参考文献

- [1] Erwin D H. The Great Paleozoic Crisis. New York: Columbia University Press, 1993: 327
- [2] 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(5366): 1039-1045
- [3] Berner R A. Carbon, sulfur and O_2 across the Permian-Triassic boundary. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 88(1-3): 416-418
- [4] Magaritz M, Bär R, Baud A, et al. The carbon-isotope shift at the Permian/Triassic boundary in the Southern Alps is gradual. Nature, 1988, 331(6154): 337-339
- [5] Baud A, Magaritz M, Holser W T. Permian-Triassic of Tethys: Carbon isotope studies. Geologische Rundschau, 1989, 78(2): 649-677
- [6] Magaritz M, Krishnamurthy R V, Holser W T. Paralleltrends in organic and inorganic carbon isotopes across the Permian/Triassic boundary. American Journal of Science, 1992, 292(10): 727-739
- [7] Wang K, Geldsetzer H H J, Krouse H R. Permian-Triassic extinction: Organic ^{13}C evidence from British Columbia, Canada. Geology, 1994, 22(7): 580-584
- [8] Baud A, Atudorei V, Sharp Z. Late Permian and Early Triassic evolution of the Northern Indian margin: Carbon isotope and sequence stratigraphy. Geodynamica Acta,

- 1996, 9(2-3): 57-77
- [9] Heydari E, Hassanzadeh J, Wade W J. Geochemistry of central Tethyan Upper Permian and Lower Triassic strata, Abadeh region, Iran. *Sedimentary Geology*, 2000, 137(1-2): 85-99
- [10] Twitchett R J, Looy C V, Morante R, et al. Rapid and synchronous collapse of marine and terrestrial ecosystems during the end-Permian biotic crisis. *Geology*, 2001, 29(4): 351-354
- [11] Musashi M, Isozaki Y, Koike T, et al. Stable carbon isotope signature in mid-Panthalassa shallow-water carbonates across the Permian-Triassic boundary: Evidence for ^{13}C -depleted superocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 191(1-2): 9-20
- [12] 曹长群, 王伟, 金玉玕, 浙江煤山二叠-三叠系界线附近碳同位素变化. *科学通报*, 2002, 47(4): 302-306
- [13] Thomas B M, Willink R J, Grice K, et al. Unique marine Permian-Triassic boundary section from Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2004, 51(3): 423-430
- [14] Dolenec T, Ogorelec B, Dolenec M, et al. Carbon isotope variability and sedimentology of the Upper Permian carbonate rocks and changes across the Permian-Triassic boundary in the Masore section (Western Slovenia). *Facies*, 2004, 50(2): 287-299
- [15] Schwab V, Spangenberg J E. Organic geochemistry across the Permian-Triassic transition at the Idrija Valley, Western Slovenia. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(1): 55-72
- [16] Körte C, Kozur H W, Joachimski M M, et al. Carbon, sulfur, oxygen and strontium isotope records, organic geochemistry and biostratigraphy across the Permian/Triassic boundary in Abadeh, Iran. *International Journal of Earth Sciences*, 2004, 93(4): 565-581
- [17] Krull E S, Lehmann D J, Druke D, et al. Stable carbon isotope stratigraphy across the Permian-Triassic boundary in shallow marine carbonate platforms, Nanpanjiang Basin, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 204(3-4): 297-315
- [18] Sephton M A, Looy C V, Brinkhuis H, et al. Catastrophic soil erosion during the end-Permian biotic crisis. *Geology*, 2005, 33(12): 941-944
- [19] Algeo T J, Hannigan R, Rowe H, et al. Sequencing events across the Permian-Triassic boundary, Guryul Ravine (Kashmir, India). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 252: 328-346
- [20] Xie S C, Pancost R D, Huang J H, et al. Changes in the global carbon cycle occurred as two episodes during the Permian-Triassic crisis. *Geology*, 2007, 35(12): 1083-1086
- [21] Riccardi A, Kump L R, Arthur M A, et al. Carbon isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 248(1-2): 73-81
- [22] Corsetti F A, Baud A, Marengo P J, et al. Summary of Early Triassic carbon isotope records. *Comptes Rendus Palevol*, 2005, 4(6-7): 405-418
- [23] Knoll A H, Bambach R K, Canfield D E, et al. Comparative earth history and Late Permian mass extinction. *Science*, 1996, 273(5272): 452-457
- [24] Campbell I H, Czamanske G K, Fedorenko V A, et al. Synchronism of the Siberian traps and the Permian-Triassic boundary. *Science*, 1992, 258(5089): 1760-1763
- [25] Renne P R, Zhang Z C, Richards M A, et al. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic Boundary crises and Siberian flood volcanism. *Science*, 1995, 269(5229): 1413-1416
- [26] Grad A, François L M, Dessert C, et al. Basaltic volcanism and mass extinction at the Permian-Triassic boundary: Environmental impact and modeling of the global carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 234(1-2): 207-221
- [27] Broecker W S, Peacock S. An ecologic explanation for the Permian-Triassic carbon and sulfur isotope shifts. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(14): 1167-1172
- [28] Berner R A. Examination of hypotheses for the Permian-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(7): 4172-4177
- [29] Wignall P B, Twitchett R J. Ocean anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, 1996, 272: 1155-1158
- [30] Erwin D H, Bowring S A, Jin Y G. End-Permian mass extinction: A review // Koeberl C, Macleod K G. *Impacts and Beyond*. Geological Society of America Special Paper, Colorado: Boulder, 2002, 356: 363-383
- [31] Kump L R. Interpreting carbon-isotope excursions: Strangelove oceans. *Geology*, 1991, 19(4): 299-302
- [32] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3): 181-198
- [33] 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. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3): 103-125

- [34] Payne J L, Kump L R. Evidence for recurrent Early Triassic massive volcanism from quantitative interpretation of carbon isotope fluctuations. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256(1-2) : 264-277
- [35] Ezaki Y, Liu J B, Adachi N. Earliest Triassic microbialite micro to megastructures in the Huaying area of Sichuan Province, South China: Implications for the nature of oceanic conditions after the end-Permian extinction. *Palaios*, 2003, 18(4) : 388-402
- [36] Kershaw S, Brunton F R. Palaeozoic stromatoporoid taphonomy: Ecologic and environmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 149(1-4) : 313-328
- [37] 刘建波, 江崎洋一, 杨守仁, 等. 贵州罗甸二叠纪末生物大灭绝事件后沉积的微生物岩的时代和沉积学特征. *古地理学报*, 2007, 9(5) : 473-486
- [38] Gontharet S, Pierre C, Blanc-Valleron M M, et al. Nature and origin of diagenetic carbonate crusts and concretions from mud volcanoes and pockmarks of the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean Sea). *Deep Sea Research Part II: Typical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11-13) : 1292-1311
- [39] 王成源. 二叠-三叠系界线层的牙形刺与生物地层界线. *古生物学报*, 1995, 34(2) : 129-151
- [40] Kozur H. The conodonts *Hindeodus*, *Isarcicella* and *Sweetohindeodus* in the Uppermost Permian and Lowermost Triassic. *Geologia Croatica*, 1996, 49(1) : 81-115
- [41] Mei S L, Zhang K X, Wardlaw B R. A refined succession of Changhsingian and Griesbachian neogondolellid conodonts from the Meishan section, candidate of the global stratotype section and point of the Permian-Triassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1998, 143(4) : 213-226
- [42] Yin H F, Zhang K X, Tong J N, et al. The global stratotype section and point (GSSP) of the Permian-Triassic boundary. *Episodes*, 2001, 24(2) : 102-114
- [43] Nicoll R S, Metcalfe I, Wang C Y. New species of the conodont Genus *Hindeodus* and the conodont biostratigraphy of the Permian-Triassic boundary interval. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2002, 20(6) : 609-631
- [44] Jiang H S, Lai X L, Luo G M, et al. Restudy of conodont zonation and evolution across the P/T boundary at Meishan section, Changxing, Zhejiang, China. *Global and Planetary Change*, 2007, 55(1-3) : 39-55
- [45] Ji Z S, Yao J X, Isozaki Y, et al. Conodont biostratigraphy across the Permian-Triassic boundary at Chaotian, in Northern Sichuan, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 252(1-2) : 39-55
- [46] Keith M L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(10-11) : 1787-1816
- [47] Popp B N, Laws E A, Bidigare R R, et al. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(1) : 69-77
- [48] Bidigare R R. Consistent fractionation of ^{13}C in nature and in laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical*, 1997, 11(2) : 279-292
- [49] Pagani M, Arthur M A, Freeman K H. Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography*, 1999, 14(3) : 273-292
- [50] 姜红霞, 吴亚生, 袁生虎. 重庆二叠-三叠系界线地层的干裂缝和侵蚀面及其意义. *高校地质学报*, 2007, 13(1) : 53-59
- [51] Grice K, Cao C Q, Love G D, et al. Photoc zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science*, 2005, 307(5710) : 706-709
- [52] Retallack G J, Krull E S. Landscape ecological shift at the Permian-Triassic boundary in Antarctica. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1999, 46(5) : 785-812