文章编号:1000-0550(2012)05-0806-11

贵州新民剖面晚二叠世碳同位素变化特征 及有机碳埋藏的意义^①

(1.中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室 武汉 430074;2.中国地震局地震研究所地震大地测量重点实验室 武汉 430071)

摘 要 根据碳循环模式,通过无机碳和有机碳碳同位素记录,半定量一定量地计算了贵州新民剖面晚二叠世有机 碳埋藏分数 f_{org} ,同时结合表征古海洋初级生产力的疑源类、藻类与菌孢的丰度值,详细分析了有机碳埋藏分数 f_{org} 、古 海洋生产力与岩石中保存的残余 TOC 之间的耦合关系。该研究发现新民剖面晚二叠世初级生产力较有机碳埋藏分 数 f_{org} 对残余 TOC 的贡献更大。但这一结果仍需进一步论证:新民剖面和煤山剖面 f_{org} 与 $\delta^{13}C_{eath}$ 的高度相关性暗示 f_{org} 主要受控于 $\delta^{13}C_{eath}$,而在 Kump 碳循环模型中忽略了晚二叠世火山活动对无机碳同位素组成的重要影响。

关键词 碳同位素 有机碳埋藏分数 疑源类、藻类和菌孢 晚二叠世 第一作者简介 胡 庆 男 1986年出生 硕士 地质学 E-mail: huqing011054@126.com 中图分类号 P534.46 文献标识码 A

碳稳定同位素包括无机碳同位素($\delta^{13}C_{carb}$)和有 机碳同位素($\delta^{13}C_{org}$),它们在认识烃源岩的生烃母质 来源和生烃环境条件中发挥了重要作用^[1~3]。古海 洋生产力、沉积环境和保存条件等综合效应既影响了 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{13}C_{org}$ 变化规律,又决定了海相沉积岩有机 质富集和烃源岩发育。同步研究 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{13}C_{org}$,有 可能明确指示古环境变化,从而确定以上因素中哪一 种是主要控制因素。

对于如何认识地质历史时期海洋无机碳库和有 机碳库之间的碳通量变化,国外学者通过改进现代海 洋碳循环模式,提出了古海洋碳循环模式^[4,5]。 Kump和Arthur^[5]在全球碳循环模式中增加考虑了火 山作用和陆地风化作用的碳同位素值(δ_w),并建立 了有机碳埋藏分数(f_{org})的半定量计算模型,用数学 公式表示为:

 $f_{\rm org} = (\delta_{\rm carb} - \delta_{\rm w}) / (\delta^{13}C_{\rm carb} - \delta^{13}C_{\rm org})$

假设 δ_w 与地幔 $\delta^{13}C$ 相等,并设值 $\delta_w = -5\%$,因此,只要同步分析 $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{13}C_{org}$,就可以半定量地分析地质历史时期的有机碳埋藏状况。

在碳循环的基础上, Voigt 等^[6]研究了欧洲白垩 纪森诺曼阶晚期碳同位素的变化利用上述模型计算 了不同海平面条件下有机碳埋藏分数(*f*org)的变化。 黄俊华等^[7]同步研究了煤山二叠系一三叠系界线剖

①国家自然科学基金项目(批准号: 40839903 和 40921062)资助。 收稿日期: 2011-12-20;收修改稿日期: 2012-02-13 面有机、无机碳同位素,分析了由埋藏分数和原始生 产力确定的原始有机碳埋藏量与残余有机碳之间的 关系。因此,同步、平行地研究有机碳和无机碳同位 素的组成,有可能为探讨生物一环境一有机碳埋藏等 地质事件的关系提供基础。

我们以贵州新民二叠系—三叠系界线剖面为研 究对象 同步分析有机碳、无机碳同位素,利用 Kump 模型^[5]定量—半定量计算该剖面晚二叠世有机碳埋 藏分数 同时分析代表海洋初级生产力的藻类、疑源 类和菌孢的丰度变化,并结合残余 TOC 值,尝试探讨 在 P—T 转折时期碳同位素对有机碳埋藏的意义。

1 地质概况

1.1 研究区地质背景

研究区位于黔中西部安顺市轿子山西北新民村, 在晚二叠世初期,地壳普遍上隆接受剥蚀,形成二叠 系上、中统之间的不整合面。随后,发生大规模的大 陆溢流拉斑玄武岩。它以玄武质熔岩为主,伴有超浅 成玄武质次火山岩。大部分地区在吴家坪期普遍接 受海陆交互相含煤碎屑岩沉积。长兴期则出现深水 相硅质岩、硅质泥岩与深水碳酸盐岩并存的状况,而 在早三叠世形成深水碳酸盐岩和泥岩沉积。

1.2 剖面和地层



图1 研究区地质略图

1. 关岭组; 2. 永镇宁组; 3. 大冶组; 4. 长兴组、大隆组; 5. 龙潭组; 6. 峨眉山玄武岩; 7. 正断层; 8. 逆断层; 9. 地质界线; 10. 假整合接触;
 11. 研究剖面

Fig. 1 Geological map of the study area
1. Guanling Formation; 2. Yongzhenning Formation; 3. Daye Formation;
4. Changxing Formation and Dalong Formation; 5. Longtan Formation; 6.
Emeishan basalt; 7. normal fault; 8. reverse fault; 9. geological boundary;
10. unconformity contact; 11. the studied section

新民剖面主要包括长兴阶大隆组中上部及大冶 组下部。

第1层属于大隆组的下部。第1层未见底 岩性 上主要以灰绿色、灰黑色中薄层含钙质泥岩向灰绿色 中一薄层状硅质泥岩过渡,向上硅质含量逐渐增加, 偶见灰岩透镜体。顶部灰绿色、黄绿色玻屑凝灰岩, 向上渐变为黄绿色、绿色泥岩一黑色页岩,并含有少 量碎屑沉积。

第2 层和第3 层属于大隆组的中部。第2 层底 部主要是一套钙质泥岩、泥灰岩、硅质泥岩与薄层泥 页岩互层 泥岩中含生物碎屑 ,发现大量的植物化石、 菊石、腕足、海百合茎和不明软体生物 ,偶见三叶虫 *Pesduophillipsia* sp.。第2 层中部出现中厚层状灰黑 色灰岩 ,其上钙质泥岩中出现灰岩透镜体。第2 层上 部为泥灰岩、硅质泥岩夹薄层泥页岩。第3 层火山物 质明显增多 ,底部为厚约8 cm 的黄绿色中—细粒凝 灰岩 ,往上为 10 cm 的黑色页岩 ,接着为薄层硅质泥 岩 ,再往上为大隆组正常的硅泥质岩沉积 ,形成火山 沉积—黑色页岩—薄层硅泥质岩—较厚硅泥质岩系 的韵律性沉积。第3 层中上部出现大量灰岩 ,属于高 水位域的范畴。

第4 层及第5 层中下部属于大隆组的上部。第 4 层出现厚约 30 cm 的火山凝灰岩、火山碎屑岩,往 上依次为黑色泥页岩、硅泥质岩系沉积,形成类似于 第3层底部的韵律性沉积。韵律层内硅质含量向上 逐渐增高。第4层中部以粉砂质泥岩及低水位楔的 出现为标志,表明该段大隆组低水位域的沉积。第5 层中下部应属于大隆组的顶部,相当于煤山第25~ 27所对应的层位。新民剖面火山黏土或火山凝灰岩 保存的厚度、层数明显多于华南其他二叠系一三叠系 界线剖面。第5层底部首先是一层火山黏土岩,其上 为黑色泥岩,往上颜色略微变浅、钙质成分有所增加, 黑色泥岩中保存完好丰富的菊石、腕足、双壳及不明 软体生物,见三叶虫。黑色泥岩上部为一层火山凝灰 岩,该层在煤山剖面缺失。黏土层其上为灰岩渐变为 钙质泥岩。

第5 层上部及6~9 层为下三叠统大冶组。第5 层上部钙质泥岩以上为厚约4 cm 的灰绿色蒙脱石黏 土岩 极粘手,该层黏土在煤山剖面亦缺失。黏土顶 部为厚约0.5 cm 的黑色碳质层。其上为泥岩和粉砂 质泥岩 在往上为一层火山黏土岩,对应于煤山第28 层。第6~9 层岩性上主要是灰黄色、灰绿色泥岩夹 灰白色页岩,每层以黄色或黄绿色火山黏土的出现为 界。第6 层底部采集到早三叠世蛇菊石 Ophiceras sp.。

2 采样和实验

在新民剖面二叠系—三叠系界线上下近10m地 层中,近等距离或按自然层连续采集130余件样品。 除对有机碳同位素逐层采样外,对无机碳同位素样品 精选其中钙质含量高的微晶和泥晶样品。微晶和泥 晶样品更能记录原始海水碳酸盐岩的同位素组成,故 所采样品十分具有代表性。

对碳同位素的测试在中国地质大学地质过程与 矿产资源国家重点实验室完成。对 δ^{13} C_{org}的测试,首 先选取粉碎至 200 目的新鲜样品 20 g,用 5% 的盐酸 浸泡 16 h 以上,洗样至中性后冻干,再称取 1 g 样品, 以铂丝为催化剂在石英管中在 850℃反应,最后将收 集并纯化后的 CO₂在 MAT—251 同位素质谱仪上测 试。无机碳、氧同位素采用饱和磷酸法^[8],称取样品 约 20 mg 与 5 ml 的 100 磷酸置于反应管中,抽真空 后在恒温水浴中静置反应 24 h 以上,收集反应后的 CO₂于稳定同位素质谱仪 MAT—251 上进行测试。 有机 碳 和 无 机 碳 同 位 素 的 标 准 物 质 分 别 是 GBW04407(δ^{13} C = -22.43‰)和 GBW04416(δ^{13} C = 1.61‰ δ^{18} O = -11.59‰)。样品测试结果均相对于 PDB 标准,所有样品碳同位素分析的绝对误差 ≤0.1‰。

微古植物样品的处理和分析在中国地质大学湖 北省系统开放实验室表层系统开放实验室进行,采用 常规酸处理及重液浮选法^[9]。疑源类及藻类和菌孢 的丰度表示为个/克(p/g)。 TOC 和干酪根样品等在中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室测定。

3 实验结果

碳同位素、TOC 及微古植物丰度实验结果如表1

ы	┢┳	_	_	•	
Γ/		/J	١	•	
		_			

表1 新民剖面碳同位素、TOC、疑源类、藻类及菌孢丰度

Table 1 δ	δ ¹³ C _{auth} \ δ ¹²	ComoTOC	and the	abundance	of acritachs	, algae and	microbes a	t Xinmin	section
-----------	---	---------	---------	-----------	--------------	-------------	------------	----------	---------

采样厚位	岩性	$\delta^{13}C \rightarrow 1\%$	$\delta^{18} \Omega / \%$	$\delta^{13}C$ /%	TOC/%		 菌狗/(n/s)	Mn/Sr
XM1-7		1 09	- 10, 20	- 25, 18	1 42	<u>元//永天汉/朱天/(P/5)</u> 78.96	78.96	2 10
XM1_8_1	硅质泥岩	1.05	-7.03	- 23, 30	2 09	0.00	47 38	1 44
XM1-8-2	硅质泥岩	1.00	- 8 99	- 23, 89	2.05	307 08	61 42	1.92
XM1-8-2	硅灰泥石 硅质泥岩	1.14	- 7.91	- 23. 89	1.72	0.00	36.85	1.32
XM1-9-1	凝灰岩	1.05	7.91	-25.86	0.00	0.00	0.00	2.23
XM1-9-4	页岩			-26.11	0.48	0.00	69.09	1.69
XM2-1-2	泥岩	0.26	-5.19	-24.58	2.11	315.85	552.74	2.44
XM2-2	钙质泥岩	1.05	-9.09	-24.23	1.72	368.49	276.37	1.71
XM2-3	泥页岩	0.71	-9.37	-25.39	2.91	122.83	552.74	1.75
XM2-4-1	硅质泥岩	0.02	-9.95	-23.74	0.79	118.44	39.48	1.47
XM2-4-2	页岩			-25.19	1.23	0.00	0.00	2.42
XM2-5-5	钙质泥岩	-0.79	-9.70	-24.84	4.65	552.74	552.74	4.57
XM2-5-6	钙质泥岩	0.82	-9.43	-24.77	1.32	0.00	52.64	
XM2-6-1	泥岩	0.89	-8.72	-24.22	0.44	92.12	322.43	0.89
XM2-6-2	灰岩	0.92	-9.97	-23.82	1.38	0.00	276.37	1.27
XM2-6-3	钙质泥岩	- 1.55	-9.75	-24.98	1.26	0.00	552.74	1.52
XM2-6-4	钙质泥岩	1.32	-9.63	-24.33	2.56	100.50	301.49	1.57
XM2-6-6	钙质泥岩			-25.10	1.77	0.00	58.18	0.33
XM2-7	灰岩			-23.95	2.45	184.25	184.25	1.46
XM2-8-1	页岩			-26.00	0.31	0.00	304.01	2.06
XM2-8-2	泥岩			-25.70	0.25	0.00	0.00	0.71
XM2-8-3	泥岩			-25.46	1.24	368.49	644.86	2.14
XM2-8-4	硅质泥岩			-24.65	1.96	0.00	829.11	1.44
XM2-9-2、3	泥灰岩	3.16	- 10.01	-23.81	3.63	29.09	116.37	1.29
XM2-9-5	灰岩	2.06	- 10.89	-23.35	2.78	24.03	168.23	1.13
XM2-10-2	灰岩	1.10	-8.66	-23.80	2.72	55.27	110.55	1.11
XM2-11-1	泥页岩	-1.31	- 10.03	-24.98	0.46	0.00	230.31	1.59
XM2-11-2,3	钙质泥岩	1.19	-9.01	-24.29	1.58	46.06	138.19	1.18
XM2-11-4	钙质泥岩	-0.98	-8.81	-24.12	1.25	0.00	552.74	1.49
XM2-11-5	钙质泥岩	1.37	-9.00	-23.39	1.26	0.00	276.37	1.19
XM2-12-1-2	钙质泥岩	3.55	-9.28	-23.66	1.64	85.04	170.07	1.00
XM2-12-3.4	钙质泥岩	0.64	-8.30	-24.25	0.36	110.55	276.37	0.91
XM2-13-1	泥岩			-23.52	0.39	58.18	174.55	0.93
XM2-13-2	泥灰岩	1.21	-9.77	-23.60	0.33	0.00	227.60	0.98
XM3-1-1 下	凝灰岩			-25.07	0.21	0.00	110.55	
XM3-1-1 中	凝灰岩			-26.00	0.18	27.64	60.80	
XM3-1-1 上	凝灰岩			-25.59	0.11	0.00	55.27	
XM3-1-2 下	泥岩			-25.03	2.38	52.64	263.21	
XM3-1-2 上	泥岩			-25.83	1.75	71.86	248.73	
XM3-1-3	凝灰岩			-25.46	0.19	55.27	33.16	
XM3-1-4 下	硅质泥岩			-24.47	0.21	127.13	88.44	0.98
XM3-1-4 上	硅质泥岩			-24.52	0.21	60.80	110.55	
XM3-2-1-1	硅质泥岩			-25.48	2.12	99.49	138.19	1.48
XM3-2-1-2	硅质泥岩			-25.28	1.80	0.00	177.67	
XM3-2-2	凝灰岩			-25.83	0.25	27.64	11.05	

第5期		胡 庆等:贵州新民剖面晚二叠世碳同位素变化特征及有机碳埋藏的意义						809
XM3-3	硅质泥岩	0.77	- 8.09	-24.65	0.76	82.91	49.75	
XM3-3-3	硅质灰岩	1.20	-9.80	-24.17	2.61	0.00	122.83	0.82
XM3-3-9	硅质灰岩	0.99	- 8, 61	-24.43	2.36	34.55	34.55	0.80
XM3-4-1	硅质灰岩	0.42	- 12, 12	-24.74	0.62	46.06	184.25	0.87
XM3-4-8	硅质灰岩	-0.03	- 11, 86	-24.96	0.28	0.00	69.09	1.22
XM3-4-10	硅质岩	0.51	-9.91	-23.97	3.59	78.96	78,96	2.88
XM3-4-11	硅质泥岩	0.01		-25.35	1.46	0.00	138 19	1.44
XM3-4-13,14	硅质泥岩	1 57	-7.87	- 25, 67	2.54	110.55	147.40	1.78
XM3-4-15	硅质灰岩	0.19	-9.33	-23.74	2.00	92.12	0.00	0.85
XM3-4-17	硅质岩			-25.15	2.30	110.55	110.55	
XM4-1-1-1	凝灰岩			- 27, 51	0.19	46.06	0.00	1.14
XM4-1-1-3	凝灰岩			-27.40	0.21	0.00	50.25	
XM4-1-2-1	火山磁層岩		- 29, 16	0.33	110.55	0.00	0.90	
XM4-1-2-2	火山磁屑岩		- 29, 10	0.30	75.37	50.25	0170	
XM4-1-3	凝灰岩		_,	-27.52	0.28	276.37	184.25	1.15
XM4-1-4	泥岩			-26.14	1.33	552.74	690, 93	0.75
XM4-2-1	#0日 硅质岩	- 1, 86	-9.60	-24.12	2.49	287.42	221.10	
XM4-2-2	而岩			-24.52	2.95	310.92	207.28	2.17
XM4-2-3	在质泥岩	-1.66	-9.28	-23.92	2.11	340.15	127.56	
XM4-3-1	硅质加岩	-1.20	- 8, 01	-25.24	1.87	30.71	0.00	
XM4-3-3	硅质泥岩	1.20	0.01	-24.86	0.98	0.00	25.12	
XM4-4	硅质泥岩	-0.02	-9.62	-24.34	2.30	138.19	0.00	1.32
XM4-5	硅质灰岩	0.32	- 10, 21	-24.05	1.24	103.64	138.19	1.23
XM4-6	而岩	-1.18	- 10, 51	- 24 49	2.03	78.96	0.00	1.14
XM4-7	—————————————————————————————————————	-1.32	-8.06	-23.97	0.24	276.37	138 19	1 31
XM4-8-2	硅质泥岩	-2.77	- 10, 22	-24.18	0.30	46.06	0.00	0.80
XM4-9-2	泥岩	2	10122	- 24, 84	0.00	276.37	69.09	0.85
XM4-10-1	泥灰岩			-25.74	2.29	195.08	260.11	2.37
XM4-10-2	泥岩	-3.47	-9.75	-25.29	0.00	182.40	160.29	1.70
XM4-10-3	#6 G 硅质泥岩			-23.59	1.73	165.82	193.46	1.77
XM4-11-2	泥灰岩	-1.60	-9.72	-25.58	1.69	483.65	310.92	1.17
XM4-11-4	钙质泥岩	-2.38	-8.57	-24.15	1.08	92.12	92.12	1.25
XM4-11 顶	钙质泥岩			-24.87	1.77	110.55	60.80	1.17
XM5-1-1	黏土岩			-24.53	0.20	0.00	0.00	1.38
XM5-1-2-1	泥岩			-24.18	4.71	276.37	69.09	1.12
XM5-1-2-2	泥岩	-2.60	-8.35	-25.02	2.27	237.68	66.33	
XM5-1-3	泥岩	-2.85	- 10.32	-25.16	3.37	386.92	0.00	1.43
XM5-2	凝灰岩	-3.44	- 10.62	-24.55	0.17	0.00	52.64	1.25
XM5-3-1	泥灰岩	-2.95	-9.54	-27.95	0.11			
XM5-3-2	泥岩			-28.46	0.14	552.74	184.25	
XM5-3-3	钙质泥岩			-27.74	0.32	675.57	491.32	1.05
XM5-4-1	黏土岩			-27.40	0.07	442.19	110.55	1.12
XM5-4-2	泥岩			-25.84	0.09			
XM6-I	泥岩			-25.52	0.10			2.06
XM6-2	泥岩			-26.53	0.24			2.00
XM6-4	泥岩			-26.47	0.15	0.00	50.25	2.10
XM6-5	泥岩			-25.90	0.18	61.42	61.42	2.01
XM7-I	泥岩			-27.44	0.01			2.70
XM7-3	泥岩			-25.44	0.13			1.56
XM8-2	泥岩			-27.72	0.16			1.92
XM8-4	泥岩			-27.69	0.26			2.18
XM8-5	泥岩			-28.66	0.19			2.01
XM8-6	泥岩			-26.62	0.27			1.84
XM8-10	泥岩			-28.89	0.11			1.09
XM9-1	泥岩			-27.21	0.31			3.52
XM9-3	泥岩			-27.72	0.09			1.24

3.1 有机碳同位素 $\delta^{13}C_{org}$ 变化特征

新民二叠系—三叠系界线剖面 $\delta^{13}C_{org}$ 、TOC、疑 源类、藻类及菌孢的丰度统计如图 2 $\delta^{13}C_{org}$ 的变化范 围是在 -23% ~ -30% 属于有机碳同位素的正常分 布值。为了讨论新民剖面有机碳同位素的变化特征, 将研究区划分为 6 个演化阶段:

阶段 I (稳定阶段) 从第1 层(未见底) 到第2 层 顶部 δ¹³ C_{org}的变化趋势虽然高频波动 ,但整体上保 持相对稳定 从-25.18‰逐渐上升到-23.60‰。

阶段 II (缓慢降低阶段)从第 3 层到第 4 层底 部。δ¹³C_{org}在整体缓慢降低的过程中出现两次急剧 负偏。第一次急剧负偏是在第 3 层底部的火山凝灰 岩中,负偏幅度达 – 3.77%; 第二次剧烈偏移发生在 第 4 层底部的页岩和玻屑凝灰岩中,最大偏移 – 5.44%c。



1. 硅质泥岩; 2. 硅质岩; 3. 泥岩; 4. 钙质泥岩; 5. 泥灰岩; 6. 灰岩透镜体; 7. 灰岩; 8. 粉砂质泥岩; 9. 凝灰岩; 10. 黏土岩; 11. 页岩; 12. 凝灰岩样品

Fig. 2 Variations of $\delta^{13}C_{carb}$ $\delta^{13}C_{org}$, TOC and the abundance of acritachs, algae and microbes 1. siliceous mudstone; 2. chert; 3. mudstone; 4. calcareous mudstone; 5. marl; 6. limestone lenses; 7. limestone; 8. silty mudstone; 9. tuff; 10. clay; 11. shale; 12. samples of tuff 阶段Ⅲ(稳定阶段)相当于第4层下部。δ¹³C_{org} 在这一阶段维持相对稳定状态 由 - 24.52‰到 - 24. 49‰基本维持稳定。

阶段IV(波动阶段)位于第4层上部。 $\delta^{13}C_{org}$ 表现出剧烈振动,在玻屑凝灰岩处最大偏移幅度为 -1.77‰的负偏,其后 $\delta^{13}C_{org}$ 回升。

阶段 V (陡然降低阶段) 位于第 5 层下部。在陡 然降低之前,两层黏土岩及其间泥页岩均对应较高的 $\delta^{13} C_{org}$ 值,此后 $\delta^{13} C_{org}$ 由 – 24. 55‰ 急剧降低至 – 27.74‰ 偏移幅度为 – 3.19‰。

阶段 VI (持续下降阶段) 从第 5 层上部至第 9 层。 $\delta^{13}C_{org}$ 值波动较为剧烈 整体呈负偏趋势。

3.2 无机碳同位素 $\delta^{13}C_{carb}$ 变化特征

由于研究区域无机碳酸盐样品较为稀疏,某些层 位硅质岩相或者泥质岩相,找不到合适的碳酸岩样 品,故 $\delta^{13}C_{carb}$ 不能完全代表长兴期海水碳同位素的 变化。本区碳酸盐 $\delta^{13}C_{carb}$ 变化范围是 3.16%。 -3.44%。最大变化幅度高达 6.60%。 $\delta^{13}C_{carb}$ 的变 化在长兴期总体上可分为两个阶段:相对稳定阶段和 缓慢下降阶段(图2)。长兴早期 $\delta^{13}C_{carb}$ 基本处于较 高值 除第2层几个样品有所回落外,总体呈波状缓 慢上升趋势。从第3层到第5层 $\delta^{13}C_{carb}$ 开始缓慢下 降 在第3层中部经历一个小高值-1.20%。后继续波 状降低,第4层上部一度下降至-3.47%。随后 $\delta^{13}C_{carb}$ 稍有回升但马上又从-1.60%。急剧下降至 -3.44%。。

4 讨论

4.1 样品质量评价

影响碳同位素值原始性的因素是多方面的,包括 风化作用、成岩作用、后期热液作用等。一般地,在成 岩作用或淡水淋滤下,将发生 Mn 元素置换 Sr 元素 的作用 结果是 Mn 增加而 Sr 损失,故 Mn/Sr 比值在 一定程度上可以灵敏地指示成岩变化。Kaufman 等^[10]认为,岩石 Mn/Sr≪10 时,其δ¹³C 值可代表初 始碳同位素组成。另外,根据δ¹³C 和δ¹⁸O 是否显示 相关性也是用来推断岩石同位素组成是否发生改造 的有效判别手段。成岩作用会使δ¹³C 和δ¹⁸O 同时 朝着减轻的方向变化,故在经历成岩作用后,二者通 常会呈现出正相关性。

新民 100 余件有机碳同位素样品 Mn/Sr 比值均 小于 10 ,大多在 0 ~3 范围内 ,且绝大多数在 0 ~2 区 间里(如图 3) 。图 4a 显示 Mn/Sr 和 δ¹³C_{cath}之间相关 性差($R^2 = 0.007$) ,图 4b 表明 Mn/Sr 与 δ^{18} O 之间及 其微弱的正相关性($R^2 = 0.022$)。岩相古地理研究 表明 本区为斜坡带下部或盆地边缘凹陷带^[29],大隆 组中钙质成分高的硅质灰岩主要是泥晶结构 ,Sr 的 含量普遍较高 ,Mn 含量较低。大冶组主要由一套海 进时形成的泥岩组成 ,Sr 含量普遍低而 Mn 含量高。 图 3 显示的 Mn/Sr 比值在某些层位有所增高 ,这种变 化不一定来源于成岩作用 ,可能主要受岩性控制。





测试了其中 47 个样品的 $\delta^{13}C_{earb}$ 和 $\delta^{18}O$,其变化 范围为 – 5.19‰ ~ – 12.12‰,绝大多数样品 $\delta^{18}O$ 值 大于 – 10‰。图 4c 显示 $\delta^{13}C_{earb}$ 和 $\delta^{18}O$ 之间相关性 极其微弱($R^2 = 0.017$)。由于碳同位素抵抗成岩作 用的能力高于氧同位素,故使氧同位素发生再平衡的 热水或成岩作用不足以改变碳同位素值^[11]。尽管本 区氧同位素数据有一部分 < – 10‰,表明碳稳定同位 素组成可能受到成岩作用或热水的影响,但其影响仍 有限。

考虑到成岩作用、后期热变质作用及地下水对有 机碳同位素和生物地球化学信息的影响,我们通过岩 石薄片和光面研究进行检测,由于研究剖面的干酪根 为腐泥型干酪根,未发现可供镜质体反射率研究用的 镜质体。图4d显示无机碳同位素δ¹³C_{eatb}和有机碳 同位素δ¹³C_{org}的系统相关性不是非常高(R² = 0.224),但是除去大隆组底部及顶部较离散的一些 点位外,二者仍可呈现较显著的正相关关系。另外, 新民二叠系—三叠系界线剖面岩层近水平产出,受地 下水的改造极弱,菌藻和疑源类保存完好,碳化程度 低。而且所有样品Mn/Sr≪10 岩石学标志也表明所 有样品没有经过明显热蚀变的标志。

综上所述 ,贵州新民二叠系—三叠系界线剖面碳 同位素组成受成岩作用等影响有限 ,碳同位素值基本 保留了原始古海洋生物地球化学信息。



图 4 新民剖面 $Mn/Sr_{\delta}{}^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O$ 相关性图 Fig. 4 Crossplots showing the relationships between $Mn/Sr_{\delta}{}^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C_{org}$ at Xinmin section

4.2 疑源类及藻类与菌孢丰度值、TOC 值与 f_{org} 的耦合关系分析

812

疑源类及藻类与菌孢的外壁成分是高分子有机 化合物,其性质稳定,能抗酸及生物的酶化并承受一 定的温度、压力而不被破坏,故能保存为化石。疑源 类及藻类与菌孢等微古植物的数目在一定程度上代 表了海洋初始生产者,有可能用来表征海洋初始生产 力。另外,根据碳循环模型,利用公式 $f_{org} = (\delta_{carb} - \delta_w)/(\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}),并设值 \delta_w = -5\%$,可以半 定量地计算新民剖面晚二叠世有机碳埋藏分数。将 古生物学和地球化学指标相结合,根据初始生产力、 残余 TOC 值与 f_{org} 的变化特征,能够为评价 P—T 转 折时期深水相剖面古海洋原始生产力和岩石中保存 有机碳埋藏量提供新的依据。

新民剖面疑源类 & 藻类及菌孢丰度值、TOC 值 与 f_{ore}的变化可分为六个阶段(图 2):

(1) 在阶段 I $\delta^{13} C_{org}$ 值保持相对稳定,对应疑 源类 & 藻类与菌孢有较高的丰度值以及高 TOC 值, 表明长兴期早期正常的海洋环境,生物生产率较高。 有机碳埋藏分数 f_{org} 与 $\delta^{13} C_{carb}$ 的变化规律比较类似, 总体上较高的 f_{org} 值对应较高残余 TOC 值和疑源类 及藻类丰度值。在第2层中下部 f_{org}的极小值对应较 高的残余 TOC 值和高的疑源类 & 藻类与菌孢的丰度 值 表明初级生产力对残余 TOC 值的重要贡献。

(2) 阶段 II ,δ¹³C_{org}值缓慢下降,疑源类 & 藻类 与菌孢的丰度值一度保持在相对较低的水平,表明此 时海洋环境和海洋生态系已经发生改变,致使海洋碳 循环开始出现异常。然而,由于第 3 层底部是强烈的 火山一沉积作用的产物,一般说来,火山活动可以携 带大量硅元素至海盆中,进而引起海洋造硅生物的繁 盛。对应于同一时期的煤山剖面 24 层也开始出现了 碳同位素的异常偏移^[12]。但这一阶段 f_{org}值维持相 对稳定。故而,对于某些点位较高的 TOC 值的原因 有: 放射虫等造硅生物的大量繁殖对古生产力的贡献; 此阶段位于海侵期,沉积速率相对较慢使得这一段地 层高度凝缩;可能存在较好的有机质沉积保存环境。

(3)对于阶段Ⅲ,δ¹³C_{org}值恢复至相对稳定,与 阶段Ⅰ比较类似,疑源类 & 藻类与菌孢的丰度值又 恢复至较高的水平,说明海洋初始生产率得到较好恢 复。这一阶段δ¹³C_{carb}的降低可能是由于第4层底部 的火山活动带来大量的富¹²C的CO₂造成的。*f*_{org}值与 δ¹³C_{carb}的变化较为一致,较低的*f*_{org}值可能与水体阶 段性富氧有关,致使有机质在沉积和埋藏过程中氧 化,但是仍有很大一部分有机质保存下来,其结果是 残余 TOC 值仍然较高。

(4) 而阶段IV是以含硅质粉砂岩为特征,代表深 水盆地的低水位域沉积。这一阶段煤山剖面有可能 缺失或者未被识别^[13]。 $\delta^{13}C_{org}$ 值波动频繁,短距离内 $\delta^{13}C_{org}$ 值与残余 TOC 值有负相关关系,即 $\delta^{13}C_{org}$ 值高 的点位残余 TOC 值较低, $\delta^{13}C_{org}$ 值低的点位 TOC 值 较高。疑源类 & 藻类与菌孢丰度值则与 TOC 值变化 的趋势较为一致。表明此阶段是相对局限的水体环 境,碳循环体系比较封闭,海水表面的光合生产率的 速度和幅度不是太快、太大^[14]。这一阶段 f_{org} 值持续 走低,与 $\delta^{13}C_{carb}$ 的降低步调几乎一致,暗示 f_{org} 可能主 要受 $\delta^{13}C_{carb}$ 的变化控制。

(5) 阶段 V 底部 δ^{13} C_{org} 值经历了短暂的较高值 后陡然下降。在煤山剖面,该层位为事件界线层,为 绝灭事件的主幕层位^[15],同时海洋生态环境发生急 剧恶化:火山作用^[16,17]、海洋缺氧^[18-20]、海水酸 化^[21,22]、臭氧层破坏^[19,23]。事件界线层 δ^{13} C_{org}的短 暂高值(阶段 V 下部)对应疑源类、藻类和菌孢的高 丰度值与残余 TOC 高值(图 4),说明即使在大绝灭 的背景下,并不是所有的生物都面临着消亡的威胁, 反而某些耐受性很强的微体疑源类和菌藻类却恰恰 是繁盛的。而 δ^{13} C_{org}的陡然降低(阶段 V 上部)仍然 对应着疑源类、菌藻类的低丰度值,且残余 TOC 值却 大大降低,可能是因为海洋生态系遭受巨大破坏,导 致海洋生产率急剧减小^[13]。

(6)阶段 VIδ¹³C_{org}值在高幅波动中持续负偏,对应着极低的 TOC 值,此阶段样品中没有发现可供统计的疑源类和菌藻类化石,δ¹³C_{org}值持续走低,表明海洋生产率极其低下,反映经历了大绝灭后海洋生态环境持续恶化。

从总的情况来看,新民剖面晚二叠世有机碳埋藏 分数 f_{org} 与残余 TOC 之间的关系不明显(图 5, R^2 = 0.089)。这是因为有机碳埋藏分数 f_{org} 和海洋初级生 产力共同影响着残余 TOC。从本剖面来看,初级生 产力与残余 TOC 的关系更为直接(表 2)。如在阶段 Ⅲ及阶段 V 下部,即使沉积埋藏环境不好,有机质氧 化降解而使得有机碳埋藏分数 f_{org} 较低,但是由于疑 源类和菌藻类相对繁盛,仍然可以形成较高的残余 TOC。故尽管有机碳埋藏分数 f_{org} 可能会影响残余 TOC 但是似乎初级生产力对残余 TOC 的贡献更大。

4.3 在 P—T 转折时期 f_{org} 的不确定性

分析了有机碳埋藏分数 $f_{\rm org}$ 与无机碳同位素 $\delta^{13}C_{\rm carb}$ 的相关性(图6),发现二者明显正相关($R^2 = 0.985$)。煤山的数据^[7] 也表明在二叠纪一三叠纪转 折时期 $\delta^{13}C_{\rm carb}$ 与 $f_{\rm org}$ 变化趋势十分相似($R^2 = 0.868$)。以上数据暗示 $f_{\rm org}$ 可能主要受控于 $\delta^{13}C_{\rm carb}$ 。

表2 初级生产力、forg和 TOC 关系

Table 2 Relationships between primary productivity f_{org} and TOC

IСЛ FЛ	初级生产力	有机碳埋藏分数	残余有机质	
PJIFZ	(微古植物丰度)	$f_{ m org}$	TOC	
阶段 I	高	中一高	高	
阶段Ⅱ	中一低	中	中一高	
阶段Ⅲ	中	低	中一高	
阶段IV	中一高	低	低一中	
阶段V下部	高	低	高	
阶段V上部	低		低	



Fig. 5 Relationship between $f_{\rm org}$ and TOC

根据碳循环理论 通常认为海相无机碳同位素组 成主要受以下机制影响^[14]:(1)有机碳库中光合作用 产生的有机碳贮存量减少,或早期的岩石中的有机碳 氧化作用加强,富¹²C的碳转移到无机碳库中,使碳 酸盐岩的 $\delta^{13}C_{carb}$ 值变小;(2)表层海水浮游植物光合 作用优先吸收¹²C,形成的有机质向深海沉降并在海 水柱中溶解及被细菌分解,有机碳逐步氧化成CO₂, 从而使得一部分¹²C又返还到海水无机碳库中,这样 就形成浅海与深海之间溶解态 $\delta^{13}C_{carb}$ 的梯度(即海 洋"生物泵"作用)即 $\delta^{13}C_{carb}$ 与海洋初始生产率息息 相关。

在 Kump 的模型中,考虑了以上两点,并且把风 化作用和火山作用碳通量的同位素变量设值为 δ_{w} = -5‰。该模型认为,火山作用对海洋有机碳同位素 会产生重大影响,但对无机碳同位素组成影响甚 微[5]。然而 从目前的研究来看 越来越多的学者认 为晚二叠世大规模的火山活动是造成无机碳同位素 异常负偏的重要因素,甚至是最主要的因 素^[15,16,24,25]。火山 CO₂(δ¹³C = -5‰) 直接作用于海 水 δ^{13} C ,可能不会成为 δ^{13} C 负偏移的主要原因 因为 这一作用过程只能产生较小的 δ^{13} C 偏移^[5,26,27]。而 Hansen^[28]则主张认为火山 CO₂的 δ^{13} C 值可能远小于 -5‰,有可能产生较大的δ¹³C偏移。另一方面,火 山爆发累积造成的一系列环境效应不容忽视 "如"火 山冬天"、海水酸化、有毒物质的喷出等,生态环境的 巨变势必造成海洋生态系重创及海洋碳循环的异常。 因此 运用模型计算晚二叠世有机碳埋藏分数的 模型需要十分谨慎,是否能在不同阶段一并将风化作 用和火山作用的碳通量赋值 $\delta_x = -5\infty$ 尚待进一步 求证。在半定量计算特殊地质历史时期有机碳埋藏 分数时,该模型还有待进一步改进。



图 6 新民剖面 $f_{\text{org}} = \delta^{13} C_{\text{carb}}$ 相关性图





图 7 煤山剖面 P—T 转折时期 f_{org}与 δ¹³C_{carb}变化特征及相关性图(数据引自黄俊华等^[7]) Fig. 7 Variation and relationship between f_{org} and δ¹³C_{carb} during P—T transitional period at Meishan section(after Huang, *et al.*^[7])

5 结论

我们详细地对新民剖面晚二叠世疑源类及藻类、 菌孢丰度值、TOC 值与 *f*_{org}的耦合关系和相关性等进 行分析 得到以下结论:

(1) 残余 TOC 由古海洋生产力、沉积环境和埋藏 条件等共同决定 本次研究发现新民剖面晚二叠世初 级生产力对残余 TOC 的贡献更大,而有机碳埋藏分 数 forg 对残余 TOC 影响较小。 (2)新民剖面和煤山剖面的数据共同说明,在 P—T转折时期 f_{org}主要受控于 δ¹³ C_{carb}。由于 Kump 模型没有考虑火山作用对 δ¹³ C_{carb}的影响,因此在半 定量地计算特殊地质历史时期有机碳埋藏分数时,该 模型还得进一步改进。

参考文献(References)

 戴金星,李剑,罗霞,等.鄂尔多斯盆地大气田的烷烃气碳同位素 组成特征及其气源对比[J].石油学报,2005,26(1):18-26[Dai Jinxing, Li Jian, Luo Xia, et al. Alkane carbon isotopic composition and gas source in giant gas fields of Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica ,2005 ,26(1): 18-26]

- 2 张水昌, Wang R L, 金之钧,等. 塔里木盆地寒武纪一奥陶纪优质 烃源岩沉积与古环境变化的关系:碳、氧同位素新证据[J]. 地质 学报, 2006, 80(3): 459-466 [Zhang Shuichang, Wang R L, Jin Zhijun, et al. The relationship between the Cambrian-Ordovician high-TOC source rock development and paleoenvironment variations in the Tarim Basin, Western China: carbon and oxygen isotope evidence [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(3)]
- 3 Tenger , Liu W H , Xu Y C , et al. Comprehensive geochemical identification of highly evolved marine carbonate rocks as hydrocarbon-source rocks as exemplified by the Ordos basin [J]. Science in China: Series D , 2006 , 49(4): 384-396
- 4 Hayes J M , Strauss H , Kaufman A J. The abundance of ¹³C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma [J]. Chemical Geology ,1999 , 161(1-3): 103-125
- 5 Kump L R , Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter [J]. Chemical Geology , 1999 , 161: 181– 198
- 6 Voigt S , Andrew S G. , Voigt T. Sea-level change , carbon cycling and palaeoclimate during the Late Cenomanian of northwest Europe: An integrated palaeoenvironmental analysis [J]. Cretaceous Research , 2006 , 27(6): 836-858
- 7 黄俊华,罗根明,白晓,等. 浙江煤山 P/T 之交碳同位素对有机碳 埋藏的指示意义 [J]. 地球科学:中国地质大学学报,2007,32 (6):767-773 [Huang Junhua, Luo Genming, Bai Xiao, et al. The organic fraction of the total carbon burial flux deduced from carbon isotopes across the Permo-Triassic boundary at Meishan, Zhejiang Province [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2007,32(6):767-773]
- 8 McCrea J M. The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale [J]. The Journal of Chemical Physics , 1950 , 18: 849-857
- 9 雷勇,冯庆来,桂碧雯. 安徽巢湖平顶山剖面上二叠统大隆组有 机质富集的生物地球化学模式 [J]. 古地理学报,2010,12(2): 202-211 [Lei Yong, Feng Qinglai, Gui Biwen. Geobiological model for organic enrichment in the Upper Permian Dalong Formation of Pingdingshan section at Chaohu, Anhui [J]. Journal of Palaeogeography, 2010,12(2): 202-211]
- Kaufman A J , Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotope composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications
 [J]. Precambrian Research , 1995 , 73: 27-49
- 11 Glumac B , Birndorf M L. Stable isotope of carbon as an invaluable stratigraphic tool: an example from the Cambrian of the northern Appalachians , USA [J]. Geology , 2002 , 30(6): 563-566
- 12 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 [J]. Geology , 2007 , 35(12) : 1083–1086
- 13 胡庆,曹珺,黄俊华,等.贵州新民二叠系一三叠系界线剖面有 机碳同位素变化特征及生物地球化学意义[J].地质论评,2011, 57(3): 305-315[Hu Qing, Cao Jun, Huang Junhua, et al. Variation

of organic carbon isotope and bio-geochemical significances across the Permian-Triassic boundary at Xinmin Section, Guizhou, South China [J]. Geological Review, 2011, 57(3): 305-315]

- 14 南君亚,刘育燕.浙江煤山二叠一三叠系界线剖面有机和无机碳 同位素变化与古环境[J].地球化学,2004,33(1):9-46[Nan Junya,Liu Yuyan. Organic and inorganic carbon-isotope shift and paleoenvironment at the P-T boundary section in Meishan, Zhejiang Province [J]. Geochimica,2004,33(1):9-16]
- 15 Yin H F , Feng Q L , Lai X L , et al. The protracted Permo-Triassic crisis and multi-episode extinction around the Permian-Triassic boundary [J]. Global and Planetary Change , 2007 , 55: 1-20
- 16 Yin H F , Huang S , Zhang K X , et al. The Effects of Volcanism on the Permo-Triassic Mass Extinction in South China [M]. Cambridge: Cambridge University Press , 1992: 146-157
- 17 Kozur H W. Some aspects of the Permian-Triassic boundary (PTB) and of the possible causes for the biotic crisis around this boundary [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1998, 143: 227-272
- 18 Grice K , Cao C Q , Love G D , et al. Photic zone euxinia during the Permian Triassic superanoxic event [J]. Science , 2005 , 307: 706– 709
- 19 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
- 20 Riccardi A , Kump L R , Arthur M A , et al. Carbon isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end Permian event [J]. Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology , 2007 , 248 (1– 2): 73-81
- 21 Fraiser M L, Bottjer D J. Elevated atmospheric CO₂ and the delayed biotic recovery from the end Permian mass extinction [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 252: 164-175
- Payne J L , Kump L R. Evidence for recurrent Early Triassic massive volcanism from quantitative interpretation of carbon isotope fluctuations
 [J]. Earth and Planetary Science Letters , 2005 , 256 (1-2) : 264–277
- 23 Beerling D J , Harfoot M , Lomax B , et al. The stability of the stratospheric ozone layer during the end-Permian eruption of the Siberian Traps [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A ,2007 , 365: 1843-1866
- 24 Korte C , Pande P , Kalia P , et al. Massive volcanism at the Permian Triassic boundary and its impact on the isotopic composition of the ocean and atmosphere [J]. Journal of Asian Earth Science ,2010 ,37: 293-311
- 25 Luo G M , Wang Y B , Yang H , et al. Stepwise and large-magnitude negative shift in δ¹³C_{carb} preceded the main marine mass extinction of the Permian-Triassic crisis interval [J]. Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology , 2011 , 299: 70-82
- 26 Wignall P B. Large igneous provinces and mass extinctions [J]. Earth Science Reviews , 2001 , 53: 1-33
- 27 Berner R A. Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling [J]. Proceedings of National

29

1995: 263-265]

殷鸿福,丁梅华,张克信,等.扬子区及其周缘东吴-

生态地层学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 263-265 [Yin Hong-

fu , Ding Meihua , Zhang Kexin , et al. The Indesinian Stage Ecos-

tratigraphy in Yangtze and Its Bordering [M]. Beijing: Science Press,

一印支期

Academic Science of the United States of America , 2002 , 99: 4172-4177

28 Hansen H J , Lojen S , Toft P , et al. Magnetic Susceptibility and Organic Carbon Isotopes of Sediments Across Some Marine and Terrestrial Permo-Triassic Boundaries [M]. Amsterdam , 2000: 271-289

Variations of Carbon Isotope and the Significance of Organic Carbon Burial in the Late Permian at Xinmin Section, Guizhou Province

HU Qing^{1 2} SHEN Jun¹ FENG Qing-lai¹

(1. State Key Laboratory of Geo-processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074;
2. Key Laboratory of Earthquake Geodesy, Institute of Seismology, CEA. Wuhan 430071)

Abstract: The fraction of organic carbon burial (f_{org}) is calculated on the basis of the carbon cycle model with the records of carbon isotope composition on both carbonate and organic matter in the late Permian at Xinmin section , and the abundance of acritachs , algae and microbes which represents marine primary paleo-productivity is examined. We discuss the relationship among f_{org} , marine paleo-productivity and the content of residual TOC in details. Residual TOC is determined by the combinations of the primary productivity , organic carbon burial fraction (f_{org}) and burial redox conditions. But the data in Xinmin section and Meishan section show that the paleo-productivity plays a dominant role on the value of residual TOC. But this conclusion still needs further proof: we found that f_{org} is mainly controlled by $\delta^{13}C_{earb}$ by Kump's model , in which it concluded increased volcanism leads to only small changes in δ^{13} C_{earb} , and set the carbon isotope value of volcanic activity and weathering as $\delta w = -5\%$. That is to say , a series of secondary environmental effects caused by volcanism were ignored , such as "volcanic winter" , ocean acidification , smoke and other toxic substances and so on , all of which had great impact on the marine environment. However , large-sized volcanism in the Late Permian could result in serious perturbation to marine carbon cycle. Therefore , the model still need to be further improved on calculating organic carbon burial fraction quantitatively or semi-quantitatively during this special geological period.

Key words: carbon isotope; fraction of organic carbon burial; acritachs, algae and microbes; late Permian