

[文章编号] 1005-9539(2001)01-0001-06

大洋缺氧事件的碳稳定同位素响应*

胡修棉 王成善 李祥辉

(成都理工学院沉积地质研究所, 成都 610059)

[摘要] 从碳稳定同位素组成及其分馏机理出发,系统探讨了大洋缺氧事件与海相碳酸盐和有机碳稳定同位素分馏之间的关系。缺氧事件期间,由于生物大批死亡和快速埋藏,其分解消耗海水中大量的溶解氧,引起大洋水体缺氧,富含 ^{12}C 的有机质从而得以大量保存;相应地大气和海水中富 ^{13}C 。同期海相碳酸盐岩碳同位素 δ 值($\delta^{13}\text{C}$)正偏。在世界各地缺氧事件层内,无一例外地碳酸盐岩碳稳定同位素出现了不同程度的正偏,Cenomanian-Turonian 界线偏幅达 $\sim 2\%$ 。海相碳酸盐与有机质碳稳定同位素变化不仅可以提供地质历史中有机碳埋藏量的记录。研究全球碳循环变化,还可能追溯有机碳风化和埋藏速率的变化,定性地恢复大气 p_{CO_2} 变化。

[关键词] 碳稳定同位素;大洋缺氧事件;Cenomanian-Turonian;同位素分馏

[分类号] P595

[文献标识码] A

中白垩世海相地层中有一种全球范围内广泛分布的富有机质的特殊沉积物——黑色页岩, Schlanger 和 Jenkyns^[1]于 1976 年提出了“大洋缺氧事件”(Oceanic Anoxic Events)模式,用以解释全球性分布的黑色页岩的成因。缺氧事件与碳稳定同位素偏移存在一定的关系。一般来讲,缺氧事件发生期间海相碳酸盐和有机质碳稳定同位素均发生正偏^[2]。但是,这种大洋缺氧事件与碳稳定同位素偏移之间的同位素分馏机制是什么?本文将从碳稳定同位素组成及其分馏出发,系统阐述大洋缺氧事件与碳稳定同位素分馏的关系,在此基础上,综合比较 Cenomanian-Turonian 界线缺氧事件的碳稳定同位素响应。

1 碳稳定同位素组成及分馏

自然界中,碳有两种稳定同位素组成,即 ^{12}C 和 ^{13}C ,其丰度分别为 98.89%和 1.11%。从全球角度来说,碳主要分布在几个主要的碳库中,相应的碳同位素值有所不同。碳酸盐岩中的碳为 5.200×10^{18} mol,其同位素相对富 ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 0‰(相对于 PDB 标准,下同);沉积有机质中的碳为 1.300×10^{18} mol, $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -25% ;大气-海洋-生物圈-土壤这几个

表生碳库总共含碳量仅为 3.3×10^{18} mol,大气 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 7‰,而大洋水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0‰^{[3],[4]}。由此可知,海相碳酸盐和有机碳是自然界碳的两大基本碳库。从碳同位素的这些赋存状态来看,海水与无机碳酸盐中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均为 0‰,当碳酸盐从海水中析出时,不会明显影响到海水原先的碳稳定同位素组成。从根本上讲,碳循环及碳同位素演化实际上就是这两大基本碳库间碳的转化。碳循环的关键是植物光合作用从大气 CO_2 中优先吸收 ^{12}C ,产生明显的动力学分馏;而生物的呼吸及死亡分解氧化又把富 ^{12}C 的碳返回到大气圈中,这就构成了一个生物圈-大气圈的碳循环。因此,在一定的时间内,一旦生物氧化/埋藏量发生明显的变化时,由于有机质碳同位素值与海水同位素值相差悬殊(约 -25%),必然明显地影响到海水及其同期海相碳酸盐岩同位素组成。

在地质历史中,碳稳定同位素组成是变化的。最近, Veizer 等^[5]在综合全球 2 128 个样品的测试数据基础上,获得了显生宙碳稳定同位素演化曲线(偏差分别为 68%和 95%,图 1)。样品主要为具低镁方解石和磷质壳的腕足、牙形石和箭石,并以腕足为主,来源于除南极洲以外各大陆的层型剖面中经精确定

[收稿日期] 2000-08-25

[基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(49625203)

[作者简介] 胡修棉(1974—),男,博士生,沉积学与古海洋学专业。(E-mail:wcs@edit.edu.cn)

年的地层。图中显示显生宙以来碳稳定同位素组成总体有增高趋势, 叠加着快速下降/上升期以及中生代碳稳定同位素在现今值上下的振动期间。

2 碳稳定同位素与地质事件

从碳同位素分馏机理上看, 导致全球性碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏移的主要原因是全球性重大地质事件的发生, 破坏了原先建立起的生物圈、水圈和大气圈之间的碳同位素动态平衡, 导致大气圈、水圈和生物圈内各种含碳物质的碳同位素组成发生明显的变化。海相碳酸盐与同时期海水保持着同位素平衡, 其碳同位素值大体反映同时期海水碳同位素组成。因此, 我们可以通过碳稳定同位素偏移来反映这种全球性的重大地质事件。

研究表明, 碳稳定同位素负偏与生物兴衰息息相关。黄思静^{[6],[7]}在研究上扬子地台晚古生代海相碳酸盐岩碳稳定同位素组成时发现, 在泥盆系/石炭系、石炭系/二叠系和二叠系/三叠系界线附近, 碳稳定同位素均出现了 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移, 被认为是生物绝灭更替的结果。当被环境淘汰的生物老属种大量衰亡, 或者由于地质事件造成生物大规模绝灭后, 适应新环境的属种在对有机质生产的数量上还没有取代老属种的时候, 有机碳的埋藏量相对减少, 氧化量增加, 更多的 ^{12}C 进入大气, 溶解于海水, 最后进入同期海相碳酸盐岩, 造成其 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移。 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏移期间是自然界的生态相对萧条时期, 当达到极小值时, 新属种

的有机碳生产量与衰亡的老属种在数量上达到平衡, 这是生态萧条的顶点。以后, 适应环境的新属种对有机质的生产量逐渐增加, 并在数量上超过老属种的生产量, 使同期海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值向着正的方向移动, 反映着自然界生物重新恢复生机。

有机质碳稳定同位素近年来也用于研究地质事件。海相碳酸盐与有机质碳稳定同位素变化可以提供地质历史中有机碳埋藏量的记录, 还可能追溯有机碳风化和埋藏速率的变化。碳酸盐岩和有机质碳稳定同位素平行采样分析, 不仅可以研究全球碳循环变化, 而且可以定性地恢复大气 p_{CO_2} 变化^[8]。研究表明, 海相有机质自白垩纪末 -28% 逐渐变为现代的 -22% , 这被认为是大气和海洋中 CO_2 含量下降所造成的^[9]。据估计, 白垩纪大气 CO_2 含量至少是现今水平的 4 倍以上^[10]。Dean 等^[11]对浮游植物的养殖实验和温泉中藻类光合作用的观察发现, 藻类光合作用过程中, CO_2 含量对其碳同位素分馏具有重要的分馏作用, 高含量的 CO_2 将导致同位素分馏系数的明显增大, 使海相有机质相对于海水溶解碳更富集 ^{12}C 。因此, 可以通过研究碳酸盐与有机质碳同位素值的差异来反映大气-海洋 CO_2 含量的变化。

3 缺氧事件与碳同位素偏移

海相碳酸盐岩碳稳定同位素与大气圈-水圈-生物圈中的碳循环密切相关, 主要受生物的生命效应

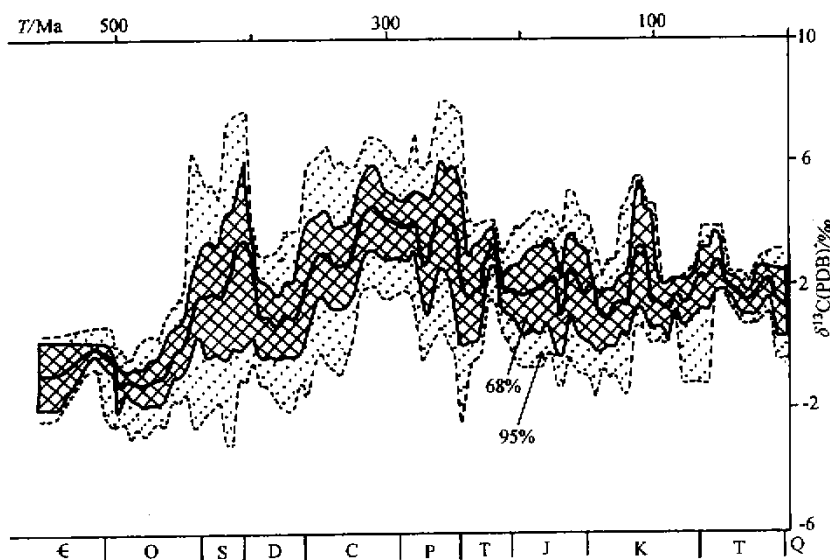


图 1 显生宙低镁方解石化石壳 $\delta^{13}\text{C}$ 演化曲线^[5]
Fig. 1 Phanerozoic $\delta^{13}\text{C}$ trend to low-Mg calcite shells
(据 J. Veizer 等, 1999)

控制,物理同位素如温度、盐度等占相当次要的地位。海洋溶解氧含量与生物生长密切相关,溶解氧含量低的缺氧时期,生物死亡后的躯体得以保存,有机质(富¹²C)大规模埋藏势必造成海水中相对富¹³C。由于海相碳酸盐岩与海水保持同位素平衡,海相碳酸盐岩 δ¹³C 将正偏。溶解氧含量偏高时期,情况恰好相反,富¹²C 的生物有机体得以充分氧化,相对而言海水更富¹²C,海相碳酸盐岩 δ¹³C 降低^[12]。因而,碳稳定同位素是定性地反映古海洋溶解氧含量的有效手段之一。

白垩纪地层中存在多次缺氧事件,其中尤以被称为 OAE2 的 Cenomanian-Turonian 缺氧事件研究最详,先后在全世界范围内得到广泛证实^{[2],[13]}。其沉积环境变化多样,可为深海洋盆、大陆斜坡、大陆架、海底高原、陆表海^[14]。在世界各地 Cenomanian-Turonian 缺氧事件层内,无一例外地全岩碳酸盐岩碳稳定同位素均出现了不同程度的正偏,幅幅约 2‰^[15](图 2)。在藏南岗巴地区,碳稳定同位素组成变化与 Cenomanian-Turonian 期全球海相碳酸盐岩 δ¹³C 正偏移变化一致。碳稳定同位素 δ¹³C 值大体呈现自 Cenomanian 到 Turonian 逐渐变重趋势。晚 Cenomanian 期 δ¹³C 仅为 -0.4‰,向上逐渐旋回上升,至顶部出现骤增,从 +1.2‰ 跃至 +2.7‰,正偏移量 1.6‰;Turonian 期又回归与晚 Cenomanian 期相当值^[16](图 2)。

海相有机质碳稳定同位素 (δ¹³C_{org}) 在 Cenomanian-Turonian 界线处也相应地出现了正偏(图 3),幅幅达 3‰~4‰^{[12],[19]}。图 4 为美国 Western Interior Seaway 地区 C/T 缺氧事件高频碳酸盐岩和有机质碳稳定同位素记录^{[20],[21]}。图 4 显示,C/T 界线碳稳定同位素偏移之前的 Cenomanian 中晚期,碳酸盐与有机质碳稳定同位素之间的差值 (ΔB) 约为 -28‰;事件期间,δ¹³C_{org} 增加 4‰,而 δ¹³C_{carb} 仅增加 2‰,意味着 ΔB 降低到 -26‰。ΔB 降低一般被认为是大气 pCO₂ 降低的结果^[12]。据估计,C/T 缺氧事件在短暂的不到 1 Ma 内埋藏有机碳总量达 1.6×10¹⁸ mol,年平均达 0.32×10¹³ mol。大规模有机碳埋藏势必引起 pCO₂ 降低,温室效应的减弱。这已被 C/T 事件之后全球气候的持续稳定的降温过程所证实^{[22],[23]}。

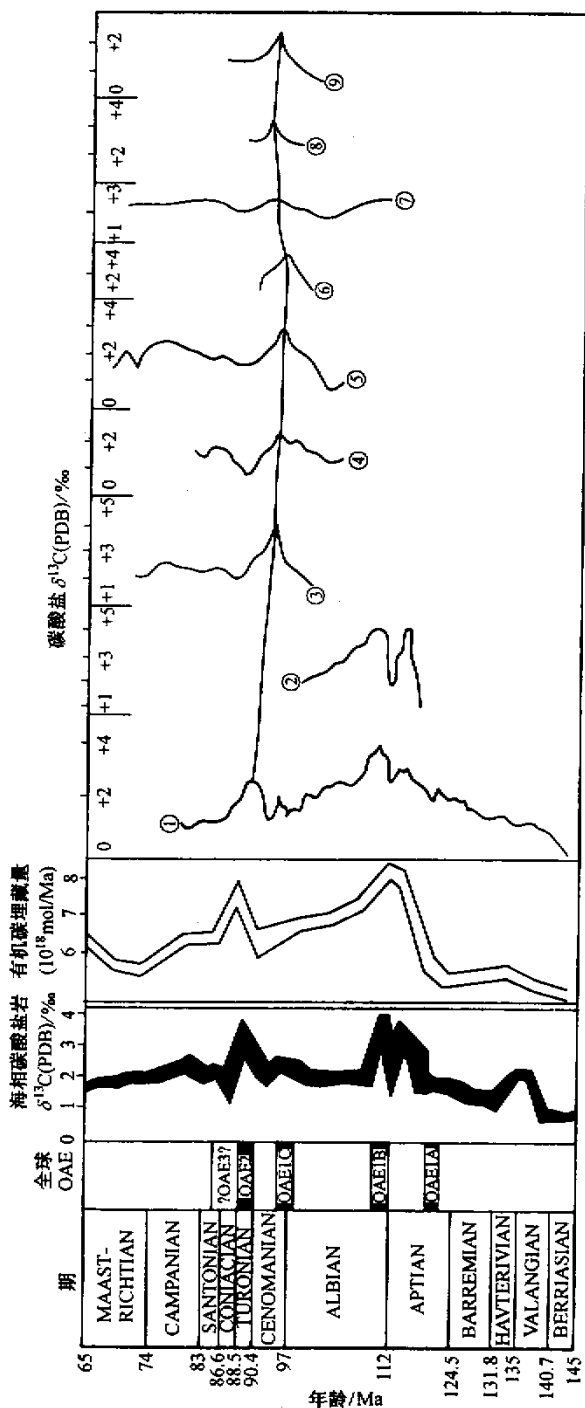


图 2 白垩纪缺氧事件的界定、海相碳酸盐岩碳同位素、有机碳埋藏量^[15]以及 9 个地质剖面的海相碳酸盐岩 δ¹³C 演化
Fig. 2 Compilation of Cretaceous timing of global "Oceanic Anoxic Events", marine carbonate carbon isotope values, modeled global organic-carbon burial flux, and carbon isotopic trends of marine carbonates from nine sections

剖面地点:①墨西哥 Peregrine Canyon;②墨西哥 Rancho;③英国 Isle of Wight;④英国 Dover;⑤英国 Norflok;⑥德国 Othfresen;⑦意大利 Gubbio;⑧英国 Ferriby Pit;⑨中国西藏岗巴。其中,剖面①、②、③、④、⑤、⑥和⑦来自 Scholle 和 Arthur(1980)^[17];⑧据 Schlanger 等(1987)^[2];⑨据王成善等(1999)^[16]

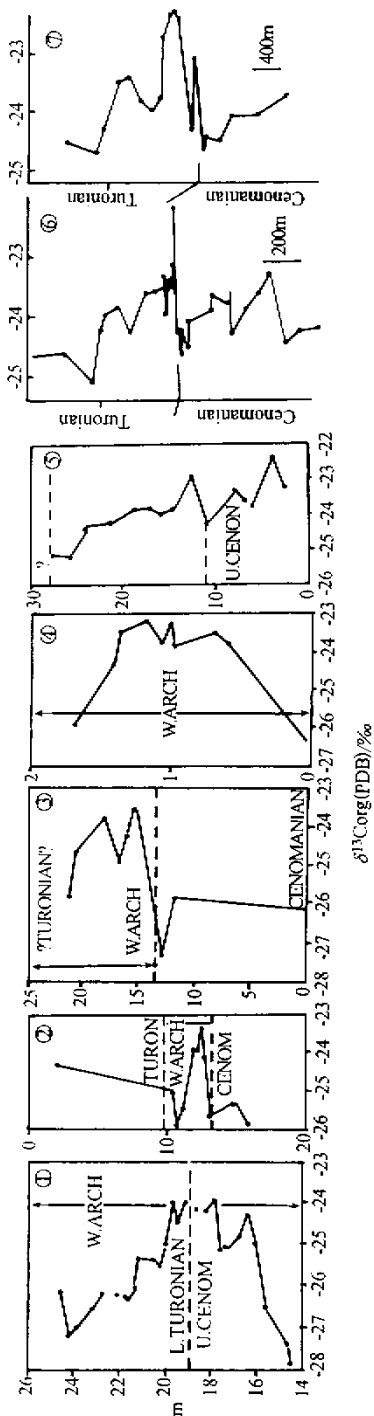


图 3 Cenomanian-Turonian 界线有机质碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)演化

Fig. 3 Organic carbon isotope ($\delta^{13}C_{org}$) trend at the Cenomanian-Turonian boundary from seven sections

剖面地点: ① Bridge Creek, 美国佛罗里达州; ② Danish Central Graben, 丹麦; ③ Wunstorf, 德国北部; ④ Gubbio, 意大利中部; ⑤ Bahloul 组, 突尼斯; ⑥ Oyubari, 日本; ⑦ Tappu, 日本。其中, 剖面

①, ②, ③, ④和⑤来自 Arthur 等(1988)^[12]; 剖面⑥和⑦引自

Hasegawa(1997)^[18]

令人惊奇的是, Cenomanian-Turonian 界线处碳稳定同位素正偏不仅反映在海相碳酸盐岩上和海相有机质上, 同时还反映在陆相有机质中^[18]。日本北海道 Cenomanian-Turonian 界线处陆相有机质 $\delta^{13}C$ 正偏为 $\sim 2\%$, 与全球海相碳酸盐岩碳稳定同位素正偏值相当(图 4), 这意味着全球海洋-大气系统 CO_2 碳库碳稳定同位素整体变化值为 $\sim 2\%$ 。

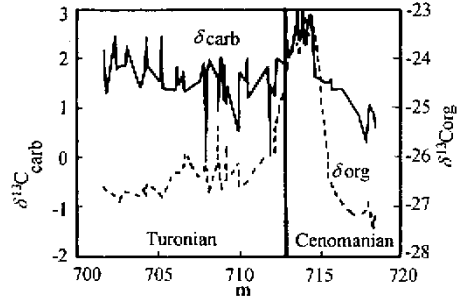


图 4 美国 Western Interior Seaway 地区 Cenomanian-Turonian 界线碳酸盐岩碳同位素 ($\delta^{13}C_{carb}$)与有机质碳同位素 ($\delta^{13}C_{org}$)演化

Fig. 4 Carbon isotopic excursion in whole-rock carbonate ($\delta^{13}C_{carb}$) and total organic carbon ($\delta^{13}C_{org}$) at the Cretaceous Cenomanian-Turonian boundary in the Western Interior Seaway of US

(据 J. M. Hayes 等, 1989)

中白垩世 Cenomanian-Turonian 期全球海平面大幅度上升, 发生中生代最大规模的海侵^[24], 当时海平面可能比现在高 350 m 以上, 足以淹没现代陆地面积的 35%^[25]。短时期内大规模的海侵势必造成生物因生存环境的改变而大批死亡和快速埋藏。生物死亡和有机质的不断沉降和分解必然消耗海水中大量的溶解氧, 短时期内产生的 $^{12}CO_2$ 返回到大气, 同期的海洋碳酸盐 $\delta^{13}C$ 相对负偏(这一负偏已在欧洲阿尔卑斯地区早侏罗世 Toarcian 期缺氧事件和早白垩世 Aptian-Albian 缺氧事件得以证实^[26])。之后, 由于生物分解消耗大量的溶解氧, 大洋水体缺氧加重, 富含 ^{12}C 有机质的生物从而得以大量保存, 相应地大气和海水中将富 ^{13}C , 同期海相碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 正偏。另外, 生物埋藏后, 海底厌氧细菌优先还原海水中溶解的二氧化碳中的 ^{12}C , 这就使得海水中更富含 ^{13}C , 从而更强化了碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 正偏移。

尹观教授对本文提出了宝贵的修改意见, 特此致谢。

[参 考 文 献]

- [1] Schlanger S O, Jenkyns H C. Cretaceous oceanic anoxic events: cause and consequence [J]. *Geol Mijnbouw*, 1976, 55: 179—184.
- [2] Schlanger S O, Arthur M A, Jenkyns H C, *et al.* The Cenomanian-Turonian oceanic anoxic events; I, Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine $\delta^{13}\text{C}$ excursion[A]. Brooks J, Fleet A J. *Marine Petroleum Source Rocks*[C]. Geological Society Special Publications 26, 1987. 371—399.
- [3] Hoefs J. Isotope geochemistry of carbon[A]. Schmidt H L, Forstel H, Heinzinger K. *Stable Isotopes* [C]. Elsevier Press, 1982. 103—113.
- [4] Garrels R M, Lerman A. Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles — an improved model [J]. *American Journal of Science*, 1984, 284: 989—1007.
- [5] Veizer J, Ala D, Azmy K, *et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{13}C and ^{18}O evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 58—88.
- [6] 黄思静. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究[J]. *地质学报*, 1997, 71(1): 45—53.
- [7] 黄思静. 上扬子二叠系—三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物缺灭事件[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 60—67.
- [8] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions; carbonates and organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 181—198.
- [9] Arthur M A, Dean W E, Claypool G E. Anomalous ^{13}C enrichment in modern marine organic carbon [J]. *Nature*, 1985, 315: 216—218.
- [10] Berner, R A. “GEOCARB II: A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time”[J]. *Am Jour Sci*, 1994, 294: 56—91.
- [11] Dean W E, Arthur M A, Claypool G E. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter; source, diagenetic, or environmental signal? [J]. *Marine Geology*, 1986, 70: 119—157.
- [12] Arthur M A, Dean W, Pratt L M. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary [J]. *Nature*, 1988, 335: 714—717.
- [13] Bralower T J. Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event; local perturbations on a global theme [J]. *AAPG Bulletin*, 1988, 72(2): 165—166.
- [14] Reymont R A, Bengtson P, Compilers. *Events of the Mid-Cretaceous Physics and Chemistry of the Earth 16* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [15] Arthur M A, Sageman B B. Marine black shales; depositional mechanisms and environments of ancient deposits [J]. *Annu Rev Earthplanet Sci*, 1994, 22: 499—551.
- [16] 王成善, 胡修棉, 万晓樵, 等. 西藏南部 Cenomanian-Turonian 缺氧事件[J]. *自然杂志*, 1999, 21(4): 244—246.
- [17] Scholle P A, Arthur M A. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones; potential stratigraphic and petroleum exploration tool [J]. *Am Assoc Pet Geol Bull*, 1980, 64: 67—87.
- [18] Hasegawa T. Cenomanian-Turonian carbon isotope events recorded in terrestrial organic matter from northern Japan [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1997, 130: 251—273.
- [19] Pratt L M. Isotopic studies of organic matter and carbonate in rocks of the Greenhorn marine cycle[A]. Pratt L M, Kauffman E G, Zelt F B. *Fine-Grained Deposits and Biofacies of the Western Interior Seaway: Evidence of Cyclic Sedimentary Processes* [C]. Field Trip Guidebook No. 4; Tulsa, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1985. 38—48.
- [20] Pratt L M, Arthur M A, Dean W E, *et al.* Paleooceanographic cycles and events during the Late Cretaceous in the Western Interior Seaway of North America [A]. Caldwell W G E, Kauffman E G. *Evolution of the Western Interior Basin* [C]. Geological Association of Canada Special Paper 39. 1993. 333—353.
- [21] Hayes J M, Popp B N, Takigiku R, *et al.* An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2961—2972.
- [22] Crame J A, Lomas S A, Pirrie D, *et al.* Late Cretaceous extinction patterns in Antarctica [J]. *J Geol Soc London*, 1996, 153: 503—506.
- [23] Kaiho K, Saito S. Oceanic crust production and climate during the last 100 Myr [J]. *Terra Nova*, 1994, 6: 376—384.
- [24] Haq B U, Hardenbol J, Vail P R. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic [J]. *Science*, 1987, 235: 1156—1167.
- [25] Pitman W C III. Relationship between eustasy and stratigraphic sequences of passive margins [J]. *Bull Geol Soc Am*, 1978, 89: 1389—1403.
- [26] Jenkyns H. Mesozoic oceanic anoxic events in an Alpine context [A]. *Riassunti Delle Comunicazioni Orali E Dei Poster*, 80a Riunione Estiva [C]. *Societa Geologica Italiana*, 2000. 294—295.

STABLE CARBON ISOTOPE RESPONSE TO OCEANIC ANOXIC EVENTS

HU Xiu-mian, WANG Cheng-shan, LI Xiang-hui

(Chengdu University of Technology, China)

Abstract: Based on discussion of isotope compositions and fractionations of marine carbonate and organic carbon, this paper studies the relationship between oceanic anoxic events and changes in the carbon isotope fractionation of both carbonate and organic matter. During the oceanic anoxic events, a great number of organisms were rapidly buried, which caused a kind of anoxic conditions by their decomposition consuming dissolved oxygen. Since ^{12}C -rich organism preserved, atmosphere-ocean system will enrich relatively of ^{13}C . As a result, simultaneous marine carbonate will record the positive excursion of carbon isotope. There is a distinctive $\delta^{13}\text{C}$ excursion during oceanic anoxic events in the world throughout the geological time. In the Cenomanian-Turonian anoxic event, this positive excursion arrived at $\sim 2\%$ of marine carbonate and at $\sim 4\%$ of organic matter, respectively. Variations in the carbon isotopic compositions of marine carbonate and organic carbon record the changes in the fraction of organic carbon buried throughout the geological time and may provide clues to the changes in rates of weathering and burial of organic carbon. This will provide a possibility of interpreting not only the changes in the global carbon cycle throughout the geological time, but also that in atmospheric p_{CO_2} .

Key words: stable carbon isotope; oceanic anoxic events (OAEs); Cenomanian-Turonian boundary