

浙江省长兴县煤山剖面二叠—三叠系过渡地层中的黑碳记录及其地质意义*

沈文杰¹ 林杨挺¹ 孙永革² 徐琳³ 张华⁴

SHEN WenJie¹, LIN YangTing¹, SUN YongGe², XU Lin³ and ZHANG Hua⁴

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 地球深部重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

3. 中国科学院国家天文台, 北京 100012

4. 中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008

1. Key Laboratory of the Earth's Deep Interior, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. National Astronomical Observatories, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100012, China

4. Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

2007-08-03 收稿, 2008-05-28 改回.

Shen WJ, Lin YT, Sun YG, Xu L and Zhang H. 2008. Black carbon record across the Permian—Triassic boundary section at Meishan, Changhsing County, Zhejiang Province and its significance. *Acta Petrologica Sinica*, 24(10):2407–2414

Abstract Black carbon content and carbon isotope were first reported in the Permian—Triassic boundary strata at Meishan, Changhsing County, Zhejiang Province, China. A main black carbon peak occurs in bed 26 with the value of 0.51% and a minor in bed 24 of 0.20%. The ratio of black carbon to total organic carbon steady rises from the bottom of bed 25 and reaches its peak in bed 26 with the value above 0.40. Carbon isotope of black carbon decreases 2‰ sharply from bed 24 (MSC24f0) to bed 25 (MSC25a) and then 3‰ steadily from bed 25 to bed 26. Black carbon record in the Permian—Triassic boundary section at Meishan, a natural record of biomass and fossil material burning, reveals abrupt ecosystem collapse on land and intensive wildfires occurring at the end of the Permian. According to the long lasting or frequent wildfires and large carbon isotope shift of about 5‰ at event bed (bed 25 and bed 26), coal and methane hydrate are possible materials for burning besides biomass on land. The black carbon record in Meishan Permian—Triassic boundary, indicating abrupt changes of the Earth's surface environment, contributes to understanding the process and cause of mass extinction.

Key words Black carbon; Carbon isotope; Wildfire; Meishan section; Permian—Triassic boundary

摘要 首次报道了浙江煤山二叠—三叠系界线地层中黑碳的含量及其碳同位素的变化特征。黑碳含量在26层存在一个明显的峰值,含量高达0.51%。黑碳与总有机碳比值从25层底部开始持续升高,在26层达到最高,稳定在0.40以上。黑碳的碳同位素在24层和25层之间有一个陡然的降低,降低幅度达2‰,在25和26层中则存在一个幅度达3‰的缓慢降低,总降低幅度达5‰。黑碳是动植物和化石燃料燃烧的天然记录,浙江煤山二叠—三叠系界线附近黑碳特征反映了二叠纪末期陆地生态系统发生了突然的衰退,发生了强烈的天然大火。根据事件层大火燃烧的长期性或频繁的特征,以及黑碳同位素大幅度陡然降低和缓慢降低,认为燃烧源除了陆地植被外,还有其他富含轻碳的化石燃料,即大火的燃烧源除了植被外,还可能有煤和甲烷水合物等。浙江煤山剖面的黑碳记录,反映了二叠—三叠纪之交地球陆地环境的剧烈变化,有助于理解和揭示生物大灭绝的过程和原因。

* 中国科学院知识创新重要方向项目(编号: kzcx2-yw-110)和青年科学基金项目(编号: 40702017)资助。

第一作者简介: 沈文杰, 男, 1978年生, 博士后, 目前主要对地质历史上的重大地质事件及陨石等进行相关的研究,

E-mail: shenwenjie@mail.iggcas.ac.cn

关键词 黑碳; 碳同位素; 大火; 煤山剖面; 二叠—三叠系界线
中图法分类号 P597.2

1 引言

在地球的演化历史上发生过多次大规模的生物灭绝事件,生物灭绝的原因不外乎一些短期严重灾难事件的发生或地球环境的长期恶化。著名的白垩—古近纪生物灭绝事件消灭了16%的海洋生物科,在属的级别上达到了50%,种的级别上达到了76%(Jablonski, 1991)。根据全球范围白垩—古近系界线广泛分布的Ir和铂族元素异常、微球粒、冲击变质石英以及陨石撞击坑的发现等,国外学者提出并不断证实了陨石撞击导致生物灭绝的学说(Alvarez *et al.*, 1980; Montanari *et al.*, 1983; Bohor *et al.*, 1984; Hildebrand *et al.*, 1991; Shukolyukov and Lugmair, 1998; Bauluz *et al.*, 2004)。同时,在全球白垩—古近系界线层也发现了大量的黑碳物质(black carbon, 简称为BC),其含量达到白垩纪黑碳平均含量(约 $1 \pm 0.05 \times 10^{-6}$)的3600倍以上,由此提出了白垩纪末期的全球性大火事件(Wolbach *et al.*, 1985, 1988, 2003; Venkatesan and Dahl, 1989; Heymann *et al.*, 1994; Kruger *et al.*, 1994; Max *et al.*, 1999)。大火燃烧使全球25%的生物量被毁(Ivany and Salawitch, 1993),同时生成大量烟灰弥漫于大气,遮天蔽日,导致严重的生态灾难。黑碳对太阳光的屏蔽能力远远大于撞击尘埃,所产生的地球黑暗冬天的效应将更为强烈(Wolbach *et al.*, 1988; 欧阳自远, 1996)。

二叠—三叠纪的生物大灭绝,摧毁了地球上90%以上的海洋生物种,70%的陆生脊椎动物属和大多数的陆生植物,是地质历史上规模最大的一次生物灭绝(Erwin, 1993)。这次生物灭绝事件是一个短期的突发事件,可能与陨石撞击或西伯利亚玄武火山的猛烈喷发有关(Jin *et al.*, 2000)。尽管有关此次生物灭绝的原因还没有定论,但当时环境恶化和灾难的程度应该远在白垩—古近纪界线事件之上。在二叠—三叠纪生物灭绝之前一直到石炭纪,是古生代植物的大发展时期,是地质历史上重要的聚煤时期。二叠—三叠纪界线生物灭绝事件导致了长达14Ma的全球成煤间断,在华南甚至长达22Ma(方宗杰, 2004)。这些二叠纪繁茂的成煤植物群落是如何突然消失的,它们的灭亡是否加速了环境的进一步恶化?据研究,地层中的木炭记录了最早的(局部性)大火发生在晚泥盆世。从石炭纪到二叠纪,这种局部性的大火是很常见的,在当时的环境变化中扮演重要角色,推动生态系统的不断演化,并且也发生过白垩—古近系界线那样的全球灾难性大火事件(Scott, 2000; Scott and Glasspool, 2006)。因此,基于古代大火与环境的密切联系和相互影响,我们设想二叠—三叠系界线也发生过类似白垩—古近系界线那样的事件。本文以浙江省长兴县煤山剖面为例,对地层中的大火记录,即黑碳进行初步的寻找和研究。

煤山剖面位于浙江省长兴县煤山镇,其研究历史悠久,最早可追溯到上世纪二三十年代。上世纪七八十年代以来的全球海相二叠—三叠系标准剖面的选址工作,展开了岩石地层、生物地层、层序地层、地质年代、磁性地层、事件地层、同位素地层等多学科、高分辨率的研究,使煤山剖面成为地质学研究程度最高的剖面之一,并于2001年3月由国际地质联合会最终认定为全球海相二叠—三叠系界线层型剖面和点(Yin *et al.*, 2001, 2007)。其中二叠系与三叠系地层以微小欣德牙形刺(*Hindodus parvus*)首次出现面的位置划分,定在煤山D剖面27层的中部(27c的底部,图1)。主要的生物灭绝线位于25层底部,显著的标志是这里出现了薄层状的黄铁矿。在以往的研究中发现,25层和26层中存在大量异常现象,包括铂族元素(Xu, 2002; Xu *et al.*, 2007)、微球粒(Yin *et al.*, 1992)、有机碳和无机碳同位素(Xu and Yan, 1993; Jin *et al.*, 2000; 曹长群, 2003; 南君亚和刘育燕, 2004)、分子化石(Xie *et al.*, 2005; Wang, 2007)、草莓状黄铁矿(曹长群, 2003; Shen *et al.*, 2007)、石膏(Liang, 2002)、富勒烯(Becker *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2005; 沈文杰等, 2006)、高温石英(Yin *et al.*, 1992)、陨石碎片(Basu *et al.*, 2003)等,是进行二叠—三叠系界线事件研究的关键层位(即事件层,图1)。在煤山剖面的研究中,黑碳,作为古代大火的记录,尚未引起广泛的关注和研究(包括全球其它二叠—三叠系界地层,也都没有进行类似高精度的深入研究)。本文选取24d层至29层这段穿越事件层和二叠—三叠系界线的层位,并对事件层做高精度的采样分析,根据其中的黑碳记录,恢复二叠—三叠纪之交的大火历史及其对环境的可能影响。

2 地层及采样

煤山剖面二叠—三叠系过渡地层(本文指24d层到29层,见图1)岩性特征简述如下(曹长群, 2003):

29层: 青灰色泥岩夹灰色泥质白云质微晶灰岩,厚0.26米;

28层: 灰黄色—灰白色伊利石—蒙脱石粘土岩,0.03米;

27层: 灰色中层含粉砂质白云质微晶灰岩,0.16米;

26层: 灰黑色粘土质钙质泥岩,新鲜面为黑色钙质泥岩,0.06米;

25层: 灰白色—浅灰色伊利石—蒙脱石粘土岩,局部为灰黄色、红色,0.04米;

24e层: 灰色中薄层微晶灰岩,含黄铁矿晶体,岩层层面呈波状起伏,0.30米;

24d层: 黑灰色中薄层含生物碎屑夹硅泥质条纹细晶灰岩,0.22米;

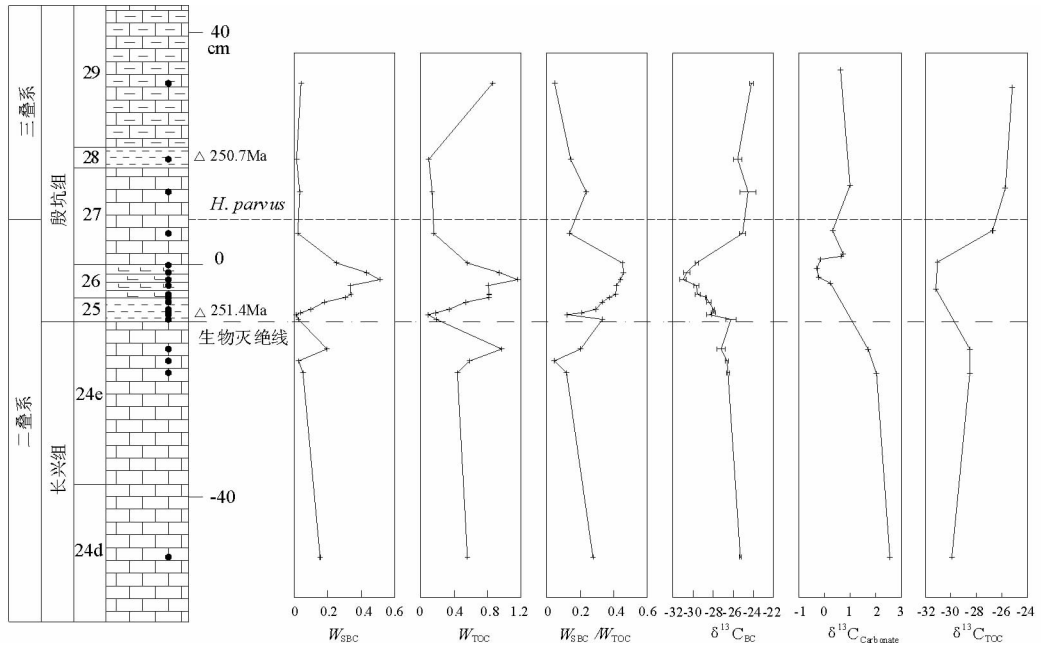


图1 煤山剖面二叠—三叠系界线地层黑碳 (W_{SBC})、总有机碳 (W_{TOC}) 和黑碳同位素 $\delta^{13}C_{BC}$ 的变化曲线

$\delta^{13}C_{Carbonate}$ 和 $\delta^{13}C_{TOC}$ 数据来自 Cao *et al.* (2002), 同位素年代数据来自 Bowring *et al.* (1998), 圆形实心黑点为采样位置

Fig.1 Profiles of BC, TOC and $\delta^{13}C_{BC}$ across Meishan P—T section

$\delta^{13}C_{Carbonate}$ and $\delta^{13}C_{TOC}$ data from Cao *et al.* (2002). Chronological data from Bowring *et al.* (1998). Solid black circle showing the depth of sampling

样品采自煤山 C 剖面岩爆之后剥离的新鲜露头(距标准剖面,即 D 剖面约 400 米),采样位置见图 1。其中对事件层进行了密集采样,把从野外采集回来的整块样品按 0.3cm ~ 1.6cm 的不等间距细分,共分离出 11 个样品。

3 实验与分析

首先除去样品中的碳酸盐和硅酸盐,然后再除去其中的有机碳,剩余物被认为是黑碳。其中的关键是除去有机碳,并使黑碳最大程度地保留下来。目前效果最好、运用最为广泛的方法是利用重铬酸钾硫酸溶液来氧化有机碳,其氧化程度可以通过调节溶液的 pH 值、温度和时间来精确控制。只要控制好反应条件,全部可溶有机质氧化时,黑碳只有很少(1% ~ 6%)的损失(Lim and Cachier, 1996)。本次实验采用 Lim and Cachier (1996) 的分离方法提取黑碳,稍作改进,具体的样品处理流程如下:

(1) 酸处理(除去碳酸盐和硅酸盐)

首先称取 3g ~ 5g 干燥样品 (W_1),置于 50mL 干净的聚丙烯离心管中。加入 30mL 3mol/L HCl 溶液后超声波震荡 5 ~ 15min,放置 24h; 用去离子水反复冲洗、离心(3 次)后,向离心管中加入 30mL 10mol/L HF 与 1mol/L HCl 的混合溶液,反应 24h; 离心,清洗 3 次,向离心管中加入 10mol/L HCl 溶液,反应 24h; 离心,清洗 3 次待用。

(2) 化学氧化(除去可溶有机碳)

上述酸处理后的样品中加入 30mL 0.1mol/L $K_2Cr_2O_7$ 与 2mol/L H_2SO_4 的混合溶液。超声波震荡 10min,将离心管放入约 55℃ 的水浴锅内反应 60h。始终保持反应溶液过量,即当颜色由棕红色变成绿色的时候需要补充新的溶液。反应结束,待离心管冷却后离心,除去上清液后,加入去离子水。反复清洗离心至少 3 次,残余物 60℃ 下干燥至恒重 (W_2)。

准确称量一定量的氧化处理残余物(约 0.5mg,利用百万分之一精度的天平),利用元素分析仪(中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室)测定其中的碳含量 (W_{RBC}),即可换算出原始样品中黑碳的含量 (W_{SBC}):

$$W_{SBC} \% = W_{RBC} \% \times \frac{W_2}{W_1}$$

其中 W_{SBC} 为样品中黑碳含量; W_{RBC} 为氧化处理残余物中黑碳含量; W_1 为样品质量; W_2 为氧化处理残余物的质量。

实验利用 3 组平行样来进行质量控制,测试结果表明,黑碳含量的标准偏差(0.0021 ~ 0.0029)和变异系数(1.15% ~ 7.18%)都比较低,只有低黑碳含量样品的变异系数稍微偏高(7.18%)。

黑碳的碳同位素测试在中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室进行,仪器为元素分析仪-同位素质谱联用仪(CE Flash EA 1112-Finnigan Delta plus XL),样品在 950℃ 高温条件下充分燃烧,生成的二氧化碳经纯化后进入质谱计检测,分析精度优于 0.20‰。

全岩有机碳(TOC)测试采用岩石热解(Rock-Eval)的方法进行。

表1 煤山剖面二叠—三叠系界线地层中黑碳、总有机碳及黑碳碳同位素分析结果

Table 1 Analytical data of BC, TOC and BC carbon isotope in Meishan Permian—Triassic boundary section

样品	深度(cm)	$W_{\text{SBC}}\%$	$W_{\text{TOC}}\%$	$W_{\text{SBC}}/W_{\text{TOC}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$	σ
MSC29	28.8	0.04	0.86	0.05	-24.19	0.02
MSC28	16	0.01	0.10	0.14	-25.56	0.05
MSC27cd	10.5	0.03	0.14	0.24	-24.53	0.10
MSC27ab	3.5	0.02	0.16	0.14	-25.08	0.04
MSC26e	-1.5	0.25	0.56	0.45	-29.66	0.02
MSC26d	-3.1	0.43	0.94	0.46	-30.63	0.04
MSC26c	-4.3	0.51	1.16	0.44	-30.98	0.04
MSC26b	-5.3	0.34	0.81	0.42	-29.67	0.03
MSC26a	-6.8	0.34	0.82	0.41	-29.54	0.03
MSC25g	-7.3	0.31	0.82	0.37	-28.72	0.01
MSC25f	-8.1	0.18	0.54	0.33	-28.41	0.03
MSC25de	-9.3	0.10	0.34	0.29	-27.97	0.01
MSC25bc	-9.9	0.04	0.18	0.21	-27.97	0.03
MSC25a	-10.2	0.01	0.09	0.12	-28.38	0.03
MSC24f0	-11	0.06	0.19	0.33	-26.23	0.06
MSC24ec	-16	0.20	0.97	0.20	-27.21	0.05
MSC24eb	-18	0.03	0.59	0.05	-26.62	0.02
MSC24ea	-20	0.05	0.44	0.12	-26.53	0.02
MSC24d	-51.1	0.15	0.56	0.28	-25.30	0.01

注: σ 为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 的标准误差

4 结果

黑碳在事件层 25 和 26 层含量最高(表 1, 图 1), 并且呈现为缓慢上升至最高的趋势: 从 25 层底部的低值向上慢慢升高, 至 26 层中部达到最高值 0.51%, 然后有所下降, 至 27 层迅速下降至背景水平。事件层中黑碳的最高含量是上下背景地层黑碳含量(平均值分别为 0.03% 和 0.10%) 的 19 倍和 5 倍。黑碳在 24 层也存在一个小的峰值, 最高值(MSC24ec, 黑碳含量为 0.20%) 与最底部样品(MSC24d, 黑碳含量为 0.15%) 差别不大。事件层下部样品的黑碳含量总体上高于事件层上部的样品。

样品中总有机碳的含量出现 3 个高值, 分别在 29 层(0.86%)、26 层(1.16%) 和 24e 层(0.97%)。除 29 层外, 剖面上总有机碳曲线与黑碳曲线走势极为相似。然而, $W_{\text{SBC}}/W_{\text{TOC}}$ 在 26 层和 MSC24f0 出现了极为明显的峰值(分别为 0.46 和 0.33), 而 29 层出现极低值 0.05。25 层和 26 层 $W_{\text{SBC}}/W_{\text{TOC}}$ 曲线走势依然是缓慢上升到最高值, 在 26 层稳定在 0.4 以上, 至 27 层迅速下降至背景水平。

黑碳的碳同位素在 24 层和 25 层之间有一个陡然的降

低, 从 24 层顶部的 -26.23‰ 降至 25 层底部的 -28.38‰, 降低幅度达 2‰; 紧接着在 25 层和 26 层中存在一个幅度达 3‰ 的缓慢降低, 在 26 层中部降至最低(-30.98‰); 在 27 层陡然升高至 -25.08‰, 升高幅度达 5‰。另外, 黑碳同位素在 24e 层还有一个不太明显的低值。

5 讨论

5.1 黑碳

黑碳是动植物和化石燃料燃烧之后的残余物, 是燃烧产物从木炭(char-charcoal)—碳黑(soot)—石墨化黑碳(graphitic BC) 的一系列连续体(Hedges *et al.*, 2000; Masiello, 2004), 它们在形成温度、尺寸大小、内部结构、化学活性、最初存储库和传播运移的距离(所指示的火源的距离)等有所差异。细粒黑碳(部分的木炭和全部的碳黑), 依靠空气或流水搬运, 能数月停留在大气和流水中, 可以长距离搬运, 甚至搬运到几千千米之外, 以致全球分布。在黑碳的一系列含碳物质中, 木炭活性较强。在通气良好的条件下, 木炭比较容易受到微生物的分解和光化学氧化, 仅剩余一部分进入地质尺度的碳库(Bird *et al.*, 1999), 而其微细结

构则提供了微生物活动的直接证据,可以用来指示植被燃烧前的状况(Jones and Lim, 2000)。尽管如此,黑碳仍是一种化学性质相对稳定并分布十分广泛的含碳物质。由于具有相对稳定的化学(或生物化学)性质,黑碳可以长期保存在土壤、湖泊和海相沉积物以及冰层中。黑碳已经成功地作为地质历史时期大火的指标,并记录了地球上最早的大火事件(Scott, 2000; Scott and Glasspool, 2006)。

对于燃烧前后碳同位素的变化,许多学者进行了相关的研究。Jones and Chaloner (1991)在研究 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化与碳化温度的关系时发现,低温碳化(200℃), $\delta^{13}\text{C}$ 值增高(平均0.2‰)。然而温度上升到300~500℃时, $\delta^{13}\text{C}$ 值降低0.4‰,600℃燃烧则会降低0.8‰;Czimeczik *et al.* (2002)发现150℃燃烧时, $\delta^{13}\text{C}$ 值增高(+0.3‰),340℃和480℃燃烧时, $\delta^{13}\text{C}$ 值则分别降低0.5‰和1.1‰;Bird and Grocke (1997)认为黑碳在碳化形成后, $\delta^{13}\text{C}$ 值有0~1.6‰的下降,在实验的氧化处理过程中仅会造成小于0.5‰的变化,而这种变化是很细微的,木炭的 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍可以提供燃烧植被类型(C_3 或 C_4 植被)的指标。

5.2 煤山剖面二叠—三叠系界线黑碳

煤山剖面二叠—三叠系界线事件层下部(样品MSC24e到MSC24d)和上部(样品MSC27到MSC29)黑碳和总有机碳含量明显处于不同的水平线上,下部样品含量偏高,而上部样品含量普遍偏低。这可能反映了大灭绝前后陆地和海洋生产力都有很大的下降:生物灭绝前陆地植被繁盛,海洋生产力旺盛;而生物灭绝事件发生后,全球生态系统全部遭到重创,以至于相当长时间内不能恢复,呈现出萧条的景象。

煤山剖面二叠—三叠系界线黑碳的含量出现了两个峰值,MSC24ec的一个小峰值和25层到26层的一个逐渐增高至最高的峰值。第一个峰值与界线下部高黑碳背景相一致,似乎表明二叠纪末期生态灾难发生前繁盛森林中频繁的局部大火事件和生态系统的快速恢复;而第二个峰值特征表明这可能是一个火势逐渐增大或长期频繁的大火事件。这次大火事件导致陆地植被最终的彻底破坏,以至于黑碳含量在三叠纪初期处于一个极低的背景水平。 $W_{\text{SBC}}/W_{\text{TOC}}$ 在事件层与黑碳具有相似的上升趋势,而在MSC24f0出现了一个小峰值,这与该层的岩性有关(有机碳含量低,黄铁矿薄层在化学处理过程中很难全部溶解,杂质多)。根据Bowring *et al.* (1998)的测年结果,25层和26层的时间间隔约为225ka,也就是说事件层大火持续了约225ka,或者说这段时间内发生了非常频繁的大火事件,在煤山二叠—三叠系界线高度凝缩的事件层中找不到大火间断面。在生物大量死亡、环境急剧恶化的灭绝线附近,推测植被燃烧后的新生能力有限,不可能持续太久或过于频繁。因此,二叠纪丰富的煤炭资源可能是大火的另一个重要燃料库(Faure *et al.*, 1995; Kamo *et al.*, 2003)。

煤山剖面黑碳的碳同位素变化很大,2‰的陡然降低和

3‰的缓慢降低,总降低幅度达5‰,如此高幅度的降低不能用 C_3 植被(碳同位素平均在-28‰)和 C_4 植被(碳同位素平均在-14‰)的变化来解释(唐国军和陈衍景, 2004),应该有其他轻碳燃料的加入。根据Finkelstein *et al.* (2006)的最新研究,泥炭在1000ka时间内的燃烧可以导致大气、植被碳同位素有2.4‰的变化,海洋表面1.2‰的变化。理论模拟似乎很好解释了黑碳同位素的变化特征,然而二叠纪和三叠纪煤的碳同位素在-21.2‰和-24.4‰之间(Faure *et al.*, 1995),显然不能通过煤碳的燃烧来解释煤山剖面接近-31‰的碳同位素组成。

甲烷水合物具有极富轻碳的同位素组成,是最有可能导致黑碳的碳同位素快速下降的原因(Ryskin, 2003; Krull *et al.*, 2004; Retallack *et al.*, 2006)。根据黑碳含量和碳同位素的变化特征,甲烷水合物可能在25层(MSC25a)底部有一次大规模的突然释放,导致黑碳的碳同位素有2‰以上的陡然降低。无机碳同位素(Cao *et al.*, 2002)在该层位也有快速的降低(图1),这可能与甲烷水合物突然释放造成大气和海洋中 CO_2 富轻碳同位素有联系。同时,甲烷水合物的释放使深层缺氧水体上涌、毒化,导致海洋严重缺氧(Wignall and Twitchett, 2002),草莓状黄铁矿大量产出(Shen *et al.*, 2007),陆地和海洋生物几乎同时发生了灭绝事件。而甲烷水合物的释放可能由猛烈的火山喷发或陨石撞击事件触发(Yin *et al.*, 2007)。随后陆地频繁的大火及甲烷水合物的释放,使26层中部达到黑碳的最大沉降和碳同位素的最大负偏。至27层黑碳的碳同位素突然升高5‰,黑碳含量迅速低,大火事件结束。

5.3 与白垩—古近系界线黑碳对比

最早Wolbach *et al.* (1985)在丹麦、新西兰和西班牙的3个白垩—古近系剖面发现了黑碳,它们的含量分别达到0.36%、0.57%和0.58%,为白垩—古近系界线背景地层黑碳含量的4~5倍,是现代北太平洋海底沉积物中黑碳的4~25倍。煤山剖面黑碳在二叠—三叠系界线处的变化与他们的结果相似,在事件层显著升高,指示了灾难性的大火事件。

白垩—古近系界线地层的黑碳具有稳定的碳同位素组成(Wolbach *et al.*, 1985, 1988)。在Woodside Creek剖面,从白垩—古近系界线下4.5cm至其上248cm的19个样品, $\delta^{13}\text{C}$ 稳定在 $-25.36 \pm 0.36\text{‰}$,而比白垩纪样品(-26.48‰ 到 -26.16‰)仅仅偏重1‰。不同白垩—古近系界线黑碳的碳同位素也相当一致,5个不同剖面的界线粘土平均在 $-25.39 \pm 0.30\text{‰}$ (从 -25.81‰ 到 -25.00‰)。与黑碳的碳同位素组成不同,Woodside Creek剖面的总有机碳和干酪根的碳同位素先降后升,表现出很高的协同性(图2)。煤山剖面黑碳同位素特征与白垩—古近系黑碳差别较大,主要表现在黑碳与总有机碳同位素变化相似,有很高的协同性,黑碳与总有机碳关系密切。 W_{SBC} 与 $W_{\text{SBC}}/W_{\text{TOC}}$ 曲线亦高度一致,黑碳和总有机碳的相关分析表明,二者的相关系数在0.8以

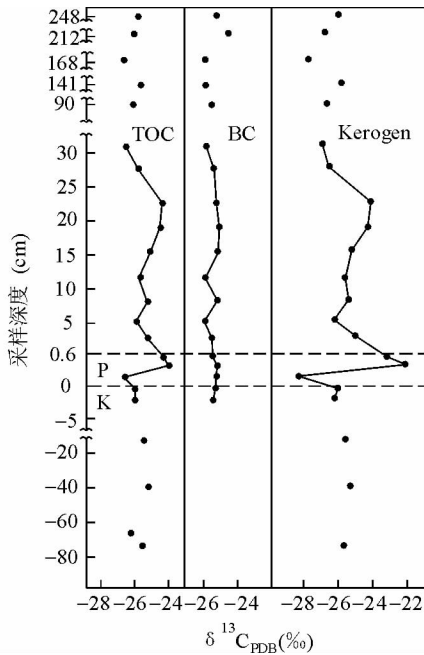


图2 白垩—古近系(K-P)界线黑碳(BC)、总有机碳(TOC)和干酪根(Kerogen)碳同位素变化曲线(据 Wolbach *et al.*, 1988)

Fig. 2 Carbon isotope of BC, TOC and Kerogen across the Cretaceous - Palaeogene boundary (After Wolbach *et al.*, 1988)

上,显著相关。由此,黑碳可能是煤山剖面二叠—三叠系界线地层中总有机碳的重要组成部分。进一步的工作需要对同一样品进行总有机碳、干酪根及黑碳的分离及碳同位素分析,查证它们之间的联系和区别。

白垩—古近系界线黑碳的碳同位素组成表明大火事件是全球规模的,黑碳在沉降之前得到了充分的混合(Wolbach *et al.*, 1988)。最近的研究认为,在全球白垩—古近系界线出现的黑碳(主要指的是 soot)可能是小行星撞击后,富碳地层中碳元素迅速蒸发(Chicxulub 撞击坑地区富含石油),进入大气层凝结成微小的碳珠并笼罩整个地球。通过石油燃烧而不是先前公认森林燃烧产生黑碳,而这种形式产生的黑碳足以解释白垩—古近系界线的黑碳分布特征(Harvey *et al.*, 2008)。由此可见,白垩—古近系界线的全球大火事件需要重新审视,需要做进一步深层次的研究。而对煤山剖面大火事件,除了借鉴白垩—古近系界线的研究思路和成果外,更需要进一步考察地层中的黑碳记录,包括黑碳的形态、微细结构、油浸反射率、碳同位素组成等。此外,需要加强对全球不同沉积剖面二叠—三叠系界线黑碳的研究,并进行全球对比,从总体上把握当时大火事件的规模和影响,正确判断大火事件与生物灭绝之间的联系以及陆地环境的变迁。

6 结论

本文考察了浙江省煤山剖面二叠—三叠系界线地层中的黑碳记录,对地层中黑碳的含量和碳同位素特征进行了分析和研究,主要得到以下结论:

(1)首次在煤山二叠—三叠系界线事件层检测到高含量的黑碳。黑碳在事件层显著增高,黑碳含量最高达 0.51%,为上下地层背景含量的 19 倍和 5 倍。黑碳的碳同位素在事件层则突然降低,有 5‰ 的负漂移;

(2)煤山二叠—三叠系界线地层中黑碳及碳同位素特征表明,二叠—三叠纪之交陆地生态系统由兴盛迅速转入衰败,此时发生了强烈的大火事件,大火的燃烧源除了陆地森林外,煤和甲烷水合物等很可能是重要的燃烧来源。生物灭绝和大火事件可能与一些突发灾难性事件(火山喷发或陨石撞击)及其导致的环境剧变有关。

致谢 剖面踏勘和样品采集受到中国科学院南京地质古生物所已故金玉珩院士的大力协助,在此特别感谢,并深切缅怀金玉珩院士对我国地质古生物领域的开拓性贡献!同时感谢吴亚生副研究员在成文过程中给予的鼓励和帮助!感谢审稿人及编辑部对文章提出的建设性意见和修改!

References

- Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F and Michel HV. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208(4448): 1095 - 1108
- Basu AR, Petaev MI, Poreda RJ, Jacobsen SB and Becker L. 2003. Chondritic meteorite fragments associated with the Permian-Triassic boundary in Antarctica. *Science*, 302(5649): 1388 - 1392
- Bauluz B, Peacor DR and Hollis CJ. 2004. TEM study of meteorite impact glass at New Zealand Cretaceous-Tertiary sites: Evidence for multiple impacts or differentiation during global circulation? *Earth and Planetary Science Letters*, 219(3-4): 209 - 219
- Becker L, Poreda RJ, Hunt AG, Bunch TE and Rampino M. 2001. Impact event at the Permian-Triassic boundary: Evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science*, 291(5508): 1530 - 1533
- Bird MI and Grocke DR. 1997. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3413 - 3423
- Bird MI, Moyo C, Veenendaal EM, Lloyd J and Frost P. 1999. Stability of elemental carbon in a savanna soil. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4): 923 - 932
- Bohor BF, Foord EE, Modreski PJ and Triplehorn DM. 1984. Mineralogical evidence for an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science*, 224(4651): 867 - 869
- Bowring SA, Erwin DH, Jin YG, Martin MW, Davidek K and Wang W. 1998. U/Pb zircon geochronology and tempo of the end-Permian mass extinction. *Science*, 280(5366): 1039 - 1045
- Cao C, Wang W and Jin Y. 2002. Carbon isotope excursions across the Permian-Triassic boundary in the Meishan section, Zhejiang Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 47(3): 1125 - 1129

- Cao CQ. 2003. Carbon isotopic excursions across the Permian-Triassic transition at Meishan section. Nanjing: Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Science, 1–43 (in Chinese with English abstract)
- Czimeczak CI, Preston CM, Schmidt MWI, Werner RA and Schulze ED. 2002. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry*, 33 (11): 1207–1223
- Erwin DH. 1993. *The great Paleozoic crisis*. New York: Columbia University Press, 327
- Fang Z. 2004. The Permian-Triassic boundary crisis: Patterns of extinction, collapse of various ecosystems, and their causes. In: Rong JY and Fang ZJ (eds.). *Mass extinction and recovery evidences from the Palaeozoic and Triassic of south China*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 785–928, 1075–1076 (in Chinese with English abstract)
- Faure K, de Wit MJ and Willis JP. 1995. Late Permian global coal hiatus linked to ^{13}C -depleted CO_2 flux into the atmosphere during the final consolidation of Pangea. *Geology*, 23(6): 507–510
- Finkelstein DB, Pratt LM and Brassell SC. 2006. Can biomass burning produce a globally significant carbon-isotope excursion in the sedimentary record? *Earth and Planetary Science Letters*, 250(3–4): 501–510
- Harvey MC, Brassell SC, Belcher CM and Montanari A. 2008. Combustion of fossil organic matter at the Cretaceous-Paleogene (K-P) boundary. *Geology*, 36(5): 355–358
- Hedges JI, Eglinton G, Hatcher PG, Kirchner DL, Arnosti C, Derenne S, Evershed RP, Kogel-Knabner I, de Leeuw JW and Littke R. 2000. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry*, 31 (10): 945–958
- Heymann D, Chibante LPF, Brooks RR, Wolbach WS and Smalley RE. 1994. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer. *Science*, 265(5172): 645–647
- Hildebrand AR, Penfield GT, Kring DA, Pilkington M, Camargo Zanoaguera A, Jacobsen SB and Boynton WV. 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology*, 19(9): 867–871
- Ivany LC and Salawitch RJ. 1993. Carbon isotopic evidence for biomass burning at the K-T boundary. *Geology*, 21(6): 487–490
- Jablonski D. 1991. Extinctions: A paleontological perspective. *Science*, 253(5021): 754–757
- Jin YG., Wang Y, Wang W, Shang QH, Cao CQ and Erwin DH. 2000. Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in South China. *Science*, 289(5478): 432–436
- Jones TP and Chaloner WG. 1991. Fossil charcoal, its recognition and palaeoatmospheric significance. *Global and Planetary Change*, 5(1–2): 39–50
- Jones TP and Lim B. 2000. Extraterrestrial impacts and wildfires. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 164(1–4): 57–66
- Kamo SL, Czamanske GK, Amelin Y, Fedorenko VA, Davis DW and Trofimov VR. 2003. Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251Ma. *Earth and Planetary Science Letters*, 214 (1–2): 75–91
- Kruger MA, Stankiewicz BA, Crelling JC, Montanari A and Bensley DF. 1994. Fossil charcoal in Cretaceous-Tertiary boundary strata: Evidence for catastrophic firestorm and megawave. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4): 1393–1397
- Krull ES, Lehrmann DJ, Druke D, Kessel B, Yu Y and Li R. 2004. Stable carbon isotope stratigraphy across the Permian-Triassic boundary in shallow marine carbonate platforms, Nanpanjiang Basin, south China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204(3–4): 297–315
- Li Y, Liang H, Yin H, Sun J, Cai H, Zhu R and Ran F. 2005. Determination of fullerenes ($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) from the Permian-Triassic boundary in the Meishan section of south China. *Acta Geologica Sinica*, 79(1): 11–15
- Liang H. 2002. End-Permian catastrophic event of marine acidification by hydrated sulfuric acid: Mineralogical evidence from Meishan section of south China. *Chinese Science Bulletin*, 47(16): 1393–1397
- Lim B and Cachier H. 1996. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays. *Chemical Geology*, 131(1–4): 143–154
- Masiello CA. 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry*, 92(1–4): 201–213
- Max MD, Dillon WP, Nishimura C and Hurdle BG. 1999. Sea-floor methane blow-out and global firestorm at the K-T boundary. *Geophysical Research Letters*, 18(4): 285–291
- Montanari A, Hay RL, Alvarez W, Asaro F, Michel HV, Alvarez LW and Smit J. 1983. Spheroids at the Cretaceous-Tertiary boundary are altered impact droplets of basaltic composition. *Geology*, 11(11): 668–671
- Nan JY and Liu YY. 2004. Organic and inorganic carbon-isotope shift and palaeoenvironment at the P-T boundary section in Meishan, Zhejiang Province. *Geochimica*, 33(1): 9–19 (in Chinese with English abstract)
- Ouyang ZY. 1996. Impact of asteroid and palaeoenvironmental catastrophe: Study on six Cenozoic bolide-impact events. Wuhan: Hubei Science Publishing Company, 65–93 (in Chinese)
- Retallack GJ, Metzger CA, Greaver T, Jahren AH., Smith RMH. and Sheldon ND. 2006. Middle-Late Permian mass extinction on land. *Geological Society of America Bulletin*, 118(11–12): 1398–1411
- Ryskin G. 2003. Methane-driven oceanic eruptions and mass extinctions. *Geology*, 31(9): 741–744
- Scott AC. 2000. The Pre-Quaternary history of fire. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 164(1–4): 281–329
- Scott AC and Glasspool IJ. 2006. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration. *PNAS*, 103(29): 10861–10865
- Shen W, Lin Y, Wang D, Zhou Y and Miao B. 2006. Advances in study of natural fullerenes with special discussion on P-T boundary fullerenes. *Advances in Earth Science*, 21(9): 903–910 (in Chinese with English abstract)
- Shen W, Lin Y, Xu L, Li J, Wu Y and Sun Y. 2007. Pyrite framboids in the Permian-Triassic boundary section at Meishan, China: Evidence for dysoxic deposition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253(3–4): 323–331
- Shukolyukov A and Lugmair GW. 1998. Isotopic evidence for the Cretaceous-Tertiary impactor and its type. *Science*, 282(5390): 927–930
- Tang G and Chen Y. 2004. Comment on tracing environmental change with organic carbon isotopes. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(97): 110–115 (in Chinese with English abstract)
- Venkatesan MI and Dahl J. 1989. Organic geochemical evidence for global fires at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature*, 338 (6210): 57–60
- Wang C. 2007. Anomalous hopane distributions at the Permian-Triassic boundary, Meishan, China: Evidence for the end-Permian marine ecosystem collapse. *Organic Geochemistry*, 38(1): 52–66
- Wignall PB and Twitchett RJ. 2002. Extent, duration, and nature of the Permian-Triassic superanoxic event. In: Koebel C and MacLeod KG (eds.). *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*. Boulder, Colorado: Geological Society of America Special Paper 356, 395–413

- Wolbach WS, Gilmour I, Anders E, Orth CJ and Brooks RR. 1988. Global fire at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature*, 334(25): 665–669
- Wolbach WS, Lewis RS and Anders E. 1985. Cretaceous extinctions: Evidence for wildfires and search for meteoritic material. *Science*, 230(4722): 167–170
- Wolbach WS, Widicus S and Kyte FT. 2003. A search for soot from global wildfires in central Pacific Cretaceous-Tertiary boundary and other extinction and impact horizon sediments. *Astrobiology*, 3(1): 91–97
- Xie S, Pancost RD, Yin H, Wang H and Evershed RP. 2005. Two episodes of microbial change coupled with Permo/Triassic faunal mass extinction. *Nature*, 434(7032): 494–497
- Xu D. 2002. Some evidence for a possible extraterrestrial event at/near Permian-Triassic boundary. *Journal of China University of Geoscience*, 13(2): 151–156
- Xu D. and Yan Z. 1993. Carbon isotope and iridium event markers near the Permian/Triassic boundary in the Meishan section, Zhejiang Province, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104(1–4): 171–176
- Xu L, Lin Y, Shen W, Qi L, Xie L and Ouyang Z. 2007. Platinum-group elements of the Meishan Permian-Triassic boundary section: Evidence for flood basaltic volcanism. *Chemical Geology*, 246(1–2): 55–64
- Yin H, Feng Q, Lai X, Baud A and Tong J. 2007. The protracted Permo-Triassic crisis and multi-episode extinction around the Permian-Triassic boundary. *Global and Planetary Change*, 55(1–3): 1–20
- Yin H, Huang S, Zhang K, Hansen H, Yang F, Ding M and Bi X. 1992. The effects of volcanism on the Permo-Triassic mass extinction in South China. In: Sweet WC, Yang Z, Dickins JM and Yin H (eds.). *Permo-Triassic events in the eastern Tethys, stratigraphy, classification, and relations with the western Tethys*. Cambridge University Press, 146–157
- Yin H, Zhang K, Tong J, Yang Z and Wu S. 2001. The global stratotype section and point of the Permian-Triassic boundary (GSSP). *Episodes*, 24(2): 102–114

附中文参考文献

- 曹长群. 2003. 浙江煤山二叠纪—三叠纪过渡期碳同位素变化. 南京: 中国科学院南京地质古生物研究所, 1–43
- 方宗杰. 2004. 二叠纪—三叠纪之交生物大灭绝的型式、全球生态系统的巨变及其起因. 见: 戎嘉余, 方宗杰主编. 生物大灭绝与复苏: 来自华南古生代和三叠纪的证据. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 785–928, 1075–1076
- 南君亚, 刘育燕. 2004. 浙江煤山二叠—三叠系界线剖面有机和无机碳同位素变化与古环境. *地球化学*, 33(1): 9–19
- 欧阳自远. 1996. 小天体撞击与古环境灾变——新生代六次撞击事件的研究. 武汉: 湖北科学技术出版社, 65–93
- 沈文杰, 林杨挺, 王道德, 周永章, 缪秉魁. 2006. 天然富勒烯及其在 P-T 界线地层的研究进展. *地球科学进展*, 21(9): 903–910
- 唐国军, 陈衍景. 2004. 有机碳同位素示踪古环境变化研究. *矿物岩石*, 24(97): 110–115