

* 专题评述 *

大洋碳循环的地质演变*

汪品先

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要 地球表面各圈层中, 大洋是碳循环活跃而容量最大的碳储库, 在地质历史上经历了重大的变化。元古代大气圈的氧化, 引起了海洋碳酸盐沉积的型变和有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变重; 中生代早、中期钙质骨骼浮游生物的繁盛, 导致了海水碳酸盐沉积向深海转移和海洋碳同位素加重; 元古代末期和新生代晚期的大气 CO_2 浓度急剧减低, 又使得无机碳与有机碳同位素差值大幅度减小。大洋碳储库的地质演变史反映了地圈、生物圈的相互作用, 是认识地球系统变化机制的重要切入点; 认识地球表层系统中碳循环在地质尺度上的变化, 是查明温室效应如何影响人类生存环境长期趋势的前提。

关键词 地球系统 地质历史 碳循环 碳同位素 碳酸盐沉积

南极冰芯中 CO_2 浓度变化的发现, 唤醒了人们对碳循环地质演变的注意: 冰期旋回里的 CO_2 浓度增减和冰盖张缩, 两者之间谁是因、谁是果? 由于答案涉及温室气体排放威胁人类社会生存环境的现实问题, 备受学术界内外的关注。然而冰芯提供的记录不过几十万年, 地质记录表明除了冰期旋回, 碳循环还有更长的变化周期和事件递加其上^[1], 没有对其正确的识别就难以理解较短的变化, 更难以预测未来的趋势。为此, 本文对地质历史上大洋碳循环演变的研究现状进行综述, 其中包括南海大洋钻探研究中得出的新认识。

1 大洋碳储库

地球系统的不同圈层中, 碳储库的容量大相悬殊; 圈层之间碳循环的时间尺度也各不相同。表层海洋通过生物与大气之间的碳交换, 突出的是季节变化; 而深海沉积中碳酸盐的沉积、溶解, 则具有万年以至百万年的变化周期。从人类寿命的尺度看, 大洋无疑是地球表面系统活跃的碳储库中最大的一个; 但是从地

球历史的尺度看, 大洋中的碳不过是从大陆壳向大洋壳转移的转运站。总的来说, 储量越大的储库交换越慢。正是由于不同层次、不同尺度的碳循环相互叠加, 决定了地质记录中碳储库历史解读的复杂性^[2]。

从地质角度看, 地球上的碳储库可以分为“地质”储库(岩石圈)与“表层”储库(大气、海洋、生物圈与土壤)两部分。“地质”碳储库大, 包括 5000×10^{18} mol 的碳酸盐和 1300×10^{18} mol 的有机碳; “表层”碳储库只有 3×10^{18} mol, 比地质储库低了 3 个量级^[3]。控制这两个储库间碳通量的是地质作用: “地质”储库的输出是岩石风化后通过河流进入大洋, 和地球深处通过变质和火山作用返回大气的碳; 输入“地质”储库的碳则是碳酸盐与有机质的埋葬。大洋水体是“表层”储库中最大的一个, 碳存量高达 38.4×10^{12} t, 是大气的五六十倍^[4,5], 和大气、生物圈的交换造成了大洋碳储库的不均匀性; 只有“地质”与“表层”储库之间的交换才能造成全大洋碳储库的整体变化。由于地质过程的缓慢, 尽管整个大洋海水的替换只在千年等级, 而整个大洋的碳滞留时间

2006-02-14 收稿, 2006-04-11 收修改稿

* 国家“九七三”项目资助(批准号: G2000078505)

E-mail: pxwang@mail.tongji.edu.cn

却长达 155 ka^[6]、~180 ka^[7] 或者笼统说是十多万年^[8]。因此大洋碳储库在 100 ka 以上的长时间变化,只能在“地质”与“表层”储库之间发生^[9]。

溶解在大洋中的几乎全是无机碳,如果把生物和颗粒都算上,有机碳总含量也不过 1×10^{12} t,比无机碳低两个量级^[4,5]。大洋碳储库的收入以无机碳为主,而输出的碳却是以有机碳和无机碳两种形式沉积,经过溶解作用的“过滤”后进入岩石圈。这种有机碳和无机碳的埋葬比例,决定着海水中碳同位素成分。从海水中结晶形成碳酸盐的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$,反映了大洋碳储库的状况,具体说就是反映了大陆风化输入和沉积输出中有机碳和无机碳的埋葬比例。因此,从海水沉积下来的碳酸盐和碳酸盐的同位素是再造大洋碳储库的两大主要依据。

2 大洋碳酸盐沉积

海洋碳酸盐沉积是大洋碳储库演变历史最直接、也最简便的分析依据。不同时期碳酸盐沉积的特征反映了海水化学的演变历程。

2.1 碳酸盐沉积的阶段

纵观地质历史,隐生宙的碳酸盐以无机或者原核生物诱发的化学沉积为主;显生宙以真核生物的生源沉积为主。其中在太古代末、寒武纪初和侏罗纪,海水化学与碳酸盐沉积作用都发生过根本性的变化,经历了四大阶段:

(1) 太古代 以纤维状文石碳酸盐发育为特征。由于还原条件下海水中有 Fe^{2+} 存在,阻止碳酸盐结晶,海水中过饱和的碳酸盐难以形成晶核产生微晶方解石,却有利于文石纤维的缓慢生长^[10]。同时,1.8 Ga 前的蒸发岩很少有石膏和硬石膏在食盐之前析出,推想当时海水中 SO_4^{2-} 浓度低、而 HCO_3^- 浓度高,因此蒸发时 CaCO_3 先于 CaSO_4 析出,以致缺乏形成石膏所需的 Ca^{2+} ^[11]。

(2) 元古代 以叠层石化学沉淀碳酸盐为特征。因 2.2—1.9 Ga 前含氧量大增,海水不再含 Fe^{2+} ,纤维状文石不再形成,但当时繁盛的生物尚无矿物质骨骼,只是叠层石-生物诱发的化学沉淀碳酸盐广泛分布^[10],是海洋碳酸盐沉积的转型。

(3) 古生代到中生代早期 以浅水型生源碳酸盐为特征。寒武纪初“生命大爆发”之后,众多门

类的多细胞动物化石突然出现,其中许多具有磷灰石质壳体,反映了海水化学的又一次重大变化,可能与大气含氧量剧增、浅海磷酸盐大量堆积有关。此后的生源碳酸盐沉积主要来自珊瑚、贝类、钙藻等底栖生物,分布于浅海水域,但浮游生物形成的深海碳酸盐沉积尚未形成^[12]。

(4) 中生代中期 以来以深海碳酸盐为特征。中生代中期大量出现颗石藻和浮游有孔虫等具钙质壳体的浮游生物,形成深海碳酸盐,导致海水化学的“中生代中期革命”。生源碳酸盐沉积由底栖生物的浅海型转向浮游生物的深水型,是大洋碳循环的又一次重要转型^[9]。

2.2 深海碳酸盐沉积与碳循环的转型

碳酸盐沉积的地质演变历史表明,大洋碳酸盐的过饱和度,是随着具钙质骨骼生物的增多而逐渐下降的。碳酸盐从至多只有原核类微生物参与的化学沉积,到真核生物骨骼组成的生源沉积,生源沉积又从浅水底栖生物转到深海浮游生物,贯穿着地球系统中水圈和生物圈共同变化的经历,也是海水中碳酸盐过饱和度下降的过程。与此相应,大洋碳酸盐补偿深度(CCD)在显生宙逐步加深(图 1)。这一方面是由于中、新生代钙质浮游生物繁盛,远洋碳酸盐供应增加;另一方面也是海平面下降、浅海面积减少的结果。据估算,海平面下降 1 m, CCD 下降 6 m^[13];而显生宙大陆逐渐北移,使得适于碳酸盐沉积的热带浅海面积减少。显生宙低纬($<30^\circ$)浅海面积减少的平均速率是 $\sim 52.6 \times 10^3 \text{ km}^2/\text{Ma}$,同期浅海碳酸盐沉积的面积也以 $\sim 63.0 \times 10^3 \text{ km}^2/\text{Ma}$ 的速率缩小^[14],结果是生源碳酸盐沉积向深海转移。只有在转移之后,深海碳酸盐沉积的堆积和溶化,才成为地球表层系统碳循环的重要环节,出现了调控大气 CO_2 浓度的新型缓冲机制。

生源碳酸盐沉积由浅海型向深水型的转折,是大洋碳循环的转型(图 1)^[9]。有人将这三部曲简化归纳为 3 种模式:非生源沉积为主的“死亡大洋”(Straneglove Ocean),浅水型的“贝壳大洋”(Neritan Ocean)和深水型的“白垩大洋”(Cretan Ocean)^[12],三者分别相当于太古代、古生代和中生代中期以来的海洋。因此,今天海洋碳酸盐沉积在碳循环中所起的重要作用,是地质历史上的新现

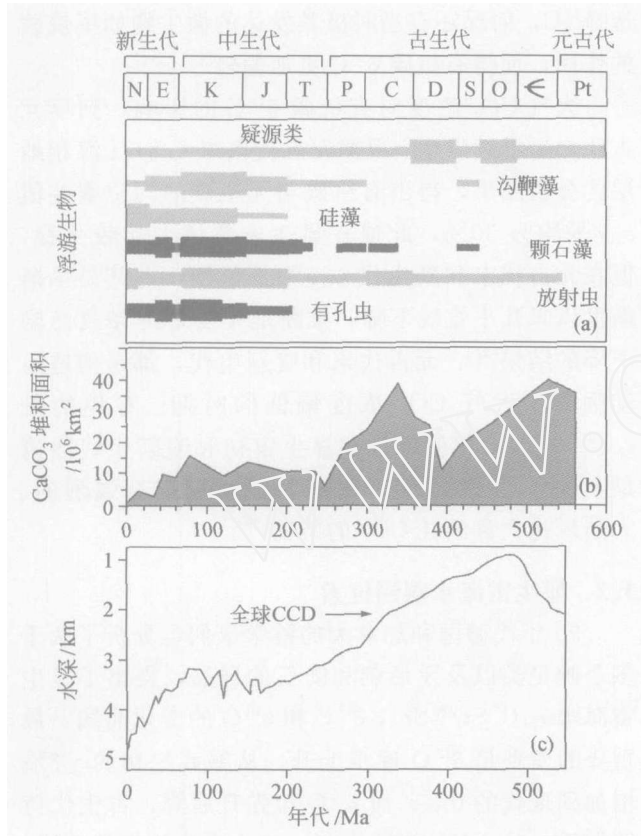


图1 显生宙大洋碳酸盐沉积的变化

(a) 主要浮游生物类别; (b) 碳酸盐堆积面积;
(c) 全大洋碳酸盐补偿深度(据文献[9, 13]改绘)

象, 只有当大洋化学演化到“白垩大洋”的阶段之后, 才可以通过 CCD 溶跃面的升降, 调剂海水和大气化学成分, 才有深海碳酸盐对大气 CO₂ 的响应机制, 形成了地球表层系统中的一种负反馈。

2.3 方解石与文石大洋

二三十年前, 认为海水的主要成分在地质历史上变化不大^[15], 而近年来发现, 至少海水中 $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ 的比值发生过重大变化。随着大洋中脊扩张速率以及由洋底输入海水离子成分的变化, $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ 比值可以有大幅度的升降, 而且反映在碳酸盐沉积记录之中。在 Mg^{2+} 丰富的时期, 海洋生物的钙质骨骼容易形成文石, 化学沉淀的碳酸盐也出现文石、白云石; 否则就形成方解石。因此, 1983 年就提出了“方解石大洋”和“文石大洋”交替的概念^[16]。无论方解石与白云石的比值^[17], 鲕石壳的方解石/文石比例^[18], 或者造礁生

物的骨骼类型和钙质骨骼的石化程度, 都与“方解石大洋”和“文石大洋”相对应^[19]。最近又发现 $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ 比值的变化也记录在海胆的钙质壳体中: 从石炭纪到三叠纪的“文石大洋”时高达 ~3.3, 侏罗、白垩纪的“方解石大洋”时只有 ~1.4, 到现代的“文石大洋”又回升到 ~5^[20]。更加直接的证据来自海成蒸发盐包裹体中的古海水: 前寒武纪晚期、二叠纪和晚新生代的“文石大洋”期, $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) > 2.5$; 寒武纪、志留纪和白垩纪等“方解石大洋”期, $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) < 2.3$ ^[21]。海水化学成分的变化, 必然影响生物的演化。比如以方解石为骨骼的钙质超微化石, 在白垩纪时极度繁盛, 以致大面积形成以超微化石为主体的白垩沉积^[22]; 新生代以来 $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ 急剧回升, 海水化学逐渐变得对钙质超微化石不利, 其中盘星类从中新世开始骨骼退化, 到上新世末最终灭绝, 就是进入“文石大洋”的结果^[19]。

现在, 对于海水 $r_m(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ 变化的认识已经一致, 但这并不意味着对海水化学演化的认识没有分歧。比如近 100 Ma 来的海水 pH 值究竟基本稳定^[23] 还是有显著升高^[24], 意见并不一致。但海水成分在变化绝无疑义, 今天的海水富 SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , 而贫 Ca^{2+} 的特征, 就是白垩纪以来洋底扩张减慢所导致的结果^[21]。

3 大洋碳同位素

从地质角度上看, 大洋碳储库主要有两个来源: 火山+变质作用和陆地风化; 有两个出路: 有机碳与无机碳的沉积。其中有机碳与无机碳的同位素值处于两个极端(表 1), 无论改变来源或出路中任何一项, 海水中溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 就会变化。海洋中形成的有机碳取自大气 CO₂, 无机碳取自海水 HCO₃⁻, 所以有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 与大气圈演化密切相关, 而碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 是研究大洋碳储库的捷径。

表 1 地质尺度碳循环同位素成分的显生宙平均值^[25]

大洋碳循环	成因		$\delta^{13}\text{C}$ 平均值/‰
输入	火山与深部		-5
	陆地岩石风化	有机碳	-22
		无机碳	0
输出	沉积埋葬	有机碳	-29
		无机碳	+1

3.1 有机碳同位素的演化

和碳酸盐一样,地质历史上大洋的碳同位素也经历了重大变化.由于成岩过程中碳酸盐的重结晶对碳同位素的影响比氧同位素更大,所以1980年代以前,总以为古老大洋海水的 $\delta^{13}\text{C}$ 在0‰左右波动,除了许多“噪声”外基本不变,直到90年代才纠正了这种看法^[26].如前所述,全大洋的碳同位素取决于风化与沉积的地质过程,海洋内部的过程从大洋温盐流到海岸上升流,都只能改变局部海域、而不是全大洋的碳同位素.表层海水同位素,凡持续时间 $\geq 10^5\text{a}$ 的长期趋势,都是由河流输入大洋的碳同位素成分、有机碳在碳埋葬中的比例以及合成有机质时(即光合作用)的同位素分馏所决定^[7].因此,生命过程在海洋碳同位素变化中起着关键作用.

地质时期里,随着大气 CO_2 浓度和生物圈的演变,海洋碳储库及其同位素成分发生变化.隐生宙从还原性大气到氧化大气的转变,引起有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显变重.元古代早期2.2 Ga前到1.9 Ga前,大气 $[\text{O}_2]$ 上升到现代水平的15%以上,有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值也从2.2 Ga前低于-30‰的轻值,向1.9 Ga以后的较重值转移(图2).原因在于2.2 Ga前还原型大气以 CO_2 为主,植物可以从无限量的 CO_2 中充分

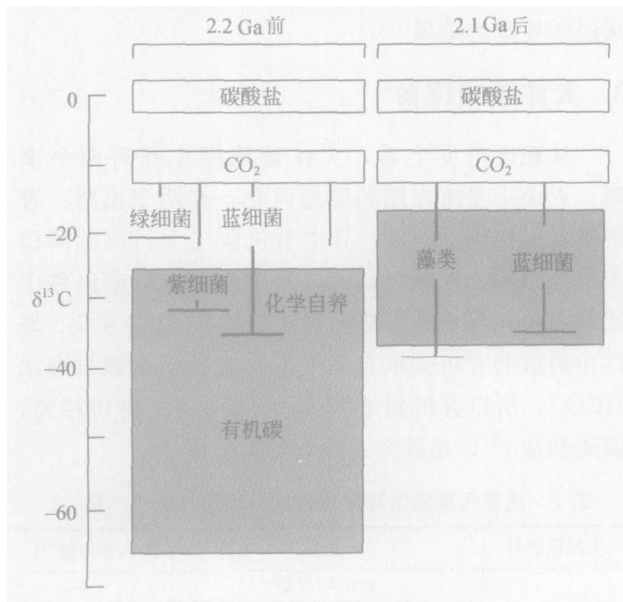


图2 元古代早期2.2 Ga前后大洋有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值(灰色区)的差别
(根据文献^[27]改绘)

选择 ^{12}C ,何况还有当时极其发达的微生物如甲烷菌的作用,使得有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 更加偏轻^[27].

大气 CO_2 浓度对有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响,到早元古代之后继续发生.根据元古代以来0.8 Ga海相地层的分析结果,得出有机碳与无机碳的同位素差值 ϵ_{TOC} 平均为30‰,此值在显生宙整体上比较平稳,但在元古代末和新生代 ϵ_{TOC} 为低值期,尤其是早渐新世以来几乎直线下降,推断是大气 CO_2 浓度急剧下降的结果^[28].元古代末和晚新生代,都是构造运动强烈、大气 CO_2 浓度偏低的时期.有趣的是 r_m ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)比值也是在显生宙初和晚新生代数值最大(>0.709),反映出这两段时期都有强烈的、大陆风化大量消耗 CO_2 的特征^[29].

3.2 显生宙海水碳同位素

90年代德国和加拿大的科学家们,分析了两千多个腕足类以及牙形刺和箭石的样品,得出了显生宙海水 r_m ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化曲线,最重要的发现是 $\delta^{18}\text{O}$ 逐步上升,从寒武纪初的-8‰增加到现代的0‰;而 $\delta^{13}\text{C}$ 却先升后降,古生代持续加重,从-1‰增至+4‰,进入中生代突然下降,直至今日在+2‰上下波动(图3)^[26, 30].

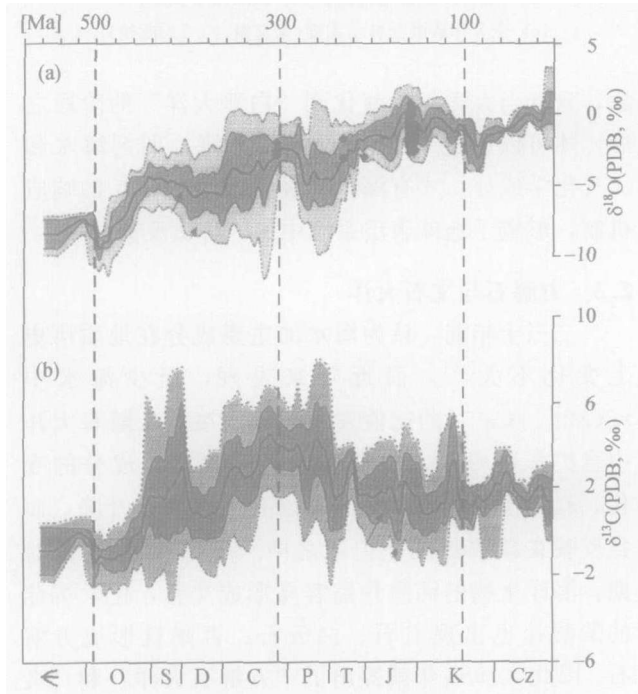


图3 显生宙海水的(a) $\delta^{18}\text{O}$ 与(b) $\delta^{13}\text{C}$ 变化^[26]
(根据腕足类等化石测得值改绘)

然而仔细考察,中新世的碳同位素记录并不就是波动.根据岩石全样分析所得的0.2 Ga来无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的记录,可以看出海相碳酸钙的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从侏罗纪到中新世中期加重了 $\sim 1.1\%$,而此后又减轻了 2.5% ,转折点在 14 Ma 左右(图 4(c)),显然与“蒙特里碳位移”时期堆积了巨量的有机碳有关^[8].这种长期趋势被解释为板块运动“威尔逊旋

回”的产物:中中新世以前属“威尔逊旋回”的前半段,随着联合大陆崩解,海面上升(图 4(a)),被动大陆边缘增大,原来锁定在大陆的营养元素输入海洋,几个浮游生物门类得以繁盛,更多的有机质堆积在新张开的大西洋海盆;中新世中期起,碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻,代表了在“威尔逊旋回”后半段的相反趋势^[8].

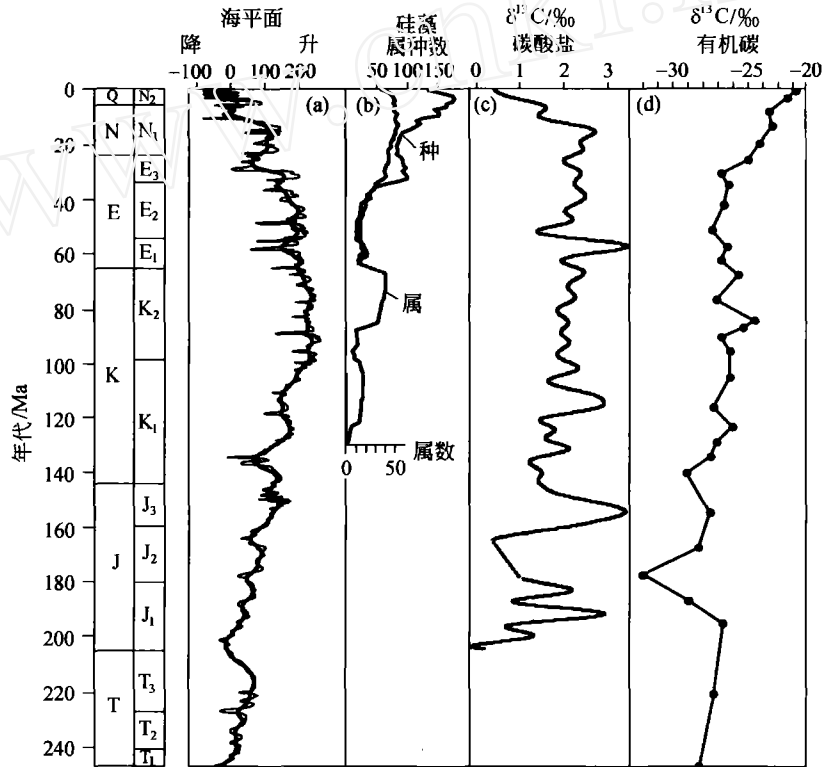


图 4 中-新生代浮游植物、海平面和碳同位素曲线
(根据文献[8]改绘)

值得注意的是有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $\sim 30\text{ Ma}$ 以来持续加重,与无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 在 14 Ma 后变轻的趋势背道而驰^[8](图 4(d)).对此可以有 3 种解释:(1)大陆的有机页岩地层风化加强,使得更多的轻 $\delta^{13}\text{C}$ 输入大洋;(2)浮游植物个体增大,因为个体大的细胞产生的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 较重;(3)有新型的光合作用途径发展,无论海洋浮游植物的 β -羧化光合作用途径,或者陆地植物的 C4 光合作用途径,都能使有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变重.其中光合作用途径的更新,是当前学术界研究的一大热点.资料表明,现代的大洋浮游植物处在特殊条件之下:生产力高,而大气 CO_2 浓度

低,因此光合作用的碳同位素分馏处在最低值^[31].

3.3 碳同位素事件与旋回

地质历史上大洋碳储库频繁变化,除了上述总趋势外,还有众多的事件和可能的旋回.碳同位素显著位移的事件,都发生在气候、生物圈的重大变革期,讨论得较多的如晚泥盆世弗拉斯期和法门期之间的正偏移与大绝灭^[32, 33],二叠纪末的负偏移与大绝灭事件^[34],早白垩世凡兰今期和浩特里夫期之间和早、晚阿普第期的正偏移与黑页岩的大量堆积^[35],晚白垩世正偏移与海侵、负偏移与海退的关系^[36]等等.由于碳同位素事件与洋面升降、碳酸盐

台地的张缩对应明确,因而也是可靠的地层对比标准^[35, 37].

碳同位素旋回除了 10^4 — 10^5 年等级与轨道周期相关的以外,更长的如显生宙的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 有大约 100 Ma (94—125 Ma) 和 30 Ma (29—35 Ma) 的长周期,有人根据周期性性质将显生宙分为 6 个阶段^[38],相当于构造运动的准周期;较短的如中白垩缺氧事件的 $\delta^{13}\text{C}$ 正异常,无论有机碳或碳酸盐均有表现,反映有机质在深海的大量堆积^[39].

4 晚新生代大洋的碳循环

4.1 晚新生代碳同位素变轻

晚新生代大洋碳同位素变轻,其实 Shackleton^[40]早就提出.测制了新生代深海碳酸盐全样的 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线之后,他发现中新世中期以来大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻约 2.5‰ (图 5).不过当时以为只是有机碳和无机碳储库的比值决定大洋 $\delta^{13}\text{C}$,因而片面地解释为大量有机碳氧化使得 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻,从而推断中新世中期以来大气 O_2 减少大约 20%;但这种推论的前提是光合作用的碳同位素分馏比例不变,而近来的研究发现这种分馏作用在新生代明显下降.证据表明,在晚始新世之后、早中新世之前,光合作用的碳分馏突然减小,晚第三纪无机碳和有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的差值比白垩-早第三纪小 5%—7%^[41],与文献[28]的研究相一致.因此,至少上新-更新世以前沉积有机碳的储库是在增大,不是减少;晚第三纪大气 O_2 浓度应当上升,而不是下降^[41].

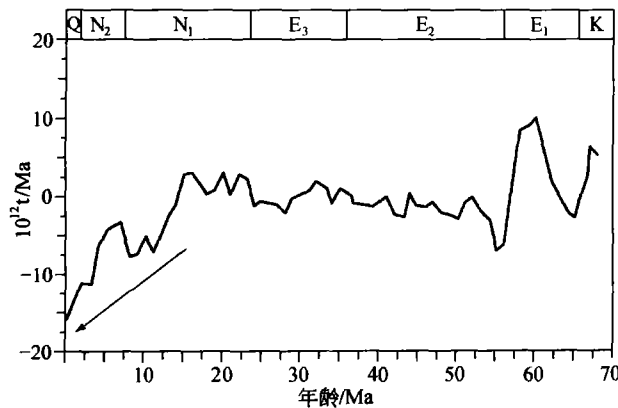


图5 用新生代碳酸盐全样 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线推算的全球有机碳储库的变化
(据文献[40]改绘)

但是对晚新生代 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻也还有另一种解释: $r_m(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})$ 和 $r_m(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 比值都能反映风化作用,但 Sr 更多在碳酸盐岩、Os 更多在有机页岩中;14 Ma 之后 $r_m(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})$ 剧增而 $r_m(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 的增势反而变慢,反映了有机页岩风化增多,使得输入大洋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变轻^[42],这实际上支持前述 3.2 节 3 种解释中的第一种.

4.2 南海的碳同位素记录

大洋钻探 ODP 184 航次,第一次取得了南海近 30 Ma 来的深海记录,也第一次取得了晚第三纪以来连续的碳同位素剖面(图 6),从而为全大洋提供了较高分辨率的单井连续记录^[43].将南海 ODP 1148 井的记录与 Zachos 等^[44]根据全球四十多个站位资料合成的全大洋同位素曲线相比,两者基本对应,但又有所区别.大体以 16—17 Ma 为界,此前的氧同位素记录南海明显轻于全大洋,差距在 1‰ 以内,碳同位素则两者比较接近;此后则趋势相反,氧同位素两者接近,而南海的碳同位素显著较全大洋为轻,最多可相差 1.5‰.这种变化,可能与 ~17 Ma 南海海底扩张结束后,底层水的来源转移有关;而两者差值中多次百万年等级的波动,特别像 $\delta^{13}\text{C}$ 在 10 Ma 和 1 Ma 左右的负向游移,应当是重要的区域性环境信息,有待进一步研究.在这里,只对大洋碳储库整体的变化进行讨论.

首先引人瞩目的是 15—16 Ma 以来碳同位素的总趋势:1148 站底栖和浮游有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$,从 16 Ma 以来都变轻了 2‰ 以上^[45],与 Shackleton^[40]的分析(图 5)一致;而同一口井有机质来源的黑炭,却变重了 4‰ 以上^[46](图 6).无机碳同位素变轻、有机碳同位素变重,正符合上述两者差值 ϵ_{TOC} 在晚新生代显著减小的趋势,反映了晚新生代大气 CO_2 浓度下降、光合作用的碳分馏减弱^[41],和 600 Ma 前元古代末构造运动强烈、大气 CO_2 浓度骤减时的情况相似^[28].

ODP 1148 站的碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线上,有明显的 3 个重值阶段,对应已知的 3 大事件:24—20 Ma 的渐新-中新世事件,17—14 Ma 的“蒙特利碳位移(Monterey Carbon Shift)”事件,以及 10—6.5 Ma 的“生源物勃发(Biogenic Bloom)”事件(图 6).前人的研究,比较注意 $\delta^{18}\text{O}$ 而不太看重 $\delta^{13}\text{C}$.比如渐新世到中新世从 33.5 Ma 到 9 Ma 之间,发现有十

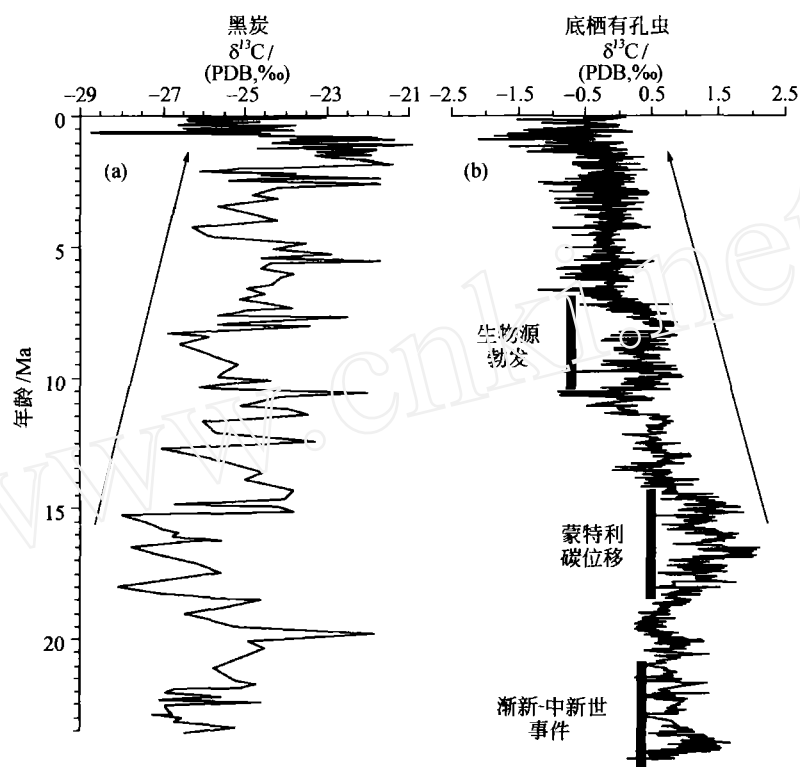


图6 南海 ODP 1148 井(18°50'N, 116°34'E)晚第三纪以来(a)黑炭和(b)底栖有孔虫碳同位素的变化趋势
(根据文献[45, 46]绘制)

几次 $\delta^{18}\text{O}$ 变重事件, 都与冰盖消长和海平面升降相联系^[47,48], 被用来反映南极冰盖形成发育的历史; 而对这些事件里碳储库变化的历史, 却缺乏系统研究. 南海的岩芯, 给了我们利用新材料去重新认识这段历史的机会.

从地质的长尺度上讲, 碳同位素重值阶段与大气 CO_2 低浓度相对应^[25]. 1148 站 $\delta^{13}\text{C}$ 的 3 个事件都是大洋高生产力、尤其是硅藻的繁盛期. 今天的地球系统里, 硅藻和蛋白石沉积代表高生产力, 但是主要在南大洋等高纬区; 而这些碳同位素重值阶段却是硅藻在低纬海区繁盛, 形成蛋白石沉积. 渐新-中新世事件在热带北大西洋形成 23—22 Ma 的蛋白石高值^[49]; 蒙特利期硅藻沉积在热带太平洋和加利福尼亚大面积分布^[50]; “生源物勃发”原先以为只是热带东太平洋的事件^[51], 现在看至少是热带印度-太平洋的共同事件, 都经历了硅质和钙质生源物的共同高值期^[52].

可能正是高生产力、尤其是硅藻繁盛带来的有机碳大量沉积, 造成了大洋碳储库的 $\delta^{13}\text{C}$ 重值, 同时也降低了大气 CO_2 浓度, 最后导致冰盖的增大.

因此, 每个重值阶段都有冰盖增长事件相伴: 24—20 Ma 的渐新-中新世事件导致南极冰盖增长的所谓 “Mi1” 事件^[47]; 蒙特利碳位移后期, 是 14 Ma 前后的南极冰盖快速增长^[53,54]; 而原以为 10—6.5 Ma 的 “生源物勃发” 事件, 局部延续到 3.5 Ma^[52], 直接与北半球冰盖的形成相衔接.

4.3 碳同位素的偏心率长周期

南海大洋钻探航次后研究的重大成果之一, 是大洋碳储库偏心率长周期的发现, 表现为碳同位素重值期 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$) 0.4 Ma 的周期性出现, 在各大洋浮游和底栖有孔虫记录中普遍存在^[1, 55]; 而在近百万余年来 $\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$ 出现的周期因受干扰而延长, 并导致极地冰盖的显著增大^[56]. 上述中新世 $\delta^{13}\text{C}$ 重值阶段的一个重要特征, 也是大洋碳储库的不稳定性, 表现为 $\delta^{13}\text{C}$ 随 0.4 Ma 偏心率长周期的显著波动. 以蒙特利事件为例, 早在 20a 前就发现中新世中期有一系列的 $\delta^{13}\text{C}$ 重值期, 称为 carbon maximum (CM), 分别排序为 CM1-CM-7, 其中 CM1-6 都在

蒙特利碳位移之中^[50, 57]. 蒙特利碳位移使大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 加重 1‰, 而 14 Ma 左右 (14.2—13.8 Ma) 的“中新世气候转变 (MMCT)”, 氧同位素急剧变重, 南极冰盖剧增, 是新生代气候 3 大变化期之一^[53]. 与第四纪北半球冰盖的增长过程相似, 这次南极冰盖的增长之前, 也是 $\delta^{13}\text{C}$ 的偏心率长周期延长到近 0.6 Ma, 紧接着发生 $\delta^{13}\text{C}$ 负位移, 然后才是冰盖剧增、 $\delta^{13}\text{C}$ 突然变重, 而且也是 $\delta^{18}\text{O}$ 由 40 ka 周期转为 100 ka 周期^[54]. 如果注意到渐新-中新世之交的冰盖增长事件, 也是在偏心率长周期上先发生 $\delta^{13}\text{C}$ 负位移, 再有 $\delta^{18}\text{O}$ 变重^[58], 那么大洋碳储库偏心率长周期的变化对冰盖增长的影响, 应当没有疑问^[55].

在大洋碳储库里, 偏心率长周期不仅记录在各大洋浮游和底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 中, 同时也表现为海洋沉积的碳酸盐旋回. 这种周期性, 推测是低纬过程通过风化作用和海洋浮游植物的变化而影响大洋碳储库, 但是具体机理的揭示与证实, 尚待进一步探索. 当前地球正处在又一次碳同位素重值期, 理解大洋碳储库的周期演变及其气候影响, 是对气候环境长期变化趋势作正确预测的前提^[1, 55].

5 结束语

通过以上对地质历史上大洋碳储库整体变化的简要回顾, 对于研究地球系统科学至少以下的启发:

(1) 大洋碳储库的变化, 是整个地球系统圈层相互作用的产物, 远不是单用水循环或者冰盖变化所能解释. 由于高分辨率古气候研究以晚第四纪短期记录为主, 而第四纪气候系统又是在南、北极两大冰盖控制下的特有现象, 很容易将碳储库的变化归结为冰盖变化引起的次生现象. 同时, 南极冰芯中大气 CO_2 浓度和 $\delta^{18}\text{O}$ 一起变化的发现, 既激起了研究碳循环变化机理的兴趣, 也加强了碳循环在轨道尺度上受冰盖控制的观念. 但是越来越多的证据表明, CO_2 浓度早于北半球冰盖发生变化^[59], 只是今天学术界对碳循环的认识, 还不足以解释它和气候变化之间的关系^[4]. 在这种背景下, 大洋碳储库偏心率长周期的发现^[55]具有特殊的重要性: 既然碳在大洋储库中的滞留时间在 10^5a 尺度, 全大洋性质的碳储库变化集中反映在偏心率长周期上, 只有认识这种长周期, 才可能正确理解短周期的变化, 才

可能对未来环境的自然演变趋势做出正确的预测.

(2) 对于 10^5a 以上尺度的气候环境变化, 习惯上归因于构造因素. 然而近来的研究, 揭示了数十万至数百万年尺度上的气候变化周期性现象. 比如数值模拟已经发现, 中白垩世大洋缺氧事件之所以多期发生, 可能是磷的超值供应引起海洋系统数百万年尺度的“自振荡”所致^[60]; 前述中中新世蒙特利期结束时的气候变冷事件, 可能是由 0.4 Ma 偏心率长周期最低值, 和 1.20 Ma 斜率长周期最低值的巧合所引起^[61], 而这种天文周期的特殊情况每 2.40 Ma 就可以出现一次^[54]. 由此看来, 20 年前提出的渐新-中新世 $\delta^{13}\text{C}$ 3 大全球性旋回 (36.5—24.5 Ma, 24.5—16 Ma, 16—9 Ma)^[62], 中新世 $\delta^{13}\text{C}$ 的上述 3 大重值期, 以及南海 1148 井 $\delta^{13}\text{C}$ 的百万年长周期 (图 6) 的成因, 都值得从天文上的轨道驱动, 与海洋系统内反馈的角度重加考虑.

(3) 大洋碳储库的地质演变史, 实质上是地圈、生物圈相互作用的历史. 生命演化改造了大气圈成分, 大气圈和水圈的变化又调控着生命演化的历程, 所有这些都对大洋碳储库发生影响. 元古代大气圈的氧化, 与叠层石的广泛分布和有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 变重相对应; 中生代早、中期钙质骨骼浮游生物的繁盛, 导致了海水碳酸盐的不饱和与碳同位素变重; 元古代末期和新生代晚期的大气 CO_2 浓度急剧减低, 又使得无机碳与有机碳同位素差值急剧降低. 通过碳酸盐沉积和碳同位素研究大洋碳储库的地质演变, 是近年来才认真提出的科学问题; 然而现在的认识还只是个开端, 碳酸盐沉积和碳同位素变化间的关系, 大洋碳储库变化的机理, 以及碳储库反映的地圈与生物圈之间的关系, 都远远没有查明. 追索碳储库变化机理, 是一个地球系统科学的典型课题, 而追索的结果又势必影响整个地质历史的解释. 近年来, 我国学术界对于从古生代到第四纪的碳储库变化都取得了重要进展^[32, 34, 46, 55, 56], 大洋碳储库演变的进一步研究, 应当列为我国今后科学前沿探索的重点课题之一.

致谢 本文承田军博士协助制图, 特此致谢.

参 考 文 献

- 汪品先, 田 军, 成鑫荣, 等. 探索大洋碳储库的演变周期. 科

- 学通报, 2003, 48(21): 2216—2227
- 2 汪品先. 气候演变中的冰和碳. *地质前缘*, 2002, 9(1): 85—93
 - 3 Berner R A, Caldeira K. The need for mass balance and feedback in the geochemical carbon cycle. *Geology*, 1997, 25: 955—956
 - 4 Falkowski P G, Scholes R J, Boyle E, et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of the Earth as a system. *Science*, 2000, 290: 291—294
 - 5 Sigman D M, Boyle E A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature*, 2000, 407: 859—869
 - 6 Cramer B S, Wright J D, Kent D V, et al. Orbital climate forcing of $\delta^{13}\text{C}$ excursions in the late Paleocene-early Eocene (chrons C24n-C25n). *Paleoceanography*, 2003, 18(4): 1097
 - 7 Kump L R. Interpreting carbon-isotope excursions: Strangelove oceans. *Geology*, 1991, 19: 299—302
 - 8 Katz M E, Wright J D, Miller K G, et al. Biological overprint of the geological carbon cycle. *Marine Geology*, 2005, 217: 323—338
 - 9 Ridgwell A. A Mid Mesozoic revolution in the regulation of ocean chemistry. *Marine Geology*, 2005, 217: 339—357
 - 10 Sumner D Y, Grotzinger J P. Were kinetics of Archean calcium carbonate precipitation related to oxygen concentration? *Geology*, 1996, 24: 119—122
 - 11 Grotzinger J P, Kasting, J F. New constraints on Precambrian ocean composition. *Journal of Geology*, 1993, 101: 235—243
 - 12 Zeebe R E, Westbroek P. A simple model for the CaCO_3 saturation state of the ocean: The “Strangelove”, the “Neritan”, and the “Cretan” Ocean. *Geochem. Geophys. Geosys*, 2003, 4(12): 1104, doi: 10. 1029/2003GC000538
 - 13 Boss S K, Wilkinson B H. Planktogenic / eustatic control on craton/oceanic carbonate accumulation. *Journal of Geology*, 1991, 99: 497—513
 - 14 Walker L J, Wilkinson B H, Ivany L C. Continental drift and Phanerozoic carbonate accumulation in shallow-shelf and deep-marine settings. *Journal of Geology*, 2002, 110: 75—87
 - 15 Holland H D. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. New York: Wiley, 1978
 - 16 Sandberg P A. An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature*, 1983, 305: 19—22
 - 17 Mackenzie F T, Morse J W. Sedimentary carbonates through Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3281—3295
 - 18 Wilkinson B H, Owen R M, Carroll A R. Submarine hydrothermal weathering, global eustasy, and carbonate polymorphism in Phanerozoic marine oolites. *J Sedimentary Petrology*, 1985, 55: 171—183
 - 19 Stanley S M, Hardie L A. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 1998, 144: 3—19
 - 20 Dickson J A D. Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Science*, 2002, 298: 1222—1224
 - 21 Lowenstein T K., Timofeeff M N, Brennan S T, et al. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. *Science*, 2001, 294: 1086—1088
 - 22 Stanley S M, Ries J B, Hardie L A. Seawater chemistry, coccolithophore population growth, and the origin of Cretaceous chalk. *Geology*, 2005, 33: 593—596
 - 23 Lenarchand D, Caillardet J, Lewin E, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature*, 2000, 408: 951—954
 - 24 Tyrrell T, Zeebe R E. History of carbonate ion concentration over the last 100 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(17): 3521—3530
 - 25 Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. *Chemical Geology*, 1999, 161: 181—198
 - 26 Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 1999, 161: 59—88
 - 27 Des Marais D J. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Proterozoic Eon. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 185—193
 - 28 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: 103—125
 - 29 Veizer J, Buhl D, Diener A, et al. Strontium isotope stratigraphy: Potential resolution and event correlation. *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 1997, 132: 65—77
 - 30 Veizer J, Bruckschen P, Pawellek F, et al. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 1997, 132: 159—172
 - 31 Arthur M A, Dean W E, Claypool G E. Anomalous ^{13}C enrichment in modern marine organic carbon. *Nature*, 1985, 315: 216—218
 - 32 Chen D, Tucker M E, Shen Y, et al. Carbon isotope excursions and sea level change: Implications for the Frasnian-Famennian biotic crisis. *Jour. Geol Soc, London*, 2002, 159: 623—626
 - 33 Godd ris Y, Joachimcki M M. Global change in the Late Devonian: Modelling the Frasnian-Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 2004, 202: 309—329
 - 34 Jin Y G, Wang Y, Wang W, et al. Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic Boundary in South China. *Science*, 2000, 289: 432—436
 - 35 Weissert H, Lini A, F llmi K B, et al. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning e-

- vents: A possible link? *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 1998, 137: 189—203
- 36 Jarvis I, Mabrouk A, Moody R T J, et al. Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethys and Boreal realms. *Palaeo, Palaeo, Palaeo*, 2002, 188: 215—248
- 37 Ferreri V, Weissert H, D'Argenio B, et al. Carbon isotope stratigraphy: A tool for basin to carbonate platform correlation. *Terra Nova*, 1997, 9: 57—61
- 38 Prokoph A, Veizer J. Trends, cycles and nonstationarities in isotope signal of phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 1999, 161: 225—240
- 39 Bowman A R, Bralower T J. Paleoenvironmental significance of high-resolution carbon isotope records across the Cenomanian-Turonian boundary in the Western Interior and New Jersey coastal plain, USA. *Marine Geology*, 2005, 217: 305—321
- 40 Shackleton N J. Oceanic carbon isotope constraints on oxygen and carbon dioxide in the Cenozoic atmosphere. In: Sundquist E T, Broecker W S, Eds., *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Geophysical Monograph, 1985, 32: 412—418
- 41 Derry L A, France-Lanord C. Neogene growth of the sedimentary organic carbon reservoir. *Paleoceanography*, 1996, 11: 267—275
- 42 Ravizza G. Variations of the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 118: 335—348
- 43 汪品先, 赵泉鸿, 葛知潜, 等. 南海三千万年的深海记录. *科学通报*, 2003, 48(21): 2206—2215
- 44 Zachos J S, Pagani M, Sloan L, et al. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 2001, 292: 686—693
- 45 赵泉鸿, 汪品先, 成鑫荣, 等. 中新世“碳位移”事件在南海的记录. *中国科学*, 2001, D31(10): 808—815
- 46 Jia G, Peng P, Zhao Q, et al. Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in East Asia: Stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea. *Geology*, 2003, 31: 1093—1096
- 47 Miller K G, Wright J D, Fairbanks R G. Unlocking the ice house: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *Jour Geoph Res*, 1991, 96(B4): 6829—6848
- 48 Miller K G, Mountain G S, Browning J V, et al. Cenozoic global sea level, sequences, and the New Jersey transect: Results from coastal plain and continental slope drilling. *Reviews of Geophysics*, 1998, 36: 569—601
- 49 Mikkelsen N, Barron J A. Early Oligocene diatoms on the Ceara Rise and the Cenozoic evolution of biogenic silica accumulation in the low-latitude Atlantic. In: Shackleton N J, Curry W B, Richter C, Eds. *Proc ODP, Sci Results*, 1997, 154: 483—490
- 50 Vincent E, Berger W H. Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene: The Monterey hypothesis. In: Sundquist E T, Broecker W S, Eds., *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Geophysical Monograph, 1985, 32: 455—468
- 51 Farrell J W, Raffi L, Lanecek T R, et al. Late Neogene sedimentation patterns in the eastern equatorial Pacific Ocean. *Proc ODP, Sci Results*, 1995, 133: 717—755
- 52 Dickens G R, Owen R M. The latest Miocene—early Pliocene biogenic bloom: A revised Indian Ocean perspective. *Marine Geology*, 1999, 161: 75—91
- 53 Shevenell A E, Kennett J P, Lea D W. Middle Miocene Southern Ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion. *Science*, 2004, 305: 1766—1770
- 54 Holbourn A, Kuhnt W, Schulz M, et al. Impacts of orbital forcing and atmospheric carbon dioxide on Miocene ice-sheet expansion. *Nature*, 2005, 438: 483—487
- 55 Wang P, Tian J, Cheng X, et al. Major Pleistocene stages in a carbon perspective: The South China Sea record and its global comparison. *Paleoceanography*, 2004, 19, doc. 10. 1029/2003PA000991
- 56 Wang P, Tian J, Cheng X, et al. Carbon reservoir change preceded major ice-sheets expansion at Mid-Brunhes Event. *Geology*, 2003, 31: 239—242
- 57 Woodruff F, Savin S M. Mid-Miocene isotope stratigraphy in the deep sea: High-resolution correlations, paleoclimatic cycles, and sediment preservation. *Paleoceanography*, 1991, 6(6): 755—806
- 58 Zachos J S, Shackleton N J, Revenaugh J S, et al. Flower B P. Climate response to orbital forcing across the Oligocene-Miocene boundary. *Science*, 2001, 292: 274—278
- 59 Shackleton N J. The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity. *Science*, 2000, 289: 1897—1902
- 60 Handoh I C, Lenton T M. Periodic mid-Cretaceous oceanic anoxic events linked by oscillations of the phosphorus and oxygen biogeochemical cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(4), 1092, doi: 10. 1029/2003GB002039
- 61 Abels H A, Hilgen F J, Krijgsman W, et al. Long-period orbital control on middle Miocene global cooling: Integrated stratigraphy and astronomical tuning of the Blue Clay Formation on Malta. *Paleoceanography*, 2005, 20, PA4012, doi: 1029/2004PA001129
- 62 Miller K G, Fairbanks R G. Oligocene to Miocene carbon isotope cycles and abyssal circulation changes. In: Sundquist E T, Broecker W S, Eds. *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Geophysical Monograph, 1985, 32: 469—486