

牙形石微量元素对生物绝灭事件的响应: 以二叠—三叠系全球层型剖面第一幕绝灭事件为例

赵来时, 吴元保, 胡兆初, 周 炼, 刘勇胜, 史玉芳, 张素新, 童金南, 袁 鹏

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 首次系统地利用浙江长兴煤山剖面牙形石化石, 依托中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)获取牙形石微区原位元素含量信息。结果显示, 牙形石的Ce异常和稀土总量出现快速的波动, 它们均反映出P/T之交环境(氧化—还原、生态条件等)的不稳定性。这些微量元素特征可以很好地与古海洋环境和生物绝灭事件耦合。这一研究将为系统探索全球古生代末生物大灭绝及其后生物复苏的过程、时限与古海洋化学及古生态变化性质等问题的研究提供新的途径, 并有望对这些重要科学问题提供有效的制约。

关键词: 牙形石; 微量元素; 原位; 生物绝灭事件; 激光剥蚀等离子体质谱仪。

中图分类号: Q911

文章编号: 1000—2383(2009)05—0725—08

收稿日期: 2009—02—10

Trace Element Compositions in Conodont Phosphates Responses to Biotic Extinction Event: A Case Study for Main Act of Global Boundary Stratotype Section and Point of the Permian-Triassic

ZHAO Lai-shi, WU Yuan-bao, HU Zhao-chu, ZHOU Lian, LIU Yong-sheng,
SHI Yu-fang, ZHANG Su-xin, TONG Jin-nan, YUAN Peng

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract Trace element compositions in Upper Permian conodonts with low color alteration index were measured in situ by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) from a stratigraphic section of the Meishan in Changxing, Zhejiang Province. The results show that the Ce anomalies and rare earth element (REE) concentrations are characterized by fast fluctuation. These features indicate highly fluctuating environmental conditions including redox and instable ecosystem conditions during the P/T transition. The element compositions couple well with the paleo-oceanic environment and the biotic crisis. The study effectively defines and offers new approach for the key issues to the biotic extinction and recovery process, time limit, paleo-ocean chemistry and paleoecology at the end of the Permian.

Key words: conodont; trace element; in situ; biotic extinction event; LA-ICP-MS.

古海相沉积岩中可靠的微量元素记录可以很好地揭示海洋物质的输入量和海水的化学成分特征, 它们对于理解古海洋的长期演化以及缺氧事件有关的生物大绝灭事件及其原因等具有非常重要的指示意义(Reynard *et al.*, 1999; Girard and Lécuyer, 2002; Lécuyer *et al.*, 2004)。由于有成因意义的微量元素可以在海水和沉积物界面很快地被

海洋生物中的磷酸盐组分吸收(Veeh, 1982), 生物成因磷酸盐的微量元素被广泛地应用到古海洋学中, 如鉴定不同的水体来源(Felitsyn *et al.*, 1998)、根据Ce异常特征来确定古海水的氧化还原条件(Wright *et al.*, 1987; Girard and Lécuyer, 2002)以及根据稀土元素的总量来确定海水中陆缘物质输入量的变化等(Grandjean *et al.*, 1988)。由于牙形

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 40872003, 40673020); 国家自然科学基金重点项目(Nos. 90714010); 国家自然科学基金创新研究群体项目(Nos. 40621002); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项资金。

作者简介: 赵来时(1966—), 教授, 主要从事牙形石古生物地层学、古生态及演化研究。E-mail: lszhao@cug.edu.cn

石在古生代到中生代的古海洋地层中广泛存在并具有较为重要的地层学意义, 它们的微量元素组成对于指示地质历史时期古海洋的特征具有非常重要的意义(Girard and Albarède, 1996; Reynard *et al.*, 1999; Girard and Lécuyer, 2002; Lécuyer *et al.*, 2004). 但是, 由于牙形石的体型较小, 除乳白色牙冠外, 其余部分易受后期成岩作用影响(Trotter and Eggins, 2006), 所以利用 LA-ICP-MS 对牙形石中乳白色牙冠进行高精度和高分辨率的微量元素分析, 具有非常重要的意义. 作为全球显生宙最大的生物绝灭事件, 它对以古示今来研究现代生物与环境的关系显得越来越重要, 因此二叠纪—三叠纪(P/T)之交的生物危机倍受学者们的关注. 目前有关这次生物绝灭的形式还一直存在争论(Yin and Tong, 1998; Jin *et al.*, 2000; Erwin *et al.*, 2002; 方宗杰, 2004a), 即生物到底是一次性绝灭还是分阶段多次绝灭的, 而在这一认识上的分歧又直接影响对生物绝灭原因的认识. 不管是哪种观点, 前人主要是从生态系统上层——无脊椎动物和生态系统底层——微生物及全球事件开展工作的(黄咸雨等, 2007), 继而反映 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式及环境与生物的危机特征.

以上均是激烈争论的问题, 这也正体现了 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式和原因研究的活力所在. 引起上述争论的主要原因之一在于目前获得的有关 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式和原因证据很多是多解和不确定的. 那么现有 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式和原因研究中, 都是基于古生物化石记录或沉积记录. 前者受人为化石鉴定、获取化石的难易程度等各种复杂因素影响, 而后者受沉积相及成岩、成岩后期改造等多种因素影响. 因此, 能不能直接从生物体、特别是微体古生物本身生理结构所固有的原位微量元素组成来研究古、中生代之交生物大规模绝灭的模式、生物体组分与当时古海水化学关系及古生态变化性质十分重要.

我国煤山剖面被认为是 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式和原因等大事件研究的最佳天然实验室. 随着先进的大型仪器设备的引进和实验技术方法的创新, 从牙形石微体古生物化石角度来研究地质历史时期牙形石微区原位 LA-ICP-MS 微量元素分析显示出巨大的潜力. 本文首次对浙江长兴煤山二叠—三叠系全球层型剖面第 24~26 层中高分辨率牙形石进行了系统微区原位 LA-ICP-MS 微量元素分析, 结果显示这些微量元素特征可以很好地与

古海洋环境和生物绝灭事件耦合.

1 地质背景和样品

二叠纪—三叠纪之交是地质历史上的最重大的转折时期之一, 发生了显生宙最大的生物更替事件和各种稀有特大地质事件. 通过几代人的努力, 国内外学者围绕二叠纪—三叠纪之交群集绝灭事件已取得大量高水平成果, 但有关 P/T 之交的生物大规模绝灭的模式和原因等关键问题还一直存在争论.

目前, 有关二叠纪—三叠纪之交的生物大规模绝灭以突变式和灾变式观点占主导地位, 主要有一次性灾变事件和多期次突变事件两大类意见. 吴顺宝等(1988)根据四川华莹山剖面的研究, 提出了二叠纪—三叠纪之交的生物大绝灭实际上是由 3 次绝灭组成的多期次绝灭, 其后在华南地区得到了广泛的应用. 目前在长兴煤山剖面这 3 条绝灭线被分别定在 24D 之顶、26 层之顶和 28 层之底(Yin and Tong, 1998; Yin *et al.*, 2001); 或在 24D 之顶、24E 之顶和 28 层之底(Wignall and Hallam, 1993). 对于这 3 条绝灭线, Yin *et al.* (2001)及殷鸿福和鲁立强(2006)认为主绝灭线在 25~26 层, 序幕为 24E, 而 Wignall and Hallam (1993)则认为 24E 之顶或 25 层之底是该时期最主要的一次绝灭. 方宗杰(2004b)根据华南地区双壳类的研究认为: 二叠纪—三叠纪之交的大绝灭是双幕式绝灭, 即大绝灭主幕发生在 24E 与 25 层之间, 大绝灭尾幕位于 28 层之底, 并指出菊石、腕足类、腹足类和非瓣有孔虫等均具有类似的双幕式绝灭. Jin *et al.* (2000)通过对煤山地区二叠纪末化石种属延限的置信区间分析, 认为煤山剖面二叠纪末的大绝灭是一次突发性灾难事件, 并主张大绝灭是一次发生在 24E 与 25 层之间的界线处.

牙形石这一门类顺利渡过了 P/T 绝灭事件并顺利延续到三叠纪, 所以前人一般认为牙形石在 P/T 之交的大绝灭中变化不是很明显(Clark *et al.*, 1986). 最近有关牙形石大小的研究报道显示, 在二叠系—三叠系界线(PTB)附近, 牙形石生物危机开始于 24E 层, 对近 4000 颗 *Neogondolella* 牙形石进行大小变化统计, 发现在 24E *Neogondolella* 出现明显的小型化, 其 Pa 分子平均大小由 0.68 mm 突降至 0.49 mm, 且每层的个体大小的主峰由 0.7~0.8 mm 降至 0.3~0.4 mm, 反映生物危机的开始(罗根明等, 2006; Luo *et al.*, 2008).

表 1 LA-ICP-MS 仪器工作参数
Table 1 Laser ablation and ICP-MS operating conditions

GeoLas 2005 激光剥蚀系统		Agilent 7500a ICP-MS	
波长	193 nm, Excimer laser	RF 功率	1 350 W
脉冲宽度	15 ns	等离子体流速	14.0 L · min ⁻¹
能量密度	10 J · cm ⁻²	辅助气流速	1.0 L · min ⁻¹
斑束直径	24 μm	采样深度	5.0 mm
频率	8 Hz	离子透镜设置	Typical
载气	氦气(0.70 L · min ⁻¹)	积分时间	10 ms
补偿气	氩气(0.8 L · min ⁻¹)	检测器模式	Dual

本次工作在浙江长兴煤山 B 剖面 P/T 界线附近 24~26 层间逐层采集了 10 个样品, 其中 24 层分了 8 个小层(24A~24E-1, 24E-2, 24E-3, 24E-4). 每个样品重量为 1 kg, 在室内先碎成 1 cm³ 左右的碎块, 再用 10% 的冰醋酸进行长时间的泡解, 紧接着用 20 和 160 目的筛子在清水中洗净, 然后用三溴甲烷(2.89 g/mL)和丙酮(0.79 g/mL)配成密度为 2.80~2.81 g/mL 的重液进行分选, 最后在双目显微镜下进行人工挑选 *Neogondolella* Pa 分子, 用来做微区原位 LA-ICP-MS 微量元素分析.

2 分析方法

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行. 所采用的剥蚀系统为德国 Lamda Physik 公司生产的准分子激光剥蚀系统 GeoLas 2005. 所采用的 ICP-MS 为日本 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a 四级杆等离子体质谱仪. 实验中采用氦气作为剥蚀物质的载气, 氩气作为补偿气. 具体仪器操作参数请参见表 1. 以美国国家标准技术研究院研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 来进行优化. 通过调节载气和辅助气的流速使 La 的信号最大, 同时保持 ThO⁺/Th⁺ 比值小于 0.5% 以及 U/Th 比值约等于 1. 元素含量的确定以玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 为外标, 以 Ca 含量为内标. NIST SRM 610 标样参考值取自 Pearce *et al.* (1997) 编辑的值. 图 1 是笔者在做牙形石样品过程中同时获得的美国地质调查局标准玄武岩玻璃 BCR-2G 的测定值与它们的推荐值之间的相对偏差 RE 的情况. BCR-2G 标样的参考值取自 Gao *et al.* (2002). 由图 1 可见, 这些元素的相对标准偏差(RE)均在 ±6% 之内.

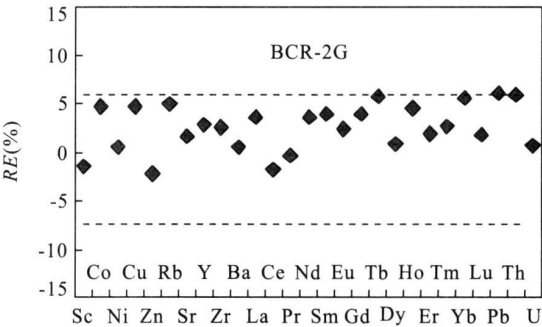


图 1 LA-ICP-MS 对 BCR-2G 玻璃标准样品分析结果与参考值相对偏差对比, 其中标样推荐值来自 Gao *et al.* (2002)
Fig. 1 Relative deviation of average concentrations in BCR-2G obtained in this study from reference values of Gao *et al.* (2002)
相对偏差 $RE=[(分析结果-推荐值)/推荐值] \times 100\%$

3 结果

笔者对煤山剖面中 24~26 层中 10 个牙形石的乳白色牙冠部分进行了 LA-ICP-MS 微量元素分析, 结果列于表 2. 这些牙形石样品具有非常低的 Co、Ni 和 Rb 的含量, 分别为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.05 \times 10^{-6}$ 、 $0.16 \times 10^{-6} \sim 0.44 \times 10^{-6}$ 和 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.21 \times 10^{-6}$, 且在不同的地层单位并没有系统的变化, 与其他研究者观察到的情况类似 (Trotter and Eggins, 2006), 表明这些元素不易进入到牙形石中. 所有分析点的 Th 和 U 含量都非常低 ($0.08 \times 10^{-6} \sim 2.46 \times 10^{-6}$ 和 $0.09 \times 10^{-6} \sim 0.74 \times 10^{-6}$), 表明这些分析点都位于牙形石的乳白色牙冠部分, 而不是位于具有高 Th 和 U 含量的透明牙冠部分 (Trotter and Eggins, 2006), 与显微镜下观察到的结果一致. 它们的 Ba 含量为 $2.13 \times 10^{-6} \sim 10.4 \times 10^{-6}$, 有较为一致的 Sr 含量 ($1.110 \times 10^{-6} \sim 1.263 \times 10^{-6}$).

表 2 浙江长兴煤山剖面 24A-26 层牙形石 REE 和部分微量元素组成(10^{-6})

Table 2 REE and part trace element contents (10^{-6}) of Upper Permian conodonts at the Beds 24A-26 from the Meishan Section B, Zhejiang Province

样品	MD24A	MD24B	MD24C	MD24D	MD24E	MD24E-2	MD24E-3	MD24E-4	MD25	MD26
Co	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03
Ni	0.32	0.17	0.20	0.17	0.23	0.23	0.19	0.16	0.17	0.44
Rb	0.07	0.02	0.03	0.21	0.02	0.02	0.03	0.03	0.19	0.13
Sr	1142	1125	1110	1218	1229	1202	1162	1263	1234	1204
Y	5.87	4.32	2.51	6.63	12.6	15.0	10.5	18.7	21.1	31.7
Ba	3.71	2.27	2.28	4.69	8.29	8.84	6.88	10.4	6.86	2.13
La	5.39	3.79	2.80	6.01	7.77	8.66	6.42	9.58	18.6	33.2
Ce	11.9	7.41	5.78	11.2	15.0	16.3	12.1	18.8	58.9	110
Pr	1.64	1.05	0.86	1.76	2.37	2.84	1.90	3.36	10.1	19.6
Nd	7.36	4.81	4.17	8.40	10.8	14.1	8.90	17.5	53.5	86.4
Sm	1.65	1.07	0.99	2.13	3.17	4.22	2.67	5.20	16.2	24.7
Eu	0.36	0.21	0.20	0.52	0.93	1.19	0.92	1.46	2.18	3.76
Gd	1.72	1.12	0.98	2.14	3.31	4.65	2.86	5.88	14.4	18.0
Tb	0.20	0.13	0.12	0.26	0.45	0.59	0.36	0.75	1.75	2.36
Dy	1.07	0.67	0.48	1.28	2.10	2.90	2.00	3.55	6.99	9.39
Ho	0.14	0.11	0.07	0.20	0.36	0.43	0.28	0.55	0.82	1.21
Er	0.27	0.25	0.12	0.34	0.68	0.83	0.56	0.97	1.34	2.22
Tm	0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.07	0.05	0.07	0.12	0.24
Yb	0.12	0.08	0.06	0.09	0.17	0.26	0.21	0.24	0.49	1.13
Lu	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05	0.12
Th	0.10	0.08	0.61	0.17	0.21	0.31	0.24	0.61	2.46	2.16
U	0.74	0.70	0.17	0.45	0.40	0.53	0.31	0.78	0.09	0.12
ΣREE	31.9	20.7	16.7	34.4	47.2	57.1	39.2	68.0	185	312
$(La/Sm)_N$	0.49	0.53	0.42	0.42	0.37	0.31	0.36	0.28	0.17	0.20
$(La/Yb)_N$	3.24	3.56	3.54	4.79	3.29	2.47	2.20	2.94	2.78	2.17
Ce/Ce^*	-0.11	-0.19	-0.19	-0.26	-0.23	-0.28	-0.25	-0.28	-0.01	0.08

The Ce anomaly $\Omega(Ce)$ is calculated as $\Omega(Ce)=Ce/(La_N^{2/3}\times Nd_N^{1/3})-1$, where the subscript stands for shale-normalized concentrations. Ce/Ce^* is therefore equivalent to $\Omega(Ce)=0$; PAAS 标准化值据文献 Gromet *et al.* (1984).

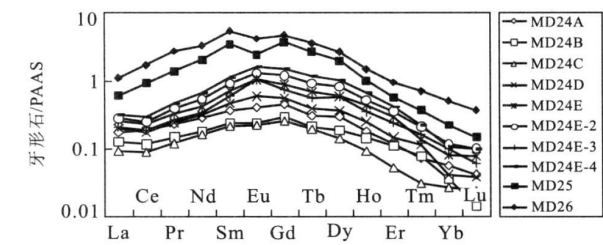


图 2 浙江长兴煤山 B 剖面第 24A-26 层牙形石 REE 配分模式

Fig. 2 PAAS-normalized REE patterns of Upper Permian conodonts at the Beds 24A-26 from the Meishan Section B, Zhejiang Province

PAAS 标准化值据文献 Gromet *et al.* (1984)

牙形石的稀土元素组成有系统的变化,第 24 层 A~E 段牙形石的稀土总量为 $16.7\times 10^{-6}\sim 68.0\times 10^{-6}$,明显低于第 25 和 26 层牙形石的稀土总量(185×10^{-6} 和 312×10^{-6}),单个稀土元素也显示出同样的特征(表 2 和图 2),在北美页岩标准化

图中,所有样品均呈现中稀土相对于轻重稀土富集的“帽型”配分模式,重稀土明显亏损,属典型的牙形石稀土元素特征(Reynard *et al.*, 1999).所有牙形石的 $(La/Sm)_N$ 比值为 $0.17\sim 0.53$, $(La/Yb)_N$ 比值为 $2.17\sim 4.79$ (下标 N 表示北美页岩标准化结果),它们之间没有明显的相关关系(表 2).24 层各段的牙形石有明显的 Ce 负异常($Ce/Ce^*=-0.11\sim -0.28$),而 25 层的牙形石则没有明显的负 Ce 异常($Ce/Ce^*=-0.01$),26 层牙形石具有弱的正 Ce 异常($Ce/Ce^*=0.08$)(表 2 和图 2).

4 讨论

牙形石的微量元素组成既可以反映它们形成时的海水微量元素组成,也可能是后期成岩作用影响造成的(Reynard *et al.*, 1999; Girard and Lécuyer, 2002; Kemp and Trueman, 2003; Lécuyer *et al.*, 2004).显微镜观察和牙形石的低

U、Th 含量特征表明笔者微量元素分析的点位都位于不易受后期影响的乳白色牙冠部分 (Trotter and Eggins, 2006). 同时, 这些分析点具有较高的 $(La/Sm)_N$ 和 $(La/Yb)_N$ 比值, 它们之间没有明显的正相关关系, 表明这些分析点的微量元素组成并没有受到后期成岩作用的影响 (Reynard *et al.*, 1999; Girard and Lécuyer, 2002; Kemp and Trueman, 2003; Lécuyer *et al.*, 2004). 所以笔者认为牙形石的微量元素组成应该可以反映当时的海水成分特点.

由于 Ce 与其他稀土元素的地球化学性质存在一定的差异, 它可以以三价和四价的离子形式存在. 在氧化条件下, 海水中会存在一定量的 Ce^{4+} 离子, Ce^{4+} 离子会和其他主要以三价形式存在的稀土元素发生脱偶, 而进入铁锰氧化物中 (Moffett, 1990), 导致海水中出现 Ce 的负异常, 所以海洋沉积物中的正 Ce 异常和海水及海洋生物成因磷酸盐中的 Ce 负异常都指示了海水的氧化环境. 相反, 在还原条件下, 由于铁锰氧化物分解, 它们中的 Ce^{4+} 会释放出来, 进入海水中, 导致海水的 Ce 负异常减弱, 甚至出现 Ce 的正异常 (De Baar *et al.*, 1988). 牙形石如果继承了海水的微量元素特征, 且没有受到后期成岩作用明显的改造, 它们的 Ce 异常可以用来有效地指示古海水的氧化—还原条件的变化 (Wright *et al.*, 1987; Girard and Lécuyer, 2002; Lécuyer *et al.*, 2004). 煤山剖面牙形石的 Ce 负异常程度从 24A ~ 24E 略有增加, 从 -0.11 变化到 -0.28 (表 2 和图 2), 说明当时的古海水应该是氧化环境. 从 24E 到 25 中牙形石的 Ce 负异常程度显著减弱 (-0.28 ~ -0.08), 表明当时的古海水已经从氧化环境转化为还原环境. 第 26 层中 Ce 异常为正值 (0.08), 同样显示当时的古海水为还原环境. 因此, 从 24A 层到 26 层均反映了该生物所生活的环境发生了剧烈的变化, 说明了牙形石对于 P/T 之交的生物大绝灭是有响应的, 而且这一变化与其他一些重要地质事件表现了很好的一致性.

古海水的稀土元素总体含量取决于陆缘碎屑物的输入量 (Lécuyer *et al.*, 1998; Girard and Lécuyer, 2002), 而陆缘碎屑物总量的增加与全球范围大规模的岩浆活动有关. 陆缘碎屑物输入量的增加必然导致海水稀土元素的增加, 同时会导致海洋生物成因磷酸盐稀土元素的增加 (Lécuyer *et al.*, 1998; Girard and Lécuyer, 2002). 在煤山剖面上, 从 24A ~ 24E 层之间牙形石稀土元素总量有逐

渐增加的趋势 (约 20×10^{-6} 到约 70×10^{-6}), 从 24E 到 25 层和 26 层之间, 牙形石稀土元素总量从约 70×10^{-6} 突然增加到 185×10^{-6} 和 312×10^{-6} , 反映可能有大量的陆缘碎屑物质进入到当时的海洋中, 可能对应当时岩浆活动有明显的加强. 牙形石的 Ce 负异常的减弱和稀土总量的增加有非常好的对应关系 (图 2), 反映当时古海洋从氧化到还原的环境变化过程中可能与岩浆活动之间有一定的对应关系.

跨越二叠—三叠纪界线的生物大绝灭事件是地球上最严重的生物危机事件 (殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007). 这一生物的主要绝灭事件是发生在 24E 层还是 25 ~ 26 层还存在较大的争议. 殷鸿福和鲁立强 (2006)、殷鸿福等 (2007) 综合各方面的资料认为主幕事件的高峰发生在 25 ~ 26 层. 笔者的牙形石微量元素特点显示, 24E 层和 24A ~ 24D 层之间的微量元素有很大的相似性, 不能作为一个主要绝灭事件的高峰期. 而 25 和 26 层的微量元素总量和 Ce 异常有非常显著的差异. 因此, 从牙形石微量元素特征来看, 二叠纪—三叠纪界线的生物大绝灭事件划分在 25 ~ 26 层处更为合理. 这与在煤山剖面二叠纪—三叠纪界线附近, 高分辨率的分子化石、碳同位素的变化、大绝灭、严重缺氧和含微球粒的 PTB 下火山粘土层 (Yin *et al.*, 1992) 等有较好的对应关系.

在这里介绍前人所做的碳同位素和分子化石方面的研究成果反映生物大规模绝灭的模式及环境与生物的危机特征与本次研究结果的相关性. 二叠纪—三叠纪之交的碳同位素变化已被诸多学者已经报道过 (Xu and Yan, 1993; Jin *et al.*, 2000; Evelyn *et al.*, 2004), 其中包括碳酸盐岩中的碳同位素和有机质中的碳同位素. 大多数学者对 P/T 之交的碳同位素的变化意见大致相同, 认为在“界线粘土”层存在明显的碳同位素负偏. Jin *et al.* (2000) 对煤山剖面的 $\delta^{13}C$ 重新研究, 认为煤山的 $\delta^{13}C$ 在 25、26 层达到最小值. 在 24E 也有一个突然减小的过程. 而从曹长群等 (2002) 对煤山剖面的碳同位素研究来看, 也在 25、26 层达到最小值. 因此, 25、26 层的碳同位素的负偏与牙形石的“微量元素变化”所反映的结果是一致的. Xie *et al.* (2005) 用 $C_{31}2$ —甲基藿烷指数来表征细菌群落中蓝细菌的相对变化情况, 揭示出了蓝细菌繁盛与宏体无脊椎动物绝灭的两次耦合. 实际上, 煤山 B 剖面检测到的 $C_{28} \sim C_{32}2$ —甲基藿烷指数在剖面纵向分布上具有良好的相似性, 均显示出了 2 次明显的蓝细菌繁盛, 分别

对应于 26 层和 29 层上部, 刚好滞后于 2 次宏体无脊椎动物的绝灭高峰(黄咸雨等, 2007)。因此, 25、26 层第一次的蓝细菌繁盛也与牙形石的“微量元素变化”有很好的对应关系。

在对于该事件的诱因, 是否存在外星撞击事件虽然还存在一定的争议(Jin *et al.*, 2000; Rampino *et al.*, 2000; Becker *et al.*, 2001; Becker *et al.*, 2004; 殷鸿福和鲁立强, 2006), 但是该事件伴随着强烈的火山活动(Yin *et al.*, 1992; Renne *et al.*, 1995; 殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007)和对应严重的缺氧事件已被大多数的学者接受(Wignall and Hallam, 1993; Grice *et al.*, 2005; 殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007)。25 和 26 层的微量元素相对于 24 层有明显的增加, 同样支持该主要事件与全球大规模的地幔柱岩浆活动之间有很好的对应关系(Yin *et al.*, 1992; Renne *et al.*, 1995; 殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007)。同时, 25 和 26 层 Ce 负异常明显降低, 并出现弱的正异常, 表明当时的海水由氧化条件转化为明显的还原条件, 导致了生物量的显著降低, 这与其他方法得到的结论有很好的的一致性(Wignall and Hallam, 1993; Grice *et al.*, 2005; 殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007)。

综上所述, 牙形石的微量元素特征不但可以确定古海洋的成分演化特征和诱因, 同时还可以对生物绝灭事件的时间和过程给出很好的制约。

5 结论

以上高分辨率的牙形石微量元素清晰地反映出, 在动物集群绝灭前后, 牙形石的 Ce 异常和稀土总量出现快速的波动。它们均反映出 P/T 之交环境(氧化—还原、生态条件等)的不稳定性。这一变化与其他一些重要地质事件表现了很好的一致性, 一方面进一步确证了(殷鸿福和鲁立强, 2006; 殷鸿福等, 2007)报道的主幕事件的高峰发生 25~26 层的观点; 另一方面牙形石微量元素特征不但可以确定古海洋的成分演化特征和诱因, 同时还可以对生物绝灭事件的时间和过程给出很好的制约。

References

Becker, L., Poreda, R. J., Basu, A. R., et al., 2004. Bedout: A possible end-Permian impact crater offshore of north-western Australia. *Science*, 304(5676): 1469—1476.

Becker, L., Poreda, R. J., Hunt, A. G., et al., 2001. Impact event at the Permian-Triassic boundary: Evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science*, 291(5508): 1530—1533.

Cao, C. Q., Wang, W., Jin, Y. G., 2002. Carbon isotope excursions across the Permian-Triassic boundary in the Meishan Section, Zhejiang Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 47(4): 302—306 (in Chinese).

Clark, D. L., Wang, C., Orth, C. J., et al., 1986. Conodont survival and low iridium abundances across the Permian-Triassic boundary in South China. *Science*, 233(4767): 984—986.

De Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., et al., 1988. Rear earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52(5): 1203—1219.

Erwin, D. H., Bowering, S. A., Jin, Y., 2002. End-Permian mass extinctions: A review. In: Koeberl, C., MacLeod, K. G., eds., Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond. Geological Society of America Special Paper 356, Boulder, 363—383.

Evelyn, S. K., Daniel, J. L., Dominic, D., et al., 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.

Fang, Z. J., 2004a. The pattern of the mass extinction and the change of the global ecosystem and its causes during the Permian-Triassic transition. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., Mass extinction and recovery evidence from the Palaeozoic and Triassic of South China. University of Science and Technology of China Press, Hefei, 785—928 (in Chinese).

Fang, Z. J., 2004b. Exploration on the pattern of the extinction of bivalve of South China. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., Mass extinction and recovery evidence from the Palaeozoic and Triassic of South China. China University of Science and Technology of China Press, Hefei, 571—646 (in Chinese).

Felitsyn, S., Sturesson, U., Popov, L., et al., 1998. Nd isotope composition and rare Earth element distribution in early Paleozoic biogenic apatite from Baltoscandia: A signature of Iapetus ocean water. *Geology*, 26(12): 1083—1086.

Gao, S., Liu, X. M., Yuan, H. L., et al., 2002. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newsletter*:

- The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26(2): 181—195.
- Girard, C., Albarede, F., 1996. Trace elements in conodont phosphates from the Frasnian/Famennian boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(1—2): 195—209.
- Girard, C., Lécuyer, C., 2002. Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala-Holy Cross Mountains): Implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1—3): 299—311.
- Grandjean, P., Cappetta, H., Albarede, F., 1988. The REE and ϵ_{Nd} of 40—70 Ma old fish debris from the West African platform. *Geophys. Res. Lett.*, 15(4): 389—392.
- Grice, K., Cao, C., Love, G. D., et al., 2005. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science*, 307(5710): 706—709.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., et al., 1984. The “North American Shale Composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(12): 2469—2482.
- Huang, X. Y., Jiao, D., Lu, L. Q., et al., 2007. The fluctuating environment associated with the episodic biotic crisis during the Permian-Triassic transition: Evidence from microbial biomarkers in Changxing Zhejiang Province. *Science in China (Ser. D)*, 37(5): 629—635 (in Chinese).
- Jin, Y. G., Wang, Y., Wang, W., et al., 2000. Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in South China. *Science*, 289(5478): 432—443.
- Kemp, R. A., Trueman, C. N., 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: Geochemical clues to the paleoenvironment. *Sediment. Geol.*, 155(1—2): 109—127.
- Kozur, H. W., 1998. Some aspects of the Permian-Triassic boundary (PTB) and of the possible causes for the biotic crisis around this boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 143(4): 227—272.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Barrat, J. A., et al., 1998. ^{18}O and REE contents of phosphatic brachiopods: A comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(14): 2429—2436.
- Lécuyer, C., Reynard, B., Grandjean, P., 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology*, 204(1—2): 63—102.
- Luo, G. M., Lai, X. L., Jiang, H. S., et al., 2006. Size variation of the end Permian conodont *Neogondolella* at Meishan Section, Changxing, Zhejiang and its significance. *Science in China (Ser. D)*, 49: 337—347.
- Luo, G. M., Lai, X. L., Shi, G. R., et al., 2008. Size variation of conodont elements of the Hindeodus-Isarcicella clade during the Permian-Triassic transition in South China and its implication for mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 264(1—2): 176—187.
- Moffett, J. W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, 345(6274): 421—423.
- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., et al., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21: 115—144.
- Rampino, M. R., Prokoph, A., Adler, A., 2000. Tempo of the end-Permian event: High-resolution cyclostratigraphy at the Permian-Triassic boundary. *Geology*, 28(7): 643—646.
- Renne, P. R., Black, M. T., Zhang, Z. C., et al., 1995. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crisis and Siberian flood volcanism. *Science*, 269(5229): 1413—1416.
- Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155(3—4): 233—241.
- Trotter, J. A., Eggins, S. M., 2006. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology*, 233(3—4): 196—216.
- Veel, H. H., 1982. Concordant ^{230}Th and ^{231}Pa ages of marine phosphorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 57(2): 278—284.
- Wang, Y., Cao, C. Q., 2004. Overview the research on mass extinction during Paleozoic-Mesozoic transition of South China. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., Mass extinction and recovery—Evidence from the Paleozoic and Triassic of South China. China University of Science and Technology Press, Hefei: 749—772 (in Chinese).
- Wignall, P. B., Hallam, A., 1993. Griesbachian (Earliest Triassic) palaeoenvironmental changes in the Salt range, Pakistan and Southeast China and their bearing on the Permian-Triassic mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 102(3—4): 215—237.

- Wright, J., Schrader, H., Holser, W. T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 631—644.
- Wu S. B., Li Q., Wang W. W., 1988. Characteristics of stratigraphical and faunal changes near the Permo-Triassic boundary in the Huayingshan area, Sichuan Province. *Geoscience*, 2(3): 375—385 (in Chinese with English abstract).
- Xie, S. C., Pancost, R. D., Yin, H. F., et al., 2005. Two episodes of microbial change coupled with Permo-Triassic faunal mass extinction. *Nature*, 434(7032): 494—497.
- Xu, D. Y., 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.
- Yin, H. F., Feng, Q. L., Tong, J. N., et al., 2007. Advances on the research of Permian-Triassic boundary and events. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(Suppl.): 9—23 (in Chinese with English abstract).
- Yin, H. F., Lu, L. Q., 2006. A review on the global stratotype section and point of the Permian-Triassic boundary. *Earth Science Frontiers*, 13(6): 257—267 (in Chinese with English abstract).
- Yin, H. F., Huang, S. J., Zhang, K. X., et al., 1992. The effects of volcanism on the Permo-Triassic mass extinction in South China. In: Sweet, W. C., Yang, Z., Dickens, J. M., et al., eds., *Permo-Triassic events in the Eastern Tethys*. Cambridge University Press, Cambridge, 169—174.
- Yin, H. F., Tong, J. N., 1998. Multidisciplinary high-resolution correlation of the Permian-Triassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 143(4): 199—212.
- Yin, H. F., Zhang, K. X., Tong, J. N., et al., 2001. The global stratotype section and point (GSSP) of the Permian-Triassic boundary. *Episodes*, 24(2): 102—114.

附中文参考文献

- 曹长群, 王伟, 金玉环, 2002. 浙江煤山二叠—三叠系界线附近碳同位素变化. *科学通报*, 47(4): 302—306.
- 方宗杰, 2004a. 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. 生物大灭绝与复苏——来自华南古生代和三叠纪的证据. 合肥: 中国科技大学出版社, 785—928.
- 方宗杰, 2004b. 华南二叠纪双壳类群灭绝型式的探讨. 见: 戎嘉余, 方宗杰. 生物大灭绝与复苏——来自华南古生代和三叠纪的证据. 合肥: 中国科技大学出版社, 571—646.
- 黄咸雨, 焦丹, 鲁立强, 等, 2007. 二叠纪—三叠纪之交环境的不稳定性和生物危机的多阶段性: 浙江长兴微生物分子化石记录. *中国科学(D 辑)*, 37(5): 629—635.
- 罗根明, 赖旭龙, 江海水, 等, 2006. 浙江长兴煤山剖面二叠纪末牙形石 *Neogondolella* 大小变化及其意义. *中国科学(D 辑)*, 36(4): 316—325.
- 吴顺宝, 李庆, 王薇薇, 1988. 四川华莹山二叠纪与三叠纪之交沉积特征与动物群变化. *现代地质*, 2(3): 375—385.
- 殷鸿福, 冯庆来, 童金南, 等, 2007. 二叠系—三叠系界线及事件研究进展—中国地质大学研究组的报告. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(增刊): 9—23.
- 殷鸿福, 鲁立强, 2006. 二叠系—三叠系界线全球层型剖面——回顾和进展. *地学前缘*, 13(6): 257—267.