



白垩纪中期二氧化碳浓度波动及其古气候响应——来自昌都盆地钙质结核的证据

黄铨铮, 陈睿倩, 商斐, Weislogel Amy L.

引用本文:

黄铨铮, 陈睿倩, 商斐, 等. 白垩纪中期二氧化碳浓度波动及其古气候响应——来自昌都盆地钙质结核的证据[J]. 沉积学报, 2026, 44(1): 68-86.

HUANG ChengZheng, CHEN RuiQian, SHANG Fei, et al. Fluctuations of Carbon Dioxide Concentrations in the Middle Cretaceous and Its Paleoclimate Response: Evidence from paleosol carbonates in Qamdo Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2026, 44(1): 68-86.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

小冰期气候的湖北石笋碳同位素记录

Carbon Isotope Record in Stalagmites from Hubei during the Little Ice Age

沉积学报. 2020, 38(3): 497-504 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.058>

广西渐新世宁明组三种植物碳同位素与古气候分析

Carbon Isotope and Paleoclimatic Implications of Three Plants from the Oligocene Ningming Formation, Guangxi

沉积学报. 2020, 38(2): 358-366 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.019>

阿拉善沙漠全新世钙质根管形成机制及其古环境指示意义:来自微观形态学证据

Formation Mechanism and Environmental Significance of Holocene Calcareous Root Tubes in the Alashan Desert, as Revealed by Micromorphology

沉积学报. 2018, 36(6): 1131-1138 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.111>

江西东岭剖面P-T界线碳同位素变化与沉积物输入的关系

The Relationship between Carbon Isotopic Changes and the Sediments Supply at the P-T Boundary in Dongling Section, Jiangxi Province

沉积学报. 2018, 36(2): 267-279 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.028>

化学蚀变指数指示古气候变化的适用性探讨

Applicability of Chemical Alteration Index to Indication of Paleoclimate Change by Different Sedimentary Facies

沉积学报. 2018, 36(2): 343-353 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.026>

引用格式:黄铨铮,陈睿倩,商斐,等.2026.白垩纪中期二氧化碳浓度波动及其古气候响应——来自昌都盆地钙质结核的证据[J].沉积学报,44(1): 68-86.

HUANG ChengZheng, CHEN RuiQian, SHANG Fei, et al. 2026. Fluctuations of Carbon Dioxide Concentrations in the Middle Cretaceous and Its Paleoclimate Response: Evidence from paleosol carbonates in Qamdo Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 44(1): 68-86.

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.107

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2024.107

白垩纪中期二氧化碳浓度波动及其古气候响应 ——来自昌都盆地钙质结核的证据

黄铨铮¹,陈睿倩¹,商斐²,Amy L. Weislogel³

1. 中国石油大学(北京)地球科学学院,北京 102249

2. 中国石油天然气股份有限公司石油勘探开发研究院,北京 100083

3. Department of Geology & Geography, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, USA 26506

摘要 【目的】长期以来,对白垩纪塞诺曼期—土伦期(C-T, 100.5~89.8 Ma)大气二氧化碳浓度($p\text{CO}_2$)的重建仅限于阶段尺度的时间分辨率(即时间分辨率仅停留在塞诺曼期或土伦期的 $p\text{CO}_2$ 重建),且有关这一时期的研究大多基于海相地层,这对于理解C-T极端温室气候和全球碳循环扰动的效用非常有限。【方法】为了加深对C-T极端温室气候期间 $p\text{CO}_2$ 波动及其古气候响应的理解,本研究通过分析西藏东南部昌都盆地南新组钙质结核的稳定同位素重建了C-T时期高分辨率的大气 $p\text{CO}_2$ 和平均年降水量(MAP)。【结果】 $p\text{CO}_2$ 在早塞诺曼期逐渐减少,而在中晚塞诺曼期逐渐增加,到早中土伦期, $p\text{CO}_2$ 存在明显波动。除 $p\text{CO}_2$ 的长期波动外,南新组土壤钙质结核还记录了塞诺曼期发生的碳循环扰动事件,即大洋缺氧事件2(OAE2)。在OAE2期间,存在两个不同的 CO_2 脉冲,且 $p\text{CO}_2$ 的极大(小)值点与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的极小(大)值点相对应。 $p\text{CO}_2$ 在OAE2边界处上升至1 300 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,随后OAE2期间大规模有机碳埋藏导致 $p\text{CO}_2$ 下降了约17%。中晚塞诺曼期持续增加的二氧化碳浓度可能加剧了温室气候并驱动大气湿度的增加,这导致有机碳同位素的显著负偏移并使其与无机碳同位素解耦。【结论】通过对C-T时期古MAP敏感性的估计得出:大气二氧化碳浓度从500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 增加到1 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 时,MAP增加511 mm。

关键词 钙质结核;白垩纪中期; $p\text{CO}_2$;碳循环扰动;气候敏感性

第一作者 黄铨铮,男,2002年出生,硕士研究生,地球化学,E-mail: 3122055349@qq.com

通信作者 陈睿倩,女,副教授,石油地质学与地球化学,E-mail: richen@cup.edu.cn

中图分类号:P532 P597.2 文献标志码:A 文章编号:1000-0550(2026)01-0068-19

0 引言

塞诺曼期至土伦期(C-T)的气候长期以来被视为温室气候的典型范例之一(Mays *et al.*, 2015)。古气候重建显示,C-T时期全球年平均气温(MAT)超过30 °C,赤道—两极的温度梯度平缓(Retallack, 2009; 王永栋等, 2015)。此外,大气中二氧化碳浓度($p\text{CO}_2$, $\mu\text{mol}/\text{mol}$)较前工业化时代高4~8倍,使全球平均年降水量(MAP)增加了25%,扩大了白垩纪中期的水文循环(Li *et al.*, 2014; Varela *et al.*, 2018)。除极端温室气候外,该时期还发生了全球碳循环扰动事件,即大洋缺氧事件2(OAE2)和中塞诺

曼事件(MCE),伴随着富含有机物的黑色页岩大规模沉积和全球海洋生物灭绝(Hasegawa, 2003; Wang *et al.*, 2014; Joo *et al.*, 2020)。C-T期间广泛的火山活动以及由此产生的热液和/或风化导致的营养通量增加,被认为是生物地球化学扰动的主要驱动因素,导致了一系列灾难性和相互关联的海洋和气候变化(Barclay *et al.*, 2010; Scaife *et al.*, 2017; Joo *et al.*, 2020)。其中, $p\text{CO}_2$ 的波动无疑是影响C-T时期气候和环境的重要因素(Laugié *et al.*, 2020; Matsumoto *et al.*, 2022)。因此,白垩纪中期的 $p\text{CO}_2$ 及其古气候响应为验证全球气候变化的潜在因果关系提供了一个理想的案例。

收稿日期:2024-07-11;修回日期:2024-10-14;录用日期:2024-11-13;网络出版日期:2024-11-13

基金项目:美国国家科学基金项目(EAR-1119219)

前人已用多种方法来估算C-T时期的 $p\text{CO}_2$,包括古土壤稳定同位素、植物化石气孔指数以及地球化学模型等(Wang *et al.*, 2014)。根据地球化学模型估计的C-T时期 $p\text{CO}_2$ 为1 000~1 650 $\mu\text{mol/mol}$ (Berner *et al.*, 2006),与根据海洋有孔虫氧同位素估算的结果类似(900~2 000 $\mu\text{mol/mol}$)(Bice *et al.*, 2006)。通过植物化石气孔比率估算的塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 为600~1 700 $\mu\text{mol/mol}$,土伦期 $p\text{CO}_2$ 为500~1 900 $\mu\text{mol/mol}$ (Wan *et al.*, 2011; Mays *et al.*, 2015)。古土壤所记录的C-T时期 $p\text{CO}_2$ 则更高:塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 为2 667 \pm 786 $\mu\text{mol/mol}$ (Leier *et al.*, 2009),土伦期 $p\text{CO}_2$ 为1 450~2 690 $\mu\text{mol/mol}$ (Sandler, 2006)。不同方法在灵敏度、基本假设和分辨率方面的差异可能是导致上述 $p\text{CO}_2$ 差异的主要原因(Roy *et al.*, 2021)。此外,阶段尺度时间分辨率的 $p\text{CO}_2$ 估计(即上述仅停留在塞诺曼期或土伦期的 $p\text{CO}_2$ 重建)的效用是非常有限的,特别是对于存在明显碳循环扰动的白垩纪中期。因此,迫切需要高分辨率和高精度年龄约束下的 $p\text{CO}_2$ 记录,以便更全面地了解白垩纪中期 $p\text{CO}_2$ 的波动,并在一定程度上为预测未来气候对大气 CO_2 浓度升高的响应提供参考。

古土壤钙质结核形成于地球表面,直接记录了沉淀期间的气候和环境条件,是重建古气候的有力工具,已被广泛用于白垩纪的古气候重建(Breecker *et al.*, 2010; Hong and Lee, 2012; Huang *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2016; Roy *et al.*, 2021; Orr *et al.*, 2022)。青藏高原东南部昌都盆地侏罗系—白垩系发育陆相红层,其间夹杂有大量古土壤,可能蕴藏了丰富的古气候信息(杜德勋等, 1997)。在本研究中,我们利用采集自昌都盆地的古土壤钙质结核(平均时间分辨率为每个样品0.5 Ma)的稳定同位素以及Cerling(1992)建立的成土碳酸盐古气压计,定量重建C-T时期的大气 $p\text{CO}_2$ 和MAP。此后,将 $p\text{CO}_2$ 估计值与现有的全球数据集进行了比较,以了解 $p\text{CO}_2$ 在C-T时期的长期变化与短期扰动,并尝试探索C-T极端温室气候期间古气候对二氧化碳浓度变化的响应。

1 地质背景

青藏高原位于特提斯构造域的东段,构造上由五条缝合线及其被分割成五个地体组成(潘桂棠等, 2002)。羌塘地体与松潘—甘孜地体在北面被金沙江缝合线分开,与拉萨地体在南面被班公湖—怒江

缝合线分开(Huang *et al.*, 1992)。羌塘地体自西向东可分为西藏中部的羌塘地块和东南部的昌都地块。羌塘盆地俄久卖地区含蓝晶石和矽线石的片麻岩锆石U-Pb谐和年龄为1 666~1 780 Ma(谭富文等, 2009);昌都盆地雄松岩群角闪片岩Sm-Nd全岩等时线年龄为1 593.9 \pm 240 Ma,宁多群片麻岩锆石年龄为1 870 Ma(王辉, 2005),表明羌塘地块和昌都地块具有相同的前寒武变质结晶基底(Huang *et al.*, 1992)。

昌都盆地地理范围以囊谦为北界,向南延至芒康地区,呈北西—南东走向。盆地东以金沙江断裂为界,西以澜沧江—类乌齐断裂为界,表现为北高南低、北宽南窄的楔形构造(图1a)(徐颖, 2020; 张治波等, 2022)。根据前人的研究结果,昌都地块构造演化与沉积地质大致划分为五个阶段:元古代变质结晶基底形成阶段、早古生代褶皱基底形成阶段、晚古生代稳定台地发展阶段、中生代弧后盆地—前陆盆地发展阶段、新生代拉分盆地发展阶段(杜德勋等, 1997)。因此,昌都盆地具有前寒武变质结晶基底和早古生界褶皱双基底以及晚古生界和中生界两套沉积盖层(占王忠等, 2018)。

昌都盆地中生代为弧后盆地—前陆盆地发展阶段。晚二叠世—中三叠世,受东西两侧金沙江古特提斯洋和澜沧江古特提斯洋双向俯冲的影响,昌都地块转化为双向弧后盆地(吴喆, 2022)。晚三叠世金沙江洋闭合,昌都地块与松潘—甘孜陆块相互碰撞造山,怒江特提斯洋进入衰退晚期,昌都前陆盆地形成(陈红汉等, 2010; 常梦瑶, 2017)。下三叠统和中三叠统发育滨浅海相碎屑岩沉积和碳酸盐岩沉积,夹中酸性火山岩;上三叠统自下而上包括红色磨拉石建造、浅海碳酸盐岩和浅海陆棚—沼泽相碎屑岩沉积。在早侏罗世,受班公湖—怒江洋盆影响,昌都盆地受挤压而再次下降接受沉积,主要为内陆河流相沉积。早白垩世早期,怒江碰撞造山,前陆盆地逐渐萎缩,发育红色碎屑岩沉积。至晚白垩世,仅有局部发育陆相红色碎屑岩沉积(杜德勋等, 1997; 徐颖, 2020)。

昌都盆地白垩系主要包括景星组(K_1j)、南新组(K_2n)、虎头寺组(K_2h),覆盖面积约2 000 km^2 ,主要由碎屑支撑的砾岩、含砾砂岩和含碳酸盐结核古土壤层组成。芒康县附近出露的白垩系主要为:下白垩统景星组和上白垩统南新组(图1b)。景星组由底部约700 m的浅灰色砂砾岩和火山碎屑岩组成,向上

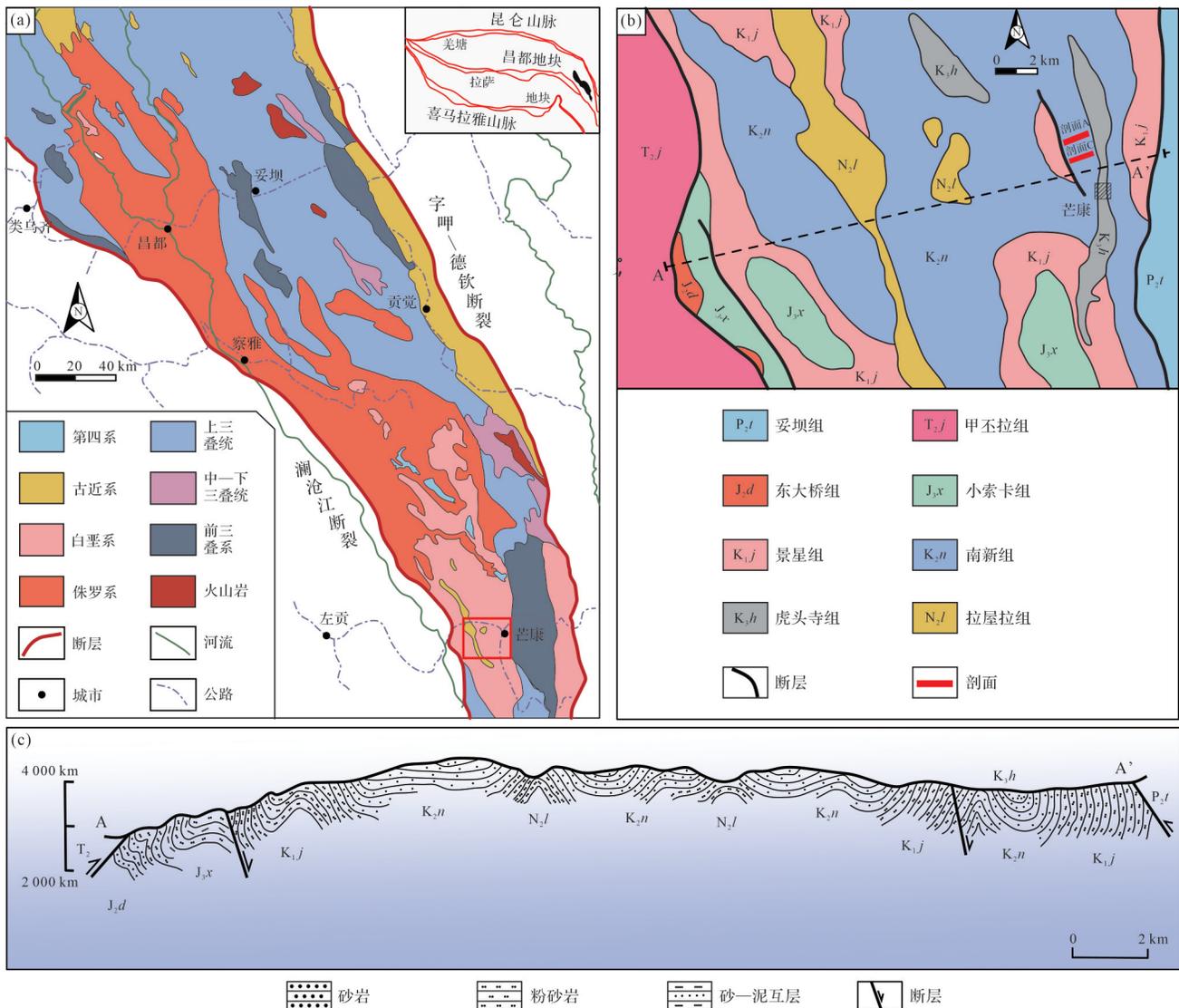


图1 区域地质图 (Huang *et al.*, 1992; Qi *et al.*, 2021)

(a) 昌都盆地地质图; (b) 芒康地区地质图; (c) 图b中A-A'剖面图

Fig.1 Regional geological map (Huang *et al.*, 1992; Qi *et al.*, 2021)

(a) geological map of Qamdo Basin; (b) geological map of Markam county; and (c) section A-A' in Fig. b

过渡为红色中—粗砂岩,夹含钙质结核古土壤。南星组由约600 m厚的红色至紫色岩屑砂岩组成,与砾岩、含砾砂岩、泥岩和含碳酸盐结核的古土壤互层(杜德勋等,1997)。

2 研究方法

2.1 样品年龄限制

芒康地区南新组中缺乏适合测年的火山灰层,且白垩系沉积物中锆石年龄均大于200 Ma,难以对南新组沉积年龄精确限制(Shang, 2016)。因此,目前其时代划分主要还是依靠地层的上下关系、古地

磁学和生物化石。

对芒康地区白垩纪古地磁学研究表明,南新组与其下伏的景星组沉积时期处于白垩纪超静磁带内,持续时间从阿普特期至圣通期(图2)(Huang *et al.*, 1992)。景星组发现有下白垩统的重要化石如:双壳类(*Nakamuranaia*、*Nippononaia*、*Sinonaia*和*Peregrinoconcha*)、介形类(*Darwinula contracta*)、裸子植物花粉(*Classopollis*和*Monosulcites*)以及下白垩统晚期的恐龙化石(*Microvenator chagyabi* Chao, *Asiatosaurus kwangshiensis* Chao, *Prodeinodon tibetensis* Chao和*Monkonosaurus lawulacus* Chao),表明景星组最有可能沉积于早白垩世阿普特期至阿尔布期

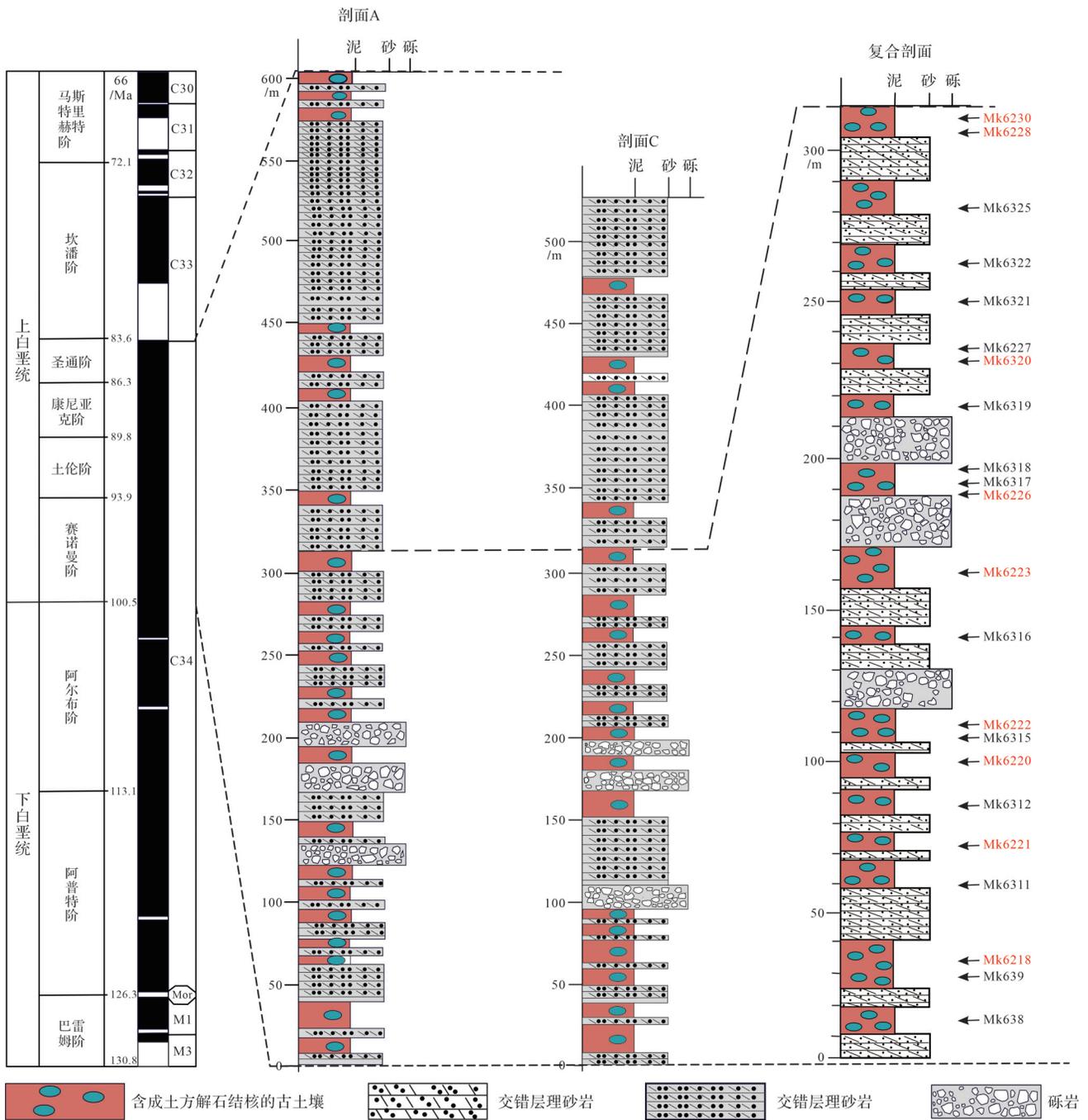


图2 芒康地区南新组地层剖面图

通过将剖面A,C与昌都盆地白垩系南新组标准剖面对比,形成了芒康地区南新组沉积的复合剖面,并将剖面A采集的13个样品(黑色代号),剖面C采集的9个样品(红色代号)整合到复合剖面之上。白垩纪地磁年代划分来源于席党鹏等(2019),南新组古地磁年龄来源于Huang et al.(1992)

Fig.2 Stratigraphic profile of the Nanxin Formation in Markam county

By comparing sections A and C with the standard section of the Cretaceous Nanxin Formation in the Qamdo Basin, a composite section of the Nanxin Formation in Markam county was formed, and 13 samples (black code) collected from section A and nine samples (red code) collected from section C were integrated on the composite section. The Cretaceous geomagnetic chronology originated from Xi et al. (2019), and the paleomagnetic age of the Nanxin Formation was from Huang et al. (1992)

(126~100 Ma)(西藏地质调查局,2007)。南新组含有介形类化石(*Cristocypridea demiorbiculata* Ye, *Eucypris angulata* Ye, *Darwinula contracta* Mandelstam, *Cypridea* sp.)、腹足类化石(*Gyraulus* sp.) (西藏地质调查局,2007)。其中,女星介—冠女星介(*Cypridea-*

Cristocypridea)化石组合是上白垩统的代表性化石组合,并在松辽盆地四方台组、衡阳盆地戴家坪组以及兰坪盆地南新组等地广泛出现(关绍曾,1978; Huang et al., 1992)。此外,南新组上部还发现有三种恐龙化石(*Hadrosauridae*, *Ornithomimus* sp. 和

Megacervixosaurus tibensis Chao)(Zhao, 1983; 西藏地质调查局, 2007)。这些恐龙物种被认为主要存在于上白垩统晚期的康尼亚克阶和马斯特里赫特阶(89~66 Ma)(Zhao, 1983; Stubbs *et al.*, 2019)。综上, 结合古地磁学、古生物地层学以及前人地层划分方案, 本研究将南新组沉积年龄进一步限制到晚白垩世塞诺曼期—圣通期(图2)。

本研究的古土壤钙质结核采集自芒康县西部的两个白垩系南新组剖面的底部0~300 m (剖面A, C)(图1b、图2)。这两个剖面是芒康向斜西翼的一部分, 当前海拔介于3 000~3 500 m, 层理向东倾斜55°~65°(图1c)。我们在两个不同的位置对相同的古土壤层段取样, 以减少当地植被和坡度的影响。碳酸盐结核从保存的古土壤表面以下约50 cm的深度取样, 以保证土壤呼吸CO₂浓度(S(z))为常数(Li *et al.*, 2014)。由于没有主要的不整合和沉积间断, 研究剖面中每个样品的年龄进一步通过假设恒定的平均沉积物堆积速率来确定, 即A=B-α×C, 其中A为估算的样品年龄, B为剖面某一位置确定年龄, C为样品到该位置的距离, α为假设的沉积速率(Li *et al.*, 2014)。在计算地层厚度时, 厚层砾岩层被排除在外, 因为它们可能反映了快速、短期的事件性沉积。

2.2 同位素测试

本研究的22个古土壤碳酸盐结核样品的稳定碳、氧同位素在美国西弗吉尼亚大学稳定同位素实验室测定。碳酸盐¹³C/¹⁸O的标样选取NBS18和NBS19, 利用RELION MICRODRILL SAMPLING微区取样仪对微晶区域进行取样, 并测试其碳、氧同位素, 分析精度优于±0.1‰。此次只分析了成土碳酸盐结核中的有机碳同位素, 以减少现代植物根系、真菌和土壤细菌的潜在污染。使用蒸馏水仔细洗涤成土碳酸盐结核, 并在室温下干燥, 然后使用研钵和研杵粉碎成粉末。通过在铝箔燃烧容器中向样品中添加亚硫酸(H₂SO₃)来去除碳酸盐。利用连续流动同位素质谱仪(EA-IRMS)和连接到IRMS的ConFlo II设备(FinniganMAT 253, Bremen, Germany)进行分析, 测试标样选取NBS-22和USGS-24, 分析精度优于±0.1‰。

2.3 古气候重建

2.3.1 成土碳酸盐CO₂古气压计及其参数选择

本研究采用Cerling(1992)提出的经验公式(1)计算C-T时期的大气二氧化碳浓度:

$$p\text{CO}_2 = S(z) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_s - 1.0044 \times \delta^{13}\text{C}_r - 4.4}{\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_s} \quad (1)$$

式中:S(z)为土壤呼吸CO₂浓度(μmol/mol), δ¹³C_s、δ¹³C_r、δ¹³C_a分别为土壤CO₂、土壤呼吸CO₂和大气CO₂的稳定碳同位素组成。

δ¹³C_s可以根据钙质结核碳同位素(δ¹³C)和基于温度的CO₂与方解石分馏系数计算(公式2)(Ekart *et al.*, 1999)。Romanek *et al.*(1992)进一步将δ¹³C_s校正为δ¹³C_{sc}(公式3), 其中温度(T)由Hyland *et al.*(2013)校准的古温度与古土壤碳酸盐δ¹⁸O之间的经验公式导出(公式4)或基于现代纬度—温度关系指定某一特定温度(Li *et al.*, 2014)。在本研究中, 这两种不同的方法分别用于计算δ¹³C_s和pCO₂。

$$\delta^{13}\text{C}_s = -8.98 + \delta^{13}\text{C} \quad (2)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{sc} = \frac{\delta^{13}\text{C}_c + 1000}{\frac{11.98 - 0.12 \times T}{1000} + 1} - 1000 \quad (3)$$

$$T = 1.1415 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 20.805 \quad (4)$$

δ¹³C_r通常用古土壤有机碳同位素δ¹³C_{org}代替(Cerling, 1992)。由于有机物理藏后, 土壤微生物对有机碳的富集效应, 因此将δ¹³C_r校正为: δ¹³C_{org} - 1‰。Arens *et al.*(2000)将δ¹³C_a校正为δ¹³C_{ac}, 即:

$$\delta^{13}\text{C}_{ac} = (\delta^{13}\text{C}_r + 18.67)/1.1 \quad (5)$$

古土壤古气压方程对土壤呼吸二氧化碳浓度(S(z))的输入非常敏感, 而其他输入参数已被证明对pCO₂的计算结果影响较小(Breecker *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2013; Orr *et al.*, 2022)。S(z)主要受土壤生产力变化的影响, 而土壤生产力的变化又主要受深度、土壤湿度、温度和植被组成的控制(Roy *et al.*, 2021)。Li *et al.*(2014)认为S(z)在大于50 cm的深度下为常量。先前假设土壤呼吸CO₂浓度为5 000 μmol/mol, 导致估算结果显著高于基于植物化石气孔指数法的估算结果(Breecker *et al.*, 2010)。目前, 通常使用平均年降水量(Cotton and Sheldon, 2012; Roy *et al.*, 2021)或钙质层深度(Retallack, 2009)来计算S(z), 或者基于土壤类型给予不同的S(z)(Montañez, 2013)。由于部分土壤剖面保存不完整或缺乏独立的古土壤古降水量记录, 我们采用了Montañez(2013)建议的2 000 μmol/mol为土壤呼吸CO₂浓度。

2.3.2 古降水量重建

C3植物有机碳同位素主要对降水量变化做出响应, 因而可能蕴含了准确的古降水量信息(Kohn, 2010; Wang *et al.*, 2019)。最近, 已有一些基于现代

表层土壤的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与降水量的关系,利用高分辨率的古土壤有机碳同位素来重建新生代古降水量(Kohn, 2010; Rao *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2019)。然而,这些土壤表层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与降水量的关系仅适用于特定地区,因为不同C3物种的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值对降水量的响应不同。此外,古土壤有机碳同位素由许多植物物种的同位素信号组成,而现代C3植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 研究仅在有限比例的物种上进行(Rao *et al.*, 2013)。

Rao *et al.* (2017)综述了全球C3植物有机碳同位素与气候的关系,认为纯C3植物有机碳同位素具有可靠的重建古降水量的潜力,并生成了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -MAP的经验公式(6):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} (\text{‰}, \text{VPDB}) = 0.002 \times \text{MAP}(\text{mm}) - 26 \quad (6)$$

本研究使用上述经验公式(6)定量重建C-T时期的古降水量。由于有机碳同位素在埋藏过程中会因为微生物的分解作用而变得比植被有机碳同位素更偏正,变化幅度通常介于1‰~3‰(Rao *et al.*, 2017),因此将有机碳同位素校正为: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - 1\text{‰}$ 。

3 结果

3.1 古土壤钙质结核特征

南新组古土壤层厚度为1.5 m到8 m不等,并根据岩性(即粉砂质黏土)、缺乏层理、是否存在碳酸盐结核、植物根迹、生物扰动等特征在现场进行识别(图3a, b)。钙质结核呈紫红色,球形一椭圆形至姜根形,粒径多介于1~5 cm,且均被50%以上的泥岩所包围。显微镜下,古土壤钙质结核以微晶方解石为主,亮晶方解石仅存在于裂缝和微小裂隙中,还含有少量碎屑石英,碳酸盐含量超过95%(图3d~f)。微晶方解石基质因粒度变化而呈斑驳状,局部富含有机质而呈深黑色(图3e)。不同形状的裂缝将微晶方解石基质分割成圆形至棱角形,且微晶方解石和亮晶方解石之间存在明显的界限(图3d~f)。此外,还可观察到植物根迹为石英充填现象(图3c)。

昌都盆地南新组古土壤钙质结核碳同位素($\delta^{13}\text{C}$, VPDB)平均值为 -8.6‰ (-9.4‰ ~ -7.7‰);氧同位素($\delta^{18}\text{O}$, VPDB)平均值为 -11.2‰ (-12.7‰ ~ -9.3‰);有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, VPDB)平均值为 -25.7‰ (-26.5‰ ~ -24.9‰)(图4)。相较于其他盆地同时期的古土壤碳、氧同位素值,南新组钙质结核

碳、氧同位素值低 -1‰ ~ -3‰ ,如广丰盆地(王宇佳, 2019)、丹霞盆地(李余亮, 2018)以及北海道岛(Hasegawa *et al.*, 2003)等,可能预示着C-T时期不同地区的古气候差异明显(王凤之等, 2018)。对9个古土壤层的钙质结核的微晶方解石和亮晶方解石的稳定同位素分析表明,同一结核内两种方解石的同位素值非常相近(图5)。微晶方解石和亮晶方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值介于 0.01‰ ~ 0.56‰ (平均值为 $\sim 0.30\text{‰}$),两种方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 差值介于 0.04‰ ~ 0.69‰ (平均值为 $\sim 0.26\text{‰}$),而微晶方解石和亮晶方解石的稳定同位素值在不同古土壤层位之间的差异可达 $\sim 3\text{‰}$ ($\delta^{18}\text{O}$)和 $\sim 2.5\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$)。

3.2 古气候重建结果

3.2.1 $p\text{CO}_2$ 重建结果

在本研究中,我们使用了 CO_2 与方解石的碳同位素分馏系数、氧同位素古温度计以及指定某一特定温度($25\text{ }^\circ\text{C}$)三种不同的方法计算 $\delta^{13}\text{C}_s$ (见2.3.1, $\delta^{13}\text{C}_s$ 计算方法),并分别重建了C-T时期 $p\text{CO}_2$,重建结果如图4、附表1^①所示。基于同位素分馏系数(-8.9‰)和指定的温度($25\text{ }^\circ\text{C}$)计算 $\delta^{13}\text{C}_s$ 重建的 $p\text{CO}_2$ 较为一致,分别为 $674\sim 1\ 277\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $712\sim 1\ 331\ \mu\text{mol/mol}$,而基于氧同位素计算 $\delta^{13}\text{C}_s$ 重建的 $p\text{CO}_2$ 为 $227\sim 784\ \mu\text{mol/mol}$ 。基于氧同位素计算的 $p\text{CO}_2$ 重建了极低的早土伦期大气二氧化碳浓度,个别样品的 $p\text{CO}_2$ 估计值甚至低于现今大气二氧化碳浓度(MK6320, MK6322)。该方法很可能低估了C-T时期的 $p\text{CO}_2$,因为白垩纪中期大气二氧化碳浓度被认为约为前工业革命时代浓度的4~8倍(Wan *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014; Varela *et al.*, 2018)。此外,使用现有的氧同位素一古温度计经验公式重建了晚塞诺曼期至早土伦期迅速下降的温度变化,这与高分辨率有孔虫氧同位素记录的早土伦期极端高温不符(Wan *et al.*, 2011; Friedrich *et al.*, 2012; Huber *et al.*, 2018)。因此,考虑到C-T时期存在的极端温室气候和前人重建的C-T时期 $p\text{CO}_2$,选择较高的 $p\text{CO}_2$ 计算结果,即 $712\sim 1\ 331\ \mu\text{mol/mol}$,作为本研究重建的C-T时期古大气二氧化碳浓度。

3.2.2 古降雨量重建结果

本研究重建的C-T时期芒康地区年均降雨量平均值为 849 mm ,其中,剖面A的MAP重建结果为: $430\sim 1\ 121\text{ mm}$,平均为 799 mm ;剖面C的MAP重

①附加数据存储地址: <http://www.cjxb.ac.cn/article/doi/10.14027/j.issn.1000-0550.2024.107>

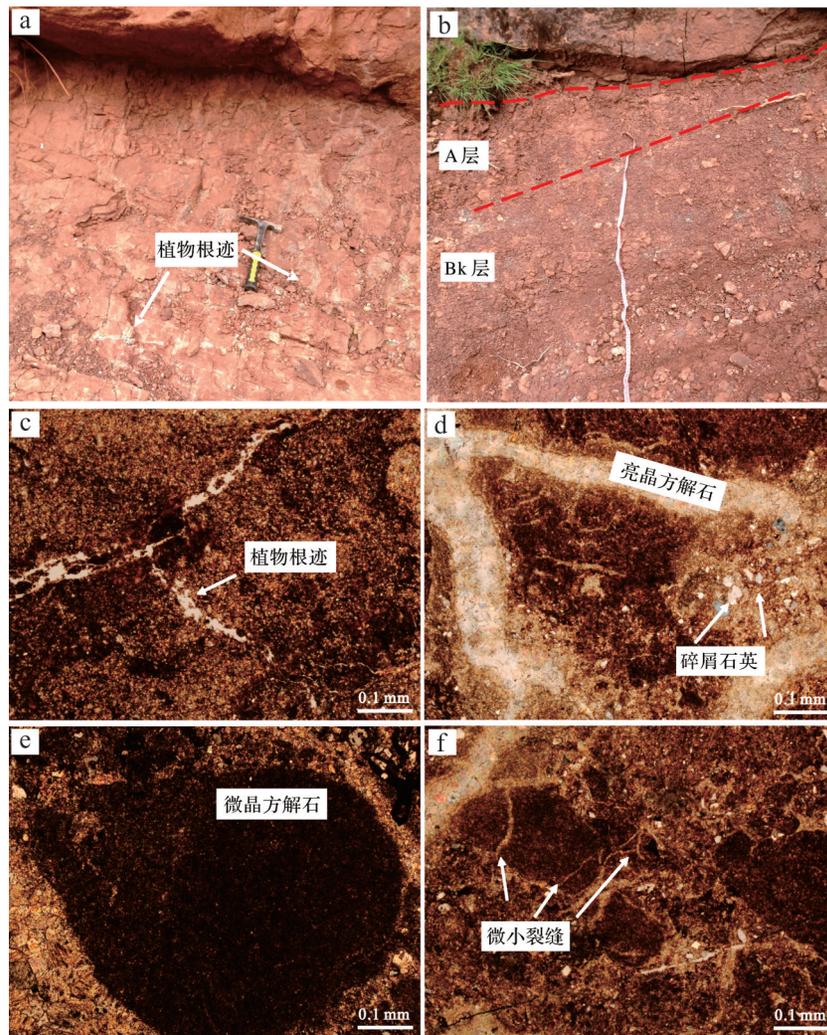


图3 南新组古土壤钙质结核照片

(a, b)南新组古土壤野外露头照片;(c)钙质结核以泥晶方解石为主,可见植物根迹为石英充填;(d)显微镜下,亮晶方解石与泥晶方解石具有明显的界限;(e)视域下,以泥晶方解石为主,亮晶方解石与泥晶方解石界限清晰;(f)钙质结核显微镜下以泥晶方解石为主,还含有少量石英,亮晶方解石与泥晶方解石界限清晰

Fig.3 Photographs of pedogenic carbonate in paleosols from the Nanxin Formation

(a, b) field outcrop photos of paleosols from the Nanxin Formation; (c) calcareous nodules are mainly micrite calcite, and plant roots are filled with quartz; (d) there is a clear boundary between sparry calcite and micrite calcite; (e) micrite calcite is the main component, and the boundary between sparry calcite and micrite calcite is clear; (f) under the microscope, calcareous nodules are mainly micritic calcite, with a small amount of quartz, and the boundary between sparry calcite and micritic calcite is clear

建结果为:600~1 231 mm,平均为920 m(图4)。来自阿根廷南部的古土壤C-T时期古降水量重建结果(~800~1 200 mm/yr)与本研究结果高度相似,可能表明C-T时期全球大气二氧化碳浓度显著增加的背景下,降雨量的纬度梯度减小,即温室气候更加“均匀”(Varela *et al.*, 2018)。

4 讨论

4.1 潜在的成岩作用评价

在对任何同位素结果进行有意义的解释之前,成岩变化是一个必须研究的重要问题。根据流体包

裹体和镜质体反射率研究得出的上白垩统南新组的埋藏和热演化历史表明,南新组最高埋藏温度小于50 °C,有机质镜质体反射率值小于0.5(陈红汉等, 2010)。这一埋藏温度估计值与野外观察结果一致,即南新组红层并未经历明显的压实作用。显微镜观察表明,钙质结核以微晶方解石为主,亮晶方解石仅存在于裂缝或微小裂隙中,二者具有明显的界限(图3c-f)。亮晶方解石胶结物可以在成岩作用早期、埋藏期间和表生作用期间形成(Choquette and Pray, 1970)。早期成岩胶结物形成于地表或浅层地下环境,因此可能主要记录原始的地表气候和环境条件(例如,地表温度和地表水的 $\delta^{18}\text{O}$)(Li *et al.*, 2024)。

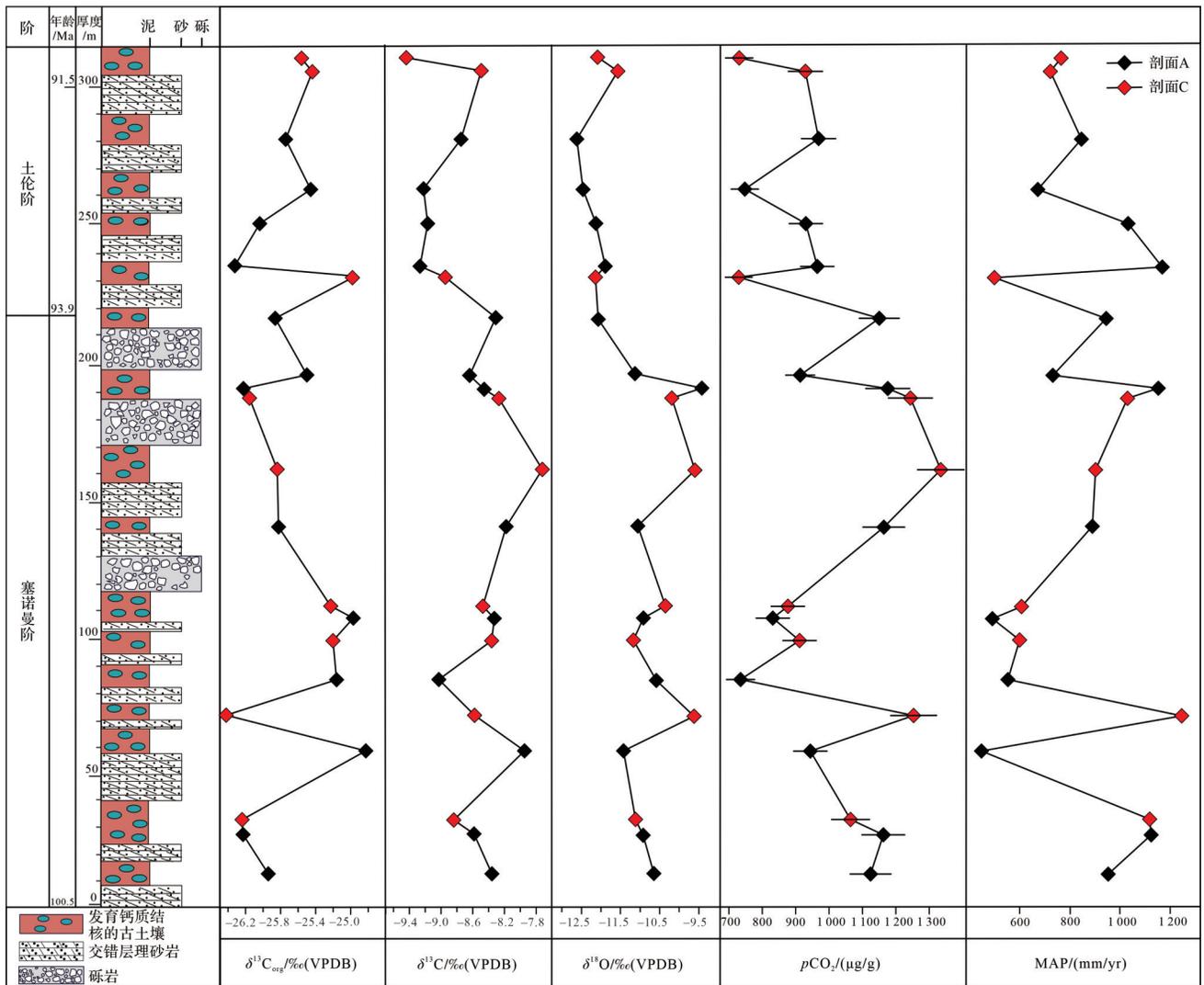


图4 南新组钙质结核碳、氧、有机碳同位素以及 pCO_2 和MAP变化图

Fig.4 Changes of carbon, oxygen, organic carbon isotopes, pCO_2 , and MAP of calcareous nodules in the Nanxin Formation

相比之下,埋藏期间和表生成岩胶结物分别出现在深埋和埋藏后隆起和剥蚀阶段,并可能从与原始地表水具有不同同位素组成的流体中沉淀出来(Li *et al.*, 2024)。对9个古土壤层钙质结核中的微晶方解石和共生亮晶胶结物 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 的分析表明,微晶方解石和亮晶胶结物具有非常相近的同位素值(图5)。微晶和共生亮晶之间的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值的平均差异分别为 $0.26‰(0.04\sim 0.69‰)$ 和 $0.30‰(0.01\sim 0.56‰)$,而不同层位的结核(微晶方解石和亮晶方解石)的 $\delta^{13}C$ 同位素值的差异为 $\sim 2.5‰$, $\delta^{18}O$ 的差异为 $\sim 3.0‰$ 。因此,南新组古土壤中的亮晶碳酸盐胶结物最有可能是 在潜水带的早期成岩作用中形成的,即由亮晶方解石充填原始微晶方解石的空隙与裂缝而成。微晶方解石也不太可能受到表生作用的改造,因为:

(1)同一层位方解石稳定同位素相似,而不同层位方解石同位素差异明显;(2)本研究重建的C-T时期 pCO_2 与其他同时期的大气二氧化碳浓度重建相似(见4.2),而新生代与白垩纪中期大气 pCO_2 存在明显差异(Breecker *et al.*, 2010);(3)碳、氧同位素的相关性小($R^2=0.27$)。综上所述,埋藏史、有机质热成熟度、岩相学和同位素对比的证据均表明本研究碳酸盐样品的同位素受到深埋藏以及相关的表生成岩作用的影响较小,即南新组钙质结核可能保存了土壤形成时的原始气候信号。

4.2 C-T时期 pCO_2 对比

研究结果表明,塞诺曼期 pCO_2 为730~1331 $\mu mol/mol$,土伦期 pCO_2 为712~983 $\mu mol/mol$,此结果与利用广丰盆地晚白垩世(96~89 Ma)周田组古土壤

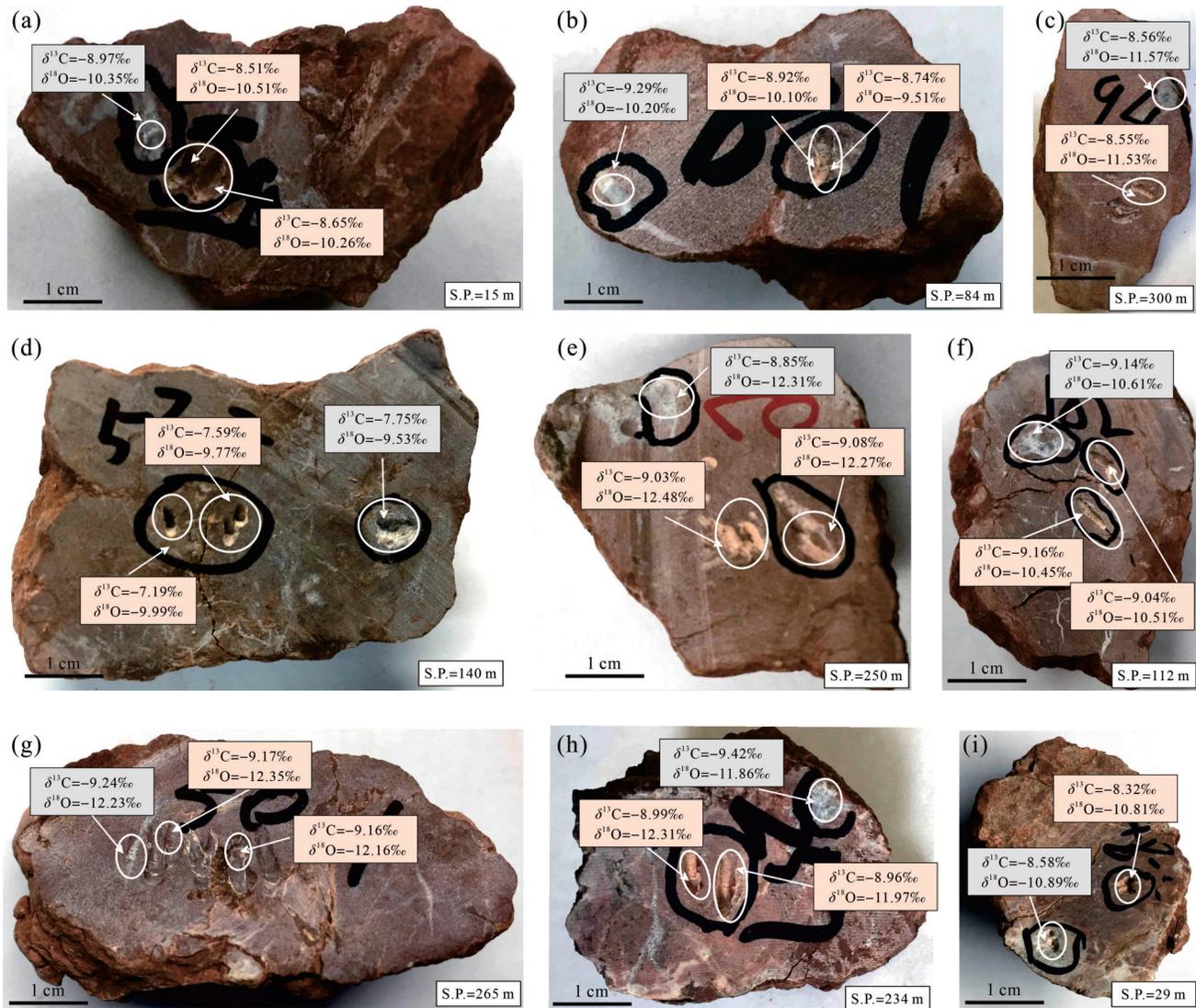


图5 钙质结核内微晶及亮晶取样点及其相应的同位素值照片

(a~i)均为钙质结核样品,其样品号和采样深度分别为:(a)MK638、15 m;(b)MK6312、84 m;(c)MK6228、300 m;(d)MK6312、140 m;(e)MK6321、250 m;(f)MK6222、112 m;(g)MK6322、265 m;(h)MK6227、234 m;(i)MK639、29 m;灰白色方框标注亮晶方解石的同位素值,橙色方框标注微晶方解石的同位素值,S.P.为取样位置

Fig.5 Photographs of microcrystals and bright crystals in calcareous nodules and their corresponding isotopic values

(a-i) are calcareous tuberculosis samples, and the sample number and sampling depth are: (a) MK638, 15 m; (b) MK6312, 84 m; (c) MK6228, 300 m; (d) MK6312, 140 m; (e) MK6321, 250 m; (f) MK6222, 112 m; (g) MK6322, 265 m; (h) MK6227, 234 m; (i) MK639, 29 m; The gray box indicates the isotope value of sparry calcite, the orange box indicates the isotope value of microcrystalline calcite, and S.P. is the sampling position

估算的 $p\text{CO}_2$ 相近 (482~1 207 $\mu\text{mol/mol}$) (王宇佳, 2019)。然而,一些学者报道了一些较高的 $p\text{CO}_2$ 估计,如塞诺曼期: 1 368~1 626 $\mu\text{mol/mol}$ (Hong and Li, 2012)、2 667±786 $\mu\text{mol/mol}$ (Leier *et al.*, 2009) 以及土伦期: 1 437 $\mu\text{mol/mol}$ (Hong and Li, 2012)、1 450~2 690 $\mu\text{mol/mol}$ (Sandler, 2006)。由于古气压方程对其他输入参数的敏感性很小,不同学者采用了不同的土壤呼吸二氧化碳浓度 ($S(z)$),可能是导致上述结果差异的主要原因 (Li *et al.*, 2014; Roy *et al.*, 2021; Orr *et al.*, 2022)。实际上, Sandler (2006) 假设的 $S(z)$

值 4 000 $\mu\text{mol/mol}$ 以及 Leier *et al.* (2009) 假设的 $S(z)$ 值 5 000 $\mu\text{mol/mol}$, 均被认为高估了方解石沉淀时的土壤呼吸二氧化碳浓度, 因为成土碳酸盐仅在土壤呼吸速率较低的干旱季节形成 (Breecker *et al.*, 2009)。在本研究中, 我们假设 $S(z)$ 为 2 000 $\mu\text{mol/mol}$, 虽然这个简单的校正掩盖了 $S(z)$ 的可变性, 但这可能依然是有意义的, 因为 2 000 $\mu\text{mol/mol}$ 是半干旱条件下方解石形成期间最佳的 $S(z)$ 估计 (Montañez, 2013; Foster *et al.*, 2017)。

基于植物化石的气孔指数 (Leier *et al.*, 2009;

Passalia, 2009; Barclay *et al.*, 2010; Mays *et al.*, 2015)、植物叶化石碳同位素(Foster *et al.*, 2017)以及植物光合作用机理模型(Franks *et al.*, 2014)也被用来恢复C-T时期的 $p\text{CO}_2$, 相应的结果总结在图6、表1中。Mays *et al.* (2015)利用银杏化石气孔比率法(SR法)恢复的晚塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 的平均值为 $1\,325\ \mu\text{mol/mol}$ (SI=11.3%, 石炭纪标准化), 与本研究基于古土壤钙质结核估算的 $p\text{CO}_2$ ($1\,115\ \mu\text{mol/mol}$, 94 Ma)相似。然而, 基于现代标准化的SR法推断的 $p\text{CO}_2$ 值 ($663\ \mu\text{mol/mol}$) 却显著低于本研究的结果(表1)。前者, 即石炭系标准化, 被认为更适合中生代 $p\text{CO}_2$ 重建(Du *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019), 因为晚白垩纪以来, 逐渐降低的大气二氧化碳浓度可能已经改变了植物气孔对 $p\text{CO}_2$ 变化的响应(Mays *et al.*, 2015)。利用植物光合作用的气体交换方程建立的机理模型也产生了与基于现代标准化的SR法相似的结果, 分别为 $\sim 661\ \mu\text{mol/mol}$ (塞诺曼期)和 $\sim 733\ \mu\text{mol/mol}$ (土伦期)(Franks *et al.*, 2014)。此外, 利用植物化石气孔指数(SI)和现代植物气孔对 $p\text{CO}_2$ 变化响应的经验公式估计的晚塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 也与这些结果类似(表1)。不同方法的估算结果存在明显偏差表明在一个/多个计算方法中某些输入参数可能应用不当, 和/或样品的地质年龄估计有误。

Barral *et al.* (2017a)基于在短期温室条件下观察到的植物叶碳同位素分馏(Δ_{leaf})与 $p\text{CO}_2$ 的双曲线型关系, 利用针叶树化石碳同位素获得了迄今为止最低的C-T时期的 $p\text{CO}_2$ 估计(图6)。该方法的计算结果显示C-T时期大气二氧化碳浓度和现今的大气二氧化碳浓度接近。然而, 植物可能表现出短期的同位素变化, 以响应 $p\text{CO}_2$ 的突然变化。近年来已有一些研究致力于植物碳同位素在地质尺度上的响应, 表明 Δ_{leaf} 与 $p\text{CO}_2$ 在地质尺度上没有关系(Kohn, 2010)或呈小的负相关(Kohn, 2016; Schlanser *et al.*, 2020)。基于上述原因, 植物化石碳同位素似乎应该避免用作新生代以前的 $p\text{CO}_2$ 代理(Schlanser *et al.*, 2020)或开发新的地质尺度上的 Δ_{leaf} 与 $p\text{CO}_2$ 关系。

几种地球化学模型也可用于比较。Bergman *et al.* (2004)建立的生物地球化学模型预测了在塞诺曼晚期 $p\text{CO}_2$ 的最大峰值, 这也与本研究获得的 $p\text{CO}_2$ 总体的变化趋势一致(图6)。相反, Tajika (1999)建立的碳循环模型显示在C-T边界处 $p\text{CO}_2$ 为最小峰值(图6)。Tajika (1999)建立的碳循环模型考虑了对全球碳循环的长期和短期控制, 与本研究早一中土伦期的重建结果非常吻合, 但在塞诺曼期却显示出相反的趋势(图6)。这些地球化学模型的时间步长为5~10 Ma,

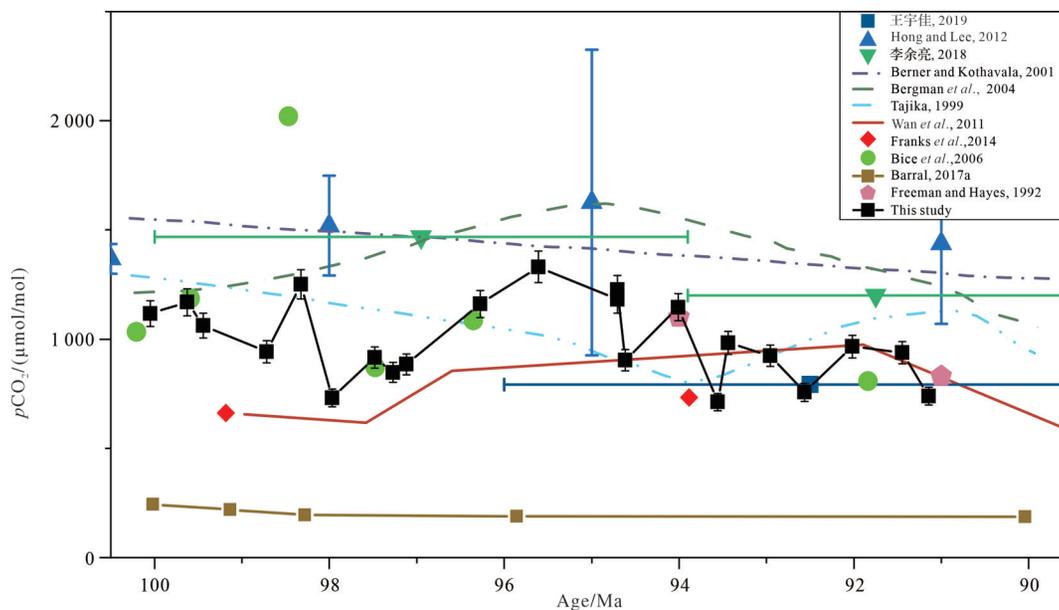


图6 C-T时期 $p\text{CO}_2$ 对比图

据 Freeman and Hayes, 1992; Tajika, 1999; Berner and Kothavala, 2001; Bergman *et al.*, 2004; Bice *et al.*, 2006; Wan *et al.*, 2011; Hong and Lee, 2012; Franks *et al.*, 2014; Barral *et al.*, 2017a; 李余亮, 2018; 王宇佳, 2019 修改

Fig.6 Comparison of $p\text{CO}_2$ during the Cenomanian-Turonian (C-T) period

modified from Freeman and Hayes, 1992; Tajika, 1999; Berner and Kothavala, 2001; Bergman *et al.*, 2004; Bice *et al.*, 2006; Wan *et al.*, 2011; Hong and Lee, 2012; Franks *et al.*, 2014; Barral *et al.*, 2017a; Li, 2018; Wang, 2019

表1 基于植物化石的 $p\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol/mol}$)估计
Table 1 Reconstructions of $p\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol/mol}$) based on plant fossils

年龄	种	方法	$p\text{CO}_2/\mu\text{mol/mol}$	参考文献
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum kachaikense</i>	SR法	763(SR=2.5;现代标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	734(SR=2.4;现代标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	681(SR=2.3;现代标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	779(SR=2.6;现代标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	1 272(SR=2.5;石炭纪标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	1 223(SR=2.4;石炭纪标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	1 135(SR=2.3;石炭纪标准化)	Passalia, 2009
晚阿尔布期—早塞诺曼期	<i>Brachyphyllum sp.</i>	SR法	1 298(SR=2.6;石炭纪标准化)	Passalia, 2009
塞诺曼期—土伦期	<i>Frenelopsis</i>	植物化石碳同位素	186~244	Barral <i>et al.</i> , 2017a
晚塞诺曼期	<i>Ginkgoites waarrensis</i>	SR法	538~850(SI=11.3%;现代标准化)	Mays <i>et al.</i> , 2015
晚塞诺曼期	<i>Ginkgoites waarrensis</i>	SR法	1 076~1 699(SI=11.3%;石炭纪标准化)	Mays <i>et al.</i> , 2015
晚塞诺曼期	<i>Ginkgoites waarrensis</i>	SR法	576~910(SI=12.1%;现代标准化)	Mays <i>et al.</i> , 2015
晚塞诺曼期	<i>Ginkgoites waarrensis</i>	SR法	1 152~1 820(SI=12.1%;石炭纪标准化)	Mays <i>et al.</i> , 2015
晚塞诺曼期	<i>Ginkgoites waarrensis</i>	经验公式法	3 200~5 940	Mays <i>et al.</i> , 2015
塞诺曼期	<i>Fossil leaves</i>	机理模型法	661	Franks <i>et al.</i> , 2014
土伦期	<i>Fossil leaves</i>	机理模型法	733	Franks <i>et al.</i> , 2014
中塞诺曼期	<i>Ginkgo</i>	SR法	630~971(现代标准化)	Wan <i>et al.</i> , 2011
晚塞诺曼期—早土伦期	<i>Hypodaphnis</i>	经验公式法	306~485	Barclay <i>et al.</i> , 2010
晚塞诺曼期—早土伦期	<i>Laurus nobilis</i>	经验公式法	419~533	Barclay <i>et al.</i> , 2010

因而无法检测到时间尺度小于10 Ma的 CO_2 波动,只能反应 $p\text{CO}_2$ 变化的长期趋势。尽管所有地球化学模型都刻画了 $p\text{CO}_2$ 在C-T期间整体下降的变化趋势,却未能识别出 $p\text{CO}_2$ 的短期波动(Huang *et al.*, 2013);而本研究的古土壤稳定同位素则更准确地记录了C-T时期大气二氧化碳浓度的连续变化。

4.3 C-T时期 $p\text{CO}_2$ 长期变化与碳循环扰动

C-T时期的大气 $p\text{CO}_2$ 的长期变化大致可以分为三个阶段:早塞诺曼期逐渐减小,中晚塞诺曼期逐渐增加,到早中土伦期, $p\text{CO}_2$ 则存在明显波动(图7)。大气 $p\text{CO}_2$ 在百万年尺度的变化主要受火山排气作用以及与大陆硅酸盐风化和有机碳埋藏有关的 CO_2 消耗作用的控制(Huber *et al.*, 2018; Mckenzie *et al.*,

2016; Coarentin *et al.*, 2022)。对C-T时期海水Sr同位素研究表明,早塞诺曼期海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 逐渐增加,表明大陆风化作用增加了海水中的放射性锶,这与本研究重建的早塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 减少相对应(图7)(Bralower *et al.*, 1997; Jones and Jenkyns, 2001)。此外,洋壳产生速率下降以及火山弧长度缩短可能也是早塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 减少的原因(Huber *et al.*, 2018; Coarentin *et al.*, 2022)。中晚塞诺曼期 $p\text{CO}_2$ 的持续增加与Sr同位素比值的逐渐下降相匹配,可能与大火成岩省(LIP)侵位、洋壳产生速率增加和火山弧长度增加导致的火山排气作用增强有关(Huber *et al.*, 2018)。然而,早中土伦期的 $p\text{CO}_2$ 变化趋势与不断增加的洋壳产生速率和俯冲带长度相矛盾,也与海水Sr同位素值减少

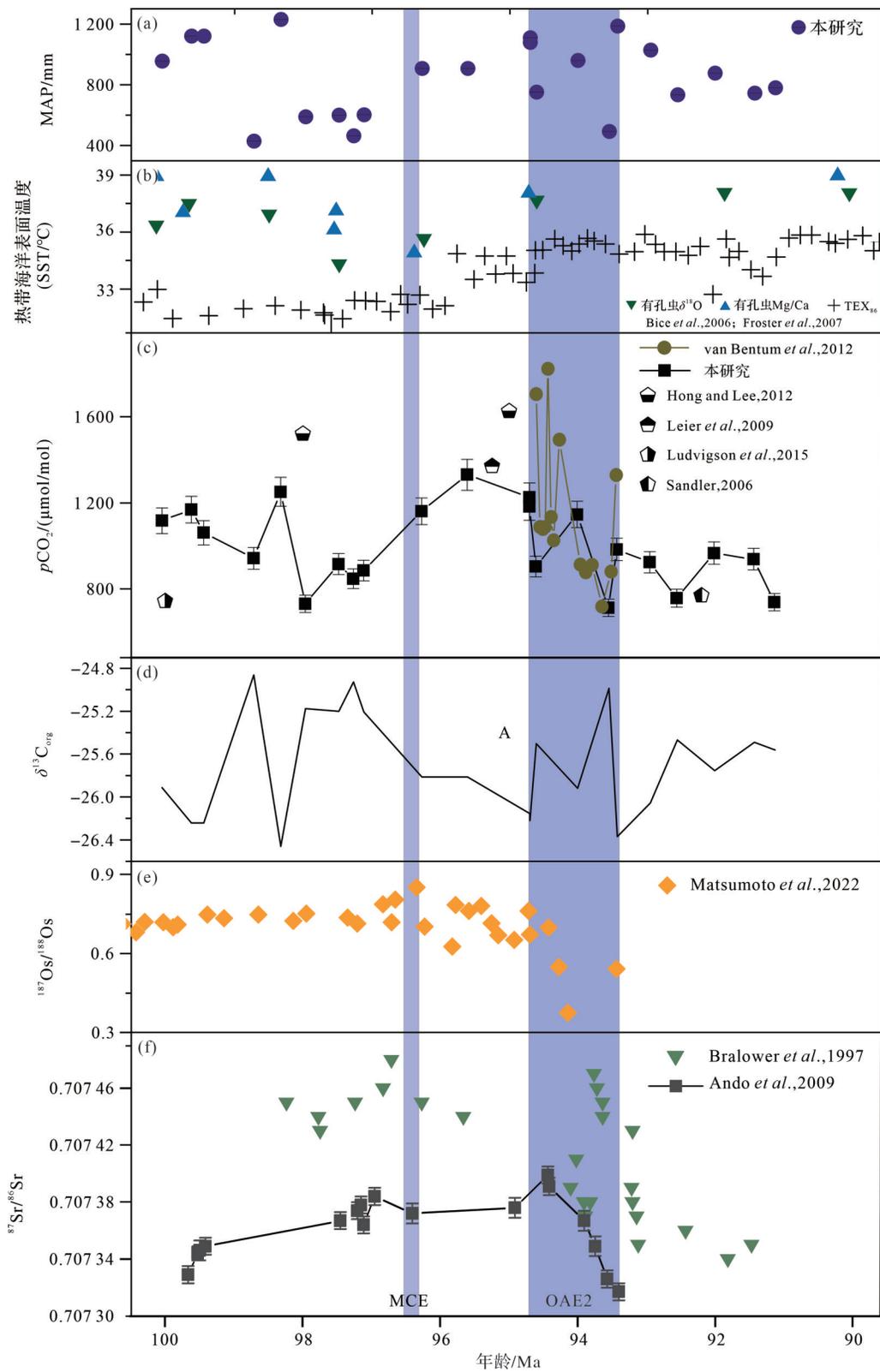


图7 C-T时期 pCO_2 变化及其古气候响应综合解释图

据 Bralower *et al.*, 1997; Bice *et al.*, 2006; Sandler, 2006; Forster *et al.*, 2007; Ando *et al.*, 2009; Leier *et al.*, 2009; Hong and Lee, 2012; van Bentum *et al.*, 2012; Ludvigson *et al.*, 2015; Matsumoto *et al.*, 2022 修改

Fig.7 Comprehensive interpretation diagram of pCO_2 change and its paleoclimate response during the C-T period modified from Bralower *et al.*, 1997; Bice *et al.*, 2006; Sandler, 2006; Forster *et al.*, 2007; Ando *et al.*, 2009; Leier *et al.*, 2009; Hong and Lee, 2012; van Bentum *et al.*, 2012; Ludvigson *et al.*, 2015; Matsumoto *et al.*, 2022

相矛盾(图7)(Jones and Jenkyns, 2001)。这些矛盾或可归因于硅酸盐风化和有机碳埋藏对二氧化碳增量的抵消作用(Huber *et al.*, 2018)。

除上述 $p\text{CO}_2$ 的长期变化外,塞诺曼期发生的一次显著碳循环扰动事件,即大洋缺氧事件2(OAE2),也被南新组钙质结核有机碳同位素记录下来。OAE2以有机碳同位素正偏移被识别,正偏移量为4‰~6‰(Joo *et al.*, 2020)。本研究的南新组钙质结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 在193~234 m(94.7~93.4 Ma)处均存在两次明显的波动,且 $p\text{CO}_2$ 的极大(小)值点与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的极小(大)值点对应,与OAE2对应(图7)。目前OAE2期间高分辨率的 $p\text{CO}_2$ 重建主要来自于海相植物化石或生物标志物(表2),而对于 $p\text{CO}_2$ 的陆相记录则鲜有报道。相比于海相记录,陆相古土壤稳定同位素则更直接地提供了大气 $p\text{CO}_2$ 的变化。OAE2前 $p\text{CO}_2$ 增加到~1 300 $\mu\text{mol}/\text{mol}$; OAE2期间, $p\text{CO}_2$ 迅速下降,并伴随着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 显著正偏(图7)。此外,在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 整体正偏移的过程中,被另一个 CO_2 脉冲打断并伴随着短暂的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 负偏移(图7),这与美国西部的植物化石气孔指数(Barclay *et al.*, 2010)和德梅拉海隆(ODP, 1206 站点)植烷碳同位素的 $p\text{CO}_2$ 记录相似(van Bentum *et al.*, 2012)。Barclay *et al.* (2010)观察到OAE2开始前大气 $p\text{CO}_2$ 上升了20%,随后OAE2期间大规模有机碳埋藏使得 $p\text{CO}_2$ 下降了26%。在我们的古土壤记录中,OAE2边界处 $p\text{CO}_2$ 增加到~1 300 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, OAE2结束时 $p\text{CO}_2$ 下降了~17%(图7)。

OAE2前的 CO_2 脉冲为以下假设提供了强有力的支持:该次碳循环扰动事件是由正碳同位素漂移前的大规模岩浆作用引发的。此外,OAE2之前,海相泥岩中Hg浓度、Os浓度显著增加和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 非放射性偏移也支持该事件是由大火成岩省释放的二氧化碳脉冲驱动的(Ando *et al.*, 2009; Scaife *et al.*, 2017;

Matsumoto *et al.*, 2022),包括Caribbean, High Arctic, Madagascar以及Ontong-Java大火成岩省(Scaife *et al.*, 2017)。OAE2前升高的 $p\text{CO}_2$ 可能导致了化学风化速度加快以及地表径流增加,并将更多的磷酸盐输送到海洋,使得初级生产力显著增加,有机碳埋藏增多,大气 CO_2 浓度下降以及海相/陆相有机碳同位素正偏移(Boudinot *et al.*, 2021)。总之,南新组古土壤有机碳同位素和 $p\text{CO}_2$ 记录与其他海相记录一致,表明C-T时期全球经历了显著的碳循环扰动,包括向海洋一大气系统释放二氧化碳脉冲,以及初级生产力的负反馈将 CO_2 封存在有机碳中。

4.4 $p\text{CO}_2$ 变化对C-T时期气候的影响

古土壤有机碳同位素由大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、初级生产者采用的光合途径和环境因素决定(Hasegawa, 2003; Sheldon and Tabor, 2009; Wang *et al.*, 2019)。植物表现出三种光合途径,即C3、C4和CAM型,C3植物在陆地植被历史上占主导地位,C4植物仅在7~8 Ma前才在草原上大量出现,而CAM植物仅存在于特定的生态系统中(Wang *et al.*, 2019)。Farquhar *et al.* (1982)提出的方程(7)可以描述C3植物光合作用碳同位素分馏:

$$\delta^{13}\text{C}_p = \delta^{13}\text{C}_a - a - (b - a) \times C_i/C_a \quad (7)$$

式中: $\delta^{13}\text{C}_p$ 和 $\delta^{13}\text{C}_a$ 是植物组织和大气二氧化碳的碳同位素值;常数a和b分别代表气孔动力学分馏(4.4‰)和酶催化引起的同位素分馏(27‰); C_i/C_a 是内部叶片 CO_2 浓度(C_i)与外部大气 CO_2 浓度(C_a)的比值。根据公式(7), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_a$ 呈正相关,与 C_i/C_a 呈负相关。 C_i/C_a 受气孔开闭的调节以响应环境变化(Rao *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2019)。在干旱条件下,植物会关闭一些气孔以防止水分挥发,这将导致 C_i/C_a 的下降和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的增加,反之亦然(Hasegawa, 2003; Wang *et al.*, 2019)。

表2 OAE2前后大气 $p\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)对比

Table 2 Comparison of atmospheric $p\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) before and after OAE2

地点	方法	OAE2前	OAE2期间	OAE2后	参考文献
北美	卟啉碳同位素	~840	840~700	840~870	Freem and Hayes, 1992
深海钻探项目(ODP, 367 站点)	硫合植烷	~1 300	800~1 000	1 100~1 400	Damsté <i>et al.</i> , 2008
犹他州西南部(美国)	植物化石气孔(<i>Hypodaphnis</i>)	~430	430~306	400	Barclay <i>et al.</i> , 2010
犹他州西南部(美国)	植物化石气孔(<i>Laurus nobilis</i>)	~500	500~419	470	Barclay <i>et al.</i> , 2010
德梅拉海隆(ODP, 1206 站点)	硫合植烷	1 800~2 100	1 800~720	1 200~1 700	van Bentum <i>et al.</i> , 2012
新西兰	植物化石气孔	1 150~1 350			Mays <i>et al.</i> , 2015
西部内陆海道(WIS, 美国)	植烷	900~1 200	850~1 300	800~1 300	Boudinot <i>et al.</i> , 2021
芒康(中国)	古土壤	1 400~1 600	1 400~900	1 000~1 200	本研究

中晚塞诺曼期有机碳同位素表现出与无机碳同位素不同的变化趋势: $\delta^{13}C_{org}$ 持续下降,而海相碳酸盐岩和大气 CO_2 的碳同位素逐渐增加(图8)。Joo *et al.* (2020)使用简单的碳循环模型,通过持续增加大气二氧化碳浓度,再现了海洋有机碳同位素和碳酸盐岩碳同位素的解耦。对于海洋有机碳同位素而言,高 pCO_2 可能导致有机碳同位素负移(Hasegawa, 2003; Joo *et al.*, 2020)。然而,陆地C3植物的碳同位素分馏受二氧化碳浓度变化的影响较小(Hasegawa *et al.*, 2003; Diefendorf *et al.*, 2015)。因此,另一种可能的解释是,塞诺曼期二氧化碳浓度的持续增加可能加剧了温室气候并驱动大气湿度的增加,这导致有机碳同位素的显著负移并使其与无机碳同位素解耦(Hasegawa, 2003; Nemoto and Hasegawa, 2011)。中晚塞诺曼期相对潮湿的气候也得到了其他证据的支持,如孢子(Wan *et al.*, 2011)、古土壤(Retallack and Dilcher, 2012; Varela *et al.*, 2018)和植物化石(Fletcher *et al.*, 2014)。此外,有机碳同位素与海洋碳酸盐岩碳同位素解耦的结束和C/T边界碳循环显著扰动同时发生,表明 pCO_2 可能是这一时期气候的主要驱动力。

定量重建的C-T时期大气二氧化碳浓度与古降水量的交会图进一步揭示了二者之间的正相关关系($R^2=0.58$;图9):大气二氧化碳浓度从约 $500 \mu mol/mol$ 增加到约 $1000 \mu mol/mol$ 时,MAP增加511 mm。这种当 CO_2 加倍时降水量的变化通常被称为“敏感性”。在其他研究中,MAP对二氧化碳倍增的敏感性为

221 mm,这大约是本研究估计的1/2(Retallack and Conde, 2020)。此外,对C-T时期的温度敏感性研究表明, pCO_2 增加一倍时,全球平均气温将增加 $4.5 \text{ }^\circ\text{C}$,高于现代温室条件下的气候敏感性($2.5 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4.0 \text{ }^\circ\text{C}$) (周天军等, 2023)。因此,显著更高的气候敏感性可能极大地促进了白垩纪中期的水文循环,水汽向极地传输的热量增加,降低了赤道到极地的温度梯度,从而使白垩纪中期表现为一个极端的温室气候期。

5 结论

本研究利用昌都盆地22个南新组古土壤钙质结核的碳、氧同位素,定量重建了C-T时期 pCO_2 和MAP,并进一步讨论了C-T时期的 pCO_2 波动和气候敏感性。研究显示C-T时期的 pCO_2 介于 $712 \sim 1331 \mu mol/mol$,并存在多次波动。 pCO_2 在OAE2边界处上升至 $\sim 1300 \mu mol/mol$,随后OAE2期间大规模有机碳埋藏导致 pCO_2 下降了约17%。MAP介于 $430 \sim 1231 \text{ mm}$,并与 pCO_2 呈明显的正相关关系。在后续的研究中,应着重于精确厘定南新组的地层年龄,提高采样精度,还应对古土壤的矿物组成、微量元素等进行分析,以增强古土壤记录的对比性,并进一步挖掘古土壤的古气候信息。

致谢 钙质结核碳氧同位素分析得到了美国西弗吉尼亚大学稳定同位素实验室Shikha Sharma教授的帮助,特此感谢;同时也感谢四位审稿专家对本论文提出的宝贵意见和建议。

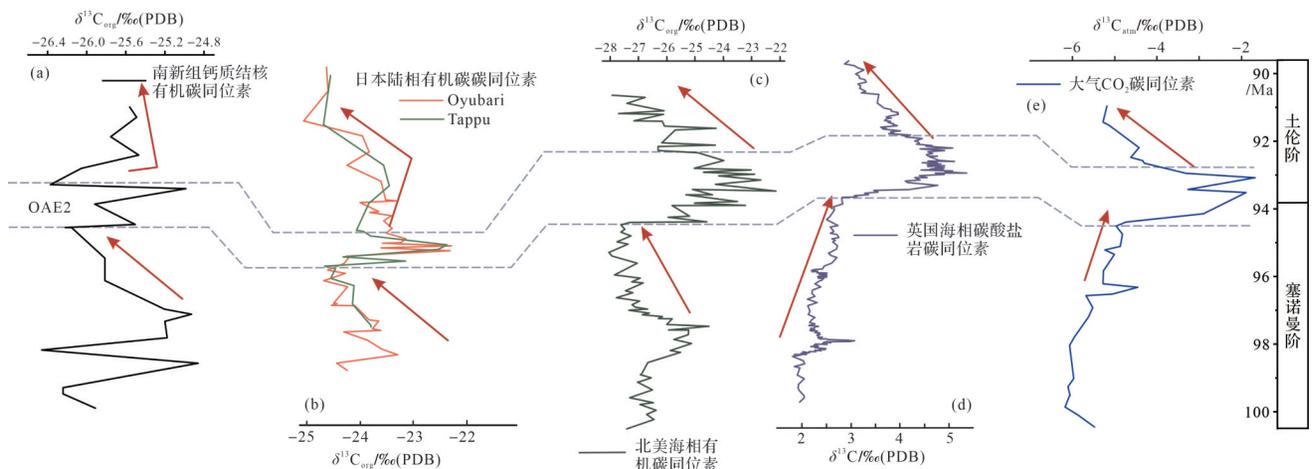
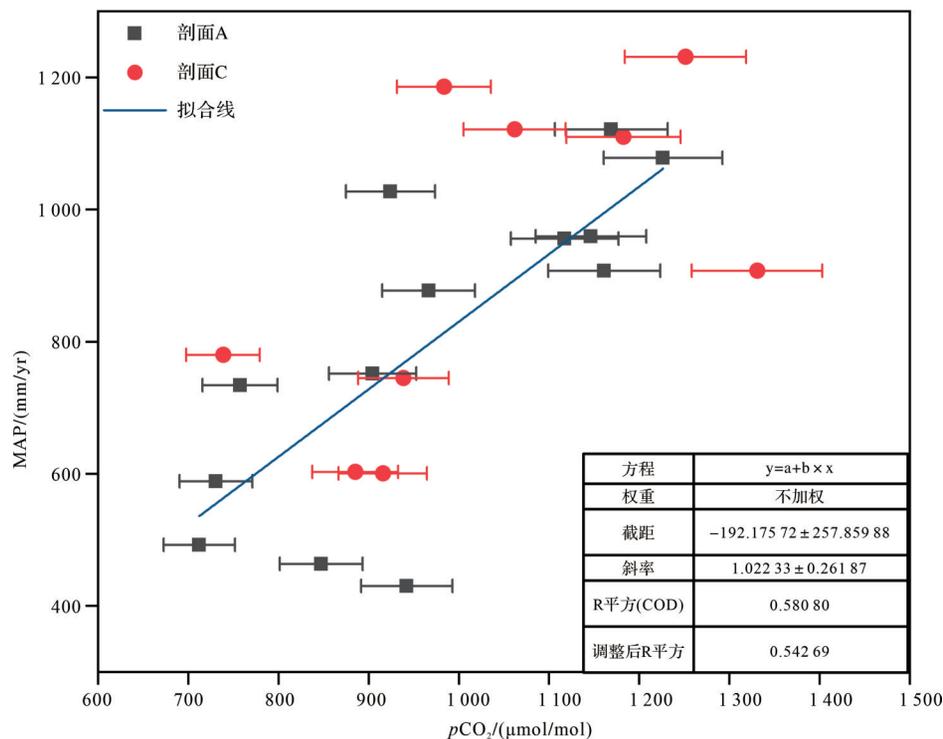


图8 本次研究中(a)钙质结核有机碳同位素与同时期(b)日本陆相有机碳同位素(Hasegawa, 2003)(c)海相有机碳同位素(Joo *et al.*, 2020)、(d)海相无机碳同位素(Joo *et al.*, 2020)和(e)大气 CO_2 $\delta^{13}C_{atm}$ 对比(Barral *et al.*, 2017b)

Fig.8 Organic carbon isotopes of calcareous nodules (a) are compared with (b) Japanese terrestrial organic carbon isotopes (Hasegawa, 2003), (c) Marine organic carbon isotope (Joo *et al.*, 2020), (d) marine inorganic carbon isotope (Joo *et al.*, 2020) and (e) atmospheric CO_2 $\delta^{13}C_{atm}$ (Barral *et al.*, 2017b)

图9 C-T时期 $p\text{CO}_2$ 与古降水量交会图Fig.9 Crossplot of $p\text{CO}_2$ and ancient precipitation during the C-T period

参考文献 (References)

- 常梦瑶. 2017. 金沙江缝合带巴塘竹巴笼地区基性岩系岩石地球化学特征及意义[D]. 成都: 成都理工大学: 6-11. [Chang Mengyao. 2017. Geochemical characteristics and significance of mafic rocks from Batang Zhubalong area along Jinshajiang suture zone[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology: 6-11.]
- 陈红汉, 吴悠, 肖秋苟, 等. 2010. 昌都盆地古油藏的流体包裹体证据[J]. 地质学报, 84(10): 1457-1469. [Chen Honghan, Wu You, Xiao Qiugou, et al. 2010. Fluid inclusion evidence of paleo-oil reservoirs in Changdu Basin, Tibet[J]. Acta Geologica Sinica, 84(10): 1457-1469.]
- 杜德勋, 罗建宁, 李兴振. 1997. 昌都地块沉积演化与古地理[J]. 岩相古地理, 17(4): 1-17. [Du Dexun, Luo Jianning, Li Xingzhen. 1997. Sedimentary characteristics of the Wuxue Formation in the Susong Fanchang region, Anhui[J]. Lithofacies Palaeogeography, 17(4): 1-17.]
- 关绍曾. 1978. 南雄盆地的介形类化石及其地层意义[J]. 地层古生物论文集(1): 152-179. [Guang Shaozeng. 1978. On fossil ostracods from the Nanxiong Basin and their stratigraphic significance [J]. Essays on Stratigraphic Paleontology (1): 152-179.]
- 李余亮. 2018. 广东省韶关市丹霞盆地长坝组沉积特征与古气候研究[D]. 南昌: 东华理工大学: 26-31. [Li Yuliang. 2018. Sedimentary characteristics and paleoclimate of the Changba Formation in the Danxia Basin, Shaoguan city, Guangdong province, South China [D]. Nanchang: East China University of Technology: 26-31.]
- 潘桂棠, 李兴振, 王立全, 等. 2002. 青藏高原及邻区大地构造单元初步划分[J]. 地质通报, 21(11): 701-707. [Pan Guitang, Li Xingzhen, Wang Liquan, et al. 2002. Preliminary division of tectonic units of the Qinghai-Tibet Plateau and its adjacent regions[J]. Geological Bulletin of China, 21(11): 701-707.]
- 谭富文, 王剑, 付修根, 等. 2009. 藏北羌塘盆地基底变质岩的锆石 SHRIMP 年龄及其地质意义[J]. 岩石学报, 25(1): 139-146. [Tan Fuwen, Wang Jian, Fu Xiugen, et al. 2009. U-Pb zircon SHRIMP age of metamorphic rocks from the basement of the Qiangtang Basin, northern Tibet, and its geological significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(1): 139-146.]
- 王凤之, 陈留勤, 郭福生, 等. 2018. 江西信江盆地晚白垩世塘边组成壤碳酸盐岩碳、氧同位素特征[J]. 岩石矿物学杂志, 37(1): 143-151. [Wang Fengzhi, Chen Liuqin, Guo Fusheng, et al. 2018. Carbon and oxygen isotopic compositions of pedogenic carbonates from the Late Cretaceous Tangbian Formation in the Xinjiang Basin, Jiangxi province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 37(1): 143-151.]
- 王辉. 2005. 青藏高原原羌塘—三江地区残留微陆块[J]. 云南地质, 25(1): 1-10. [Wang Hui. 2005. The relict microcontinent in Qiangtang-Sanjiang area of Qing-Zang Plateau[J]. Yunnan Geology, 25(1): 1-10.]
- 王永栋, 孙柏年, 黄成敏, 等. 2015. 地史时期古大气二氧化碳变化趋势与温室气候: 以中生代白垩纪为例[J]. 自然杂志, 37(2): 108-114. [Wang Yongdong, Sun Bonian, Huang Chengmin, et al. 2015. Variation of paleo- CO_2 and greenhouse climate in the geological history: A case study from the Cretaceous of the Mesozoic

- [J]. *Chinese Journal of Nature*, 37(2): 108-114.]
- 王宇佳. 2019. 江西广丰晚白垩世周田组沉积特征与古气候分析 [D]. 南昌:东华理工大学:33-36. [Wang Yujia. 2019. Sedimentary characteristics and paleoclimate of the Zhoutian Formation in the Guangfeng Basin of Jiangxi province[D]. Nanchang: East China University of Technology: 33-36.]
- 吴喆. 2022. 江达—维西陆缘弧贡觉段三叠纪火山岩地球化学特征、岩石成因及其大地构造意义[D]. 北京:中国地质科学院:10-15. [Wu Zhe. 2022. Geochemical characteristics, petrogenesis and tectonic significance of Triassic volcanic rocks in Gongjue of Jiangda-Weixi continental margin arc[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences: 10-15.]
- 席党鹏,万晓樵,李国彪,等. 2019. 中国白垩纪综合地层和时间框架 [J]. *中国科学:地球科学*, 49(1): 257-288. [Xi Dangpeng, Wan Xiaojiao, Li Guobiao, et al. 2019. Cretaceous comprehensive strata and time frame in China[J]. *Science China Earth Science*, 49(1): 257-288.]
- 西藏地质调查局. 2007. 巴苏、贡吉、然乌和芒康县1/25万区域地质调查报告[R]. [Geological Survey of Xizang. 2007. 1/250,000 regional geological survey report of Basu, Gongji, Ranwu and Mangkang counties[R].]
- 徐颖. 2020. 西藏昌都盆地古近纪沉积特征分析[D]. 南昌:东华理工大学:7-14. [Xu Ying. 2020. Analysis of Paleogene sedimentary characteristics in Changdu Basin, Tibet[D]. Nanchang: East China University of Technology: 7-14.]
- 占王忠,谭富文,陈明. 2018. 藏东昌都盆地沉积构造演化及油气远景分析[J]. *沉积与特提斯地质*, 38(4): 85-96. [Zhan Wangzhong, Tan Fuwen, Chen Ming. 2018. Sedimentary-tectonic evolution and hydrocarbon potential in the Qamdo Basin, eastern Xizang[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 38(4): 85-96.]
- 张治波,徐颖,苗艳菊,等. 2022. 昌都盆地古近系贡觉组物源及其沉积环境[J]. *沉积学报*, 40(6): 1561-1581. [Zhang Zhibo, Xu Ying, Miao Yanju, et al. 2022. Provenance and sedimentary environment of Paleogene Gongjue Formation in Qamdo Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(6): 1561-1581.]
- 周天军,陈晓龙,左萌,等. 2023. 地球气候敏感度研究的现状和未来 [J]. *第四纪研究*, 43(2): 604-624. [Zhou Tianjun, Chen Xiaolong, Zuo Meng, et al. 2023. Earth's climate sensitivity: Methods, climate feedback processes, progresses and prospects[J]. *Quaternary Sciences*, 43(2): 604-624.]
- Ando A, Nakano T, Kaiho K, et al. 2009. Onset of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ excursion prior to Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event 2? New Late Cretaceous strontium isotope curve from the central Pacific Ocean[J]. *The Journal of Foraminiferal Research*, 39(4): 322-334.
- Arens N C, Jahren A H, Amundson R. 2000. Can C3 plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide?[J]. *Paleobiology*, 26(1): 137-164.
- Barclay R S, McElwain J C, Sageman B B. 2010. Carbon sequestration activated by a volcanic CO_2 pulse during ocean anoxic event 2[J]. *Nature Geoscience*, 3(3): 205-208.
- Barral A, Gomez B, Fourel F, et al. 2017a. CO_2 and temperature decoupling at the million-year scale during the Cretaceous greenhouse [J]. *Scientific Reports*, 7(1): 8310.
- Barral A, Gomez B, Legendre S, et al. 2017b. Evolution of the carbon isotope composition of atmospheric CO_2 throughout the Cretaceous[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 471: 40-47.
- Bergman N M, Lenton T M, Watson A J. 2004. COPSE: A new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time[J]. *American Journal of Science*, 304(5): 397-437.
- Berner R A. 2006. Inclusion of the weathering of volcanic rocks in the GEOCARBSULF model[J]. *American Journal of Science*, 306(5): 295-302.
- Berner R A, Kothavala Z. 2001. Geocarb III: A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time[J]. *American Journal of Science*, 301(2): 182-204.
- Bice K L, Birgel D, Meyers P A, et al. 2006. A multiple proxy and model study of Cretaceous upper ocean temperatures and atmospheric CO_2 concentrations[J]. *Paleoceanography*, 21(2): PA2002.
- Boudinot F G, Kopf S, Dildar N, et al. 2021. Carbon cycling during oceanic anoxic event 2: Compound-specific carbon isotope evidence from the western interior seaway[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 36(9): e2021PA004287.
- Bralower T J, Fullagar P D, Paull C K, et al. 1997. Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections[J]. *GSA Bulletin*, 109(11): 1421-1442.
- Breecker D O, Sharp Z D, McFadden L D. 2009. Seasonal bias in the formation and stable isotopic composition of pedogenic carbonate in modern soils from central New Mexico[J]. *GSA Bulletin*, 121(3/4): 630-640.
- Breecker D O, Sharp Z D, McFadden L D. 2010. Atmospheric CO_2 concentrations during ancient greenhouse climates were similar to those predicted for A. D. 2100[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(2): 576-580.
- Cerling T E. 1992. Use of carbon isotopes in paleosols as an indicator of the $P(\text{CO}_2)$ of the paleoatmosphere[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(3): 307-314.
- Choquette P W, Pray L C. 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates[J]. *AAPG Bulletin*, 54(2): 207-250.
- Corentin P, Pucéat E, Pellenard P, et al. 2022. Hafnium-neodymium isotope evidence for enhanced weathering and uplift-climate interactions during the Late Cretaceous[J]. *Chemical Geology*, 591: 120724.
- Cotton J M, Sheldon N D. 2012. New constraints on using paleosols to reconstruct atmospheric $p\text{CO}_2$ [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 124(9/10): 1411-1423.
- Damsté J S S, Kuypers M M M, Pancost R D, et al. 2008. The carbon isotopic response of algae, (cyano) bacteria, archaea and higher plants to the Late Cenomanian perturbation of the global carbon cycle: In-

- sights from biomarkers in black shales from the Cape Verde Basin (DSDP Site 367)[J]. *Organic Geochemistry*, 39(12): 1703-1718.
- Diefendorf A F, Freeman K H, Wing S L, et al. 2015. Paleogene plants fractionated carbon isotopes similar to modern plants[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 429: 33-44.
- Du B X, Lei X T, Zhang M Z, et al. 2018. Late Early Cretaceous climate and $p\text{CO}_2$ estimates in the Liupanshan Basin, Northwest China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 503: 26-39.
- Ekart D D, Cerling T E, Montanez I P, et al. 1999. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: Implications for paleoatmospheric carbon dioxide[J]. *American Journal of Science*, 299(10): 805-827.
- Farquhar G D, O'Leary M H, Berry J A. 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves[J]. *Functional Plant Biology*, 9(2): 121-137.
- Fletcher T L, Greenwood D R, Moss P T, et al. 2014. Paleoclimate of the Late Cretaceous (Cenomanian-Turonian) portion of the Winton Formation, central-western Queensland, Australia: New observations based on clamp and bioclimatic analysis[J]. *Palaios*, 29(3): 121-128.
- Forster A, Schouten S, Moriya K, et al. 2007. Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: Sea surface temperature records from the equatorial Atlantic[J]. *Paleoceanography*, 22(1): PA1219.
- Foster G L, Royer D L, Lunt D J. 2017. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years[J]. *Nature Communications*, 8: 14845.
- Franks P J, Royer D L, Beerling D J, et al. 2014. New constraints on atmospheric CO_2 concentration for the Phanerozoic[J]. *Geophysical Research Letters*, 41(13): 4685-4694.
- Freeman K H, Hayes J M. 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(2): 185-198.
- Friedrich O, Norris R D, Erbacher J. 2012. Evolution of Middle to Late Cretaceous oceans-A 55 m. y. record of earth's temperature and carbon cycle[J]. *Geology*, 40(2): 107-110.
- Hasegawa T. 2003. Cretaceous terrestrial paleoenvironments of north-eastern Asia suggested from carbon isotope stratigraphy: Increased atmospheric $p\text{CO}_2$ -induced climate[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(8): 849-859.
- Hong S K, Lee Y I. 2012. Evaluation of atmospheric carbon dioxide concentrations during the Cretaceous[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 327/328: 23-28.
- Huang C M, Retallack G J, Wang C S, et al. 2013. Paleatmospheric $p\text{CO}_2$ fluctuations across the Cretaceous-Tertiary boundary recorded from paleosol carbonates in NE China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 385: 95-105.
- Huang K N, Opdyke N D, Li J G, et al. 1992. Paleomagnetism of Cretaceous rocks from eastern Qiangtang Terrane of Tibet[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B2): 1789-1799.
- Huber B T, Macleod K G, Watkins D K, et al. 2018. The rise and fall of the Cretaceous hot greenhouse climate[J]. *Global and Planetary Change*, 167: 1-23.
- Hyland E G, Sheldon N D. 2013. Coupled CO_2 -climate response during the Early Eocene climatic optimum[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 369: 125-135.
- Jones C E, Jenkyns H C. 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous[J]. *American Journal of Science*, 301(2): 112-149.
- Joo Y J, Sageman B B, Hurtgen M T. 2020. Data-model comparison reveals key environmental changes leading to Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event 2[J]. *Earth-Science Reviews*, 203: 103123.
- Kohn M J. 2010. Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(46): 19691-19695.
- Kohn M J. 2016. Carbon isotope discrimination in C3 land plants is independent of natural variations in $p\text{CO}_2$ [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2(1): 35-43.
- Laugié M, Donnadieu Y, Ladant J B, et al. 2020. Stripping back the modern to reveal the Cenomanian-Turonian climate and temperature gradient underneath[J]. *Climate of the Past*, 16(3): 953-971.
- Leier A, Quade J, DeCelles C P, et al. 2009. Stable isotopic results from paleosol carbonate in South Asia: Paleoenvironmental reconstructions and selective alteration[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 279(3/4): 242-254.
- Li H, Yu J X, Mcelwain J C, et al. 2019. Reconstruction of atmospheric CO_2 concentration during the Late Changhsingian based on fossil conifers from the Dalong Formation in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 519: 37-48.
- Li J, Wen X Y, Huang C M. 2016. Lower Cretaceous paleosols and paleoclimate in Sichuan Basin, China[J]. *Cretaceous Research*, 62: 154-171.
- Li L, DeCelles P, Kapp P, et al. 2024. Constraining carbonate diagenesis using clumped isotope temperatures and U-Pb dating: A case study and implications for paleoelevation interpretations in western central Tibet[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 374: 1-14.
- Li X H, Jenkyns H C, Zhang C K, et al. 2014. Carbon isotope signatures of pedogenic carbonates from SE China: Rapid atmospheric $p\text{CO}_2$ changes during middle-late Early Cretaceous time[J]. *Geological Magazine*, 151(5): 830-849.
- Ludvigson G A, Joeckel R M, Murphy L R, et al. 2015. The emerging terrestrial record of Aptian-Albian global change[J]. *Cretaceous Research*, 56: 1-24.
- Matsumoto H, Coccioni R, Frontalini F, et al. 2022. Mid-Cretaceous marine Os isotope evidence for heterogeneous cause of oceanic anoxic events[J]. *Nature Communications*, 13(1): 239.
- Mays C, Steinthorsdottir M, Stilwell J D. 2015. Climatic implications of Ginkgoites waarrensii Douglas emend. From the south polar Tu-

- puangi flora, Late Cretaceous (Cenomanian), Chatham Islands[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 438: 308-326.
- Mckenzie N R, Horton B K, Loomis S E, et al. 2016. Continental arc volcanism as the principal driver of icehouse-greenhouse variability [J]. *Science*, 352(6284): 444-447.
- Montañez I P. 2013. Modern soil system constraints on reconstructing deep-time atmospheric CO₂[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101: 57-75.
- Nemoto T, Hasegawa T. 2011. Submillennial resolution carbon isotope stratigraphy across the oceanic anoxic event 2 horizon in the Tappu section, Hokkaido, Japan[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 309(3/4): 271-280.
- Orr T J, Wurster C M, Roberts E M, et al. 2022. Paleatmospheric CO₂ oscillations through a cool Middle/Late Cretaceous recorded from pedogenic carbonates in Africa[J]. *Cretaceous Research*, 135: 105191.
- Passalia M G. 2009. Cretaceous pCO₂ estimation from stomatal frequency analysis of gymnosperm leaves of Patagonia, Argentina[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 273(1/2): 17-24.
- Qi Z L, Li Y L, Wang C S. 2021. Hydrocarbon potential of the Late Permian and the Late Triassic source rocks from the Qamdo (Changdu) Basin, eastern Tibet and its linkage with the sea level change[J]. *Frontiers in Earth Science*, 9: 778025.
- Rao Z G, Chen F H, Cheng H, et al. 2013. High-resolution summer precipitation variations in the western Chinese Loess Plateau during the last glacial[J]. *Scientific Reports*, 3: 2785.
- Rao Z G, Guo W K, Cao J T, et al. 2017. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: A global review[J]. *Earth-Science Reviews*, 165: 110-119.
- Retallack G J. 2009. Greenhouse crises of the past 300 million years[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 121(9/10): 1441-1455.
- Retallack G J, Conde G D. 2020. Deep time perspective on rising atmospheric CO₂[J]. *Global and Planetary Change*, 189: 103177.
- Retallack G J, Dilcher D L. 2012. Outcrop versus core and geophysical log interpretation of mid-Cretaceous paleosols from the Dakota Formation of Kansas[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 329/330: 47-63.
- Romanek C S, Grossman E L, Morse J W. 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 419-430.
- Roy S, Sanyal P, Ghosh P, et al. 2021. Atmospheric CO₂ estimates based on Gondwanan (Indian) pedogenic carbonates reveal positive linkage with Mesozoic temperature variations[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 582: 110638.
- Sandler A. 2006. Estimates of atmospheric CO₂ levels during the mid-Turonian derived from stable isotope composition of paleosol calcite from Israel[M]//Alonso-Zarza A M, Tanner L H. *Paleo-environmental record and applications of calcretes and palustrine carbonates*. Boulder: Geological Society of America: 75-88.
- Scaife J D, Ruhl M, Dickson A J, et al. 2017. Sedimentary mercury enrichments as a marker for submarine large igneous province volcanism? Evidence from the mid-Cenomanian event and oceanic anoxic event 2 (Late Cretaceous)[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(12): 4253-4275.
- Schlanser K, Diefendorf A F, Greenwood D R, et al. 2020. On geologic timescales, plant carbon isotope fractionation responds to precipitation similarly to modern plants and has a small negative correlation with pCO₂[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 264-281.
- Shang F. 2016. Mesozoic history of the southeastern Tibetan Plateau: Sediment provenance, paleoclimate, and surface elevation history [D]. Morgantown: West Virginia University: 1-77.
- Sheldon N D, Tabor N J. 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols[J]. *Earth-Science Reviews*, 95(1/2): 1-52.
- Stubbs T L, Benton M J, Elsler A, et al. 2019. Morphological innovation and the evolution of hadrosaurid dinosaurs[J]. *Paleobiology*, 45(2): 347-362.
- Tajika E. 1999. Carbon cycle and climate change during the Cretaceous inferred from a biogeochemical carbon cycle model[J]. *Island Arc*, 8(2): 293-303.
- van Benthum E C, Reichart G J, Forster A, et al. 2012. Latitudinal differences in the amplitude of the OAE-2 carbon isotopic excursion: pCO₂ and paleo productivity[J]. *Biogeosciences*, 9(2): 717-731.
- Varela A N, Raigemborn M S, Richiano S, et al. 2018. Late Cretaceous paleosols as paleoclimate proxies of high-latitude southern Hemisphere: Mata Amarilla Formation, Patagonia, Argentina[J]. *Sedimentary Geology*, 363: 83-95.
- Wan C B, Wang D H, Zhu Z P, et al. 2011. Trend of Santonian (Late Cretaceous) atmospheric CO₂ and global mean land surface temperature: Evidence from plant fossils[J]. *Science China Earth Sciences*, 54(9): 1338-1345.
- Wang Q, Wang X, Wei H T, et al. 2019. Climatic significance of the stable carbon isotopic composition of surface soils in northern Iran and its application to an Early Pleistocene loess section[J]. *Organic Geochemistry*, 127: 104-114.
- Wang Y D, Huang C M, Sun B N, et al. 2014. Paleo-CO₂ variation trends and the Cretaceous greenhouse climate[J]. *Earth-Science Reviews*, 129: 136-147.
- Zhao X J. 1983. Phylogeny and evolutionary stages of Dinosauria[J]. *Acta Palaeontologica Polonica*, 28(1/2): 295-306.

Fluctuations of Carbon Dioxide Concentrations in the Middle Cretaceous and Its Paleoclimate Response: Evidence from paleosol carbonates in Qamdo Basin

HUANG ChengZheng¹, CHEN RuiQian¹, SHANG Fei², WEISLOGEL Amy L.³

1. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, China National Petroleum Corporation, Beijing, 100083, China

3. Department of Geology & Geography, West Virginia University, Morgantown, West Virginia 26506, USA

Abstract: [Objective] Reconstruction of atmospheric carbon dioxide concentrations ($p\text{CO}_2$) during the Cenomanian-Turonian (C-T) has been previously limited to stage-scale temporal resolutions, which have greatly constrained its effectiveness in unveiling the extreme greenhouse climate of the C-T period and perturbations in the global carbon cycle. [Methods] To enhance our understanding of $p\text{CO}_2$ fluctuations and the paleoclimatic response during the C-T "greenhouse climate," this study reconstructed high-resolution atmospheric $p\text{CO}_2$ and mean annual precipitation (MAP) during the C-T period by analyzing the stable carbon and oxygen isotopes of paleosol carbonates from the Upper Cretaceous Nanxin Formation in the Qamdo Basin, southeastern Xizang. [Results] Our results reveal a gradual decline in $p\text{CO}_2$ during the Early Cenomanian period, followed by an increase in the Middle and Late Cenomanian stages. Moreover, we observed significant fluctuations in $p\text{CO}_2$ during the Early and Middle Turonian stage. These findings align with the variations in $p\text{CO}_2$ throughout the C-T period that have been estimated using the stomata ratio method of plant fossils and the geochemical models. In addition to the long-term $p\text{CO}_2$ fluctuations, the paleosols of the Nanxin Formation also documented two crucial carbon cycle perturbations during the Cenomanian period: Oceanic Anoxia Event 2 (OAE2) and Mid-Cenomanian Event (MCE). The atmospheric $p\text{CO}_2$ rose by 309 $\mu\text{mol/mol}$ and followed by a rapid decline of 520 $\mu\text{mol/mol}$ across the initiation of MCE, accompanied by a positive shift of 1.25‰ in organic carbon isotopes ($^{13}\text{C}_{\text{org}}$). During OAE2, there were two distinct CO_2 pulses, with the maximum $p\text{CO}_2$ concentration coeval with the lowest $^{13}\text{C}_{\text{org}}$. The $p\text{CO}_2$ increased up to approximately 1 300 $\mu\text{mol/mol}$ at the OAE2 boundary, followed by a reduction of approximately 17% owing to substantial organic carbon burial during OAE2. The increased concentration of CO_2 throughout the Mid-Late Cenomanian intensified the greenhouse effect and elevated atmospheric humidity, resulting in significant negative shifts in $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ that were decoupled with inorganic carbon isotopes. Our conclusion further suggests that there would be an increase of 511 mm/yr in MAP as the atmospheric $p\text{CO}_2$ elevated from 500 $\mu\text{mol/mol}$ to 1 000 $\mu\text{mol/mol}$ during the C-T period. [Conclusions] We assumed that the elevated atmospheric $p\text{CO}_2$ and climatic sensitivity during the mid-Cretaceous considerably intensified the hydrological cycle, contributing to an extreme greenhouse climate period.

Key words: paleosol carbonates; mid-Cretaceous; $p\text{CO}_2$; carbon cycle perturbations; climate sensitivity