

泥盆纪海水的碳、氧同位素变化——来自腕足化石的同位素记录

程红光^{1,3)}, 李心清¹⁾, 袁洪林²⁾, 王克卓⁴⁾

1)中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002;

2)西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069;

3)中国科学院研究生院, 北京 100049;

4)新疆地质调查院第一地质调查所, 新疆乌鲁木齐 830011

摘要: 生物壳体中的碳、氧同位素一直被用来反演地质历史时期海水同位素组成。具有较强抵抗成岩后生作用(低镁方解石)的腕足化石, 分布广泛, 被认为是反演古生代海水同位素的理想样品之一。本文通过对四川龙门山泥盆纪保存完好的腕足化石碳、氧同位素的提取, 建立该时期海水同位素变化曲线, 并对其控制因素进行探讨。研究显示: 碳同位素组成在 -2‰ ~ $+2\text{‰}$ (PDB 下同)之间变化。其间经历 3 个旋回, 其相对高值分别对应龙门山地区其中 3 个成礁期。同时因海平面变化不同, 碳同位素表现出正偏幅度的不同。表明生物生长以及海平面变化共同控制着海水碳同位素组成, 且生物生长对其影响较大。氧同位素组成在 4‰ ~ -10‰ 之间变化。在埃姆斯阶对应的甘溪组、谢家湾组以及二台子组时期, 氧同位素从 -10‰ 逐渐升高到 -6‰ 。但相对于世界其他地区该时期氧同位素偏低 -2‰ ~ -4‰ 。可能原因是早期处于封闭海洋环境的平驿铺群时期, 淡水注入造成海水氧同位素严重偏负。埃姆斯阶全球海平面上升, 广海海水同化作用, 氧同位素不断上升。从养马坝至小岭坡组时段内, 氧同位素在 -4‰ ~ -6‰ 之间变化, 同世界其他地区相当。其幅度变化表明: 温度可能是其控制因素。

关键词: 龙门山; 氧同位素; 碳同位素; 腕足; 海平面变化

中图分类号: P597.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-3021(2009)01-79-10

Carbon and Oxygen Isotope Variations of Devonian Seawater: Isotopic Records from Brachiopod Shell

CHENG Hong-guang^{1,3)}, LI Xin-qing¹⁾, YUAN Hong-lin²⁾, WANG Ke-zhuo⁴⁾

1) State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002;

2) State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069;

3) Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

4) Xinjiang No.1 Geological Survey, Urumuqi, Xinjiang 830011

Abstract: The stable isotopic information in biogenic calcite was used to calculate the isotopic composition of seawater in the geological history. Brachiopod shell, due to its resistant ability to diagenesis (low magnesium calcite) and widespread distribution, was considered to be one of the ideal samples in the study of seawater isotopic composition in Paleozoic. The authors measured carbon and oxygen isotopic composition of well-preserved Longmenshan brachiopod shells, and established the seawater isotopic variation curve of Devonian and discussed the

本文由国家自然科学基金项目(编号: 40273011)和西北大学大陆动力学国家重点实验室开放课题基金项目(编号: 07LCD13)联合资助。

收稿日期: 2008-03-26; 改回日期: 2008-04-15。

第一作者简介: 程红光, 男, 1981 年生, 博士研究生。环境地球化学专业。E-mail: chenghongg@mails.gucas.ac.cn

通讯作者: 李心清, 男, 1965 年生, 研究员, 博士生导师。通讯地址: 550002, 贵州省贵阳市观水路 46 号。E-mail: xinqingLee@hotmail.com。

influencing factors. The results shows that: the $\delta^{13}\text{C}$ value range from -2‰ to 2‰ (PDB) with three cycles, it every high value corresponding to one reef building event in Longmenshan area. The $\delta^{13}\text{C}$ value shows different ranges in these cycles because of different variation degrees of sea level, indicating that the $\delta^{13}\text{C}$ value of seawater was controlled jointly by biological growth and sea level variation, with the former being more important. The $\delta^{18}\text{O}$ value ranges from -4‰ to -10‰ . In Emsian stage, the oxygen isotope increased gradually from -10‰ to -6‰ , being $-2\text{‰} \sim -4\text{‰}$ lower than that of other areas. It may be suggested that, before Emsian stage, the Longmen sea was closed or the seawater circulation was not smooth, and its $\delta^{18}\text{O}$ value was desalinated by the input of fresh water. With the transgression and the seawater assimilation in Emsian stage, the $\delta^{18}\text{O}$ value unceasingly rises. From Eiferian stage to Frasian stage, the $\delta^{18}\text{O}$ value varied from -4‰ to -6‰ . Those results indicated that temperature is possibly the factor controlling the oxygen isotopic composition of sea water.

Key words: Longmenshan; oxygen isotope; carbon isotope; brachiopod; sea level variation

地质历史时期海水碳、氧同位素受许多因素影响(Veizer et al., 1999)。气候、大陆冰川的增生与消融、有机物质的埋藏与再氧化、生物生产力、构造运动以及海洋环流改变都会造成海水同位素组成波动(Railsback, 1990; Lea, 2003; Horst, 2006)。由于古海水样品的缺失, 古海水同位素组成研究常常通过对海水中沉淀物同位素信息的提取, 指示古海水同位素组成(王大锐等, 2001; Kumar, 2003; 谭富文等, 2004; Joachimski et al., 2004; Korte et al., 2005; Van Geldern et al., 2006; 刘健清等, 2007; 黄思静, 1997)。碳酸盐岩形成过程以及生物壳体生长过程中同海水达到同位素平衡, 可以用于反演古海水同位素变化。Van Geldern等(2006)利用来自世界不同地区的腕足化石成功反演了泥盆纪古海水同位素变化。Korte等(2005)通过对腕足化石以及碳酸盐岩碳、氧、锶同位素的提取, 分别探讨二叠纪和三叠纪的海水同位素组成变化, 并认为二叠纪海水同位素组成受大陆冰川的影响。Veizer等(1999)结合前人研究, 构建了古生代以来海水同位素组成变化, 认为海水中氧同位素组成随着时间变化, 逐渐变重。

研究海水同位素组成演化, 不仅要求碳酸盐全岩或生物壳体在形成过程中同海水达到同位素平衡。还必须保证没有遭受后期成岩蚀变, 较好地保存原始的海水同位素信息。研究表明(Carpenter et al., 1995; Lee et al., 2000): 腕足化石壳体生长过程中新陈代谢对同位素没有影响, 同海水同位素达到平衡; 其低镁方解石(Low-Magnesium-calcite)成分, 具有较强的成岩后生作用的抵抗能力。被认为是海水同位素反演的理想替代品之一, 特别是研究古生代海洋。

关于古生代海洋同位素组成研究, 来自不同剖面的同位素研究证实: 随着时间的变化, 氧同位素不断变重。其中泥盆纪(Veizer et al., 1999; Van Geldern et al., 2006) $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $-2\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 之间变化。温度变化或者海水同位素长期变化作为解释原

因远远不够。同时, 由于样品的缺乏以及剖面的不完整, 前人在研究中(Qing et al., 1994; Azmy et al., 1998; Van Geldern et al., 2006)利用来自不同剖面的样品构建古生代某个时期的同位素变化曲线。虽然可以完整地构建该时期同位素演化曲线, 反演全球范围内古海水同位素变化。但是, 这种方法不可避免的引入不同剖面区域环境方面的噪声。遗憾的是, 目前大多数研究都着眼于全球范围内的同位素信息对比, 很少涉及研究剖面区域环境对海水同位素组成的影响。本文通过对四川龙门山泥盆纪剖面的系统采样, 构建泥盆纪同位素曲线, 探讨区域环境对其影响, 为在世界范围内同位素对比提供更为详实的信息。

四川龙门山泥盆纪剖面, 古地理位置处于赤道附近(白志强, 1998)。位于成都西北约 200 km, 东距江油县城约 30~40 km(图 1)。始于北川桂溪粮站附近, 止于沙窝子石灰窑。泥盆系沿涪江支流平通河两岸分布, 全长约 13 km, 构造简单, 呈单斜连续出露(候鸿飞等, 1988)。研究区域是一套巨厚石英砂岩为代表的碎屑岩沉积, 下统中部至中统下部, 以碎屑岩与碳酸盐岩互层为特征; 中统上部至上统, 为碳酸盐岩的连续发育为特征, 沉积厚度约 4700 m。在下泥盆统平驿铺群可见三角洲以及河口湾沉积(郑荣才等, 1997)。

1 样品采集及研究方法

1.1 样品采集

研究样品采自于四川龙门山泥盆纪甘溪剖面(图 1)。腕足化石分布在甘溪组、谢家湾组、二台子组、养马坝组、金宝石组、观雾山组、土桥子组以及小岭坡组, 仅仅下泥盆统平驿铺群以及上泥盆统沙窝子组以及茅坝组未能采集腕足化石。样品全部为腕足化石, 因化石分布等原因, 采样间隔 0.2~15.0 m 不等。

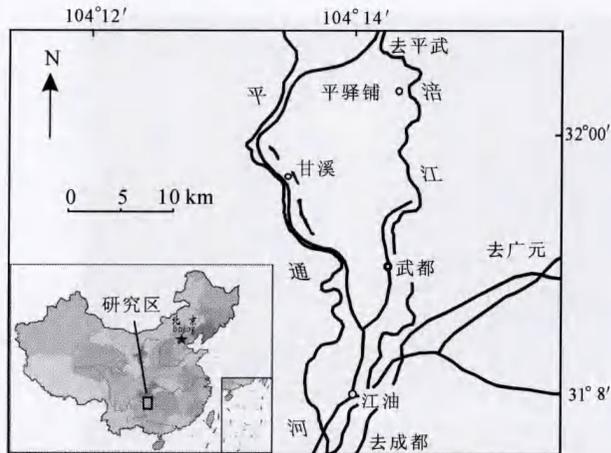


图1 研究区域的地理位置
Fig. 1 Location of the study area

1.2 阴极发光实验及微量元素测定

阴极发光实验在成都理工大学 CL8200 Mk 阴极发光仪上完成。将样品清洗干净, 从不同角度切开, 磨制薄片。实验条件为电压 10 kV, 电流强度 5 μ A。微量元素测定在地球化学研究所环境国家重点实验室 Vista MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪 ICP-OES 上完成。

1.3 碳、氧同位素测定及其数据拟合

经过清洗, 风干的腕足化石壳体, 在双目体视显微镜下, 使用 $\Phi = 0.4$ mm 微钻头去除表层易受蚀变的壳体, 尽量避开纤维层, 在棱柱层上刮取粉末。氧同位素分析在地球化学研究所环境国家重点实验室地球化学研究所 MF-Isoprime 型同位素质谱仪完成。研磨至 200 目的样品, 烘干。称量 400 μ g, 在 50 $^{\circ}$ C 条件下烘置 12 h 后, 送入同位素质谱仪进行测定。其中碳、氧同位素测试标准为: GBW04405、GBW04406、TB2GB04417, 测试数据均以 PDB 表示, 测试精度为 $\sigma \leq 0.1\%$ 。数据拟合采用同 Lowess (McArthur et al., 2001; 张萌等, 2004) 类似的方法——Locfit 曲线拟合 (Van Geldern et al., 2006)。

2 保存鉴定

为了保证研究中腕足化石地球化学信息的原始性, 在腕足化石进行同位素分析前对每个样品进行保存程度识别。研究中分别使用微结构识别、阴极发光识别以及微量元素含量识别对样品的保存性进行判定。

通常情况下, 显微镜下壳体结构有明显溶蚀现象或任何重结晶及次生矿物形成现象, 则表明壳体已被成岩后生作用所改造 (Popp et al., 1986a, 1986b)。研究区域的腕足壳体结构保存完整, 基本

上没有明显溶蚀及重结晶现象存在, 仅有极个别见后期充填物蚀变及重结晶现象存在。

阴极发光实验, 作为鉴定碳酸盐岩壳体重结晶最重要的方法, 在目前的腕足壳体研究中颇受重视 (Popp et al., 1986b, Van Geldern et al., 2006)。阴极发光的激活剂对方解石和镁方解石矿物而言是 Mn^{2+} , 但同时还存在着猝灭剂: Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (主要为前者) (Pierson, 1981; 黄思静, 1992)。成岩后生作用一般导致 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 的升高, 促使壳体在阴极灯照射下呈现橘黄色。图 2(a) 中可以看到壳体纤维层中有许多与壳体展布平行的裂隙, 其颜色比较深。阴极发光 2(b) 中有着微弱的发光现象, 但不是特别明显。图 2(c) 中垂直于展布方向有许多颜色较深的部分, 但阴极发光照片 2(d) 不是很明显。其壳体中有着两个较为明亮的发光点, 显示这后期物质的充填。

微量元素保存鉴定方法, 是利用腕足化石壳体 Sr、Mn 含量判定腕足化石壳体是否经历成岩后生作用 (Pierson, 1981; Grossman et al., 1996)。现代腕足壳体中, Fe、Mn 含量较低而 Sr 含量较高, 而遭受蚀变的腕足化石壳体中 Fe、Mn 含量将大大提高, Sr、Na 含量降低 (Veizer et al., 1986; Woo et al., 1993)。Morrison 等 (1986) 以及 Brand (1989) 测得现代腕足 Mn 含量为 5 ~ 460 μ g/g, Sr 含量为 200 ~ 1500 μ g/g。Popp (1986a) 报道结构完好、阴极灯照射下不发光腕足化石样品 Mn < 250 μ g/g, Sr 含量为 300 ~ 3400 μ g/g。Korte 等 (2005) 用 Mn < 250 μ g/g, Sr > 400 μ g/g 作为腕足化石保存完好的标准。此外 Denison 等 (1994) 认为 Sr/Mn 比值大于 2 的样品没有遭受成岩蚀变作用。等离子光谱仪测试结果表明: 样品 Sr/Mn 值基本上都是大于 2。其 Sr、Mn 含量如图 3 所示: 大约 90% 样品满足 Mn < 250 μ g/g, Sr > 400 μ g/g。表明研究样品基本保存完好。

上述 3 种鉴定方法的结果表明, 研究区域的腕足化石样品基本上保存完好。只有少量样品遭受微弱的成岩蚀变作用。样品提取时注意后期充填物质, 基本上满足实验要求。

3 结果

3.1 碳同位素

碳同位素测试结果以及 Locfit 拟合曲线如图 4 所示。碳同位素 Locfit 拟合曲线显示, 大约有着 3 个旋回, 其相对高值分别对应于甘溪组下部, 二台子组、金宝石组中段以及土桥子组末期。

从甘溪组开始, 碳同位素 Locfit 曲线大约从 +0.5‰ 开始下降, 在岩石地层甘溪组和谢家湾组交

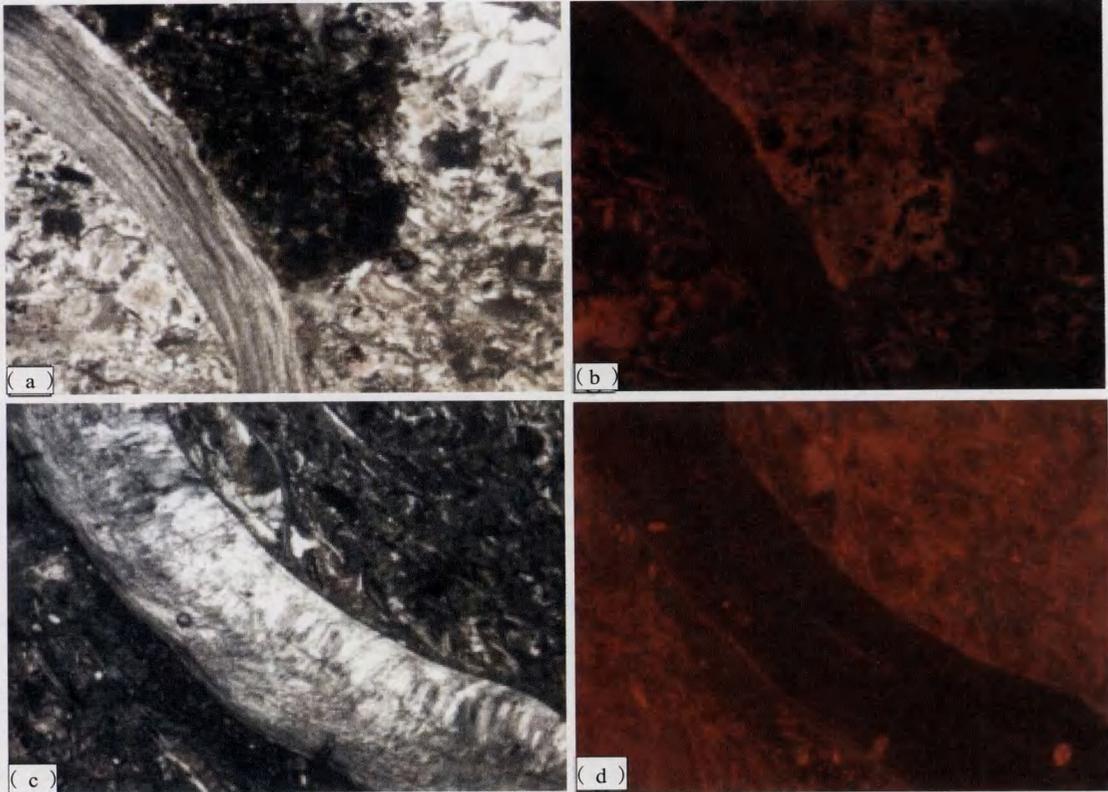


图2 样品阴极发光照片((b),(d)分别为(a),(c)阴极灯照射照片)

Fig. 2 Cathodoluminescence photos of brachiopod shell ((b),(d) are cathodoluminescence photos of (a),(c) respectively)

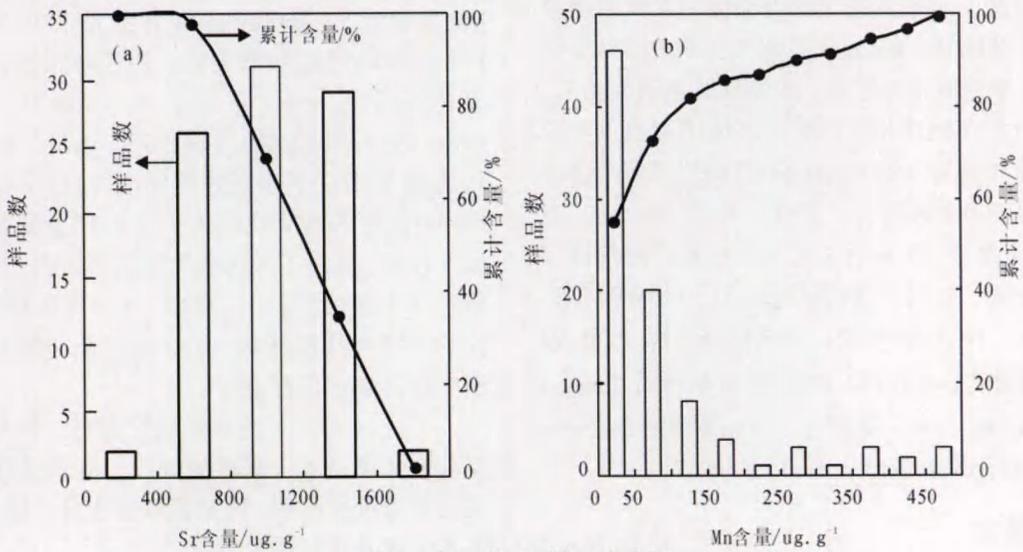


图3 腕足化石微量元素含量
Fig. 3 Trace element contents of brachiopod fossil

界处达到最低点-1‰。在谢家湾组和二台子组对应的时间段内，碳同位素在-0.5‰之间徘徊，在二者交界期间碳同位素最高。养马坝组沉积初期，碳同位素最低-0.8‰。之后急剧上升，在金宝石组中段，达到最大+1‰。然后缓慢下降，大约在观雾山组中段达到低谷0左右，之后一直缓慢上升，小岭坡组，其 Locfit 曲线显示达到+2‰。

3.2 氧同位素

氧同位素 Locfit 拟合曲线图 5 开始于-8‰，短暂上升后开始下降，在甘溪组上段达到最低值-9‰。然后一直缓慢上升，在养马坝组和金宝石组交界出达到极值-4.8‰。其间，二台子组以及养马坝组中出现微弱振荡。从金宝石组开始，氧同位素一直在-5‰附近徘徊。

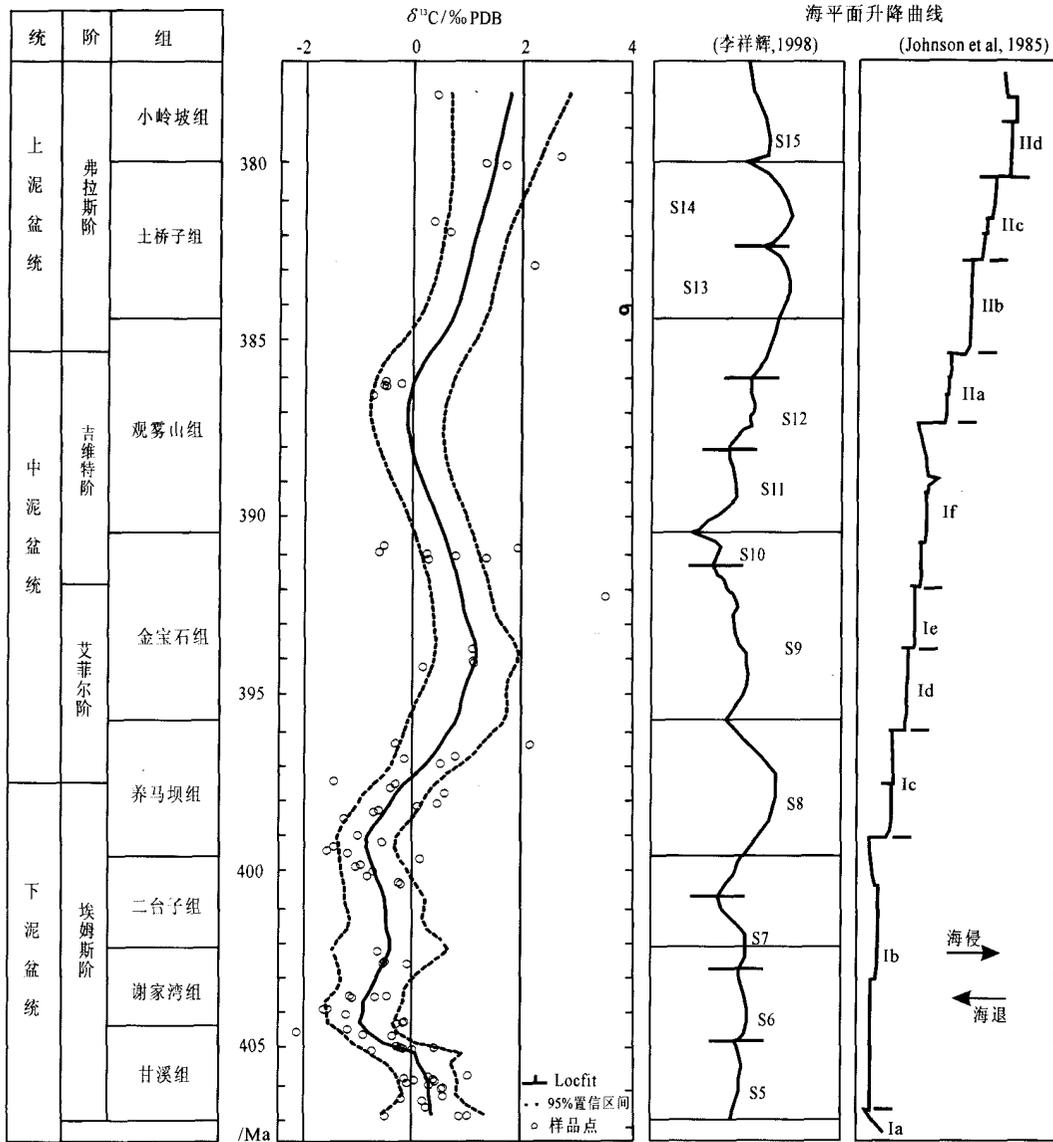


图 4 碳同位素 Locfit 曲线同海平面变化的关系
 Fig. 4 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ Locfit curve and sea level

4 讨论

4.1 碳同位素

众所周知,自然界有无机碳和有机碳两种。他们主要分布在生物圈和碳酸盐岩两大碳库中,地球初期,地球物质的碳同位素组成差别不大,自从有了生物,碳同位素明显朝着两个相反的方向发生变化,有机碳富 ^{12}C ,无机碳富 ^{13}C ,两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值相差约 25‰(陈锦石, 1995)。因此,有机碳的产生和消耗是引起海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的主要原因。当埋藏的有机碳量增加时,意味着从海水中清除轻碳同位素增加,导致海洋库溶解的无机碳同位素组成变重,引起海洋沉积无机碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加。反之亦然。有机碳产生和消耗主要受以下 3 个方面

影响(严兆彬等, 2005): 生物的大量繁殖或灭绝(减少)、海平面的变化以及气候的冷暖变化。①生物繁殖或灭绝; 在地球环境适宜期,表层水的营养成分充足,藻类大量繁殖。光合作用过程中,优先吸收轻同位素 ^{12}C ,导致水体中重同位素 ^{13}C 的组分含量相对增加,对应地史沉积的碳酸盐岩中相对富集 ^{13}C 。环境恶化期,大量海洋生物死亡或灭绝,造成轻碳的分馏急剧减少或中止,使海水富集 ^{12}C ,贫化 ^{13}C 。整体反映在沉积物上就是生物大量繁殖对应着 $\delta^{13}\text{C}$ 的高值,生物大量减少或灭绝对应着 $\delta^{13}\text{C}$ 的低值(黄思静, 1994; 王国庆等, 2000); ②海平面的升降; 明显控制着氧化碳和还原碳的转化。在海平面上升期,生物有机碳的埋藏量增加,而古陆氧化面积减小,因剥蚀而带入海洋的有机碳量显著减少,这样溶于

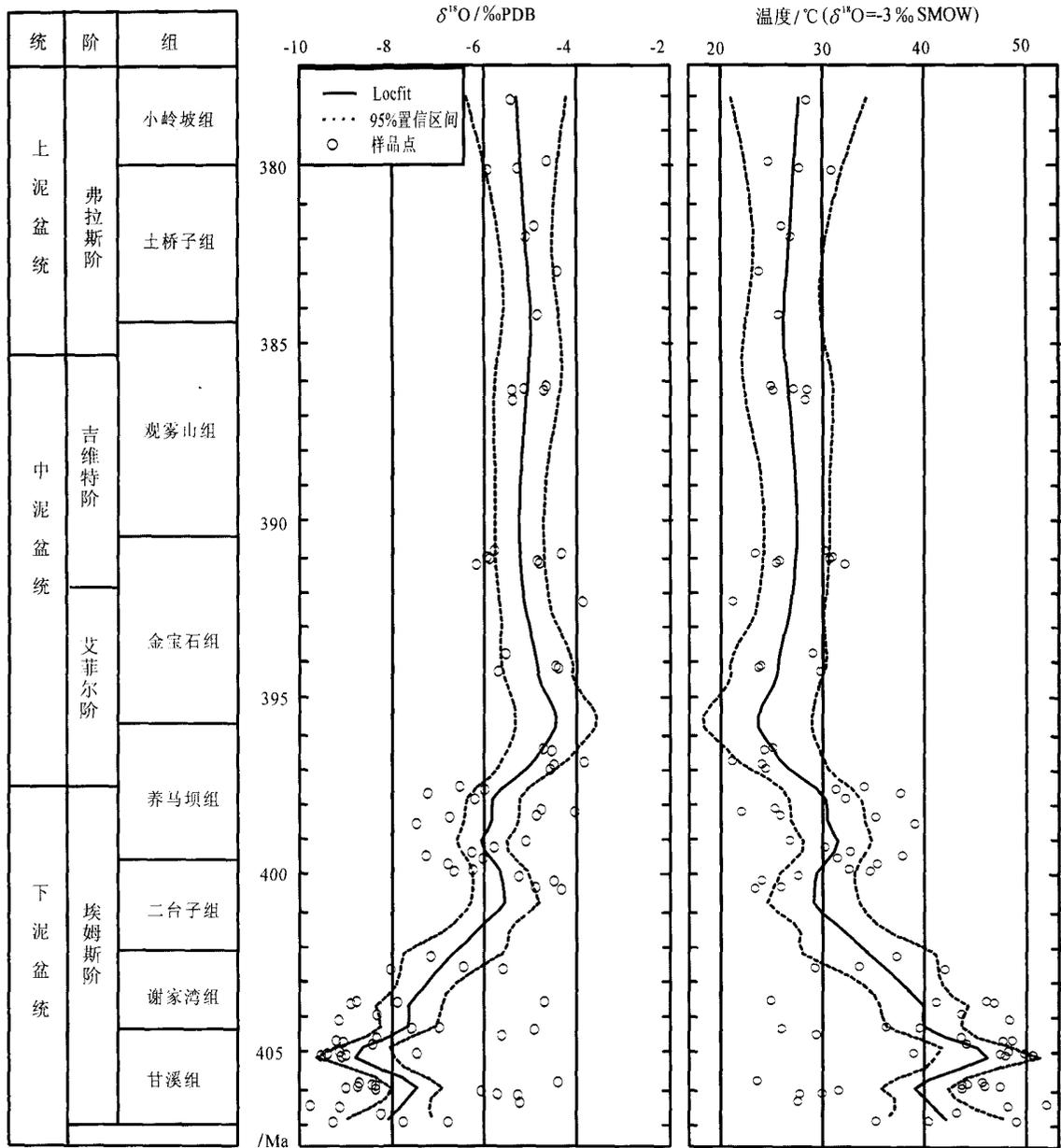


图5 氧同位素变化曲线及温度估算
 Fig. 5 Variation of $\delta^{18}\text{O}$ values and estimates of sea surface temperature

海水中的 CO_2 富 ^{13}C , 此时与海水相平衡的碳酸盐富 ^{13}C , 即 $\delta^{13}\text{C}$ 值增高。反之, 在海平面下降期, 大陆面积增大, 由于氧化剥蚀进入海洋的有机碳的数量增加; 另外, 海洋中的生物作用减弱, 促使海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低。因此, 碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 演化与海平面升降有着密切的关系; ③温度的变化; 首先表现在生物生产量上, 温度的大幅度变化, 必然导致狭温生物的大量死亡或灭绝, 海洋生产力也随之降低, 导致海水的 ^{13}C 的下降。其次, 温度变化伴随着海平面升降变化。而从另一个方面说, 海水表层温度降低, 导致溶解的大气 CO_2 含量增加, 对应沉积期中

的碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 也会有所下降。

碳同位素数据都来自于腕足化石样品。作为狭温狭盐的生物, 有腕足的分布显示着温度变化不可能太大。下面将就几个碳同位素相对高值分别进行讨论。

4.1.1 甘溪组

由于腕足化石分布原因, 甘溪组以前化石样品没能采集, 所以碳同位素数据从甘溪组开始。根据碳同位素 Locfit 拟合变化曲线, 甘溪组对应碳同位素高值。但之前如何变化, 无法判定。海平面变化(图5)显示, 海水的不断入侵可能造成甘溪组碳同位

素向正值方向转移。

4.1.2 二台子组

碳同位素 Locfit 拟合曲线在甘溪组和谢家湾交界处到达低谷 -1‰ 后, 缓慢上升, 于二台子组到达 -0.5‰ , 并出现振荡。岩相学研究表明, 二台子组时期, 作为龙门山海域第一大成礁时期, 龙门山海域有较小幅度的海退(候鸿飞等, 1988; 李祥辉等, 1998)。碳同位素 Locfit 拟合曲线变化显示, 该时期碳同位素虽然处于相对高值, 但幅度不大。表明生物生长以及海水后退同时控制着海水碳同位素组成。相对于海水后退对碳同位素的负偏影响, 生物生长对碳同位素的正偏影响要大得多。

4.1.3 金宝石组

碳同位素曲线变化显示: 金宝石组时期, Locfit 曲线变化幅度最大, 从养马坝组 -1‰ 上升到金宝石组中期的 $+1\text{‰}$ 。从图 5 可以看出, 养马坝组至金宝石组虽然在整体上处于缓慢海退, 但局部阶段还是有着次一级的海侵, 特别是金宝石组早期, 处于平缓的海侵。此外, 相对于二台子组, 养马坝组至金宝石组时期陆源砂骤然增多, 表明陆源物质增多, 伴随着营养物质的大量补给, 成为龙门山地区泥盆纪第二次成礁时期。次一级的海平面升高以及成礁时期的生物大量生长, 都对碳同位素的正向偏移有着促进作用, 导致金宝石组时期碳同位素正偏幅度较大。

4.1.4 土桥子组

土桥子时期, 龙门山海域发生缓慢的海侵过程。由于此时, 前期不断的海侵过程, 逐渐将上扬子古陆夷平, 陆源碎屑的注入减少。但是, 由于海水动力条件的下降以及气候条件的适宜, 仍然发育着大量的生物礁。但是相对于前面的生物礁发育而言, 规模太小, 多以点礁发育为主。在小岭坡初期, 海水急剧退缩, 但是由于在该时段数据较少, 仅有的一个数据显示着较大的负偏, 而拟合过程中没有表现出来。

在龙门山泥盆纪碳同位素 Locfit 数据拟合曲线表明: 海平面变化和生物的繁殖及死亡控制着该地区碳同位素组成的变化。其中, 以生物的繁殖及其死亡影响较大。

4.2 氧同位素

腕足化石中的氧同位素主要所控于两个因素: 海水温度以及海水自身的氧同位素组成。通常情况下, 温度对海水中氧同位素的影响同冰川有联系。这是因为冰川在形成过程中, 海水中大量的 ^{16}O 优先进入冰川, 造成海水中氧同位素向重值方向偏移。

所以温度高, 冰川融解, 大量富含 ^{16}O 的冰川融水进入海洋, 促使海水氧同位素值降低; 温度降低, 冰川形成, ^{16}O 进入冰川, 造成海水氧同位素值偏高。但是, 这种理论解释必须建立在研究海域同广海相同。如果是局部海域是封闭的, 或者同广海海水交流不畅, 情形就绝然相反。温度高, 蒸发作用强烈, 海水氧同位素值偏高, 温度低, 海水氧同位素较低。除此之外, 海水自身的氧同位素变化也是一个重要的因素, 不同氧同位素值的其他水源注入可以造成海水氧同位素的变化。

4.2.1 温度

Veizer (1997, 1999) 依据古生代腕足化石及前寒武纪全岩化石中氧同位素数据提出: 古生代海水中氧同位素组成显著低于现代海水, 并随着年代增加, 逐渐变轻。Wallmann(2001) 依据 Veizer(1999) 数据推算寒武纪到现代海水的氧同位素组成变化, 认为早泥盆世海水的氧同位素组成为 -3‰ V-SMOW , 晚泥盆世为 -2‰ V-SMOW 。这里, 利用 Craig(1965) 温度计算公式: (其中 δc 为样品中氧同位素组成 PDB, δw 为海水氧同位素组成 V-SMOW, 研究中取值 $\delta\text{w} = -3\text{‰ V-SMOW}$)

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.2(\delta\text{c} - \delta\text{w}) + 0.13(\delta\text{c} - \delta\text{w}) \quad (1)$$

计算结果及其拟合曲线 Locfit 如图 5 所示。其中甘溪组、谢家湾组对应的温度变化为 $35 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。从养马坝组一直到小岭坡组, 温度变化一直在 25°C 左右变化。Thompson(1988) 认为生物礁生长的最佳温度为 $24 \sim 28^{\circ}\text{C}$; Brock(1985) 认为 38°C 是海洋生物的生存极限。Van Geldern(2006) 探讨泥盆纪氧同位素时认为 33°C 是泥盆纪海洋存在生物的最高温度。泥盆纪时期, 龙门山海域不仅有着大量不同种类的生物存在, 而且存在四次重要的生物礁发育期(候鸿飞等, 1988)。显示泥盆纪龙门山海域温度应该在 25°C 左右。也即是说龙门山海水氧同位素组成并不仅仅受温度控制, 特别是甘溪组、谢家湾组沉积时期。

4.2.2 海水自身氧同位素组成

Brand(1989) 以及 Van Geldern(2006) 关于泥盆纪腕足化石研究表明, 对应龙门山区域甘溪组、谢家湾组的下泥盆统埃姆斯阶的氧同位素组成为 $-2\text{‰} \sim -7\text{‰}$ (PDB), 远高于龙门山区域氧同位素组成。Van Geldern(2006) 假设 $\delta\text{w} = -1\text{‰ V-SMOW}$ 情况下, 古温度计算为 25°C 左右。这种现象表明, 甘溪组、谢家湾组时期龙门山区域海水氧同位素值可能比假定 -3‰ V-SMOW 要低的多, 可能为 -5‰ V-SMOW 。

Thompson(1988) 认为生物礁生长的最佳温度为

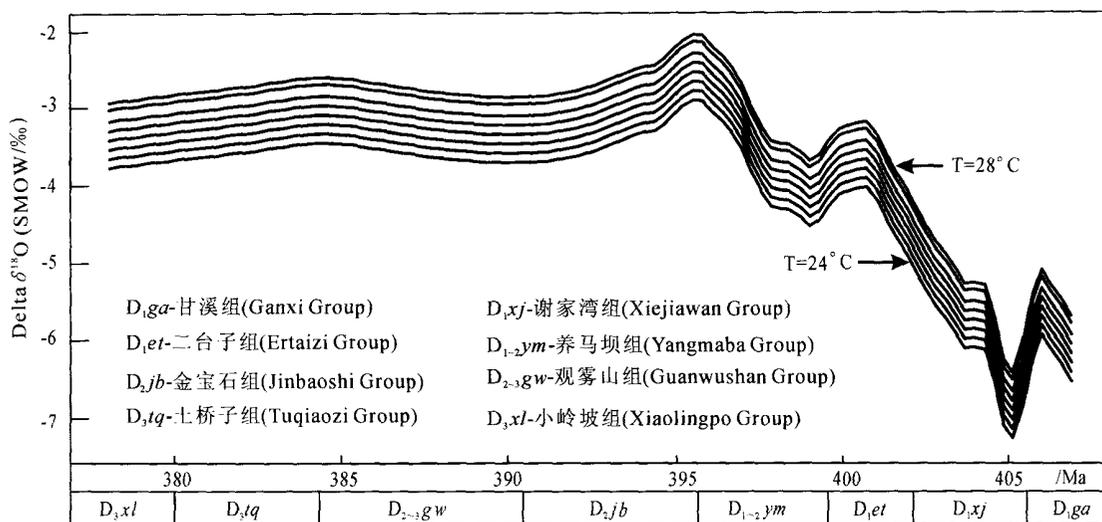


图6 海水氧同位素组成估算
Fig. 6 Estimates of $\delta^{18}\text{O}$ in the sea

24 ~ 28 °C。根据龙门山海域发育生物礁以及狭温生物腕足的分布,可以推断龙门山海域温度应该在25 °C左右,同 Van Geldern(2006)世界范围内泥盆纪温度基本一致。根据古温度推算公式反演(温度取24 ~ 28 °C),龙门山海水氧同位素组成变化如图6所示:从图中可以看出,从蓝宝石组开始,海水氧同位素基本上趋于稳定。有可能海水氧同位素稳定在-3‰V-SMOW左右,壳体中 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化是由于温度变化而引起。至于甘溪组至养马坝组,估算的海水氧同位素急剧变化。温度变化的影响,相对小得多。

平驿铺群时期,龙门山海域可能处于封闭海域,大量的陆源淡水注入(郑荣才等,1997),造成海水氧同位素偏低。埃姆斯阶全球范围内的海侵,其氧同位素因海水同化作用升高,但是由于混合时间以及海侵过程中生物礁体以及陆壳的阻碍,埃姆斯阶龙门山氧同位素组成表现出逐渐上升的趋势。

5 结论

通过龙门山区域腕足化石壳体结构以及其地球化学信息的提取,表明研究样品基本保存了原始的海水同位素信息。

(1) 腕足化石的碳同位素在-2‰ ~ 2‰之间变化,其间经历了3个旋回。腕足化石氧同位素演化趋势为甘溪组、谢家湾组、二台子组期间,由-9‰逐渐上升到-6‰之后氧同位素一直在-5‰左右振荡。

(2) 龙门山海域泥盆纪碳同位素 Locfit 拟合曲线表明:碳同位素、海平面变化以及生物演化有着

很大的关联。海平面变化以及生物生长共同控制海水中碳同位素组成。其中生物生长对碳同位素的影响较大。

(3) 龙门山海域泥盆纪时期氧同位素演化 Locfit 拟合曲线表明:甘溪组、谢家湾组、二台子组氧同位素组成显著偏负。其原因可能为平驿铺群海水交流不畅通情况下淡水注入,形成氧同位素低值。随后海平面变化及海水同化的双重影响,氧同位素逐渐升高。养马坝组至小岭坡组,氧同位素可能受温度变化的影响。

参考文献:

- 白志强. 1998. 泥盆纪华南板块古地理的位置及其漂移[J]. 北京大学学报, 34(6): 807-812.
- 陈锦石, 闻传芬, 华钟. 1995. 古生代海洋碳同位素演化[J]. 地质科学, 30(4): 339-349.
- 黄思静. 1992. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其 Fe, Mn 含量的关系[J]. 矿物岩石, 12(4): 74-79.
- 黄思静. 1994. 上扬子二叠系—三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件[J]. 地球化学, 23(1): 60-68.
- 黄思静. 1997. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究[J]. 地质学报, 71(1): 45-53.
- 候鸿飞, 万正权, 鲜思远, 范影年, 唐德章, 王士涛. 1988. 四川龙门山地区泥盆纪地层古生物及沉积相[M]. 北京: 地质出版社, 1-158.
- 李祥辉, 刘文均, 郑荣才. 1998. 龙门山地区泥盆纪海平面升降规律, 振幅及对比[J]. 成都理工学院学报, 25(4): 495-502.
- 刘建清, 贾保江, 杨平, 陈玉禄, 彭波, 李振江. 2007. 碳、氧、锶同位素在羌塘盆地龙尾错地区层序地层研究中的应用[J]. 地球学报, 28(3): 253-260.
- 谭富文, 王剑, 王小龙, 杜佰伟. 2004. 羌塘盆地雁石坪地区中一晚侏罗世碳、氧同位素特征与沉积环境分析[J]. 地球学报, 25(2): 119-126.

- 王大锐, 马学平, 董爱正, 朱德升. 2001. 晚泥盆世弗拉斯期—法门期之交海水温度变化的同位素证据[J]. 地球学报, 22(2): 141-145.
- 王国庆, 夏文臣. 2000. 贵州紫云剖面 P/T 界面附近碳氧同位素的变化及生物绝灭事件[J]. 地学前缘, 7(2): 339-345
- 严兆彬, 郭福生, 潘家永, 郭国林, 张日静. 2005. 碳酸盐岩 C, O, Sr 同位素组成在古气候, 古海洋环境研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 20(1): 53-56.
- 张萌, 黄思静, 谢国刚, 王麒麟, 侯杰. 2004. LOWESS 在锶同位素地层学中的应用[J]. 地球科学与环境学报, 26(2): 1-5.
- 郑荣才, 刘文均, 李祥辉, 王洪峰, 陈源仁. 1997. 龙门山平驿铺组沉积体系及旋回层序研究[J]. 沉积学报, 15(3): 1-7.
- References:**
- AZMY K, VEIZER J, BASSETT M G, COPPER P. 1998. Oxygen and carbon isotopic composition of Silurian brachiopods; implications for coeval seawater and glaciations[J]. *B Geol Soc Am*, 110(11): 1499-1512.
- BAI Zhi-qiang. 1998. The paleogeographical position and drift of the southern China plate in Devonian[J]. *Acta Scientiarum Natrium Universitatis Pekinensis*, 34(6): 807-812 (in Chinese with English abstract).
- BRAND U. 1989. Biogeochemistry of Late Paleozoic North American brachiopods and secular variation of seawater composition[J]. *Biodegradation*, 7(3): 159-193.
- BROCK T D. 1985. Life at high temperature[J]. *science*, 198: 305-334.
- CARPENTER S J, LOHMANN K C. 1995. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of modern brachiopod shells[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(18): 3749-3764.
- CHEN Jin-shi, WEN Chuan-fen, ZHONG Hua. 1995. Carbon isotope variation of Paleozoic marine carbonate sequences[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 30(4): 339-349 (in Chinese with English abstract).
- CRAIG H. 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: Tongiorgi, E. (Ed.), *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures*[J]. Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 161-182.
- DENISON R E, Koepnick R B, Fletcher A, HOWELL M W, CALLAWAY W S. 1994. Criteria for the retention of original seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in ancient shelf limestones[J]. *Chemical Geology*, 112(1-2): 131-143.
- GROSSMAN E L, MII H S, ZHANG Chuan-lun, YANCEY T E. 1996. Chemical variation in Pennsylvanian brachiopod shells; diagenetic, taxonomic, microstructural, and seasonal effects[J]. *J. Sediment. Res.*, 66: 1011-1022.
- HORST S, MATTHIAS Z. 2006. *Marine Geochemistry*[Z]. Springer Berlin Heidelberg New York, 339-362.
- HUANG Si-jing. 1992. Relationship between cathodoluminescence and concentration of iron and manganese in carbonate minerals[J]. *Mineralogy and Petrology*, 12(4): 74-79 (in Chinese with English abstract).
- HUANG Si-jing. 1994. Carbon isotopes of Permian and Permian-Triassic boundary in upper Yangtze platform[J]. *Geochimica*, 23(1): 60-68 (in Chinese with English abstract).
- HUANG Si-jing. 1997. A study on carbon and strontium isotopes of late Paleozoic carbonate rocks in the upper Yangtze platform[J]. *Acta Geologica Sinica*, 71(1): 45-53 (in Chinese with English abstract).
- HOU Hong-fei, WAN Zheng-quan, XIAN Si-yuan, FAN Ying-nian, TANG De-zhang, WAN Shi-tao. 1988. *Devonian stratigraphy, paleontology and sedimentary facies of longmenshan, Sichuan*[J]. Beijing: Geological Publishing House, 1-158 (in Chinese with English abstract).
- JOACHIMSKI M M, VAN GELDERN R, BREISIG S, BUGGISCH W, DAY J. 2004. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 93(4): 542-553.
- KORTE C, JASPER T, KOZUR H W, VEIZER J. 2005. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 224(4): 333-351.
- KORTE C, KOZUR H W, VEIZER J. 2005. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 226(3-4): 287-306.
- KUMAR S. 2003. Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of Proterozoic carbonate rocks of the Vindhyan Basin, Central India--comment[J]. *Precambrian Research*, 121(3-4): 285-287.
- LEA D. 2003. Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures[J]. *The oceans and marine geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 365-390.
- LEE Xin-qing, WAN Guo-jiang, ZHOU Hui. 2000. No vital effect on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of fossil brachiopod shells, Middle Devonian of China[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 64(15): 2649-2664.
- LI Xiang-hui, LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai. 1998. Frequency, amplitude and pattern of sea-level changes in Devonian in Longmen mountains, western Yangtze[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 25(4): 495-502(in Chinese with English abstract).
- LIU Jian-qing, JIA Bao-jiang, YANG Ping, CHEN Yu-lu, PENG Bo, LI Zhen-jiang. 2007. The application of carbon, oxygen and strontium isotopes to the study of Middle-Upper Jurassic sequence stratigraphy in Longweicuo area, Qiangtang basin[J]. *Acta Geoscientica Sinica*. 28(3): 253-260(in Chinese with English abstract).
- MCCARTHUR J M, HOWARTH J, BAILEY T R. 2001. Strontium Isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best Fit to the Marine Sr-Isotope Curve for 0-509 Ma and Accompanying Look-up Table for Deriving Numerical Age[J]. *J Geol*, 2001, 109(2): 155-170.
- MORRISON J O, BRAND U. 1986. Geochemistry of recent marine invertebrates. [J]. *Geosci Can*, 13: 237-254.
- PIERSON B J. 1981. The control of cathodoluminescence in domite by iron and manganese[J]. *Sedimentology*, 28: 601-610.
- POPP B N, ANDERSON T F, SANDBERG P A. 1986a. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones[J]. *B. Geol. Soc. Am.*, 97(10): 1262-1269.

- POPP B N, ANDERSON T F, SANDBERG P A. 1986b. Textural, elemental, and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, North America[J]. *J. Sediment Res.*, 56(5): 715-727.
- QING Hairuo, VEIZER J. 1994. Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20): 4429-4442.
- RAILSBACK L B. 1990. Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotopic record[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 54(5): 1501-1509.
- ROSALES I, ROBLES S, QUESAGA S. 2004. Elemental and Oxygen Isotope Composition of Early Jurassic Belemnites: Salinity vs. Temperature Signals[Z]. *Society for Sedimentary Geology*, 74(3): 342-354.
- TAN Fu-wen, WANG Jian, WANG Xiao-long, DU Bo-wei. 2004. Analysis of carbon and oxygen isotope composition and sedimentary environment of the Yanshiping area of the Qiangtang basin in middle-late Jurassic[J]. *Acta Geosciences Sinica*, 25(2): 119-126(in Chinese with English abstract).
- THOMPSON J B, NEWTON C R. 1988. Late Devonian mass extinction: Episodic climatic cooling or warming[J]. *Devonian of the world*, 3: 29-34.
- VAN GELDERN R, JOACHIMSI M M, DAY J, JANSEN U, ALVAREZ F, YOLKIN E A, MA X P. 2006. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 240(1-2): 47-67.
- VEIZER J, ALA D, AZMY K, BRUCKSCHEN P, BUHL D, BRUHN F, CARDEN G A F, DIENER A, EBNETH S, GODDERIS Y. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chem Geol*, 161(1): 59-88.
- VEIZER J, BRUCKSCHEN P, PAWELLEK F, DIENER A, PODLAHA O G, CARDEN G A F, JASPER T, KORTE C, STRAUSS H, AZMY K, ALA D. 1997. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 132(1-4): 159-172.
- VEIZER J, FRITZ P, JONES B. 1986. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 50(8): 1679-1696.
- WALLMANN K. 2001. The geological water cycle and the evolution of marine $\delta^{18}\text{O}$ values[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 65(15): 2469-2485.
- WANG Da-rui, MA Xue-ping, DONG Ai-zheng, ZHU De-sheng. 2001. Isotopic Evidence for the temperature change of the paleocean between late Devonian Frasnian period and Famennian period in south China[J]. *Acta Geosciences Sinica*, 20(2): 141-144(in Chinese with English abstract).
- WOO K, ADERSON T F, SANDBERG P A. 1993. Diagenesis of skeletal and nonskeletal components of mid-Cretaceous limestones [J]. *J Sediment Petrol*, 63: 18-32.
- YAN Zhao-bin, GUO Fu-sheng, PAN Jia-yong, GUO Guo-lin, ZHANG Ri-jing. 2005. Application of C, O and Sr isotope composition of carbonates in the research paleoclimate and paleoceanic environment[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resource Research*, 20(1): 53-56(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Meng, HUANG Si-jing, XIE Guo-gang, WANG Qi-xiang, HOU Jie. 2004. Application of LOWESS fit to strontium isotope stratigraphy[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 26(2): 1-5(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Rong-cai, LIU Wen-jun, LI Xiang-hui, WANG Hong-feng, CHEN Yuan-ren. 1997. Depositional systems and cyclic sequences of Pingyipu formation Longmenshan area[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(3): 1-7(in Chinese with English abstract).