

腕足化石壳体氧、碳同位素生命效应问题研究*

李心清^{①,②} 万国江^① 周会^②

(^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, 贵阳 550002; ^② 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境研究室, 兰州 730000)

摘要 利用产于四川龙门山地区中泥盆统吉维特阶的腕足化石, 在保证测试分析精度相同的条件下, 对原始生活环境相同、保存程度相同的化石进行了科、属、种3个级别上氧、碳同位素组成的对比, 所研究的化石都没有显示出可检测的同位素生命效应。已有的腕足化石具有氧、碳同位素生命效应的认识很可能源于原始生活环境不尽相同和(或)保存程度不同的腕足化石的对比研究。因此腕足化石壳体是研究碳酸盐岩原始氧、碳同位素组成的较为理想的样品。

关键词 同位素生命效应 腕足化石 氧同位素 碳同位素 碳酸盐岩 龙门山

有较纲腕足化石由于具有地质历史时期分布广泛和壳体矿物成分为稳定的低镁方解石等诸多优点^[1], 自80年代初期以来, 被广泛地用作一种较理想的碳酸盐岩测试分析样品, 研究地质历史时期氧、碳同位素组成的长期变化特征^[2]、古海洋的温盐环流特征^[3]和古地理、古环境特征^[4]等一系列重大基础科学问题。但是80年代中期, 一些实例研究显示, 腕足化石壳体可能并不象以往人们所认为^[5]的那样不存在氧、碳同位素生命效应, 而实际上可能存在这种效应, 即存在由腕足生物生命过程中新陈代谢作用所造成的同位素的分馏: Popp等研究北美中泥盆世碳酸盐岩的氧碳同位素组成时, 发现来自同一地点的不同属种腕足化石壳体存在 $\delta^{18}\text{O}$ 的差别^[6]; Veizer等通过对中泥盆世爱菲尔期腕足化石壳体氧、碳同位素组成的研究, 认为至少在属的级别上存在碳同位素的生命效应。这种效应造成的属间 $\delta^{13}\text{C}$ 的差别超过1‰。由此他们提出了只能利用同一属甚至同一种腕足化石的壳体来重塑地质历史时期 $\delta^{13}\text{C}$ 长期变化特征的观点^[7]。上述研究结果在碳酸盐岩氧、碳同位素组成研究领域引起了很大反响。因为这一问题关系到可否继续利用腕足化石研究碳酸盐岩的原始氧、碳同位素组成: 地质历史上任何一种或一属腕足生物都有产生、逐渐发展、繁盛与衰亡的过程, 即使偶尔存在个别属种在地史中延续时间较长, 也会由于其化石在一些时段的稀少和实际采集中的困难而无法获得其完整的记录。因此, 大致自1986年起, 腕足化石氧、碳同位素生命效应问题成了碳酸盐岩同位素组成研究中的一个热点。对它的研究不仅在腕足化石方面展开, 同时也在现代腕足生物壳体的同位素组成研究中进行。Crossman等通过对石炭纪Pennsylvania 4个属腕足化石的氧、碳同位素组成的对比研究, 认为所研究类别间可能存在 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的生命效应^[8]; Carpenter

1999-06-08 收稿, 1999-10-11 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 49333040)和博士后研究基金资助项目

等利用现代腕足生物壳体的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 与海水相应同位素组成的对比研究, 认为腕足壳体(内壳层)不存在同位素生命效应^[9].

理论上讲, 利用化石壳体的氧、碳同位素测试结果与相应海水的同位素组成进行对比是研究壳体同位素生命效应的理想手段. 但地质历史时期海水的同位素组成是未知的, 无法进行直接对比. 在这种情况下, 对化石而言, 利用不同类别腕足化石 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果的直接对比仍不失为生命效应问题研究的较为理想的途径^[6-8]. 但是由于影响化石氧、碳同位素组成的因素较多, 所以对化石之间各项前提条件的一致是保证结果正确与否的关键.

腕足壳体 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的测定结果除受测试分析误差的影响外, 还受如下 3 个因素的制约: (1) 腕足生物生活环境中各项因素的总和; (2) 腕足壳体的保存程度; (3) 可能存在的生命效应. 因此, 在利用不同类别腕足化石壳体的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 测试结果进行对比, 研究生命效应的存在与否时, 必须保持其它 3 个条件的一致. 此外, 由于将今论古的传统地质学思维方式在碳酸盐岩同位素地球化学研究中受到了前所未有的挑战, 所以, 证明了现代腕足生物不存在同位素生命效应是否能代表地质历史时期的过去也就自然成了一个问题. 因此, 要解决生命效应问题, 还得从腕足化石的研究着手.

1 腕足化石样品及其保存程度

腕足化石样品采自四川省北川县桂溪乡甘溪村. 化石产于中泥盆统吉维特阶的薄层泥灰岩与钙质泥岩互层形成的一段 2~3 m 厚的地层中. 此段地层相当于侯鸿飞等所划分的第 120 层^[10]. 该层在甘溪村一带分布广泛. 薄层岩层平直延伸, 没有层理的扰动现象. 化石含量非常丰富, 自下而上具有明显的生物群落演替现象^[11]. 结合该地区中泥盆世时的古地理格局^[12]和上下地层沉积特征, 可以认为本文研究的化石产出地层应是礁后泻湖沉积发展到一定阶段的产物. 其中化石为原地形成, 同一薄层中共存的化石具有完全相同的原始生活条件. 为确保这一点, 不同类别化石的采集位置在同一薄层中沿走向距离不超过 4 m.

本文研究中用于氧、碳同位素组成对比的化石共有 2 科 6 属 11 余种(见表 1). 其中 Atrypidae 化石壳体外层为纤维层, 厚度为 1~2 mm. 下覆棱柱层, 厚度为 1~9 mm, 依属不同而定. Uncinulidae 化石壳体结构为近片状的纤维层型, 即壳体仅具有纤维层, 厚 1 mm 左右.

表 1 腕足化石类别划分一览表^{a)}

科	属	种
Atrypidae (无洞贝科)	<i>Desquamatia</i> (剥鳞贝属)	<i>Desquamatia hunanensis</i> (湖南剥鳞贝)
		<i>Desquamatia peshiensis</i> (白石剥鳞贝)
	<i>Independatrypa</i> (独立无洞贝属)	<i>Independatrypa lemma</i> (鳞片独立无洞贝)
		<i>Independatrypa interrupta</i> (间断独立无洞贝)
	<i>Synatrypa</i> (同无洞贝属)	<i>Synatrypa guanwushanensis</i> (观雾山同无洞贝)
<i>Spinatrypina</i> (小刺五洞贝属)	<i>Spinatrypina dowillii</i> (杜维尔小刺无洞贝)	
	<i>Spinatrypina bodini</i> (博丁小刺无洞贝)	
	<i>Spinatrypina streblo</i> (扭曲小刺无洞贝)	
	<i>Atrypa</i> (未定名的无洞贝属)	(所有未定种名的无洞贝化石)
Uncinulidae (钩形贝科)	<i>Uncinulus</i> (钩形贝属)	<i>Uncinulus heterocostellus</i> (异线钩形贝)
		<i>Uncinulus primipilaris</i> (原始钩形贝)

a) 据《西南地区古生物图册》(一)^[13]及陈源仁(1983)^[14]的划分方案划分

显微结构观察显示出, *Atrypidae* 化石壳体棱柱层方解石晶体完好, 光性正常. 偶见个别后期改造显微充填物; 纤维层的纤维状方解石晶体及其光性也都显示出完好的保存特征, 但沿纤维间结合部位, 存在一些暗色的显微裂隙充填物, 这是后期改造的产物. *Uncinulidae* 化石壳体的保存特征与 *Atrypidae* 的棱柱层一样, 晶体完好, 极少具有微裂隙充填物. 这可能与其近片状的纤维结构有关: 层层相叠, 有效地抵抗了成岩后生作用中流体的渗入.

原子吸收和等离子质谱分析表明, *Atrypidae* 化石壳体纤维层和棱柱层 Fe 平均含量分别为 332 $\mu\text{g/g}$ 和 315 $\mu\text{g/g}$, 远低于使阴极发光猝灭的最低含量 15 000 $\mu\text{g/g}$ ^[15]. 所以阴极发光方法可有效地应用于样品保存程度的识别. 检验表明, *Atrypidae* 的棱柱层和 *Uncinulidae* 的纤维层在阴极射线照射下不发光, 而前者的纤维层虽然方解石晶体本身不发光, 但其中的显微裂隙充填物发出暗红色光, 是后期改造产物的证明. 这同显微结构识别方法的检验结果是一致的.

上述方法的识别表明, *Atrypidae* 各属、种棱柱层之间及其与 *Uncinulidae* 纤维层之间的保存程度是相同的, 具有可比性. *Atrypidae* 纤维层虽然保存程度较低, 但各属种间的保存程度相同, 也具有可比性.

2 实验测试分析方法

同位素测试分析的样品都选在腕足化石壳体内壳层两个结构单元(纤维层或棱柱层)的最厚处. 选样是利用不锈钢刀在双目镜下进行, 并尽可能地避开两种样品的混染. 对纤维层要避开明显的裂隙充填物.

所选样品研磨至 200 目左右, 烘干. 取 5~6 mg 使其与 100% 磷酸在 $(50 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温槽中反应^[16], 经脱水过程得到纯净 CO_2 气体. 最后用 MAT-252 进行样品氧、碳同位素组成的测定.

从样品的前处理到 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 仪器测试的整个过程, 用 GBW-04405 标定的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 测试精度分别为: $\pm 0.13\text{‰}$ 和 $\pm 0.04\text{‰}$ ($N=28$). 测定结果的单位为 ‰PDB .

利用上述实验测试分析方法对近 80 个腕足化石壳体棱柱层和纤维层进行了 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的测定.

3 腕足化石氧、碳同位素组成的对比

3.1 同一属不同种腕足化石氧、碳同位素组成的对比

对比的目的在于检验腕足化石在种的级别上是否存在同位素的生命效应. 图 1 是 *Uncinulus heterocostellis* 与 *Uncinulus primipilaris* 壳体氧、碳同位素组成沿产出层位变化的对比特征, 其横坐标表示化石产出层位距起始层位的垂直距离, 纵坐标表示化石壳体的氧、碳同位素组成. 图中显示, 两种化石壳体的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 数据点随产出层位的变化而交替波动变化. 为了克服这种数据波动给直观对比带来的不足, 可利用每种化石同位素组成随产出层位变化的一元回归曲线, 即同位素组成的趋势线进行对比. 这种对比可以直观地显示出对比化石间同位素组成是否存在系统差异. *Uncinulus heterocostellis* 与 *Uncinulus primipilaris* 化石的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 趋势线均呈小角度相交(图 1), 并没有出现一种化石的趋势线系统地高出另一种的现象.

对比化石之间是否存在同位素组成的系统差别, 从它们的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值之差也可看出. 理论上讲, 若不存在同位素生命效应, 则对比化石之间同位素组成的平均值之差应为 0.

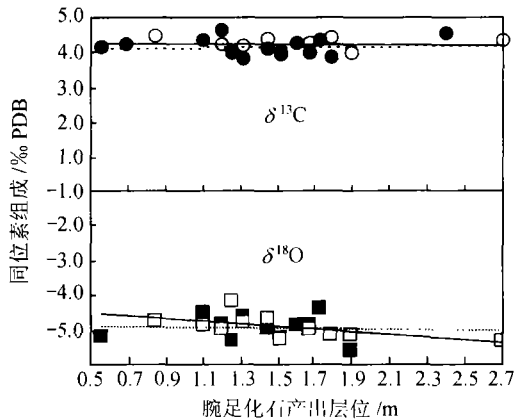


图 1 *Uncinulus heterocostellus* 与 *Uncinulus primipilaris* 纤维层壳体的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位变化对比图
 ■为 UN-heter.- $\delta^{18}\text{O}$; ●为 UN-heter.- $\delta^{13}\text{C}$; □为 UN-primi.- $\delta^{18}\text{O}$; ○为 UN-primi.- $\delta^{13}\text{C}$; 上图---为线性(UN-heter.- $\delta^{13}\text{C}$); -为线性(UN-primi.- $\delta^{13}\text{C}$); 下图---为线性(UN-heter.- $\delta^{18}\text{O}$); -为线性(UN-primi.- $\delta^{18}\text{O}$)

但实际上,两者平均值之差偏离 0 的程度如果不超过任一种化石的同位素数据误差,即可认为在误差范围内两者同位素平均值相同. 计算表明, *Uncinulus heterocostellus* 的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -4.0 和 4.2 , *Uncinulus primipilaris* 的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -4.0 和 4.2 , 两者 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均之差皆为 0, 分别低于任一种化石相应同位素组成的标准偏差, 表明两种化石之间的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 都不存在系统差别, 即不存在同位素组成的生命效应.

还可以用数理统计中的假设检验方法对两种化石同位素组成是否存在差别作进一步的验证. 两种化石的同位素组成分别为两个对比样本, 且认为具有不同的方差和样本含量. 假设两样本的总体平均数 (μ , 即同位素组成的总体平均数) 相等, 即 $\mu_1 = \mu_2$, 则对方差和含量都不等的样本间的对比检验可以构造一个统计量 t' (类似于 student t), 在给定的显著性水平下, 把计算得来的 t' 与其理论值对比, 即可验证 $\mu_1 = \mu_2$ 假设的正确与否^[17].

因为两种化石的同位素组成平均值很接近, 故应尽可能地提高对比的显著性水平. 我们选显著性水平 $\alpha = 0.5$, 则 *Uncinulus heterocostellus* 与 *Uncinulus primipilaris* 的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 计算显示, $\delta^{18}\text{O}$ 之间和 $\delta^{13}\text{C}$ 之间的 t' 分别为 0.06 和 0.05, 远小于该显著水平下各自的理论临界值 0.70, 更小于较低显著性水平下 (如 $\alpha = 0.05$ 或 $\alpha = 0.01$) t' 的临界值. 因此 $\mu_1 = \mu_2$ 的假设成立, 即 *Uncinulus heterocostellus* 与 *Uncinulus primipilaris* 的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 总体平均值是相等的, 两者之间不存在同位素组成的系统偏差.

Atrypidae 的若干化石种 (如 *Independatrypa lemma* 与 *Independatrypa interrupta*) 的对比特征同 *Uncinulus heterocostellus* 与 *Uncinulus primipilaris* 之间的对比相近, 也不存在同位素组成的系统差异.

3.2 同一科不同属腕足化石氧、碳同位素组成的对比

Independatrypa 和 *Desquamatia* 壳体纤维层的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 对比特征 (图 2) 显示, 两属化石的 $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位变化的趋势线重合, $\delta^{18}\text{O}$ 的趋势线呈小角度相交. 两者的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值之差分别为 0.2‰ 和 0.1‰ , 小于任一属化石同位素组成的标准偏差 (表 2). 两属化石 $\delta^{18}\text{O}$ 之间和 $\delta^{13}\text{C}$

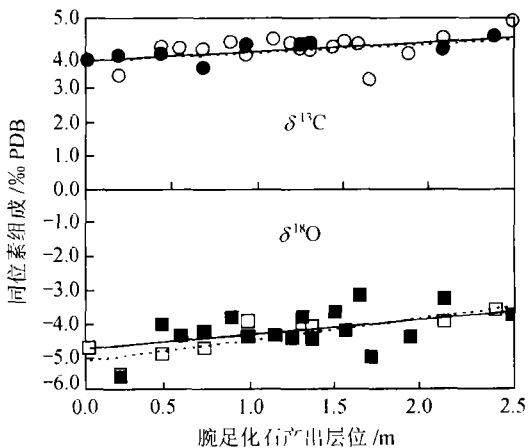


图 2 *Independatrypa* (IN) 与 *Desquamatia* (DE) 壳体纤维层的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位变化对比图
 □为 DE- $\delta^{18}\text{O}$; ●为 DE- $\delta^{13}\text{C}$; ■为 IN- $\delta^{18}\text{O}$; ○为 IN- $\delta^{13}\text{C}$; 上图---为线性(DE- $\delta^{18}\text{O}$); -为线性(IN- $\delta^{18}\text{O}$); 下图一为线性(IN- $\delta^{13}\text{C}$); ---为线性(DE- $\delta^{13}\text{C}$)

之间的 t' 分别为 0.25 和 0.13, 都小于 $\alpha = 0.5$ 条件下 t' 的理论临界值 0.70, 进一步证明两属化石的同位素组成总体平均值相等. 对两者壳体棱柱层 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 对比的研究也证明了同样的结论.

表 2 *Independatrypa* 和 *Desquamatia* 壳体纤维层 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值对比表^{a)} (单位: ‰PDB)

化石属	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
<i>Independatrypa</i>	$-4.2 \pm 0.6(13)$	$4.1 \pm 0.4(13)$
<i>Desquamatia</i>	$-4.4 \pm 0.6(9)$	$4.0 \pm 0.2(9)$
平均值之差	0.2	0.1

a) 括号内数字为参与平均的数据量

实际上, *Atrypidae* 各属间 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的相同性, 从其壳体棱柱层 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值的对比上也可看出(表 3): 除 *Spinatrypina* 外, 其它 4 个属的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值在误差范围内是相同的. *Spinatrypina* 的 $\delta^{13}\text{C}$ 与其余属较一致, 但 $\delta^{18}\text{O}$ 偏低约 0.2‰.

表 3 *Atrypidae* 科的不同腕足化石壳体棱柱层 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值对比表^{a)} (单位: ‰PDB)

数据项	AT	DE	IN	SP	SY
$\delta^{18}\text{O}$ 平均值与标准偏差	$-3.79 \pm 0.39(2)$	$-3.77 \pm 0.68(10)$	$-3.74 \pm 0.38(21)$	$-3.91 \pm 0.16(3)$	$-3.58 \pm 0.35(6)$
$\delta^{13}\text{C}$ 平均值及标准偏差	$4.13 \pm 0.21(4)$	$4.19 \pm 0.25(10)$	$4.18 \pm 0.26(22)$	$4.20 \pm 0.00(1)$	$4.24 \pm 0.26(5)$

a) 化石名称缩写 AT—*Atrypa*, DE—*Desquamatia*, IN—*Independatrypa*, SP—*Spinatrypina*, SY—*Synatrypa*

3.3 不同科腕足化石氧、碳同位素组成的对比

Uncinulidae 壳体纤维层和 *Atrypidae* 壳体棱柱层具有可比性. 图 3 是两者的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位的变化对比特征: 两科化石 $\delta^{13}\text{C}$ 的趋势线重合, $\delta^{18}\text{O}$ 呈低角度相交. 两者 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值之差皆为 0.1‰, 都小于任一科化石相应同位素组成的标准偏差. 统计验证表明, 两科化石 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 总体平均值对比的 t' 都为 0.21, 小于显著水平 $\alpha = 0.5$ 条件下各自 t' 的理论临界值 0.69, 也证明两科化石 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 总体平均值相等.

4 讨论

理论上讲, 如果腕足化石不存在氧、碳同位素生命效应, 则同一薄层对比化石之间的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 数据应相同. 但是, 由于测试分析所带来的误差, 使得同一薄层的对比数据并不吻合, 而呈波动变化. 这就使得数据间沿化石产出层位变化的趋势线对比显得较为重要, 因为数据随机波动对趋势线展布理应影响很小或无影响, 在数据较多的情况下尤其如此. 这就是为什么腕足化石种级别上的对比会出现 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 数据趋势线呈低角度相交, 而科、属级别上的对比趋势线重合(如 $\delta^{13}\text{C}$)或交角更小(如 $\delta^{18}\text{O}$)的原因.

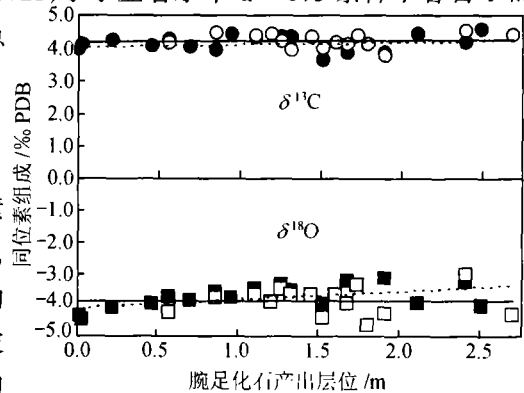


图 3 *Uncinulidae* (UC) 壳体棱柱层与 *Atrypidae* (AG) 壳体纤维层的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位变化对比图

■为 AG- $\delta^{18}\text{O}$; ●为 AG- $\delta^{13}\text{C}$; □为 UC- $\delta^{18}\text{O}$; ○为 UC- $\delta^{13}\text{C}$; 一为线性(UC- $\delta^{18}\text{O}$); 上图---为线性(AG- $\delta^{18}\text{O}$); 一为线性(UC- $\delta^{13}\text{C}$); 下图---为线性(AG- $\delta^{13}\text{C}$)

种级别上的对比,由于对比的两种化石在同一薄层(野外化石样品采集单位)中仅有一个化石,而一个化石的同一结构单元(棱柱层或纤维层)最多仅对应于一个 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 数据,这些 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 数据随产出层位的波动幅度必然要大于同一薄层多个数据的平均(科或属级别上的对比情况)。然而,尽管两种化石 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 数据对比趋势线的低角度交叉不如完全重合那样理想,但已经可以说明两种化石不存在系统的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 差别,即不存在氧、碳同位素生命效应。

属级别上腕足化石氧、碳同位素组成对比(表 3)中,造成 *Spinatrypina* 数据异常的可能原因:

(1) 测试数据太少。其 $\delta^{18}\text{O}$ 数据为 3 个, $\delta^{13}\text{C}$ 数据仅 1 个。因此与拥有 10 余个数据的其他属化石相比,其数据平均结果的实际代表性较差。

(2) *Spinatrypina* 化石的壳体较薄,最大厚度也仅在 2 mm 左右。因此在采取纤维层分析样品时混入棱柱层成份的机率较大。而在采取其棱柱层样品时,也比较容易受化石内部亮晶方解石成份的污染。Atrypidae 化石壳体纤维层、棱柱层和亮晶方解石等不同样品具有不同的保存程度,而不同保存程度的样品间具有明显不同的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。*Spinatrypina* 纤维层与棱柱层样品的混合会导致棱柱层 $\delta^{18}\text{O}$ 值的减小,棱柱层样品受亮晶方解石的污染会进一步造成其 $\delta^{18}\text{O}$ 值的降低。不同保存程度样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 差别远小于 $\delta^{18}\text{O}$ 的差别,因此上述样品间的污染对 *Spinatrypina* 棱柱层的 $\delta^{13}\text{C}$ 影响较小。

在科级别的对比上,Uniculidae 与 Atrypidae 相比,具有截然不同的特征:(1) 个体相差悬殊;(2) 壳体结构组成不同;(3) 壳体厚度差别也很大。据此 3 点差异可以推测两科生物的新陈代谢强度也应该存在明显不同,但是这种强度差异并没有造成两科化石氧、碳同位素组成的不同。据此推断,在科级别上腕足化石也应该不存在同位素的生命效应。

实际上 Uniculidae 与 Atrypidae 也分别属于不同的目,前者隶属于 Rhynchonellida, 后者隶属于 Spiriferida。上述对比特征也从一个侧面表明 Rhynchonellida 和 Spiriferida 在目级别上至少

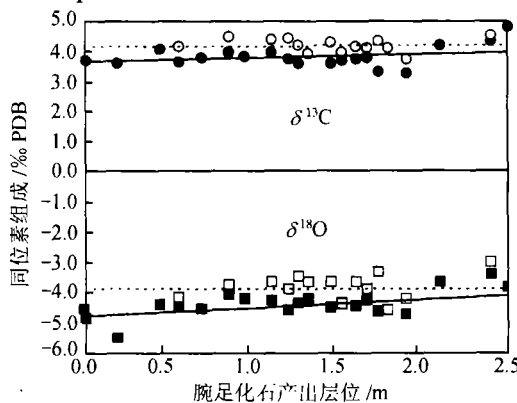


图 4 Uniculidae 与 Atrypidae 保存程度不同的壳体纤维层之间 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 随产出层位变化对比图
 ■为 AG- $\delta^{18}\text{O}$; ●为 AG- $\delta^{13}\text{C}$; □为 UC- $\delta^{18}\text{O}$; ○为 UC- $\delta^{13}\text{C}$;
 上图---为线性(UC- $\delta^{18}\text{O}$); —为线性(AG- $\delta^{18}\text{O}$);
 下图—为线性(UC- $\delta^{13}\text{C}$); ---为线性(AG- $\delta^{13}\text{C}$)

有部分化石不存在可检测的同位素生命效应。

上属腕足化石种、属、科的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 对比研究中,除种的对比外,其它级别上的对比都显示出对比化石间 $\delta^{18}\text{O}$ 的一致性低于 $\delta^{13}\text{C}$ 。造成这一现象的可能原因如下:(1) 测试分析过程中 $\delta^{18}\text{O}$ 的误差比 $\delta^{13}\text{C}$ 大。(2) 由于 $\delta^{18}\text{O}$ 受温度的影响较 $\delta^{13}\text{C}$ 大^[18],所以成岩后生作用中流体对方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响也较 $\delta^{13}\text{C}$ 大。腕足化石的纤维层中,沿纤维延伸方向的微裂隙充填物带来了后期改造对同位素组成的影响,而棱柱层由于个别样品受其下伏亮晶方解石的污染,也会引入后期改造的影响。这种影响不仅会造成测试样品 $\delta^{18}\text{O}$ 的降低,同时还会为其带来较大的波动,从而影响到数据间的对比结果。

上述对比研究中,强调了对比化石之间原始

生活条件的相同、保存程度的相同和测试分析误差的相同。这3项条件是利用化石间氧、碳同位素测试结果的对比研究生命效应有无的前提。假如上述条件的任一项出现不同的情况,就会得出错误的结论。图4是 Atrypidae 与 Uncinulidae 两科化石壳体纤维层的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 对比特征。由于 Uncinulidae 内壳层保存程度高于 Atrypidae,所以图中显示出,前者无论是 $\delta^{18}\text{O}$ 还是 $\delta^{13}\text{C}$ 都系统地高于后者。计算结果也证明了这一点: $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值之差分别为 0.56‰和 0.37‰,分别高于任一科化石相应同位素数据的标准偏差(表4)。两科化石 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 之比的 t' 分别为 0.96 和 1.16,分别高于各自 $\alpha = 0.5$ 时 t' 的临界值 0.69 和 0.99。这些事实都说明保存程度不同的两科化石壳体的同位素组成平均值不同,即保存程度的不同造成了两者同位素组成的系统差异。假若忽视了这一事实,就会得出存在生命效应的结论。

表4 Uncinulidae 与 Atrypidae 的纤维层 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值对比表^{a)} (单位: ‰PDB)

化石类别	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
Uncinulidae 壳体纤维层	$-3.85 \pm 0.41(15)$	$4.22 \pm 0.21(15)$
Atrypidae 壳体纤维层	$-4.41 \pm 0.42(23)$	$3.85 \pm 0.32(23)$
平均值之差	0.56	0.37

a) 括号内数字为参与平均的数据量

然而,事实上在实际的研究中,很容易把这种保存程度不同所造成的腕足化石间 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的差别误认为是生命效应所致。这主要源于人们对成岩后生作用微弱改造所产生的显著影响的忽视。Atrypidae 科化石棱柱层与纤维层之间的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 对比研究显示,仅仅纤维层的后期微裂隙充填就可造成 0.53‰($\delta^{18}\text{O}$) 和 0.12‰($\delta^{13}\text{C}$) 的系统差别^[19],远超过各自的误差范围。在已有的涉及腕足化石同位素生命效应的研究实例中,Grossman 等的测试数据是碳酸盐岩氧、碳同位素研究中较出色的^[20,21]。但是尽管如此,彼此间的保存程度也同样存在差别。就壳体的结构组成而言,既有纤维层壳(如其 *Crurithyris*),又有混合型壳;就保存特征而言,同我们研究所遇到的情况也相同。因此,Grossman 所发现的4种化石间 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 的差别,很可能有保存程度不同的重要贡献。当然,正如作者们认为的那样,腕足化石原始微生境的差别,也可能存在着一定的影响。

5 结论

在相同的同位素测试分析误差范围内,原始生活环境相同、保存程度也相同的腕足化石科、属、种3个级别上氧、碳同位素组成的对比研究都没有显示出可检测的同位素生命效应。正反两方面的对比研究表明,地质历史时期腕足化石具有氧、碳同位素生命效应的认识很可能源于原始生活环境不尽相同和(或)保存程度不相同的腕足化石之间同位素组成的对比。因此从本文的研究看,腕足化石作为碳酸盐岩原始氧、碳同位素研究的较为理想的样品不应受到怀疑。

参 考 文 献

- 1 Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. GSA Bull, 1986b, 97: 1 262

- 2 Veizer J, Bruckschen P, Pawellek F, et al. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1997, 132: 159
- 3 Kenneth G M, Brain T H. Reorganization of deep ocean circulation accompanying a late Cretaceous extinction event. *Nature*, 1996, 380: 422
- 4 Bickert T, Patzold J, Samtleben C, et al. Paleoenvironmental changes in the Silurian indicated by stable isotopes in brachiopod shells from Gotland, Sweden. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2 717
- 5 Lowenstam H A. Mineralogy O^{18}/O^{16} ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *J Geol*, 1961; 69: 241
- 6 Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Textural, elemental and isotopic variations among constituents in Middle Devonian Limestones, North America. *J Sediment Petrol*, 1986, 56: 715
- 7 Veizer J, Fritz P, Jones B. Geochemistry of brachiopods: oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1 679
- 8 Grossman E L, Zhang C, Yancey T E. Stable isotope stratigraphy of brachiopods from Pennsylvanian shales in Texas. *GSA Bull*, 1991, 103: 953
- 9 Carpenter S J, Lohmann K G. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of modern brachiopod shells. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3 749
- 10 侯鸿飞主编. 四川龙门山地区泥盆纪地层古生物及沉积相. 北京: 地质出版社, 1988
- 11 陈源仁, 王洪峰. 四川龙门山地区泥盆纪综合地层格架. 见: 刘文均, 陈源仁等. 四川龙门山区泥盆系(II), 层序地层. 成都: 成都科技大学出版社, 1996. 12
- 12 刘文均, 郑荣才, 李祥辉. 龙门山地区泥盆纪古地理—古构造环境的重建. 见: 刘文均, 陈源仁等. 四川龙门山区泥盆系(II), 层序地层. 成都: 成都科技大学出版社, 1996. 128
- 13 许庆建, 万正权, 陈源仁. 腕足动物门. 见: 西南地质科学研究所主编. 西南地区古生物图册, 四川分册(一). 北京: 地质出版社, 1978. 284
- 14 陈源仁. 四川龙门山地区泥盆纪的无洞贝类(Atrypoida). 见: 青藏高原地质文集(二), 地层·古生物. 北京: 地质出版社, 1983. 265
- 15 Pierson B J. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. *Sedimentology*, 1981, 28: 601
- 16 白瑞梅, 吴静淑, 宋鹤彬, 等. 用磷酸盐分析碳酸盐碳、氧稳定同位素组成的方法研究. 见: 地质矿产部地质研究所同位素地质研究室著. 稳定同位素分析方法研究进展. 北京: 北京科学技术出版社, 1992. 26
- 17 Steel R D, Torrie J H. Principles and Procedures of Statistics, with Special Reference to the Biological Sciences. New York: McGraw-Hill Book Co Inc, 1960
- 18 Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Reviews in Mineralogy*, 1993b, 11: 265
- 19 李心清, 万国江, 黄荣贵. 腕足化石壳体结构不同, 蕴含的氧、碳同位素信息有别. *科学通报*, 1999, 44(15): 1 651
- 20 Land L S. Comment on "Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater." by Qing H, Veizer J. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 843
- 21 Veizer J. Reply to the Comment "Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater." by Land L S. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 845