泥盆纪海相碳酸盐岩碳同位素组成及演变

陈代钊 陈其英 江茂生

(中国科学院地质研究所)

[内容提要]根据对六景泥盆系碳酸盐岩碳同位素组成的系统分析表明:从落霍柯夫期到布拉格 期海洋中的 δ¹³C 是逐渐变重,埃姆斯期明显变轻,艾菲尔期又开始变重,特别是基维特期有较 明显的正向偏移,并继续向上变重,至弗拉斯期与法门期之交达到最大,尔后逐渐变轻,反映了 泥盆纪海洋碳同位素组成的演变趋势。这和泥盆纪(二级)海平面的变化趋势是基本一致的,反 映海洋碳同位素组成与海平面变化及相关的气候和海洋、大气中 CO₂ 含量的成因联系。弗拉斯 阶一法门阶界线附近 δ¹³C 的变化型式表明其间发生的生物绝灭事件是海平面升降和缺氧环境 的周期性扩展等因素的累积效应的结果。

关键闪:碳同位紧组成 海相碳酸盐岩 泥盆纪 海平面变化 气候变化

许多学者(如 Arthur,1982;Kroopnick et al.,1977;Veizer et al.,1976,1986; Wadleigh et al.,1992)曾对显生宙以来海相碳酸盐岩中碳同位素组成的变化趋势进行了广泛的研 究,以便了解地质历史中碳产率、碳通量变化、全球碳循环和全球气候变化的特点和趋势。但 这些研究往往局限于一些分散的沉积单元,空间上缺乏连续性,时间尺度偏大(一般为 10⁷—10⁹年),加上对成岩作用的影响缺乏足够的了解,因此对地质时期碳同位素纪录的解 释仍存在较大的局限性。

本文将通过对泥盆纪海相碳酸盐岩中碳同位素组成的系统分析,阐述此期海水碳同位 素组成变化与全球海平面变化、海洋和大气中 CO₂含量及全球气候变化的关系和反馈机 制。

研究剖面位于南宁市东郊 60km 的六景火车站附近,剖面较完整,但法门晚期的地层 (Pa. crepida 带以上)已被剥蚀,是华南海相泥盆系著名标准剖面之一。从 30 年代开始,就 有许多学者先后对其生物、地层和沉积相进行过广泛研究(邝国敦等,1989)。碳酸盐岩从莲 花山组中开始出现,未命名组以上全部变为碳酸盐岩。沉积环境从初始的硅质碎屑陆棚逐渐 向硅质碎屑-碳酸盐混积陆棚、碳酸盐台地边缘-斜坡及碳酸盐台地过渡,基本代表了盐度正 常的浅海-半深海环境。

1 样品采集及制备

为了反映整个泥盆纪碳同位素的变化趋势,采样间隔一般在 2—10m 左右,样品以泥晶

❶国家自然科学基金资助项目。

②本文 1995 年 1 月 30 日收稿。

灰岩为主,少量白云岩及钙质泥岩,以全岩样分析为主;另外尚采集了一些生物化石样品和 从生屑泥晶灰岩中挑选的生物碎屑(主要为腕足类)。所采样品皆为新鲜露头样品,绝大部分 都经过镜下观察和微量元素分析,除白云岩外,其它基本保持原岩结构,没有明显的后生变 化。CO₂ 的制备采用磷酸盐法,并将其在 MAT251 质谱仪上测试,测试结构以 PDB 标准给 出,单个测试结果重复精度好于 0.08‰。此次共测定了 84 个碳酸盐样的碳同位素值,其结 果如表 1 所示。

2 碳同位素演化及讨论

莲花山组中碳酸盐岩的δ¹³C 平均为一0.713‰ (PDB);那高岭组中略变重,平均为 -0.510‰;郁江组中波动较大,早期负向偏移较明显,平均约为-2.246‰。未命名组和那叫 组白云岩中的δ¹³C 和背景值相比,仍然较轻,平均为-1.752‰;在相当于晚埃姆斯期的地 层中平均为-2.060‰;在相当于艾菲尔期的地层中平均为-1.135‰,显示向上变重的趋势,其影响因素较复杂,拟另论。

明塘组以上δ¹³C 明显变重,大多表现为正值,在相当于基维特期的地层中,碳酸盐岩的 δ¹³C 平均为 0.063‰,在相当于弗拉斯期的地层中平均为 0.705‰,向上变重的趋势比较明 显。融县组(与法门阶相当)底部有一显著的正向偏移,LJJ7(大致相当于 M. Pa. triangularis 带)后逐渐变轻,在已出露的地层中(出至 Pa. crepida 带)δ¹³C 平均为 2.162‰。融县组底部 的角砾岩从岩性上看似谷闭组顶部的岩石,而该处谷闭组顶部正好缺失弗拉斯阶顶部的一 个化石带 Pa. linguiformis,很可能是法门早期的一次快速海平面下降(Johnson, et al., 1985;陈代钊等,1994),使下伏地层遭受侵蚀,并将斜坡上部的侵蚀物搬运至此。因此,融县 组底部 δ¹³C 的显著正向偏移很可能代表了弗拉斯最晚期的海洋碳同位素特征。弗拉斯阶/ 法门阶界线附近的 δ¹³C 变化型式与德国、法国和奥地利此处的 δ¹³C 变化型式非常相似 (Joachimski, M. M. et al., 1993)。

从整个泥盆纪来看,海相碳酸盐岩中的 δ^{13} C 值从落霍柯夫期到布拉格期是逐渐变重 的,埃姆斯期波动较大(特别是早期),但负向偏移较明显。艾菲尔期开始变重,特别是基维特 期有较明显的正向偏移,并继续向上变重,至弗拉斯期/法门期之交附近达到最大,尔后逐渐 变轻(图 1),可以推测法门晚期将继续减轻而形成另一谷值^①。这和其他学者(Kroopnick *et al*.,1977; Verizer *et al*.,1976,1986;Holser,1984)根据不同方法所得到的泥盆纪 δ^{13} C 变 化型式是相似的。由于碳同位素组成对成岩作用不太敏感(Anderson *et al*.,1983),所以上 述结果基本反映了南方泥盆纪海洋总溶解碳(TDC)贮体原始碳同位素组成及变化趋势。但 是,从艾菲尔期往前, δ^{13} C 值比其他学者的结果(Verizer *et al*.,1986)偏轻,这可能是白云 岩中的 δ^{13} C 值受到了后生作用的影响;而早埃姆斯期以前的碳酸盐岩因沉积于硅质碎屑-碳酸盐混积陆棚,沉积过程中经常有淡水注入,而可能使其碳同位素偏轻。

如果把 d¹³C 变化型式曲线与泥盆纪的海平面变化曲线(Johnson *et al.*,1985)进行对 比,就会发现二者之间存在着正相关关系(特别是中泥盆世后期较明显),即在海平面高水位 期 d¹³C 相对较重;而在低水位 d¹³C 相对较轻。通常情况下,海平面上升和相对高水位时期, 陆棚面积扩大,水体加深,浪基面上升,光合作用所能到达的界面随之上移,结果使下部水

据钟华等人的(未刊)资料,此期碳同位素的变化正如上所述(个人交流)。

(5)

表 1 六景泥盆系碳酸盐岩中的碳同位素组成 Table 1 Carbon isotopic compositions of the Devonian carbonate racks in Linding, Honeyian Guanavi									
样品号及层位			样品名称	δ^{13} CPDB($\%_{0}$)	样品号及层位		号及层位	样品名称 d ¹³ Cpn8(%)	
		LJ217	白云质灰岩	1. 91			LJ128	细晶白云岩	-0.46
		LJ215	白云质灰岩	1.57			LJ127	细晶白云岩	-0.81
		LJ214	白云质灰岩	1.42		艾	LJ124	中晶白云岩	-0.89
		LJ212	白云质灰岩	2.01		非尔	LJ122	细晶白云岩	-1.25
		LJJ24	花斑状泥晶灰岩	1.31		阶	LJ121	细晶白云岩	-1.13
		LJ209	花斑状泥晶灰岩	1.93			LI119	细晶白云岩	-2.27
		LJ207	泥晶灰岩	2.19	那				
		LJJ17	花斑状泥晶灰岩	1.71			LJ118	中晶白云岩	-1.98
		LJJ15	泥晶灰岩	1.51	πIJ		LJ116	中晶白云岩	-2.49
		LJJ12	花斑状泥晶灰岩	1.62	1		L1115	中晶白云岩	-1.56
融	法	LJJ9	花斑状泥晶灰岩	1.75	1		LI114	中晶白云岩	-2.37
		L]]7	泥晶灰岩	1.99	组		L1113	细晶白云岩	-1.97
县	ព	LJJ6	泥晶灰岩	2.16			LJ112	细晶白云岩	-1.83
		L]]5	泥晶灰岩	2.55			L1109	中晶白云岩	-2.06
细	酚	LJJ4	藻屑灰岩	3.37		·	L[108	细晶白云岩	-1.67
-		LII3	藻屑灰岩	2, 53			L1107	细晶白云岩	-1,57
		LU2	藻屑灰岩	2.61			L1106	细晶白云岩	-1.95
		LIJI	藻屑灰岩	1.74		143			1.00
		L1205	藻屑灰岩	2.42		7	LJ105	灰质白云岩	-2.05
		L1203	藻屑灰岩	2.74	UN		LJ104	灰质白云岩	-2.77
		LJ202()	泥晶灰岩	2.95		姆			l I
		$L_{1201}(+)$	泥晶灰岩	2.44			LJ101	腕足碎片	-0.57
		L1201	角砾灰岩	1, 36		斯	LJ98	腕足碎片	-0.94
		1.1201(-)	角砾灰岩	4.09	ł	ł	LJ95	腕足碎片	-1.52
			10 70 70 10			阶	LJ92	腕足碎片	-2.51
		LJ200	扁豆状泥晶灰岩	1.00	+==		LJ90	腕足碎片	-3.23
		LJ199	扁豆状泥晶灰岩	0. 93	46		LJ89	腕足碎片	+0.08
	弗	LJ197	扁豆状泥晶灰岩	1.28		ļ	LJ84	腕足碎片	-0.76
	拉	LJ195	扁豆状泥晶灰岩	1.37	江	1	LJ81	腕足碎片	-2.96
谷	斯	LJ192	扁豆状泥晶灰岩	0.35		1	LJ79	钙质泥岩	-5.27
ंग्र	RAL N	LJ188	泥晶灰岩	0.87	组	Í	LJ77	泥灰岩	-4.49
P41		LJ182	含泥泥晶灰岩	0.71	1		LJ75	泥灰岩	- 4. 79
组		LJ179	含泥泥晶灰岩	-0.87	ł		LJ72	腕足碎片	-1.68
		1 11 74	NG B + 내	\ \			LJ71	腕足碎片	-2.16
		LJ176	犯 晶 火 石 会 別 湖 昌 本 出	-0.02	ļ		LJ67	生屑泥晶灰岩	-0.70
	1	LJ176(-)	省 泥泥晶火宕	0.17		 	· ·		
	ļ		きょうちょう ひょう しょう しょう しょう しょうしょう ひょうしょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひ		1				
			礁消火岩(层九虫) 山見知見左山	0.46	那	布	LJ51	生消泥晶灰岩	-0.62
	基维特阶		生用泥晶灰岩	0.09	一向	拉格	LJ47	生用泥晶水岩	-0.32
		LJ165	生消泥晶灰岩	-0.60	组	阶	LJ42	生屑泥晶火岩	-0.59
明		L1160	生	-1.23	}]			
		LJ156	· 礁屑火君(层孔虫)	0.50					
塘		LJ154	生用泥晶火岩	0.70		#	LJ20	日云旗灰岩	-0.84
细			(嗎) 灰岩	0.21		1 宿	LJ18	含泥泥晶灰岩	-0.24
-32			生屑泥晶灰岩	0.37	化山	柯		1 钙质泥岩	-1.42
			生閒泥晶灰岩	0.04	组	大い	LJ5	一 	-0.35
		LJ138	生屑泥晶灰岩	0.04		l BL			l
	l	LJ135	礪灰岩(层孔虫)	0.09	1				

•

注:UN 指未命名组

24







4=clastic rock;5=unexposed

体光合作用减弱,原来水体耗氧量增大,溶解氧受到消耗,进一步导致缺氧或还原环境的扩大(Arthur et al.,1987)。同时,海侵期间,相对较小的子午线梯度会形成比较温暖、均一的气候条件,这种状况会使水中氧的溶解度和底层水重新氧化速率降低,造成大洋贫氧或缺氧水体扩展。另外,海平面上升还会引起底层热卤水的形成和海水密度分层及溶水产率和养料供给的增加,这些因素将促进有机碳的埋藏和保存(Arthur et al.,1976)。在现代海洋的TDC 贮体中,当有机碳/碳酸盐碳的输出比为1:4时,才能保持碳酸盐中δ¹³C 为0;当有机碳的埋藏速率比碳酸盐碳快时,就产生了灰岩中δ¹³C 的正向偏移(Anderson et al.,1983)。因此,在海平面上升期间,碳酸盐岩中δ¹³C 会逐渐变重,而海平面下降期δ¹³C 会变轻。另外, 泥盆纪是植物首次登陆的时期,植物生长范围的扩大和埋藏量的增加也有可能对海洋 TDC 贮体¹³C/¹²C 的变化产生影响,出现正向偏移。不过泥盆纪δ¹³C 变化趋势与该期海平面变化 (二级)的基本一致说明海洋碳同位素的变化可能主要与海平面变化及相关的气候和大气CO₂ 含量变化有关,不过也不排除陆地植被的影响,特别是晚泥盆世。需说明的是,在早泥盆 世,华南地区(二级)海平面变化(陈代钊等,1994)与δ¹³C 变化不完全同步,这可能与该区海 平面变化受到某种局部因素(构造活动)的影响有关,而δ¹³C 的变化仅反映了全球性长期变 化趋势。

有机碳埋藏量的不断增加有可能对海洋和大气中 CO2 和 O2 浓度产生重要影响,从而 引起全球性气候变化(Arthur, 1982; Joachimski, 1993)。大气中 CO, 的减少将引起全球气候 变冷,如果强的冰室效应能导致两极冰盖增生的话,就有可能引起全球性海退。海平面的下 降将使浅水台地暴露,含氧最小带萎缩,底层热卤水形成速度降低,而高纬度富氧深层水的 大量注入,使得底层和中等深度水体含氧量大增,有机碳埋藏量减少,而前期沉积于陆棚上 的有机碳因暴露而被侵蚀和再循环;同时,由于水体流通性变好,陆表海盆地及海隆中富有 机质沉积物被氧化,使得 δ¹³Crrc发生负向偏移。上述作用的持续进行就会引起海洋和大气 中 CO2 浓度的增加,形成温室效应,进而引起全球海平面的上升和有机碳埋藏速率的增加, 使 δ³³Crpc 发生正向偏移,继而又开始下一个碳循环的进程。由于志留纪末期的碰撞造山作 用,早泥盆世的海域面积较小,因此,早泥盆世早期的海平面上升所引起的有机碳埋藏量增 加是有限的,海洋和大气中 CO,的减少并没有造成早泥盆世晚期明显的冰室效应。中泥盆 世后的海平面持续上升直至弗拉斯期/法门期之交的最高水位期,使海域面积大增,缺氧水 体急骤扩展,并造成碳酸盐台地大范围淹没,结果造成有机碳埋藏量巨增,此期广布的黑色 岩系即为例证,从而使海洋和大气中 CO2 浓度明显降低。这一方面使海洋的 d¹³Cmc显示明 显正向偏移,另一方面将使全球气候逐渐变冷,形成冰室效应。法门期冈瓦纳大陆的冰川沉 积(Caputo et al., 1985)不正好是这种气候条件的反映吗!不过这种过程不会一蹴而就,法 门早期 δ¹³C 的逐渐变轻也证实了这点。

由于早泥盆世内有碎屑岩地层分布,所以较短时限内 δ¹³C 的变化与三级海平面变化的 关系不好确定。不过,从基维特期后,δ¹³C 的波动与三级海平面变化也有较好的相关关系, 说明较短时限内的海平面变化也会对海相碳酸盐岩碳同位素组成有明显的影响,它们之间 的相互关系及反馈机制如前所述。因此,海相碳酸盐中 δ¹³C 的系统变化对于了解海陆分布、 海平面变化、海洋和大气中 CO₂ 含量及气候变化、海洋循环、全球碳循环等方面具有十分重 要的意义。

弗拉斯期/法门期之交的生物绝灭是显生宙以来五大主要生物事件之一,将近 21%的

感谢陈锦石研究员、闻传芬助理研究员在同位素分析上给予的支持和帮助。

参考文献

邝国敦、赵明特、陶业斌,1989,中国海相泥盆系标准剖面──广西六景泥盆系剖面,1─54,中国地质大学出版社。
陈代钊、陈其英,1994,华南泥盆纪沉积演化及海水进退规程,地质科学,29(3):246--255。

Anderson, T. F. and Arthur, M. A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M. A., and Anderson, T. F. (eds), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Soci. Econ. Paleont. Miner. Short Course, 10:1-1 to 1-151.

Arthur, M. A. 1982. The carbon cycle-controls of atmospheric CO₂ and climate in the geologic past. In:Berger, W. M. and Crowell, J. C. (eds), Climate in Earth History, 55-67. U. S. National Academy Press.

Arthur, M. A., Schianger, S. O. and Jenkyns, H. C., 1987. The Cenomanian-Turonian ocean anoxic event, 2:Paleoceanographic controls on organic matter production and preservation. In: Brooks, J. and Fleet, A. J. (eds), Marine Petroleum Reservoirs. Geol. Soci. London, Spec. Publ., 26: 401-420.

Caputo, M. V. and Crowell, J. C., 1985. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. Geol. Soc. Am. Bull., 96: 1020–1036.

Holser, W. T., 1984. Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phaerozoic time. In: Holland, H. D. and Trendall, A. F. (eds), Patterns of Changes in Earth Evolution. 123-143, Springer-Verlag.

Hou, H., Ji, Q. and Wang, J., 1988. Preliminary report on Frasnian-Famennian events in South China. In: McMillan, N. J., Embry, A. F. and Glass, D. J. (eds), Devonian of the World, I : Canad. Soc. Petrol. Geol. Mem., 14:63-70.

Joachimski, M. M. and Buggisch, W., 1993. Anoxic events in the late Frasnian-Causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis? Geology, 2: 675-678.

Johnson, J. G., 'Klapper, G. and Sandberg, C. A., 1985. Devonian eustatic fluctuations in Euramerica. Geol. Soc. Am. Bull., 96: 567-587.

Kroopnick, P. M., Margolis, S. V. and Wong, C. S., 1977. 813C variations in marine carbonate sediments as indica-

● 陈代钊,1992,湘黔桂地区泥盆纪海平面变化研究,中科院地质研究所,博士论文。

tors of the CO₂ balance between atmosphere and ocean. In: Andersen, N. R. and Malahoff, A. (eds), The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans, 295-321. New York, Plenum Press.

McGhee, G. R., 1989. The Frasnian-Famennian extinction event. In: Dovonan, S. K. (ed), Mass extinctions: Processes and evidence, 133-151. London, Belhaven Press.

McGhee, G. R., Orth, C. J. and Quintana, L. R. et al., 1986. Late Devonian "Kellwasser Event" mass extinction horizon in Germany, No geochemical evidence for a large-body impact. Geology, 14: 776-779.

Sandberg, C. A., Ziegler, W., Dreesen, R. and Butler, J. L., 1988. Late Devonian mass extinction: Conodont event stratigraphy, global changes, and possible causes. Courier Forschungsinstitut Senckenberg, 102: 263-307.

Seposki, J. J., 1986. Phanerozoic overview of mass extinction. In: Raup, D. M. and Jablonski, D. (eds), Patterns and processes in the history of life, 277-295. Berlin, Spriger-Verlag.

Veizer, J., Fritz, P. and Jones, B., 1986. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. Geochim. Cosmochim. Acata. 50: 1679--1696.

Veizer, J. and Hoefs, J., 1976. The nature of ¹⁸O/¹⁸O and ¹³C/¹²C secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acata, 40: 1387–1395.

Wadleigh, M. A., and Veizer, J., 1992.¹⁸O/¹⁶O and ¹³C/¹²C in Lower Paleozoic articulate brachiopods: Implications for the isotopic composition of seawater. Geochim. Cosmochim. Acata, 56: 431–443.

Wang, K., Orth, C.J. Attrep, M. et al., 1991. Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at the Frasnian/Famennian boundary in South China. Geology, 19:776-779.

CARBON ISOTOPIC COMPOSITIONS AND EVOLUTION IN THE DEVONIAN MARINE CARBONATE ROCKS

Chen Daizhao Chen Qiying Jiang Maosheng Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences

ABSTRACT

The Devonian carbonate rocks in Liujing, Hengxian, Guangxi exhibit the following trend of carbon isotopic compositions: δ^{13} C became progressively heavier from the Lochkovian to Pragian; but obviously lighter during the Emsian; heavier once again during the Eifelian resulting in a remarkable positive excursion during the Givetian; the heaviest near the Frasnian-Famennian boundary, and subsequently lighter once again. This secular trend is positively correlated with (second-order) sea-level changes during the Devonian, implying the genetic affiliation with sea-level changes and relevant changes in climates and CO_2 contents in the atmosphere and oceans. The evolutionary patterns of carbon isotopic compositions near the Frasnian-Famennian boundary suggests that the mass extinction events near the boundary were probably caused by the accumulated effects of the eustatic fluctuations and periodic extension of anoxic environments.

Key words:carbon isotopic composition, marine carbonate rock, Devonian, sea-level change, climatic change