

文章编号:1000-0550(2004)04-0603-06

广西上泥盆统 F—F 界线碳同位素的变化特征

许冰¹ 顾兆炎¹ 胡滨¹ 李镇梁²

¹(中国科学院地质与地球物理研究所 北京 100029)

²(广西区域地质调查研究院 广西桂林 541003)

摘要 发生在晚泥盆世弗拉期(Frasnian)—法门期(Famennian)之交的生物灭绝事件(简称F—F事件)是古生代以来五大生物集群灭绝事件之一,其原因仍含糊不清。碳同位素研究显示,伴随F—F事件全球碳循环发生了显著的变化。但对我国南方F—F事件地层碳同位素变化特征的认识不够,缺乏系统的研究。对广西桂林杨堤上泥盆统灰岩剖面的碳同位素的分析结果表明,在上泥盆统存在两次碳同位素正偏移,分别出现在下 rhenana 带和F—F的界线,其中,出现在F—F界线的碳同位素正偏移与广西桐村以及欧美和非洲等地的上泥盆统F—F界线附近的碳同位素记录一致,且具有相近的变化幅度。进一步对广西桂林附近的杨堤和桐村剖面F—F界线的碳同位素组成变化模式的分析发现,这次正偏移可能是由多次次级变化组成,与F—F事件中生物的灭绝步骤相似。

关键词 碳同位素 F—F事件 晚泥盆世

第一作者简介 许冰 男 1969年出生 博士 助理研究员 环境地球化学

中图分类号 P534.44 P597 **文献标识码** A

1 引言

晚泥盆 F—F 事件是古生代以来五大集群灭绝事件之一^[1]。在这次事件中,受影响的生态系统主要是低纬度热带和浅水生态系统,而高纬度和陆地生态系统所受影响较小。碳酸盐和有机碳同位素组成记录了全球碳循环的变化,在地质历史时期碳同位素的变化常与生物灭绝事件相伴随^[2,3]。早期的研究显示 F—F 界线碳同位素表现为正偏移^[4,5],随后的研究发现晚 rhenana 以及 F—F 界线附近都存在明显的 ¹³C 正偏移现象^[6,7]。Joachimowski 等^[7,8]把这两次 ¹³C 的正偏移作为晚泥盆纪碳同位素变化的全球性特征,并认为环境变化和海底厌氧层的扩展是引起 F—F 事件的最终原因^[8]。但是这些工作由于各方面因素的限制,如沉积速率低、暴露条件差和后期成岩作用,碳同位素分辨率较低,缺乏高分辨率的研究,而这对于探讨 F—F 事件时期的古碳循环和 F—F 事件的原因是极为重要的。

中国广西是泥盆系发育完整的地区之一,具有沉积类型齐全、化石丰富以及暴露良好等特点,极有利于 F—F 事件的研究。但是,对碳同位素的研究

究^[9,10,11]较少,而且存在不同的结果。广西象州县罗秀香田剖面 F—F 事件地层碳同位素记录显示碳同位素呈现负异常^[9,10],并被认为是陨石撞击导致全球生物产率下降的结果。而湖南老江冲等剖面^[12,13]碳同位素记录显示,在 F—F 界线 ¹³C 具有正异常现象。广西桂林附近的桐村剖面高分辨率碳同位素记录^[14]显示在 F—F 界线 ¹³C 具有显著正偏移,且与欧、美等地的记录一致。F—F 界线碳同位素正偏移在中国南方是否具有代表性还需要进一步研究。

本文对广西桂林杨堤一套晚泥盆纪地层进行了系统取样和碳同位素及元素分析,揭示了中国南方上泥盆统碳同位素变化特征,以及与全球碳同位素记录的一致性;对比杨堤和桐村剖面碳同位素记录,探讨了上泥盆统 F—F 界线 ¹³C 正偏移的具体变化模式,以及碳循环变化与 F—F 事件可能的联系。

2 样品和分析方法

杨堤剖面位于广西桂林东南(24.97°N, 110.381°E)。季强^[15]对这套地层的牙形刺进行了分析,初步建立了生物地层年代,为进行环境研究和全球对比提供生物地层年代标尺。整个剖面厚约 110 多米,剖面的下部是中泥盆统,底部是东岗岭组上部的含黄铁矿

的页岩,随后是一套白云岩和泥灰岩组合,并且随年代的变新,逐渐转变为泥灰岩与硅质岩互层;上泥盆统,Frasnian 阶的底部是一套硅质岩组合,中部主要由泥灰岩、粒屑灰岩以及微晶灰岩组成,Famennian 阶的底部主要是由扁豆状灰岩组成,上部由礁灰岩、生物碎屑灰岩、泥晶灰以及岩白云岩组成。

本文工作主要集中在上泥盆统灰岩段,含盖了下从晚 rhenana 到 crepida 所有生物带。这部分地层主要由泥灰岩和扁豆状灰岩组成,其中剖面下部为弗拉阶,底部主要由深灰色薄层灰岩和泥灰岩组成;法门阶主要由扁豆状灰岩组成。我们对这套地层进行了系统采样,采样间隔在 5~80 cm 之间,0~7.2 m 的采样间隔为 80 cm,7.2 m 到 14.4 m,采样间隔为 40 cm,14.4 m 到 17.6 m 采样间隔为 20 cm,17.6~25.1 m 采样间隔为 10 cm,在 F—F 界线附近,也就是 25.1~26.35 m 之间,采样间隔为 5 cm,从 26.35 m 到 33.75 m 采样间隔又恢复到 10 cm;33.75~51.15 m 处的采样间隔为 20 cm。整个剖面共采集样品 298 个。

将所有的样品进行了碳、氧同位素,并且根据碳、氧同位素的变化情况挑选出 14.4~51.15 m 地层中的样品,共 273 个,进行了 Sr、Mn 元素分析。碳酸盐稳定同位素分析采用的是常规磷酸法。将全岩样品在玛瑙研钵中研磨成 200 目的粉末,然后在真空条件下与 100% 的磷酸在 50℃ 恒温条件下反应 12 小时,反应形成的 CO₂ 气体经纯化后在 MAT-251 质谱上测定 ¹³C/¹²C 的比值,测量的数据采用相对于 PDB 标准的千分差(‰)表示,其中, ¹³C 的标准偏差为 0.1‰, ¹⁸O 的标准偏差小于 0.2‰。Sr、Mn 元素的分析采用等离子体光谱法(ICP-OES),Mn 元素的标准偏差为 2.0‰,Sr 为 1.6‰。

3 结果

图 1 显示了杨堤 F—F 剖面碳同位素分析结果。首先, ¹³C 在剖面上的变化幅度较大(图 1),在 -0.07‰~3.6‰ 之间;其次,存在两次明显的碳同位素正偏移,分别位于早 rhenana 和 F—F 界线,其中,在 F—F 界线,也就是从 22.9 m 开始, ¹³C 发生明显的正向偏移并且在 25 m 左右达到峰值,在 25~25.95 m,碳同位素发生了一次快速振荡,但幅度较小,从 29.5 m 开始碳同位素呈现出逐渐回落的趋势。

由于海水成因的碳酸盐主要形成于表层海水,因此碳酸盐中碳同位素组成记录了表层海水的碳同位素组成。但后期的成岩作用会使碳酸盐中的同位素

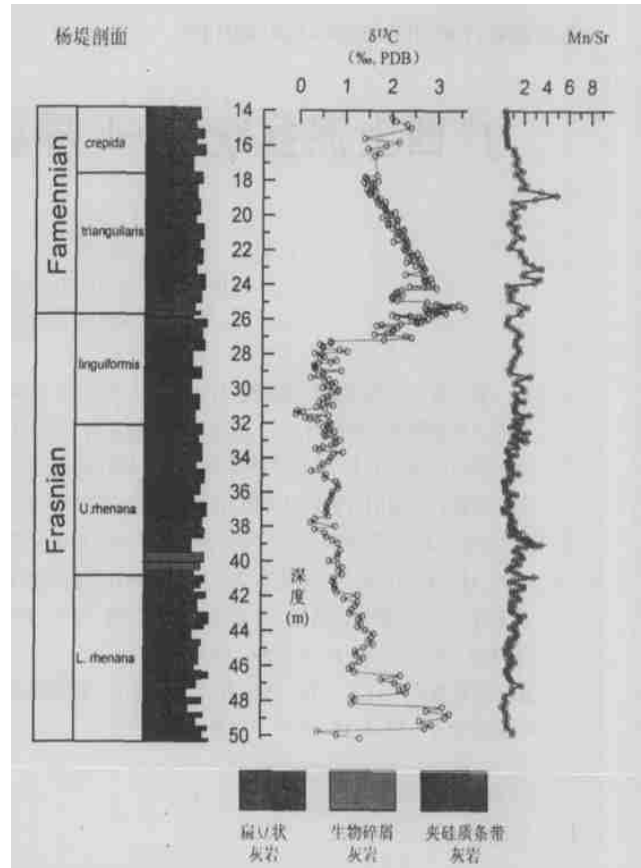


图 1 杨堤剖面 14.4~50.15 m 段碳同位素记录和 Mn/Sr 比值

Fig. 1 ¹³C patterns and Mn/Sr ratios in Yangdi cross section

组成偏离原始沉积时期的碳同位素值。对于成岩作用的影响,可以根据样品的氧同位素和微量元素的组成来判别。氧同位素组成是判别成岩作用程度较敏感的指标,这是由于在成岩作用的过程中,沉积物中的氧与大气降水和空隙水中的氧发生交换,从而造成氧同位素偏低。另外,随着后期成岩作用程度的加深,碳、氧同位素的协同变化关系越明显。因此,本文先对全部样品进行了碳、氧同位素的分析,从氧同位素值变化的情况来看(图 2),氧同位素的比值一般高于 -6‰,仅仅在 7.6~14.4 m 这段地层中,氧同位素值偏低,在 -10‰ 左右,而且在这段地层中,碳、氧同位素具有明显的协同演化关系,碳、氧同位素的相关系数 *R* 达 0.97,因此,我们认为这段地层受后期成岩作用影响程度较高,不能代表原始同位素组成。所以我们着重对 14.4 m 以上的地层中的碳同位素及元素组成进行研究。

微量元素 Mn/Sr 比值的变化也是判别碳酸盐中碳同位素原始信息保存状况的有效指标,Mn/Sr 比值小于 10 的碳酸盐中基本保留了原始沉积的碳同位素

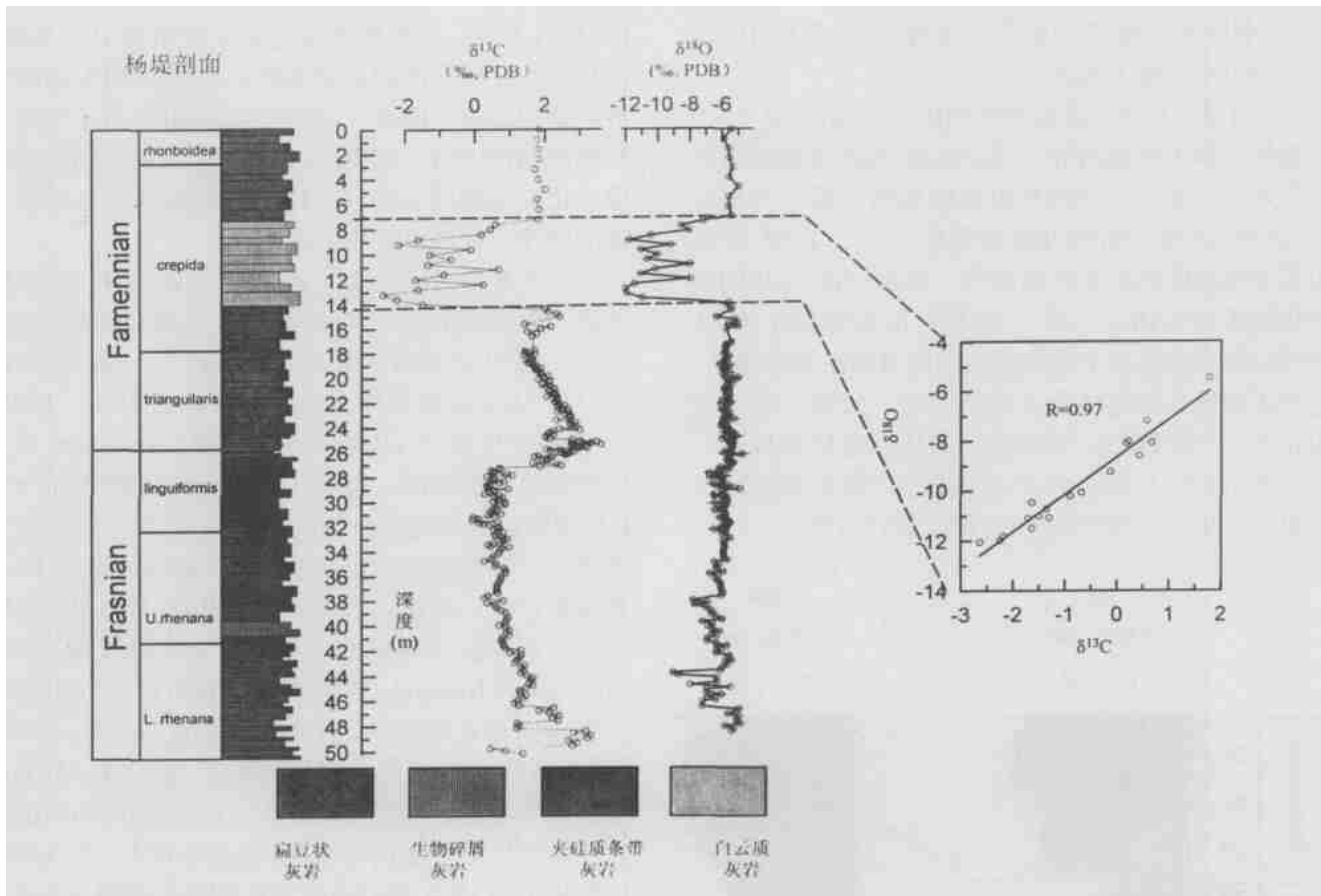


图2 杨堤剖面碳、氧同位素记录,剖面7.6~14.4m处样品中碳、氧同位素的相关关系

Fig. 2 The carbon isotope pattern of the Yangdi cross section in southern China, and the correlation of ^{13}C with ^{18}O in the carbonate from 7.6 m to 14.4 m in the profile

组成^[16]。因此,为了进一步确定这段地层的碳同位素信号的可信度,对14.4~55.15 m这段地层中的样品进行了Mn、Sr含量的分析。从杨堤剖面上的Mn/Sr比值的变化情况来看(图1),Mn/Sr比值平均在1.34左右,而且大部分值低于3,只有一个数据Mn/Sr比值达到4.88。综合上面的分析表明14.4~51.15 m这段地层中的碳酸盐基本保存了原始沉积时期的碳同位素组成。

4 讨论

对于F—F界线附近的碳同位素的研究已有很多工作,但来自中国的数据相对较少,并且出现不同的结果。香田剖面的研究显示在F—F界线附近具有碳同位素的负异常^[9, 10],并认为这是由于陨石的撞击引起生物大量死亡的结果。由于在香田剖面的F—F界线附近地层中有机质含量较高,因此这种负异常被认为可能是成岩作用的结果^[8, 14]。在成岩作

用过程中,硫酸盐细菌的还原和有机质的氧化,可能导致贫 ^{13}C 的次生碳酸盐的形成^[17, 18]。湖南冷水江老江冲剖面的全岩和保存较好的腕足化石的碳同位素记录显示,全岩样品中,碳同位素在富含有机质的F—F界线附近具有明显的负异常现象,而化石中的碳同位素却表现出正偏移的趋势^[12, 13]。这进一步说明成岩作用对富含有机质的碳酸盐同位素具有明显的影响。近来也有一些中国南方上泥盆统的碳同位素数据发表^[11, 12, 19],有些数据显示似乎在F—F界线附近碳同位素呈现出变正的趋势^[12, 13, 19],但是这些数据的分辨率总体而言较低,很难明确说明在F—F事件界线附近存在 ^{13}C 的正偏移现象。广西桂林附近的桐村剖面较系统的研究^[14]表明在晚泥盆纪时期存在两个明显的碳同位素异常现象,分别发生在linguiformis的早期和F—F界线附近。而全球其它地区的研究显示,碳同位素的正异常分别发生在F—F界线和晚rhenan时期^[8, 20, 21]。这表明出现在lin-

guiformis 底部的碳同位素正偏移与全球其它地区的记录在生物带上出现了偏差。

对于 F—F 界线附近的碳同位素正偏移,从 $\delta^{13}\text{C}$ 在杨堤剖面的变化趋势上可以发现,这次偏移的幅度为 2% 多。这与广西桂林附近的垌村剖面以及在欧洲、美洲、非洲和以澳大利亚等地^[10, 20, 21] F—F 界线附近发现的碳同位素正偏移是一致的,而且在相同的变化幅度范围内。这进一步表明在晚泥盆纪 F—F 事件时期确实存在全球性的碳同位素的正偏移现象。这种正偏移在变化幅度上也是全球一致的。这也表明在 F—F 界线附近,生物地层与化学地层是具有一致性的,也就是说在 F—F 界线时期,海水中碳同位素组成发生了全球性的变化,而且是同时的。

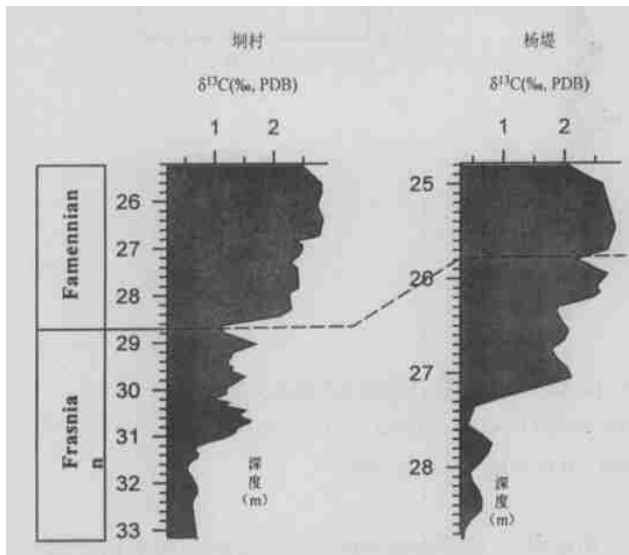


图 3 杨堤、垌村剖面 F—F 界线上下碳同位素正偏移过程
Fig. 3 Patterns of the ^{13}C positive excursions around F—F boundaries at the Yangdi and Dongcun cross sections

杨堤剖面上出现在早 rhenana 带中的碳同位素的正偏移与其它剖面上的碳同位素记录在生物带上是不一致的。在欧洲、美洲和非洲的上泥盆统 Frasnian 阶中的碳同位素正偏移大多位于晚 rhenana 带,而杨堤剖面却出现在早 rhenana,而与杨堤剖面处于同一沉积区的垌村剖面,对应的 ^{13}C 的正偏移却出现在 linguiformis 带的底部。这表明无论是杨堤剖面,还是垌村剖面尽管都存在两次明显的碳同位素正偏移,但是只有 F—F 界线附近的 ^{13}C 的正偏移在生物带上是全球一致的,而晚泥盆纪早期 Frasnian 阶中碳同位素的正偏移,只是在生物地层阶的尺度上具有一致性,在带的尺度上是不一致的,即使位于同一沉积区,

也有差别。这种情况究竟是生物的穿时的结果,还是一种区域性的记录或是其它方面的原因,还需要进一步的工作。但有一点是可以明确的,由于垌村与杨堤剖面位于同一沉积区,它们所记录的碳同位素组成变化应该是同时的,F—F 界线附近碳同位素正异常的全球一致性也说明了这一点。

对晚泥盆时期生物事件的研究显示,F—F 事件不是一次瞬间形成的事件,而是由多期生物灭绝组成的^[22],而且可能持续了百万年^[23]。随后的研究^[24, 25]认为这次事件大约持续了一百万年。Walliser 的研究显示^[26],从 linguiformis 到 triangularis 共有四次次级生物事件。对 ^{13}C 在杨堤和垌村剖面 F—F 界线附近的变化趋势的进一步分析(图 3),我们发现无论是垌村剖面还是杨堤剖面,碳同位素在 F—F 界线附近的正偏移并不是一次完成的,是由多次次级碳同位素的振荡形成的。从图 3 中可以发现从 linguiformis 到 triangularis 带的交界处可以划分出四次次级碳同位素的振荡,前 3 次发生在 linguiformis 带中,而第四次位于 F—F 界线附近。这与 F—F 事件本生的生物灭绝特征基本上是一致的,表明当时的沉积环境发生了多次快速振荡,也就是在 F—F 界线附近发生了与 F—F 事件有关的沉积环境的快速变化。

碳酸盐中的碳同位素组成所反应的是表层海水中的碳同位素组成的变化情况。影响表层海水中碳同位素组成的因素主要有表层海水生物的初级生产量和有机碳的埋藏速率。两者在不同的时间尺度上对表层海水中碳同位素组成的影响也不同,一般而言在长时间尺度上(10^5a),表层海水中的碳同位素组成主要受控于有机碳的埋藏速率,当有机碳埋藏速率增加时,表层海水中的碳同位素组成向正方向偏移。而在较短的时间尺度上,表层海水中碳同位素组成受有机碳的埋藏速率和生物生产量共同作用。据前面所述,F—F 事件的持续时间大约有上百万年,因此引起 F—F 界线附近的碳同位素正偏移主要是由于有机碳的快速埋藏,也就是说在晚泥盆纪 F—F 事件时期存在全球性的有机碳的快速埋藏。Wang 等^[27]对加拿大的 Alberta 地区 F—F 附近的碳同位素和有机质含量进行了分析,结果显示碳同位素的正偏移伴随着有机质含量的增高,这进一步验证了 F—F 事件时期的碳同位素的正偏移是有机碳埋藏速率增加的结果。

中国广西桂林地区的杨堤和垌村剖面 F—F 界线附近 ^{13}C 的变化表明,在 F—F 事件时期,碳同位素出现了多次快速振荡,表明 F—F 事件不是一次突

发事件,而是多次事件的组合,而且与沉积环境的快速振荡有关。根据碳同位素的这种变化模式,对于引起这次事件的原因,较合理的解释应该是由于环境的变化引起的,这种环境变化可能是厌氧事件、海平面变化以及其它环境因素的变化,或者是多种因素共同作用的组合。

5 结论

本文通过对杨堤剖面 F—F 界线附近的碳同位素分析,并且与世界其它地区上泥盆统的碳同位素记录比较,表明在 F—F 事件时期存在全球性的碳同位素的正偏移现象,而对于发生在 F—F 界线下部 Frasnian 阶中的碳同位素正偏移在阶的尺度上是一致的,而在带上产生了偏差。对杨堤和桐村剖面 F—F 界线附近碳同位素正偏移具体变化趋势的研究显示, F—F 界线附近的碳同位素的正偏移由多次碳同位素振荡组成,与 F—F 事件时期生物的灭绝特征对应,表明 F—F 事件时期发生了与集群灭绝有关的沉积环境的快速振荡。

致谢 本文野外工作得到了广西区域地质调查研究院冯云骥高级工程师和卢宏金工程师的协助;中国科学院地质与地球物理研究所张福松工程师协助进行了碳酸盐同位素的分析工作,国土资源部物化探中心张勤主任和马更田工程师在元素分析工作中提供了大量帮助,在此一并致谢。

参考文献(References)

- McLaren D J. Time, life and boundaries. *Journal of Paleontology*, 1970, 44: 801 ~ 815
- Hsü K J, Mckenzie J A. Carbon isotope anomalies at era boundaries: Global catastrophes and their ultimate causes. *Geological Society of American Special Paper*, 1990, 247: 61 ~ 69
- Höbner W T. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1997, 132: 173 ~ 182
- McGhee G R, Orth C J, Quitana L R, *et al.* Late Devonian "Kellwasser Event" mass-extinction horizon in Germany: no chemical evidence for a large body impact. *Geology*, 1986, 14: 776 ~ 779
- Buggisch W. The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event". *Geology Rundsh*, 1991, 80: 49 ~ 72
- Joachimski M M, Buggisch W, Anders T. Mikrofazies, conodonten stratigraphie und isotopegeochemie des Frasnian/ Famennian-Grenzprofils Wolayer Getscher (Karnische Alpen). *Abh. Geol. Bundesanst. Wien*, 1994, 50: 183 ~ 195
- Joachimski M M, Pancost R D, Freeman K H, *et al.* Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2002, 181: 91 ~ 99
- Joachimski M M, Buggisch W. Conodont apatite ^{18}O signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 2002, 30: 711 ~ 714
- Wang K, Orth C J, Attrep M J, *et al.* Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at the Frasnian/ Famennian boundary in south China. *Geology*, 1991, 19: 776 ~ 779
- Yan Z, Hou H F, Ye L F. Carbon and oxygen isotope event markers near the Frasnian-Famennian boundary, Luoxiu section, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1993, 104: 97 ~ 104
- Chen D, Tucker M E, Shen Y, *et al.* Carbon isotope excursions and sea-level change: implications for the Frasnian-Famennian biotic crisis. *Journal of the Geological Society, London*, 2002, 159: 623 ~ 626
- Hou H F, Muchez P, Hertogen R, *et al.* The Frasnian-Famennian event in Hunan Province, South China: biostratigraphical, sedimentological, and geochemical evidence. *Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain*, 1996, 36: 209 ~ 229
- 王大锐, 马学平, 董爱正, 等. 晚泥盆世弗拉斯-法门期之交海水温度变化的同位素证据. *地球学报*, 2001, 22: 141 ~ 144 [Wang Darui, Ma Xueping, Dong Aizheng, *et al.* Isotopic evidence for the temperature variation of the sea water during Frasnian/ Famennian of Late Devonian. *Journal of Geosciences*, 2001, 22: 141 ~ 144]
- 许冰, 顾兆炎, 刘强, 等. 广西桂林桐村上泥盆统碳同位素正偏移与全球一致性的记录. *科学通报*, 2003, 48: 856 ~ 862 [Xu Bing, Gu Zhaoyan, Liu Qiang, *et al.* Record the global coherence and carbon isotopic positive deviation of the upper Devonian in Tongcun, Guilin, Guangxi. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48: 856 ~ 862]
- 季强. 从牙形类研究论华南弗拉斯-法门阶生物灭绝事件. *地质古生物论文集*, 1994, 24: 79 ~ 107 [Ji Qiang. A discussion on Frasnian/ Famennian mass extinction in the southern China from Ostracoda. *Papers of Geology and Paleontology*, 1994, 24: 79 ~ 107]
- Kauffman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 1995, 73: 27 ~ 49
- Berner R A. *Principles of Chemical Sedimentology*. New York: McGraw-Hill, 1971, 1 ~ 362
- Ben Yaakov S. pH buffering of pore waters of recent anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanography*, 1973, 18: 86 ~ 94
- 陈代钊, 陈其英, 江茂生. 泥盆纪海相碳酸盐岩碳同位素组成及演变. *岩相古地理*, 1995, 5: 22 ~ 28 [Chen Daizhao, Chen Qiyin, Jiang Maosheng. Carbon isotopic composition of Devonian marine carbonate rock and its evolution. *Journal of Lithofacies and Paleogeography*, 1995, 5: 22 ~ 28]
- Halas S, B? linski A, Gruszczynski M, *et al.* Stable isotope record at the Frasnian/ Famennian boundary in Southern Poland. *Neues Jahrbuch Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, 1992, 3: 129 ~ 138
- Joachimski M M, Buggisch W. Anoxic event in the late Frasnian-Famennian: Cause of the Frasnian-Famennian faunal crisis? *Geology*, 1993, 21: 675 ~ 678
- Copper P. Paleolatitudes in Devonian of Brazil and the Frasnian-Famennian mass extinction. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*,

- 1977, 21: 165 ~ 207
- 23 McGhee G R. The Frasnian-Famennian extinction event: a preliminary analysis of Appalachian marine ecosystems. In: Silver L T, Schultz P H, eds. Geological implication of impacts of large asteroids and comets on the earth. Geological Society America Special Paper 190, 1982, 133 ~ 151
- 24 McGhee G R. The late Devonian mass extinction. New York: Columbia University Press, 1996
- 25 McGhee G R. Late Devonian extinction. In: Briggs D E G, Crowther P R, eds. Palaeobiology. Oxford: Blackwell Science, 1996. 223 ~ 226
- 26 Walliser O H. Global events in the Devonian and carboniferous. In: Walliser O H, eds. Global events and event stratigraphy. Berlin: Springer, 1996. 225 ~ 250
- 27 Wang K, Geldsetzer H H J, Godfellow W D, *et al.* Carbon and sulfur isotope anomalies across the Frasnian-Famennian extinction boundary, Alberta, Canada. *Geology*, 1996, 24: 187 ~ 191

The Pattern of Variations in Carbon Isotope of the Frasnian-Famennian Limestone Sequences in Guangxi, Southern China

XU Bing¹ GU Zhao-yan¹ HU Bin¹ LI Zheng-liang²

1(Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

2(Guangxi Institute of Regional Geology Survey, Guilin Guangxi 541003)

Abstract Carbon isotopic records from Europe, America, African, and Australia show two ¹³C positive excursions in the upper Devonian, which occur in the late rhenana and F-F boundary, respectively. However, the pattern of ¹³C variations from southern China has not well been constrained. The negative ¹³C excursion was found in the early studies; however, the detailed study in the Dongcun section shows two ¹³C positive excursions in the upper Devonian. So further research is needed. The carbonate samples taken from Yandi section in Guilin, southern China have been analyzed for carbon isotopic and elemental compositions. The result shows two ¹³C positive excursions in the Upper Devonian. The first excursion occurred in the early rehnana zone, and the second around F-F boundary, the later is a worldwide pattern. Compared with other records from different paleogeography units in the world, the F-F carbon isotope excursion occurred in transition sequences has comparable shapes and amplitudes and further support that they must be the result of a global increase in buried organic carbon.

Key words ¹³C, positive excursion, F-F event