

文章编号: 1000-0550(2008) 06-0897-07

龙门山地区早泥盆世古海洋环境¹

——来自腕足类壳体的地球化学证据

程红光^{1,3} 李心清¹ 袁洪林² 王克卓⁴ 王 兵^{1,3} 程建中^{1,3}

(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 西北大学大陆动力学国家重点实验室 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 乌鲁木齐 830011)

摘 要 四川龙门山地区泥盆系是解决我国华南区与西北区及国外泥盆系对比的纽带,也是全球古生代气候变化对比研究的一个重要地区。但该地区早泥盆世古海洋环境研究一直缺乏同位素地球化学方面的证据,影响到该地区泥盆纪地球化学记录与世界其他地区的对比,进而影响全球范围内的古生代气候变化对比研究。针对这一问题,我们通过龙门山地区早泥盆世保存完好的腕足化石稳定同位素地球化学研究,对该地区早泥盆世海洋的古地理环境特征进行了探讨。保存鉴定结果显示:腕足化石壳体结构保存完整;阴极射线照射下壳体不发光或部分壳体呈微弱橙黄色;大多数壳体微量元素 $Mn < 250 \mu g/g$ $Sr > 400 \mu g/g$ 。表明腕足化石保存完好,后期成岩作用影响微弱。同位素结果揭示龙门山地区 $\delta^{18}O$ 值在 $-4.5\% \sim -9.9\%$ (PDB 下同)之间,明显低于该时期世界其他相同纬度地区的 $\delta^{18}O$ 值 ($-1.7\% \sim -6.9\%$);微量元素 Fe, Mn 含量变化与氧同位素组成变化呈反相关系。这说明龙门山海域当时处于海水同开阔海水交流不畅,海水化学成分受陆源淡水注入控制。这一发现从同位素地球化学角度对龙门山古海洋环境做出了判别,为龙门山地区同位素及微量元素研究在世界范围内进行短尺度对比提供依据。

关键词 腕足化石 氧同位素 四川龙门山 微量元素

第一作者简介 程红光 男 1981 年出生 博士研究生 环境地球化学 E-mail chenghongg@maik.gucas.ac.cn

通信作者 李心清 E-mail xinqinglee@hotmail.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

四川龙门山泥盆系发育完整、出露良好、连续、化石丰富,是国内外研究泥盆纪碳、氧、锶同位素演化趋势及地层对比的焦点^[1-3],已建立较为完整的碳、锶同位素曲线^[4,5]。却很少涉及利用同位素探讨龙门山地区泥盆纪早期古海洋环境,导致泥盆纪早期龙门山海洋古环境状况一直缺乏同位素地球化学方面的证据。这一问题不仅关系到该地区泥盆纪地球化学记录与世界其他地区的对比,同时也影响古生代气候变化对比研究。长期以来,国内外学者对四川龙门山泥盆系关于古生物、层序地层以及同位素进行了一系列的调查研究^[6-10],龙门山地区同湘、黔、桂等地区古生物可以对比,甚至远在欧洲的西班牙也发现龙门山地区的腕足地方性属种^[11]。表明龙门山早泥盆世海洋畅通。此外,高联达^[7]通过对龙门山下泥盆统甘溪组 and 谢家湾组疑源类研究证实,该时段龙门山海域为正常近岸浅海环境。但是,地层学研究发现四川龙门山泥盆纪早期平驿铺群同下覆志留纪普遍为平行不整合或微角度整合,证实泥盆纪早期海水非原地

残留海水。同时令人疑惑的是:龙门山海域古海水来源通道在古生物地理学研究方面却没有确切的证据^[11],其南北两侧无论岩性、古生物还是同上下地层的接触关系都同龙门山地区绝然不同,显示龙门山海域同南北两侧地区海域古环境不同。

一般而言,海域相通或交流不畅通,都会的古生物学、地层学以及岩相古地理学等方面留下证据。但是不同学科观点相互冲突,显然无法判定龙门山海域相通或海水交流不畅通。在此种情况下,针对海域开放状况以及海水交流不畅通的地球化学信息不同,对龙门山海域古环境状况进行探讨不失为一种比较理想的方法。

通过地球化学方法反演古环境变化。首先要求沉积物在形成过程中同海水达到同位素平衡;其次,要求没有遭受成岩后生作用的影响。腕足化石(低镁方解石成分)具有较强抵抗成岩后生作用的能力;壳体生长过程中同位素同海水达到平衡^[12,13];时代分布比较久远被认为是研究古生代海洋环境变化的

¹ 国家自然科学基金项目(批准号:40273001)和西北大学大陆动力学国家重点实验室开放课题项目(编号:07LCD13)联合资助
收稿日期:2008-02-25 收修改稿日期:2008-04-21

理想样品。本文拟利用四川龙门山腕足化石的地球化学研究,通过对微量元素 Fe、Mn 的来源分析以及氧同位素组成变化原因的追究,探讨龙门山海域泥盆纪早期古环境变化。

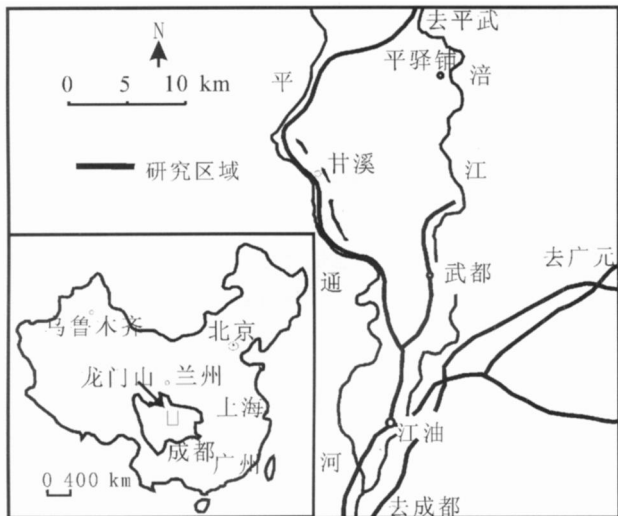


图 1 研究区域的地理位置

Fig 1 The sketch map showing the sampling area

1 地质背景

四川龙门山泥盆纪剖面位于成都西北约 200 km,在江油县城西北约 30~40 km。剖面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(图 1),构造简单,呈单斜连续出露^[6]。研究区内泥盆系以巨厚石英砂岩等碎屑岩沉积为特征,下统中部至中统下部碎屑岩与碳酸盐岩互层;中统上部至上统则碳酸盐岩沉积连续发育。该地层中化石丰富,其中腕足化石 *Pseudokymatothyris* 同世界其他地区可进行对比。其具体岩性描述及化石分布见图 2。在早泥盆纪平驿铺群可见三角洲以及河口湾沉积^[8]。

2 样品采集及测试方法

2.1 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),其分布在甘溪组、谢家湾组以及二台子组,沉积厚度 583 m,基本上相当于国际下泥盆统埃姆斯阶(图 2)。样品全部为腕足化石,因化石分布等原因,采样间隔 0.2~15 m 不等。

2.2 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 CL8200Mk 阴极发光仪上完成。将样品清洗干净,从不同角度切开,

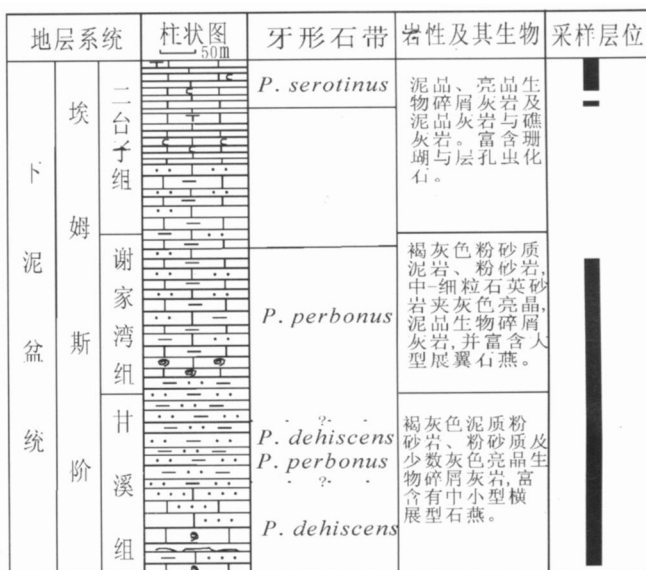


图 2 腕足化石样品分布

Fig 2 The distribution of brachiopod fossil samples

磨制薄片。其实验条件为电压 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一光发射光谱仪 ICP-OES 上完成。

2.3 氧同位素测定

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,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°C 条件下烘置 12 h 后,送入连续流同位素质谱仪进行测定。其中碳、氧同位素标准测定:其测试标准为:GBW 04405、GBW 04406、TB2GB04417,测试数据均以 PDB 表示,测试精度为 $\sigma \leq 0.1\%$ 。

3 保存鉴定

为了保证腕足化石所含地球化学信息的原始性,在对腕足化石进行同位素分析前对每个样品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进行了保存程度识别和判定。

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^[14-15]。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,仅有极个别后期充填物。

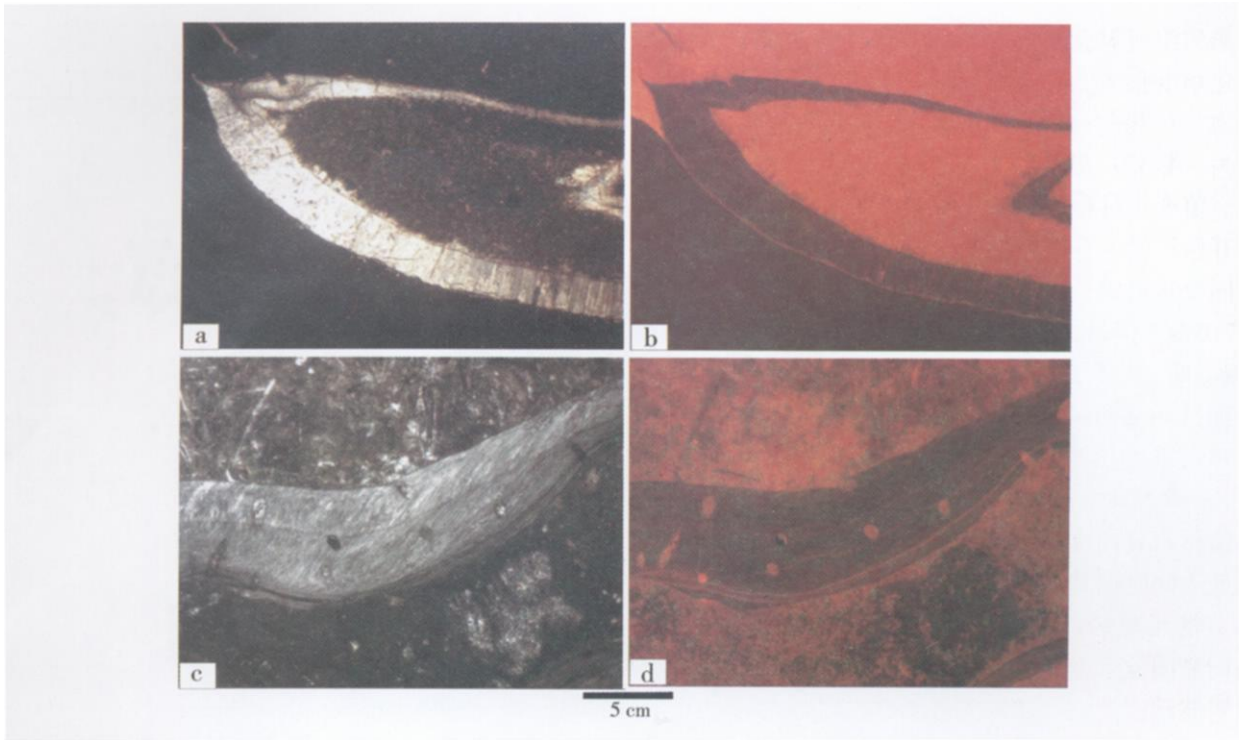


图 3 腕足类壳体的正交偏光 (a c)和阴极发光显微照片 (b d)

Fig 3 The photographs of orthogonal polarization and cathodoluminescence in brachiopod shells

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^[15 16]。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)^[17, 18]。成岩后生作用一般导致 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 的升高, 促使壳体在阴极射线照射下呈现橘黄色。图 3a 中可以明显看到壳体很多垂直的微裂隙, 颜色较深, 但在阴极灯照射下, 发光不是很明显 (图 3b), 表明样品存在较多微小的破碎裂隙, 有少量的后期物质充填。同时, 在图 3c d 中可以看到壳体存在破碎的小洞, 可能为腕足类壳体的疹状构造充填后期物质 (见图 3d)。在图 3d 中可以见到壳体边缘平行壳体展布的橙色充填物, 可能为纤维层空隙间充填有后期物质。

微量元素保存鉴定方法, 就是利用腕足化石壳体 $Sr/Fe/Mn$ 的含量判定腕足化石壳体是否经历成岩后生作用^[15 19]。现代腕足壳体中, Fe/Mn 含量较低而 Sr 含量较高, 而遭受后期成岩作用影响的腕足类壳体中 Fe/Mn 含量将大大提高, Sr/Na 含量降低^[20 11]。同时 Denison 等^[22]认为 Sr/Mn 比值大于 2 的样品没有遭受成岩蚀变作用。微量元素测试结果表明: 样品 Sr/Mn 比值如图 4 所示, 基本上都是大于 2。大约 90% 样品中 Mn 元素含量低于 $250 \mu g/g$ 表明样品

保存完好。

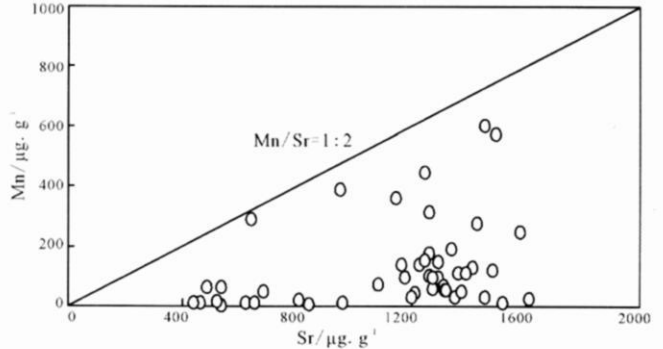


图 4 腕足化石中 Sr/Mn 含量比值

(国际上目前应用微量元素判定标准: $Sr > 400 \mu g/g$
 $Mn < 250 \mu g/g$ ^[23 24])

Fig 4 The ratio of Mn/Sr in brachiopod shells

(The international standard of trace element

$Sr > 400 \mu g/g$ $Mn < 250 \mu g/g$)

上述特征表明: 如果在样品准备过程中仔细避开后期改造的微细充填物, 基本上可以避免成岩后生作用的影响。研究样品可以用于提取原始的海水地球化学信息。

4 结果

氧同位素组成如图 5 所示, 研究区域内甘溪组以

及谢家湾组所对应的下泥盆统埃姆斯阶氧同位素组成变化幅度很大,在 -9.9‰ ~ -4.5‰ 之间波动,平均值为 -7.9‰ 。在甘溪组, $\delta^{18}\text{O}$ 值波动非常大,最大值为 -4.5‰ ,最小值为 -9.9‰ ,经历了高值—低值—高值变化过程。在谢家湾组开始阶段急剧降低,之后开始缓慢上升。因其变化趋势的显著差别,甘溪组氧同位素组成平均值 -7.9‰ ,稍稍低于谢家湾组的 -7.6‰ 。但是,相对于世界其他地区(西班牙、德国、俄罗斯、墨西哥)同时期腕足化石的氧同位素组成而言, Van geldem^[16] 氧同位素组成变化 -5.7‰ ~ -1.7‰ ,平均值为 -3.3‰ 。 Verizer^[25] 氧同位素组成变化 -6.9‰ ~ -3.0‰ ,平均值为 -5.1‰ 。四川龙门山化石氧同位素组成无论是变化趋势还是平均值都低于同时期其他地区达 -3‰ ~ -4‰ 左右。

微量元素 Fe、Mn 变化趋势如图 6 所示:其变化趋势同氧同位素变化趋于一致。在甘溪组和谢家湾组频繁波动。

5 讨论

海相碳酸盐岩氧同位素组成受多方面因素控制^[22-27]。温度、盐度、成岩后生作用以及海水自身氧同位素组成等都会造成海相碳酸盐岩氧同位素组成发生很大的变化。海水温度变化对海相碳酸盐岩氧

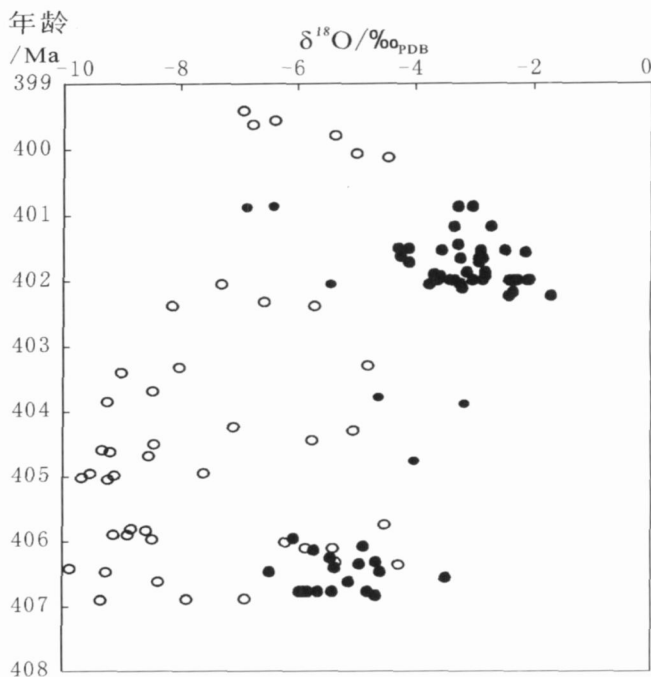


图 5 四川龙门山及世界其他地区上泥盆世氧同位素组成对比 (其中,实心圆代表 Veizer 1999^[25]、Van Geldem 2006^[16]数据,空心圆表示研究数据。绝对年龄参考 Gradstein 2004^[26]以及牙形石带对比而定)

Fig 5 The comparison of oxygen isotope between Sichuan Longmenshan and the other areas in the world. Solid dot presents Veizer 1999^[25], Van Geldem, 2006^[16], hollow dot presents data in the study. The absolute age reference the Gradstein 2004^[26] and the conodont zone)

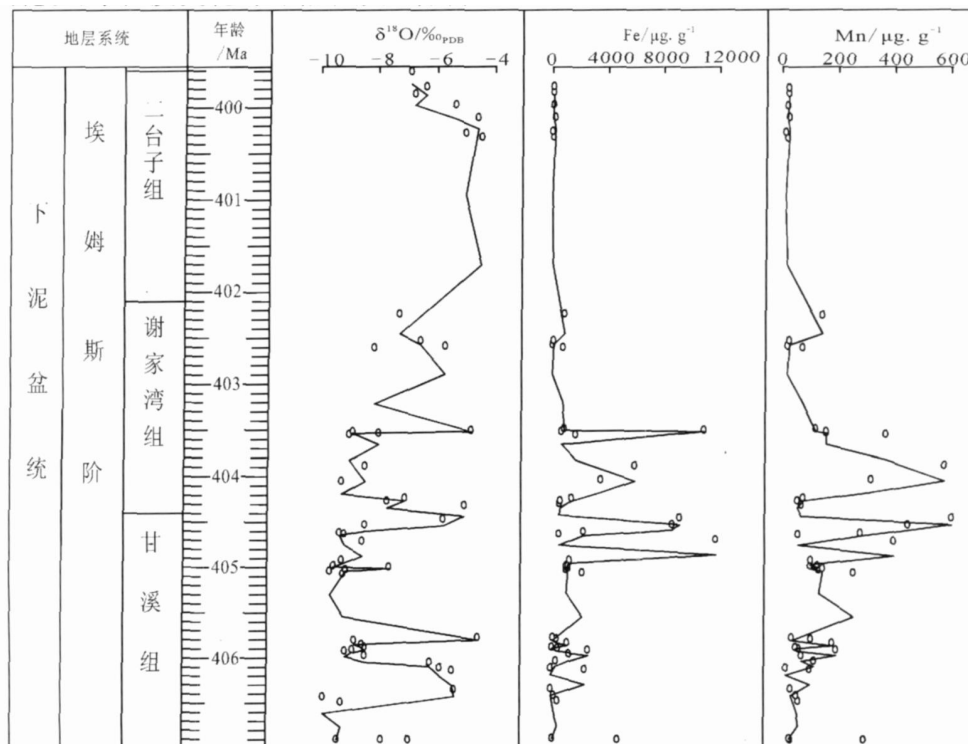


图 6 下泥盆纪埃姆斯阶氧同位素及 Fe、Mn 含量变化趋势 (图中趋势线根据 3 点移动平均拟合而成)

Fig 6 The trend of oxygen isotope and the content of Fe、Mn (The fit was the three point running average line)

同位素组成的影响为 $0.22\% / ^\circ\text{C}^{[21]}$, 也即是说在温度变化到达 $4\sim 5^\circ\text{C}$ 的情况下, 海水氧同位素变化组成波动为 1% 。假设在海水自身氧同位素组成不变情况下, 海相碳酸盐岩氧同位素组成变化 $3\%\sim 4\%$, 相当于温度变化 $12\sim 16^\circ\text{C}$ 。现代生物学研究表明, 生物能承受的高温极限变化范围为 $1\sim 5^\circ\text{C}$ 之间, 温度大幅度改变必然会影响到狭温性生物生存。而腕足动物作为一种狭温—狭盐性生物, 泥盆系埃姆斯阶早期化石壳体在龙门山广泛分布, 足以证明温度不是造成研究区域氧同位素组成低值的主要原因。而且, 利用已有研究^[28]关于古温度计算方法和本文氧同位素数据计算, 龙门山海域古温度高达 45°C 之多。如此高的水温, 别说腕足, 就是其他生物都会受到生存危机。同样如此, 盐度也不可能造成研究区域的氧同位素组成变化如此之大。关于成岩后生作用, 在前面保存鉴定中已经详细地描述了研究区域中腕足化石壳体保存完好, 成岩后生作用影响很小, 甚至没有。因此, 海水自身的氧同位素组成可能是造成研究区域海相碳酸盐岩中氧同位素组成偏低的主要原因。

通常情况下, 除了温度、盐度影响, 海水氧同位素组成受控于冰盖的消融及增生、海水分层效应以及不同源的水流注入。关于冰盖的消融及增生, 泥盆纪早期很少见到相关报道, 对海水氧同位素组成影响应该非常微弱。并且即使是有影响, 对于全球海水影响应该是一致的, 龙门山地区海水氧同位素组成与同世界其他地区氧同位素组成差距应该不大。但研究结果显示龙门山海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显低于与其他地区的氧同位素组成, 幅度达到 $-3\%\sim -4\%$ 之多。至于海水分层效应, Railsback^[29]估计相对于全球海水平均的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 分层效应影响为 $-0.5\%\sim -1.5\%$ 。将其作为致使龙门山区氧同位素值如此低的主要原因显然不够。而对于不同来源的水流, 海水具有较重的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 河流淡水 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显偏轻。南海盆地海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值研究表明^[30], 来自赤道太平洋的黑潮海水以及入海河流淡水混合, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围于 $-3.4\%\sim -1.4\%$, 其差距也仅仅只有 -2% 。这里不妨假设一下, 如果龙门山海域同开阔海域海水交换通畅, 龙门山海洋中 $\delta^{18}\text{O}$ 值同时受海水以及入海河流淡水混合的影响, 龙门山海水氧同位素组成不可能如此之低。如果, 龙门山海域同开阔海域隔绝, 在仅仅只有入海淡水注入的情况下。一方面, 淡水注入造成氧同位素降低; 另一方面, 位处赤道附近的龙门山海域^[31]会由于热带气候的影响造成盐度升高, 进而导致氧同位素

组成偏高。当淡水注入对氧同位素的影响超过蒸发作用对氧同位素的影响时, 有可能出现实测结果的情况。但是同高联达^[7]的正常近岸浅海环境观点相冲突, 同时无法解释同湘、黔、桂以及欧洲拥有共同的生物属种。在此种情况下, 既要解释氧同位素组成偏低, 又要说明龙门山地区早泥盆世时期同远在欧洲的西班牙拥有有着共同特征的腕足属种, 必须满足两个条件。一是龙门山海域同开阔海域相通但海水交流不畅通; 二是淡水注入超过蒸发作用对氧同位素的影响。

海水与平均河水的全铁含量分别为 $3.4\mu\text{g/L}$ 和 $700\mu\text{g/L}$, 全锰含量分别为 $0.4\mu\text{g/L}$ 和 $7\mu\text{g/L}^{[32]}$, 二者都是河水比海水高得多。而河水氧同位素组成相对于海水来说就低得多。前面已经讨论过, 在海水交流通畅情况下, 河水注入相对于开阔海域海水来说, 影响不足使氧同位素组成负偏移 $-3\%\sim -4\%$ 。但是, 如果处于海水交流不畅状况下的龙门山海盆来说, 河水注入对氧同位素组成的影响就至关重要。在不考虑温度等其他因素影响下, 高 Fe、Mn, 低氧同位素组成, 代表着河水注入量多。低 Fe、Mn, 高氧同位素组成, 预示着河水注入量小。腕足化石微量元素 Fe、Mn 含量变化以及氧同位素组成趋势(图 6)呈反相关关系, 显示着河水的注入控制着海水氧同位素组成。值得注意的是: 海相碳酸盐岩的成岩蚀变过程是一个 Fe、Mn 的获取过程, 并且大多数情形下造成氧同位素的严重负偏。图 6 显示, Fe、Mn 高值正好对应着腕足化石的 $\delta^{18}\text{O}$ 低值。这种趋势是否为成岩蚀变作用所致? 现代腕足壳体研究表明: Fe(Brand1989) 含量为 $20\sim 610\mu\text{g/g}$, Mn 含量为 $5\sim 460\mu\text{g/g}$ 。研究中 Fe、Mn 含量基本上都在此范围内, 显示着腕足化石没有遭受成岩蚀变。此外, 前述保存鉴定表明研究中腕足化石基本上没有遭受成岩蚀变的影响。

陈源仁^[11]研究四川龙门山海水古通道时提出, 泥盆纪时期, 龙门山区周围为高峻的康滇古陆和川中古陆, 海水只能到达边缘。可能情况是, 龙门山海域形成过程中, 海侵发生, 使开阔海域海水进入龙门山区, 形成龙门山海域。但是由于古陆的存在, 龙门山海水同开阔海域海水交流不畅。海侵时期同开阔海域海水交流通畅, 海退时期受淡水注入影响。只有这样才能解释龙门山地区早泥盆世沉积同远在欧洲的西班牙拥有相通特征的腕足属种, 而氧同位素以及微量元素 Fe、Mn 的趋势变化受淡水注入影响的情形, 同时也揭示了氧同位素高一低—高变化原因。

6 结论

利用微体结构识别、阴极发光识别以及微量元素组成识别等方法对来自四川龙门山腕足进行了保存程度识别,显示其良好的保存状况,基本上代表了原始的海水同位素信息。通过对腕足化石氧同位素组成以及微量元素 Fe、Mn 的分析,龙门山泥盆纪早期埃姆斯阶腕足化石的氧同位素组成 ($-4.5\text{‰} \sim -9.9\text{‰}$), 远远低于世界其他地区的氧同位素组成 ($-1.7\text{‰} \sim -6.9\text{‰}$)。同时, Fe、Mn 含量同氧同位素组成的演化呈负相关,其高值正好对应氧同位素组成的低值。表明在泥盆系埃姆斯阶早期龙门山海域同开阔海域海水交流不畅,大量陆源河水注入,造成氧同位素组成偏低。

致谢 本研究在实验中受到安宁工程师的帮助以及在论文编写过程中课题组其他同学宝贵的意见,在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References)

- 崔秉荃, 卢武长, 杨绍全. 龙门山地区泥盆纪锶、碳同位素与海平面变化 [J]. 成都地质学院学报, 1993, 20(2): 1-8 [Cui Bingquan, Lu Wuchang, Yang Shaoquan. Strontium and carbon isotopes and sea level fluctuation of Devonian in Longmen mountain region [J]. Journal of Chengdu College of Geology, 1993, 20(2): 1-8]
- 卢武长, 崔秉荃, 杨绍全, 等. 甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的同位素地层曲线 [J]. 沉积学报, 1994, 12(3): 12-20 [Lu Wuchang, Cui Bingquan, Yang Shaoquan, et al. Isotope stratigraphic curves of Devonian marine carbonate in Ganxi profile [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 13(3): 12-20]
- 黄思静. 川西北甘溪中、上泥盆统海相碳酸盐岩的碳、锶同位素组成及地质意义 [J]. 岩石学报, 1993, 9(增刊): 214-221 [Huang Sijing. Carbon strontium isotopes of marine carbonate rocks of middle-upper Devonian in Ganxi northwest Sichuan province and their geological significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 1993, 9(Suppl): 214-221]
- 郑荣才, 刘文均. 龙门山泥盆纪层序地层的碳、锶同位素效应 [J]. 地质论评, 1997, 43(3): 264-273 [Zheng Rongcai, Liu Wenjun. Carbon and strontium isotopic effects of the Devonian sequence in the Longmen mountains area [J]. Geological Review, 1997, 43(3): 264-273]
- 黄思静, 石和, 张萌, 等. 龙门山泥盆纪锶同位素演化曲线的全球对比及海相地层的定年 [J]. 自然科学进展, 2002, 12(9): 945-951 [Huang Sijing, Shi He, Zhang Meng, et al. Global correlation of strontium isotope evolution of Devonian in the Longmen mountains area and dating marine sediment [J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(9): 945-951]
- 中国地质科学院地质研究所, 成都地质矿产研究所. 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, 1988 1-159 [Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources and Institute of Geology Chinese Academy of Geological Sciences. Devonian Stratigraphy, Paleontology and Sedimentary Facies of Longmen Shan [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988 1-159]
- 高联达. 四川龙门山下泥盆统甘溪组和谢家湾组疑源类 [J]. 甘肃地质学报, 1997, 6(1): 16-22 [Gao Lianda. Atrichas from lower Devonian Ganxi and Xiejiawan Formations in Longmen mountains Sichuan [J]. Acta Geologica Gansu, 1997, 6(1): 16-22]
- 郑荣才, 刘文均, 李祥辉, 等. 龙门山平驿铺组沉积体系及旋回层序研究 [J]. 沉积学报, 1997, 15(3): 1-7 [Zheng Rongcai, Liu Wenjun, Li Xianghui, et al. Depositional system and cyclic sequences of Pingyipu Formation Longmen Shan area [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(3): 1-7]
- 李祥辉, 刘文均, 郑荣才. 龙门山地区泥盆纪海平面升降程、振幅及对对比 [J]. 成都理工学院学报, 1998, 25(4): 495-502 [Li Xianghui, Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Frequency amplitude and pattern of sea level changes in Devonian in Longmen mountains western Yangtze [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1998, 25(4): 495-502]
- 刘文均, 郑荣才, 李祥辉. 龙门山泥盆纪沉积盆地的古地理和古构造重建 [J]. 地质学报, 1999, 73(2): 109-120 [Liu Wenjun, Zheng Rongcai, Li Xianghui. Reconstruction of palaeogeography and paleotectonics of a Devonian sedimentary basin in the Longmen Shan area Sichuan [J]. Acta Geologica Sinica, 1999, 73(2): 109-120]
- 陈源仁. 四川龙门山区泥盆纪海水来自何方 [J]. 岩相古地理, 1990, 1: 19-28 [Chen Yuanren. Where did sea water of the Longmen mountain area come from during the Devonian [J]. Sedimentary Facies and Palaeogeography, 1990, 1: 19-28]
- Lee Xinqing, Wan Guojiang. No vital effect on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of fossil brachiopod shells Middle Devonian of China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15): 2649-2664
- Carpenter S J, Lohmann K C. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of modern brachiopod shells [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(18): 3749-3764
- Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones [J]. Bulletin of the Geological Society of America, 1986, 97(10): 1262-1269
- Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Textural elemental and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones North America [J]. Journal of Sedimentary Research, 1986, 56(5): 715-727
- Geklem R Van, Joachimski M M, Day J, et al. Carbon oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, 240(1-2): 47-67
- Pierson B J. The control of cathodoluminescence in diomite by iron and manganese [J]. Sedimentology, 1981, 28: 601-610
- 黄思静. 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, 1992, 12(4): 74-79 [Huang Sijing. Relationship between cathodoluminescence and concentration of Iron and Manganese

- in carbonate minerals [J]. *Mineralogy and Petrology* 1992, 12 (4): 74-79]
- 19 Grossan E L, Mühl S, Zhang C, *et al*. Chemical variation in Pennsylvanian brachiopod shells: diagenetic, taxonomic, microstructural and seasonal effects [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66: 1011-1022
 - 20 Veizer J, Peter Fritz, Jones B. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1986, 50 (8): 1679-1696
 - 21 Wook K S, Adenson T F, Sandberg P A. Diagenesis of skeletal and non-skeletal components of mid-Cretaceous limestones [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1993, 63: 18-32
 - 22 Denison R E, Koepnick R B, Fletcher A, *et al*. Criteria for the retention of original seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in ancient shelf limestones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 112(1-2): 131-143
 - 23 Korte C, Jasper T, Kozur H W, *et al*. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of Permian brachiopods: a record of sea water evolution and continental glaciation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 224 (4): 333-351
 - 24 Korte C, Kozur H W, Veizer J. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 226 (3-4): 287-306
 - 25 Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161 (1): 59-88
 - 26 Gradstein F M, Ogg J G, Smith A G, *et al*. A new Geologic Time Scale with special reference to Precambrian and Neogene [J]. *Episodes* 2004, 27 (2): 83-100
 - 27 Wenzel B, Joachimski M. Carbon and oxygen isotopic composition of Silurian brachiopods (Gotland/Sweden): palaeoceanographic implications [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 1996, 122 (1-4): 143-166
 - 28 Hays P D, Grossan E L. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate [J]. *Geology*, 1991, 19(5): 441-444
 - 29 Railsback L B. Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotopic record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990, 54 (5): 1501-1509
 - 30 叶瑛, 柳志卿, 陈宁华, 等. 南海表层沉积物浮游有孔虫的氧碳同位素及其海洋学意义 [J]. *浙江大学学报*, 2004, 31 (1): 114-120 [Ye Y, Liu Z, Chen N, *et al*. Oxygen and carbon isotope composition of planktonic foraminifera in surface sediments from south China sea and its oceanography significances [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2004, 31 (1): 114-120]
 - 31 白志强. 泥盆纪华南板块古地理的位置及其漂移 [J]. *北京大学学报*, 1998, 34 (6): 807-812 [Bai Z. The paleogeographical position and drifting of southern China plate in Devonian [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* 1998, 34 (6): 807-812]
 - 32 Wedepohl K H. *Handbook of Geochemistry* [M]. New York: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1969, 1: 297-319
 - 33 Brand U. Biogeochemistry of Late Paleozoic North American brachiopods and secular variation of seawater composition [J]. *Biodegradation*, 1989, 7(3): 159-193

The Oceanic Environment During the Early Devonian in Longmen Shan Area: geochemical evidence from brachiopod shells

CHENG Hong-guang^{1,3} LIX in-qing¹ YUAN Hong-lin² WANG Ke-zhuo⁴
WANG Bing^{1,3} CHENG Jian-zhong^{1,3}

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

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

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

4 Xinjiang Geological Survey Institute, Urumqi 830011)

Abstract The Longmenshan section is a classical Devonian section in the world, and hence becomes the focus of Paleozoic paleoclimatic studies. But in the early Devonian, it is short of geochemical isotopic attestation for the paleoenvironment. It will affect the comparison of geochemical signals between the Longmenshan and the other areas in the world, and also hinder the studying of the paleoclimate in Paleozoic. In this study, geochemical signals that came from well preserved brachiopod shells were used to discuss the paleoenvironment. The preservation shows brachiopod shells are well non-cathodoluminescence and $\text{Mn} < 250 \mu\text{g/g}$, $\text{Sr} > 400 \mu\text{g/g}$. It is witness that diagenetic alteration was small and even not. The $\delta^{18}\text{O}$ values $-4.5\text{‰} \sim -9.9\text{‰}$ was evidently lower than that of other region's $\delta^{18}\text{O}$ values ($-1.7\text{‰} \sim -6.9\text{‰}$) in the world. And the trace elements Fe and Mn have inverse isochronous trend to the $\delta^{18}\text{O}$ values. It is possible that the seawater circulation in the Longmenshan was unsaturated, and its $\delta^{18}\text{O}$ value was desalinated by the input of continental fresh water. Current study will provide a convincing theoretical basis for contrast of isotope and trace elements on the worldwide scale.

Key words brachiopod, oxygen isotope, Longmenshan of Sichuan, trace element