

贵州拉也剖面下 Kellwasser 事件生物地层 及化学地层特征研究

常洁琼¹ 白志强¹ 李玉坤² 郭建祥³ 彭永波⁴ 沈冰^{1,†}

1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 广西壮族自治区地质调查院, 南宁 530023; 3. 广西壮族自治区第四地质队, 南宁 530033; 4. Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803; † 通信作者, E-mail: bingshen@pku.edu.cn

摘要 为研究下 Kellwasser 事件的生物地层及化学地层特征, 对贵州拉也剖面进行细致的牙形石生物地层学和高分辨率化学地层学研究。结果表明, 剖面底部无机碳同位素及有机碳同位素有显著正向偏移, 样品 LY-8 代表的层位为下 Kellwasser 事件的界线。Kellwasser 事件碳同位素变化的主要原因是有机碳埋藏量的增加, 可能是由初级生产力增加和缺氧环境共同造成的。

关键词 下 Kellwasser 界线; 牙形石; 碳同位素; 有机碳埋藏; 初级生产力

中图分类号 P52

Biostratigraphy and Chemostratigraphy Across the Lower Kellwasser Boundary in Laye Section, Guizhou Province

CHANG Jieqiong¹, BAI Zhiqiang¹, LI Yukun², GUO Jianxiang³, PENG Yongbo⁴, SHEN Bing^{1,†}

1. The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; 2. Guangxi Geological Survey, Naning 530023; 3. Geology Team No. 4 of Guangxi, Naning 530033; 4. Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803; † Corresponding author, E-mail: bingshen@pku.edu.cn

Abstract In order to study biostratigraphy and chemical stratigraphy during the Lower Kellwasser event, high resolution conodonts research and chemostratigraphic framework were carried out. The data reveals that the inorganic and organic carbon isotope have a significant positive excursion at the bottom of the Laye section. It is considered that the sample LY-8 is consistent with the Lower Kellwasser boundary. The main reason for the change of carbon isotope in this area is the increase of organic carbon burial, which is caused by the increase of marine primary productivity and anoxia environment possibly.

Key words Lower Kellwasser boundary; conodont; carbon isotope; organic carbon burial; marine primary productivity

1850年, Roemer^[1]首次描述德国中部 Harz 山脉 Kellwasser 山谷中的黑色沥青质石灰岩和页岩层, 并命名为“Kellwasser-Kalk”(Kellwasser 边界)。经过几十年的研究, 人们发现这种黑色灰岩和页岩层形成于晚泥盆世弗拉期-法门期之交, 且广布于中欧和西欧, 在北美、中亚和北非也偶有发现^[2], 形成的原因是缺氧事件。后来, 学者们将这种特殊

的岩层与五大生物灭绝事件中的晚泥盆世弗拉-法门(F-F)灭绝事件联系起来, 将 F-F 事件称为 Kellwasser 事件^[3-4]。“Kellwasser 岩相”在欧洲和北非等地表现为各种岩性(可能是页岩、含头足类灰岩)的沉积岩中夹的两层黑色沥青质(富含有机质)灰岩或泥页岩, 其中一层位于上 *Pa. rhenana* 带顶部(下 Kellwasser 事件), 另一层位于 *Pa. linguiformis* 带与

国家自然科学基金(41172031)资助

收稿日期: 2017-04-25; 修回日期: 2017-06-06; 网络出版日期: 2018-04-02

Pa. triangularis 带的交界处(上 Kellwasser 事件)^[5], 并在上 Kellwasser 带可以观察到生物的骤减现象, 与弗拉期-法门期界线一致。

我国华南地区泥盆纪时期沉积连续, 沉积地层基本上反映了全球的大事件^[6-13]。不同的是, 我国华南大部分地区无明显的典型 Kellwasser 沉积(黑色沥青质页岩)。广西付合剖面和白沙剖面主要为瘤状灰岩(扁豆状灰岩)和钙质砾岩^[11,14], 贵州独山出露晚泥盆世中厚层纹层状白云岩^[15], 广西六景剖面多为瘤状灰岩和砾屑灰岩^[16], 只有湖南锡矿山地区下泥盆统法门阶底部有黑色页岩, 类似于德国 Kellwasser 事件沉积^[17]。虽然在岩性上全球不同地区有差异, 但是, 围绕泥盆纪 Kellwasser 事件的化学地层学研究显示, 在欧洲、非洲、美洲、澳大利亚和中国华南等大部分地区, 上泥盆统地层 F-F 界线上、下地层中通常存在两次明显的碳同位素正偏移现象^[11,18-23], 分别对应下 Kellwasser 事件与上 Kellwasser 事件, 具有较明显的全球碳循环变化特征^[19]。由于上 Kellwasser 界线也是 F-F 生物大灭绝界线, 多数研究集中在上 Kellwasser 事件。

本研究将目光放在下 Kellwasser 事件上, 通过对贵州都匀拉也剖面的牙形石生物地层学和高分辨率化学地层学研究, 确定下 Kellwasser 事件的存在和地层层位, 探究碳同位素变化趋势及其变化原因, 为今后下 Kellwasser 事件的深入研究奠定基础。

1 实验方法

1.1 牙形石样品分析

将岩石样品破碎至直径 5 cm 左右, 在 10% 的醋酸溶液中浸泡 10 天, 将石块和溶液一起倒如双层筛子(上层为 60 目, 下层为 200 目), 用清水反复冲洗, 将留在下层筛子里的粉末晾干。将浸泡过一次的岩石碎块用同样的方式进行第二次浸泡和冲洗过筛。在光学显微镜下, 从两次分离出来的粉末中挑选出牙形石, 并进行鉴定、清洗和拍照。

1.2 碳酸盐岩同位素测试

1) 无机碳、氧同位素测试。制作互为镜面对称的岩石薄片与光面, 对照岩石薄片的显微镜下观察结果, 在对应的光面上用微钻取样(这一取样方法可以避开岩脉以及明显重结晶的部位)。用微钻钻取碳酸盐岩泥晶粉末样品 2 mg。无机碳、氧同位素测试在路易斯安娜州立大学稳定同位素地球化

学实验室完成, 所用仪器为 Delta V-Plus IRMS, 采用 PDB 标准, 测试精度高于 0.1‰。

2) 有机碳同位素测试。选取小块的新鲜岩石碎片(避开岩脉), 研磨至 200 目, 称量 2 g 粉末置于 50 mL 离心管中, 加入 45 mL 去离子水, 充分搅拌水洗 2 小时, 倒掉去离子水。加入 45 mL 10% 的氯化钠溶液, 充分搅拌, 浸泡 12 小时, 倒掉氯化钠溶液。如此反复地用去离子水和氯化钠溶液分别洗 5 次后, 再用去离子水搅拌水洗 3 次, 倒掉去离子水。加入 10 mL 3 mol/L 的盐酸, 边加边振荡, 使其充分反应 2 小时。过滤, 收集残渣, 装入离心管中, 再次加入 5 mL 3 mol/L 的盐酸, 反应 12 小时, 倒掉上清液, 加入去离子水, 振荡水洗 2 小时, 离心, 倒掉上清液。重复水洗、离心操作 4 次, 将收集的残渣放入鼓风干燥箱中, 65℃干燥 12 小时。有机碳同位素测试在路易斯安娜州立大学稳定同位素地球化学实验室完成, 所用仪器为 Delta V-Plus IRMS, 采用 VPDB 标准, 测试精度高于 0.3‰。

1.3 碳酸盐岩元素含量测试

对照薄片观察, 在岩石薄片上钻取碳酸盐岩粉末 100 mg 左右; 将粉末装入 15 mL 的离心管中, 并精确地加入 10 mL 浓度为 1 mol/L, pH 为 4.5 的醋酸钠缓冲溶液, 热浴振荡 48 小时, 使其充分反应。反应完成后离心 10 分钟(3500 转/分钟)。精确地量取 0.5 mL 上清液至 15 mL 的离心管中, 加入 4.5 mL 2% 的硝酸, 准备上机测试。元素含量测试在北京大学地球与空间科学学院生物地球化学实验室用 ICP-OES 实现。根据实验室内部地质标样, Fe, Mn 和 Sr 的测试精度高于 2%。

2 生物地层特征

2.1 剖面位置

拉也剖面位于黔桂交界处的贵州省都匀市独山县麻尾镇拉也村(图 1), 地理坐标为 25°24'9.89"N, 107°24'57.92"E。拉也剖面位于滇黔桂浅海北缘, 斜坡相, 牙形石较丰富, 便于对比。剖面下部灰褐色泥岩与页岩互层, 中上部以瘤状灰岩为主, 便于识别。连续沉积, 无明显构造变化, 利于开展高分辨率地球化学研究。

2.2 地层描述

研究区剖面向下约 3 m 处出露部分榴江组地层。典型的榴江组岩性为薄层硅质岩和硅质页岩,

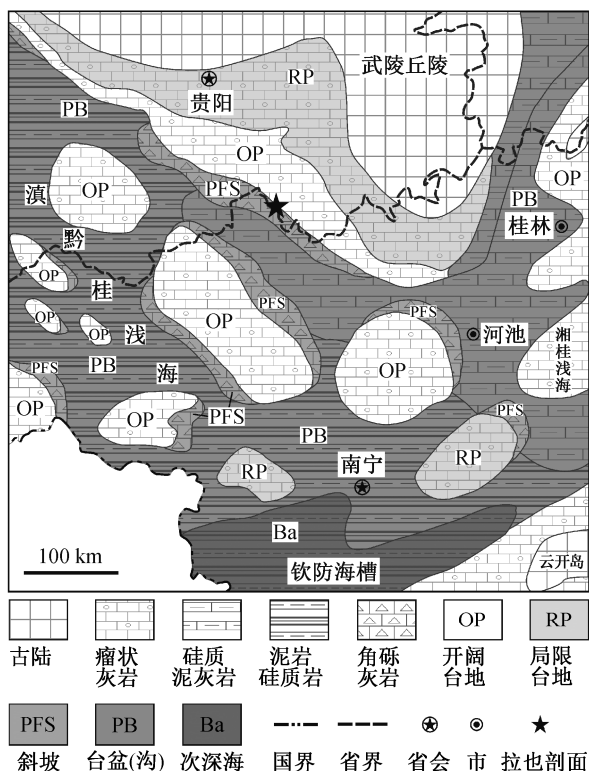


图 1 拉也剖面交通路线及黔桂交界处晚泥盆世岩相古地理图(据文献[24])

Fig. 1 Traffic map of Laye section and lithofacies paleogeographic map at the junction of Guizhou and Guangxi Province during Late Devonian (according to Ref. [24])

该区主要为泥岩与泥灰岩互层, 层厚约 2~4 cm, 泥质含量非常高, 风化后成为黄褐色泥土层。该区榴江组与五指山组交界处被覆盖, 本研究从五指山组出露的部分开始(图 2)。五指山组因南丹大厂东部五指山得名, 为一套以斜坡相-盆地相为主的沉积, 以灰色、浅红色、灰黑色瘤状灰岩以及泥质条带灰岩、角砾灰岩为主, 偶见泥灰岩、钙质灰岩、硅质岩和硅质页岩^[25]。在拉也剖面, 五指山组主要为泥灰岩及瘤状灰岩, 剖面下部(LY-1~LY-11)泥质灰岩居多(图 2(a)), 中、上部(LY-12~LY-25)主要为瘤状灰岩(图 2(a)和(b))。标准的“Kellwasser 岩相”在欧洲和北非等地表现为页岩或灰岩中夹的黑色沥青质(富含有机质), 拉也剖面与之不同。

本次共采样 25 块, 平均采样间距为 30 cm。样品 LY-3 为薄层灰岩(图 2(c)), LY-6 和 LY-11 为泥页岩(图 2(d)和(e))。LY-12 之下的层位均为中-薄层泥质灰岩, LY-12 之上无成层的泥岩, 为中厚层瘤状灰岩(图 2(f)), 可分辨出灰岩为扁豆状, 长约

0.5~5 cm, 厚约 0.5~3 cm, 形态变化大, 有各种不规则形状, 水平分布, 长轴与层面平行。

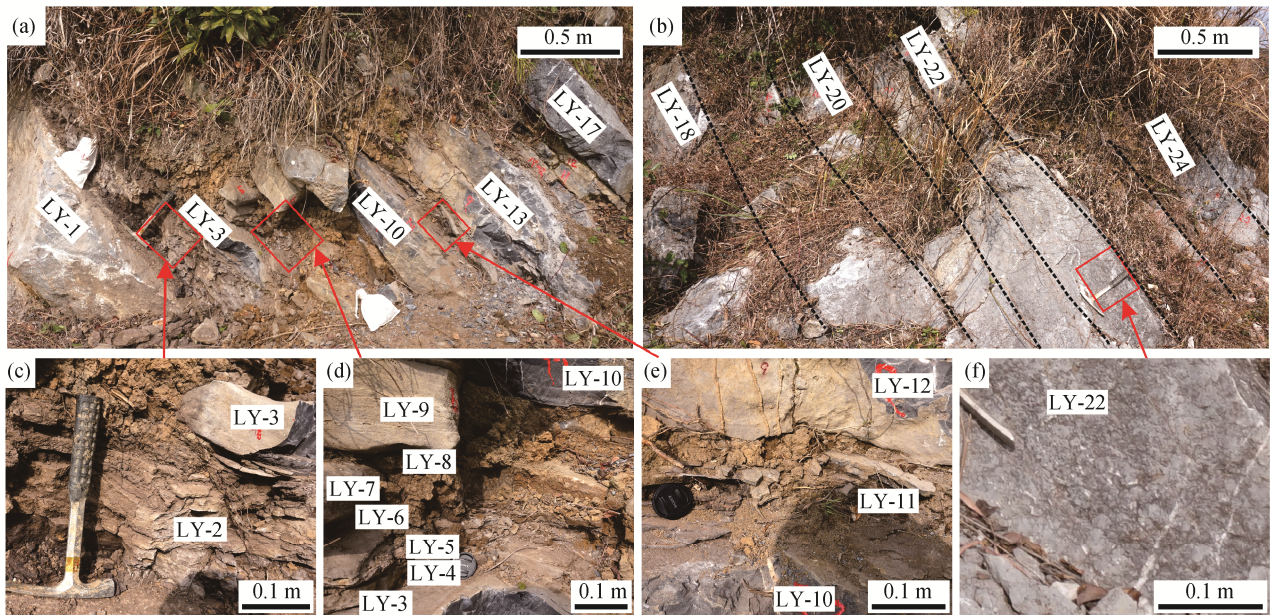
分层的主要依据是明显的缝合线。显微镜下观察, 样品 LY-1 可见明显的后期重结晶作用(图 3(a))。其他样品多为泥晶-微晶灰岩(图 3(b)), 其中 LY-2, LY-3, LY-9, LY-12, LY-16, LY-18 和 LY-20 含有机质较高, 薄片上可见黑色团块(图 3(c))。LY-18 和 LY-19 为含似球粒泥晶灰岩(图 3(d))。

野外露头观察显示, 拉也剖面岩石的原始结构没有经改造, 基本上保留了原始的碳酸盐组分。岩性从泥页岩与灰岩互层过渡到瘤状灰岩, 水体从深变浅, 说明沉积时海平面可能发生了变化。

2.3 牙形石生物地层

Ziegler 等^[26]1990 年总结了晚泥盆纪牙形石带, 并对牙形石带的上、下限进行详细描述。Bai 等^[13]1994 年、季强^[27]1995 年均对我国华南地区的牙形石进行了详细的综述。一些典型的弗拉晚期牙形石时限具有全球一致性^[13-14,26-29]。

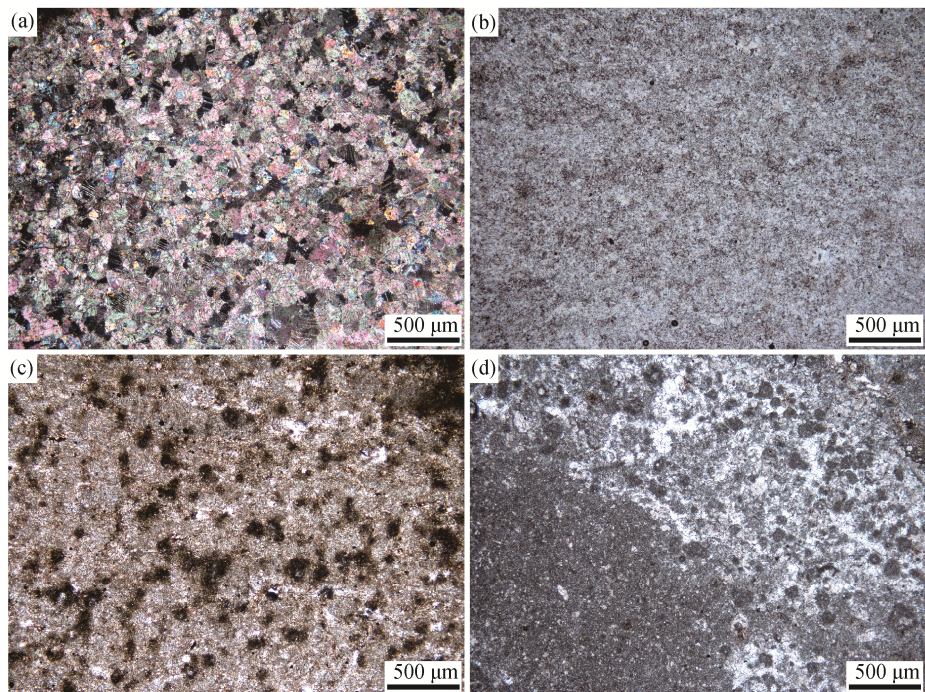
拉也剖面一些典型牙形石见图 4, 牙形石分布见图 5。牙形石动物群主要包括 *Ancyrodella nodosa*, *Palmatolepis bogartensis*, *Pa. jamieae*, *Pa. juntianensis*, *Pa. hani*, *Pa. hassi*, *Pa. rhenana* 和 *Pa. winchelli* 等(图 4)。其中 *Ancyrodella* 首现于 LY-1, 并且延续到 LY-20; *Ancyrognathus triangularis* 仅在 LY-21 出现; *Pa. jameae* 在 LY-4 和 LY-25 出现; *Pa. hassi* 首现于 LY-1, 末现于 LY-19; *Pa. juntianensis* 首现于 LY-4, 末现于 LY-17; *Pa. winchelli* 首现于 LY-13, 并且延续到剖面顶部; *Pa. bogartensis* 首现于 LY-3, 并且延续到剖面顶部; *Pa. nasuta* 仅在 LY-21 出现; *Pa. rhenana* 仅在 LY-22 出现; *Pa. boogaardi* 在 LY-22 出现(图 5)。根据前人的研究结果, 上 *Pa. rhenana* 带一般指以 *Pa. rhenana* 的首现为开端、以 *Pa. linguiformis* 的出现为结束的牙形石带^[26], 同时, *Pa. juntianensis* 和 *Pa. bogartensis* 的首现限定在上 *Pa. rhenana* 带, 晚于 *Pa. rhenana* 首现^[26-27,29]。在拉也剖面, *Pa. rhenana* 首现于剖面上部的 LY-22, *Pa. bogartensis* 首现于 LY-3, *Pa. juntianensis* 首现于 LY-4, 说明上 *Pa. rhenana* 带的底界应低于 LY-3。在剖面中未发现 *Pa. linguiformis*, 说明拉也剖面 LY-3 以上应位于上 *Pa. rhenana* 带, LY-3 之下是否属于上 *Pa. rhenana* 带尚且存疑(图 5)。



(a) 剖面下部主要为泥页岩与灰岩互层, 从下至上泥岩含量逐渐减少, LY-12 以上为瘤状灰岩; (b) 剖面上部为瘤状灰岩; (c) 泥页岩与薄层灰岩互层; (d) 多层薄层灰岩与泥页岩互层; (e) 泥页岩层; (f) 典型的瘤状灰岩

图 2 拉也剖面露头照片

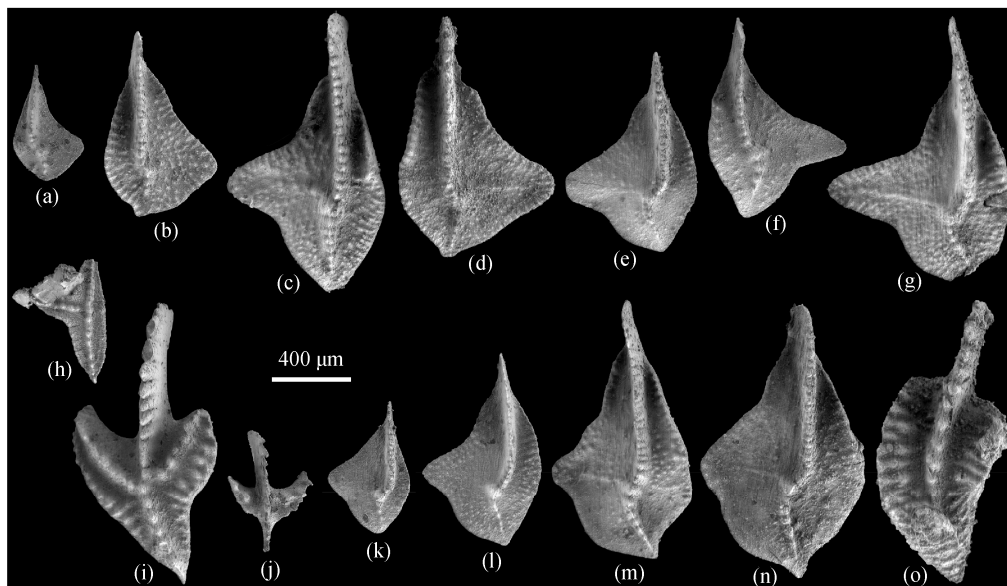
Fig. 2 Field photographs showing the lithology of Laye section



(a) LY-1, 高度重结晶; (b) LY-9, 微晶灰岩; (c) LY-2, 泥质微晶灰岩, 含黑色有机质团块; (d) LY-18, 含似球粒泥晶灰岩, 深色球粒为泥晶结构, 白色部分为亮晶胶结物

图 3 拉也剖面岩石学特征

Fig. 3 Petrology characteristics in Laye section



(a) *Palmatolepis juntianensis* Han, 1987, GMPKU-P-3244, 上 *Pa. rhenana* 带; (b) *Palmatolepis jamieae* Ziegler & Sandberg, 1990, GMPKU-P-3245, 上 *Pa. rhenana* 带; (c)~(e) *Palmatolepis winchelli* Stauffer, 1938; (c) GMPKU-P-3246, 上 *Pa. rhenana* 带; (d) GMPKU-P-3247, 上 *Pa. rhenana* 带; (e) GMPKU-P-3248, 上 *Pa. rhenana* 带; (f) *Palmatolepis natusa* (= *Pa. r. natusa*) Müller, 1956, GMPKU-P-3249, 上 *Pa. rhenana* 带; (g) *Palmatolepis rhenana* Bischoff, 1956, GMPKU-P-3250, 上 *Pa. rhenana* 带; (h) *Ancyrognathus triangularis* Youngquist, 1945, GMPKU-P-3251, 上 *Pa. rhenana* 带; (i)~(j) *Ancyodella nodosa* Ulrich and Bassler, 1926; (i) GMPKU-P-3252, 上 *Pa. rhenana* 带; (j) GMPKU-P-3253, 上 *Pa. rhenana* 带; (k) *Pa. hassi* Müller & Müller, 1957, GMPKU-P-3254, 上 *Pa. rhenana* 带; (l)~(n) *Pa. bogartensis* Stauffer, 1938; (l) GMPKU-P-3255, 上 *Pa. rhenana* 带; (m) GMPKU-P-3256, 上 *Pa. rhenana* 带; (n) GMPKU-P-3257, 上 *Pa. rhenana* 带; (o) *Polygnathus drucei* Bai, 1994, GMPKU-P-3258, 上 *Pa. rhenana* 带。所有 *Pa* (P1) 分子均采用口面拍照

图 4 拉也剖面典型牙形石照片
Fig. 4 The conodonts from Laye section

3 化学地层特征

3.1 同位素组成及元素含量变化

拉也剖面同位素及 Fe, Mn, Sr 含量分析结果见表 1, 在地层中的变化趋势见图 6。由于样品 LY-1 经受了重结晶作用(图 3), 因此在下面的数据分析中将其排除。

无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)的变化区间为 1.5‰~3.8‰, 在 0.8~1.3 m 之间基本上保持不变(平均值为 1.8‰), 1.3~2.0 m 之间出现 2‰ 的正偏移, LY-14 达到 3.7‰, 随后逐渐回落, 7.0 m 之后基本上回落到正偏移之前的水平(1.9‰)。

有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)的变化趋势基本上与无机碳同位素一致, 变化区间为 -26.7‰~-25.2‰, 在 1.0~1.5 m 之间有 0.7‰ 的负偏移, 1.3~2.2 m 之间有 1.5‰ 的正偏移, 随后逐渐回落, 5 m 之后回到正偏移之前的水平(-25.7‰)。

$\Delta^{13}\text{C}$ 在整个剖面基本上保持不变, 平均值为 -28.4‰, 在 1.0~2.1 m 有微弱的负偏移(-1.2‰)。

碳酸盐组分中 Fe 的浓度区间为 330~1595 $\mu\text{g/g}$, 22 个样品的平均值为 688 $\mu\text{g/g}$; Mn 的浓度区间为 103~480 $\mu\text{g/g}$, 22 个样品的平均值为 209 $\mu\text{g/g}$; Sr 的浓度区间为 196~668 $\mu\text{g/g}$, 22 个样品的平均值为 365 $\mu\text{g/g}$ 。Mn/Sr 摩尔比值区间为 0.24~1.21, 22 个样品的平均值为 0.6。

3.2 同位素可靠性分析

碳酸盐岩的同位素组成不可避免地受到成岩作用的影响, 因此在解释同位素数据之前, 需要进行成岩作用评估。

1) 从拉也剖面碳酸盐岩的岩石学特征(图 3)可以看出, 除样品 LY-1 有明显的重结晶现象外, 其余样品均为泥晶或微晶灰岩, 没有重结晶现象, 岩石结构没有遭受改造。表 1 中, Mg/Ca 摩尔比最大值为 0.06, 平均值为 0.02, 表明岩石没有经历显著

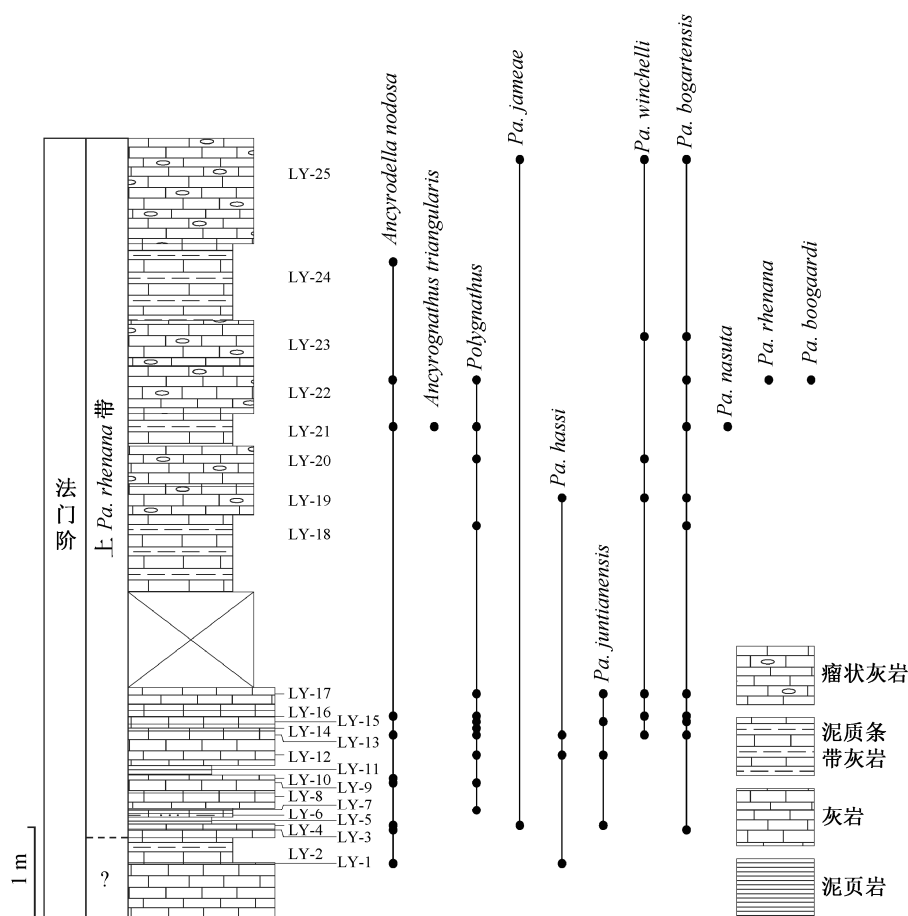


图 5 拉也剖面牙形石分布

Fig. 5 Stratigraphic range of conodont biostratigraphic zones in Laye section

的白云岩化作用,保留了原始的碳酸盐组分。

2) 拉也剖面碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值均大于 -10% (表 1, 图 6), 且碳同位素与氧同位素没有相关性(图 7(a)), 说明碳酸盐岩成岩改造作用不明显^[30]。

3) 成岩作用会改变碳酸盐岩中 Sr 和 Mn 的含量^[31], 因此 Mn/Sr 比值常用于成岩作用评估。一般情况下, $\text{Mn}/\text{Sr} < 10$ 说明碳酸盐岩未发生强烈的蚀变, 其同位素组成可以代表原始沉积记录; $\text{Mn}/\text{Sr} < 2$ 说明样品很好地保持了原始海水的同位素组成^[32]。从表 1 看出, 排除样品 LY-1 后, 拉也剖面碳酸盐组分中 Mn 含量 $< 500 \mu\text{g/g}$, Sr 含量为 $196\sim 668 \mu\text{g/g}$, Mn/Sr 值均小于 2, 且 Mn 与 Sr 不具有相关性(图 7 (b)), 说明样品基本上没有遭受显著的成岩作用改造(只有样品 LY-1 遭受明显的蚀变作用)。

上述 3 个方面的证据表明, 拉也剖面的碳酸盐岩虽然经历了一定程度的成岩改造, 但是基本上保

留了原始海水的信息, 能够反映当时海水同位素组成的变化趋势。

4 下 Kellwasser 事件的界线

研究显示, Kellwasser 事件地层中 $\Delta^{13}\text{C}$ 具有全球一致的两正偏移^[5,11,18-23,33]。首次正偏移出现在上 *Pa. rhenana* 带, 大致相当于下 Kellwasser 界线层段^[18,26]; 第二次正偏移出现在 F-F 界线处的下 *Pa. triangularis* 带与 *Pa. linguiformis* 带界线上下, 大致相当于上 Kellwasser 界线的层段^[18]。

拉也剖面没有典型的欧洲 Kellwasser 事件黑色沥青质页岩沉积, 牙形石证据显示研究剖面属于上 *Pa. rhenana* 带, 有机碳同位素和无机碳同位素均在该牙形石带底部开始正偏移(图 6), 因此, 我们认为拉也剖面碳同位素开始变化的层位(LY-8)对应于下 Kellwasser 事件开始的界线。

表 1 拉也剖面碳酸盐岩的同位素组成及元素含量
Table 1 Isotope and element compositions of the carbonate samples from the Laye section

样品号	深度/m	同位素组成/‰				碳酸盐组分中元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			Mg/Ca (摩尔比)	Mn/Sr (质量比)
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	$\Delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Fe	Mn	Sr		
LY-1	0.58	0.9	-24.0	-24.9	-6.7	2837	1364	224	0.05	6.09
LY-2	0.84	1.8			-7.6	385	480	411	0.01	1.17
LY-3	0.93	1.8			-7.4	402	363	668	0.02	0.54
LY-4	0.98	1.9	-26.0	-27.9	-7.4	394	307	557	0.02	0.55
LY-5	1.05	1.8			-7.4	375	343	374	0.01	0.92
LY-7	1.15	1.7			-7.4	383	253	464	0.01	0.54
LY-8	1.31	1.7	-26.7	-28.4	-7.4	375	274	568	0.02	0.48
LY-9	1.45	1.9	-26.7	-28.6	-7.5	505	217	482	0.02	0.45
LY-10	1.50	3.8			-7.5	395	145	427	0.01	0.34
LY-12	1.75	2.8	-26.1	-28.9	-7.3	399	122	514	0.02	0.24
LY-13	1.96	3.2	-26.0	-29.2	-7.7	330	108	460	0.02	0.24
LY-14	2.03	3.7	-25.4	-29.1	-7.6	388	108	400	0.02	0.27
LY-15	2.11	3.6	-25.6	-29.2	-7.4	363	158	344	0.02	0.46
LY-16	2.17	3.6	-25.2	-28.9	-7.2	373	241	315	0.01	0.77
LY-17	2.41	3.2	-25.3	-28.6	-7.7	465	365	301	0.01	1.21
LY-18	4.21	3.0			-7.7	1258	172	221	0.03	0.78
LY-19	4.51	2.5			-7.2	1045	177	219	0.04	0.81
LY-20	4.93	2.7	-25.4	-28.1	-6.9	1255	148	235	0.04	0.63
LY-21	5.27	2.7			-7.4	1103	132	218	0.03	0.61
LY-22	5.77	2.1			-7.4	1470	138	196	0.04	0.70
LY-23	6.24	2.0	-25.9	-27.9	-6.8	638	137	231	0.02	0.59
LY-24	7.04	1.9	-25.3	-27.2	-6.8	1595	111	218	0.06	0.51
LY-25	8.14	1.5	-26.2	-27.7	-7.4	1239	103	212	0.04	0.49

说明: 由于样品 LY-6 和 LY-11 是泥岩, 因此未测定其碳酸盐岩组分的同位素组成及元素含量。

5 拉也剖面下 Kellwasser 事件碳同位素变化成因分析

碳同位素特征可以反映全球碳储量变化、生物总量、大气 CO_2 含量变化、海平面变化及缺氧情况等, 因此分析海相碳酸盐岩中的碳同位素变化是研究大洋碳循环波动最直接的证据和手段之一。F-F 事件地层中无机碳同位素与有机碳同位素的变化趋势基本上一致, 但由于碳同位素分馏发生变化, 导致部分剖面出现有机碳正偏移晚于无机碳正偏移的现象^[11]。拉也剖面没有明显的不耦合现象, 无机碳同位素与有机碳同位素在样品 LY-8 的层位协同正向偏移, 碳同位素分馏幅度不大, 基本上保持稳定(图 6)。由于有机碳同位素组成受生物固定碳的同位素分馏值($\Delta^{13}\text{C}$)影响较大, 因此当 $\Delta^{13}\text{C}$ 变化不大时, 海相碳酸盐岩无机碳同位素和有机碳同位素往往表现为协同变化, 即同位素耦合现象。因此,

讨论拉也剖面碳同位素变化主要围绕无机碳同位素变化展开。

对显生宙正常状态下的海洋碳循环而言, 海水中溶解无机碳(DIC)的碳同位素值主要受注入海洋的无机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$)、生物固碳过程的 $\Delta^{13}\text{C}$ 和有机碳相对埋藏比例(f_{org})控制。其中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ 是输入海洋的碳同位素值, 主要来源于地表径流带入的溶解无机碳, 在地质历史中变化不大^[34]; 表 1 和图 6 显示, $\Delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度不大。因此, 影响拉也剖面碳同位素变化的主要因素是有机碳相对埋藏比例(f_{org})。

在稳定平衡态下, 有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)、无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)、输入的碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$)与有机碳埋藏比例(f_{org})的关系为

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{in}} = f_{\text{org}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + (1 - f_{\text{org}}) \times \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}。$$

由于 $\Delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, 因此可以得出

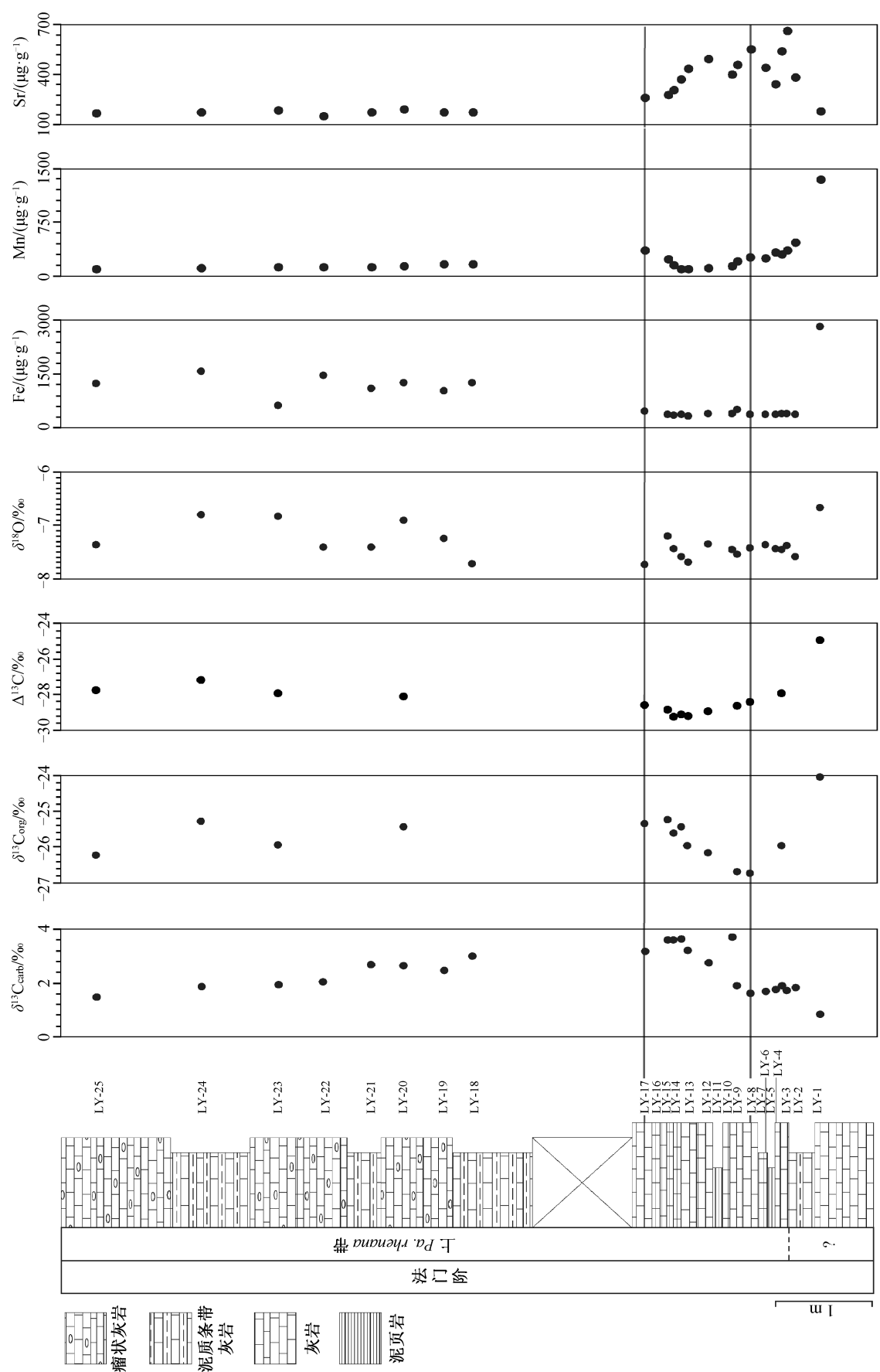


图 6 拉也剖面同位素及微量元素变化趋势
Fig. 6 Isotope and element profiles of Laye section

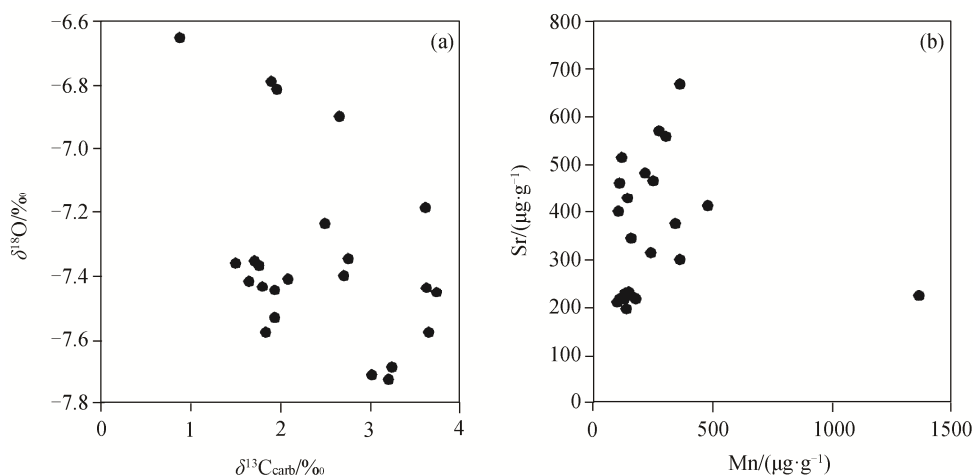


图 7 拉也剖面同位素与微量元素相关性

Fig. 7 Isotopes and elements cross plots of Laye section

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{in}} - \Delta^{13}\text{C} \times f_{\text{org}},$$

$$f_{\text{org}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{in}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}) / \Delta^{13}\text{C}.$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ 值通常为 -6‰ , 当 f_{org} 为 0 时(即不存在有机碳埋藏), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 达到最小值 -6‰ ^[34]。由于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ 变化不大, $\Delta^{13}\text{C}$ 为负数, 一般情况下, 如果 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 增大, 说明 f_{org} 增加, 反之亦然^[35-36]。

从图 8 可以看出, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的变化趋势基本上一致, 在 1.3~2.2 m 之间都有正偏移; $\Delta^{13}\text{C}$ 基本上保持稳定, 平均值为 $+28.4\text{‰}$ 。若将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ 设定为 -6‰ , 通过计算, 可以得到一条 f_{org} 的变化曲线(图 8)。 f_{org} 的变化区间为 0.270~0.334, 平均值为 0.302, 在 1.3~2.2 m 有明显的上升趋势, 从 f_{org} 值最低点至最高点的变化幅度为 23.7%, 说明在拉也剖面下 Kellwasser 事件中有有机碳相对埋藏量显著增加, 使得有机碳同位素与无机碳同位素在 LY-8 层发生协同正偏移。

造成有机碳埋藏量增加的可能原因有全球海平面变化、海洋初级生产力上升以及缺氧环境等。Buggisch^[5] 1991 年指出, F-F 界线有机碳同位素变化是由于海平面上升导致海洋缺氧事件, 使得有机碳相对埋藏量增加, 并最终导致生物灭绝。拉也剖面从泥页岩与灰岩互层逐步变为瘤状灰岩, 说明在下 Kellwasser 界线沉积时可能发生了海平面变化, 但在碳同位素正偏移层段海平面上升不明显, 因此全球海平面上升可能不是 F-F 界线碳同位素变化的主要控制因素。

拉也剖面碳同位素的正偏移可能受海洋初级生

产力的变化和缺氧事件共同控制。在 F-F 界线碳同位素正偏移的同时, 也伴随着 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高^[37]。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高反映大陆风化作用加强, 进入海洋的营养元素(如 Fe, P, Si)显著增多, 海洋表层浮游植物大量繁盛, 提高了海洋初级生产力。表层海洋输出有机质量增多, 促进了有机碳的埋藏。海洋表层有机碳输出量的增加促进海水中氧气的消耗, 从而促进细菌硫酸盐还原反应, 增加硫酸根的消耗。例如, 我国华南地区^[37]和波兰 Kowala 地区^[38] F-F 界线处 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 的显著升高就是由硫酸根被消耗导致的。强烈的细菌硫酸盐还原反应产生大量硫化氢, 使得海洋处于缺氧的硫化状态, 更有利于有机碳的保存。因此, 海洋初级生产力的提高及其引发的海洋缺氧事件是导致有机碳相对埋藏量升高的主要因素。

6 结论

本文通过对贵州独山拉也剖面晚泥盆世的地层学分析, 认为该剖面从 LY-3 以上应位于 *Pa. rhenana* 带, 下 Kellwasser 事件界线位于 LY-8 处。高分辨率的碳酸盐岩同位素分析结果揭示, 该地区在下 Kellwasser 事件地层中无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)和有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)存在显著的正偏移, 并与全球晚泥盆世下 Kellwasser 事件的碳同位素变化具有一致性。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 正偏移协同出现, 说明下 Kellwasser 事件时整个区域溶解无机碳的背景值发生了变化。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 正偏移的原因是有机

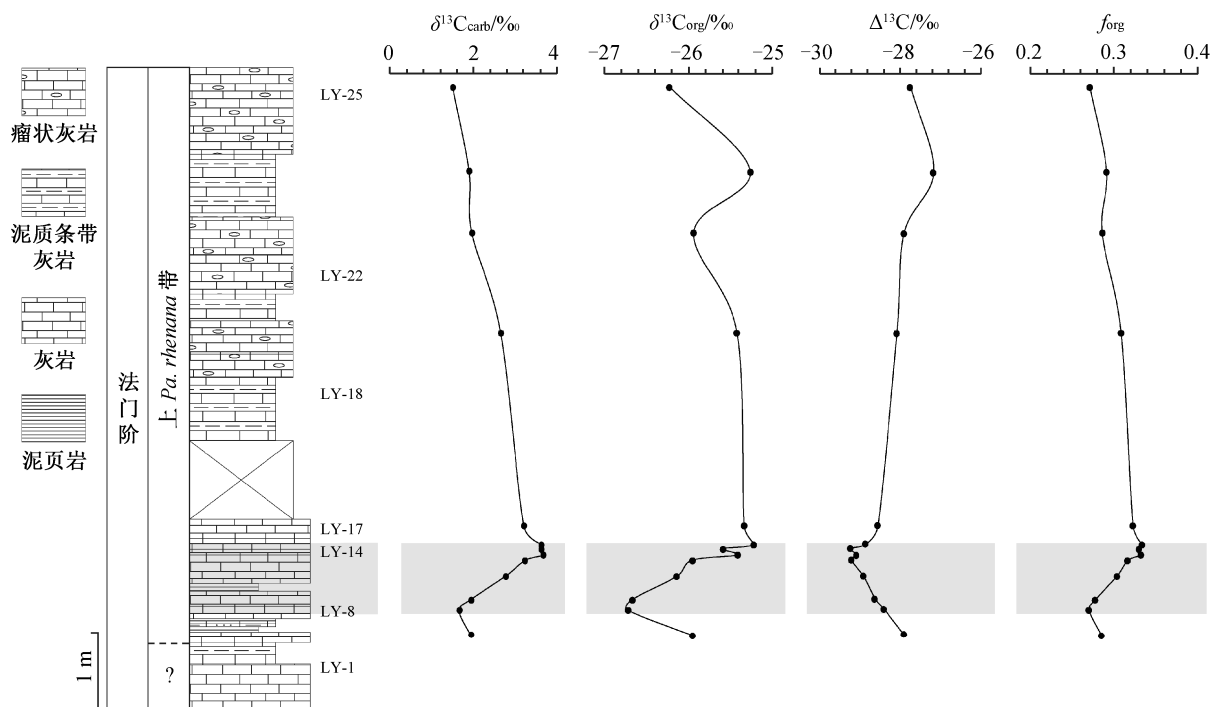


图 8 拉也剖面碳同位素及有机碳埋藏比例变化曲线

Fig. 8 Changes of carbon isotope and organic carbon burial rate of Laye section

碳埋藏量的增加, 而有机碳埋藏量的增加可能是海洋初级生产力的变化和缺氧事件共同作用引起的。

致谢 感谢广西壮族自治区区域地质调查研究院殷保安先生和中国科学院南京地质古生物研究所郎咸国博士的指导和帮助。

参考文献

- [1] Roemer F A. Beiträge zur geologischen Kenntniss des nordwestlichen Harzgebirges. Cassel: Theodor Fischer, 1850
- [2] Wendt J, Belka Z. Age and depositional environment of Upper Devonian (Early Frasnian to Early Famennian) black shales and limestones (kellwasser facies) in the Eastern Anti-Atlas, Morocco. *Facies*, 1991, 25 (1): 51-89
- [3] Walliser O H. Geologic processes and global events. *Terra Cognita*, 1984, 4: 17-20
- [4] Schindler E. The Late Frasnian (Upper Devonian) Kellwasser Crisis. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 1990, 30: 151-159
- [5] Buggisch W. The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event". *Geologische Rundschau*, 1991, 80(1): 49-72
- [6] 侯鸿飞, 王士涛. 中国泥盆纪古地理. *古生物学报*, 1985, 24(2): 186-197
- [7] Wang K, Bai S. Faunal changes and events near the Frasnian-Famennian boundary of South China. *CSPG Special Publications*, 1988, 17: 71-78
- [8] 季强. 华南弗拉斯阶-法门阶界层牙形刺生物地层研究——兼论弗拉斯期-法门期生物绝灭事件. *地球学报*, 1991(2): 115-127
- [9] Chen D, Tucker M E, Zhu J, et al. Carbonate platform evolution: from a bioconstructed platform margin to a sand-shoal system (Devonian, Guilin, South China). *Sedimentology*, 2002, 49: 737-764
- [10] Chen D, Tucker M E. The Frasnian-Famennian mass extinction: insights from high-resolution sequence stratigraphy and cyclostratigraphy in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 193: 87-111
- [11] Chen D, Qing H, Li R. The Late Devonian Frasnian-Famennian (F/F) biotic crisis: insights from $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 151-166
- [12] Chen D, Qing H, Yan X, et al. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): constraints from rare earth element geochemistry of chert. *Sedimentary Geology*, 2006, 183(3/4): 203-216

- [13] Bai S, Bai Z, Ma X, et al. Devonian events and biostratigraphy of South China. Beijing: Peking University Press, 1994
- [14] Huang C, Gong Y. Timing and patterns of the Frasnian-Famennian event: evidences from high-resolution conodont biostratigraphy and event stratigraphy at the Yangdi section, Guangxi, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 448: 317–338
- [15] 王约, 王训练, 史晓颖. 贵州独山地区晚泥盆世 F-F 生物灭绝后的先驱生物及其在生态系统重建过程中的意义. *中国科学: 地球科学*, 2006, 36(4): 305–315
- [16] 曾雄伟, 杜远生, 张哲. 广西六景泥盆系弗拉斯阶–法门阶界线层牙形石生物地层及碳同位素组成. *古地理学报*, 2010, 12(2): 185–193
- [17] Muchez P, Boulvain F, Dreesen R, et al. Sequence stratigraphy of the Frasnian-Famennian transitional strata: a comparison between South China and southern Belgium. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1996, 123: 289–296
- [18] Joachimski M M, Buggisch W. Anoxic events in the late Frasnian — Causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis?. *Geology*, 1993, 21: 675–678
- [19] Joachimski M M, Pancost R D, Freeman K H, et al. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2002, 181: 91–109
- [20] Murphy A E, Sageman B B, Hollander D J. Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N, and P: a mechanism for the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 2000, 28: 427–430
- [21] Stephens N P, Sumner D Y. Late Devonian carbon isotope stratigraphy and sea level fluctuations, Canning Basin, Western Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 191: 203–219
- [22] 徐冉, 龚一鸣, 谭雪娇, 等. 广西桂林杨堤晚泥盆世弗拉斯期–法门期之交上、下 Kellwasser 事件的差异与海洋生产力变化. *地球科学——中国地质大学学报*, 2015, 40(2): 357–371
- [23] 许冰. 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(8): 856–862
- [24] 刘宝珺, 许效松. 中国南方岩相古地理图集: 震旦纪—三叠纪. 北京: 科学出版社, 1994
- [25] 钟铿, 吴诒, 殷保安, 等. 广西的泥盆系. 武汉: 中国地质大学出版社, 1992
- [26] Ziegler W, Sandberg C. The Late Devonian standard conodont zonation. Frankfurt: Courier Forschungsinstitut Senckenberg, 1990
- [27] 季强. 中国泥盆纪牙形类生物地层研究现状 // 中国地质科学院地层古生物文集编委会. 地层古生物论文集(第 26 卷). 北京: 地质出版社, 1995: 35–58
- [28] Klapper G. Definition of the Frasnian/Famennian Stage Boundary. *Episodes*, 1993, 16(4): 433–441
- [29] Klapper G, Foster C T. Shape analysis of Frasnian species of the Late Devonian Conodont Genus *Palmatolepis*. *Paleontology*, 1993, 32: 1–35
- [30] Kaufman A J, Jacobsen S B, Knoll A H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth & Planetary Science Letters*, 1993, 120(3/4): 409–430
- [31] Gilleaudeau G J, Kah L C. Carbon isotope records in a Mesoproterozoic epicratonic sea: carbon cycling in a low-oxygen world. *Precambrian Research*, 2013, 228: 85–101
- [32] Kaufman A, Knoll A. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 1995, 73: 27–49
- [33] Buggisch W, Joachimski M M. Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240: 68–88
- [34] Wallmann K, Aloisi G. The global carbon cycle geological processes // Knoll A H, Canfield D E, Konhauser K O. *Fundamentals of geobiology*. Pondicherry: Blackwell Publishing, 2012: 20–35
- [35] Lang X, Shen B, Peng Y, et al. Ocean oxidation during the deposition of basal Ediacaran Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Platform, South China. *Precambrian Research*, 2016, 281: 253–268
- [36] Kump L R. Interpreting carbon-isotope excursions: Strangelove oceans. *Geology*, 1991, 19(4): 299–302
- [37] Chen D, Wang J, Racki G, et al. Large sulphur isotopic perturbations and oceanic changes during the Frasnian-Famennian transition of the Late Devonian. *Journal of the Geological Society*, 2013, 170: 465–476
- [38] Joachimski M M, Ostertag H C, Pancost R D, et al. Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala-Holy Cross Mountains/Poland). *Chemical Geology*, 2001, 175: 109–131