

甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的 同位素地层曲线^①

卢武长 崔秉荃 杨绍全 张 平
(成都地质学院)

海相碳酸盐的同位素演化很早就引起人们注意。1936年 Nier 和 Gulbransen 首次研究海相石灰岩的碳同位素组成。1951年 Urey 测定了箭石的氧同位素。Бигагдзе(1973)最早将海相碳酸盐的同位素组成和地层学联系起来研究。Allan 和 Matthews(1977), Scholle 和 Artur(1980)等明确指出:海相碳酸盐的碳、氧同位素可作为地层学研究的工具。Burre(1982)建立了显生宙以来古海洋锶同位素的时代效应曲线。L. R. Kump 和 M. Grrrels(1986)编制了海相碳酸盐岩的碳同位素时代效应曲线。之后许多学者(Veizer 等, 1980、1986; B. N. Popp 等, 1986、1989; R. A. Berner 等, 1989; Lasaga 等, 1985; Kump 1986; Y. Tardy 等, 1989)进行了广泛的深入研究,不但补充完善了同位素时代效应曲线,而且对其地质意义和成岩蚀变的影响进行了大量的探讨和模拟计算。

然而,上述时代效应曲线没有一件中国的数据,是否适合我国情况?有无广泛地对比意义?引起了国内同位素地质工作者的关注,先后研究了浙江长兴二叠系—三叠系界限地层(陈锦石等, 1984);川南古宋早二叠统剖面(卢武长等, 1985);广元上寺二叠系—三叠系界线地层(严正等, 1987);广西武宣县黄岭镇和贵州长顺县睦化镇石炭系—泥盆系界线地层(白顺良等, 1990)和蓟县扬庄组—高于庄组界线地层(陈锦石等, 1989)的碳、氧同位素组成。本文研究了甘溪剖面泥盆纪海相碳酸岩的锶、碳、氧同位素,并首次建立泥盆纪海相碳酸盐岩的锶同位素地层曲线和碳同位素地层曲线。

1 地质概况

甘溪剖面全长约 13km,分布在绵(阳)平(武)公路上,始于北川桂溪粮站附近,止于沙窝子。

龙门山地区泥盆系属浅海浅水沉积。下统下部主要是石英砂岩、粉砂质泥岩和石英砂质风暴岩等碎屑沉积,以不整合覆盖在中、下志留统的浅变质粉砂岩和粉砂质板岩之上。下统中部至中统下部,以碎屑岩和碳酸盐岩互层为特征。主要有生物屑灰岩,泥晶灰岩,泥质粉砂岩,细粒石英砂岩和礁灰岩等,含有石燕,珊瑚,腕足类和层孔虫化石。中统上部 and 上统全是

^① 国家自然科学基金资助项目 48970116

碳酸盐沉积。主要有泥晶生物屑灰岩,白云质泥晶灰岩,泥晶灰岩,碳酸盐风暴岩等;含有珊瑚、层孔虫、介形虫和腕足类化石。

2 采样和分析方法

笔者采集甘溪剖面泥盆系海相碳酸盐岩和部分腕足,珊瑚化石样品供同位素和微量元素研究。并采取了如下措施:

(I) 严禁在蚀变带、构造破碎带、溶蚀面、岩脉、方解石脉(斑)附近和重结晶地段采样。

(II) 样品破碎前先进行充分刷洗和用蒸馏水清洗。腕足壳用手术刀剥弃表层物质,待完全暴露新鲜面后才从壳部取样。

(III) 分析样品事先进行微量元素和阴极发光研究,配合碳、氧同位素资料评估样品原始同位素组成的保存程度。

碳酸盐样品的锶同位素分析:用 2.5HCl 溶样。铷和锶经装有 AG-50W×8 树脂的离子交换柱分离和纯化。用 MAT-251 质谱测定同位素比值。每盘样品都插入 NBS987 标准,8 件标准测量的平均值为 0.71027 ± 0.000042 。

表 1 甘溪泥盆系剖面海相碳酸盐(岩)的同位素组成

Table 1 Isotopic composition of the Devonian marine carbonates (brachiopod shells) from Ganxi profile

地层系统	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\%$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\%$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
上统	长滩子组	-7.11~-3.92	-0.41~2.40	0.70815~0.70853
	茅坝组	-6.45~-5.45	-2.07~1.18	0.70831~0.70841
	沙窝子组	-6.43~-0.66	-1.49~0.71	0.70835~0.70842
	小岭坡组	-6.74~-4.73	-0.67~3.02	0.70836~0.70821
	土桥子组	-10.88~-6.82	-0.67~3.02	0.70836~0.70821
中统	观雾山组	-7.60~-4.58	-0.55~2.63	0.70799~0.70788
	金宝石组	-8.12~-5.58	-0.75~1.06	0.70823~0.70793
下统	养马坝组	-7.21~-6.31	-0.06~0.93	0.70818~0.70814
	二台子组	-6.47~-5.74	-1.21~0.35	0.70832~0.70821
	谢家湾组	-11.59~-8.34	-2.50~0.24	0.70850~0.70838
	甘溪组	-8.58~-7.13	-0.88~0.93	0.70868~0.70847

碳酸盐的碳、氧同位素分析,用 Mccrea (1950) 研制的标准方法略加改动。经有机碳处理 (H_2O_2 , 真空灼烧) 后的粉末样,在 35°C 恒温条件下与 100% 磷酸反应 35~48 小时,经分离纯化反应产生的 CO_2 ,用 MAT-251 质谱测定碳、氧同位素组成,12 件 TTB₁ 标样测量的平均值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0.57 \pm 0.03\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -8.46 \pm 0.16\%$

3 分析结果及同位素保存程度

(I)同位素分析结果:同位素分析结果列入表1,并展示于图3和图4。

(I)样品原始同位素组成的保存程度。

3.1 海相碳酸盐岩的成岩蚀变。

研究海相碳酸盐沉积的同位素演化,以及利用同位素组成来探讨沉积环境和成岩作用等问题,首先要评估样品原始同位素组成保存的程度。成岩作用过程原始沉积的不稳定的矿物会转变成稳定的低镁方解石。随着矿物相的转变会发生微区的溶解—再沉淀作用(R. G. Bathurst, 1975)。由于沉积原始碳酸盐矿物的海洋水同位素组成和化学成分可能与成岩溶液不同(J. Veizer 等, 1986),因而经受过成岩蚀变的碳酸盐矿物,它们的原始同位素组成和化学成分发生不同程度的变化。这种变化与下列因素有关。

- (a)成岩溶液的性质、温度、盐度及其系统状态。
- (b)成岩溶液的化学成分,同位素组成与古海洋水的差别程度。
- (c)原始沉积的碳酸盐矿物类型,粒度及其有关的孔隙度。
- (d)成岩蚀变的特点,程度和埋藏历史。
- (e)成岩过程水/岩比的变化,同位素交换速度,时间以及元素的分配系数。

表2 甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的 Mn、Fe、Mg、Sr 和 Na 含量

Table 2 Mn, Fe, Mg, Sr and Na contents in the Devonian marine carbonates from Ganxi profile

剖面	地层		化学成分 (ppm)					
	系	统	Na	Sr	Mn	Fe	Mg	
甘溪剖面	泥盆系	上统	范围	48~1963	94~1920	6~88	160~5200	2000~117200
			平均值	338	464.6	28.2	1178.2	12712.5
		中统	范围	210~690	245~1600	12~345	270~65290	2200~108500
			平均值	404.6	860.8	142.7	8544	14400
		下统	范围	17~9440	130~1600	26~441	800~23800	2100~6600
			平均值	2137.5	663	148	8600.9	4312.5
	碳酸盐岩的总范围		56~1963	94~1920	6~345	277~65290	2000~117200	
	腕足化石的范围		466~9440	440~1920	18~441	1886~8700	3700~9600	
	泥盆纪腕足化石 J. Veizer 等, 1986			76~4486	433~2944	10~1250	20~7764	744~6390
	现代未蚀变的腕足介壳	Lepzelter 等, 1983			739~2150	10~47	80~276	0.4~1.3*
	B. N. Popp 等, 1980			815~1923	16~94	87~326	0.4~0.6*	

* 以 $MgCO_3$ 的克分子数%为单位

已知淡水的碳、氧同位素组成和 Na/Ca, Sr/Ca 比低于正常盐度的海水,相反, Fe/Ca, Mn/Ca 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值比海洋水高。成岩作用早期阶段,系统处于相对封闭状态。成岩溶液主要成分是海水,具有碳酸盐矿物沉积时海洋水的锶同位素特点。但是,碳酸盐矿物的锶和

钠的分配系数小于1,各种矿物的碳、氧同位素分馏效应不一样,以及碳酸盐矿物本身对碳同位素的缓冲作用等原因。经受过早期阶段成岩蚀变的碳酸盐矿物、锶同位素组成基本不变,碳同位素变化很小,钠、锶含量和氧同位素组成会明显贫化,而且,钠的贫化速度比锶快。这与钠在碳酸盐矿物晶格中的结合力较锶松弛,分配系数小于锶以及成岩溶液中Na/Ca比常低于Sr/Ca比等原因有关(I. S. Al-Aasm等,1986)。相反,成岩作用晚期阶段,系统处于相对开放状态,成岩溶液中常含有大气降水成分。在碳酸盐沉积物的残留孔隙中,经常有富铁(锰)的方解石胶结物沉积。因此,经受晚期阶段成岩蚀变的碳酸盐矿物,锶和钠含量会进一步降低,碳、氧同位素会有明显贫化,铁、锰含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值会显著升高。这就是说,我们可以利用微量元素变化来评估海相碳酸盐岩的原始同位素组成的保存存态。

表3 碳酸盐岩、腕足和珊瑚化石的锶同位素组成

Table 3 Strontium isotopic compositions of the carbonates, brachiopods and corals

样号	锶同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)		
	碳酸盐岩	腕足化石	珊瑚化石
GD38	0.70852	0.70850	
GD57	0.70850	0.70844	
GD74	0.70821	0.70827	0.70832
GD120	0.70792	0.70790	
GD127	0.70799	0.70798	

3.2 原始同位素组成的保存程度

甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩(含化石)除少数样品外基本上保存有沉积时的原始同位素特征,主要根据是(表2):

(a)大多数海相碳酸盐岩(200~1920ppm)和腕足化石(440~1920ppm)样品的锶含量高于R. P. Preeman-Lynde等(1986)估计在海水平衡条件下正常沉淀的碳酸盐矿物(201~263ppm),且有相当一部分样品处在现代未蚀变的腕足介壳(815~1923ppm, B. N. Popp等, 1986)范围内。

(b)海相碳酸盐岩(6~345ppm)和腕足化石(18~441ppm)的锰含量比B. N. Popp等(1986)公布的北美泥盆纪碳酸盐岩(16~4980ppm)和J. Leizer等(1986)报导的腕足化石(10~1250ppm)低,变化范围也较小。大多数样品(<100ppm)的锰含量接近于或低于北美泥盆纪结构保存完好,阴极不发光的腕足化石(100~590ppm, B. N. popp等1986)和现代未蚀变的腕足介壳(16~94ppm, B. N. popp等1986)。

(c)阴极发光性很弱,而且相当一部分样品的铁含量低于500ppm

(d)在锶和锰含量的双对数坐标系中(图1),甘溪剖面泥盆系海相碳酸盐岩和腕足化石样品,大体上可分为四群,A群样品的锶和锰含量落在阴极不发光,未经成岩蚀变的现代腕足介壳范围内。无疑它们基本上保存有原始的锶和碳同位素组成。B群样品有正常的锰含量(<80ppm),但锶含量明显偏低,具有在相对封闭的系统中成岩溶液主要成分为海水的早期阶段成岩蚀变的特点。因而它们的原始锶、碳同位素组成不会有多大变化。C群样品有接

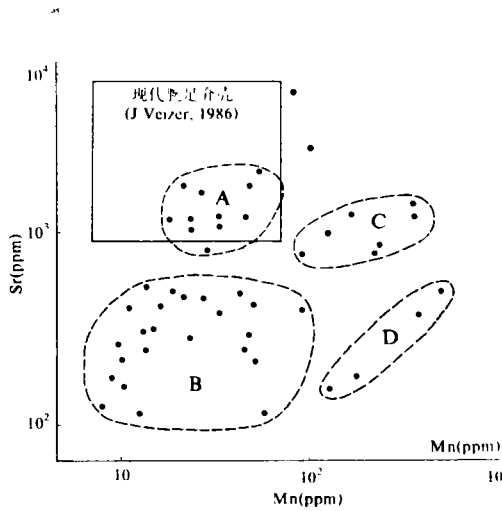


图1 甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩
Sr—Mn 含量相关图

Fig. 1 Scatterdiagram of Mn—Sr concentrations in
Devonian marine carbonates from Ganxi profile

早期阶段成岩蚀变的影响,因而它们基本上保存原始的锶和碳同位素组成

近正常的锶含量,暗示受成岩蚀变的影响很小,原始的锶、碳同位素组成不会有明显变化。这群样品的锰含量明显偏高,推测与碳酸盐沉积时海水的EH值较低有关。D群样品锶含量低于正常值,锰含量显著偏高,表明它们是在相对开放的系统中经受了有不同程度淡水参与的成岩蚀变作用,所以这些样品的原始碳、锶同位素组成已发生了变化。

(e)甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩(含化石)的氧同位素变化范围(11‰)大于碳(7‰)同位素(图2),在图中呈朝左下方展布,说明氧同位素对成岩蚀变的反应比碳同位素灵敏。大多数样品的碳、氧同位素组成分别相当于或高于J. Veizer等(1986)估计的泥盆纪腕足化石的理论原始值($\delta^{13}\text{C}/=-0.5\pm 1\%$, $\delta^{18}\text{O}=-5.5\pm 1.5\%$)。说明多数样品表现有

4 海相碳酸盐岩(含化石)的锶、碳同位素地层曲线。

甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩(含化石)的碳同位素地层曲线和锶同位素地层曲线分别展视于图4和图3,它们有如下主要特点。

(I)海相碳酸盐岩的碳同位素地层曲线变化总趋势与全球性时代效应曲线(L. R. Kump和R. M. Garrels, 1986)相似,说明碳同位素变化主要是受全球性因素控制,具有广泛的地层学对比意义。碳同位素组成从早泥盆世后期开始,随着时间的推移,呈波浪式逐步升高,经中泥盆世晚期快速降低后,晚泥盆世早期迅速回升到最高值,之后上下摆动趋于降低,于晚泥盆世中—后期形成一个明显的碳同位素波谷,自晚泥盆世末期开始,碳同位素再次呈波浪式慢慢升高。

(II)海相碳酸盐岩(含化石)的锶同位素组成和演化总趋势类似B. N. Popp等(1986)和W. H. Burke等(1982)公布的时代效应曲线。表明大洋锶同位素组成分布很均一,具有全球性广泛的对比意义。甘溪剖面海相碳酸盐的锶同位素变化,从早泥盆世后期0.70868呈阶梯状下降至中泥盆世观雾山组中期的0.70788,之后慢慢上升到晚泥盆世沙窝子组中期的0.70842和茅田组后期的0.70831,形成一个明显的锶同位素“U”形谷。

(III)海相碳酸盐岩的碳、氧同位素组成呈周期性变化,这与海侵—海退引起的沉积环境的改变有关。开阔台地相、陆棚相和台地泻湖相沉积的碳酸盐岩,碳同位素组成比较高,潮坪相沉积的碳酸盐,碳同位素组成往往较高,相反,氧同位素组成时常最低(图2)。

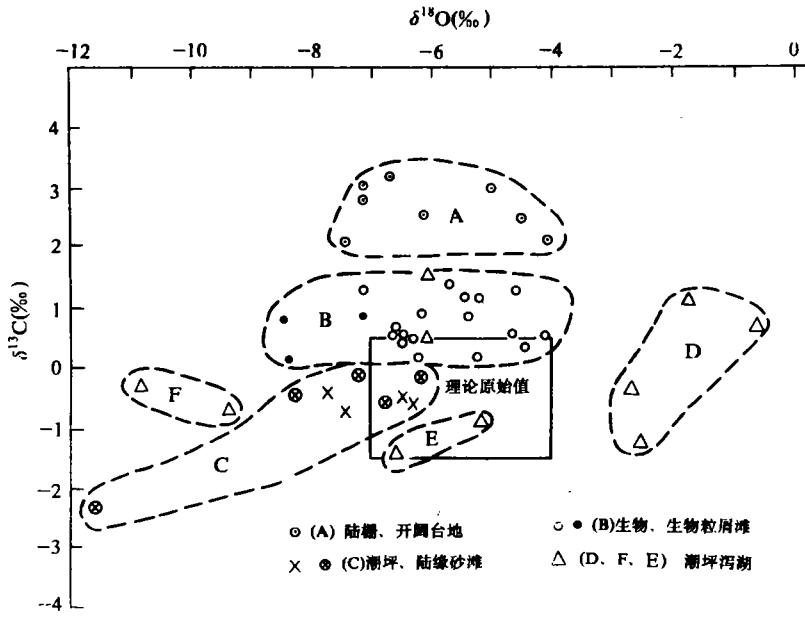


图 2 碳—氧同位素相关图

Fig. 2 Scatterdiagram of oxygen versus carbon isotopic composition

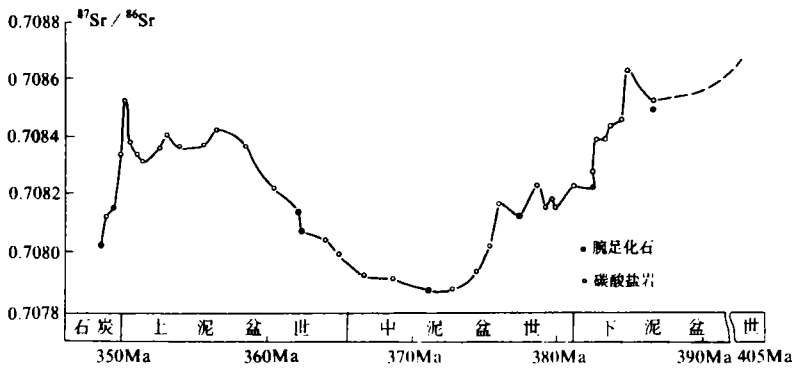


图 3 甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的锶同位素地层曲线

Fig. 3 Strontium isotopic stratigraphic curve of the Devonian marine carbonates from Ganxi profile

众所周知,自然界有有机碳和无机碳两种。它们主要分布在生物圈和碳酸盐岩两大碳库中。地球初期,地球物质的碳同位素组成差别不大,自从有了生物,碳同位素明显朝着两个相反的方向发生变化,有机碳富¹²C,无机碳富¹³C。因此,有机碳的产生和消耗控制着海相碳酸盐岩的碳同位素变化。海平面下降可使陆表海大面积出露海面或成为陆地,陆缘沼泽大规模减少或消失。生物因生存空间缩小而减少。大量富含¹²C的CO₂和HCO₃⁻未被利用。加上大陆架沉积物出露,原始沉积的有机质重新遭受氧化形成富含¹²C的CO₂被带入到海洋中,最

终使沉积的碳酸盐岩的碳同位素组成降低。因而周期性变化的同位素地层曲线,常在与海平面变化同步的海退(末)一海侵(初)之间形成明显的碳同位素波谷。相反,海平面上升时,有较多的 ^{12}C 通过光合作用转变成有机碳,并有较多的有机碳被埋藏堆积,所以海侵过程沉积的碳酸盐岩,碳同位素组成通常较高,形成同位素波峰。

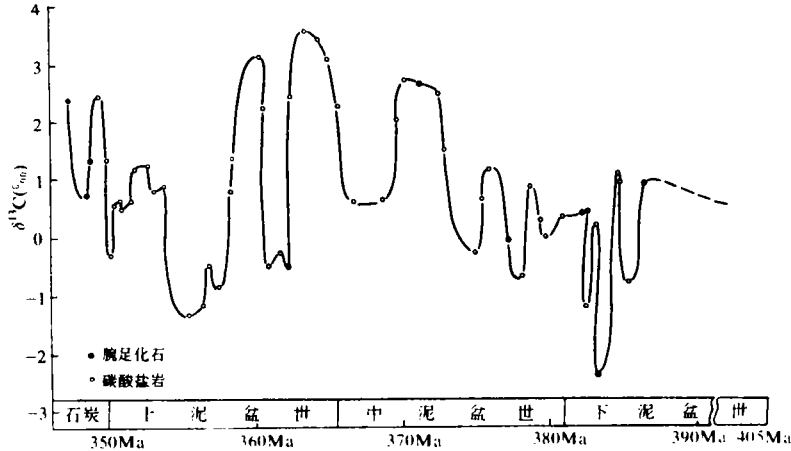


Fig. 4 图甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的碳同位素地层曲线

Fig. 4 Carbon isotopic stratigraphic curve of the Devonian marine Carbonates from Ganxi profile

(IV)地质界线附近海相碳酸盐岩的碳同位素组成发生明显变化,但是锶同位素组成变化不一样。甘溪剖面泥盆系海相碳酸盐岩,下统与中统之间,碳同位素组成从 0.35% 下降为 -0.06% 后又回升到 0.93% ,构成一个小幅度的“U”形谷。中统与上统的界线附近,碳同位素由 2.67% 快速降为 0.55% 之后又迅速上升为 2.94% 形成一个大幅度的同位素“U”形谷。泥盆系和石炭系界线附近,碳同位素组成出现上下频繁跳动,从 1.15% 降为 -2.07% 后回升到 0.52% ,之后再一次降低为 -0.41% ,接着又上升为 2.40% 。海相碳酸盐岩的锶同位素组成,早一中泥盆世的界线附近由 0.70854 降为 0.70843 。中一晚泥盆世的界线地层,锶同位素组成($0.7085\sim 0.70799$)在分析误差范围内相一致。泥盆一石炭界线地层,锶同位素组成由 0.70831 上升为 0.70853 后经过 0.70834 降为 0.70812 。

(V)火山活动和与海侵一海退同步的海平面变化会明显影响海相碳酸盐岩的锶同位素组成。已知海洋中的锶主要来源于风化的地壳物质和洋中脊的热液活动。随着碳酸盐矿物的沉淀,锶从海洋水中被带出。由于锶同位素的相对质量差很小,所以碳酸盐矿物沉淀时不会发生可监测的锶同位素分馏。一般说来,地壳物质相对富含铷和放射性成因锶,因而有比较高的锶同位素比值,许多花岗质岩石的锶同位素组成常高于 0.710 。洋中脊热液活动是幔源锶(~ 0.704)进入古海洋水中的最重要途径。洋中脊发生对流循环的海洋水,锶的同位素组成将逐步朝玄武岩锶(~ 0.704)的方向发生变化。因此,各地质时期海洋锶的同位素组成主要取决于携带入海洋中的地壳锶和地幔锶的相对比例。海底扩张速度加快,全球构造活动加剧,地表径流量减少以及风化作用速度的降低都可导致海洋锶同位素比值下降。相反,海底火山(或热液)活动减弱,陆地面积扩大,地表径流量增大和风化速度加快会造成海洋锶同位素比值升高。由于上述原因,所以泥盆系甘溪组至二台子组顶部,海相碳酸盐岩的锶同位素组成由 0.70868 降为 0.70822 ,金宝石组至观雾山组,锶同位素比值从 0.70816 降为 $0.$

70788,分别与埃姆斯期和基维特期的海平面上升相对应。土桥子组顶部至沙窝子组中部,锶同位素组成由 0.70806 上升为 0.70842,与龙门山地区提前发生的法门期大规模的海退事件有关。泥盆系海相碳酸盐岩的锶同位素“U”形谷,观雾山组中期最低(0.70788),显然是中泥盆世海平面升高和火山活动的叠加作用的结果。

5 结 语

四川龙门山甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩(含化石)的锶、碳、氧同位素研究结果可得出如下结论:

(I)通过微量元素,阴极发光和碳、氧同位素研究证明:甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩和腕足化石,多数样品保存有它们沉积时的原始锶同位素和碳同位素特征。

(II)甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩(含化石)的锶同位素地层曲线和碳同位素地层曲线类似现已公布的时代效应曲线(B. N. Popp 等,1986; W. H. Burke, 1982; L. R. Kump 和 R. M. Garrels, 1986)。说明海相碳酸盐岩(含化石)的锶、碳同位素组成主要是受全球性因素控制的(碳同位素还叠加有区域性地质作用的影响),具有广泛的地层学对比意义。

(III)地质界线附近,海相碳酸盐岩(含化石)的碳、氧同位素组成均有明显的变化(但是锶同位素变化有时不甚明显)可作为地层时代划分的辅助标志。

(IV)生物成因和非生物成因的海相碳酸盐沉积时不会发生可监测的锶同位素分馏(表 3)。

作者感谢曹允孚教授和黄思静教师等的帮助。

参 考 文 献

- [1] Burk, W. N. , 1982, Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout phanerozoic time. *Geology*. Vol. 10, No. 10.
- [2] B. N. Popp et al. , 1986, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in permo—Carboniferous seawater from the analyses of well—preserved brachiopod shell. *Geochimica et cosmochimica Acta.* , Vol. 50, p. 1321~1308.
- [3] J. Veizer et al. , 1986, Geochemistry of brachiopods; Oxygen and Carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochimica et cosmochimica Acta.* , Vol. 50, p. 1679~1696.
- [4] 卢武长等,1985,川南古生代早二叠统海相碳酸盐岩的碳、氧同位素研究, *矿物岩石*, (4)。

Isotope Stratigraphic Curves of Devonian Marine Carbonates in Ganqi Profile

Lu Wuchang Cui Bingquan Yan Shoguan zhang Pin

(Chengdu College of Geology . Chengdu 610059)

Ganqi profile with a length of 13 km is located by a road from Mianyang to Pinwu . Started at Guixi grain depot and ended at limekiln of Shawozi.

The Devonian of Longmenshan belongs to shallow sea and shallow water deposits . The clastic rocks of lower part of low — Devonian overlay unconformly on the lightly metamorphic siltstone and silty slate of lower — middle Silurian. Middle part of low — Devonian to lower part of mid — Devonian are characterized by interbedded clastic and carbonate rocks. Upper part of mid — Devonian and up — Devonian are entirely carbonate deposits.

The marine carbonates of Devonian from Ganxi profile are determined serially for Sr, C, O isotopes and Na, Sr, Mn, Al, Fe, Mn trace elements as well as cathodolumines feature. Sr and C isotope stratigraphic curves of marine carbonates of Devonian are first set up some conclusions are as follows.

1. Based on studies of trace element and C, O isotopes most samples of marine carbonate and brachiopoda fossil have the same strontium and carbon isotopic features as they deposited.
2. Sr and C isotope stratigraphic curves of Devonian marine carbonates and fossils from Ganxi profile are familiar with the function curves of geological age (B. N. Popp et al 1986; W. H. Barke, 1982; L. R. Kump and Garrels, 1986). They implicates that Sr and C isotopic compositions of marine carbonates and fossil are controlled by globe factors (but C isotopic composition is superimposed influence of regional geological process) and have significance on stratigraphic correlation.
3. C and O isotopic components of marine carbonates vary obviously at geological boundaries and can be used as subsidiary criteria for stratigraphic division.
4. When deposited, marine carbonates formed by organism or non — organism have no detectable fractionation of strontium isotope.