

文章编号:1000-0550(2011)03-0458-07

黔南宾夕法尼亚亚纪珊瑚礁相腕足动物氧同位素组成及其古水温信息^①

杨丽丽^{1,2} 巩恩普¹ 张永利¹ 关长庆¹ 孙宝亮¹ 常洪伦¹

(1. 东北大学地质系 沈阳 110004; 2. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110159)

摘要 黔南宾夕法尼亚亚纪 Triticites 带内大型 Fomitchevella 珊瑚礁群落中见附礁生长的腕足动物 *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis*, XRD 测试结果显示 *Striatifera striata* 壳体次生层为保存较好、成分纯净的低镁方解石,完全未受到成岩作用改造; *Enteletoides shuichengensis* 壳层中则含少量 Fe、Ni,可能与成岩作用改造有关。两种腕足动物壳体横切面同一生长带棱柱层中的 Ni、Fe、Mn、Na、Sr 呈对称性分布,表明这两个种壳体原始信息保存良好,可忽略成岩改造对 *Enteletoides shuichengensis* 壳体的影响。测得 *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis* 壳体棱柱层中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 分别为 -3.249‰ 和 -3.385‰ ,据此推算出古海水温度为 $21.60 \sim 31.18^\circ\text{C}$ 。腕足动物壳体具有较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值,分别为 4.784‰ 和 4.782‰ 。利用碳氧同位素分析结果计算得到 Z 值接近 135,表明珊瑚礁区古海水盐度正常。

关键词 腕足壳 碳氧同位素 微量元素 宾夕法尼亚亚纪 黔南

第一作者简介 杨丽丽 女 1979 年出生 博士研究生 讲师 地层与古生物学 E-mail: iamyll@yahoo.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 前言

平衡条件下,生物体所析出的自生碳酸盐矿物(如腕足壳、有孔虫壳)中的氧同位素组成是水体温度和氧同位素组成的函数^[1]。如果已知海水氧同位素组成,可以根据测定的贝壳化石 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算古海水温度。因此,显生宙贝壳碳酸盐的稳定同位素组成成为恢复古环境的重要手段。腕足壳因易于同基岩区分和剥离、个体大能够提供足够的分析样品等诸多优点,最终被认定为研究古水温的理想材料。

在宾夕法尼亚亚纪,中国黔南同世界其他礁区一样以叶状藻礁为主,但其他类型的生物礁也较为繁盛,尤其是 Fomitchevella 构成的扁平村大型珊瑚礁在全球晚石炭世后生物格架礁中极为罕见^[2],直接体现了该区礁体发育环境的优越性和特殊性。为获知礁体生长的水温、盐度、生产力等古海洋环境指标^[3]数据,本文选择上石炭统格舍尔阶 Triticites 带大型 Fomitchevella 珊瑚礁内的有较纲腕足类壳体进行碳、氧稳定同位素检测。为确保同位素取样的准确性,对从灰岩中剥离的腕足动物 *Striatifera striata*、*Enteletoides shuichengensis* 个体采用 XRD 和激光熔样—电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS),对其壳

体棱柱层不同生长带中的多种微量元素进行就位分析复选。

1 选样方法研究

利用同位素地球化学方法推演古海洋环境,首先要求碳酸盐在形成过程中同海水保持同位素平衡状态;其次,要求未受成岩作用改造,因此采集腕足动物化石时避开风化、硅化、蚀变、角砾、重结晶、胶结物、节理、裂隙处^[4],于未受构造影响的地层中选取。不是所有腕足类都能满足第一个要求^[5]。Parkinson^[6]分析了从低纬度到高纬度不同水深环境中生活的 122 个腕足动物样品,认为冷水种壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值远离与海水的平衡值;Brand^[7]研究了 650 个采自不同纬度和水深的现代腕足动物,分析结果表明栖居于低纬度正常浅海的有较纲壳体能较好地保持与海水的同位素平衡^[7,8];而且稳定的低镁方解石壳体(MgCO_3 浓度 $0.5 \sim 7\text{mol}\%$ ^[8])能较强抵抗后期成岩作用的改造。

生物新陈代谢与骨骼碳酸盐的沉淀速率是造成同位素分馏的主要原因,壳体生长过快则难以与周围海水保持同位素平衡。有较纲腕足壳次生层中锶含量比原生层及多数海洋生物的骨骼碳酸盐低^[9],这

①国家自然科学基金项目(批准号:40972004),中央高校基本科研业务费专项资金(编号:090401011)资助。
收稿日期:2010-06-22;收修修改稿日期:2010-08-27

意味着其新陈代谢和壳体分泌速率更为缓慢,因而更易于与周围海水达到同位素平衡^[9]。低纬度浅水区的有铍腕足类后期生长阶段碳酸钙分泌速率减缓,因此选择壳体中央前侧成年期次生层非特化部位用于古环境恢复的研究更为恰当^[9,11](图 1)。注意取样点要距离壳缘至少几毫米^[10]。本文最终获得多个外貌完整的壳体。为保证其地球化学信息的原始性,在进行同位素分析前对每个腕足样品按照传统鉴定标准^[11]进行初步挑选,显微结构完整、没有明显溶蚀及重结晶现象、次生层在阴极灯照射下无发光且微量元素平均含量 $Mn < 250 \mu\text{g/g}$ 、 $Sr > 400 \mu\text{g/g}$ 且 $Sr/Mn > 2.0$ 的腕足壳化石则初步认定为“保存程度较好”^[11]。

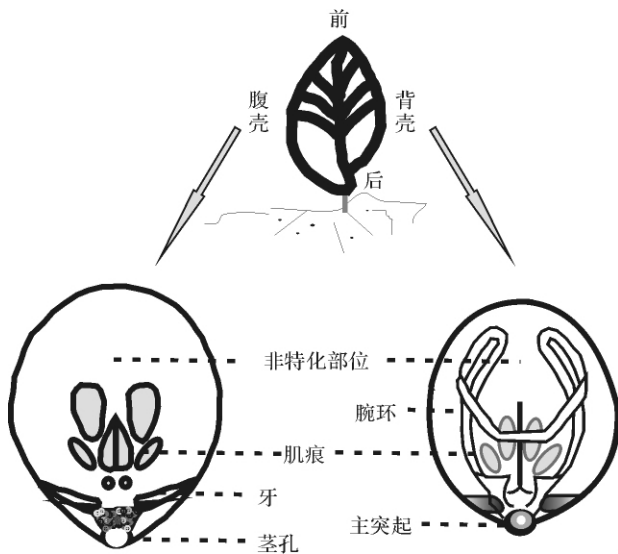


图 1 有铍腕足类形态学术语

Fig. 1 Morphological term used for articulated brachiopod

许多研究者认为海水的化学成分是影响腕足动物壳体中元素分布的主要因素,现代腕足动物增生方式决定近同心状的壳体生长带 a、b、c、d 随着年龄的增加而向外增生^[12],如图 2(a)。季节等外界条件的变化会造成相邻壳体生长带中微量元素分布的差异,但就同一条生长带而言,由于是相同时期的产物,故 A—B 横切面上元素分布在理论上应该关于中线 S—S' 左右对称,如图 2(b)。古代腕足动物与现代腕足动物同样遵循这一规律。微量元素分布以壳体的原生特征为依据,具有绝对性。由于经过传统鉴定标准初步挑选得到的腕足壳仍有 10% “保存不好”的可能性^[13],因此,本文利用 XRD 结合腕足壳 A—B 横切面同一生长带上微量元素分布对称性特征,对初步挑

选得到的腕足化石 *Striatifera striata*, *Enteletoides shuichengensis* 再次进行检测,以确保后续同位素取样的可靠性。

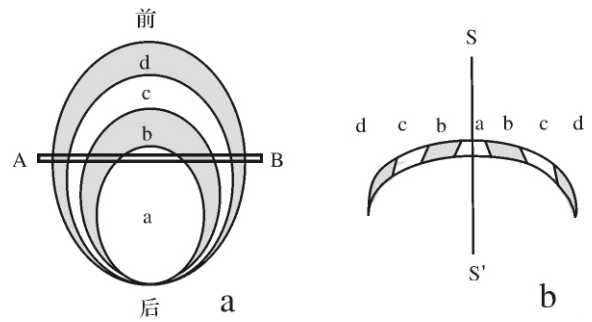


图 2 腕足壳概略图生长带

(a) 代表腕足壳生长过程的生长带 a、b、c、d; (b) 四条生长带在 A—B 壳体横切面上关于中线 S—S' 左右对称

Fig. 2 Schematic showing growth bands of brachiopod shell.

(a) letters a, b, c, and d denote growth bands; (b) the band distribution in transverse section symmetrical about a line through the middle of the transect (symmetry line of the bands shown as S—S')

2 分析结果

XRD 分析表明 *Striatifera striata* 壳体次生层全为低镁方解石,而 *Enteletoides shuichengensis* 的壳体次生层中出现少量 Fe、Ni(图 3)。

LA—ICP—MS 就位分析测得 *Striatifera striata*, *Enteletoides shuichengensis* 腕足壳横切面上不同生长带 a、b、c、d 上各种微量元素分布情况见图 4。

Striatifera striata, *Enteletoides shuichengensis* 腕足壳经 100 000 Hz 超声波高频振荡 4 h 及用去离子水洗刷洁净处理后,自然风干。抛弃次生层中¹³C 和¹⁸O 亏损的特化部位^[14],如铍齿、腕骨、茎孔、铍窝、肌痕、牙等,在双目体视显微镜下,使用刮削工具去除原生层,在成年期区域的棱柱层结构单元处刮削样品粉末,烘干后用称量纸封存备用。氧、碳同位素分析在中科院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室 MAT—253 质谱仪上完成,测试精度 $\sigma \leq 0.01\text{‰}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值换算成 PDB 国际标准。

自 Urey(1947) 第一次提出同位素地质温度计的概念后,Epstein 于 1951 年实验测定了已知不同温度环境中生活的软体海生生物贝壳碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,并于 1953 年首次建立了温度和贝壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间的经验公式^[15]:

$$t(\text{°C}) = 16.5 - 4.3(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.14(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (1)$$

(1) 式经 Craig, Shackleton, Gasse 等人^[16]的修正

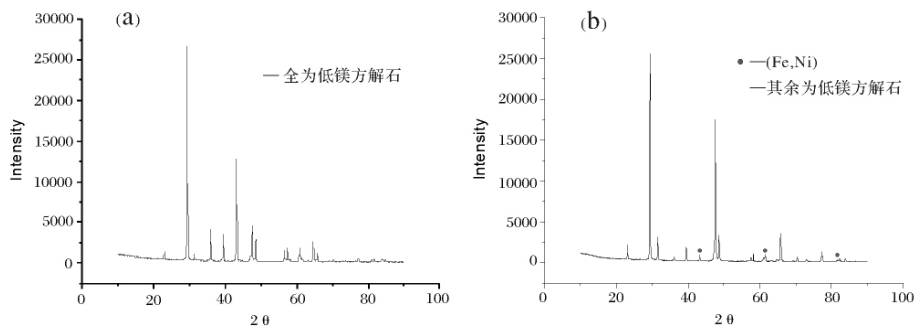


图3 *Striatifera striata* (a) 与 *Enteletoides shuichengensis* (b) 腕足壳次生层的 XRD 分析结果
 Fig.3 Secondary layer analytical results of brachiopod fossils by using the method of XRD
 (a denote *Striatifera striata*; b denote *Enteletoides shuichengensis*)

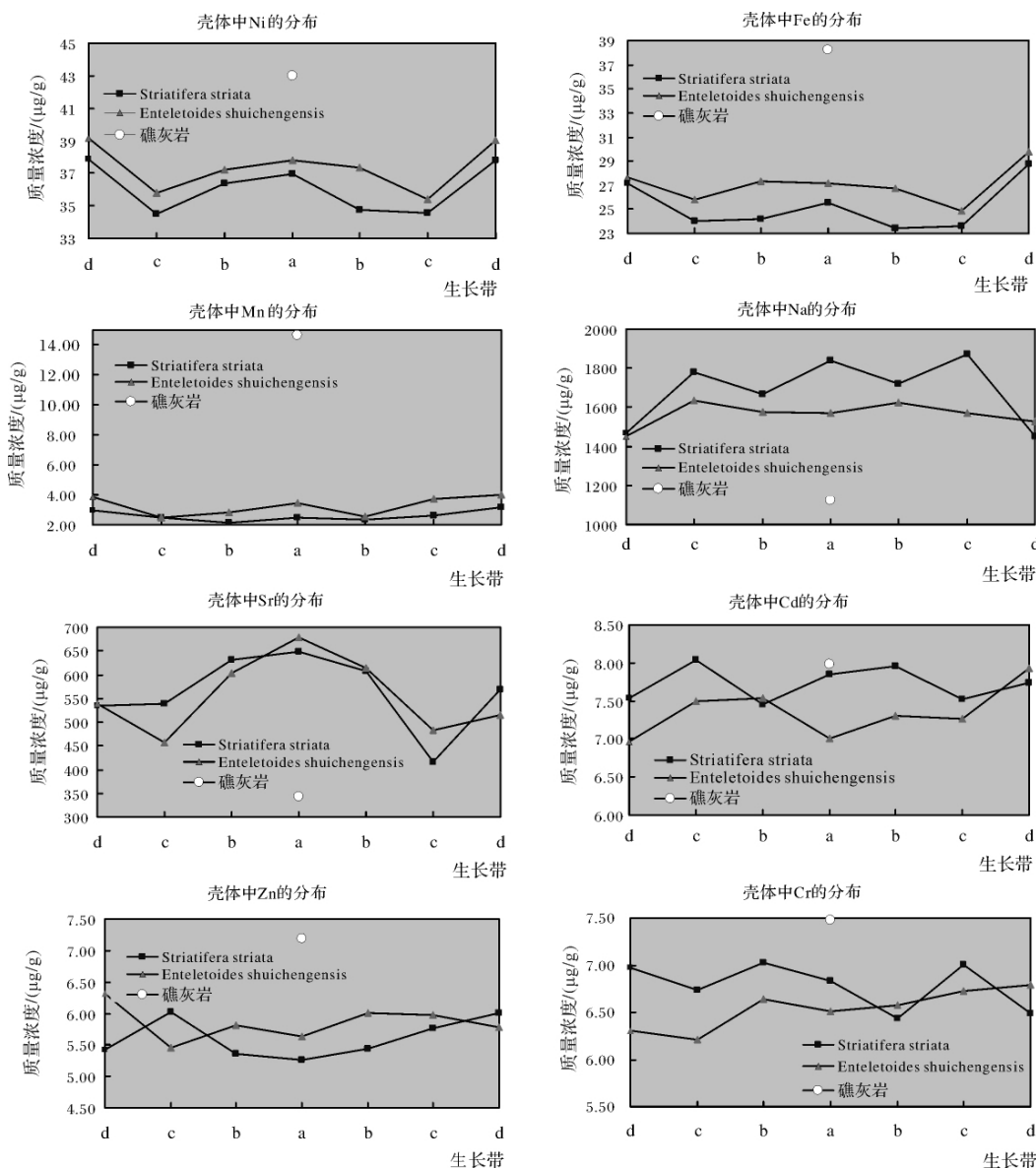


图4 *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis* 腕足壳横切面次生层中各种微量元素的分布
 Fig.4 Several trace elements content in transverse section of brachiopods
Striatifera striata and *Enteletoides shuichengensis* secondary layer

后, 获得目前普遍接受的关系式:

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.38(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w + 0.27) + 0.10(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w + 0.27)^2 \quad (2)$$

(2) 式中, t 为碳酸盐沉淀时周围水体的温度; $\delta^{18}\text{O}_c$ 为自生碳酸盐矿物的氧同位素组成 (PDB 标准); $\delta^{18}\text{O}_w$ 为当时水体的氧同位素组成 (SMOW 标准)。根据腕足壳的氧同位素组成, 利用 (2) 式即可获得宾夕法尼亚亚纪黔南珊瑚礁区的古海水温度, 如

表 1。

Keith 和 Weber^[17] 把 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 二者结合起来用来指示古盐度:

$$Z = 2.048 \times (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50) \quad (3)$$

(δ 为 PDB 标准)

(3) 式可获得黔南珊瑚礁区表征古海水盐度的 Z 值, 见表 1。 $Z > 120$ 时为海相石灰岩; $Z < 120$ 时为陆相石灰岩; $Z = 120$ 时为未定型石灰岩。

表 1 腕足壳的碳氧同位素测定和计算结果

Table 1 Isotopic results of two brachiopod shells

腕足壳	样品数	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$T_{\text{min}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	Z 值
<i>Striatifera striata</i>	5	-3.249	21.28	30.84	4.784	135.48
<i>Enteletoides shuichengensis</i>	5	-3.385	21.91	31.51	4.782	135.41

注: 晚石炭世, 若取海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = -2$, 计算得到水温 T_{min} ; 若取海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0$, 水温 T_{max} 。

3 讨论

宾夕法尼亚亚纪黔南大型后生动物 *Fomitchevella* 珊瑚格架礁的发育或许与古地理格局有关。当时黔南位于扬子区东南被动陆缘的“南盘江盆地”范围内^[18], 属低纬度区, 与冈瓦纳板块之间存在泛大洋^[19]。古特提斯海水从南盘江盆地的南面向北递次侵入, 区域洋流将各种特提斯暖水型底栖生物散布到黔南浅水台地^[20], 较快的水体交换使固—液界面间的扩散边界层变薄, 有利于碳酸钙沉积, 同时水体交换带来大量的溶解氧, 这些因素共同促进了黔南大型 *Fomitchevella* 珊瑚格架礁群落的生长。

碳酸钙在后期成岩作用过程中多伴随 Fe、Mn、Ni 的混入和 Sr、Na 的减少^[21]。XRD 分析 *Striatifera striata* 壳体次生层矿物成分单一, 保存较好; 但 *Enteletoides shuichengensis* 壳体次生层中除低镁方解石外出现少量 Fe、Ni, 可能已经遭受后期改造。利用激光熔样等离子质谱 LA—ICP—MS 对两腕足壳棱柱层中 Fe、Mn、Ni、Sr、Na、Zn、Cr、Cd 进行就位分析, 结果是 *Striatifera striata*、*Enteletoides shuichengensis* 壳体中 Ni、Fe、Mn、Na、Sr 在 A—B 壳体横切面上关于中线 S—S' 具有较好的对称关系, 总体上与壳体增生方式相一致, 表明 *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis* 壳体原始信息保存较好。因微量元素分布以壳体的原生特征为依据, 具有绝对性, 因此 *Enteletoides shuichengensis* 壳体受后期改造影响较小。*Enteletoides shuichengensis* 壳体中的 Ni、Fe、Mn 浓度略高于 *Striatifera striata*, 都低于周围礁灰岩; 两种腕足动

物壳中的 Sr 浓度相当; 而 *Striatifera striata* 中的 Na 略低, Sr、Na 均高于礁灰岩, 说明两种壳的保存程度较好, 且 *Striatifera striata* 保存程度略好于 *Enteletoides shuichengensis*。腕足壳中 Zn、Cr、Cd 含量很低且横切面中分布的对称性也不明显, Zn、Cr 略低于礁灰岩中的含量, Cd 浓度与礁灰岩相当, 这可能是由于进入壳体晶格的 Zn、Cr、Cd 含量太低, LA—ICP—MS 仪器测试的误差大, 造成元素分布对称性不显著。

Veizer 等^[22] 通过对显生宙热带海洋中 2 128 个生物, 包括牙形石、腕足壳、箭石的同位素测定, 论述了显生宙海水氧同位素组成演化趋势。低镁方解石的腕足壳中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值从寒武纪的 -8‰ , 逐渐上升至更新世以来的 0, 故认为从寒武纪至今虽然期间有冰川消融等气候变化带来的波动, 但海洋水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值总体呈现上升的趋势。晚石炭世腕足动物壳的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值稳定在 $-5\text{‰} \sim -2\text{‰}$, 本文测定的两个腕足壳 *Striatifera striata*、*Enteletoides shuichengensis* 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别为 -3.249‰ 、 -3.385‰ , 刚好落进该区间内, 符合演化规律。

古海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值只能作理论上的推测。一般认为显生宙以来海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 被水岩反应缓冲在 $0 \pm 2\text{‰}$ ^[23]。姜建军等^[24] 均假定古海洋水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值比现代海洋水偏低, 而更新世以来海洋水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 0, 那么宾夕法尼亚亚纪海洋水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值介于 $-2\text{‰} \sim 0$ 。当取海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = -2\text{‰}$ 时, *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis* 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 分别为 -3.249‰ 、 -3.385‰ , 计算得到腕足

动物生活水体的温度分别为 21.28℃、21.91℃,平均 21.60℃;当取海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0$ 时,计算得到两种腕足类生活水体的温度为 30.84℃、31.51℃,平均 31.18℃。因而推测黔南礁区古海洋温度大概在 21.60~31.18℃,与生物礁生长发育的最佳温度区间(24~28℃)^[25]近似,且极值与生物礁生长的最佳温度范围仅差 3℃。

除靠近 D/C 和 C/P 界线附近海相碳酸盐岩有 $\delta^{13}\text{C}$ 值的强烈负偏移外,石炭纪的大部分区间都是 $\delta^{13}\text{C}$ 值的正漂移时期^[26]。与俄罗斯同期格舍尔阶台上的腕足壳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +4.4 \pm 1.1\text{‰}$ 相比,本实例中腕足壳具有较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值,分别为 4.784‰、4.782‰。原因可能有三:其一,植物光合作用过程发生同位素动力分馏作用,高的生物生产力致使海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生正偏移,由于轻同位素 ^{12}C 较重同位素 ^{13}C 运动快,生物在光合作用中优先选择性吸收富 ^{12}C 的 CO_2 和 HCO_3^- 构成自身的组成部分,结果藻类等植物的大量繁殖有利于水体富集 ^{13}C ,海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值向正方向移动^[27];其二,地壳运动使有机物来不及氧化便被储藏,导致水体及碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 随有机碳储藏量的增加而升高^[28]。密西西比亚纪南半球的冈瓦纳古陆向北漂移,末期与北半球的劳亚古陆碰撞,巴拿马海道闭合;宾夕法尼亚亚纪泛大陆形成,大量富 ^{12}C 的有机碳被埋藏,成为地质历史上最重要的成煤期之一^[24],而丰富的 ^{13}C 留在海水和同期海相碳酸盐岩中;其三,海水的盐度正常。本研究获取的 *Striatifera striata*、*Enteletoides shuichengensis* 的 Z 值分别为 135.48、135.41,代表海水盐度正常^[3],接近正常盐度的上限。

本文所选择的样品受沉积期后各种成岩变化影响虽小,但毕竟或多或少会受后期诸多因素的影响,而这些因素是多解性的,同位素组成是各种因素作用后的综合结果,因此对同位素组成与沉积环境关系的解释需通过资料的积累和实际工作经验的增长而作补充。

4 结论

(1) *Striatifera striata* 壳体全部为低镁方解石, *Enteletoides shuichengensis* 壳体中出现微量的 Fe、Ni, *Enteletoides shuichengensis* 可能遭受了成岩改造。两腕足壳中 Ni、Fe、Mn、Na、Sr 在 A—B 壳体横切面上关于直线 S—S' 对称性分布特征与壳体增生方式相一致,说明 *Enteletoides shuichengensis* 壳体受成岩作用改

造的影响极小,两个腕足化石壳原始信息保存程度均为良好;

(2) 宾夕法尼亚亚纪黔南珊瑚礁区的 *Striatifera striata* 和 *Enteletoides shuichengensis* 腕足壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值符合时代规律,海水盐度正常。据 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算得到古海洋温度介于 21.60~31.18℃,基本属于生物礁发育的最佳温度,因此生物生产力很高,藻礁与 *Fomitchevella* 珊瑚格架礁并行发育,规模巨大;

(3) 本研究中腕足壳具有较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值,分别为 4.784‰、4.782‰,可能与植物光合作用发生的同位素动力分馏有关,也可能由于大量有机碳被海洋沉积物埋藏,海水和碳酸盐因亏损 ^{12}C 而出现 $\delta^{13}\text{C}$ 值正漂移。

参考文献 (References)

- 魏菊英. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社,1988: 1-165 [Wei Juying. Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988, 1-165]
- Gong Enpu, Yang Hongying, Guan Changqing, et al. Unique recovery stage of reef communities after F/F event in a huge coral reef of Carboniferous, Southern Guizhou, China [J]. Science in China: Earth Sciences, 2004, 47(5): 412-418
- 林春明, 凌洪飞, 王淑君. 苏皖地区石炭纪海相碳酸盐岩碳和氧同位素演化规律[J]. 地球化学, 2002, 31(5): 415-423 [Lin Chunming, Ling Hongfei, Wang Shujun, et al. Evolution regularities of carbon and oxygen isotopes in Carboniferous marine carbonate rocks from Jiangsu and Anhui province [J]. Geochimica, 2002, 31(5): 415-423]
- Christoph Korte, Heinz W Kozur, Ja'n Veizer. $\delta^{13}\text{C}$ 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: 287-306
- 刘疆, 白志强. 生物对环境元素和稳定同位素的选择性及研究实例[J]. 世界地质, 2008, 27(4): 352-369 [Liu Jiang, Bai Zhiqiang. Biological selectivity of environmental elements and stable isotopes and its examples [J]. Global Geology, 2008, 27(4): 352-369]
- David Parkinson, Gordon B Curry, Maggie Cusack, et al. Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopod shells [J]. Chemical Geology, 2005, 219: 193-235
- Uwe Brand, Alan Logan, Norton Hiller, et al. Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography [J]. Chemical Geology, 2003, 198: 305-334
- Brand U. Biogeochemistry of Late Paleozoic North American brachiopods and secular variation of seawater composition [J]. Biogeochemistry, 1989, 7: 159-193
- Gordon B Curry, Anthony E Fallick. Use of stable oxygen isotope determinations from brachiopod shells in palaeoenvironmental reconstruction [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002,

- 182: 133-143
- 10 Rosenberg G D, Hughes W W, Tkachuck R D. Intermediary metabolism and shell growth in the brachiopod *Terebratalia transversa* [J]. *Lethaia*, 1988, 21: 219-230
- 11 Horng Sheng Mii, Ethan L Grossman, Thomas E Yancey, *et al.* Isotopic records of brachiopod shells from the Russian Platform: evidence for the onset of mid-Carboniferous glaciation [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 133-147
- 12 Xinqing Lee, Ruizhong Hu, Uwe Brand, *et al.* Ontogenetic trace element distribution in brachiopod shells: an indicator of original seawater chemistry [J]. *Chemical Geology*, 2004, 209: 49-65
- 13 Wadleigh M A V J. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in lower Paleozoic articulate brachiopods: implication for the isotopic composition of seawater [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 431-443
- 14 郑永飞. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-300 [Zheng Yongfei. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2000: 1-300]
- 15 Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, *et al.* Revised carbonate-water isotopic temperature scale [J]. *Bulletin of Geology Society of America*, 1953, 64: 1351-1326
- 16 Gasse F, Fontes J C, Plaziat J C, *et al.* Biological remains, Geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from north Sahara [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1987, 60: 1-46
- 17 张秀莲. 碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系 [J]. *沉积学报*, 1985, 3(4): 17-30 [Zhang Xiulian. Relationship between carbon and oxygen stable isotope in carbonate rocks and paleosalinity and paleotemperature of seawater [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1985, 3(4): 17-30]
- 18 吴秀元, 王军, 张宜. 中国前晚石炭世植物群的性质—对“前华夏植物群”的讨论 [J]. *古生物学报*, 2008, 47(1): 1-20 [Wu Xiuyuan, Wang Jun, Zhang Yi. Characteristics of pre-late Carboniferous flora of China: a note on pro-cathaysian flora [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2008, 47(1): 1-20]
- 19 巩恩普, 张永利, 关长庆, 等. 世界石炭纪生物礁发育基本特征 [J]. *古地理学报*, 2010, 12(2): 128-139 [Gong Enpu, Zhang Yongli, Guan Changqing, *et al.* Main features of the Carboniferous organic reefs in the world [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2010, 12(2): 128-139]
- 20 Whittington H B, Hughes C P. Ordovician geography and faunal provinces deduced from trilobite distribution [J]. *Phil. Trans., R. Soc. London*, 1972, 263, 235-278
- 21 Uwe Brand, Alan Logan, Norton Hiller, *et al.* Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography [J]. *Chemical Geology*, 2003, 198: 305-334
- 22 Jan Veizer, Davin Ala, Karem Azmy, *et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 59-88
- 23 Muehlenbachs K, Clayton R N. Oxygen isotope geochemistry of submarine greenstones [J]. *Canada Journal of Earth Science*, 1972, 9: 471-478
- 24 姜建军. 早石炭世上扬子地台区及其周缘古气候研究 [J], *岩相古地理*, 1991(3): 40-45 [Jiang Jianjun. Palaeoclimates on the upper Yangtze platform during the early Carboniferous [J]. *Lithofacies Paleogeography*, 1991(3): 40-45]
- 25 Thompson J B, Newton C R. Late Devonian mass extinction: Episodic climatic cooling or warming [J]. *Devonian of the World*, 1988, 3: 29-34
- 26 黄思静. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究 [J]. *地质学报*, 1997, 71(1): 45-53 [Huang Sijing. A study on carbon and strontium isotopes of late Paleozoic carbonate rocks in the upper Yangtze platform [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1997, 71(1): 45-53]
- 27 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 carbonates in Guanqi profile [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 12(3): 12-20]
- 28 彭花明, 郭福生, 严兆彬, 等. 浙江江山震旦系碳同位素异常及其地质意义 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 577-585 [Peng Huaming, Guo Fusheng, Yan Zhaobin, *et al.* Sinian carbon isotope anomalies and their geologic significance in Jiangshan, Zhejiang Province [J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 577-585]

Oxygen Isotope of Brachiopods from the Pennsylvanian Coral Reef Area in South Guizhou Province and Its Significance

YANG Li-li^{1,2} GONG En-pu¹ ZHANG Yong-li¹ GUAN Chang-qing¹
SUN Bao-liang¹ CHANG Hong-lun¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159)

Abstract Phylloid algal reefs are dominant in Pennsylvanian all over the world and well exposed in the south Guizhou, China. While the metazoan framework reefs develop well in this area, especially the presence of a rarely large-scale *Fomitchevella* coral reef, which is constructed mostly by big phacelloid *Fomitchevella*. As a result, South

Guizhou becomes a unique case of the Carboniferous reef. Stratigraphically, South Guizhou reefs belong to the Maping Formation (the Triticites Zone, Gzhelian, uppermost Pennsylvanian). The depositional environment of the Maping Formation is at shallow marine carbonate platform margin. Furthermore, the faunal association recorded point to a paleogeographical position in a low-latitude close to the equatorial realm in south China during the Pennsylvanian time. Thus, it can be inferred that the growth environment of Fomitchevella reefs is in a relative warm water, fitting the development of coral reefs.

Surely we can use fossil brachiopod shells to attain part of environmental information with respect to the development of Pennsylvanian Fomitchevella coral reef in South Guizhou. These fossil brachiopod samples were collected from the uppermost Pennsylvanian Fomitchevella coral reef deposits in South Guizhou of China and the preservation state of shells was tested using conventional selection criteria such as cathodoluminescence, microscopy, trace element analysis and X-ray diffraction analysis. Despite the selection of well-preserved shells using the conventional evaluation criteria, there are still concerns as to whether the selected brachiopod shells do indeed contain original seawater signals. Analyzed in-situ by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAICPMS), Fe, Mn, Ni, Sr, Na, Zn, Cr and Cd distribute symmetrically in shell transects of the fossil brachiopods *Striatifera striata* and *Enteletoides shuichengensis*. Symmetry of the trace element distribution pattern derived from shell growth bands and is considered an intrinsic and original ontogenetic property of the brachiopod shell chemistry. Ni, Fe, Mn, Na and Sr distribution is symmetrical in the well-preserved shells of the Pennsylvanian brachiopods *Striatifera striata* and *Enteletoides shuichengensis*, indicating that the selected shell by the conventional methods has preserved its original seawater signal for nearly 2.9 Ma.

Pennsylvanian large-scale Fomitchevella coral reef associated with brachiopods *Striatifera striata* and *Enteletoides shuichengensis* in the Triticites Zone, South Guizhou Province. X-ray diffraction analysis indicates that the chemical composition of *Striatifera striata* shell is pure low-Mg calcite and is free of any signs of diagenesis. Low Fe and Ni contents occurring in *Enteletoides shuichengensis* shell are indicative of slightly diagenetic alteration since recrystallization under reducing conditions tends to enrich shell calcite in Fe and Ni. Profiles of Ni, Fe, Mn, Na and Sr contents from hyperplasia symmetrically across the transverse section are nearly dissymmetrical in both brachiopod shells. Therefore, it supports a good preservation of both shells, and the diagenetic effect to fossil *Enteletoides shuichengensis* shell could be ignored. The carbon and oxygen isotopic composition of well-preserved brachiopod shells were investigated in order to get some information with respect to the depositional environment of large-sized Fomitchevella coral reef. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values of *Striatifera striata* and *Enteletoides shuichengensis* shells are -3.249‰ and -3.385‰ respectively, translated it into sea-surface water temperatures of 21.60°C to 31.18°C . These two brachiopod shells are high in $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of 4.784‰ and 4.782‰ respectively. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values are slightly higher in comparison to values of Gzhelian brachiopods ($+4.4 \pm 1.1\text{‰}$) from the Russian platform. Z value was 135 point to "normal" marine values assumed for the Pennsylvanian coral reef seawater.

Key words brachiopod shell; oxygen and carbon isotopes; trace element; Pennsylvanian; South Guizhou