

腕足壳体与碳酸盐岩全岩中碳、氧、锶同位素差异^①

程红光¹ 李心清¹ 黄思静² 王兵¹ 程建中¹

(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.成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610059)

摘要 利用碳酸盐岩中的地球化学信息反演是研究地质历史时期古环境、古气候变化的一种常用手段。上世纪八十年代前,学术界一直将碳酸盐岩全岩样品作为研究对象。近年来,腕足化石壳体引起了科学家的注意,认为相比碳酸盐岩全岩样品,腕足壳体能更为完好地保存原始的地球化学信息。研究通过对比四川龙门山泥盆纪腕足化石和碳酸盐岩全岩样品中碳、氧、锶同位素(黄思静、卢长武等人数据),发现腕足化石中氧同位素明显高于碳酸盐岩全岩;但碳、锶同位素基本一致。上述结果表明:相比腕足化石,碳酸盐岩全岩样品蕴含的地球化学信息虽有所差异,但在大多数情况下,尤其是缺乏腕足化石的时期,碳酸盐岩全岩蕴含的地球化学信息照样可以反演地质历史时期的古环境变化,尤其是碳、锶同位素。

关键词 腕足 同位素 碳酸盐岩全岩 古环境

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

中图分类号 P534.44 P597+.2 **文献标识码** A

海相碳酸盐岩 C、O、Sr 同位素是研究古气候、古海洋环境的一种常用手段。研究显示,碳酸盐岩中 C、O、Sr 同位素组成可以近似指示古海洋同位素组成变化^[1-3]。通过测定碳酸盐岩中 C、O、Sr 同位素组成,可以为认识古海平面变化、构造活动、全球气候冷暖、生物灭绝以及古海水温度、盐度变化等基础科学问题提供重要的依据^[3-4]。近年来,学术界还利用碳酸盐岩中 C、O、Sr 同位素组成探讨地球各个圈层之间的相互作用^[5]。

上世纪 80 年代前,碳酸盐岩 C、O、Sr 同位素研究对象基本上都是碳酸盐岩全岩样品;并且发现寒武纪以来,海水中氧同位素组成随着地质年代的变迁,逐渐变重^[6]。但是由于全岩样品较易受到成岩后生作用影响,该曲线的原始代表性一直遭受怀疑^[7]。为了排除成岩后生作用影响,学术界对具有较强的抵抗成岩后生作用能力的低镁方解石样品(腕足、箭石、有孔虫壳体、牙形石和少量早期成岩胶结物)展开了研究,结果显示寒武纪以来海水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐增加^[8]。然而,生物质的腕足壳体虽然成功地解决地球化学信息原生或次生问题,却无法回避生命效应以及生物壳体出露情况等问题。Popp 等^[9]对北美中泥盆世腕足化石壳体碳、氧同位素研究不仅发现采自不同地点的同位素化石氧同位素组成不同,还发现同

一地点不同属种的氧同位素组成存在差别。同年,Veizer 等在研究中泥盆世不同腕足化石的同位素组成时,认为腕足化石至少在属种级别上存在同位素“生命效应”^[12]。上述研究间接否认利用腕足化石 C、O、Sr 同位素进行古生代古环境研究的可能,也导致自 1986 年后,为数不多的腕足化石同位素研究都无法避免腕足化石生命效应的探讨^[13-15]。1995 年, Carpenter 等系统采集全球范围内不同海洋环境不同属种腕足样品,通过对比实测结果和理论值发现腕足壳体次级壳层不存在碳、氧同位素“生命效应”^[16]。李心清等(2000)对来自同一生存环境且保存程度相同的腕足化石壳体进行分析,在科、属、种级别上没有发现可检测的碳、氧同位素差异^[17-18]。至此,尽管仍有少数人认为腕足生物存在“生命效应”^[19],但腕足生物不存在同位素“生命效应”已为学术界大多数人所承认。然而,腕足化石出露情况,却受客观因素的影响;在自然生长过程中,腕足生物经历繁盛、消亡过程,必然会在某个时期出现腕足化石出露较少。比如 F/F 生物绝灭时期,基本上没有腕足化石出露,也导致目前很少有关该时期腕足同位素的报道^[10,20]。此外,第四纪物质覆盖以及采样过程中的各种阻碍,都不可避免的影响样品收集的密度。也正是这种原因,碳酸盐岩全岩样品仍然受到不

^①国家自然科学基金项目(批准号:41003006,40273011)与省科学技术基金(编号:2009GZ49244)联合资助
收稿日期:2014-01-14;收修改稿日期:2014-03-04

少研究者的青睐^[4]。然而,易受成岩蚀变作用影响的碳酸盐岩全岩样品是否仍然保存在原始的地球化学信息,碳酸盐岩全岩样品同腕足化石样品在 C、O、Sr 同位素究竟存在多大差异,值得探讨。Brand (1981)^[21]测定了多种碳酸盐岩中 C、O 同位素在成岩蚀变作用中的变化,发现相比文石或高镁方解石,低镁方解石的腕足化石更能保存原始同位素信息,腕足化石氧同位素组成高 1‰ 左右。2004 年 Brand 通过对腕足、三叶虫、胶结物以及碳酸盐岩全岩样品中 C、O、Sr 同位素的对比,认为没有遭受蚀变作用的腕足化石 C、O、Sr 同位素都能代表原始的地球化学信息;新鲜的胶结物可以用于 C、Sr 同位素反演;而碳酸盐岩全岩样品仅碳同位素组成在特殊条件下可以用于反演古环境变化^[3]。研究中通过对四川龙门山泥盆纪时期的碳酸盐全岩样品和腕足化石的系统采样,在保存鉴定的基础上,对比二者 C、O、Sr 同位素组成差异,为今后古生代环境变化研究提供理论基础。

1 研究区域及样品采集

研究剖面位于赤道附近^[22],在成都西北方向约 200 km,从东约 30~40 km 是江油县城。剖面从北川桂溪粮站附近开始,截至在沙窝子石灰窑。泥盆系顺着涪江支流平通河两侧,总长大约 13 km (图 1),单斜连续出露^[23]。研究区域主要是巨厚石英砂岩为主的碎屑岩沉积,从泥盆纪下统中部至中统下部,以碎屑岩与碳酸盐岩互层为主要特征;中统上部至上统,为碳酸盐岩的连续发育,沉积厚度大约为 4 700 m。腕足化石主要采集于金宝石组、观雾山组、土桥子组以及小岭坡组。下泥盆统平驿铺群以及上泥盆统沙窝子组以及茅坝组因化石出露稀少,未能采集腕足化石。由于研究对象为腕足化石样品,因其化石分布等原因,研究中采样间隔 0.2~15.0 m 不等。研究中碳酸盐岩全岩样品数据采用黄思静(1993、2002)以及卢武长(1994)所报道相关数据,详情请参考文献^[24-26]。

2 研究方法

2.1 样品的保存鉴定

腕足化石保存鉴定主要有以下三种方法:阴极发光实验、微体结构保存以及微量元素含量。将样品清洗干净,挑选不同角度进行切片,以备阴极发光实验使用;实验电压为 10 kV,电流强度 500 μ A(成都理工大学 CL8200 Mk5 阴极发光仪上完成)。微量元素

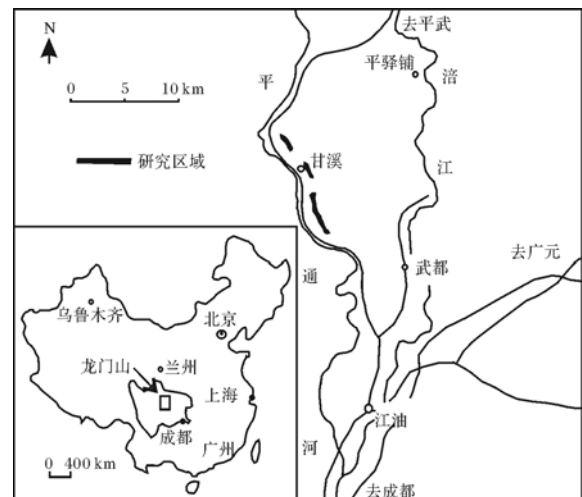


图1 研究区域的地理位置

Fig.1 The sketch map showing the sampling area

Fe、Mn、Sr 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—光发射光谱仪 ICP-OES 上完成测定。碳酸盐岩全岩样品采样中尽量避免开晶胶结的各种颗粒灰岩、结晶灰岩以及白云岩化的灰岩,主要收集发生重结晶的灰泥岩及腕足类壳体。所有样品均在阴极发光下进行检测,剔除少数发光较强的样品同位素资料^[24,26]。

2.2 碳、氧、锶同位素测定

经过清洗,风干的腕足壳体,利用 $\phi = 0.4$ mm 微钻头在双目显微镜下去除表层易受蚀变的壳体,尽量避开纤维层,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 型同位素质谱仪进行测定。称量研磨至 200 目风干的样品粉末 400 μ g,烘置 12 h (50 $^{\circ}$ C) 后,送入质谱仪完成测定。测试过程中使用 GBW04405、GBW04406、GBW04417 为氧同位素测试标准,测试数据均以 PDB 表示,测试精度为 $\sigma \leq 0.1\text{‰}$ 。碳酸盐全岩样品碳、氧同位素分析:粉末样品经过除去有机碳后,在 35 $^{\circ}$ C 恒温条件下与 100% 的磷酸反应 35~48 h,反应产生的 CO₂ 分离、纯化后在 MAT-251 质谱完成测定^[26]。

腕足化石锶同位素处理:称取腕足壳体粉末约 4 mg 溶解于盛有 2.5 mL 2.5 N 的超纯 HCl 中,室温下充分反应 2 h,然后蒸干,在充填有 Dowex-50W \times 8 树脂离子交换柱中进行铷、锶分离。锶同位素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室 Nu Plasma HR MC-ICP-MS 上进行。样品测试过程中使用 NBS987 进行标定,其测试平均值为 0.710 249,标准偏差为

0.000 011 (N=31)。碳酸盐岩全岩锶同位素分析在成都理工大学同位素分析室 MAT-261 质谱仪完成,样品经过 2.5 mol/L 的盐酸溶样,AG-50W ×8 树脂的离子交换柱分离和纯化。测试过程中每盘样品插入 8 件 NBS987 标准,标准样测量平均值为 $0.710 27 \pm 0.000 042$,全部分析数据的标准偏差在 0.000 016 ~ 0.000 284 范围内^[25]。

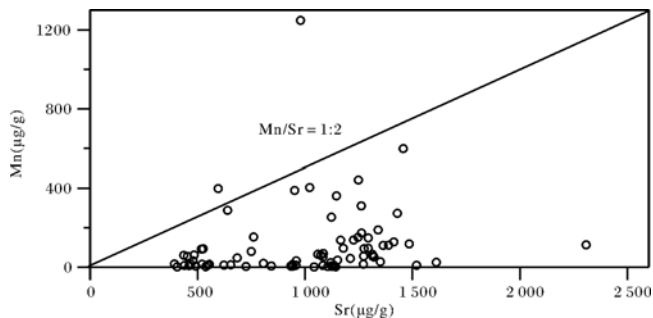


图2 腕足化石中 Sr、Mn 含量比值图

(样品中仅有 2 个化石壳体因 Mn 含量较高, Sr/Mn < 2。国际上目前应用微量元素判定标准: Sr > 400 µg/g, Mn < 250 µg/g^[27-28])

Fig.2 The Sr/Mn ratios in brachiopod fossil shells

(only two samples with high Sr/Mn ratios. Now the criteria of trace elements is : Sr > 400 µg/g, Mn < 250 µg/g^[27-28])

3 结果

3.1 保存鉴定

腕足化石微体结构观测结果表明腕足壳体结构保存基本完整,没有明显溶蚀及重结晶现象存在,当然,不排除极个别后期充填物蚀及重结晶现象存在。阴极发光实验中腕足化石壳体基本上不发光。此外,微量元素 Mn、Sr 等含量基本上满足目前国际上判别腕足化石保存完好的标准^[27-30],也同时符合 Denison 等(1994)^[31]认为 Sr/Mn 比值大于 2 的样品没有遭受成岩蚀变影响的条件(图 2)。上述三种保存鉴定方法的结果表明,研究中腕足化石样品保存完好,其地球化学信息可以代表原始的古生代环境信息。碳酸盐全岩样品的保存鉴定在黄思静等(1993, 2002)、卢武长等(1994)等文献中进行过介绍,通过采样过程中尽量避免采集重结晶的样品,结合阴极发光实验、微量元素结果以及同位素结果对全岩样品保存进行判定,对认为遭受成岩蚀变作用影响的同位素数据进行剔除,力求碳酸盐岩全岩同位素数据可以代表原始的海水同位素组成^[24-26]。

3.2 碳、氧、锶同位素对比

碳同位素组成:碳同位素组成变化如图 3 所示:碳酸盐全岩样品同腕足化石样品碳同位素组成变化

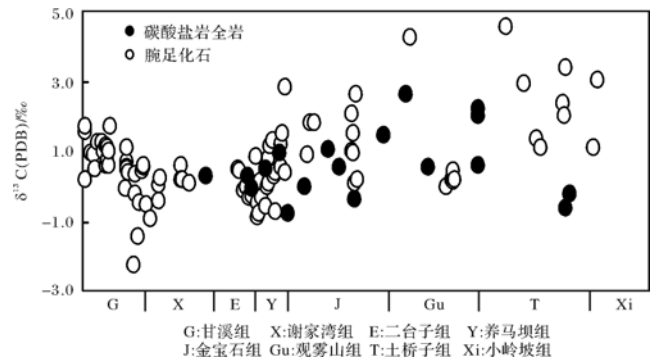


图3 碳酸盐岩全岩样品同腕足化石碳同位素差异比较 (为了便于记录,研究中将下泥盆统甘溪组起点标记为厚度 0,下同)

Fig.3 The comparison of carbon isotope from whole rocks carbonate and brachiopod fossil shells

基本一致。尽管在相同的时段,碳酸盐全岩样品中碳同位素组成基本上都分布在腕足化石中碳同位素组成的底部范围,但差别不大。

氧同位素组成:碳酸盐全岩样品和腕足化石样品中氧同位素组成对比(表 1)。结果显示:相比碳酸盐岩全岩样品中氧同位素,腕足化石氧同位素组成要高得多。其中下泥盆统表现尤为明显。

锶同位素组成:碳酸盐岩全岩样品锶同位素组成同腕足化石锶同位素组成在整体趋势上基本一致。但是就每个对应点而言,全岩样品中锶同位素组成比腕足化石中锶同位素组成高 0.000 020 ~ 0.000 100。此外,在厚度为 800 m 左右的地方,全岩样品锶同位素组成有个较为高值的平台,而腕足化石锶同位素组成有个较低值的平台,从而导致二者锶同位素组成整体趋势上有所差异。

表 1 四川龙门山剖面泥盆纪腕足化石同碳酸盐岩全岩氧同位素对比

Table 1 The comparison of oxygen isotope from whole rocks carbonate and brachiopod fossil shells in Longmen mountain in Sichuan province

地层系统	碳酸盐岩全岩 $\delta^{18}O\text{‰}(\text{PDB})$	腕足化石 $\delta^{18}O\text{‰}(\text{PDB})$
上统 小岭坡组	-6.74 ~ -4.73	-5.54
土桥子组	-10.88 ~ -6.82	-6.04 ~ -4.04
中统 观雾山组	-7.60 ~ -4.58	-5.52 ~ -3.97
金宝石组	-8.12 ~ -5.58	-6.29 ~ -4.44
下统 养马坝组	-7.21 ~ -6.31	-7.59 ~ -3.95
二台子组	-6.47 ~ -5.74	-6.90 ~ -4.44
谢家湾组	-11.59 ~ -8.34	-8.87 ~ -4.80
甘溪组	-8.58 ~ -7.13	-9.65 ~ -5.02

注:为对比方便,表中泥盆纪分界按卢武长(1994)所列。

4 讨论

桑树勋等(2004)^[32]提出碳酸盐岩是一类最常见的内源沉积岩。通过对碳酸盐矿物中碳、氧稳定同位素的组成及其变化的测定能够示踪沉积盆地、沉积环境、成岩环境及其形成地质过程。针对碳酸盐岩碳、氧同位素的研究主要从三个方面展开:①提取同位素组成及其变化趋势,示踪古海洋、古气候、古地理特征及演化;②根据同位素组成及其变化规律,结合其保存情况,研究成岩环境条件和成岩过程;③研究同位素组成的地层分布和突变,划分、对比地球化学地层。前人的大多数研究都是针对上述某个方面进行探讨。但是,无论上述那个方面的研究,碳酸盐岩中同位素组成具有原始性是个必要的前提。近年来,由于其低镁方解石的壳体成份(能够较强抵抗成岩后生作用的改造),腕足生物被认为是指示古海水原始地球化学信息的理想研究对象^[33-35]。一般情况下,成岩后生改造作用造成碳酸盐岩中 Fe、Mn 含量升高, Sr、Na 含量降低,同时伴随着¹⁸O 的流失^[36]。所以从理论上讲,有着同样经历的腕足化石和碳酸盐全岩样品,如果同时遭受较为强烈的成岩蚀变作用的影响,其氧同位素组成都应该明显偏离原始值。如果仅遭受轻微的成岩蚀变作用,腕足生物壳体较强抵抗成岩作用影响的能力就会得以体现。研究结果显示:腕足化石中氧同位素组成明显高于全岩样品氧同位素组成,并且幅度达 1‰~2‰(表 1)。尽管腕足化石中氧同位素组成不一定代表着原始的海水氧同位素组成,但相比碳酸盐岩全岩样品中的氧同位素组成,腕足生物壳体中氧同位素组成更加接近原始的古海水氧同位素组成。根据 Lea(2003)^[37]研究表明温度变化引起相应的氧同位素组成变化为 0.20 ‰/°C,可以推算利用碳酸盐全岩样品氧同位素组成所反演的温度要比利用腕足化石氧同位素反演的温度高达 5°C~10°C,如此大的温度差异是现实生活中生物所不能承受的^[38]。也从侧面证实碳酸盐全岩样品中氧同位素组成远偏离真实的氧同位素组成,无法应用于古环境、古气候研究中。

Brand(2004)^[3]对二叠纪—寒武纪不同时期各类碳酸盐岩样品保存原始地球化学信息的性能进行了评估,认为某些情况下,经过仔细的检测和评估,碳酸盐全岩样品中碳同位素组成可以用于代表原始的海水碳同位素组成。Buggisch(2006)也认为碳酸盐全岩样品碳同位素组成可以代表地质历史时期的古

海水碳同位素变化,并利用碳酸盐岩全岩样品构建了欧洲中南部地区泥盆纪时期的碳同位素演化曲线^[4]。研究中,碳酸盐全岩样品中碳同位素组成相比具有较强抵抗成岩后生作用的腕足壳体的碳同位素而言,仅在碳同位素组成数量上有着微小的差异,全岩样品中碳同位素组成位于腕足化石碳同位素组成低值,但整个变化趋势相似(图 3)。这一现象同 Brand(2004)以及 Buggisch(2006)的结论一致,表明碳酸盐岩全岩样品碳同位素组成可以用于指示地质历史时期的古海水碳同位素变化。这是因为虽然碳酸盐岩全岩样品抵抗成岩蚀变作用的能力没有具有低镁方解石结构的腕足壳体强,但是在低水岩比值且封闭条件下,经历了蚀变作用影响的碳酸盐岩继承了原始碳酸盐岩中的碳同位素组成^[39]。成岩后生作用的影响仅仅造成碳酸盐岩中碳同位素组成的微弱变化。

从二叠纪一直到寒武纪早期,Brand(2004)^[3]认为碳酸盐岩全岩样品无法反演真实的海水锶同位素组成。然而,黄思静(2002)^[25]报导四川龙门山泥盆纪时期碳酸盐岩全岩样品中锶同位素组成,同 McArthur(2001)^[40]报导的世界范围内锶同位素组成演化中泥盆纪时期基本一致。近年来, van Geldern(2006)^[10]报导的泥盆纪腕足化石的锶同位素,同黄思静(2002)报导的锶同位素在演化趋势上较为相似,但绝对值上稍低。上述论述表明:碳酸盐全岩样品中锶同位素组成有可能反演古海水中锶同位素变化。研究中,腕足化石锶同位素组成同碳酸盐岩全岩样品中锶同位素组成对比结果显示,全岩样品中锶同位素组成整体比腕足锶同位素组成高 0.000 020~0.000 100。通常情况下,后期成岩蚀变过程中,参于其中的液体含有较高放射性含量的⁸⁷Sr,就导致容易遭受成岩蚀变作用影响的碳酸盐岩全岩样品中锶同位素组成较高。当然,不排除由于分析仪器的不同,造成锶同位素组成上的误差。对于 800 m 左右碳酸盐岩全岩样品高值平台,黄思静(2002)认为可能是由于区域环境因素的影响^[25]。但研究中腕足化石锶同位素组成同 van Geldern(2006)报导的基本一致。碳酸盐岩全岩样品中的高值平台可能是由于成岩蚀变作用的影响。

5 结论

尽管研究中碳酸盐全岩样品同位素和腕足化石同位素数据对比存在很多的问题:比如可能因为不同

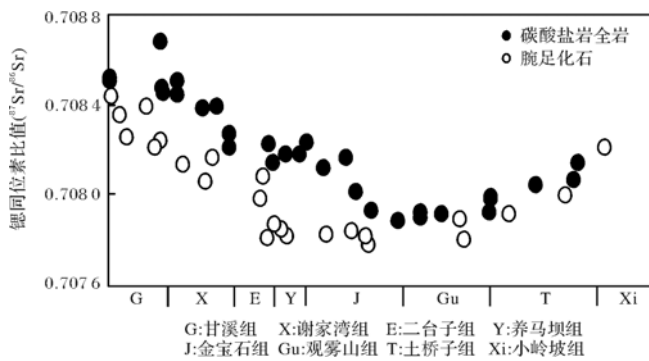


图4 碳酸盐岩全岩样品同腕足化石样品中锶同位素比较

Fig.4 The comparison of strontium isotope between whole rocks carbonate and brachiopod fossil shells

的仪器进行测定影响到数据的差异;保存鉴定的差异导致数据缺乏对比的平台。但二者同位素组成对比显示:相比碳酸盐岩全岩样品,腕足壳体保存的同位素信息更为接近真实的原始值。由于成岩蚀变容易造成碳酸盐岩全岩中氧同位素大量流失,全岩样品中氧同位素组成至少低于真实值1‰~2‰,这将给古温度计算带来5℃~10℃的偏差。锶同位素低于碳酸盐岩全岩样品,但锶同位素演化趋势基本一致;碳同位素基本一致。上述结果表明:同腕足化石相比,尽管碳酸盐岩全岩样品蕴含的地球化学信息有所差异,但在大多数情况下,尤其是缺乏腕足化石的时期,碳酸盐岩全岩蕴含的地球化学信息照样可以反演地质历史时期的古环境变化,尤其是碳、锶同位素。

参考文献 (References)

- 1 Veizer J, Bruckschen P, Pawellek F, et al. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132(1/2/3/4): 159-172.
- 2 Veizer J, Buhl D, Diener A, et al. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132(1/2/3/4): 65-77.
- 3 Brand U. Carbon, oxygen and strontium isotopes in Paleozoic carbonate components: an evaluation of original seawater-chemistry proxies[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1/2): 23-44.
- 4 Buggisch W, Joachimski M M. Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1/2): 68-88.
- 5 陈代钊,王卓卓,汪建国. 晚泥盆世地球各圈层相互作用与海洋生态危机:来自高分辨率的沉积和同位素地球化学证据[J]. *自然科学进展*, 2006, 16(4): 439-448. [Chen Daizhao, Wang Zhuozhuo, Wang Jianguo. The interactions of each layer in Earth and the crisis of marine ecological in Late Devonian: the evidence from the high resolution sedimentary and isotope values[J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(4): 439-448.]
- 6 Veizer J, Hoefs J. The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(11): 1387-1395.
- 7 Killingley J S. Effects of diagenetic recrystallization on $^{18}O/^{16}O$ values of deep-sea sediments[J]. *Nature*, 1983, 301(5901): 594-597.
- 8 Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 59-88.
- 9 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.
- 10 van Geldern R, 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.
- 11 Lowenstam H A. Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil Brachiopods and their bearing on the history of the oceans[J]. *The Journal of Geology*, 1961, 69(3): 241-260.
- 12 Veizer J, Fritz P, Jones B. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(8): 1679-1696.
- 13 Wadleigh M A, Veizer J. $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ in lower Paleozoic articulate brachiopods: Implications for the isotopic composition of seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(1): 431-443.
- 14 Mii H S, Grossman E L. Late Pennsylvanian seasonality reflected in the ^{18}O and elemental composition of a brachiopod shell[J]. *Geology*, 1994, 22(7): 661-664.
- 15 Qing Hairuo, Veizer J. Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(20): 4429-4442.
- 16 Carpenter S J, Lohmann K C. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of modern brachiopod shells[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(18): 3749-3764.
- 17 李心清,万国江,周会. 腕足化石壳体氧、碳同位素生命效应问题研究[J]. *自然科学进展*, 2000, 10(5): 435-442. [Li Xinqing, Wan Guojiang, Zhou Hui. The study of vital effect of oxygen, carbon isotope on brachiopod fossil shells[J]. *Progress of Natural Science*, 2000, 10(5): 435-442.]
- 18 Lee Xinqing, Wan Guojiang. No vital effect on $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of fossil brachiopod shells, Middle Devonian of China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(15): 2649-2664.
- 19 Parkinson D, Curry G B, Cusack M, et al. Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopod shells[J]. *Chemical Geology*, 2005, 219(1/4): 193-235.
- 20 程红光,李心清,袁洪林,等. 泥盆纪海水的碳、氧同位素变化——来自腕足化石的同位素记录[J]. *地球学报*, 2009, 30(1): 79-88. [Cheng Hongguang, Li Xinqing, Yuan Honglin, et al. Carbon and oxygen isotope variations of Devonian seawater: isotopic records from

- brachiopod fossil shell[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2009, 30(1): 79-88.]
- 21 Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 2, Stable isotopes[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1981, 51(3): 987-997.
- 22 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:自然科学版*, 1998, 34(6): 807-812. [Bai Zhiqiang. The paleogeographical position and drift of the southern China Plate in Devonian[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1998, 34(6): 807-812.]
- 23 中国地质科学院成都地质矿产研究所, 中国地质科学院地质研究所. 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: 1-158. [Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences. *Devonian Stratigraphy, Paleontology and Sedimentary Facies of Longmenshan, Sichuan*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 1-158.]
- 24 黄思静. 川西北甘溪中、上泥盆统海相碳酸盐岩的碳、锶同位素组成及其地质意义[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, northwestern Sichuan province and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1993, 9(Suppl.): 214-221.]
- 25 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): 945-952. [Huang Sijing, Shi He, Zhang Meng, et al. Global correlation of strontium isotopic evolutionary curve and marine facies stratigraphic dating of the Devonian in the Longmen mountains areas[J]. *Progress in Natural Science*, 2002, 12(9): 945-952.]
- 26 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 Shaoqian, et al. Isotope stratigraphic curves of Devonian marine carbonates in Ganxi profile[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 12(3): 12-20.]
- 27 Korte C, Jasper T, Kozur H W, et al. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 224(4): 333-351.
- 28 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.
- 29 Morrison J O, Brand U. Geochemistry of recent marine invertebrates[J]. *Geoscience Canada*, 1986, 13(4): 237-254.
- 30 Brand U. Global climatic changes during the Devonian-Mississippian: Stable isotope biogeochemistry of brachiopods[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1989, 75(4): 311-329.
- 31 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.
- 32 桑树勋, 郑永飞, 张华, 等. 徐州地区下古生界碳酸盐岩的碳、氧同位素研究[J]. *岩石学报*, 2004, 20(3): 707-716. [Sang Shuxun, Zheng Yongfei, Zhang Hua, et al. Researches on carbon and oxygen stable isotopes of Lower Paleozoic carbonates in Xuzhou area[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(3): 707-716.]
- 33 Samtleben C, Munnecke A, Bickert T, et al. Shell succession, assemblage and species dependent effects on the C/O-isotopic composition of brachiopods -- examples from the Silurian of Gotland[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1/2): 61-107.
- 34 Brand U, Brenckle P. Chemostratigraphy of the Mid-Carboniferous boundary global stratotype section and point(GSSP), Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2001, 165(3/4): 321-347.
- 35 Wenzel B. Differential preservation of primary isotopic signatures in Silurian brachiopods from northern Europe[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(1): 194-209.
- 36 Anderson T F, Arthur M A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems[M]// *Stable Isotopes in Sedimentary Geology: SEPM, Short Course No.10. Soc Econ Paleontologists & Mineralogists*, 1983: 1-151.
- 37 Lea D W. Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures[M]// Elderfield H. *The Oceans and Marine Geochemistry*. New York: Elsevier, 2003: 365-390.
- 38 Brock T D. Life at high temperatures[J]. *Science*, 1985, 230(4722): 132-138.
- 39 Marshall J D. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation[J]. *Geological Magazine*, 1992, 129(2): 143-160.
- 40 McArthur J M, Howarth R J, Bailey T R. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3; Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age[J]. *The Journal of Geology*, 2001, 109(2): 155-170.

The Discrepancy in Carbon, Oxygen and Strontium Isotope between Brachiopod Fossil Shells and the whole Carbonate Rocks

CHENG HongGuang¹ LI XinQing¹ HUANG SiJing² WANG Bing¹ CHENG JianZhong¹

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

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Geology and Exploitation, Chengdu 610059)

Abstract: It is common method to utilize the geochemical information in carbonate rocks to study the ancient environment and climate changes in the geological history. As in early 1980s, the whole-rock carbonate was studied as main samples. Recently, more attentions has been attracted by brachiopod fossil shells because of their composition which was the low magnesium calcite with high capacity to resist the diagenetic alteration. In this study, the comparison of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ respectively from brachiopod fossil shells and whole carbonate rocks in Longmen mountain in Sichuan province showed: there was higher $\delta^{18}\text{O}$ values in brachiopod shells, and similar trend in the evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ between brachiopod fossil shells and the whole rocks carbonate. These results indicated that the geochemical information in the whole rocks carbonate still could be used to as an indicator for reconstructing the evolution of paleoclimate although there were some differences in the geochemical information between the whole rocks carbonate and brachiopod fossil shells, especially in the period within lack of brachiopod fossil shells.

Key words: brachiopod; isotope; whole-rock carbonate; paleoenvironment