

云南富宁地区泥盆系—石炭系界线碳、氧同位素特征及对海平面变化的响应

李小军^{1,2}, 李波^{1*}, 刘兵², 关奇², 李序贵², 田素梅²

LI Xiaojun^{1,2}, LI Bo^{1*}, LIU Bing², GUAN Qi², LI Xugui², TIAN Sumei²

1.昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

2.云南省地质调查院, 云南 昆明 650216

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. Yunnan Institute of Geological Survey, Kunming 650216, Yunnan, China

摘要:右江盆地沉积连续的泥盆纪—石炭纪岩石地层,是中国泥盆纪与石炭纪之交 Hangenberg 生物大灭绝事件的重点研究区域。选取右江盆地西缘云南富宁地区晚泥盆世—早石炭世地层,在岩石地层学研究的基础上对碳酸盐岩进行系统的碳、氧同位素组成研究。富宁地区晚泥盆世—早石炭世地层存在不同幅度的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 负向偏移,尤其在泥盆系—石炭系界线附近负偏移明显, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏移层位与层序地层学转换及古生物灭绝事件发生层位一致,反映了晚泥盆世法门期海平面下降和早石炭世的海侵事件。研究区泥盆系—石炭系界线附近 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏趋势与右江盆地内 $\delta^{13}\text{C}$ 值演化偏移相似,华南其他典型剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 值亦呈现不同幅度的负向偏移,泥盆纪与石炭纪之交的碳同位素演化序列与欧洲、北美地区 $\delta^{13}\text{C}$ 值负向偏移反映的海平面下降事件一致,具全球性对比意义。

关键词:泥盆系—石炭系界线;碳、氧同位素;碳酸盐岩;云南富宁地区

中图分类号:P534.44;P534.45;P597 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2021)07-1047-10

LI X J, LI B, LIU B, GUAN Q, LI X G, TIAN S M. Carbon and oxygen isotopes across Devonian and Carboniferous boundary in the Funing area of Yunnan Province and the response to sea-level changes. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(7): 1047-1056

Abstract: Youjiang Basin in which continuous strata from Devonian to Carboniferous were deposited is the key area for the study of Hangenberg biological extinction event between Devonian and Carboniferous in China. The Upper Devonian to Lower Carboniferous strata of Funing area in the western margin of the Youjiang Basin were selected to systematically study carbon and oxygen isotopic compositions of carbonate rocks based on the litho-stratigraphic research. Negative shifts of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ with different amplitudes exist in the Upper Devonian to Lower Carboniferous in the Funing area, especially near the Devonian-Carboniferous boundary. The layers in which $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ shifts are consistent with the sequence of stratigraphic transformation and paleontological extinction events, which reflected the decline of sea level during the Famennian stage of the Late Devonian and the transgression events in the Early Carboniferous. The negative $\delta^{13}\text{C}$ shift near the Devonian-Carboniferous boundary in the study area is similar to the evolutionary shift of $\delta^{13}\text{C}$ values in Youjiang Basin. The $\delta^{13}\text{C}$ values in other typical sections in South China all show negative shifts of different magnitudes. The evolutionary sequence of carbon isotopes near the Devonian-Carboniferous boundary is consistent with the sea-level

收稿日期:2020-09-10;修订日期:2020-12-21

资助项目:中国地质调查局项目《全国陆域及海区地质图件更新与共享》子项目《云南省系列地质图件数据处理与洋板块地质研究》(编号:DD20190370)、《云南1:5万陆伦街、富宁县、木卓、郎恒幅区域地质矿产调查》(编号:12120100000150008-04)、云南省自然资源厅地勘基金项目《云南1:5万万寿山幅、宜良县幅、澄江县幅、百灵寺幅区域地质调查》(编号:D201902)

作者简介:李小军(1986-),男,硕士,工程师,从事区域地质调查研究。E-mail:954941936@qq.com

* **通信作者:**李波(1964-),男,博士,教授,从事矿床地质学研究。E-mail:2757179920@qq.com

decline events reflected by the offset of $\delta^{13}\text{C}$ values in Europe and North America, which shows global correlation significance.

Key words: Devonian–Carboniferous boundary; carbon and oxygen isotopes; carbonate rock; Funing area, Yunnan

古代海相碳酸盐岩碳、氧稳定同位素组成能近似地反映同时期古海洋同位素的组成,从而反映当时的古气候和古环境^[1-2]。碳同位素不仅可以在缺少古生物地层时作为地层划分对比的可靠手段,更是研究古海洋、古气候变化的一种常规方法^[3]。泥盆纪与石炭纪之交的 Hangenberg 生物大灭绝事件,是古环境、古生物过渡期的标志,大量研究表明其影响因素是多方面共同作用的结果,该危机从晚泥盆世黑色页岩一直延续到早石炭世。泥盆纪—石炭纪的转变也伴随着全球碳循环的明显扰动,碳同位素的偏移通常认为是有机碳的埋藏增强和大气二氧化碳的降低^[4]。然而,受沉积环境、岩相变化的影响,不同地区的碳同位素偏移量和可对比性尚不清楚。

云南富宁地区地处右江盆地南西缘,前人已对盆地特征做过比较详细的研究,但主要集中于古生物学、传统地层学和古地理的研究^[5-15]。化学地层学,特别是碳、氧同位素的研究较少,且主要集中在广西、贵州境内^[4, 16-19],云南富宁地区暂无相关报道。本文选取富宁地区的典型剖面,对泥盆系—石炭系界线地层碳酸盐岩样品进行系统采样,在野外详细的地层剖面测制、镜下薄片和牙形石采集、鉴定分析的基础上,完成了碳、氧同位素测定,分析泥盆系—石炭系界线附近碳、氧同位素的偏移和演化特征,探讨晚泥盆世—早石炭世碳、氧同位素演化特征及其所反映的古环境演化特征。

1 地质背景

右江盆地位于滇东、黔南与桂西交接部位,大地构造上位于特提斯构造带东端,地处古特提斯构造域与环太平洋构造域复合部位(图 1-a)^[20],是在南华加里东造山带夷平的基础上发育起来的再生盆地^[21-22]。早泥盆世晚期—石炭纪,伴随着古特提斯洋的开启和扩张,扬子板块南缘发生裂解作用并形成了初始的右江盆地,盆地内地层以连续完整出露的上古生界和中生界为主,多样化沉积建造明显。泥盆纪、石炭纪地层分布广泛,沉积类型多样,有浅水台地相、台地前缘斜坡相和深水盆地相,具有沉积类型齐全、化石丰富、地层出露良好等特点,

是研究泥盆系—石炭系界线的理想地区,国际泥盆系—石炭系界线辅助层型剖面——广西桂林南边村剖面即位于盆地内。

富宁地区位于云南东南与广西西南部交界部位(图 1-b)^[6],广泛出露泥盆系—二叠系。晚泥盆世—石炭纪发育碳酸盐岩台地相、台地边缘相、台地边缘斜坡相、盆地相(台沟相)等多种沉积环境,并存在深水盆地沉积体系、台地前缘斜坡沉积体系和碳酸盐岩台地边缘沉积体系自下而上依次叠覆的现象。晚泥盆世区内深水盆地相榴江组主要沉积深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩,产丰富的竹节石及少量的三叶虫,台地前缘斜坡相五指山组底部为灰、浅肉红色泥质条带微泥晶灰岩,向上泥质含量减少,主要为瘤状灰岩、条带状微泥晶灰岩、灰质白云岩等,台地边缘滩相革当组主要岩性为灰、浅灰色鲕粒灰岩、含鲕粒微泥晶灰岩。该时期碳酸盐岩碳、氧稳定同位素演化特征研究可为海平面升降变化研究提供证据。

2 剖面岩石、古生物学特征

本文基于 1:5 万区域地质调查的最新研究成果^①,以富宁地区蒋家湾剖面和小弄剖面晚泥盆世—早石炭世的碳酸盐岩作为研究对象,通过野外详细的地层剖面测制和系统采样,开展碳、氧同位素的研究。小弄剖面(起点:北纬 23°40′8.04″、东经 105°27′27.40″),位于云南省广南县八宝镇小弄以西约 200 m,临近广南县与富宁县交界,距 323 国道约 6 km。剖面基本沿着乡村公路测制,露头良好、层序清楚、化石丰富。该剖面下部上泥盆统出露不全,笔者根据岩性组合及牙形石分布特征,将该剖面南东侧的蒋家湾剖面(起点:北纬 23°39′56.04″、东经 105°28′19.94″)作为补充,对上泥盆统进行了系统的样品采集和分析测试。两剖面相隔约 1.2 km,其岩性组合在横向上变化不明显,垂向上各地层间接触关系清晰,蒋家湾剖面侧重晚泥盆世地层研究,而小弄剖面重点对其早石炭世地层进行研究,本文通过横向对比将 2 条剖面合二为一进行探讨,以下简称蒋家湾(小弄)剖面。

晚泥盆世—早石炭世地层自下而上依次为上

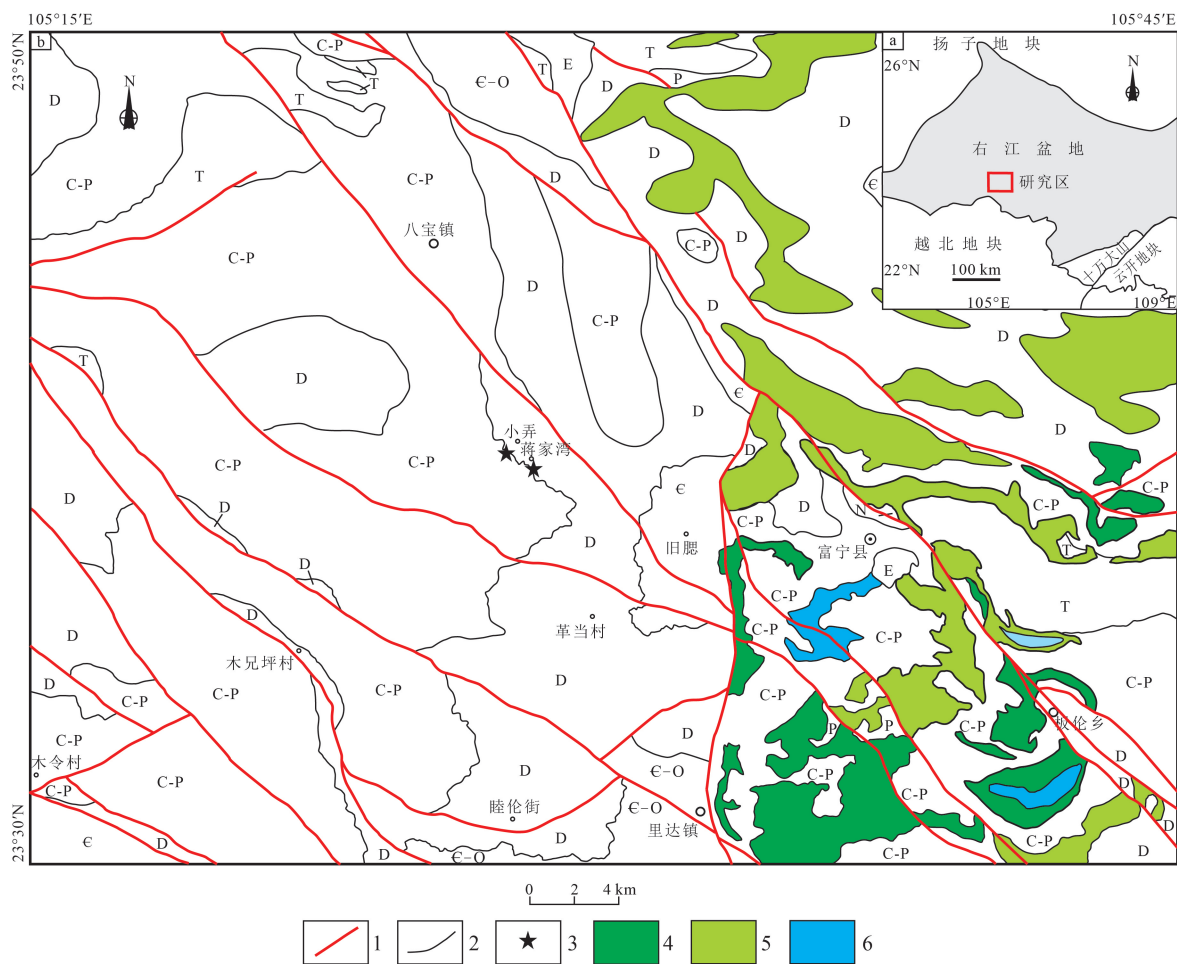


图 1 研究区大地构造位置(a)^[20]及地质简图(b)^[6]

Fig. 1 Tectonic location(a) and geological map(b) of the researching area

Є-O—寒武系—奥陶系; D—泥盆系; C-P—石炭系—二叠系; T—三叠系; E—古近系; N—新近系;

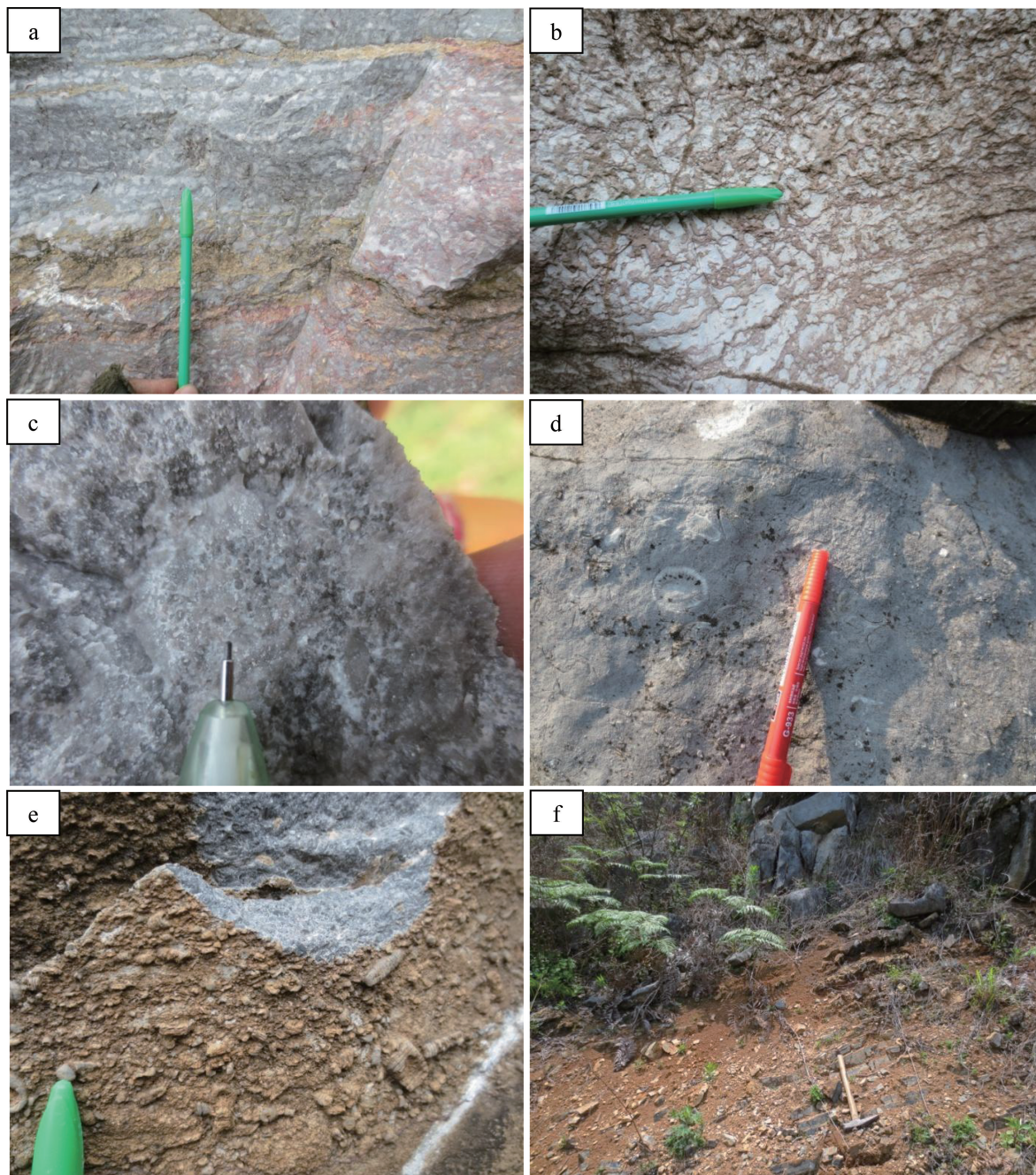
1—断层界线; 2—地层界线; 3—剖面位置; 4—二叠纪基性侵入岩; 5—三叠纪基性侵入岩; 6—三叠纪中性侵入岩

泥盆统五指山组(D_3w)、革当组(D_3g)及石炭系黄龙组($C_{1-2}h$)。晚泥盆世台地前缘斜坡相的五指山组底部与下伏深海盆地(台沟)相榴江组灰色、深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩整合接触,五指山组上覆革当组为台地边缘滩环境沉积。剖面中榴江组、五指山组与革当组自下而上依次叠覆产出,表现出晚泥盆世明显的海退过程。上泥盆统革当组与石炭系黄龙组直接接触,表现出明显的岩性突变,有利于地层横向对比。

五指山组总体岩性组合为灰色—浅肉红色纹层状、扁豆状、瘤状泥微晶灰岩(图版 I -a、b)、泥质条带灰岩、薄层泥晶灰岩夹灰质白云岩、条带状含白云石微—泥晶灰岩,上部偶见少量的条带状鲕粒灰岩。革当组为灰色鲕粒灰岩(图版 I -c)、泥微晶灰

岩、含生物碎屑鲕粒灰岩、微—亮晶灰岩,缝合线构造发育。黄龙组为灰色—浅灰色厚层—块状生物碎屑灰岩(图版 I -d、e)、含砂屑生物碎屑灰岩、微晶生物碎屑灰岩,夹灰色薄层硅质海百合屑灰岩及燧石条带、透镜体,富含海百合茎、腕足化石,含少量的珊瑚、双壳、苔藓虫等。剖面泥盆系—石炭系界线位于小弄剖面第 5 层与 6 层之间,对应蒋家湾剖面第 22 层与 23 层之间,接触界面处均见厚度不等的灰色薄层硅质岩、钙质硅质岩及少量的硅质泥岩,其中,小弄剖面泥盆系—石炭系界线附近见厚约 35 cm 的深灰色薄层硅质岩夹硅质泥岩(图版 I -f),其层位与黄茆剖面泥盆系—石炭系界线处发育的长顺页岩相当^[19]。研究区发现的深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩可能揭示了 Hangenberg 事件,

图版 I Plate I



a.瘤状泥微晶灰岩;b.瘤状灰岩风化特征;c.鲕粒灰岩;d.含珊瑚生屑灰岩;e.海百合屑灰岩;f.泥盆系—石炭系界线处的薄层硅质岩

是中国、欧洲和北美的许多地区沉积的灰色或黑色页岩^[23]同时异相的沉积物。

剖面测制过程中采获丰富的牙形刺(待刊数据),五指山组及革当组下部采获大量的泥盆纪法门早中期繁盛的 *Palmatolepis* 类^[24]: *Palmatolepis subperlobata* Branson et Mehl, *Palmatolepis delicatula clarki* Ziegler, *Palmatolepis sihongshanensis* Wang, *Palmatolepis* aff. *subrecta* Miller et Youngquist, *Palmatolepis marginifera*

marginifera Helms 等,其中包含 *Palmatolepis marginifera* 带化石 *Palmatolepis marginifera marginifera* Helms,革当组顶部采获始现于法门晚期泥盆系—石炭界线附近的 *Pseudopolygnathus* 和 *Bispathodus* 类^[24]: *Pseudopolygnathus marburgensis trigonicus* Ziegler, *Bispathodus aculeatus aculeatus* Branson et Mehl,并在剖面最上部采获法门期最上部的 *Siphonodella praesulcata* 带化石 *Siphonodella* cf. *praesulcata* Sandberg;在泥盆系—石炭系界线之上黄

龙组底部采获石炭纪杜内期 *Gnathodus typicus* 带化石 *Gnathodus typicus* Mophotype. 1, *Gnathodus punctatus typicus* Mophotype. 2; 中部采获维宪期 *Gnathodus bilineatus bilineatus* 带化石 *Gnathodus bilineatus bilineatus* (Roudy) 及 *Lochriea comutata* 带化石 *Lochriea comutata* Branson et Mehl 等。剖面中采获的牙形刺分子为研究提供了良好的年代和生物地层学基础, 对开展碳、氧同位素研究及泥盆系—石炭系界线地层碳、氧同位素地层演化具有重要意义。

3 样品采集、处理和测试

本次测试样品采集于蒋家湾(小弄)剖面。样品控制地层包括上泥盆统五指山组、革当组及石炭系黄龙组。样品主要通过野外剖面测制分层, 不等距采集, 在泥盆系—石炭系界线附近采样密度加大。采样时, 考虑到干扰因素对测试结果的影响, 只采取无后期蚀变、无方解石脉充填、无破碎现象的新鲜岩石。共采集 31 件测试样品。

所有测试样品均由中国地质调查局武汉地质调查中心同位素地球化学研究室完成。碳酸盐矿物和岩石的碳和氧同位素组成采用 GasBench II 和质谱 MAT253 联机分析完成: 将装有适量样品的 12 ml 样品瓶置于 GasBench II 恒温槽中, 氮气吹扫完空气后加入 6 滴 100% 磷酸, 72℃ 恒温反应至少 4 h 后, 将反应生成的 CO_2 通过载气经 70℃ 的色谱柱分离后进入 MAT253 测定碳和氧同位素组成。分析全过程采用国家和国际标样及重复样(数量为样品总数的 30%) 进行质量监控。①与样品同时测定的国家标准 GBW04416 的结果为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.61 \pm 0.05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -11.59 \pm 0.06\text{‰}$, 与其证书值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.61 \pm 0.03\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -11.59 \pm 0.11\text{‰}$) 完全一致; ②国家标准 GBW04406 的结果为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10.88 \pm 0.04\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -12.47 \pm 0.03\text{‰}$, 与其证书值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10.85 \pm 0.05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -12.40 \pm 0.15\text{‰}$) 在误差范围内完全一致; ③国际标准 NBS19 的结果为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.96 \pm 0.05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -2.15 \pm 0.06\text{‰}$, 与其证书值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.95\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -2.2\text{‰}$ 在误差范围内完全一致; ④重复样测定结果在误差范围内完全一致。标样和重复样监控结果表明, 样品的测定结果可信可靠。本文将样品的测试数据(PDB 标准)按采样剖面及层位列于表 1。

4 测试结果与分析

碳、氧稳定同位素测试结果(表 1)表明, $\delta^{13}\text{C}$ 值分布于 $+0.68\text{‰} \sim +5.00\text{‰}$ 之间, 平均值 $+3.13\text{‰}$ 。上泥盆统法门阶五指山组下部 $\delta^{13}\text{C}$ 由 $+3.05\text{‰}$ 逐渐减少至 $+1.58\text{‰}$, 表现出明显的负向偏移, 随后恢复至 $+2.61\text{‰}$, 经过一次较弱的负向偏移后, $\delta^{13}\text{C}$ 呈现出明显的正向偏移, 达到峰值 $+3.30\text{‰}$ 。革当组下部 $\delta^{13}\text{C}$ 值较稳定, 处于 $+2.73\text{‰} \sim +3.05\text{‰}$ 之间, 平均值为 $+2.91\text{‰}$, 微波状动荡起伏, 中部发生一次较明显的负向偏移, $\delta^{13}\text{C}$ 值由 $+2.87\text{‰}$ 降至 $+1.94\text{‰}$, 随后发生缓慢下降, 泥盆系—石炭系界线之下 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $+1.70\text{‰}$ 。界线之上石炭系黄龙组 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $+0.68\text{‰} \sim +5.00\text{‰}$ 之间, 平均值为 $+3.79\text{‰}$, 峰值达 $+5.00\text{‰}$ 。石炭系底部 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低, 仅有 $+0.68\text{‰}$, 随后逐步回升, 由 $+1.14\text{‰}$ 上升至 3.82‰ , 随后总体维持一较高的正值, 局部发生微震荡, 总体表现出明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 值正异常。泥盆系—石炭系界面处, $\delta^{13}\text{C}$ 发生明显负偏移, 由界面下 $+1.70\text{‰}$ 骤降至界面上 $+0.68\text{‰}$, 变化幅度达 -1.02‰ 。

$\delta^{18}\text{O}$ 值分布于 $-4.19\text{‰} \sim +0.98\text{‰}$ 之间, 平均值为 -1.91‰ 。五指山组 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $-3.28\text{‰} \sim -2.46\text{‰}$ 之间, 平均值为 -2.84‰ , 下部出现一次明显的负偏, 其步调与 $\delta^{13}\text{C}$ 负向偏移基本一致, 随后逐步恢复, 并出现动荡起伏。与 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同的是, 其峰值出现位置明显不同, 表现出不协调性, 五指山组顶部 $\delta^{18}\text{O}$ 值恢复至 -2.58‰ 。革当组下部再次出现缓慢的负向偏移, 降至峰值 -3.74‰ , 随后出现明显的回升, 在革当组顶部达到 -2.08‰ 。石炭系黄龙组, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-4.19\text{‰} \sim +0.98\text{‰}$, 平均值为 -0.95‰ 。石炭系黄龙组底部表现出明显的高 $\delta^{18}\text{O}$ 负异常, 为 $-4.19\text{‰} \sim -3.82\text{‰}$, 但其峰值出现的位置明显晚于 $\delta^{13}\text{C}$ 峰值位置。随后出现明显的回升, 达到 $+0.09\text{‰}$, 然后处于相对稳定的状态, 仅发生微波状起伏。泥盆系—石炭系界线附近, $\delta^{18}\text{O}$ 值由 -2.08‰ 骤降至 -3.82‰ , 变化幅度达 -1.74‰ 。

海相碳酸盐岩沉积物的碳、氧稳定同位素特征可能由于与成岩流体的相互作用而发生改变。成岩作用过程中, 从氧化有机质中获得的富含 ^{12}C 的碳被添加到沉积孔隙水中, 使已沉积碳酸盐岩析水, 导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显降低, 通常表现为暴露面附近的高振幅波动^[4]。研究区晚泥盆世地层间叠置关系及岩

表 1 蒋家湾(小弄)剖面碳、氧同位素测试结果
Table 1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ values of Jiangjiawan(Xiaonong) section

统	组	样品编号	岩性	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	古盐度 Z
下石炭统	黄龙组	h-16	生物碎屑灰岩	4.96	-1.32	136.80
		h-15	生物碎屑灰岩	5.00	-2.29	136.40
		h-14	生物碎屑灰岩	4.73	-1.35	136.31
		h-13	生物碎屑灰岩	4.76	-0.93	136.59
		h-12	生物碎屑灰岩	4.85	0.82	137.64
		h-11	生物碎屑灰岩	4.59	-1.61	135.90
		h-10	生物碎屑灰岩	3.78	-1.27	134.41
		h-9	生物碎屑灰岩	3.18	-1.11	133.26
		h-8	生物碎屑灰岩	4.05	0.98	136.08
		h-7	生物碎屑灰岩	4.00	0.37	135.68
		h-6	生物碎屑灰岩	4.25	-0.03	135.99
		h-5	生物碎屑灰岩	3.07	0.45	133.81
		h-4	生物碎屑灰岩	3.80	0.02	135.09
		h-3	生物碎屑灰岩	3.82	0.09	135.17
		h-2	含生物碎屑微晶灰岩	1.14	-4.19	127.55
		h-1	含生物碎屑微晶灰岩	0.68	-3.82	126.79
上泥盆统	革当组	g-8	微晶灰岩	1.70	-2.08	129.75
		g-7	微泥晶灰岩	1.65	-3.04	129.17
		g-6	含生物碎屑灰岩	1.75	-3.74	129.02
		g-5	鲕粒灰岩	1.94	-3.24	129.66
		g-4	生物碎屑灰岩	2.87	-3.19	131.59
		g-3	鲕粒灰岩	3.05	-3.21	131.95
		g-2	鲕粒灰岩	2.99	-2.94	131.96
		g-1	鲕粒灰岩	2.73	-2.67	131.56
	五指山组	w-7	微晶灰岩	3.30	-2.58	132.77
		w-6	微晶灰岩	2.95	-2.92	131.89
		w-5	微晶灰岩	2.19	-2.80	130.39
		w-4	鲕粒灰岩	2.61	-3.16	131.07
		w-3	微晶灰岩	1.58	-3.28	128.90
		w-2	微晶灰岩	2.14	-2.68	130.35
		w-1	泥微晶灰岩	3.05	-2.46	132.32

注:Z 值据 Keith 等^[25]公式: $Z=2.048\times(\delta^{13}\text{C}+50)+0.498\times(\delta^{18}\text{O}+50)$

性组合特征显示,区内晚泥盆世表现出较明显的海平面下降,因此碳酸盐岩容易受到淡水成岩作用的影响,对原始的稳定同位素信息造成影响^[26]。而有研究者^[27]认为,即使存在明显的淡水成岩作用,海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍可能在大范围的成岩蚀变中保存下来,因为沉积物中碳储量远超过成岩流体

中溶解的无机碳。碳、氧同位素的相关性模式可用于识别碳酸盐岩沉积物成岩作用的影响, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的正相关性常被认为受到淡水作用的影响,尽管这种关系可能是环境因素造成的^[4]。

相比 $\delta^{13}\text{C}$,原生海相碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征更敏感,可以被很小体积的大气降水掩盖^[4]。显生宙

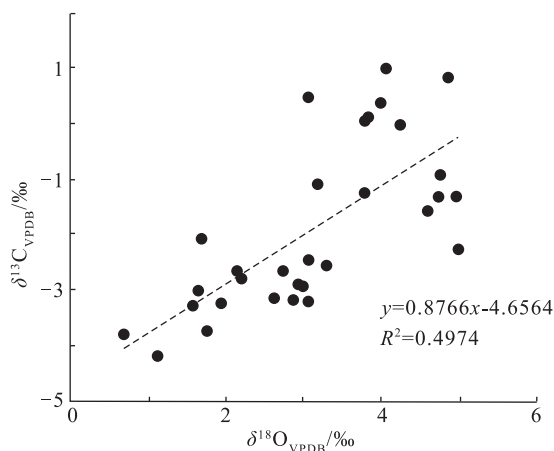


图2 蒋家湾(小弄)剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 相关关系

Fig. 2 Correlation between $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ of Jiangjiawan (Xiaonong) section

海相碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $0 \pm 5\text{‰}$ 范围内波动较大,有学者建议 $\delta^{18}\text{O} < -5\text{‰}$ 可以作为成岩蚀变的指示物,而那些 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 的样品不能用于碳同位素化学地层学的研究^[28]。

表1为蒋家湾(小弄)剖面泥盆系—石炭系界线附近碳、氧同位素测试结果。 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围在 $+0.68\text{‰} \sim +5.00\text{‰}$ 之间,平均值为 $+3.13\text{‰}$ 。本次采集的31个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与地史中海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值(PDB标准)符合, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-4.19\text{‰} \sim +0.98\text{‰}$,平均值为 -1.91‰ 。碳、氧同位素值均处于相对小的值域内,受到大气水和热水流体的影响较弱,本次样品基本保存了原始的碳、氧同位素组成。同时,从散点图(图2)看出,蒋家湾(小弄)剖面碳、氧同位素分布较离散,整条剖面中相关系数为0.4974,两者之间正相关性分布并不显著,认为淡水成岩作用对碳同位素改造并不明显,其偏移能够反映海水溶解无机碳库原始碳同位素组成的变化。研究区采集样品未发现明显的重结晶作用,其埋藏成岩作用并不显著。综合以上可以推断,蒋家湾(小弄)剖面中的碳、氧同位素组成受到成岩作用的影响很小,基本上保持了原始形成时的状态,所分析的样品能基本上反映当时的成岩环境。

5 碳同位素地层学意义

5.1 碳同位素组成特征与海平面变化

碳酸盐岩中无机碳同位素受多种因素影响,如

生物生产率、有机碳埋藏量、氧化还原条件、生物发育程度等。在影响碳同位素分馏的各种因素中,有机碳埋藏量和生物生产率是最重要的^[29-30]。海洋有机碳的埋藏速率明显受控于海平面的变化,海平面上升期,有机碳的埋藏速率增加,因古陆氧化面积减小,剥蚀带入海洋的有机碳也随之减少,导致沉积的无机碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相应增加。

富宁地区,晚泥盆世弗拉期末沿台间盆地或深海盆地内广泛分布包括深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩在内的盆地相沉积,从法门期开始沉积物由盆地沉积区深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩逐步向碳酸盐岩沉积区过渡。法门期,区内五指山组由底至顶岩性组合表现为灰色—浅肉红色纹层状、瘤状泥微晶灰岩、泥质条带灰岩→灰色薄层泥晶灰岩、瘤状灰岩夹灰质白云岩、条带状含白云石微—泥晶灰岩→灰色纹层状微泥晶灰岩夹少量的条带状鲕粒灰岩,总体表现为台地前缘斜坡—台地边缘相沉积,由底到顶形成一进积型沉积序列。五指山组上覆革当组总体岩性为灰色鲕粒灰岩、灰色微泥晶灰岩夹少量的含生物碎屑灰岩,顶部偶见具暴露标志的栉壳状灰岩。研究区晚泥盆世沉积演化表现为:台间盆地相榴江组深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩→台地前缘斜坡相五指山组瘤状灰岩、灰色泥微晶灰岩→台地边缘滩相革当组灰色鲕粒灰岩垂向上依次叠覆的特征,呈现出海平面逐渐下降的过程。研究区晚泥盆世—早石炭世深海盆地硅质岩地球化学数据研究结果显示^[6],研究区晚泥盆世处于水体相对较浅的大陆边缘环境,早石炭世随着右江盆地的进一步拉张、裂隙,发生明显的海侵,已呈现出向远洋盆地发展的趋势。

本次研究发现,上泥盆统五指山组 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $+1.58\text{‰} \sim +3.30\text{‰}$ 之间,除样品 w-3 处于较低值外,其余样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值均大于 $+2.14\text{‰}$,平均值为 $+2.55\text{‰}$,呈现出动荡起伏的特征;革当组 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $+1.65\text{‰} \sim +3.05\text{‰}$ 之间,平均值为 $+2.34\text{‰}$,总体表现为向上负偏的趋势;石炭系底部 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低,仅为 $+0.68\text{‰}$,随后逐步回升,由 $+1.14\text{‰}$ 上升至 $+3.82\text{‰}$,随后总体维持一较高的正值,局部发生微震荡,表现出明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 值正异常。研究区晚泥盆世—早石炭世碳同位素演化曲线与海平面变化趋势对应,表现了晚泥盆世海平面动荡下降,早石炭世海平面上升的过程。

地层和古环境解释提供了可能^[4]。海相碳酸盐岩的氧同位素容易与孔隙流体发生交换且对温度敏感,在成岩环境中容易发生变化。氧同位素在成岩过程中不仅受到成岩蚀变的影响,而且容易受到沉积环境的影响,因此氧同位素不宜进行全球性对比。本文以贵州其林寨剖面 and 比利时根德罗塞洛斯剖面为例,进行泥盆系—石炭系界线地层碳同位素演化特征对比(图3),探讨研究剖面碳同位素的区域性和全球性的对比意义。

研究区泥盆系—石炭系界线附近碳同位素演化曲线显示,革当组下部 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体处于较高的正值,靠近牙形石 *Siphonodella praesulcata* 带附近发生明显的负向偏移,在泥盆系—石炭系界线之下达到 +1.70‰。而在界线之上最底部 $\delta^{13}\text{C}$ 值达到极低峰值 +0.68‰,随后 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐步回升,由 +1.14‰ 增长至 +3.82‰,处于较高的正值。在黔桂台地贵州其林寨剖面中^[4,36],汤耙沟组牙形石上 *S. praesulcata* 带展现了 $\delta^{13}\text{C}$ 值由高值(+4.0~+4.5‰)逐步下降的趋势,在泥盆系—石炭系界线处 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低至 +2.6‰,随后回升到 +2.9‰,泥盆系—石炭系界线处 $\delta^{13}\text{C}$ 值亦出现了明显的负向偏移。比利时根德罗塞洛斯剖面中^[37],在泥盆系—石炭系界线处 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生较明显的负向偏移,从 +3.7‰ 减少至 +2.2‰,然后在界线之上哈斯蒂尔组下部增长至 +3.1‰,该剖面中碳同位素的负向偏移是由于哈斯蒂尔组下部的沉积缺失所致^[4,36-37],为泥盆纪与石炭纪之交海平面下降的直接证据。

右江盆地贵州长顺县格董关剖面、广西桂林南边村剖面、南宁台地广西隆安剖面、湘桂台地湖南新邵县马兰边剖面、广西武宣县黄茆剖面等华南地区典型剖面中也报道了泥盆系—石炭系界线附近的碳同位素偏移。

格董关剖面^[4]中,五指山组上部的灰岩记录了牙形石 *S. praesulcata* 带 $\delta^{13}\text{C}$ 值由 +2.5‰ 降低至 0‰,在 *S. duplicata* 带顶部恢复至 +1.2‰。在隆安剖面^[4]中,*S. praesulcata* 带最上部 $\delta^{13}\text{C}$ 值突然降至 -0.3‰,在泥盆系—石炭系界线之上,*S. sulcata* 带底部, $\delta^{13}\text{C}$ 值开始上升,在 *S. homosimplex* 带首现附近达到峰值 +2.3‰;马兰边剖面^[4]中,上泥盆统马兰边组下部 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体处于较高正值,剖面上部 $\delta^{13}\text{C}$ 值表现出明显的负向偏移,在泥盆系—石炭系界线之下达到 -0.2‰,在早杜内期 $\delta^{13}\text{C}$ 值展示了短暂的正向偏

移;较之其他剖面,黄茆剖面^[16]中 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏移幅度更加明显,在页岩内部 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 2.0‰ 降到 -15.0‰ 左右,偏移幅度达 17‰,随后逐步回升。南边村剖面中^[19], $\delta^{13}\text{C}$ 值在泥盆系—石炭系界线附近变化较小,但从变化趋势来看却是相似的, $\delta^{13}\text{C}$ 值在界线之下总体较高,界线下部出现了一次较明显的负向偏移;在欧洲^[23]、北美^[38]等地各种不同海洋沉积环境中,该界面附近也报道了明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 值负向偏移或沉积间断,反映了泥盆纪与石炭纪之交的海平面下降事件。

本次研究获得的碳同位素组成时空分布特征与华南地区泥盆系—石炭系界线附近的碳同位素组成均呈现出不同程度的负向偏移。虽然各个剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始发生负向偏移的位置、偏移幅度存在差异,在界线附近达到极低峰值,早石炭世杜内早期 $\delta^{13}\text{C}$ 值回升,发生正偏,逐渐回升到较高的正值。不同的剖面中 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏移幅度表现出差异,浅水环境的偏移幅度总体大于深水环境,呈现出泥盆纪与石炭纪之交碳循环对海洋表层水域的影响要比对深海的影响更大^[4]。研究区晚泥盆世—早石炭世 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏移特征可与欧洲、北美^[23,38]等地建立的海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值标准曲线反映的负向偏移对比,证实了该时期全球性的海平面下降事件。

6 结 论

云南富宁地区晚泥盆世—早石炭世地层存在明显的岩性突变,法门阶生物种类、丰富度均较下伏地层明显偏少,并出现与黑色页岩层位相当的深灰色薄层硅质岩、硅质泥岩,泥盆系—石炭系界线附近碳、氧同位素记录波动明显, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值发生不同程度的负向偏移,泥盆纪与石炭纪之交的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏移层位与层序地层学转换及古生物灭绝事件发生层位一致,为 Hangenberg 事件在研究区的表现。

泥盆系—石炭系界线附近,研究区碳同位素组成、演化特征与右江盆地其他剖面中碳同位素相似,均存在明显的负向偏移,该位置 $\delta^{13}\text{C}$ 值的负向偏移在华南其他地区、欧洲、北美等地也得到了证实。尽管不同的剖面中 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始偏移的位置和偏移幅度表现出一定的差异,但无一例外均为该时期全球性的海平面下降的响应。

致谢:野外工作由项目组人员共同完成,感谢云

南省地质调查院王伟高级工程师对牙形石鉴定的指导,感谢刘桂春高级工程师在行文过程中给予的指导和帮助,感谢审稿专家为本文提出的建议和意见。

参考文献

- [1] 孙康,胡永亮,关成国,等.浙西邵家山埃迪卡拉纪地层的碳同位素特征及其地层对比意义[J].地层学杂志,2020,44(2): 136-149.
- [2] 刘安,陈林,陈孝红,等.湘中坳陷泥盆系碳氧同位素特征及其古环境意义[J].地球科学,2021,46(4): 1269-1281.
- [3] Saltzman M R, Thomas M, E. Carbon isotope stratigraphy [C]// Gradstein F, Ogg J, Schmitz M, et al. The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam: Elsevier, 2012: 207-232.
- [4] Qie W, Liu J, Chen J, et al. Local overprints on the global carbonate $\delta^{13}\text{C}$ signal in Devonian-Carboniferous boundary successions of South China [J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2015, 418: 290-303.
- [5] 季强,张振贤,陈忠宣,等.广西鹿寨沙泥盆—石炭系界线研究[J].地层学杂志,1987,11(3): 213-217.
- [6] 李小军.滇东南富宁地区晚泥盆世—早石炭世沉积特征及构造演化[D].昆明理工大学硕士学位论文,2020.
- [7] 俞昌明.广西桂林南边村泥盆系—石炭系界线候选层型剖面的综合评价[J].地质学报,1989,68(2): 246-254.
- [8] 龚兴宝,黄汗铎,黄炯明,等.广西桂林南边村剖面食盆—石炭系界线研究的新进展[J].中国岩溶,1989,8(1): 85-88.
- [9] 李镇梁.桂林不同沉积相泥盆—石炭系界线[J].中国区域地质,1992,11(2): 97-110.
- [10] 陈洪德,曾允孚.右江盆地的性质及演化讨论[J].岩相古地理,1990,10(10): 28-37.
- [11] 曾允孚,刘文均,陈洪德,等.华南右江复合盆地的沉积构造演化[J].地质学报,1995,69(2): 113-124.
- [12] 周倩玉,侯明才,黄虎,等.右江盆地泥盆系硅质岩地球化学特征及地质意义[J].成都理工大学学报(自然科学版),2019,46(3): 280-289.
- [13] 杨成富,刘建中,顾雪祥,等.南盘江—右江盆地构造演化与金锑成矿作用[J].地球学报,2020,41(2): 280-292.
- [14] 吴浩若.晚古生代—三叠纪南盘江海的构造古地理问题[J].古地理学报,2003,5(1): 63-76.
- [15] 季强.泥盆纪—石炭纪之交的牙形石类动物群演替与界线层型研究[C]//中国地质科学院地层古生物论文集编委会.地层古生物论文集.北京:地质出版社,2004,28: 111-123.
- [16] 白顺良,王大锐,杨家健.碳稳定同位素在泥盆系—石炭系及弗拉阶—法门阶界线层远距离地层对比的应用[J].北京大学学报(自然科学版),1990,26(4): 497-505.
- [17] 王大锐,白志强.广西及邻区泥盆系碳酸盐岩碳、氧同位素组成特征及意义[J].北京大学学报(自然科学版),1995,31(4): 460-466.
- [18] 许冰,顾照炎,胡斌,等.广西上泥盆统 F—F 界线碳同位素的变化特征[J].沉积学报,2004,22(4): 603-608.
- [19] 吴一超,白志强,常洁琼,等.广西桂林南边村剖面泥盆系—石炭系界线化学地层学[J].地质科技情报,2014,33(5): 86-92.
- [20] 黄虎.右江盆地晚古生代中三叠世盆地演化—来自沉积岩和火山岩地球化学特征的证据[D].中国地质大学(武汉)博士学位论文,2013.
- [21] 杜远生,黄宏伟,黄志强,等.右江盆地晚古生代—三叠纪盆地转换及构造意义[J].地质科技情报,2009,28(6): 10-15.
- [22] 杜远生,黄虎,杨江海,等.晚古生代—中三叠世右江盆地的格局和转换[J].地质论评,2013,59(1): 1-11.
- [23] Buggisch W, Joachimski M M. Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe [J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2006, 240: 68-88.
- [24] 鄧文昆,马学平,徐洪河,等.中国泥盆纪综合地层和时间框架[J].中国科学: 地球科学,2019,49(1): 115-138.
- [25] Keith M L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1964, 18: 1787-1816.
- [26] Knauth L P, Kennedy M J. The late Precambrian greening of the Earth [J]. Nature, 2009, 460: 728-732.
- [27] Marshall J D. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation [J]. Geol. Mag., 1992, 129: 143-160.
- [28] Kaufman S I, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C— isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications [J]. Precambrian Res., 1995, 73: 27-49.
- [29] 李忠雄,管士平.扬子地台西缘宁蒗泸沽湖地区志留系沉积旋回及碳、氧同位素特征[J].古地理学报,2001,3(4): 69-76.
- [30] 沈渭洲,黄耀生.稳定同位素地质[M].北京:原子能出版社,1987: 162-164.
- [31] Clayton R N, Degens E T. Use of carbon isotope analyses for differentiating fresh water and marine sediments [J]. AAPG Bulletin, 1959, 13(4): 890-897.
- [32] Keith M L, Weber J N. Isotopic composition and environmental classification of selected limestone and fossils [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1964, 28: 1786-1816.
- [33] 张秀莲.碳酸盐岩中碳、氧稳定同位素与古盐度、古水温的关系[J].沉积学报,1985,3(4): 18-30.
- [34] 张能,田启明,谭建政,等.桂西右江盆地伸展构造特征[J].中国地质,2016,43(3): 953-968.
- [35] 刘超,陆刚,张喜,等.桂西北天峨孤立碳酸盐岩台地晚古生代沉积特征与演化[J].地质论评,2014,60(1): 55-70.
- [36] Qie W, Wang X D, Zhang X, et al. Latest Devonian to earliest Carboniferous conodont and carbon isotope stratigraphy of a shallow-water sequence in South China [J]. Geological Journal, 2016, 51: 915-935.
- [37] Buggisch W, Joachimski M M, Sevastopulo G, et al. Mississippian $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ records — their relation to the Late Palaeozoic Glaciation [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2008, 268: 273-292.
- [38] Saltzman M R, Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy [C]// Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al. The Geologic Time Scale, Volume 1. Amsterdam: Elsevier, 2012: 207-232.

① 云南省地质调查院. 云南 1:5 万睦伦街、富宁县、木卓、郎恒幅区域地质矿产调查报告. 2017.