

文章编号: 1009-3850(2009)02-0107-05

辽西凌源雾迷山组碳酸盐岩碳氧同位素特征研究

李 鑫^{1,2}, 罗顺社², 旷红伟^{2,3}, 苏 洁², 银 晓²

(1. 长江大学 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 荆州 434023; 2. 长江大学 地球科学学院, 湖北 荆州 434023; 3. 长江大学 地球物理与石油资源学院, 湖北 荆州 434023)

摘要: 辽西凌源雾迷山组碳酸盐岩碳氧同位素和 Mn/Sr 比值数据反映了碳酸盐岩的原始沉积特征。 $\delta^{13}C_{PDB}$ 数值范围 $-2‰ \sim 2‰$, $\delta^{18}O_{PDB}$ 数值范围为 $-10‰ \sim -4‰$, 其平均值分别为 $0.15‰$, $-6.2‰$, 碳同位素组成具有旋回性变化特征。在雾迷山组一段中上部, $\delta^{13}C$ 表现出明显的正漂移, 可能为藻类的大量繁殖、有机碳增加所引起。 $\delta^{18}O$ 的增加为气候变冷和冰川作用的结果。在 $\delta^{13}C$ 为负值的层段, $\delta^{18}O$ 数值较高。碳氧同位素组成的这种特征可能与海平面变化有关。

关键词: 辽西; 凌源; 雾迷山组; 碳氧同位素; 海平面变化

中图分类号: TE121.3 文献标识码: A

辽西凌源地区出露有完整的中元古界雾迷山组剖面。我国地质学家已对它们进行过沉积、地层和古生物方面的研究, 但有关碳氧同位素资料十分贫乏。笔者对凌源剖面进行了实地测量, 共采集了 56 个碳酸盐岩样品进行碳氧同位素测定。通过分析地层的碳氧同位素演化特征, 并结合沉积相资料, 探讨该区的海平面变化特征。由于地质年代古老等原因, 在全世界范围内都缺乏中元古代沉积地层碳氧同位素的系统资料, 笔者的该项研究成果有助于丰富该时期全球海洋碳氧同位素组成和演化特征研究^[1]。

1 地质背景

凌源雾迷山组剖面位于辽宁省西部朝阳市凌源县。据笔者实测, 该剖面厚为 2947.15 m, 由白云岩和灰岩组成, 白云岩占 80% 以上, 按照岩性和韵律特征将雾迷山组划分为 8 段。按自下而上: 一段由泥质白云岩、砂质白云岩、层纹状叠层石白云岩和硅质

条带白云岩组成; 二段由粉晶白云岩、层纹状叠层石白云岩、波状叠层石白云岩、泥晶白云岩、硅质岩组成; 三段由泥晶白云岩、粉晶白云岩、波状叠层石白云岩、柱状叠层石白云岩、含硅质条带白云岩组成; 四段由泥晶白云岩、含硅质条带白云岩组成; 五段由泥晶白云岩、粉晶白云岩、波状叠层石白云岩、含泥白云岩组成; 六段由粉晶白云岩、泥晶白云岩、锥状叠层石白云岩、硅质岩组成; 七段由白云质灰岩、泥晶灰岩、粉晶灰岩、波状叠层石灰岩组成; 八段为灰质白云岩、含灰白云岩、波状叠层石白云岩、泥晶白云岩、粉晶白云岩。雾迷山组与下伏杨庄组和上覆洪水庄组均为整合接触。沉积环境以潮汐作用沉积为主, 分为潮上带(低能)、潮间带上部(低能)、潮间带下部(高能)、潮下带上部(高能)和潮下带下部(低能)^[2]。

2 测试结果及讨论

收稿日期: 2008-11-05

作者简介: 李鑫(1983—), 男, 硕士生, 主要从事沉积学方面研究

资助项目: 国家自然科学基金“辽东地区白齿碳酸盐岩显微结构与岩石地球化学研究”(40772078); 中石化海相前瞻性项目“燕山地区中新元古界层序地层学与沉积相研究”(G0800-06-ZS350)

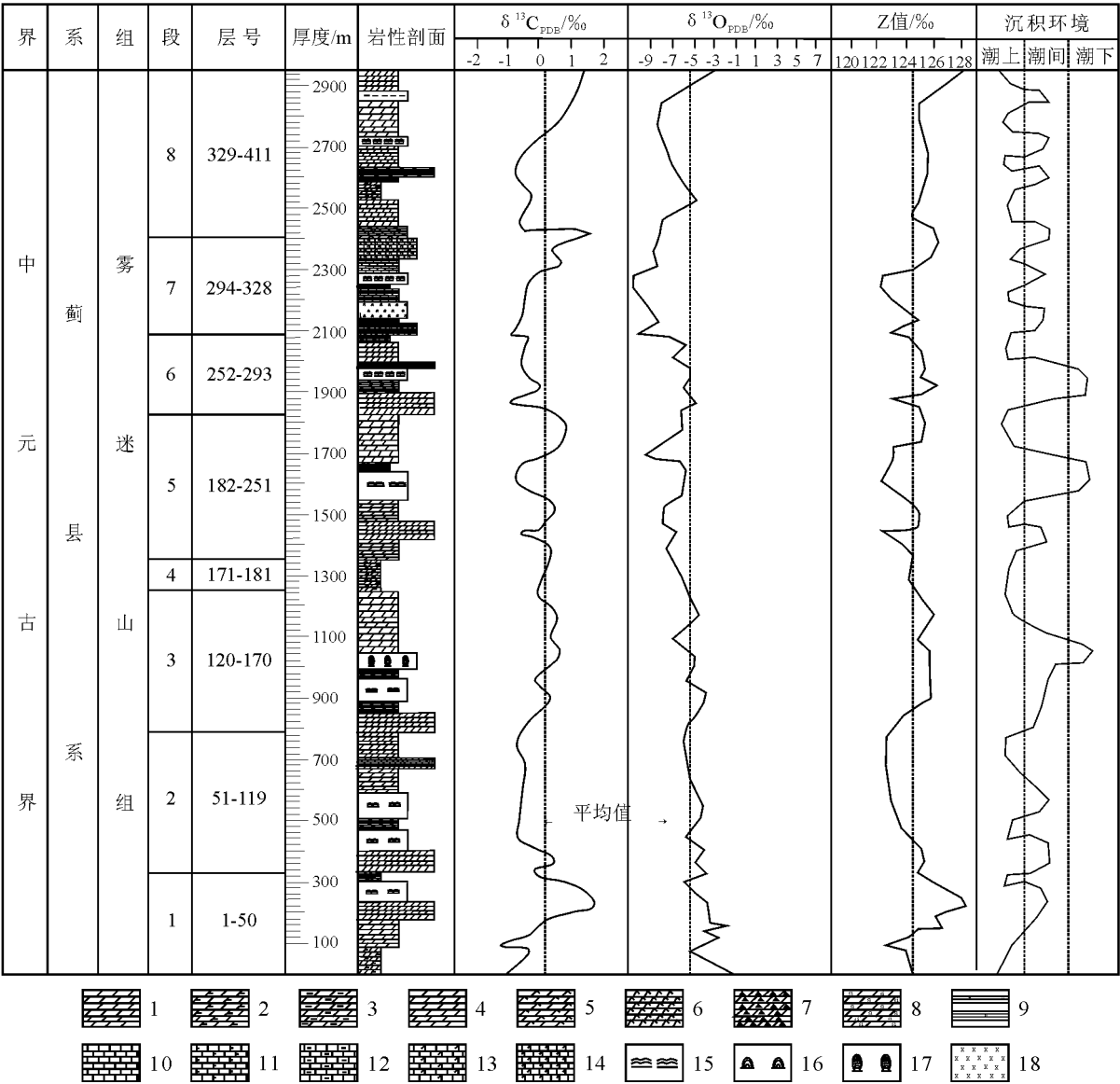


图 1 凌源雾迷山组碳氧同位素演化

1 泥(粉)晶白云岩; 2 含泥白云岩; 3 泥质白云岩; 4 砂质白云岩; 5 含灰白云岩; 6 灰质白云岩; 7 角砾状白云岩; 8 硅质白云岩; 9 硅质岩; 10 灰岩; 11 含泥灰岩; 12 泥质灰岩; 13 含云灰岩; 14 云质灰岩; 15 层状叠层石; 16 锥状叠层石; 17 柱状叠层石; 18 火山岩

Fig 1 Carbon and oxygen isotopic evolution in the carbonates from the Wumishan Formation in Lingyuan

1= micritic dolostone; 2= mud-bearing dolostone; 3= muddy dolostone; 4= sandy dolostone; 5= lime-bearing dolostone; 6= limy dolostone; 7= brecciated dolostone; 8= siliceous dolostone; 9= siliceous rock; 10= limestone; 11= mud-bearing limestone; 12= muddy limestone; 13= dolomite-bearing limestone; 14= dolomitic limestone; 15= stratified stromatolite; 16= conical stromatolite; 17= columnar stromatolite; 18= volcanic rock

2 1 碳氧同位素的原始性检验

碳氧同位素的分析结果见表 1, 碳氧同位素组成沿剖面的变化见图 1。分析数据的原始性检验是一项基础性工作, 否则将会导致错误的结论。由于沉积期后特别是大气水循环的影响, 碳酸盐岩易发生 S 的损失和 Mr 的加入^[3], 因此, 可以利用 Mn/Sr 比值来判断碳同位素组成是否遭受变化。Kaufman 等 (1995)^[1] 提出 Mn/Sr<10 的碳酸盐岩通常可以

保留其原始的碳同位素组成。表 2 列出了雾迷山组部分样品化学分析结果, 其中绝大部分白云岩样品的 Mn/Sr 值均小于 10 其中 IW-113-T₁、IW-138-T₁、IW-213-T₁、IW-223-T₁、IW-227-T₁ 具有高的 Mn/Sr 比值, 其碳同位素组成可能遭受了沉积期后的变化, 排除这些样品后, 其余样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值均为可用数据。碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值受沉积期后大气和热水流体的影响而明显降低, Kaufman 等 (1995)^[1] 提出 $\delta^{18}\text{O}$ 大于

表 1 凌源雾迷山组碳、氧同位素测试结果
Table 1 Carbon and oxygen isotopic determinations for the carbonate rocks from the Wumishan Formation, Lingyuan

地层	样品编号	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	地层	样品编号	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
雾迷山组一段	IW-3-T ₁			雾迷山组五段	IW-184-T ₁		
	IW-11-T ₁	-0.83	-2.83		IW-192-T ₁	0.37	-7.56
	IW-13-T ₁	-0.31	-5.46		IW-196-T ₁	-0.54	-7.01
	IW-20-T ₁	-1.09	-4.2		IW-201-T ₁	0.34	-7.64
	IW-22-T ₁	-0.69	-2.86		IW-207-T ₁	0.59	-7.75
	IW-24-T ₁	-0.2	-4.34		IW-213-T ₁	0.11	-6.63
	IW-29-T ₁	0.17	-2.28		IW-218-T ₁	-0.77	-6.42
	IW-30-T ₁	0.49	-4.22		IW-223-T ₁	0.28	-6.25
	IW-33-T ₁	0.91	-4.67		IW-227-T ₁	0.65	-9.15
	IW-39-T ₁	1.56	-4.69		IW-233-T ₁	0.73	-7.65
	IW-44-T ₁	1.42	-5.36		IW-249-T ₁	0.4	-6.66
雾迷山组二段	IW-50-T ₁	0.82	-5.61	雾迷山组六段	IW-257-T ₁	-2.12	-5.15
		0	-4.43		IW-265-T ₁	0	-6.13
	IW-52-T ₁	0.43	-4.92		IW-270-T ₁	0.24	-5.2
	IW-57-T ₁	0.2	-4.73		IW-278-T ₁	0.61	-5.71
	IW-67-T ₁	0	-5.8		IW-286-T ₁	0.65	-7.08
	IW-73-T ₁	-0.7	-4.83		IW-287-T ₁	0.47	-6.23
	IW-99-T ₁	-0.81	-5.24		IW-293-T ₁	0.23	-7.1
雾迷山组三段	IW-113-T ₁	-1.67	-5.99	雾迷山组七段	IW-295-T ₁	-0.82	-10.17
	IW-119-T ₁	-1.68	-6.05		IW-299-T ₁	0.64	-8.79
	IW-128-T ₁	0.26	-4.79		IW-315-T ₁	-0.2	-11.45
	IW-138-T ₁	0.02	-5.24		IW-321-T ₁	1.32	-8.42
	IW-148-T ₁	0.58	-5.15	雾迷山组八段	IW-324-T ₁	1.49	-8.56
	IW-155-T ₁	0.64	-5.68		IW-329-T ₁	1.45	-8.61
	IW-158-T ₁	0.5	-7.02		IW-331-T ₁	0.76	-7.83
雾迷山组四段	IW-162-T ₁	0.58	-4.97		IW-347-T ₁	0.3	-5.17
	IW-167-T ₁	0.11	-5.47		IW-356-T ₁	0.72	-6.64
	IW-175-T ₁	0.16	-6.11		IW-395-T ₁	1.11	-7.72
					IW-409-T ₁	1.33	-4.02

-10‰的数据才能使用,从表 1中可以看出,56个样品中只有一个略小于-10‰,总体上为可用数据。

2.2 碳同位素演化及其地质意义

从剖面碳同位素演化曲线上看(图 1),雾迷山组海平面升降频繁,碳同位素正负波动期次较多,旋回性明显, $\delta^{13}\text{C}$ 值与海平面的升降存在正相关关系。从图上可以看出,凌源剖面雾迷山组 $\delta^{13}\text{C}$ 值落在-2‰~2‰的范围内,在雾迷山组一段底部 $\delta^{13}\text{C}$ 值为负值(-0.83‰)往上逐渐变正值至 1.56‰,然后又逐渐减小,向负值区波动;雾迷山组二段底部有一个很小幅度的正值漂移,紧接着又往负值区移动(-0.81‰),从雾迷山组中下部开始保持一个稳定的趋势直到雾迷山组三段底部开始向正值移动(0.2‰),然后向负值小幅波动再逐渐增大到正值(0.64‰),直到雾迷山组三段顶部一直在正值区内波动,其相对幅度变化不大。雾迷山组四段时 $\delta^{13}\text{C}$

在平均值左右波动,相对变化不大;在雾迷山组五段下部有一个明显的负漂移, $\delta^{13}\text{C}$ 值达到-0.52‰,幅度可达-0.8‰,往上则又向正值区移动达到 0.51‰,时开始向负值区移动,旋回性明显,达到-0.54‰后又向正值区波动达到 0.73‰,顶部 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈逐渐减小的趋势。总体上看,雾迷山组五段 $\delta^{13}\text{C}$ 呈现出正—负—正的波动规律;整个雾迷山组六段 $\delta^{13}\text{C}$ 一直在负值区波动,相对变化不大,这样的状况一直延续到雾迷山组七段中上部,开始向正值区偏移,到雾迷山组七段顶部达到 1.49‰;在雾迷山组八段底部出现一个明显的负漂移,然后在负值区波动,到中上部时开始往正值区偏移,到雾迷山组顶部达到 1.33‰。

雾迷山一段底部由于陆源物质混入而导致呈现一个大范围的负值, $\delta^{18}\text{O}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值也同步降低,雾迷山底部含有大量的含泥砂的白云岩,这些陆源物质中的 ^{13}C 含量远比海洋有机物低。雾迷山组一段 $\delta^{13}\text{C}$ 的高值(1.56‰)可能是由于藻类和菌类的大量繁殖和生长引起的,生物大量增长时由于生物优先吸收 ^{12}C 将导致海水中 ^{13}C 相对富集,因而海洋碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 随有机碳的增加而升高,有机碳增加将导致大气 CO_2 减少和气温变冷^[4]。总体上看,雾迷山组一段为海进时期,海平面上段,由于大量繁殖的藻类导致叠层石大量产出,叠层石形态多为层状,显示出此阶段为潮上(下)到潮间(上)的沉积环境。

雾迷山组三、四段 $\delta^{13}\text{C}$ 值在平均值附近波动,为海进时期,海平面上升,藻类繁盛形成大量叠层石,为潮间带到潮下带上部的沉积环境。雾迷山组五段 $\delta^{13}\text{C}$ 值的演化呈现负—正—负—正的趋势,海平面升降显著,总体上看海平面以下降为主。雾迷山组六段 $\delta^{13}\text{C}$ 值均处在一个负值阶段,曲线较平直,表明海平面下降后保持在一个较平稳的状态,此时海水较浅且环境较稳定。雾迷山组七段 $\delta^{13}\text{C}$ 值一直在向负值区波动,是六段的延续,到顶部出现正偏移,海平面上升,此时水体相对加深,但总的看来海平面还是以下降为主,水体较浅,不利于藻类的生长,叠层石较前几段明显减少。雾迷山组八段底部又出现一个负漂移,可能是受到成岩后期的影响, $\delta^{13}\text{C}$ 值明显降低,海平面下降,到顶部又向正值方向移动,海平面略微上升,雾迷山组八段依旧为海平面下降阶段,水体较浅。

整体上看,凌源剖面雾迷山组 1~4段为海平面上升的阶段,水体相对较深的环境有利于藻类的繁殖和生长。

2 3 氧同位素演化及其地质意义

以均值为基准,雾迷山组一段 $\delta^{18}\text{O}$ 值在正向区域波动,保持在一个相对较平稳的状态,与 $\delta^{13}\text{C}$ 值略有不同,但总体上 $\delta^{18}\text{O}$ 记录仍与 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈相似的变化趋势;雾迷山组二段仍在均值附近变化,幅度不大,表现出正—负—正—负的趋势;雾迷山组三段下部 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐升高,达到 -4.79‰ ,随后开始负偏移,负值达到 -7.02‰ 。雾迷山组三段 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化

表 2 凌源雾迷山组 Mn、Sr 含量分析数据
Table 2 Mn and Sr contents in the carbonate rocks from the Wenjiashan Formation in Lingyuan

层号	Mn/ 10^{-6}	Sr/ 10^{-6}	Mn/Sr
IW-3-T ₁	108.4507	31.49	3.443973
IW-20-T ₁	54.22535	18.05	3.004175
IW-22-T ₁	54.22535	33.48	1.619634
IW-30-T ₁	61.97183	25.29	2.450448
IW-33-T ₁	54.22535	17.69	3.065311
IW-39-T ₁	85.21127	25.74	3.310461
IW-44-T ₁	61.97183	15.23	4.069063
IW-113-T ₁	371.831	21.93	16.95536
IW-119-T ₁	54.22535	25.05	2.164685
IW-128-T ₁	46.47887	15.59	2.981326
IW-138-T ₁	519.0141	8.792	59.03254
IW-155-T ₁	46.47887	31.37	1.481634
IW-162-T ₁	46.47887	17.90	2.596585
IW-207-T ₁	154.9296	19.79	7.82868
IW-213-T ₁	309.8592	18.01	17.20484
IW-223-T ₁	395.0704	26.26	15.04457
IW-227-T ₁	348.5915	20.06	17.37745
IW-249-T ₁	46.47887	18.68	2.488162
IW-270-T ₁	209.1549	31.06	6.7339
IW-278-T ₁	61.97183	20.89	2.966579
IW-286-T ₁	61.97183	27.48	2.255161
IW-287-T ₁	92.95775	34.22	2.716474
IW-315-T ₁	61.97183	113.6	0.545527
IW-324-T ₁	100.7042	132.6	0.759459
IW-329-T ₁	46.47887	88.66	0.524237
IW-409-T ₁	162.6761	31.56	5.154501

为正—负—正—负的趋势;雾迷山组四、五段均为负偏移,到五段中上部达到峰值 (-9.17‰),随后正向偏移到顶部;雾迷山组六、七、八段均在负向区域波动,相对变化幅度不大。 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化与古环境的温度变化有关,温度升高, $\delta^{18}\text{O}$ 值降低,反之 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高。另外,海水盐度和或大陆冰川体积的变化也会影响 $\delta^{18}\text{O}$ 值, $\delta^{18}\text{O}$ 值随盐度或大陆冰川体积的增大而变化^[5]。

雾迷山组一段下部的负值可能与此时混入的陆源碎屑物有关,导致其盐度降低,Z值达到 122.98‰ (表 3)。一般 Z 值大于 120‰ 为海相沉积,大于 125‰ 为高盐度水体。随后 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐升高,Z 值也逐渐升高,达到峰值 128.16‰,可能是由于此时气候又变冷或与冰川作用有关。整个雾迷山组二段 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势一致,Z 值减小,气候变暖。雾迷山组三、四段 $\delta^{18}\text{O}$ 在均值附近波动,表现为升高—降低—升高—降低,可能与当时气温变化较大有关,此时水体相对较深,Z 值较高,高于平均值。雾迷山组五段 $\delta^{18}\text{O}$ 值处在一个相对较低的区域,Z 值也较低,可能与水体快速变浅有关。雾迷山组六段 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势一致,发生负偏移,总体上 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈正相关关系,这种变化可能是在生物生产力基本不变的情况下与浅海环境碳酸盐岩沉积时的温度变化有关:温度较低时沉积的碳酸盐与海水之间的同位素分馏较大,碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高;反之,在温度较高时沉积的碳酸盐与海水之间的同位素分馏较小,碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低。雾迷山组七段 $\delta^{18}\text{O}$ 值继续降低,达到谷值 (-9.87‰),Z 值也为最低 (120.56‰),表明此时水体很浅,沉积时的气候条件相对较温暖。雾迷山组八段 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高较大,而 $\delta^{18}\text{O}$ 变化不大 (图 1),说明当时温度变化不大,生物生产力的提高可能是由于构造作用引起风

表 3 凌源雾迷山组各段碳氧同位素分析数据
Table 3 Carbon and oxygen isotopic values in the carbonate rocks from the Wenjiashan Formation in Lingyuan

组	段	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		盐度 Z值 /‰	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
雾迷山组	八	0.30 ~ 1.45	0.95 (6)	-8.61 ~ -4.02	-6.67 (6)	124.96 ~ 128.02	125.92
	七	-0.82 ~ 1.49	0.49 (5)	-10.17 ~ -8.42	-9.48 (5)	120.56 ~ 126.09	123.58 (5)
	六	-2.12 ~ 0.65	0.01 (7)	-7.08 ~ -5.15	-6.09 (7)	120.39 ~ 125.71	124.29
	五	-0.54 ~ 0.73	0.13 (11)	-9.15 ~ -6.25	-7.22 (11)	122.53 ~ 125.48	123.97 (11)
	四	0.16	0.16 (1)	-6.11	-6.11 (1)	124.58	124.58 (1)
	三	0.02 ~ 0.64	0.38 (7)	-7.02 ~ -4.79	-5.47 (7)	124.73 ~ 126.01	125.36 (7)
	二	-1.68 ~ 0.43	-0.60 (7)	-6.05 ~ -4.73	-5.37 (7)	120.85 ~ 125.73	123.39 (7)
	一	-0.83 ~ 1.56	0.19 (12)	-5.61 ~ -5.28	-4.25 (12)	122.98 ~ 128.16	125.60 (12)

注: 括号内的数值为样品数。Z 值据 Keith et al [9] 公式: $Z=2.048\times(\delta^{13}\text{C}+50)+0.498\times(\delta^{18}\text{O}+50)$ 计算而得

化,陆源营养物质增加,或海洋环流变化引起上升流增强、营养物质增加的结果。晚期 $\delta^{18}\text{O}$ 上升可能与冰川发育有关,海平面下降使该区沉积环境变为潮上带。

3 结 论

(1)凌源雾迷山组碳氧同位素样品遭受沉积期后的地质作用较小,除个别样品 Mn/Sr 值大于 10 外,其它均小于 10 数据可靠;

(2)雾迷山组沉积时期,海平面升降频繁,碳同位素正负漂移期次较多,旋回性明显, $\delta^{13}\text{C}$ 值与海平面的升降存在着正相关关系。雾迷山组 1~4 段以正漂移为主,海平面呈相对上升趋势;雾迷山组 5~8 段以负值为主,在第八段顶部呈现正漂移,但总体以海退为主;

(3) $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化与古温度变化有关,温度升高, $\delta^{18}\text{O}$ 值降低,反之升高。另外,海水盐度或大陆冰川体积的变化也会影响 $\delta^{18}\text{O}$ 值, $\delta^{18}\text{O}$ 值随盐度或大陆冰川体积的增大而变化。氧同位素在凌源雾迷山组中变化不大,在均值附近波动,七段中部呈现明显的负漂移并达到谷值 (-9.87‰), Z 值也为最低

(120.56‰),表明此时温度相对较高,水体盐度相对较低。

参考文献:

- [1] KAUFMAN A J, KNOLL A H. Neoproterozoic variations in the C-isotope composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications [J]. *Precambrian Research*, 1995, 73(1-4): 27-49.
- [2] 赵澄林,李儒峰,周劲松.华北中新元古界油气地质与沉积学[M].北京:地质出版社,1997.
- [3] VEIZER J. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application [A]. Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, et al. Stable Isotopes in Sedimentary Geology [C]. Tulsa: AAGP Housing Bureau, 1983. 103-100.
- [4] BERNER R A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO_2 [J]. *Science*, 1997, 276: 544-546.
- [5] 冯洪真,刘家润,施贵军.湖北宜昌地区寒武系下奥陶统的碳氧同位素记录 [J]. *高校地质学报*, 2000, 6(1): 106-115.
- [6] KEILHIM L, WEBER J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1964, 18: 1787-1816.

Carbon and oxygen isotopic evolution in the carbonate rocks from the Wumishan Formation in Lingyuan, western Liaoning

LIX Jit², LUO Shunshu², KUANG Hongwei³, SU Jie², YIN Xiaob²

(1. Key Laboratory of Oil Resources, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 2. School of Geosciences, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 3. School of Geophysics and Oil Resources, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China)

Abstract: The original deposits of the carbonate rocks from the Wumishan Formation in Lingyuan, western Liaoning are explored on the basis of carbon and oxygen isotopic and Mn/Sr ratios. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values range between -2‰ and 2‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values range between -10‰ and -4‰ , with an average of 0.15‰ and -6.2‰ , respectively. The $\delta^{13}\text{C}$ values exhibit a markedly positive shift in the carbonate rocks from the upper and middle parts of the first member of the Wumishan Formation. This shift may be caused by abundant a gas production and organic carbon increase. The climatic cooling down and glaciation gave rise to the increase of $\delta^{18}\text{O}$ values, especially in the levels with negative $\delta^{13}\text{C}$ values. The carbon and oxygen isotopic evolution in the carbonate rocks may be correlated to the sea level changes.

Key words: Western Liaoning; Lingyuan; Wumishan Formation; carbon and oxygen isotopes; sea level changes