

# 海相碳酸盐岩原始氧碳同位素组分 随地质历史的变化

叶·德 胜

(地矿部 05 项目工程处)

稳定氧、碳同位素在碳酸盐岩研究中的应用日趋广泛和深入。在碳酸盐的沉积环境、成岩环境及成岩历史等方面的研究中, 氧碳同位素起了重要作用。

但是, 海相碳酸盐岩的碳、氧同位素组分(特别是氧同位素)有随地质时代变化的趋势(即所谓的年代效应), 时代越老,  $\delta^{18}\text{O}$  值越低 (Keith 和 Weber, 1964; Veizer 和 Hoefs, 1976) (图 1)。这种趋势在中新生代不明显, 在前寒武系及古生代十分明显。这种效应影响稳定同位素对碳酸盐岩沉积、成岩作用的解释, 特别是古生代碳酸盐岩。因此有必要搞清引起这种年代效应的原因, 以便利用稳定同位素资料对古代碳酸盐岩的沉积、成岩环境及成岩历史等进行正确解释。

目前对碳酸盐的氧同位素组分为什么具有明显的年代效应, 不同的学者有不同的看法, 主要意见有:

(1) 由于碳酸盐沉积期后与大气淡水发生同位素交换的结果。因为年代越老的碳酸盐与大气淡水交换的机会越多, 因而  $\delta^{18}\text{O}$  值越低 (Degens 和 Epstein, 1962; Killingley, 1983)。

(2) 与碳酸盐矿物沉积期后的重结晶及新生变形作用有关。如文石转变为方解石, 高镁方解石转变为低镁方解石, 以及重结晶作用等都会使  $\delta^{18}\text{O}$  值降低。年代越老的岩石发生重结晶和新生变形的机率越高, 进行越彻底, 故  $\delta^{18}\text{O}$  值越低 (Dontsova 等, 1972)。

(3) 与埋藏作用有关。岩石在埋藏过程中, 由于温度升高而使  $\delta^{18}\text{O}$  降低, 越老的岩石所经受的埋藏成岩作用越多, 因而  $\delta^{18}\text{O}$  值越低 (Thoquette 等, 1987)。

(4) 碳酸盐岩氧同位素的年代效应实际上反映了海水原始同位素组份和/或海水温度的变化, 因此碳酸盐岩的年代效应实际上反映了海水同位素组成和/或海水温度随地质历史的变化 (Knauth 和 Epstein, 1976; Shemesh 等, 1983; Perry 等, 1978)。

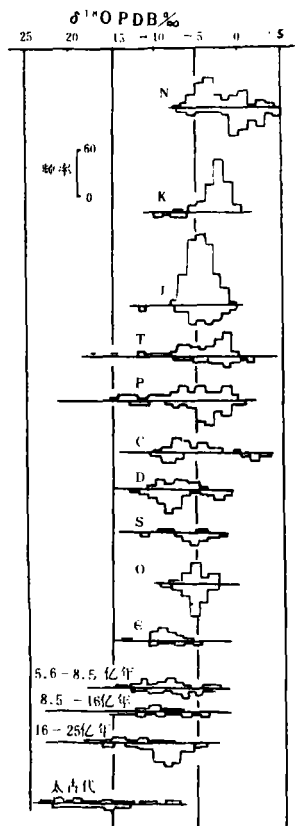


图 1 海相石灰岩  $\delta^{18}\text{O}$  值随时代的变化 (据 Keith 和 Weber, 1964 简化)

归纳起来,上述前三种意见均认为大洋海水的同位素组分及海水温度均不随地质时代而变化,这种年代效应是由于碳酸盐沉积期后的各种成岩作用所形成的。因而有人提出可用碳酸盐岩中的  $\delta^{18}\text{O}$  值反映其成岩强度(张秀莲,1985)。

然而,近年来越来越多的资料表明,尽管沉积期后的各种成岩作用会使  $\delta^{18}\text{O}$  值受影响,但是海相碳酸盐岩原始氧同位素组分本身是随地质历史而变化的(Veizer等,1986;Popp等,1986)。

为了确定古代海相碳酸盐岩的原始同位素组份,必须选择一种受沉积期后各种成岩变化影响最小的“标准”样品,这种样品在沉积期后所发生的同位素交换最小。目前所提出的标准样品主要有海相碳酸盐胶结物(Kerans等,1986;Lohmann,1985)及腕足类化石(Veizer等,1986;Popp等1986)。

## 一、海相碳酸盐胶结物

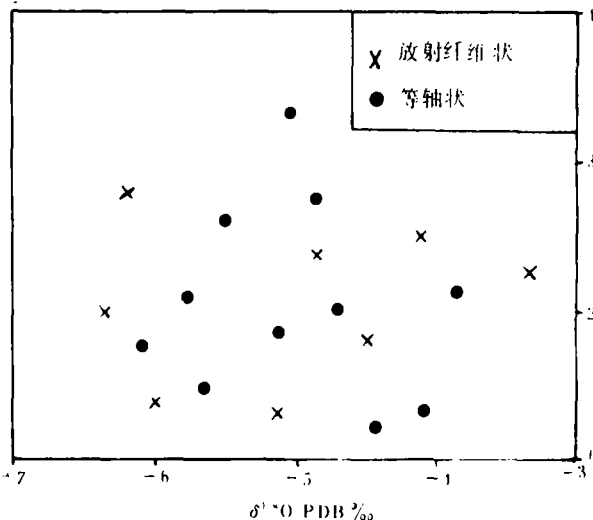
据现代及更新世海相碳酸盐沉积物(岩)的研究,认为海相碳酸盐胶结物的原始成分为文石及高镁方解石(Longman,1980)。但近来研究发现,在一些地质时期海相碳酸盐胶结物的原始成分为低镁方解石,如晚寒武—早石炭世及侏罗—白垩纪(Sandberg,1983;Wilkinson等,1982、1985)。

### 1. 原始成分为低镁方解石的海相胶结物

泥盆纪是Sandberg(1983)的“方解石海”的时期之一。据笔者研究,贵州泥盆纪碳酸盐海相胶结物主要有两种形态:一是等轴亮晶方解石,主要分布于台地内及台地边缘浅滩;另一种为放射纤维状方解石,主要分布于生物礁中。详细的岩石学研究(包括薄片、扫描电镜、阴极发光等)表明它们是原始沉淀的,而非文石或高镁方解石经新生变形而成。由于其原始成分为稳定的低镁方解石,因而所受成岩作用影响极小,它们在阴极射线灯下多不发光。其氧碳同位素测定结果如图2。

其中等轴亮晶方解石  $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-4.9\text{‰}$  (PDB, 以下同),  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+2.1\text{‰}$ ;放射纤维状方解石  $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-5.1\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+1.9\text{‰}$ 。两者数值十分接近,代表了泥盆纪海相碳酸盐的原始同位素组分。

Kerans等(1986)对澳大利亚西部坎宁盆地泥盆纪礁组合中的海相碳酸盐胶结物进行了研究。该胶结物主要有三种形态:放射纤维状、微晶(microcrystalline)及灰泥(micritic)胶结物。研究表明它们均为原始沉淀的低镁方解石;并且在阴极射线灯下均不发光,表明它们所经历的成岩变化极小。其氧碳同位素测定结果如图3。其中,放射纤维状方解石  $\delta^{18}\text{O}$  平均



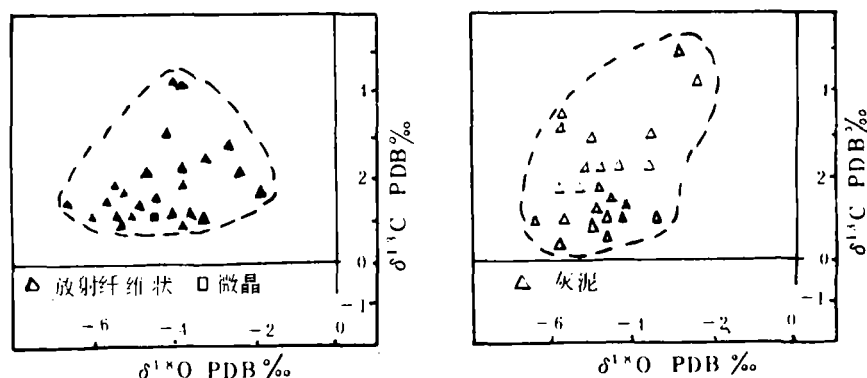


图3 澳大利亚坎宁盆地泥盆纪生物礁海相胶结物氧碳同位素值 (据 Kerans 1986)

值为  $-4.3\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+1.9\text{‰}$ ; 微晶方解石  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-4.8\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  为  $1.2\text{‰}$ ; 灰泥胶结物  $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-4.7\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+1.8\text{‰}$ 。

## 2. 原始成分为文石、高镁方解石的海相胶结物

尽管原始成分为文石和高镁方解石的海相胶结物在成岩过程中的新生变形 (方解石化) 将导致同位素及微量元素组分的改变, 但在一定条件下 (如封闭的成岩体系), 其原始同位素及微量元素组份将得以保存。例如, Lohmann (1985) 指出美国二叠盆地二叠系礁组合中原始海相文石和高镁方解石胶结物在成岩过程中转变为次生低镁方解石, 而部分次生方解石继承了原始海相胶结物的原始同位素组分。详细研究表明:

(1) 原始文石和高镁方解石在成岩过程中已转化为低镁方解石。在阴极射线法下, 这种方解石有两种类型: 一种是发光的, 另一种是不发光的。不发光的方解石沉淀于岩石/水比率高的封闭成岩系统, 因而导致其原始同位素组分的保存; 而发光的方解石沉淀于岩石/水比率低的开放成岩系统, 因而其原始同位素组分被改变, 而富含轻的氧碳同位素组分。

(2) 若干次生方解石胶结物 (包含发光的和不发光的) 的同位素分析资料表明, 由于其中所含发光与不发光的方解石之比例不同, 其同位素组分呈线状协变分布, 这些线段在一个点会聚。会聚点被认为是不发光方解石的同位素组分 (图 4)。它代表了二叠纪海相碳酸盐岩的原始同位素组分:  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-2.7\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $+5.3\text{‰}$ 。

## 二、腕足类化石

Popp 等 (1986<sub>a</sub>, 1986<sub>b</sub>) 及 Veizer 等 (1986) 认为腕足类化石是确定海相碳酸盐岩原始同位素组分的最好标准。因为:

(1) 腕足类化石在古生代海相沉积中分布相当普遍, 而且在很多情况下, 它作为标准化石; (2) 腕足类通常生活在具正常盐度的浅海环境中, 因而避免了盐度对同位素的影响; (3) 腕足类在沉淀其骨骼时, 是与海水同位素组份平衡或

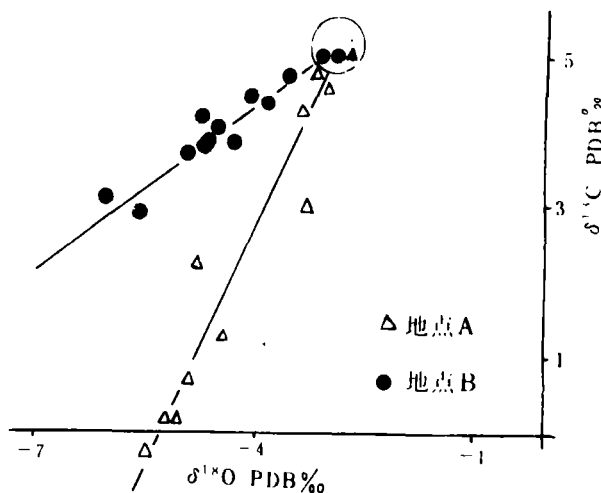


图4 美国二叠盆地二叠系海相胶结物的同位素值, 两个地点的样品组成两条协变分布线段 (据 Lohmann, 1985)

近于平衡的；(4) 腕足类化石的原始矿物成分为低镁方解石，因而比由文石或高镁方解石组成的其它碳酸盐组份在成岩过程中更具稳定性，极少发生同位素交换；(5) 腕足类化石具有特征的微细结构，因而能够比较容易地识别其成岩变化；(6) 腕足类足够大，因此比较容易从包含它的物质（基质或胶结物）中分离出来，而不受“污染”。

Veizer 等 (1986) 对加拿大及美国部分地区奥陶纪至二叠纪的数百件腕足类化石进行了分析，其成果如图 5。由于样品中包含有部分（一般 < 20%）在阴极射线下发光的方解石，因而所得数据相对较分散。对奥陶纪至泥盆纪，富含重的氧同位素之样品  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-4\text{‰}$ ；但到二叠纪时，富含重的氧同位素之样品  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-1\text{‰}$ ，接近于现代海相碳酸盐同位素组分。而碳同位素值在古生代均较高，特别是石炭纪至二叠纪。

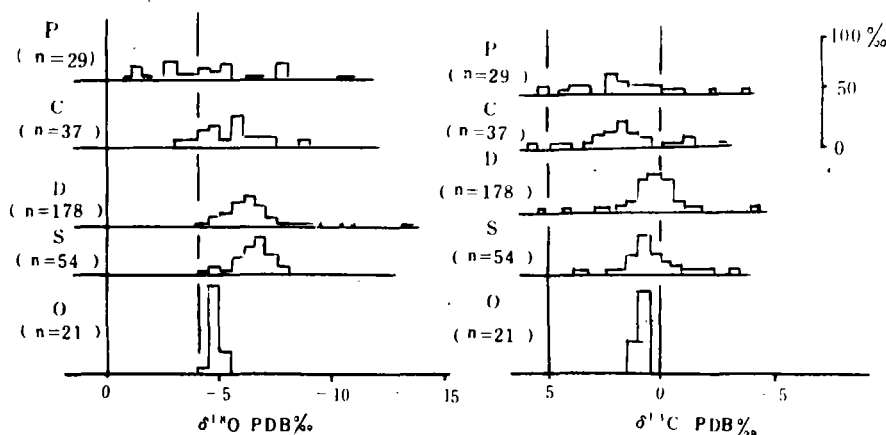


图 5 古生代腕足类  $\delta^{18}\text{O}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值随时代的变化 (据 Veizer 等, 1986)

Popp 等 (1986) 对北美、西欧、苏联等地数百件奥陶纪至二叠纪腕足类样品进行了分析，用阴极发光观察及染色技术等，以去掉那些经成岩变化的部分——发光的方解石，并且用了 Mn、Sr、Mg 等微量元素的含量来检查成岩变化的程度。因此，他们分析的样品所经历的成岩变化最小，同位素交换最少，其分析成果见图 6。

从图上可以看出，奥陶纪至泥盆纪，不发光的腕足类化石的  $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-4$ — $-6\text{‰}$ ， $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+1$ — $+1.5\text{‰}$ ；石炭纪至二叠纪， $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-1$ — $-3\text{‰}$ ， $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+3$ — $+5\text{‰}$ 。Popp 等 (1986) 认为该值代表了该时期海相碳酸盐岩的原始同位素组分。

笔者用上述方法对贵州

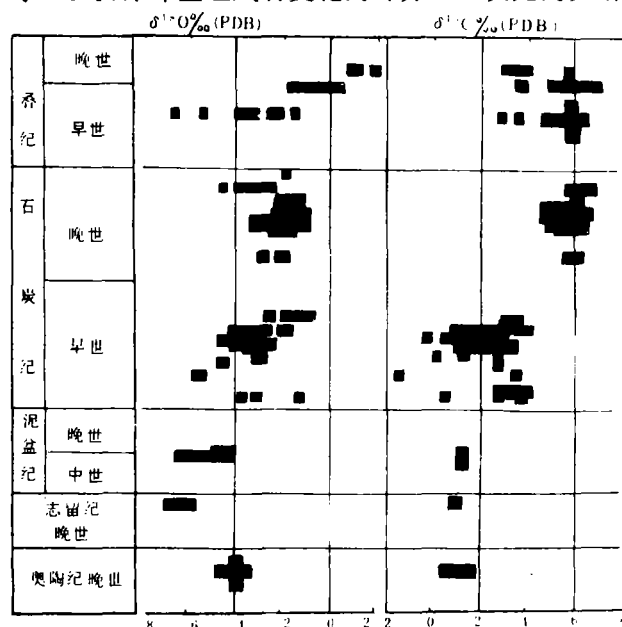


图 6 奥陶至二叠纪腕足类（阴极射线下发光部分）的氧碳同位素值 (据 Popp 等, 1986 简化)

泥盆纪的部分腕足类样品进行了分析, 其成果见图 7。

从图上可看出, 贵州泥盆纪腕足类 (不发光部分)  $\delta^{18}\text{O}$  的平均值为  $-4.7\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $+2.2\text{‰}$ , 与上述成果吻合较好。

在综合了各种资料的基础上, Veizer 等 (1986) 归纳出海相碳酸盐岩原始氧碳同位素组分随地质历史的演化曲线 (图 8)。

上述氧碳同位素组分随地质历史的变化不是沉积期后成岩等各种因素改造的结果, 而是反映了古海洋的原始面貌。可能引起同位素组分变化的古海洋因素主要有海水盐度、海水温度及海水同位素组分的变化。

### 1. 海水盐度

由于现代和古代腕足类是仅生活于正常海水盐度的生物 (Rudwick, 1970; Tasch, 1980), 并且在古生代总是与床板珊瑚、棘皮类等共生, 因此排斥了它们生长于非正常海水盐度的可能性。所以, 盐度不是引起碳酸盐岩原始同位素组分变化的原因。

### 2. 海水温度

现代腕足类生活于  $<30^\circ\text{C}$  的海水中。假定古生代低纬度海水表面的氧同位素组份与现代海水相同, 那末对泥盆纪及更老时代 ( $\delta^{18}\text{O} < -4 \sim -6\text{‰}$ ), 计算的海水温度至少为  $35^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ , 如此高的温度显然是不适宜腕足类生活的。同时, 如果注意到没有冰期的白垩纪, 赤道表面的海水温度也  $<32^\circ\text{C}$  (Frakes, 1979), 因而在有冰期发育的古生代低纬度海水温度  $\geq 35 \pm 4^\circ\text{C}$  是不可理解的。

此外, 对于饱和石盐、石膏和硬石膏的海水之平衡温度是  $18^\circ\text{C}$ , 具有这种组合的蒸发盐岩在整个显生宙是普遍的。因此, 也排斥了古生代海水温度  $\geq 35 \pm 4^\circ\text{C}$  的可能性 (Holland, 1978)。

综上所述, 表明温度的影响不是古生代碳酸盐岩  $\delta^{18}\text{O}$  降低的主要原因。

### 3. 海水同位素组分

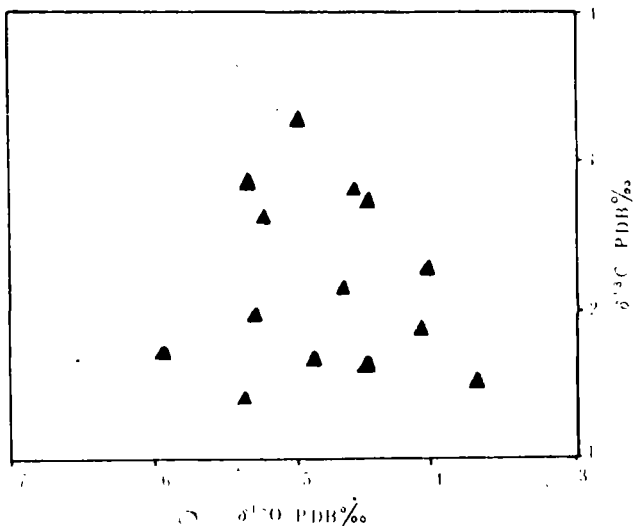


图 7 贵州泥盆纪腕足类 (阴极射线不发光部分) 氧碳同位素值 (美国伊利诺大学地质系地球化学实验室分析)

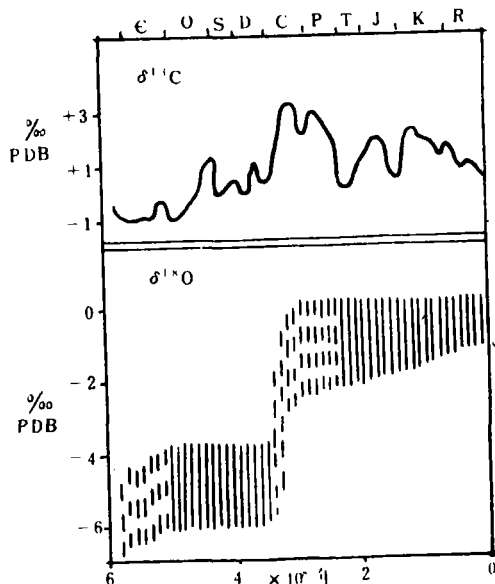


图 8 海相碳酸盐沉积物 (岩) 原始氧碳同位素组分随地质历史的变化曲线 (据 Veizer 等, 1986)

从上述讨论,排除了海水盐度及温度作为古生代碳酸盐岩原始氧同位素降低的原因。因此,从目前的认识水平,海水同位素组分的变化是其主要原因。

综上所述,所谓同位素的年代效应实际上主要反映了海相碳酸盐岩原始氧同位素值随地质历史的变化,其原因可能主要是由于海水同位素组分本身随地质历史的变化。因此,在用同位素资料解释碳酸盐岩沉积、成岩环境及成岩历史等时,必须考虑这一重要因素,特别是对古生代碳酸盐岩而言。

本文中贵州泥盆纪碳酸盐胶结物及腕足类样品分析,为笔者在美国伊里诺斯大学地质系进修期间完成。对该系 T. F. Anderson、P. A. Sandberg 等教授给与的指导和帮助,表示热忱谢意。

### 主要参考文献

- 张秀莲, 1985, 碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系, 沉积学报, 第3卷, 第4期。
- Choquette, P. M. and James, N. P., 1987. Diagenesis in limestones—3, The deep burial environment, *Geoscience Canada*, Vol. 14, No. 1.
- Degens, E. T. and Epstein, S., 1962. Relationship between  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in coexisting carbonates, cherts, and diatomites, *AAPG Bull.*, Vol 46, pp. 534-542.
- Dontsova, E. I. et al., 1972. On the causes of variation of oxygen isotopic composition in the carbonate strata of the sedimentary column. *Geochem Int.*, Vol. pp. 885—891
- Frakes, L. A., 1979. *Climates throughout geologic time*, 310p, Elsevier. Holland, H. D., 1978. *The chemistry of the atmosphere and oceans*, 351p, Wiley-Interscience.
- Keith, M. L. and Weber, J. N., 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils, *Geochim. Acta*, vol 28, pp. 1787—1816.
- Kerans, C. et al., 1986. Marine diagenesis in Devonian reef complexes of the Canning Basin, Western Australia, in reef diagenesis, pp. 357—380, Springer-Verlag.
- Killingley, J. S., 1983. Effects of diagenetic recrystallization on  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  values of deep-sea sediments, *Nature*, vol. 301, pp. 594-597.
- Knauth, L. P. and Epstein, S., 1976. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 40, pp. 1095-1108.
- Lohmann, K. C., 1985. Isotope geochemistry of extensive calcite cement zone and marine components in Mississippian limestones, New Mexico, in *Carbonate Cements* (SEPM special publication No. 36), pp. 223-240.
- Longman, M. W., 1980. Carbonate diagenetic textures from nearshore diagenetic environments, *AAPG Bull.*, Vol. 64, pp. 461-487.
- Perry, E. C. et al., 1978. The oxygen isotope composition of 3800 m. y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland, *J. Geol.*, Vol. 86, pp. 223—239.
- Popp, B. N. et al., 1986a. Textural, elemental and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, North America, *J. S. P.*, Vol 56, pp. 715—727.
- Popp, B. N. et al., 1986b. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic Limestones, *G. S. A. Bull.*, Vol. 97, pp. 1262—1269.
- Rudwick, M. J. S., 1970. Living and fossil brachiopods, pp. 199, Hutchinson.
- Sandberg, P. A., 1983. An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature*, Vol. 305, pp. 19—22.
- Shemesh, A. et al., 1983. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, II. Phosphorite rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 64, pp. 405—416.