

邓发亮,刘希军,余红霞,等.晚泥盆世大陆风化作用增强及其海洋环境效应:来自华南碳酸盐岩锶同位素的制约[J].地质科技通报,2022,41(4):207-214.

Deng Faliang, Liu Xijun, Yu Hongxia, et al. Enhanced continental weathering and its marine environmental effects in the late Devonian: Constraints from strontium isotopes of carbonate rocks in South China[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(4): 207-214.

## 晚泥盆世大陆风化作用增强及其海洋环境效应: 来自华南碳酸盐岩锶同位素的制约

邓发亮<sup>a,b</sup>, 刘希军<sup>a,b</sup>, 余红霞<sup>a,b</sup>, 杨 锋<sup>a,b</sup>, 袁永海<sup>a,b</sup>

(桂林理工大学 a. 地球科学学院; b. 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541006)

**摘 要:** 上泥盆统弗拉斯阶和法门阶界线附近发生了大规模的生物灭绝,其起因被认为是植物登陆导致的陆地化学风化作用加强及其引起的海洋水体缺氧所致,但其直接证据还比较缺乏。运用广西地区广泛发育的浅海碳酸盐岩中锶元素(Sr)和同位素(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)、铀钍比值(U/Th)记录,探究了从中泥盆统到下石炭统的陆地化学风化速率及海水氧化还原条件的变化。研究表明,在晚泥盆世(法门阶早期)陆地化学风化作用加强,导致海水中Sr浓度升高,及更富集重的Sr同位素组分;低的U/Th比值也显示该时期水体缺氧严重,海水中U元素被还原到沉积物中,导致海水中的U浓度降低。陆地表面化学风化的加强对晚泥盆世海洋水体氧化还原条件的波动以及海洋生物的灭绝有重要影响。

**关键词:** 风化速率; 水体缺氧; 植物登陆; 生物大灭绝; 碳酸盐岩; 锶同位素

**中图分类号:** P597; P534.44 **文章编号:** 2096-8523(2022)04-0207-08 **收稿日期:** 2021-04-29

**doi:** 10.19509/j.cnki.dzkg.2021.0071

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



## Enhanced continental weathering and its marine environmental effects in the late Devonian: Constraints from strontium isotopes of carbonate rocks in South China

Deng Faliang<sup>a,b</sup>, Liu Xijun<sup>a,b</sup>, Yu Hongxia<sup>a,b</sup>, Yang Feng<sup>a,b</sup>, Yuan Yonghai<sup>a,b</sup>

(a. School of Earth Sciences; b. Guangxi Key Laboratory of Exploration for Hidden Metallic Ore Deposits, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi 541006, China)

**Abstract:** The Frasnian-Famennian extinction in the late Devonian was one of the largest mass extinction during Earth's history, which was believed to be caused by the plant landing-induced intensification of terrestrial chemical weathering and the consequent hypoxia of marine water. However, direct evidence remains limited. Here, we apply strontium (Sr) concentrations and isotopes (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) as well as uranium-thorium ratios (U/Th) of shallow marine carbonate rocks that are widely developed in the Guangxi area to explore the rate of continental chemical weathering and the redox condition of seawater from the middle Devonian to lower Carboniferous. The results show that, the intensification of terrestrial chemical weathering in the late Devonian (early Famennian) caused the increase of Sr concentration and the enrichment of heavy Sr isotopes in seawater. The low U/Th ratio in carbonate also suggests that the water was highly

**基金项目:** 广西自然科学基金杰出青年科学基金项目(2018GXNSFFA281009); 广西八桂学者项目(2018, 有色金属成矿理论与勘查技术)

**作者简介:** 邓发亮(1992—), 男, 现正攻读地球化学专业博士学位, 主要从事地球化学研究工作。E-mail: 943687331@qq.com

**通信作者:** 余红霞(1986—), 女, 实验师, 主要从事同位素地球化学研究工作。E-mail: 405244819@qq.com

hypoxia during this period. Uranium in seawater was reduced and deposited in sediments, resulting in the decrease of U concentration in seawater. The intensification of chemical weathering on land surface has a significant influence on the fluctuation of redox conditions and the extinction of marine organisms in the late Devonian.

**Key words:** weathering rate; hypoxia of water; plant landing; mass extinction; carbonate rock; strontium isotope

植物的演化对地表系统可以产生很重要的影响<sup>[1-2]</sup>。大量陆地植被的发育可以通过光合作用对大气二氧化碳和氧气浓度进行调控,同时也能为陆地动物提供食物来源和生存环境。植物根系的发育对地球表面土壤的形成和维持具有重要的意义,有利于形成厚度大的土壤层<sup>[1-2]</sup>,同时植物根系的发育可以通过释放腐殖酸以及固结水分,增加陆地表面的化学风化速率<sup>[1]</sup>。化学风化速率的加强使大量的营养物质被输送到海水中,从而对海洋系统产生重要的影响,比如促使海洋表层的初级生产者繁盛,从而加大水体中有机质的沉降致使水体中的氧气被消耗,造成海洋底层水体缺氧<sup>[3]</sup>。

泥盆纪(419 ~ 359 Ma)是地球历史演化过程的关键转折期,主要表现为植物的大规模登陆及扩展<sup>[1-2]</sup>。该时期植物从个体小的草本植物到高大的蕨类植物属种均有发育<sup>[4]</sup>。从早泥盆世到晚泥盆世,植物一直在逐步演化:早泥盆世以维管植物(裸蕨植物)为主,包含少量的石松类植物,大多为形态简单、个体不大的草本类型<sup>[5]</sup>;中泥盆世仍以裸蕨植物占优势,但原始的石松植物更发达,出现了原始的楔叶植物和最原始的真蕨植物;晚泥盆世到来时,裸蕨植物濒于灭亡,石松类继续繁盛,节蕨类、原始楔叶植物获得发展,新的真蕨类和种子蕨类开始出现。这些植物的演化主要表现在植物个体和根系深浅的差别,其可以对地表陆地和海洋系统产生重要的影响<sup>[2,6]</sup>。

晚泥盆世是地质历史时期重要的转折期,其发生了一系列的生物和环境事件<sup>[7]</sup>,主要包括:①大规模根系植物登陆<sup>[1]</sup>;②在上泥盆统弗拉斯阶和法门阶界线出现了大规模的生物灭绝事件,该事件被认为是显生宙以来最大的 5 次生物大灭绝之一<sup>[8]</sup>。该灭绝事件被认为是由于大规模植物根系导致化学风化作用加强<sup>[1]</sup>,引起大量营养物质输入到海洋中,导致海洋缺氧而引发这次生物大灭绝事件<sup>[9]</sup>。然而,也有研究表明此次生物危机事件是由大规模火山作用所引起<sup>[10]</sup>,火山作用可以引起一系列环境波动(比如缺氧、降温、风化速率加强等),从而导致生态系统的崩溃<sup>[10-11]</sup>。因此,引起地质历史时期晚泥盆世生物和环境事件转折的原因是由于大规模植物的登陆导致化学风化作用加强还是大规模火山作用,是

目前地球科学研究中致力解决的重要科学问题。地球化学指标是古环境和古气候反演的重要手段<sup>[12-16]</sup>。

广西桂林地区广泛发育泥盆系至石炭系的浅水碳酸盐岩,并具有良好的古生物学和地层学研究基础。笔者拟通过对华南广西桂林地区保存完好的浅水碳酸盐岩中的 Sr 同位素和微量元素研究,揭示中泥盆世到早石炭世陆地风化强度的变化,讨论其可能引起的海洋环境效应,比如海水氧气浓度的变化。

## 1 地质背景、研究剖面及样品采集

研究区位于广西桂林市杨堤地区,该地区广泛发育从中泥盆统到下石炭统的海相地层<sup>[17]</sup>(图 1),以浅海沉积的碳酸盐岩(灰岩和白云岩)为主,碎屑岩、硅质岩、泥质岩少量发育。从下往上依次发育信都组、东岗岭组、榴江组、五指山组和岩关组。信都组由一套杂色碎屑岩组成,由下往上大致可分为由粗到细两大沉积韵律,下部以深灰色粉砂岩为主,夹泥质粉砂岩、泥质砂岩及页岩。中部为页岩、粉砂质泥岩夹粉砂岩。上部为灰白色粉砂岩、泥质粉砂岩。顶部为青灰色页岩夹粉砂岩,局部夹含铁砂岩或鲕粒赤铁矿。东岗岭组由碳酸盐岩组成,主要为白云岩、灰岩,该组化石极其丰富,底栖生物达到了泥盆纪以来的全盛时期,珊瑚(常见属种为: *Hexagonaria* sp., *Temnophyllum waltheri*, *Sinospongophyllum* sp., *Pseudomicroplasma fongi* 等)、层孔虫(如 *Salairella* sp., *Taleastroma* sp., *Pseudoactinodictyon* sp., *Stromatopora porosa*, *Herमतostroma* sp., *Gerronostroma tenuilaminae* 等)、腕足(以 *Stringocephalus* 种群为代表,主要分子有 *Stringocephalus butini*, *S.* sp., *Emanuella takwanensis*, *Gypidula* cf. *lubrica*, *Athyris* cf. *chitzechiaoensis*, *Spinatrypa* sp., *Desquamatia desquamatia*, *D. magna* 等)等大量发育,常堆积成生物灰岩,局部地区形成生物礁。榴江组主要由一套薄层状硅质岩夹硅质页岩及页岩组成,夹扁豆状灰岩;该组生物群以介形类(自下而上可以分为 2 个组合带: *Bertillonella suberecta* 和 *Entomoprinitia variostrata*-*Bertillonella cicatricosa* 组合带)和竹节石为主,有少量腕足类、瓣鳃类和菊石。五指山组

由条带状、扁豆状灰岩,或者泥质条带微晶灰岩组成;该组所含生物化石以牙形石(主要分子有:*Palmatolepis gracilis expansa*, *Pa. glabra*, *Pa. gl. pectinata* 等)和介形虫(主要包括 2 个组合带:*Entomozoe serratostrata*-*Richterina eocostata* 和 *Ma-*

*ternella hemiphaerica*-*M. dichotoma* 组合带)为主,偶见菊石(如 *Cyrtoclymenia* sp.)、三叶虫(*Typhlaoproetes sinensis*)和瓣鳃类(如 *Buchiola* sp.)等。岩关组为浅水台地相碳酸盐岩,主要由深灰—灰黑色灰岩和白云岩组成。

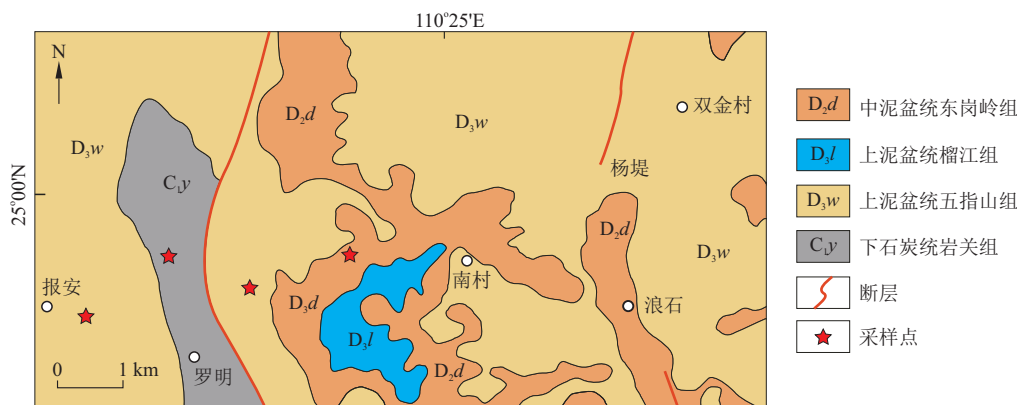


图 1 研究区域地质图和采样点位置

Fig. 1 A simplified geological map of the study area and sample locations

本研究采集了 14 个碳酸盐岩样品并进行了全岩微量元素和 Sr 同位素分析。样品分别采自中泥盆统东岗岭组(8 个样品,2016YD-001 到 2016YD-008),上泥盆统五指山组(5 个样品,2016YD-009 到 2016YD-013)和下石炭统岩关组(1 个样品,2016YD-014)(图 2)。2016YD-001 样品为中泥盆统东岗岭组下段( $D_2d_1$ )白云岩,风化面为黑色、新鲜

面为灰黑色的厚层状白云岩,肉眼和镜下未见生物化石(图 3);2016YD-002 样品为中泥盆统东岗岭组下段( $D_2d_1$ )白云岩、暗灰色厚层状白云岩,镜下可见有孔虫化石;2016YD-003 样品为中泥盆统东岗岭组上段( $D_2d_2$ )白云质灰岩,2016YD-004 样品为中泥盆统东岗岭组上段下部( $D_2d_2$ )灰岩,灰色中厚层状石灰岩;2016YD-005 样品为中泥盆统东岗岭组上

| 系   | 统  | 阶    | 组    | 岩性 | 样品编号         | 岩性描述                                                      |
|-----|----|------|------|----|--------------|-----------------------------------------------------------|
| 石炭系 | 下统 | 杜内阶  | 岩关组  |    | ← 2016YD-014 | 下石炭统岩关组( $C_3y$ )灰色厚层状白云质灰岩,有方解石脉                         |
| 泥盆系 | 上统 | 法门阶  | 五指山组 |    | ← 2016YD-013 | 上泥盆统五指山组上段上部( $D_3w_3$ )灰色厚层状灰岩                           |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-012 | 上泥盆统五指山组中段( $D_3w_2$ )浅灰色厚层状灰岩                            |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-011 | 上泥盆统五指山组下段底部( $D_3w_1$ )灰色中厚层夹薄层状小扁豆灰岩                    |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-010 | 上泥盆统五指山组下段底部( $D_3w_1$ )暗灰色中厚层状大扁豆灰岩                      |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-009 | 上泥盆统榴江组( $D_3l$ )与上泥盆统五指山组( $D_3w$ )的分界线                  |
|     | 中统 | 弗拉斯阶 | 榴江组  |    | ← 2016YD-008 | 中泥盆统东岗岭组上段上部( $D_2d_1$ )灰岩,暗灰色薄层、厚层状灰岩互层出现                |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-007 | 中泥盆统东岗岭组上段中部( $D_2d_1$ )灰岩,灰色厚层灰夹薄层灰岩,往上为薄层状灰岩            |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-006 | 中泥盆统东岗岭组上段下部( $D_2d_1$ )灰岩,暗灰色薄层状灰岩,往上为薄层夹中厚层状灰岩,有机质含量比较高 |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-005 | 中泥盆统东岗岭组上段下部( $D_2d_2$ )灰岩,灰色中厚层夹薄层状灰岩,含有腹足类化石            |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-004 | 中泥盆统东岗岭组上段下部( $D_2d_2$ )灰岩,灰色中厚层状灰岩                       |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-003 | 中泥盆统东岗岭组上段( $D_2d_2$ )白云质灰岩                               |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-002 | 中泥盆统东岗岭组下段( $D_2d_1$ )白云岩、暗灰色厚层状白云岩,含有孔虫化石                |
|     |    |      |      |    | ← 2016YD-001 | 中泥盆统东岗岭组下段( $D_2d_1$ )白云岩,表面黑色、新鲜面灰黑色的厚层状白云岩              |
|     |    | 吉维特阶 | 东岗岭组 |    |              |                                                           |
|     |    |      |      |    |              |                                                           |

图 2 研究剖面的采样位置和样品岩性描述

Fig. 2 Sample location and lithological descriptions



段下部( $D_2d_2$ )灰岩,灰色中厚层夹薄层状灰岩,含有腹足类和双壳类化石;2016YD-006 样品为中泥盆统东岗岭组上段下部( $D_2d_2$ )灰岩、暗灰色薄层状泥晶灰岩,往上为薄层夹中厚层状灰岩,有机质含量比较高;2016YD-007 样品为中泥盆统东岗岭组上段中部( $D_2d_2$ )灰岩,灰色厚层状夹薄层灰岩,往上为薄层状灰岩,镜下可见典型的“两边雾心”结构,显示早期形成的白云石被方解石交代;2016YD-008 样品为中泥盆统东岗岭组上段上部( $D_2d_2$ )灰岩,暗灰色薄层、厚层灰岩互层出现,有透镜体,夹有硅质岩、扁豆体灰岩;2016YD-009 样品为上泥盆统榴江组( $D_3l$ )与上泥盆统五指山组( $D_3w$ )的分界线附近五指山组下段底部( $D_3w_1$ )暗灰色中厚层状灰岩;2016YD-010 样品为上泥盆统五指山组下段底部( $D_3w_1$ )暗灰色中厚层状大扁豆灰岩,镜下可见介形虫、海绵骨针和三叶虫等化石(图 3);2016YD-011 样品为上泥盆统五指山组下段底部( $D_3w_1$ )灰色中厚层夹薄层状小扁豆灰岩;2016YD-012 样品为上泥盆统五指山

组中段( $D_3w_2$ )浅灰色厚层状灰岩;2016YD-013 样品为上泥盆统五指山组上段上部( $D_3w_3$ )灰色厚层状灰岩;2016YD-014 样品为下石炭统岩关组( $C_1y$ )灰色厚层状白云质灰岩,镜下可见疑似有孔虫化石。

通过野外观察(图 2)和室内镜下(图 3)资料,显示所选研究样品均为碳酸盐岩,矿物主要为方解石,含少量的白云石,碳酸盐矿物颗粒多为泥晶结构,部分岩石样品的矿物颗粒为中晶结构(矿物粒径 0.2~0.5 mm),几乎所有的矿物颗粒均为它形结构,未见明显的后期重结晶作用。岩石手标本和镜下可见大量的生物化石,主要包括介形虫、双壳、三叶虫和海绵骨针等,化石多呈碎片状,表明其沉积环境的水动能较强,可能为滨浅海沉积环境。其化石属种属于中一晚泥盆世,古生物和沉积环境等方面的工作另文报道,不在此处详述。本研究选取的样品都是经过详细的野外宏观观察和室内镜下分析,选取没有后期充填脉体的全岩样品进行粉碎和分析(图 3)。

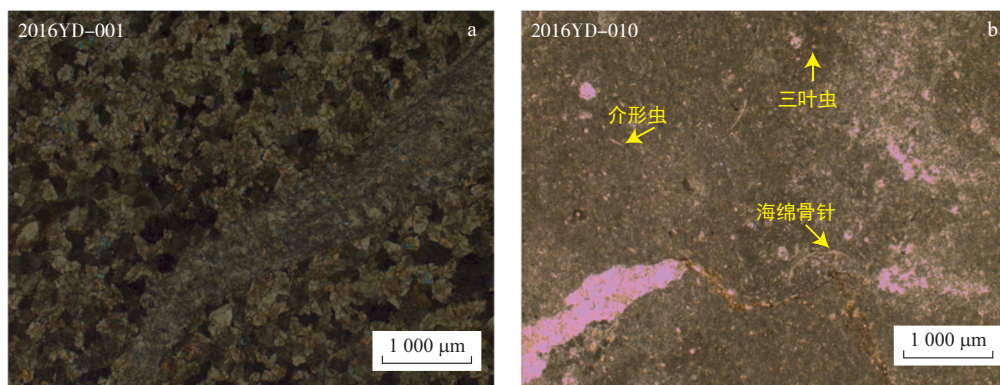


图 3 镜下矿物组成(a. 正交镜下)和化石(b. 偏光镜下)

Fig. 3 Micrographs of mineral assemblage (a) and fossils (b)

## 2 研究手段和实验方法

### 2.1 碳酸盐岩 Sr 浓度和同位素

碳酸盐岩中 Sr 同位素被广泛运用于地质历史时期地质事件的古海洋和古气候的反演和认识<sup>[18-19]</sup>。Sr 的同位素有 $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  4 种, $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  和  $^{88}\text{Sr}$  是稳定同位素,其中只有 $^{87}\text{Sr}$  是放射性成因同位素,由 $^{87}\text{Rb}$  经衰变生成 $^{87}\text{Sr}$ ,所以地质体中 $^{87}\text{Sr}$  的含量随时间的推移越来越多,通常情况下 Sr 同位素组成用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值表示。主要表现为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值在古老硅铝质岩石中最高,平均为 $0.720\pm 0.005$ ,年轻玄武岩中该比值最低,平均为 $0.704\pm 0.002$ <sup>[19]</sup>。

海洋中的 Sr 元素主要有 3 个来源:地表径流、海底热液和海洋沉积物中碳酸盐的溶解<sup>[18]</sup>。地表

径流主要以河流的方式向海洋中输入大陆风化作用产生的 Sr,全球河流输入的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  平均值(0.711 9)较现代海水的(0.709 2)要高<sup>[20]</sup>。在热液循环期间洋中脊的 Sr 同位素交换导致海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值降低,热液输入 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的平均值为 0.703 6;海洋沉积物中碳酸盐的溶解引起较老的海相 Sr 进入海洋,估计其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值为 0.708 7,与现代海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值相似。从晚寒武世到侏罗纪末期, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值是逐渐降低的,而从侏罗纪末期到现在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值则是急剧上升的。

研究表明,新生代海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  变化主要是由大陆的化学风化作用引起,而风化作用又会对 Sr 的丰度及其同位素组成变化产生一定的影响<sup>[21]</sup>。从陆地输入至海洋的 Sr 丰度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值主要受出露岩石面积以及风化强度等因素的控制,不断

增加的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值这一现象说明,大陆化学风化速率增加或相对较大比例的较老地壳硅酸盐风化作用增加了 $^{87}\text{Sr}$ 向海洋的输入量。

## 2.2 碳酸盐岩 U/Th 比值

碳酸盐岩的铀元素(U)和钍元素(Th)含量可以用来很好地指示当时海水的氧化还原条件变化<sup>[13]</sup>。部分微量元素由于在地壳中的含量少,而在海水中的居留时间相对都较长,生物沉积作用很弱,在氧化的海水中基本稳定不发生分离,但在还原的水体中则会发生一系列生物化学反应而富集到沉积物中,所以可以用来指示海水的氧化还原条件变化。在氧化水体中,U以高价态溶解于水体中( $\text{U}^{6+}$ ,一般以铀酰碳酸氢复合物的形式存在);在还原的水体中,它被还原为低价态而沉积下来( $\text{U}^{4+}$ )。其从水体中分离出来主要是因为水体氧化还原环境的变化,而与有机质关系较小<sup>[22]</sup>。海水U主要来源于河流,主要汇聚于缺氧沉积物、次氧化沉积物以及铁锰结壳中,现代氧化海洋中U的居留时间较长(200~400 ka)。U进入缺氧沉积物中主要通过海水中U扩散到沉积物孔隙水中,随后在沉积物中还原(同位素质量守恒影响)富集<sup>[22]</sup>。但是Th元素的化学性质非常稳定,在海洋系统中很少参与生物化学的过程,所以其和铝元素类似,可以作为陆源物质的替代指标。

海水中的U元素可以进入碳酸盐岩的晶格,从而沉积碳酸盐岩中的U浓度和周围海水的U浓度存在很好的对应性。在氧化水体中,较少的U元素被沉积到缺氧沉积物中,在陆源输入不变的情况下,海水中的U浓度相对较高;反之,在还原水体中,由于大量的U元素被底层水体还原到缺氧沉积物中,所以海水里面的U浓度会降低<sup>[13]</sup>。Th元素在氧化还原条件不同的环境下都不变,只和陆源输入量有关。基于此原理,碳酸盐岩中U/Th比值的高低可以作为判别水体为氧化或者还原的指标。

## 2.3 实验方法

所有岩石样品的微量元素含量测试在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。加1 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  将碳酸盐岩样品溶解后,离心,清液转入塑料瓶,记录重量。残渣转入Teflon溶样杯,加入1:1纯化的 $\text{HNO}_3$ 、HF以及 $\text{HClO}_4$ 消解并用高压釜促进样品全部溶解,采用Perjub-Ekmer Sciex Elan 6000型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)完成微量元素含量测试。使用USGS标准W-2和G-2以及国家岩石标样GSR-1、GSR-2、GSR-3来校正所测元素的含量。具体流程详见文献<sup>[23-24]</sup>,分析精度一般优于10%。

全岩Sr同位素在桂林理工大学地球科学学院

广西隐伏金属矿产勘查重点实验室完成。加1 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  将碳酸盐样品溶解后蒸干,再用 $\text{HNO}_3$ 和HF将样品粉末溶解,用AG-50W-8X柱分离Sr以及REE。分离出的Sr蒸干后稀释在ThermoFisher公司的Neptune Plus型MC-ICP-MS上测试。测试获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 校正。测定过程中,测定的Sr同位素国际标样NBS987的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为0.710268,与推荐的平均值0.710248一致<sup>[25]</sup>,与前人发表的数据一致<sup>[26]</sup>。本研究用岩石标样W-2进行了全流程监控,并对W-2做了重复样分析,获得了较为一致的Sr同位素结果, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值分别为0.707025、0.707004。

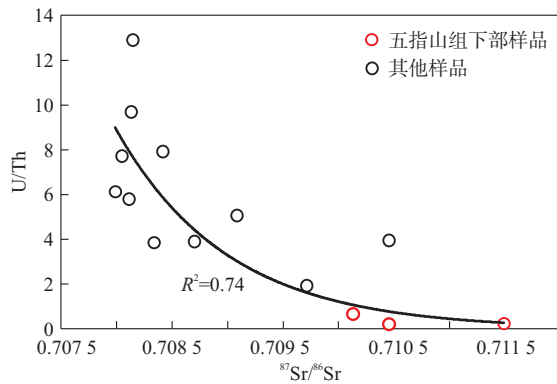
## 3 结果和讨论

研究结果显示,在五指山组下部(法门阶) $w(\text{Sr})$ 出现明显的升高,从小于 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 的背景值(东岗岭组、五指山组顶部和岩关组底部)升到了大于 $600 \times 10^{-6}$ ,这说明在五指山组下部有明显的外源Sr输入(表1,图4-a)。同时, $w(\text{Sr})$ 在东岗岭组和岩关组很低(小于 $300 \times 10^{-6}$ ),但在五指山组 $w(\text{Sr})$ 波动很大,最大值可以达到 $600 \times 10^{-6}$ 以上(图4-a)。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值在东岗岭组为低值(0.708附近),在五指山组下部升高,为大于0.710,在五指山组顶部和岩关组下部又恢复到低值(0.708左右,图4-b,表1)。结合 $w(\text{Sr})$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值数据显示,五指山底部(弗拉斯阶和法门阶之交)的高 $w(\text{Sr})$ 对应着 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素正偏(从0.709到0.711),证明有另外的Sr源输入到海洋系统中。陆源物质的大量输入会导致陆地表面较重的 $^{87}\text{Sr}$ 进入到海洋中,可以解释高 $w(\text{Sr})$ 和偏重Sr同位素的记录。最近研究表明,在华南浅水碳酸盐岩台地Sr同位素和在古特提斯洋西边劳伦古大陆周边剖面的Os同位素值也证明在晚泥盆世出现了明显的化学风化速率加强<sup>[27-30]</sup>,同时在劳伦古大陆沉积物中的生物标志化合物也显示在晚泥盆世广泛发育森林野外和陆地土壤剥蚀<sup>[31]</sup>。

化学风化受很多因素的影响,主要包括温度、降水、二氧化碳的浓度、植被面貌和地表的升降速率等。在晚泥盆世最显著的变化因素就是植物登陆<sup>[1]</sup>,上述其他控制因素变化不大。植物登陆可能是引起该时期陆地表面化学风化速率变化的最主要因素。植物根系的发育可以释放出有机酸到根系周围,并且在根系周围可以提供足够的水分<sup>[1]</sup>。这些条件会加大矿物的化学风化过程,从而引起大量元素的迁移以及陆地表层土壤的形成。之前研究表

Fig. 4 Geochemical variation curves of the studied lithological section





红色的点表示五指山组下部的样品,黑色的点表示东岗岭组、五指山顶部和岩关组的样品

图5 U/Th和Sr同位素的散点图

Fig. 5 Scatter plots of U/Th and Sr isotopes

多的证据表明该时期陆地表面的化学风化速率增强、水体缺氧、温度降低等环境因素的波动和此次生物危机关系密切。这些环境因素的波动可以由多种起因(trigger)导致,比如植物登陆和火山喷发均可引起上述环境的变化<sup>[1,33]</sup>。根据本研究结果,笔者更偏向于植物登陆引起的环境波动是主要因素,因为该时期温度降低、CO<sub>2</sub>浓度降低和陆地风化作用加强等因素和火山活动所引起的环境效应不符。因此,在未来的工作中,需更加强探索引起此次事件的最终起因,这对理解该事件具有重要意义。

## 4 结 语

通过选取广西桂林地区浅水沉积的碳酸盐岩为研究载体,运用Sr同位素、微量元素地球化学手段探讨了中泥盆世到早石炭世的海洋系统陆源物质输入和氧化还原条件变化。 $\omega(\text{Sr})$ 在五指山组中一下部出现了明显的升高,显示有额外Sr元素的大量加入,并且, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在该段地层的正偏也显示了陆源物质输入加强。大量营养物质输入到海水中,导致了更加还原的水体,从而引起碳酸盐岩中的U/Th比值变低。本研究显示,晚泥盆世的陆地表面的化学风化加强引起了海洋系统中的一系列波动,其可能是导致晚泥盆世海洋缺氧和生物灭绝的重要起因。

## 参考文献:

- [1] Algeo T J, Berner R A, Maynard J B, et al. Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crises: "Rooted" in the evolution of vascular land plants[J]. *GSA Today*, 1995, 5: 45-66.
- [2] Xue J Z, Deng Z, Huang P, et al. Belowground rhizomes in paleosols: The hidden half of an Early Devonian vascular plant [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016,

113:9451-9456.

- [3] Shen J, Schoepfer S D, Feng Q L, et al. Marine productivity changes during the end-Permian crisis and Early Triassic recovery[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 136-162.
- [4] 王德明,熊聪慧. 中国早期陆生维管植物演化,古地理和古环境研究进展[J]. *古生物学报*, 2014, 53(1): 101-107.  
Wang D M, Xiong C H. Progress of studies on early land vascular plant evolution, palaeogeography and palaeoenvironment in China[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2014, 53(1): 101-107 (in Chinese with English abstract).
- [5] 薛进庄,郝守刚. 志留纪—早泥盆世维管植物的系统发育、幕式演化和地理分布:植物大化石证据[J]. *古地理论*, 2014, 16(6): 861-877.  
Xue J Z, Hao S G. Phylogeny, episodic evolution and geographic distribution of the Silurian—Early Devonian vascular plants: Evidences from plant megafossils[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2014, 16(6): 861-877 (in Chinese with English abstract).
- [6] Retallack G J. Early forest soils and their role in Devonian global change[J]. *Science*, 1997, 276: 583-585.
- [7] Ma X, Gong Y, Chen D, et al. The Late Devonian Frasnian-Famennian Event in South China: Patterns and causes of extinctions, sea level changes, and isotope variations[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 448: 224-244.
- [8] Raup D M, Sepkoski J Jr. Mass extinctions in the marine fossil record[J]. *Science*, 1982, 215: 1501-1503.
- [9] Bond D, Wignall P B, Racki G. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France[J]. *Geological Magazine*, 2004, 141: 173-193.
- [10] Racki G, Rakociński M, Marynowski L, et al. Mercury enrichments and the Frasnian-Famennian biotic crisis: A volcanic trigger proved? [J]. *Geology*, 2018, 46: 543-546.
- [11] Wignall P B. Large igneous provinces and mass extinctions[J]. *Earth-Science Reviews*, 2001, 53: 1-33.
- [12] 沈俊,施张燕,冯庆来. 古海洋生产力地球化学指标的研究[J]. *地质科技情报*, 2011, 30(2): 69-77.  
Shen J, Shi Z Y, Feng Q L. Review on geochemical proxies in paleo-productivity studies[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2011, 30(2): 69-77 (in Chinese with English abstract).
- [13] 张明亮,郭伟,沈俊,等. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展[J]. *地质科技情报*, 2017, 36(4): 95-106.  
Zhang M L, Guo W, Shen J, et al. New progress on geochemical indicators of ancient oceanic redox condition[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2017, 36(4): 95-106 (in Chinese with English abstract).
- [14] 陈友智,朱望明. 鄂尔多斯地块南缘中元古界沉积岩地球化学特征[J]. *地质科技情报*, 2019, 38(3): 81-87.  
Chen Y Z, Zhu W M. Geochemical characteristics of Mesoproterozoic sedimentary rock in the southern margin of Ordos Block[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(3): 81-87 (in Chinese with English abstract).
- [15] 周铂文,陈红汉,云露,等. 塔里木盆地顺北地区一间房组台地碳酸盐岩异常泥质含量与断裂带距离及裂缝发育关系[J]. *地质科技通报*, 2020, 39(6): 93-102.  
Zhou B W, Chen H H, Yun L, et al. Relationship between argillaceous content and distance to main faulted zone and frac-

- tures development in the platform carbonate rocks of Yijianfang Formation in Shunbei area, Tarim Basin[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2020, 39(6): 93-102 (in Chinese with English abstract).
- [16] 吴利杰, 石建省, 张翼龙, 等. 河套盆地东部第四纪中晚期介形类特征及其沉积环境意义[J]. 地质力学学报, 2020, 26(1): 125-134.
- Wu L J, Shi J S, Zhang Y L, et al. Ostracod characteristics of the eastern Hetao Basin and its sedimentary environmental significance during the Middle and Late Quaternary[J]. Journal of Geomechanics, 2020, 26(1): 125-134 (in Chinese with English abstract).
- [17] 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, 1(2): 97-110.
- Li Z L. The Devonian-Carboniferous boundary of different sedimentary facies in Guilin[J]. Regional Geology of China, 1992, 1(2): 97-110 (in Chinese with English abstract).
- [18] Elderfield H. Strontium isotope stratigraphy[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1986, 57: 71-90.
- [19] Veizer J, Buhl D, Diener A, et al. Strontium isotope stratigraphy: Potential resolution and event correlation[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1997, 132: 65-77.
- [20] Richter F M, Rowley D B, DePaolo D J. Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1992, 109: 11-23.
- [21] Palmer M, Elderfield H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. Nature, 1985, 314: 526-528.
- [22] Anderson R. Redox behavior of uranium in an anoxic marine basin[J]. Uranium, 1987, 3: 145-164.
- [23] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
- Li X H, Liu Y, Tu X L, et al. Precise determination of chemical compositions in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: A comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution[J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294 (in Chinese with English abstract).
- [24] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 552-558.
- Liu Y, Liu H C, Li X H. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. Geochimica, 1996, 25(6): 552-558 (in Chinese with English abstract).
- [25] McArthur J M. Recent trends in strontium isotope stratigraphy[J]. Terranova, 1994, 6: 331-358.
- [26] 邹洁琼, 余红霞, 王保弟, 等. 南拉萨地块中部早侏罗世仁钦则花岗闪长岩成因及其地质意义[J]. 地球科学, 2018, 43(8): 2795-2810.
- Zhou J Q, Yu H X, Wang B D, et al. Petrogenesis and geological implications of Early Jurassic granodiorites in Renqinze Area, Central Part of Southern Lhasa Subterranean[J]. Earth Science, 2018, 43(8): 2795-2810 (in Chinese with English abstract).
- [27] Chen D Z, Qing H, Li R. The Late Devonian Frasnian-Famennian(F/F) biotic crisis: Insights from  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic systematics[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 235: 151-166.
- [28] Percival L, Selby D, Bond D, et al. Pulses of enhanced continental weathering associated with multiple Late Devonian climate perturbations: Evidence from osmium-isotope compositions[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2019, 524: 240-249.
- [29] Turgeon S C, Creaser R A, Algeo T J. Re-Os depositional ages and seawater Os estimates for the Frasnian-Famennian boundary: Implications for weathering rates, land plant evolution, and extinction mechanisms[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 261: 649-661.
- [30] Wang X, Liu S A, Wang Z, et al. Zinc and strontium isotope evidence for climate cooling and constraints on the Frasnian-Famennian ( $\sim 372$  Ma) mass extinction[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 498: 68-82.
- [31] Kaiho K, Yatsu S, Oba M, et al. A forest fire and soil erosion event during the Late Devonian mass extinction[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2013, 392: 272-280.
- [32] Huang C, Song J J, Shen J, et al. The influence of the Late Devonian Kellwasser events on deep-water ecosystems: Evidence from palaeontological and geochemical records from South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 504: 60-74.
- [33] Shen J, Lei Y, Algeo T J, et al. Volcanic effects on microplankton during the Permian-Triassic Transition (Shangsi and Xinmin, South China)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2013, 28: 552-567.
- [34] Uveges B T, Junium C K, Boyer D L, et al. Biogeochemical controls on black shale deposition during the Frasnian-Famennian biotic crisis in the Illinois and Appalachian basins, USA, inferred from stable isotopes of nitrogen and carbon[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2019, 531: 108787.
- [35] Huang C, Joachimski M M, Gong Y M. Did climate changes trigger the Late Devonian Kellwasser Crisis: Evidence from a high-resolution conodont  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$  record from South China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 495: 174-184.