

镉同位素在古环境重建中的应用: 以晚泥盆世 弗拉期-法门期生物灭绝事件为例

王伟中¹ 张朝晖^{1*} 温汉捷^{2,3,4} 朱传威² 张羽旭²

1. 浙江大学 海洋学院 浙江舟山 316021; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
3. 中国科学院大学 北京 100049; 4. 中国科学院 地球科学研究院 北京 100029

摘要: 磷(P)是海洋初级生物不可或缺的营养元素,现代海水中溶解态镉与磷的含量线性关系极好,表明镉可能作为海洋初级生物的营养元素而被利用。浮游生物优先摄取轻的镉同位素,使得海水中的镉同位素变化与海洋初级生产力的变化紧密相关。目前镉同位素已成功应用于二叠纪-三叠纪之交古海洋初级生产力的重建。广西桂林晚泥盆世弗拉期-法门期(Frasnian-Famennian, F-F)之交杨堤剖面的镉同位素数据显示,在F-F灭绝事件前, $\delta^{114}\text{Cd}$ 总体偏重(0.03‰~0.49‰),指示当时海洋具有较强的初级生产力;F-F之交, $\delta^{114}\text{Cd}$ 呈现负偏(-0.44‰~-0.01‰),表明这一时期海洋初级生产力显著下降;F-F灭绝事件后, $\delta^{114}\text{Cd}$ 又逐渐增大(-0.04‰~0.13‰),反映灭绝事件后海洋初级生产力的恢复。海洋初级生产力的下降,导致了海洋生态系统中的食物链受到破坏,从而引发了F-F之交的生物灭绝事件。

关键词: 镉同位素; 初级生产力; 生物灭绝; 晚泥盆世; 弗拉期-法门期(F-F)

中图分类号: P736.4⁺4 文章编号: 1007-2802(2020)01-0080-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.088

The Application of Cd Isotopes in the Paleo-environment Reconstruction: A Case Study of the Frasnian-Famennian Mass Extinction Event in the Late Devonian

WANG Wei-zhong¹, ZHANG Zhao-hui^{1*}, WEN Han-jie^{2,3,4}, ZHU Chuan-wei², ZHANG Yu-xu²

1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan Zhejiang 316021, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Abstract: Phosphorus is an essential nutrient for marine primary organisms. The excellent linear relationship between dissolved Cd and P in modern seawater indicates that Cd may be used as a nutrient element for marine primary organisms. The preference of phytoplankton to absorb light Cd isotopes makes the change of Cd isotopes in seawater closely related to the change of marine primary productivity. At present, Cd isotopes have been successfully used in the reconstruction of marine primary productivity at the turn of the Permian-Triassic periods. The Cd isotopic data of the Late Devonian Frasnian-Famennian boundary (FFB) Yangdi profile in the Guilin area, Guangxi show that $\delta^{114}\text{Cd}$ values of carbonates below the FFB are relatively heavy in a range varying from 0.03‰ to 0.49‰, indicating a relatively high marine primary productivity, then those of carbonates in the FFB are abruptly decreased to negative in a range varying from -0.44‰ to -0.01‰, suggesting a rapid decline of the marine primary productivity, and finally those of carbonates above the FFB are returned to normal levels varying from -0.04‰ to 0.13‰, indicating a recovery of the marine primary productivity after the F-F mass extinction event. Therefore, it is believed that the abrupt decline of marine primary productivity had resulted in the destruction of food chain in the marine ecosystem, and subsequently the FFB mass extinction event.

Key words: $\delta^{114}\text{Cd}$; primary productivity; mass extinction; late Devonian; Frasnian-Famennian (F-F)

收稿编号: 2019-033 2019-02-24 收到 2019-04-11 改回

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18030302); 矿床地球化学国家重点实验室开放基金项目(201703); 国家自然科学基金项目(41773015, 41573007); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2014]2162)

第一作者简介: 王伟中(1994-),男,硕士研究生,研究方向: 非传统同位素地球化学, E-mail: 21634021@zju.edu.cn

* 通信作者简介: 张朝晖(1968-),男,博士,教授,研究方向: 稳定同位素地球化学, E-mail: zhaohui_zhang@zju.edu.cn

0 引言

镉(Cd)是一个过渡金属元素,在各地质端元中的含量较低。海洋体系中,Cd是浮游生物重要的营养元素之一,浮游植物吸收表层海水中的溶解态Cd并以颗粒有机物的形式沉降,在海洋深部伴随再矿化过程重新释放(Georgiev et al., 2015)。Cd在海洋地球化学循环中与磷酸盐(PO_4^{3-})结合,所以溶解态Cd与磷酸盐(PO_4^{3-})在海水中的含量分布非常类似(Boyle et al., 1976; Hendry et al., 2008)。自然界中Cd有8种稳定同位素,其中 ^{114}Cd 丰度最高(28.7%)。现代海洋系统中,浮游植物优先摄取轻Cd同位素,使Cd同位素发生分馏,导致表层海水的Cd同位素组成偏重(Lacan et al., 2006; Ripperger and Rehkämper, 2007; Abouchami et al., 2011, 2014; Xue et al., 2013; John and Conway, 2014; Conway and John, 2015)。根据现代海洋中的Cd通量估算,相较于浮游植物摄取的Cd,从海水中沉淀的 CaCO_3 中Cd的量较少,几乎不会对海水的Cd同位素组成产生影响。因此,海相碳酸盐岩能记录并保存同期海水的Cd同位素信号,是重建古海水Cd同位素组成和海洋表层初级生产力的重要载体。Zhang等(2018)利用二叠纪-三叠纪之交(PTB)碳酸盐岩的Cd同位素组成重建古海洋的初级生产力,结果表明这一时期的古生产力大幅下降,这应是导致该期灭绝事件的主因。

晚泥盆世弗拉期-法门期(Frasnian-Famennian, F-F)之交也是地质历史上生物和环境演变的一个重要转折期,发生了大规模的生物灭绝事件,即F-F事件。该事件的主要特点是,低纬度浅水海相生物受到沉重打击,而高纬度生态系、深水动物群和陆生动植物受影响甚微(Buggisch, 1991; 龚一鸣等, 2002)。目前认为F-F事件的主要导因可能有:天体撞击(Gong et al., 2001)、海水富营养化(Murphy et al., 2000)、海平面波动(Chen et al., 2002; Sandberg et al., 2002; Chen and Tucker, 2003; Dopieralska et al., 2016)和气候变化(Joachimski and Buggisch, 2002; Chen et al., 2005; Joachimski et al., 2009; Xu et al., 2012; Song et al., 2017)等,但因缺乏强有力的证据,目前尚无定论。

F-F事件的显著特征是全球范围内的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)一致正偏(Joachimski and Buggisch, 2002; Chen et al., 2005)。目前认为,这是在较高初级生产力背景下,大量富集 ^{12}C 的有机质埋藏所致

(Chen et al., 2005; Song et al., 2017),除此之外,其他反映该时期古海洋初级生产力的证据尚未见报道。广西桂林杨堤剖面是F-F事件研究的经典剖面,其生物地层格架完整(Ji, 1989; Chen et al., 2013),在传统同位素方面研究较多,如无机碳同位素(Chen et al., 2005; Xu et al., 2012)、有机碳同位素(Chen et al., 2005)和硫同位素(Chen et al., 2013);非传统同位素仅见Sr同位素(Chen et al., 2005; Wang et al., 2018)和Zn同位素(Wang et al., 2018)研究。因此可在该剖面继续开展非传统同位素如Cd、Mo等工作。本文通过对广西桂林杨堤剖面F-F之交的Cd同位素来重建当时的古海洋初级生产力,试图揭示F-F灭绝事件的触发因素。

1 研究区概况

1.1 古海洋位置及古地理背景

泥盆纪时华南板块位于赤道附近,古特提斯洋东侧。这一时期,华南伸展断陷盆地中广泛发育碳酸盐岩(Chen et al., 2002a)。从弗拉期到法门期,华南陆表海被同沉积断裂切割形成了深水盆地和浅水碳酸盐岩台地相间分布的古地理环境(Ma and Bai, 2002)。Ji(1989)和Ma等(2002)确定了广西地区的5种主要岩相:沿岸碎屑岩相、滨海碳酸盐岩相、碳酸盐岩台地相和斜坡相及盆地相(图1a)。

1.2 采样剖面地质概况

杨堤剖面位于广西省桂林市杨堤县,桂林市东南35 km处($24^{\circ}58.3'N$, $110^{\circ}22.9'E$)。晚泥盆世时期,该剖面处于被碳酸盐岩台地环绕的拉张盆地中,与外界海水的循环受限(图1b),因此盆地内部受陆源影响较小(Chen et al., 2002b)。杨堤剖面跨越F-F界线的地层序列主要为远洋的瘤状灰岩、钙质浊积岩和泥晶灰岩(图1,图2)。剖面从下到上分为两个岩石地层单位,分别为香田组和五指山组(图2, Huang and Gong, 2016; Ma et al., 2016)。

2 研究材料和研究方法

在前人研究基础上, Huang和Gong(2016)建立了杨堤剖面的高分辨率生物地层,精确界定了F-F界线。本研究在杨堤同一剖面的香田组(主要为泥晶灰岩、钙质浊积岩和角砾状灰岩,图2)和五指山组(主要为瘤状灰岩,图2)地层中采集了195块新鲜碳酸盐岩样品用于地球化学分析。

在实验室里首先对样品表面风化物 and 石英脉体进行清除,之后将样品置于超声波清洗仪中清洗1 h。干燥后的样品首先置于刚玉颚板进行粗碎,然

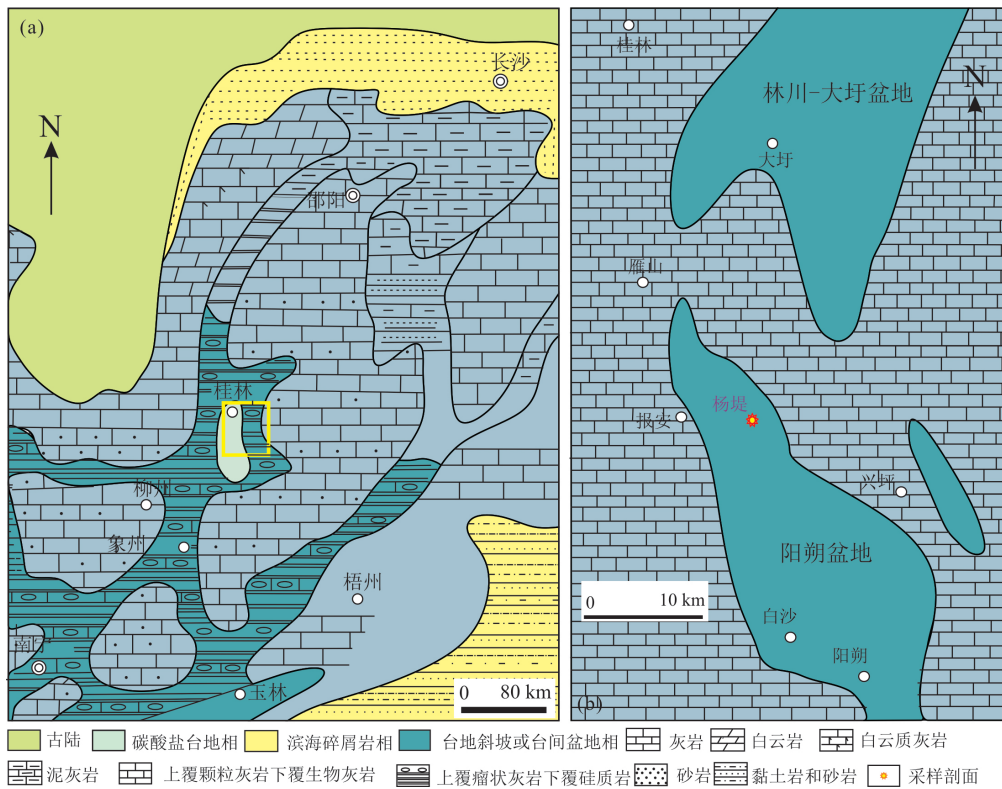


图 1 晚泥盆世中国华南地区地质地理概况

Fig.1 Palaeogeographic reconstruction of South China during the Late Devonian

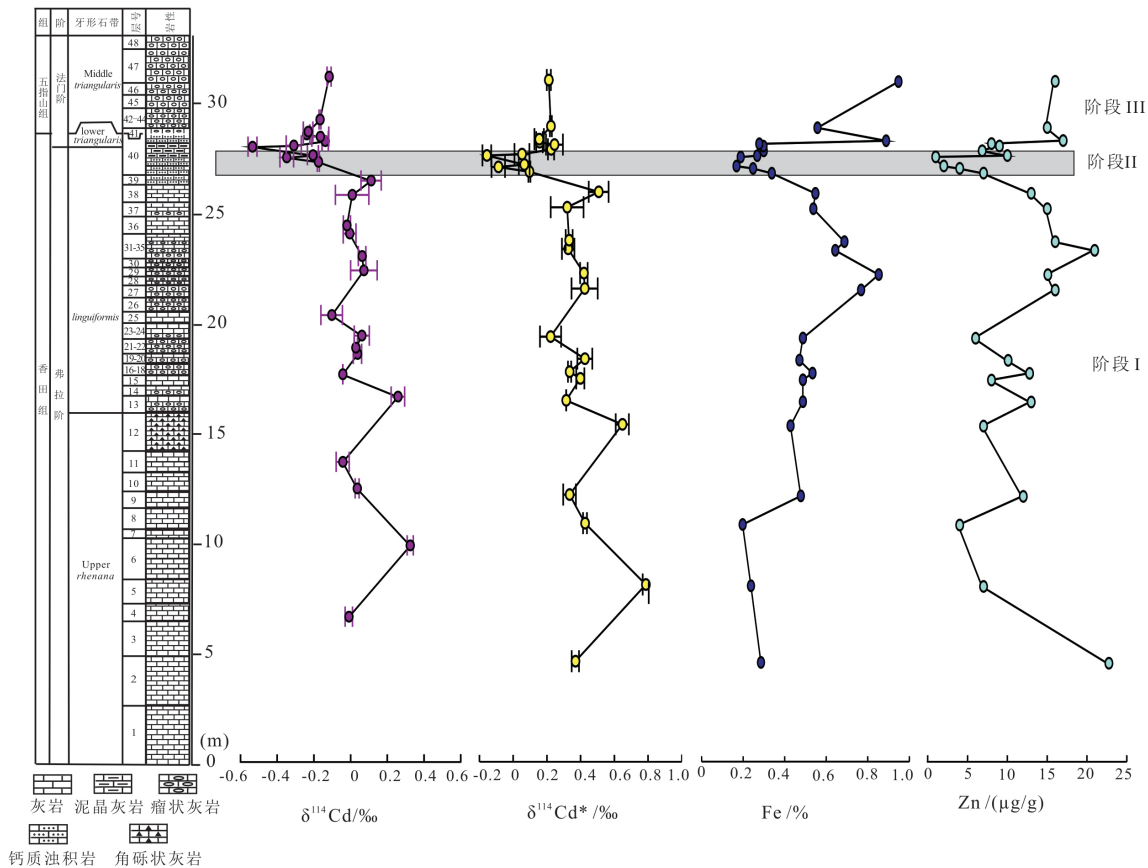


图 2 杨堤剖面 F-F 之交 $\delta^{114}\text{Cd}$, $\delta^{114}\text{Cd}^*$, Fe 和 Zn 演化图

后用玛瑙研钵研磨至 200 目(75 μm)。由于微晶灰岩在化学地层学研究中具有可靠性 (Marshall, 1992), 因此优先选择微晶灰岩进行地球化学分析, 可以最大限度减少成岩作用对原始同位素特征的干扰带来的偏差。

化学前处理在中国科学院地球化学研究所超净实验室完成, 利用 Millipore 系统和亚沸蒸馏系统分别提供 18.2 M Ω 级超纯水和纯化酸。样品经过多酸消解 (HCl + HNO₃ + HF) 及蒸干定容 (2% HNO₃) 后进行主、微量元素测试。测试工作在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进行。其中 Al、Ti 和 Mn 三种元素利用 ICP-OES (Varian Vista MPX) 测定, 微量元素利用 ICP-MS (PE Elan DRC-e) 测试, 分析精度均优于 5%。

初步测试结果显示, 该剖面样品的 Cd 含量较低 (< 0.2 $\mu\text{g/g}$)。因此, 称样量按照条件实验的最大称样量 (5 g) 称取并转移至 50 mL Teflon 溶样罐中。利用二次亚沸的稀盐酸溶解样品后进行离心; 残渣利用亚沸 HF 消解 24 h 后蒸干, 加入亚沸 HCl 反应 12 h, 溶解温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 。将离心的上层清液和溶解后的残渣溶液混合, 按照样品/稀释剂 1:2 的比例加入 ¹¹⁰Cd-¹¹¹Cd 双稀释剂, 静置 24 h 后, 根据 Wen 等 (2015) 的方法进行化学分离。

镉同位素 ($\delta^{114}\text{Cd}$) 在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 (SKLOGD) 进行测定, 分析仪器为 Neptune Plus MC-ICP-MS。使用 NIST SRM 3108 Cd 为同位素标准。

化学分离后的样品用 2% 的 HNO₃ 定容至 2 mL, MC-ICP-MS 测试过程中使用 Jet 锥和 X 锥组合, 特氟龙雾化器采样率为 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 单次运行后利用 0.6 N HCl 冲洗雾化器和雾化室直至信号恢复背景值, 每个样品测量三次后取平均值, 测试值经过 Matlab 迭代计算后得到 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值。¹¹⁰Cd-¹¹¹Cd 双稀释剂的详细制备过程和 Matlab 数据处理方法, 参阅 Zhang 等 (2018)。

3 结果

3.1 主量和微量元素

依照 Huang 和 Gong (2016) 对杨堤剖面牙形刺分带从下到上进行数据描述。从 Upper *rhenana* 到 Middle *triangularis*, Cd 含量总体偏低 (0.02 ~ 0.25 $\mu\text{g/g}$)。最大值出现在 40D 层位 (表 1)。藻类生长限制性营养元素如 Fe (0.03% ~ 1.25%)、Zn (3 ~ 23 $\mu\text{g/g}$) 等 (Song et al., 2017; Wang et al., 2018) 均在 *linguiformis* 带顶出现下降趋势, 在 F-F 界限处达到

最小值 (图 2 表 2)。常量元素 P 变化幅度较大 (50 ~ 670 $\mu\text{g/g}$), 而 S 含量整体较低且稳定 (0.02% ~ 0.55%), 仅在 Middle *triangularis* 顶部出现最大值 1.32% (表 2)。整个剖面 Al (0.01% ~ 1.55%) 和 Ti (0.006 ~ 0.081 $\mu\text{g/g}$) 含量都较低且变化幅度不大 (表 2)。Mn/Sr 值为 0.20 ~ 1.96, 北美标准页岩值 (NASC, 数据源自 Haskin et al., 1966) 对 Y 和 Ho 进行标准化, 得到 Y_N/Ho_N 值为 1.56 ~ 2.23 (表 2)。

3.2 镉同位素 ($\delta^{114}\text{Cd}$)

为保证化学分离和仪器分析过程的准确性, 我们采用美国地质调查局 (USGS, United States Geological Survey, USA) NOD-P-1 地质标准物和 Spex Cd 同位素标准溶液分别对化学分离和 MC-ICP-MS 测试过程进行监测。测试数据见表 3。

杨堤剖面的 Cd 同位素演化可以分为 3 个阶段 (图 2): ①阶段 1 (Stage I) 的地层对应着从 upper *rhenana* (GXFF-3) 到 upper *linguiformis* (GXFF-38), Cd 同位素组成相对较重且稳定, $\delta^{114}\text{Cd}$ 在 0.03‰ ~ 0.49‰ 之间变化; ②阶段 2 (Stage II) 的地层为 uppermost *linguiformis* (GXFF39 到 GXFF40 M), $\delta^{114}\text{Cd}$ 负偏且经历了两次较大波动, 在 -0.44‰ ~ -0.01‰ 之间变化, F-F 界线处达到极小值; ③阶段 3 (Stage III) 的地层为 lower-middle *triangularis* (GXFF43- GXFF47), $\delta^{114}\text{Cd}$ 变重 (与 Stage II 相比), 具有较小 Cd 同位素分馏, 范围为 -0.04‰ ~ 0.13‰, 详细数据见表 1。

4 讨论

4.1 陆源输入及成岩作用评估

碳酸盐岩中 Cd 含量远低于地壳 Cd 含量的平均值 (~0.1 $\mu\text{g/g}$), 因此要考虑陆源碎屑对 Cd 含量的影响。Al、Ti、Zr、Th、Sc 等元素主要为碎屑成因且在成岩过程中较稳定 (Tribouillard et al., 2006)。因此我们利用 Al 和 Ti 两种元素来评估陆源碎屑对 Cd 元素含量的影响。Al 与 Cd、Ti 与 Cd 之间均没有相关性 ($R^2=0.0006$) (图 3a、3c), 表明陆源碎屑对杨堤剖面样品的 Cd 含量没有造成影响。

研究表明, 在淡水和海水混合过程中, 水体中的 Y 含量会显著增加而 Ho 含量基本保持稳定, 这使得河流入海过程中 (淡水-入海口-海洋) 的 Y/Ho 值持续增加 (Lawrence and Kamber, 2006), 即海洋的 Y/Ho 值较陆源的更高。另外碳酸盐岩中较低的 Mn/Sr 值 (通常小于 2) 被认为是未受成岩作用影响, 保留了原始古海洋信息 (Huang et al., 2008)。

表 1 杨堤剖面 Cd 含量, $\delta^{114}\text{Cd}$ 和 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ Table 1 The Cd concentrations, $\delta^{114}\text{Cd}$ and calibrated $\delta^{114}\text{Cd}^*$ values of carbonates in the Yangdi profile

样品号	高度/m	$\delta^{114}\text{Cd}/\text{‰}$ (2sd, n=3)	2s	$\delta^{114}\text{Cd}^*$ /‰	Cd /($\mu\text{g/g}$)	样品号	高度/m	$\delta^{114}\text{Cd}/\text{‰}$ (2sd, n=3)	2s	$\delta^{114}\text{Cd}^*$ /‰	Cd /($\mu\text{g/g}$)
GXFF-3	4.9	0.13	0.02	0.35	0.18	GXFF-38	25.6	0.15	0.10	0.30	0.05
GXFF-6	8.4	0.49	0.12	0.77	0.06	GXFF-39	26.3	0.26	0.06	0.49	0.04
GXFF-8	11.2	0.18	0.01	0.41	0.06	GXFF-40F	27.22	-0.05	0.01	0.08	0.21
GXFF-10	12.5	0.09	0.04	0.32	0.08	GXFF-40H	27.44	-0.24	0.04	-0.10	0.05
GXFF-12	15.7	0.41	0.04	0.63	0.08	GXFF-40I	27.55	-0.08	0.03	0.05	0.05
GXFF-14	16.8	0.09	0.00	0.30	0.07	GXFF-40M	27.96	-0.44	0.03	-0.17	0.02
GXFF-16	17.8	0.18	0.02	0.38	0.05	GXFF-40N	28.02	-0.19	0.04	0.04	0.12
GXFF-18	18.1	0.17	0.01	0.32	0.12	GXFF-40Q	28.24	-0.01	0.02	0.21	0.03
GXFF-21	18.7	0.20	0.04	0.41	0.09	GXFF-40T	28.46	-0.04	0.05	0.23	0.02
GXFF-24	19.7	0.03	0.16	0.21	0.04	GXFF-40U	28.56	-0.12	0.02	0.14	0.03
GXFF-28	21.9	0.21	0.08	0.41	0.04	GXFF-41	28.7	-0.11	0.03	0.14	0.05
GXFF-30	22.6	0.20	0.02	0.40	0.06	GXFF-43	29.3	-0.04	0.01	0.21	0.07
GXFF-33	23.7	0.13	0.04	0.31	0.10	GXFF-45	30.2	0.13	0.08	0.36	0.22
GXFF-36	24.1	0.12	0.02	0.32	0.07	GXFF-47	31.4	0.01	0.01	0.20	0.11

表 2 杨堤剖面主微量元素含量

Table 2 Concentrations of major and trace elements for carbonates in the Yangdi profile

样品号	深度/m	Al/%	Ti/($\mu\text{g/g}$)	$\text{Y}_\text{N}/\text{Ho}_\text{N}$	Mn/Sr	P/($\mu\text{g/g}$)	Fe/%	Zn/($\mu\text{g/g}$)
GXFF-3	4.9	0.11	0.021	1.97	1.74	140	0.15	23
GXFF-6	8.4	0.16	0.008	2.23	0.58	90	0.1	7
GXFF-8	11.2	0.06	<0.005	2.01	1.11	130	0.06	4
GXFF-10	12.5	0.41	0.021	1.98	1.51	140	0.34	12
GXFF-12	15.7	0.3	0.015	1.93	0.53	110	0.29	7
GXFF-14	16.8	0.76	0.037	1.89	1.23	50	0.35	13
GXFF-16	17.8	0.47	0.024	1.88	0.97	100	0.35	8
GXFF-18	18.1	0.11	0.012	1.64	1.19	160	0.4	13
GXFF-21	18.7	0.1	0.012	1.89	1.43	120	0.33	10
GXFF-24	19.7	0.39	0.02	1.76	0.77	60	0.35	6
GXFF-28	21.9	0.87	0.043	1.82	0.9	170	0.63	16
GXFF-30	22.6	0.28	0.04	1.85	0.99	140	0.71	15
GXFF-33	23.7	0.24	0.03	1.76	0.9	120	0.51	21
GXFF-36	24.1	0.52	0.026	1.86	0.6	90	0.55	16
GXFF-38	25.6	0.81	0.039	1.74	0.7	110	0.4	15
GXFF-39	26.3	0.8	0.041	1.67	0.53	110	0.41	13
GXFF-40F	27.22	0.26	0.014	2	0.2	90	0.2	7
GXFF-40H	27.44	0.18	0.01	1.56	0.35	180	0.11	4
GXFF-40I	27.55	0.04	<0.005	1.56	0.49	110	0.03	2
GXFF-40M	27.96	0.02	<0.005	2.14	0.9	200	0.05	<2
GXFF-40N	28.02	0.21	0.01	1.99	0.76	670	0.13	10
GXFF-40Q	28.24	0.07	0.008	1.94	0.91	110	0.16	7
GXFF-40T	28.46	0.24	0.012	2.16	1.08	70	0.16	9
GXFF-40U	28.56	0.32	0.017	2.12	0.94	220	0.14	8
GXFF-41	28.7	0.36	0.018	2.07	1.47	140	0.75	17
GXFF-43	29.3	0.59	0.03	2.07	1.96	140	0.42	15
GXFF-45	30.2	0.58	0.031	1.99	1.86	140	1.25	52
GXFF-47	31.4	1.55	0.081	1.78	1.31	180	0.81	16

因此,我们利用标准化的 $\text{Y}_\text{N}/\text{Ho}_\text{N}$ 值和 Mn/Sr 值来评价碳酸盐岩中 Cd 的来源。结果显示,杨堤剖面样品具有相对较高的 $\text{Y}_\text{N}/\text{Ho}_\text{N}$ 值(1.56~2.23,均值为 1.89)(表 2)和较低的 Mn/Sr 值(0.25~1.96,均值为 1.00 < 2)(表 2)。综上,我们认为杨堤剖面样

品保留了原始海水来源的信号,陆源碎屑来源的 Cd 可以忽略。

4.2 硫化物沉淀过程评估

在缺氧或硫化水体中($[\text{O}_2]_\text{aq} < 75 \mu\text{mol/kg}$),溶解态 Cd 易与 S 元素结合形成 CdS 而进入沉积物

表3 Cd同位素标准物 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值

Table 3 $\delta^{114}\text{Cd}$ values of the Cd reference standards

Cd 同位素标准物	$\delta^{114}\text{Cd}/\text{‰}$ (2sd, n=6) (本文测试结果)	$\delta^{114}\text{Cd}/\text{‰}$ (2sd, n=6) (其他文献报道结果)	数据来源
Spex Cd	-0.10 ± 0.05	-0.089 ± 0.042	Abouchami 等(2012) Zhang 等(2018)
NOD-P-1	0.10 ± 0.05	0.120 ± 0.038 0.09 ± 0.05	Pallavicini 等(2014) Zhang 等(2018)

中(Janssen et al., 2014),主要体现在两个方面:
①缺氧海水中,溶解态 Cd 浓度相对溶解 PO_4^{3-} 浓度显著降低,而颗粒态 Cd 含量相对 PO_4^{3-} 含量显著增加;
②海水表层溶解态的镉同位素组成比颗粒态的镉同位素组成更重(Janssen et al., 2014; Conway and

John, 2015)。因此,镉的硫化物(CdS)一旦沉淀发生,沉淀物相对海水会具有更高的 Cd/P 值和较小的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值,进而影响同期海水的镉同位素组成。但在杨堤剖面所有样品中,Cd/P 值和 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值并不存在这样的相关性,甚至 Cd/P 值高的样品反而有较大的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值(图3e)且 Cd 和 S 无明显相关性(图3d),说明该剖面不存在 CdS 沉淀过程。因此,我们认为杨堤剖面样品的 Cd 同位素没有受到硫化物沉淀过程的影响,实验数据可真实反映古海水信息。

4.3 F-F 之交 $\delta^{114}\text{Cd}$ 演化与古海洋生产力重建

Cd 同位素在海水和碳酸钙之间的分馏系数 ($\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{Cdaq}}$) 对温度、 Mg^{2+} 浓度和沉淀速率不敏感

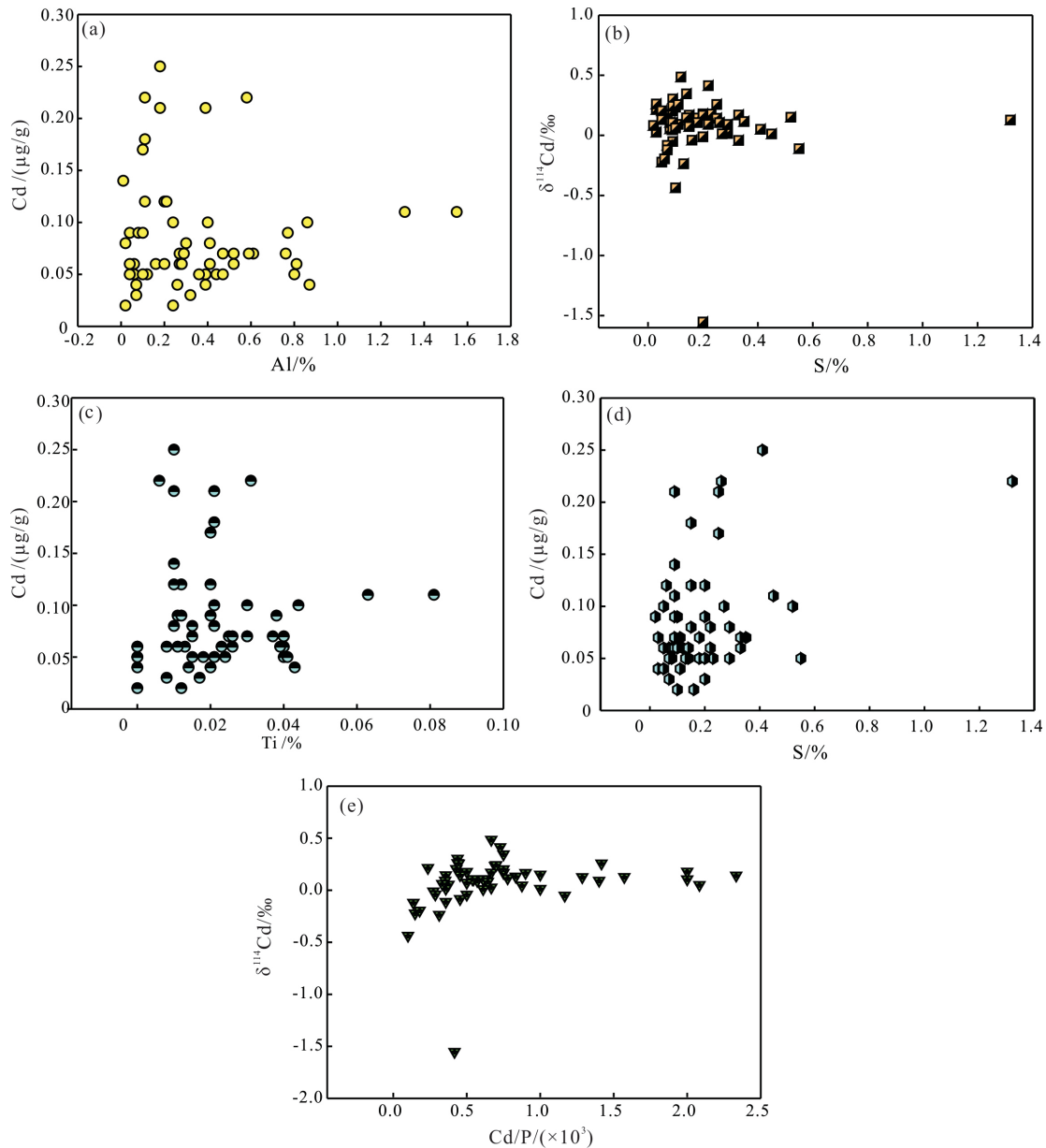


图3 主、微量元素相关性图解

(Horner et al., 2011), 但对盐度非常敏感。Horner 等(2011)通过实验发现, 方解石-海水间的 Cd 同位素存在分馏, 且分馏系数 ($\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-C}_{\text{daq}}} = 0.999\ 55 \pm 0.000\ 12$) 为一固定值, 但方解石-淡水间的 Cd 同位素不存在分馏, 证明盐度对 Cd 同位素的分馏影响很大。不同地质历史时期古海水的盐度可能存在差异, 所以要获取对应地史时期真实的 Cd 同位素组成, 必须对其进行盐度校正。Hohl 等(2016)指出, Y/Ho 值是海水盐度良好的指示剂, 以淡水 ($S=0\%$) 和海水 ($S=35\%$) 为端元, 其对应的 $Y_{\text{N}}/\text{Ho}_{\text{N}}$ 值分别为 0.97 和 2.96, $\delta^{114}\text{Cd}$ 分馏值分别为 0% 和 $-0.45\% \pm 0.12\%$ 。Zhang 等(2018)据此对二叠-三叠之交古海洋的 Cd 同位素进行盐度校正, 我们亦采用标准化的 $Y_{\text{N}}/\text{Ho}_{\text{N}}$ 值对杨堤剖面的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 进行盐度校正(校正后的 Cd 同位素表述为 $\delta^{114}\text{Cd}^*$)。校正后的 F-F 之交古海水 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ 与杨堤剖面 F-F 之交碳酸盐岩的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 演化趋势一样, 可分为 3 个阶段(图 2)。

重建的 F-F 之交古海洋生产力显示, F-F 事件之前, 古海水 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ 较为稳定且组成偏重(Stage I; $0.15\% \sim 0.77\%$; 表 1, 图 2), Cd 同位素值与南大西洋表层水(150 m, Conway and John, 2015) 相似, 说明该阶段的海洋初级生产力较高; F-F 之交时, 古海水 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ 突然负偏(Stage II, $-0.17\% \sim 0.23\%$; 表 1, 图 2) 表明在 F-F 事件时海洋初级生产力突然下降且保持较低水平; F-F 事件后, 古海水的 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ 逐渐变正(Stage III $0.20\% \sim 0.36\%$; 表 1, 图 2), 代表初级生产力的逐渐恢复。可以看出, Stage III 的 $\delta^{114}\text{Cd}^*$ 值比 Stage I 重, 说明 F-F 生物灭绝事件后, 生态系统的修复速度较慢, 初级生产力仍难以到达灭绝前的正常水平。

4.4 F-F 事件成因模式探讨

以往在对 F-F 事件的研究中对海洋生态系统的影响关注较少, 海洋浮游植物作为食物链的初级生产者, 主要通过生物标志物的研究来反演其变化。杨堤剖面的生物标志化合物主要由藻类和细菌等海洋浮游生物产生的短链烷烃组成(龚一鸣等, 2002), 受陆源植被影响较小。因此在该剖面开展 Cd 同位素研究可反演 F-F 之交海洋浮游植物的变化。海水表层的 Cd 同位素因生物吸收产生分馏, 因此海水中的 Cd 同位素变化与海洋的初级生产力的变化密切相关。F-F 之交 $\delta^{114}\text{Cd}$ 开始急剧下降(表 1, 图 2), 说明由于环境或气候变化, 例如气候变冷(Joachimski and Buggisch, 2002), 使得位于食

物链基层的浮游植物受到重创, 生物吸收(优先吸收 ^{110}Cd) 过程减缓, 古海洋的初级生产力显著下降, 海洋生态系统中的食物链随之受到破坏。

前人的研究主要是将海洋生产力和气候变化联系起来, 如 Chen 等(2005)研究了 F-F 之交的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和 $\delta^{87}\text{Sr}$, 认为 F-F 之交气候变冷(Joachimski and Buggisch, 2002) 对应着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 的同步正偏, 代表着初级生产力和有机质埋藏效率的增加; Song 等(2017)利用 $\delta^{238}\text{U}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 研究结果证明, F-F 之交气候变冷(Joachimski and Buggisch, 2002) 促进了海洋的温盐循环, 由上升流带来的营养盐(如 Zn) 使得初级生产力增加。但本次研究数据显示, Zn 和 Fe 含量在 F-F 之交未出现增加趋势, 反而急剧下降(表 2, 图 2), 甚至在 F-F 之交(GXFF40 M) 时 Fe 含量降低至 0.07% , Zn 降低到 ICP-MS 的检测下限($<2\ \mu\text{g/g}$) (表 2)。海水中的 Fe、Zn 作为生物酶的重要组成部分, 是浮游植物的生长限制性元素, 在新陈代谢中起能量载体的作用(曹勇等 2002; 李瑞香和朱明远, 2004), 它们的缺乏会抑制浮游植物的生长, 使得表层海水的初级生产力下降。综合 Cd 同位素和微量元素数据, 可以看出 F-F 之交古海洋生产力较低, 我们认为导致灭绝事件的直接因素可能是初级生产力的大幅下降。

5 结论

前人对 F-F 事件初级生产力的研究较少, 仅见有碳同位素的报道(Chen et al., 2005)。磷酸盐(PO_4^{3-}) 可以提供海水表层的营养利用情况, 但很难在沉积物中保留, 海水中溶解 Cd 的分布与 PO_4^{3-} 类似, 通过类质同象替换 Ca 的形式进入 CaCO_3 中得以保存, 是良好的古海洋初级生产力示踪剂。

本文通过对广西桂林杨堤剖面 F-F 之交古海洋 $\delta^{114}\text{Cd}$ 研究发现, 在 F-F 事件之前, $\delta^{114}\text{Cd}$ 偏重, 可能代表着较高的海洋初级生产力; F-F 事件发生时, 由于 Fe 和 Zn 等浮游植物生长限制性元素急剧下降, 浮游生物生长过程受到限制, 初级生产力下降, $\delta^{114}\text{Cd}$ 出现负偏; F-F 事件后, $\delta^{114}\text{Cd}$ 值恢复正常水平, 海洋初级生产力得以恢复。我们认为, 在 F-F 之交, 浮游植物的生长受营养盐限制, 海洋初级生产力下降, 海洋食物链受到破坏, 从而引发了 F-F 之交的生物灭绝事件。地史重要转折期的研究, 不仅需要从气候、环境变化等方面给予关注, 而且还需要对生物演化给予关注。浮游植物虽处于浅海生态系统的底层, 但在地质历史转折期的海洋中必定会

扮演一个复杂又重要的角色,其微小变化便会影响整个生态系统(徐冉等,2006)。在古海洋研究中,应重视浮游植物在食物链中作用的研究。

参考文献(References):

- Abouchami W, Galer S J G, De Baar H J W, Alderkamp A C, Middag R, Laan P, Feldmann H, Andreae M O. 2011. Modulation of the Southern Ocean cadmium isotope signature by ocean circulation and primary productivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1-2): 83-91
- Abouchami W, Galer S J G, De Baar H J W, Middag R, Vance D, Zhao Y, Klunder M, Mezger K, Feldmann H, Andreae M O. 2014. Biogeochemical cycling of cadmium isotopes in the Southern Ocean along the Zero Meridian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127: 348-367
- Abouchami W, Galer S J G, Horner T J, Rehkämper M, Wombacher F, Xue Z C, Lambelet M, Gault-Ringold M, Stirling C H, Schönbacher M, Shiel A E, Weis D, Holdship P F. 2012. A common reference material for cadmium isotope studies-NIST SRM 3108. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 37: 5-17.
- Boyle E A, Selater F, Edmond J M. 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263(5572): 42-44
- Buggisch W. 1991. The global Frasnian-Famennian Kellwasser event. *Geologische Rundschau*, 80(1): 49-72
- Chen D Z, Qing H R, Li R W. 2005. The Late Devonian Frasnian-Famennian(F/F) biotic crisis: Insights from $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{13}C_{org}$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1-2): 151-166
- Chen D Z, Tucker M E, Shen Y A, Yans J, Preat A. 2002a. Carbon isotope excursions and sea-level change: Implications for the Frasnian-Famennian biotic crisis. *Journal of the Geological Society*, 159(6): 623-626
- Chen D Z, Tucker M E, Zhu J Q, Jiang M S. 2002b. Carbonate platform evolution: From a bioconstructed platform margin to a sand-shoal system (Devonian, Guilin, South China). *Sedimentology*, 49(4): 737-764
- Chen D Z, Tucker M E. 2003. The Frasnian-Famennian mass extinction: Insights from high-resolution sequence stratigraphy and cyclostratigraphy in South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 193(1): 87-111
- Chen D Z, Wang J G, Racki G, Li H, Wang C Y, Ma X P, Whalen M T. 2013. Large sulphur isotopic perturbations and oceanic changes during the Frasnian-Famennian transition of the Late Devonian. *Journal of the Geological Society*, 170(3): 465-476
- Conway T M, John S G. 2015. Biogeochemical cycling of cadmium isotopes along a high-resolution section through the North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 269-283
- Dopieralska J, Belka Z, Walczak A. 2016. Nd isotope composition of conodonts: An accurate proxy of sea-level fluctuations. *Gondwana Research*, 34: 284-295
- Georgiev S V, Horner T J, Stein H J, Hannah J L, Bingen B, Rehkämper M. 2015. Cadmium-isotopic evidence for increasing primary productivity during the late Permian anoxic event. *Earth and Planetary Science Letters*, 410: 84-96
- Gong Y M, Li B H, Wang C Y, Yi W. 2001. Orbital cyclostratigraphy of the Devonian Frasnian-Famennian transition in South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 168(3-4): 237-248
- Haskin L A, Frey F A, Schmitt R A, Smith R H. 1966. Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. *Physics and Chemistry of the Earth*, 7: 169-321
- Hendry K R, Rickaby R E M, De Hoog J C M, Weston K, Rehkämper M. 2008. Cadmium and phosphate in coastal Antarctic seawater: Implications for Southern Ocean nutrient cycling. *Marine Chemistry*, 112(3-4): 149-157
- Hohl S V, Galer S J G, Gamper A, Becker H. 2016. Cadmium isotope variations in Neoproterozoic carbonates—a tracer of biologic production? *Geochemical Perspective Letters*, 3(1): 32-44
- Horner T J, Rickaby R E M, Henderson G M. 2011. Isotopic fractionation of cadmium into calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1-2): 243-253
- Huang C, Gong Y M. 2016. Timing and patterns of the Frasnian-Famennian event: Evidences from high-resolution conodont biostratigraphy and event stratigraphy at the Yangdi section, Guangxi, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 448: 317-338
- Huang S J, Qing H R, Huang P P, Hu Z W, Wang Q D, Zou M L, Liu H N. 2008. Evolution of strontium isotopic composition of seawater from Late Permian to Early Triassic based on study of marine carbonates, Zhongliang Mountain, Chongqing, China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51(4): 528-539
- Janssen D J, Conway T M, John S G, Christian J R, Kramer D I, Pedersen T F, Cullen J T. 2014. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen-deficient zones. *Proceedings of National Academy of Science, USA*. 111(19): 6888-6893.
- Ji Q. 1989. On the Frasnian conodont biostratigraphy in the Guilin area of Guangxi, South China. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 117: 303-319
- Joachimski M M, Breisig S, Buggisch W, Talent J A, Mawson R, Gereke M, Morrow J R, Day J, Weddige K. 2009. Devonian climate and reef evolution: Insights from oxygen isotopes in apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3-4): 599-609
- Joachimski M M, Buggisch W. 2002. Conodont apatite $\delta^{18}O$ signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 30(8): 711-714
- John S G, Conway T M. 2014. A role for scavenging in the marine biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 394: 159-167
- Lacan F, Francois R, Ji Y C, Sherrell R M. 2006. Cadmium isotopic composition in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(20): 5104-5118
- Lawrence M G, Kamber B S. 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Marine Chemistry*, 100(1-2): 147-161
- Ma X P, Bai S L. 2002. Biological, depositional, microspherule, and geochemical records of the Frasnian/Famennian boundary beds, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1

- 3): 325-346
- Ma X P, Gong Y M, Chen D Z, Racki C, Chen X Q, Liao W H. 2016. The Late Devonian Frasnian-Famennian Event in South China—Patterns and causes of extinctions, sea level changes, and isotope variations. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 448: 224-244.
- Ma X P, Sun Y L, Hao W C, Liao W H. 2002. Rugose corals and brachiopods across the Frasnian-Famennian boundary in central Hunan, South China. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47(2): 373-396
- Marshall J D. 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine*, 129(2): 143-160
- Murphy A E, Sageman B B, Hollander D J. 2000. Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N, and P: A mechanism for the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 28(5): 427-430
- Pallavicini N, Engström E, Baxter D C, Öhlander B, Ingri J, Rodushkin I. 2014. Cadmium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(9): 1570-1584
- Ripperger S, Rehkämper M. 2007. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3): 631-642
- Sandberg C A, Morrow J R, Ziegler W. 2002. Late Devonian sea-level changes, catastrophic events, and mass extinctions. *Special Paper of the Geological Society of America*, 356: 473-487
- Song H Y, Song H J, Algeo T J, Tong J N, Romaniello S J, Zhu Y Y, Chu D L, Gong Y M, Anbar A D. 2017. Uranium and carbon isotopes document global-ocean redox-productivity relationships linked to cooling during the Frasnian-Famennian mass extinction. *Geology*, 45(10): 887-890
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2): 12-32
- Wang X, Liu S A, Wang Z R, Chen D Z, Zhang L Y. 2018. Zinc and strontium isotope evidence for climate cooling and constraints on the Frasnian-Famennian (~372 Ma) mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 498: 68-82
- Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, Cloquet C, Carignan J. 2015. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 1-16
- Xu B, Gu Z Y, Wang C Y, Hao Q Z, Han J T, Liu Q, Wang L, Lu Y W. 2012. Carbon isotopic evidence for the associations of decreasing atmospheric CO₂ level with the Frasnian-Famennian mass extinction. *Journal of Geophysical Research*, 117(G1): G01032
- Xue Z C, Rehkämper M, Horner T J, Abouchami W, Middag R, Van De Flied T, De Baarf H J W. 2013. Cadmium isotope variations in the Southern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 382: 161-172
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Cloquet C. 2018. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian-Triassic crisis from the Meishan section, south China. *Chemical Geology*, 481: 110-118
- 曹勇, 李道季, 张经. 2002. 海洋浮游植物铁限制的研究进展. *海洋通报*, 21(6): 83-90
- 龚一鸣, 李保华, 吴诒. 2002. 广西泥盆系弗拉阶-法门阶之交分子地层研究. *自然科学进展*, 12(3): 292-297
- 李瑞香, 朱明远. 2004. 铁对自然群落浮游植物生长的影响. *海洋科学进展*, 22(1): 50-54
- 徐冉, 龚一鸣, 汤中道. 2006. 菌藻类繁盛: 晚泥盆世大灭绝的疑凶? *地球科学—中国地质大学学报*, 31(6): 787-797

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)