

Oxygen isotopic composition $\delta^{18}\text{O}$ of Carboniferous seawater: from a phylloid algal reef in South China

石炭纪海水氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}$) : 根据华南叶状藻礁的计算结果

Hong-Xia Jiang (姜红霞)¹, Lu Zhang (张禄)² Ya-Sheng Wu (吴亚生)^{3,4*}

¹ Hebei International Joint Research Center for Paleoanthropology, College of Earth Science, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050000, China.

² China University of Geosciences, Beijing 100083, China.

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China.

⁴ Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China.

*Corresponding author: Email: wys@mail.igcas.ac.cn

Abstract

Calculating the temperatures of the seawater in geological times using the oxygen isotopic compositions of carbonate or phosphatic mineral such as skeletons of brachiopods or conodonts is one of the main contents in research on evolutionary history of Earth's system. In order to do it, the oxygen isotopic composition, $\delta^{18}\text{O}$ of the ancient seawater in which the minerals formed must be determined in advance. Because there is no good way to determine the oxygen isotopes of ancient seawaters, they were generally artificially assumed. Since the assumed $\delta^{18}\text{O}$ is not necessarily equal to the actual values, the calculated paleotemperature is not necessarily equal to the real temperature.

To overcome this shortcoming, it is necessary to develop a new method to calculate the oxygen

Key words: Oxygen isotope of seawater, $\delta^{18}\text{O}$, phylloid algal reef, palaeotemperature

Funding: This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41972320) to Ya-Sheng Wu.

Cite it as: Jiang, H.X., Zhang, L., Wu, Y.S. 2025. Oxygen isotopic composition $\delta^{18}\text{O}$ of Carboniferous seawater: from phylloid algal reef in South China. *Biopetrology*, 5(1): 1- 7. <http://biopetrology.com/oicoco>

isotope composition of deep-time seawater. *Udotea flabellum*, a extant marine chlorophyta, needs to live in water with a temperature range of 26-28°C, or it will die. The best water temperature is 27 °C to it. Here a Carboniferous phylloid algal reef in Guizhou, China is studied. According to previous research, the phylloid alga in the reef belongs to the same group of organisms as today's *Udotea flabellum*. So, the optimum water temperature for the phylloid alga is 27°C.

On the condition that the temperature of the ancient seawater and the oxygen isotope of the carbonate minerals formed in the seawater are known, the $\delta^{18}\text{O}$ value of the seawater can be calculated according to Craig's formula, $T = 16.9 - 4.2 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$. We collected many fossil brachiopod shells from the thalloid algal reef, and measured the oxygen isotopic compositions of two of them, which are -2.39‰ and 3.27‰ (PDB). Given that the temperature of the seawater on the reef at that time is 27 °C and the oxygen isotope of the brachiopod shell is -2.39‰ (PDB), the oxygen isotope composition of the seawater on this Carboniferous reef is calculated to be -0.14‰ (PDB).

摘要

根据海相地层中的碳酸盐矿物，如腕足动物的壳，或磷酸盐矿物，如牙形刺化石，计算形成海相地层的海水的古温度是研究地球环境演化历史的一个重要内容。其实现需要以当时海水的氧同位素组成（ $\delta^{18}\text{O}$ ）为已知这一前提。由于无法知道古代海水的氧同位素组成，以往的这类研究假设海水的氧同位素组成为某一值。这种假设无论如何都是人为的，不一定就是当时海水的真实的氧同位素组成。这导致古海水温度的计算值有较大的人为性。为了克服这个缺点，需要探索建立计算地质时期海水氧同位素组成的方法。现代海洋的绿藻门的扇形钙扇藻（*Udotea flabellum*）生活的水温必须是26~28°C，否则会死亡。我们在贵州发现了石炭纪叶状藻生物礁。根据研究，这种叶状藻与现今的钙扇藻属于同一类生物。所以这种叶状藻生物礁形成时候的海水温度可以认为是26~28°C。在知道古海水温度、古海水中形成的碳酸盐矿物的氧同位素值的前提下，可以根据Craig的古水温计算公式计算当时海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。我们自该叶状藻生物礁中采集了大量的腕足动物化石壳，并且测试了其中2个壳的氧同位素组成，获得的数值为-2.39‰和3.27‰（PDB）。我们用-2.39‰和27°C代入Craig的公式计算，得到石炭纪华南板块古海水的氧同位素组成为-0.14‰。

关键词: $\delta^{18}\text{O}$, 古海水氧同位素组成, 叶状藻生物礁, 古水温, 全球变化

1. 前言

未来全球气候变化的趋势，是当前科学界和各国政府普遍关注的一个重大问题。预测未来全球气候变化的趋势要以古代全球气候变化的规律为依据，所以，研究和认识地质历史时期的全球气候变化规律有重要现实意义。

恢复地质时期的古温度是地球系统演变研究的一个重要内容。一些特殊的沉积物、古生物可用于定性确定地质历史时期的古气候，如根据盐类沉积的广泛分布推断当时为炎热气候。矿物的氧同位素可用于定量计算古海水温度。其方法是使用下列公式（Epstein等，1953）：

$$T = 16.5 - 4.3 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

这个公式后来被Craig (1965)修改为如下形式：

$$T = 16.9 - 4.2 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

在这二个公式中， $\delta^{18}\text{O}_c$ 是碳酸盐生物骨骼粉末样品在25°C条件下与100%的磷酸反应所产生的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值， $\delta^{18}\text{O}_w$ 则是该骨骼生物生活的水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，均以PDB为标准。

要根据Craig的公式计算古代海水的温度有个前提，必须要预先知道古代海水的氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}$ 。但是，由于没有好的方法确定古代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，前人一般是假定古代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为某个或某些值（Compston, 1960; 齐文同, 1987）。例如，有的学者假设古代无冰盖时期的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-1.2‰，有冰盖时期海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为1.2‰。然而，地质历史时期冰川体积是变化的，不一定呈“有”或“无”这两种极端情况。全球冰川体积的变化必然影响海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。人们尚不能定量确定古代全球冰川的体积和变化，所以依据冰川体积对古代海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的假设是人为的，未必符合实际。根据人为的 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算出的古水温也是人为的。所以，确定古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值成为准确计算古海水温度的关键。

除了计算古海水温度，建立地质时期古海水 $\delta^{18}\text{O}$ 的演化历史也是地球系统演变研究的一个重要内容。由于没有合适的方法来计算古代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，对海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的演化历史的了解也就十分困难，尽管一些学者对地质历史时期中海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化趋势作过大胆的推测（Qing and Veizer, 1994; Veizer et al., 1997），但仅仅是推测。Veizer et al. (1997)分析了大量海相碳酸盐样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化趋势后，认为这种变化趋势可能反映了海水 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化趋势，但不能排除温度的影响。海相碳酸盐样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是由其形成之于的海水的温度和 $\delta^{18}\text{O}$ 值这二个因素共同决定的。地球上不同地区的海水温度相差可达几十度，所造成的碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化可达千分之几（0.5°C的温度变化可使碳酸盐沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化0.1‰）。所以，如果不能确定地质时期海水温度的变化历史，就不能由碳酸盐样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化趋势推测古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化趋势。

由于难以获得古代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，多数学者对他们获得的碳酸盐样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值只用于考察其变化趋势，不用于计算古海水温度。即使用于分析相对变化，由于不能区分碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化是由古海水温度变化引起的，还是由古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化引起的，或由其它因素引起的（Brand, U., 1989; Bates and Brand, 1991; Grossman et al., 1993; Qing and Veizer, 1994; Veizer et al., 1997），并不能得出满意的结果。另外有些学者索性将他们取得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值搁置不用。

围绕古代海洋水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是否与现代一致的争论至今未完 (Gao, 1993)。我们认为, 现在要解决的问题不是古代海洋水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是否有变化 (前面已经阐述: 肯定有变化), 而是要找到一种好的方法来计算它是怎样变化的。本文的目标就是探索一种计算古海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的方法。

2. 确定古海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的方法

如何求古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值? 由Craig的公式看, 只要知道了古海水的温度 T 和在其中形成的碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 就可以由该公式求出该海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值能够从样品测得, 而古水温 T 可以根据生物礁或叶状藻来获得。

2.1 根据生物礁确定古海水温度

我们知道, 生物礁是由一些具有钙质骨骼的海洋生物的叠置生长形成的。生物骨骼的成分是 CaCO_3 , 是由造礁生物吸收海水中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 分泌的, 反应式为



我们知道, 任何化学反应的反应速度和平衡方向都受温度控制或影响。根据研究, 现代海洋生物礁的造礁生物珊瑚严格分布在海水温度终年大于 20°C 的温暖的、年光照量高的热带浅海环境中 (Barnes and Hughes, 1982)。它们在温度为 25°C ~ 29°C 的海水环境中达到最大丰富度和分异度 (Dodd and Stanton, 1981)。地质历史时期的生物礁与现代生物礁具有同样的形成机制, 即都是由于能够形成碳酸盐骨骼的生物在最适宜的条件下拥有最快的分泌碳酸盐的速度而形成的。所以, 地质历史时期的造礁生物应该与现代海洋的造礁生物具有同样的环境要求, 一因为形成碳酸钙的化学反应的条件要求是一致的。以上认识已经被学者广泛用于判断古代的沉积环境 (Dodd and Stanton, 1981), 即根据生物礁的分布来判断古代热带浅海的分布。古代的海洋生物礁与现代的海洋生物礁具有相同或类似的生态环境已成为一些学者的共识。所以, 古代生物礁的生长温度可以认为主要是 25°C ~ 29°C 。

2.2 根据叶状藻获得古海水温度

石炭纪、二叠纪地层中广泛分布有叶状藻化石。根据研究, 叶状藻与现今的绿藻门的钙扇藻属是同类生物。现今的钙扇藻对水温的要求严格, 只能生活在 26 ~ 28°C 的水中, 最适宜的温度是 27°C (Urril), 所以, 有叶状藻的地层, 其形成时的古海水水温大约为 27°C 左右。

3. 定量计算晚石炭世海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值

贵州紫云猴场有一个叶状藻生物礁 (张永利等, 2007; 巩恩普等, 2009), 其上覆地层为早

二叠世 *Pseudoschwagerina* 带，属于岩石地层单位马平组，属于 *Triticites* 化石带，其主要造礁生物为叶状藻（*phylloid algae*），主要居礁生物为腕足类，双壳类等。礁中球纤状胶结物很发育。我们从该礁中采集了若干球纤状胶结物、腕足类、叶状藻的标本，并在无明显成岩作用改造的微区进行显微取样，作为同位素测试样品。将粉末样品在 25°C 下与 100% 的磷酸反应 6 小时后，将收集的 CO_2 在中国科学院地质研究所（即今天的中国科学院地质与地球物理研究所）的 MAT252 质谱仪上测试，获得的结果如下表（表1）。

表1 贵州紫云猴场晚石炭世生物礁的碳酸盐碳氧同位素值（按PDB标准）

样品类型	$\delta^{18}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
球纤状胶结物	5.75	-1.98
腕足类壳1	5.38	-2.39
腕足类壳2	5.42	-3.27
叶状藻	5.1	-3.78

*所有的样品的测试在原中国科学院地质研究所稳定同位素实验室完成。 $\delta^{18}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试误差分别为0.1‰和0.2‰。

Table 1 Oxygen isotopic compositions of samples from an Upper Carboniferous phylloid algal reef in Guizhou, South China

Samples	$\delta^{18}\text{C}$ (‰, PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB)
Fibrous cements	5.75	-1.98
Brachiopod shell 1	5.38	-2.39
Brachiopod shell 2	5.42	-3.27
Phylloid algal fossil	5.1	-3.78

*The test was performed using the MAT252 at Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences.

根据阴极发光显微镜下的观察，叶状藻藻体内部受到成岩作用的影响，有重结晶现象。其它三种标本未见成岩作用影响的证据。与生物骨骼碳酸盐相比，球纤状胶结物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最高。叶状藻受到成岩作用的影响，所以其 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低。腕足类壳是最常用于做碳氧同位素分析的化石骨骼类型。本次研究采用腕足类壳的 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行计算。

Grossman et al. (1993) 发表了采自美国Kansas, New Mexico 和Texas州晚石炭世地层的腕足类化石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，分别为-1.9‰, -3.6‰, -2.3‰，（按PDB标准）。他们认为晚石炭世时Kansas为局限海，海水盐度稍高，所以海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高；New Mexico海域具有较高的温度，所以，海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较小。相比之下，Texas海域较正常，海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最有代表性。本次研究获得的一个

腕足类壳的氧同位素值与Texas晚石炭世腕足类的 $\delta^{18}\text{O}$ 值非常接近，为-2.39‰（PDB），此次研究使用该值进行计算。

在当时古海水温度（即叶状藻的生活温度）为27°C、碳酸盐矿物的氧同位素组成为2.39‰的前提下，进行计算：

$T=27$ ， $\delta^{18}\text{O}_c = -2.39$ ，由Craig的公式得到：

$$27 = 16.9 - 4.2 (-2.39 - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13 (-2.39 - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

$$\delta^{18}\text{O}_w = -0.14\text{‰}$$

研究区在当时属于扬子板块。以上结果说明石炭纪扬子板块浅海海水的氧同位素组成为-0.14‰（PDB）。

4. 意义

通过本文的研究，获得了晚石炭世华南板块贵州所在海域表层海水的氧同位素组成。由于表层海水的混合作用，低纬度地区的海水表层的氧同位素组成一般大致相同。于是，可以利用碳酸盐矿物、磷酸盐矿物的氧同位素组成以及古海水的氧同位素组成，定量计算当时不同海域的古海水温度。这一方法应可以推广到其它地区和其它时代。

后记

本文初稿完成于2012年或更早时候，当时的研究得到中国科学院资源与生态环境研究重大项目“泛大陆关键时期环境变化与生物绝灭事件”的支持，得到国家自然科学基金49102017项目的支持，得到中国科学院地质研究所刘嘉琪所长基金的支持；初稿得到当时杨遵仪先生的审阅。当时投稿到《科学通报》后被评审人以循环论证为由而拒稿，导致被作者搁置至今。循环论证的批评并不符合实际。但是这一拒稿导致了这方面研究的中断。学术刊物应当具有支持创新、尊重研究成果的态度。虽然本文姗姗来迟，仍然期望它能够为今后开展这方面研究的同仁提供借鉴。本文的不足之处是限于当时无这方面的研究项目支持，测试的腕足类样品数量少，今后应对更多的壳样进行测试，以考察数据的变化、原因、对策。

References

- Barnes, R.S.K., Hughes, R.N. 1982. An introduction to marine geology. Blackwell Scientific Publications. p. 156.
- Bates, N., Brand, U. 1991. Environmental and physiological influences on isotopic and elemental compositions of brachiopod shell calcite: implications for the isotopic evolution of Paleozoic oceans. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 94: 67-78.
- Brand, U. 1989. Biogeochemistry of Late Paleozoic North American brachiopods and secular variation of seawater composition. *Biogeochemistry*, 7: 159-193.
- Compston, W. 1960. The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and corals from the Australian Permian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 18: 1-22.
- Craig, H. 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperature. *Proc. Spoleto Conf. on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, 3: 1.
- Dodd, J.R. and Stanton, R.J., Jr. 1981. *Paleoecology, concepts and application*. A Wiley-Interscience Publication. p. 52.
- Epstein, S., Buchsbaum, H.A., Lowenstam, H.A., Urey, H.C. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64: 1315-1326.
- Gao, G.Q. 1993. The temperatures and oxygen-isotope composition of early Devonian oceans. *Nature*: 361: 712-714.
- Grossman, E.L., Mii, H.S., Yancey, T. E. 1993. Stable isotopes in Late Pennsylvanian brachiopods from the United States: implication for Carboniferous paleoceanography. *Geological Society of America Bulletin*, 105:1284-1296.
- Grossman, E.L., Mii, H.S., Yancey, T.E. 1993. Stable isotopes in Late Pennsylvanian brachiopods from the United States: implications for Carboniferous paleoceanography. *Geological Society of America Bulletin*, 105: 1284-1296.
- Qing, H., Veizer, J. 1994. Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4429-4442.
- Url1: <https://www.sealifebase.se/summary/Udotea-flabellum.html>
- Veizer, J., Bruchschien, P., Pawellek, F., Diener, A., Podlaha, O.G., Carden, G.A.F., Jasper, T., Korte, C., Strauss, H., Azmy, K. and Ala, D. 1997. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132: 159-172.
- 巩恩普, 董旭明, 张永利, 等. 贵州南部石炭纪叶状藻礁古生态学特征. *地质论评*, 2009, 55 (05): 731-736.
- 齐文同. 1987. 根据化石骨骼的氧同位素比恢复古环境. *古生物学研究的新技术新方法*. 科学出版社. 28-44.
- 张永利, 巩恩普, 关长庆, 等. 贵州紫云石炭纪叶状藻礁:藻类繁盛的标志. *沉积学报*, 2007, (02): 177-182.