

# 晚泥盆世F-F生物灭绝事件的Li同位素示踪

Li Isotope fractionation during the Late Devonian Frasnian–Famennian (F–F) event.



指导教师：肖益林



报告人：叶祥鹰



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China



# 目录

## CONTENTS

1

F-F灭绝事件背景

2

表生锂同位素分馏机制

3

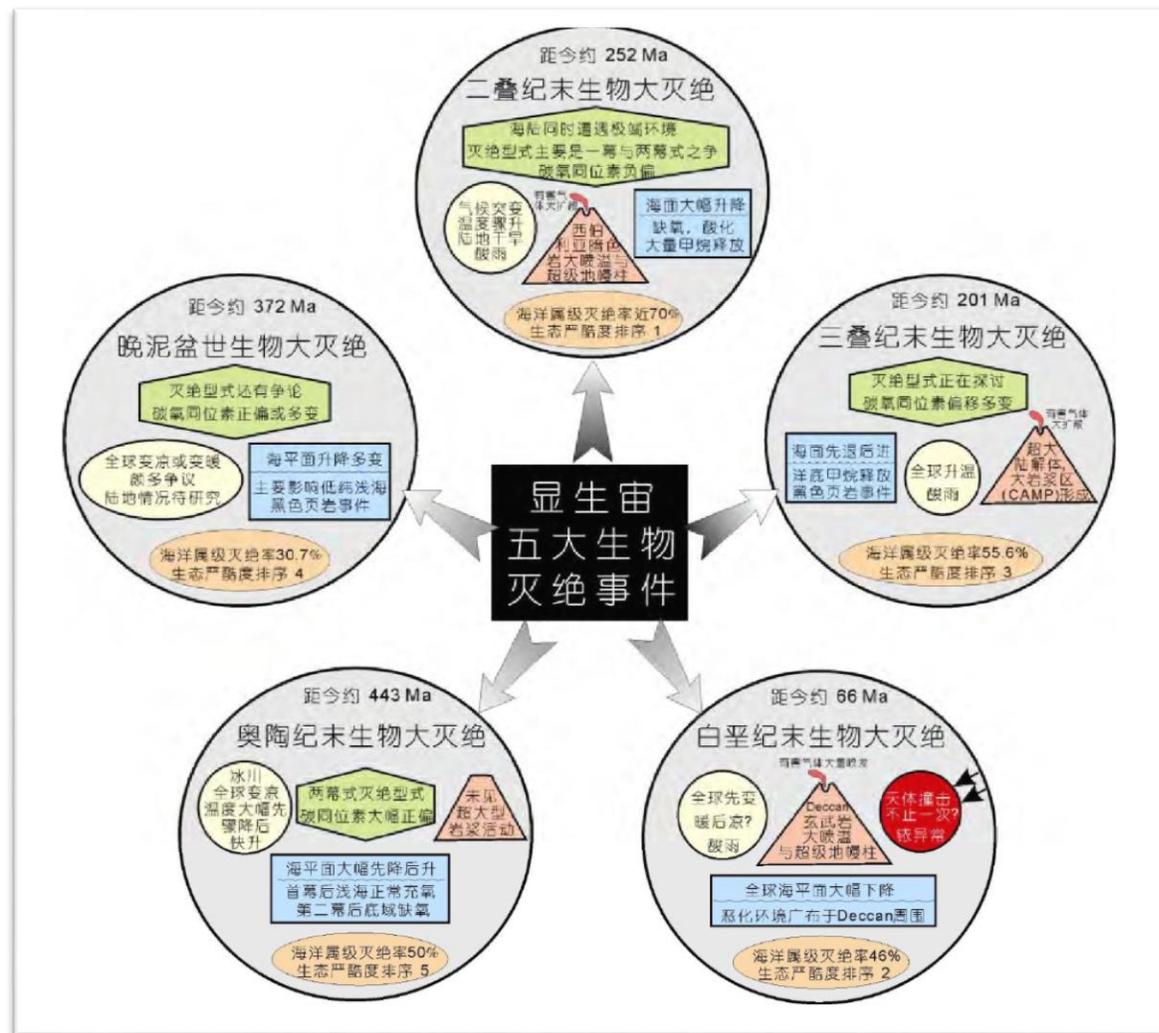
初步研究及后续规划

1

# F-F灭绝事件背景

# 五次生物大灭绝事件

- 大气 CO<sub>2</sub>、温度、海洋酸化、海平面变化和海水缺氧等全球性的气候、环境剧变是造成全球五次生物灭绝事件发生的主要原因。
- 引起这些事件的环境变化的触发机制、具体过程以及与生物大灭绝之间的关系，甚至对于某一单个事件的解释，也还存在诸多争议。
- 有关这些生物大灭绝事件发生的原因是评估当今地球生态系统危机的重要依据。



# 泥盆纪(419.2~358.9 Ma)

## ■ 一系列生物环境事件:

- 二氧化碳降低至现代水平, “温室星球”过渡到“冰室星球” (*Fischer, 1981*);
- 石松类与真蕨类植物形成茂密的森林;
- 生物礁的大发展和大萧条(*Kiessling, 2002*);
- 鱼类的大繁盛 (*Young, 2010*);
- 脊椎动物向陆地进发(*Young, 2006*)等
- 显生宙第二次生物大灭绝



Devonian, 1839年来源于英格兰德文郡红砂岩。日语中用“デボン紀”(deebon), 汉字就用“泥盆”。



泥盆纪生物环境复原图

# F-F大灭绝事件

■ 弗拉期-法门期 (F-F) 之交的 F/F 生物大灭绝事件 (Kellwasser 事件) 是泥盆纪晚期灭绝事件中最严重的。

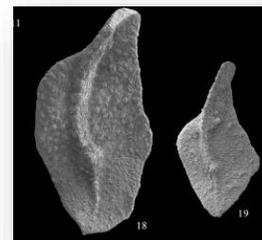
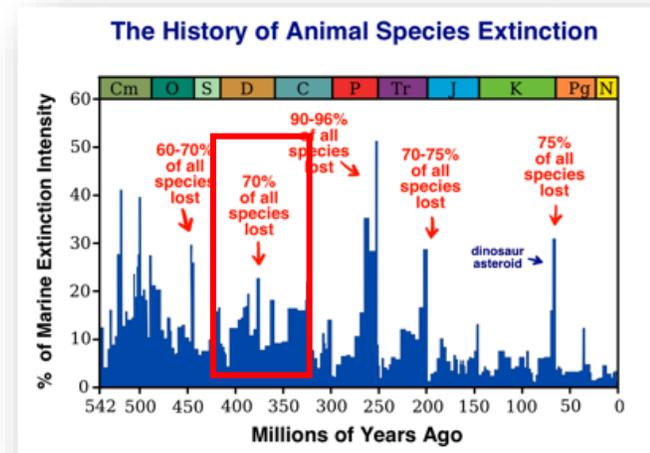
■ 对生物和环境的影响:

➤ 灾难性: 82%海洋动物物种灭绝(*Olempska, 2002*);

➤ 全球性: 泥盆纪时期全球低纬度、浅海区域均有 F/F 灭绝事件的存在, 如北美、欧洲、非洲、澳大利亚和华南等(*Hallam, 1997*);

➤ 选择性: 低纬度热带-亚热带浅水生态系统受到严重破坏, 而高纬度地区所受影响相对较小;

➤ 同时性: 全球F/F生物灭绝灭绝的顶峰都发生于牙形石 Pa. linguiformis 带顶部(*Buggisch, 1991*)。



# 生物灭绝原因

- F/F 事件对生物演化具有十分深远的影响，但该灭绝事件的原因存在很多争议。

主要的观点大致有两类：

- 海水缺氧：黑色页岩（大陆风化与海洋富营养化，火山活动等）。
- 全球气候变冷：二氧化碳浓度降低，古地理变化，天体撞击等。
- 海洋Li同位素作为示踪工具：火山活动和大陆风化增强引起的海水缺氧会导致海水 Li 同位素降低，气候变冷会导致海水 Li 同位素升高，天体撞击导致的海水 Li 同位素变化可能有限。

# 2

表生鋰同位素分餾機制

# Li同位素地球化学性质

## ■ Li及其同位素体系有以下的地球化学特点：

- $\text{Li}^+$ 原子半径和 $\text{Mg}^{2+}$ 相似，能在硅酸盐中较好的保存。
- 锂是一种中等不相容元素，在大陆风化过程中容易被流体带出 (*Seitz et al., 2004*)。
- $^6\text{Li}$ 和 $^7\text{Li}$ 有很大的质量差（大约16.7%），可以产生较大的质量分馏， $^6\text{Li}$ 非常容易被沉积物吸附，(*Wunder et al., 2006*)，非常适用于示踪表生过程。
- Li是质量最小的金属元素，在海水扩散速度非常快，在全球的海洋中分布均一。
- 自然界中Li离子只以+1价形态存在，因此Li同位素体系不会受到氧逸度指标变化的影响。
- Li是非生命必需元素，因此由生命过程或者植物的生长过程导致的同位素分馏是基本可以忽略不计的 (*Lemarchand et al., 2010; Clergue et al., 2015; Pogge von Strandmann et al., 2016*)

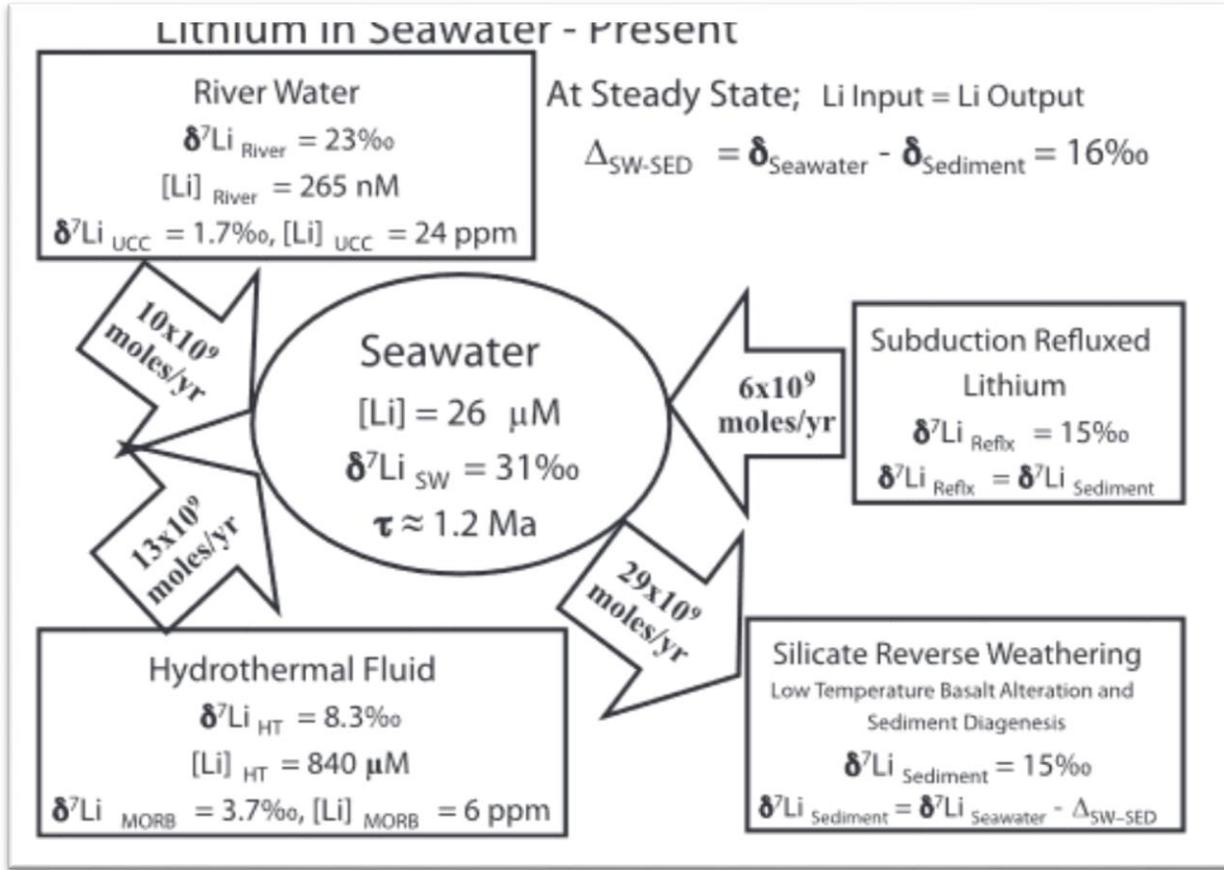
# Li同位素与大陆风化

在过去30年中，对河水、海水、孔隙水、地下水以及这些水的伴生岩石、次生矿物和土壤的分析表明：锂同位素在地球表面表现出非常强烈的分馏作用，主要是由于岩石的化学风化过程。

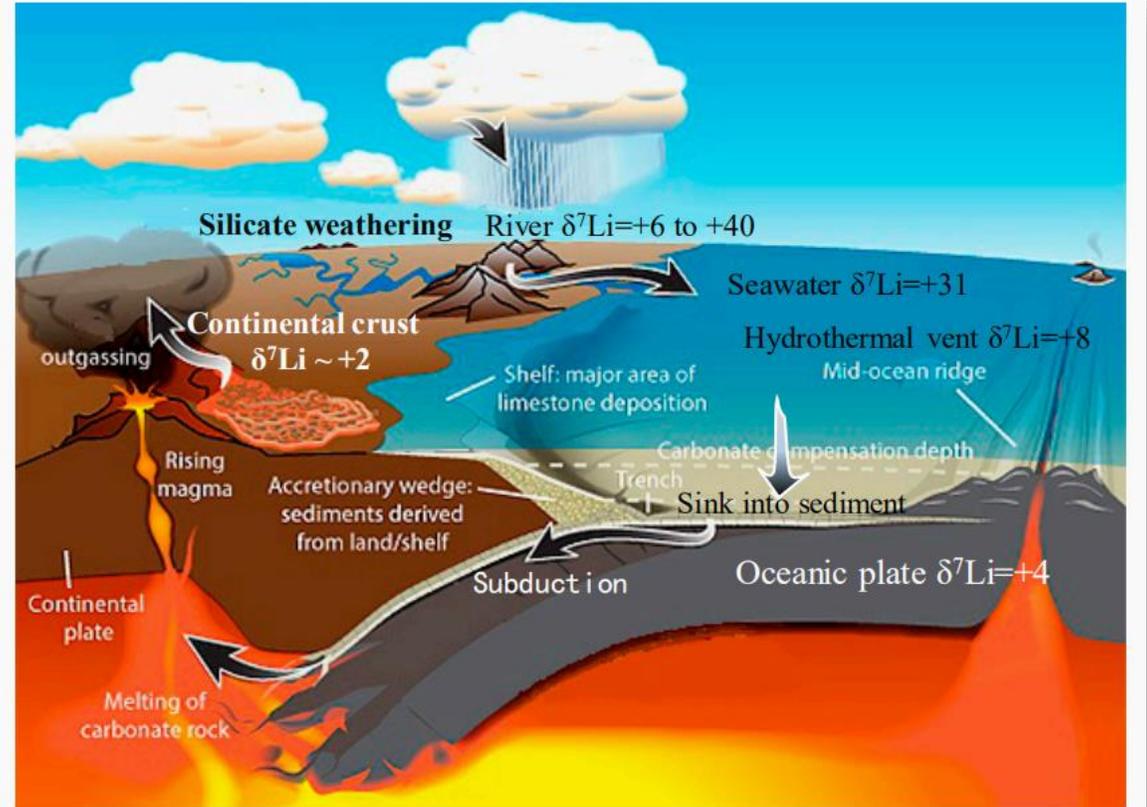
- 锂同位素是目前已知的唯一可以单独追踪硅酸盐风化过程的工具(*Pogge von Strandmann et al., 2020*)。
- 地表岩石的 Li 主要赋存于硅酸盐矿物中，而在碳酸盐矿物中含量很低 (~1 ppm)，它几乎只受硅酸盐风化的影响不计 (*Kisakurek et al., 2005; Millot et al., 2010*)。
- 硅酸盐矿物的风化作用是从大气中去除二氧化碳的主要机制，因此可能是控制气候（以及缓解气候变化）的主要自然过程。



# 全球Li循环及主要储库



Misra and Froelich, 2012

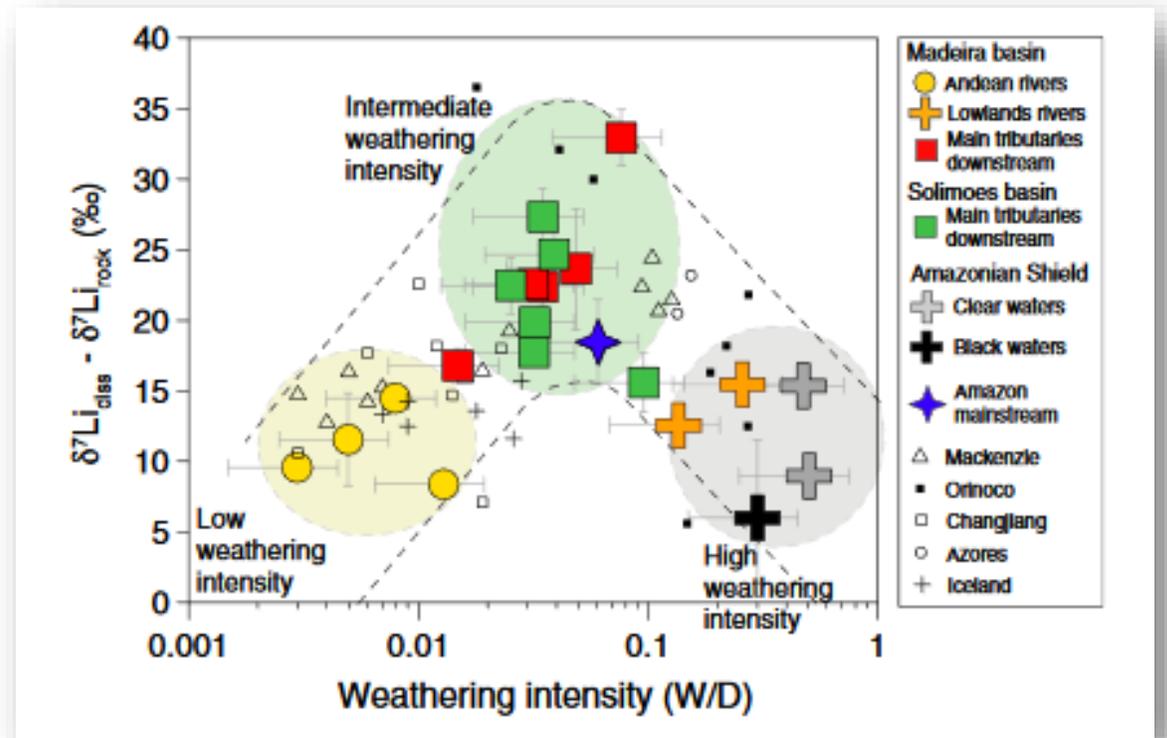


地球系统Li循环示意图

- 反推地表径流和大陆风化变化? 利用Li循环示踪全球碳循环(Kalderon-Asael et al., 2021 Nature)?

# 河流锂同位素分馏机制

- 河流是海洋锂元素主要输送渠道，其Li同位素组成主要受流域基岩风化过程所控制。
- 多次浸出实验的结果表明，原生硅酸盐溶解过程中没有发生明显的锂同位素分馏(*Pistiner and Henderson 2003; Wimpenny et al. 2010; Penniston-Dorland et al. 2017*)。
- 河流的锂浓度低（平均 $0.0015\mu\text{g/g}$ , *Huh et al., 1998*），粘土中的锂浓度很高（几十至数百 $\mu\text{g/g}$ ），原生岩石中溶解的相当大比例的锂最终会形成次生矿物。



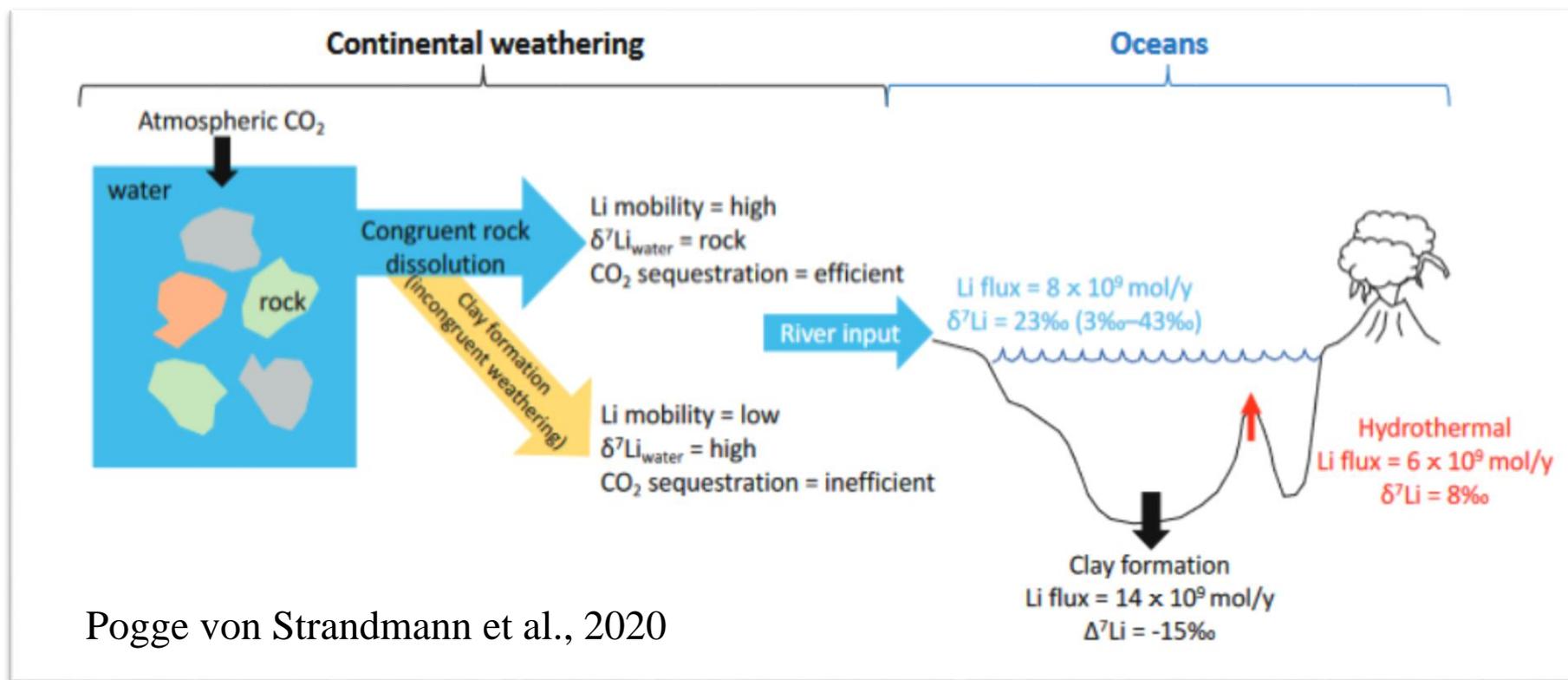
Dellinger et al. 2015

■ 风化强度 (weathering intensity) / 风化一致性 (weathering efficiency)

# 一致风化与不一致风化

假设溶解锂同位素比率仅由原生硅酸盐矿物溶解与次生矿物形成的比率控制。这个比率被称为“风化一致性”：

- 如果岩石完全溶解，没有次生矿物形成，则溶解负荷将具有较低的 $\delta^7\text{Li}$ 。
- 涉及次生矿物形成的不一致风化会导致分馏（更高）溶解 $\delta^7\text{Li}$ 值



河流中的溶解Li通量 = Li Input (原生矿物溶解) 与 Li Output (次生矿物形成) 平衡。

# 海洋Li同位素分馏机制

- 与河流相比，Li在海水停留时间略超过100万年 (*Hathorne and James, 2006*)，远大于混合时间（约1000年），因此海洋中Li浓度虽有变化但基本均匀 (*Tomaschak et al., 2016*)。
  - Li在海相沉积物和海水同位素分馏系数相对稳定：碳酸盐矿物 $\Delta^7\text{Li}_{\text{sw-方解石}} = -6.1 \pm 1.3\text{‰}$ ， $\Delta^7\text{Li}_{\text{sw-文石}} = -9.6 \pm 0.6\text{‰}$ ， $\Delta^7\text{Li}_{\text{sw-粘土}} = \sim +16.5\text{‰}$ 。
  - 古生代海底热液的Li输入量及同位素组成也基本保持恒定 ( $\delta^7\text{Li} = \sim +8\text{‰}$ )。
  - 海相碳酸盐矿物 $\delta^7\text{Li}$ 可以反映当时海水的Li同位素组成特征。
- 利用海洋沉积物的Li同位素组成特探讨大陆风化作用与古气候环境变化发生机制
- 已有许多先行研究 (*Misra and Froelich, 2012; Pogge von Standmann et al. 2013, 2015, 2017; Sun et al., 2017*)。

# Li同位素限定海洋缺氧事件

nature  
geoscience

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 7 JULY 2013 | DOI: 10.1038/NNGEO1875

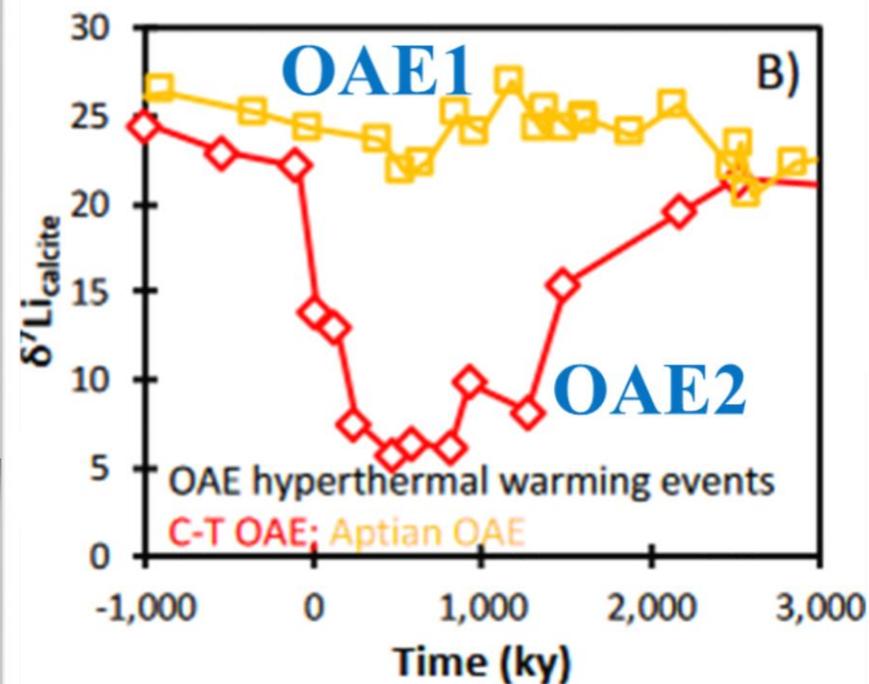
(Pogge von Strandmann et al., 2013, NG)

## Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2

Philip A. E. Pogge von Strandmann<sup>\*</sup>, Hugh C. Jenkyns and Richard G. Woodfine<sup>†</sup>

Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event) (Lechler et al., 2015, EPSL)

Maria Lechler<sup>a,\*</sup>, Philip A.E. Pogge von Strandmann<sup>b</sup>, Hugh C. Jenkyns<sup>c</sup>, Giacomo Prosser<sup>a</sup>, Mariano Parente<sup>d</sup>



- 两者利用Li同位素分别分析了中生代第一次（OAE1，~120Ma）和第二次海水缺氧事件（OAE2，~93.5Ma）的海相沉积碳酸盐。
- 在缺氧阶段海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值发生了显著的降低，这与当时非常高的大陆风化速率和风化强度有关。

# Li同位素记录二叠纪末期生物灭绝事件

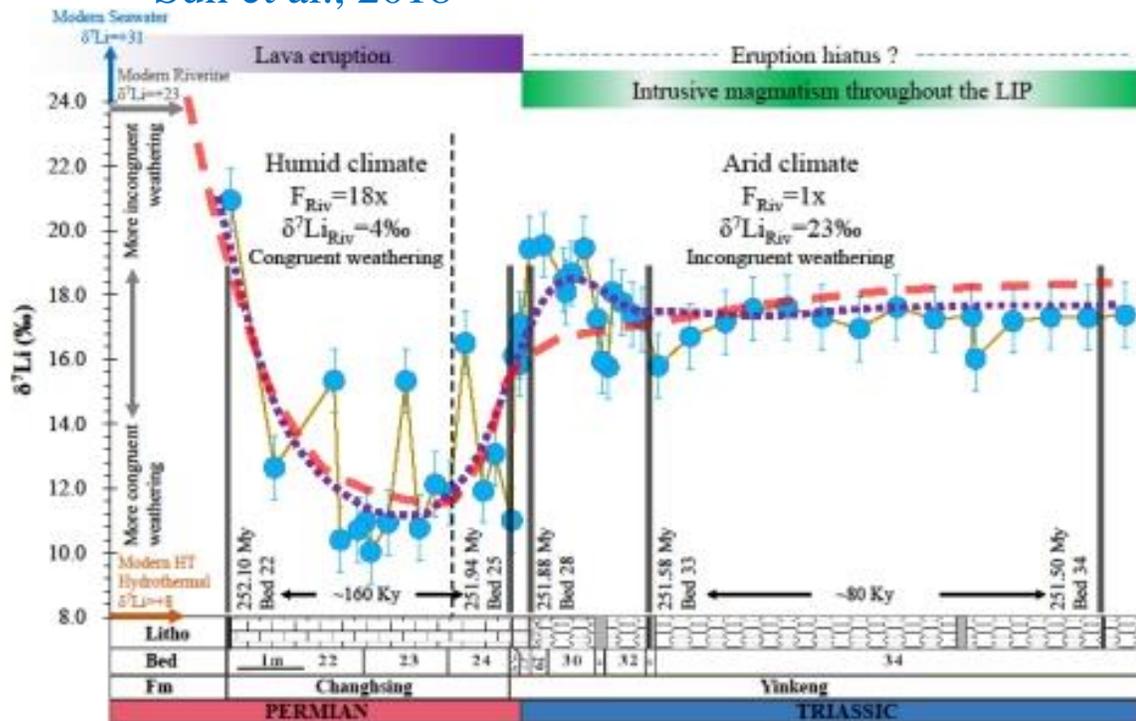
Check for updates

## Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian–Triassic boundary

He Sun<sup>a,b</sup>, Yilin Xiao<sup>a,1</sup>, Yongjun Gao<sup>c,1</sup>, Guijie Zhang<sup>a</sup>, John F. Casey<sup>c</sup>, and Yanan Shen<sup>a,1</sup>

<sup>a</sup>Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; <sup>b</sup>School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; and <sup>c</sup>Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Houston, Houston, TX 77204-5007

Sun et al., 2018



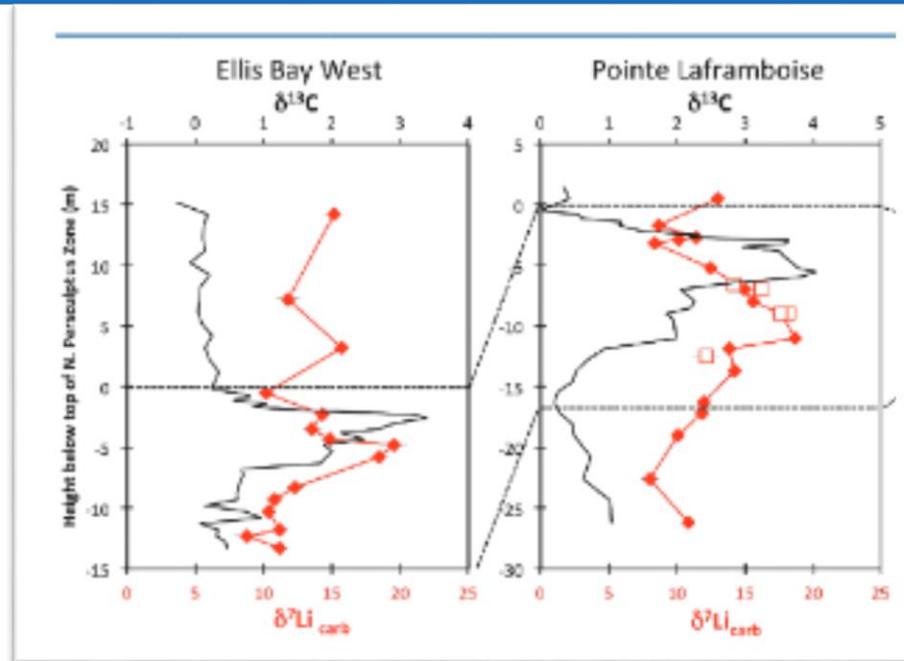
- 通过动态模型计算，重建了这一时期海水的Li同位素组成及其变化趋势。
- 海水的Li同位素变化时段与地质历史时期最大规模的火山作用——西伯利亚大火成岩省的喷发时间高度吻合。
- 火山喷发造成的温室气体浓度急剧升高、全球性的酸雨气候等为全球性陆地风化作用增强提供了必要的条件。
- 迅速增强的大陆风化作用能够将地表巨量的离子和营养盐输送至海洋，最终引发海洋生态系统的崩溃并造成二叠纪末生命在短时间内大量灭绝。

# Li同位素示踪气候变化

## Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation

P.A.E. Pogge von Strandmann<sup>1\*</sup>, A. Desrochers<sup>2</sup>,  
M.J. Murphy<sup>3</sup>, A.J. Finlay<sup>4,5</sup>, D. Selby<sup>6</sup>, T.M. Lenton<sup>7</sup>

Pogge von Strandmann et al. (2017, GPL)

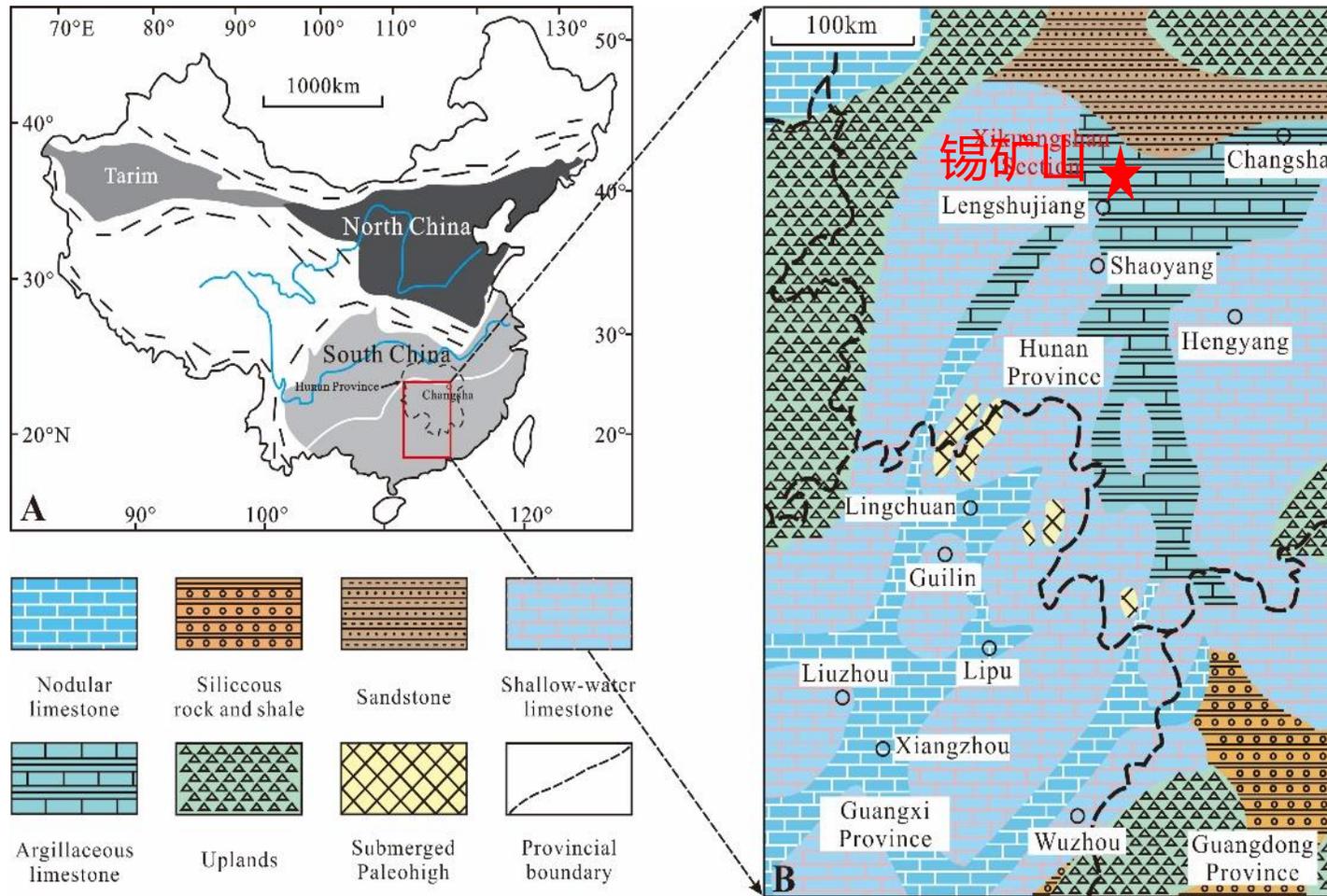


- 赫南特冰期加拿大碳酸盐和英国页岩的全岩Li同位素研究表明：
  - 冰期期间硅酸盐风化速率的降低会导致海水 $\delta^7\text{Li}$ 值升高；
  - $\delta^{13}\text{C}$ 负偏埋藏量增加,有机质分解;  $\delta^{13}\text{C}$ 正偏有机质生产量逐渐增加。
  - 耦合锂-碳模型:  $\text{CO}_2$ 排放量的降低导致的全球气候变冷和大陆风化速率降低。

# 3

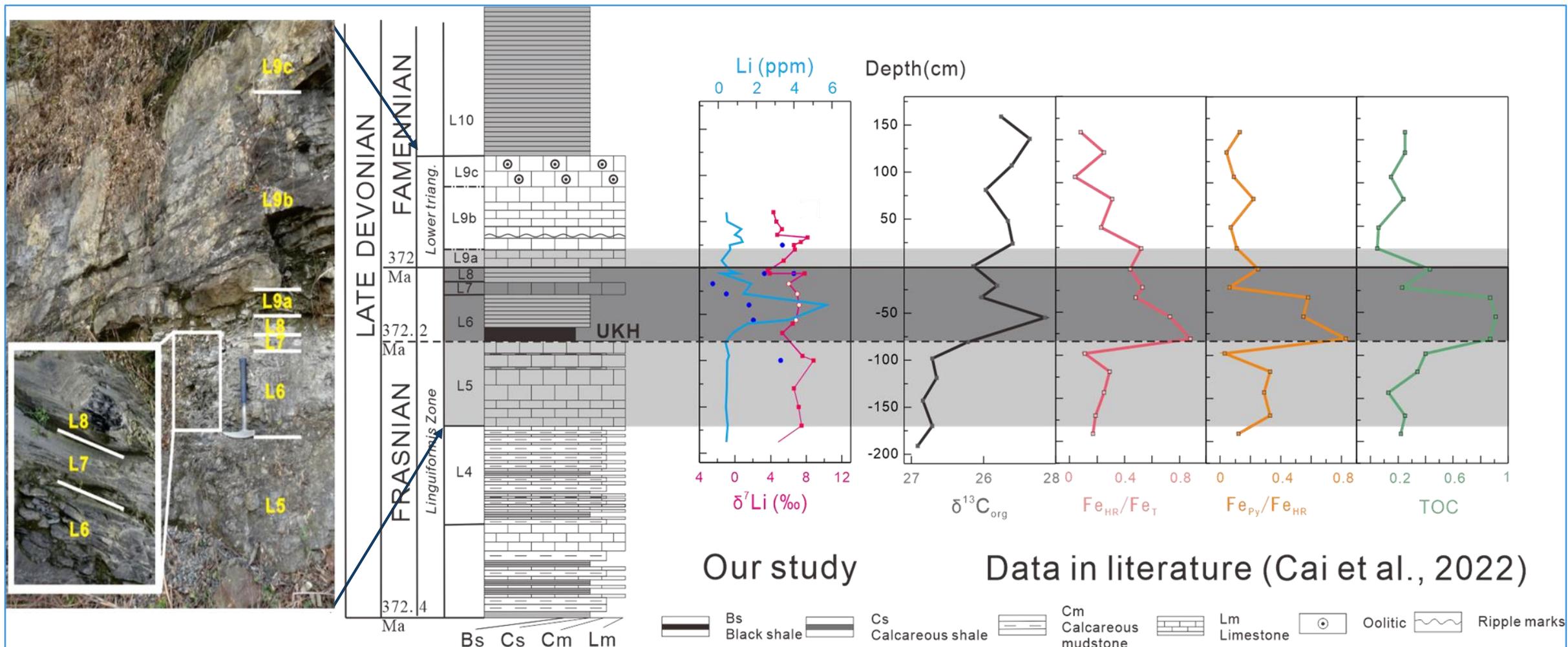
初步研究及后续规划

# 研究区域

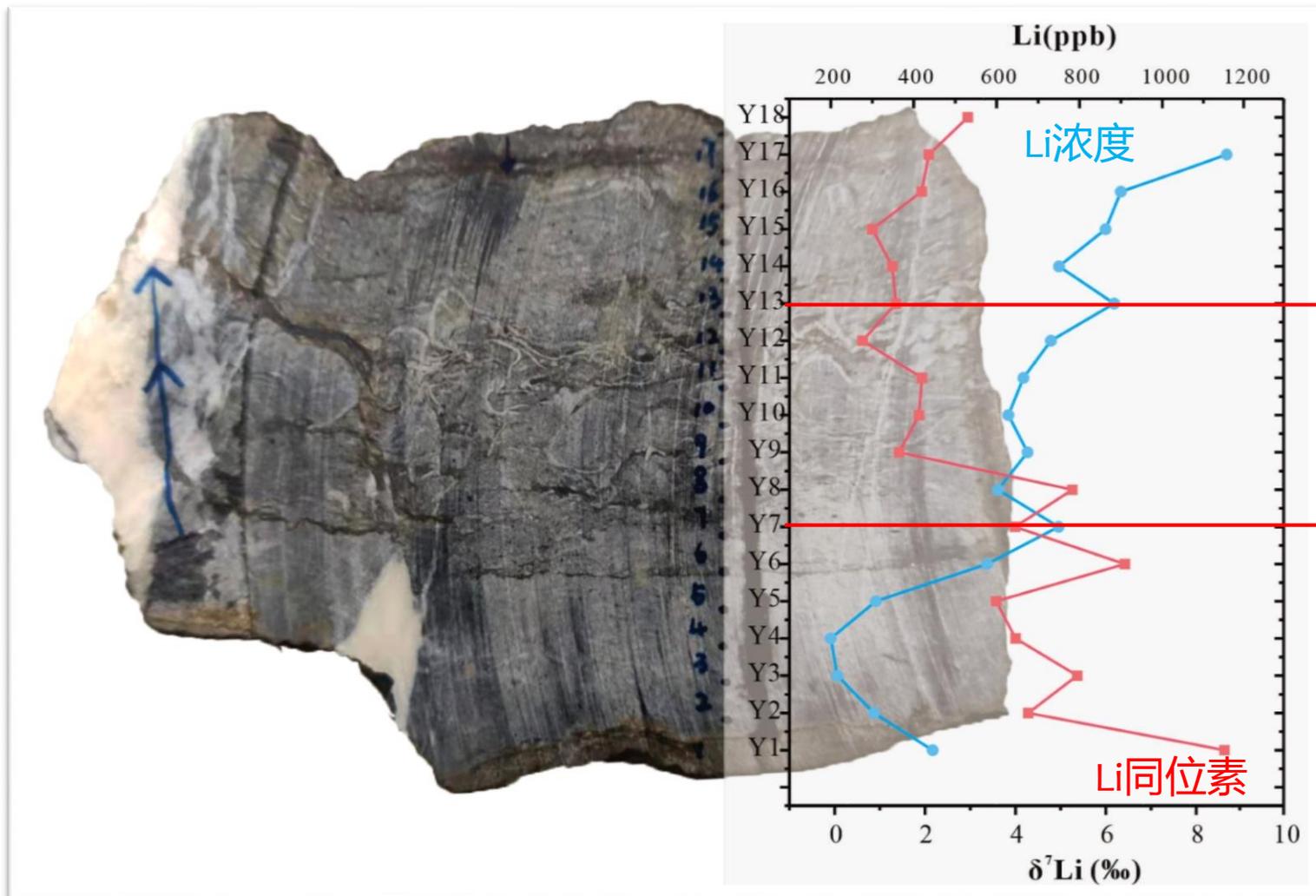


- ▶ 我国华南地区的晚泥盆世剖面是全世界公认的中-晚泥盆世经典研究区域；
- ▶ 湖南冷水江地区锡矿山剖面代表浅水台地相（platform），不同层位含有数量不等的腕足类、牙形石、介形虫以及苔藓虫和珊瑚等化石，剖面连续且后期改造较少；
- ▶ 锡矿山剖面为主，比较在同种水体环境不同地区（如唐家湾）和不同水体环境（桂林杨堤）条件下的Li同位素组成特征。

# 锡矿山FF剖面 (2.8m) 锂同位素组成



# FF界面精细锂同位素分析



Li上升, Li同位素上升

**Y13**

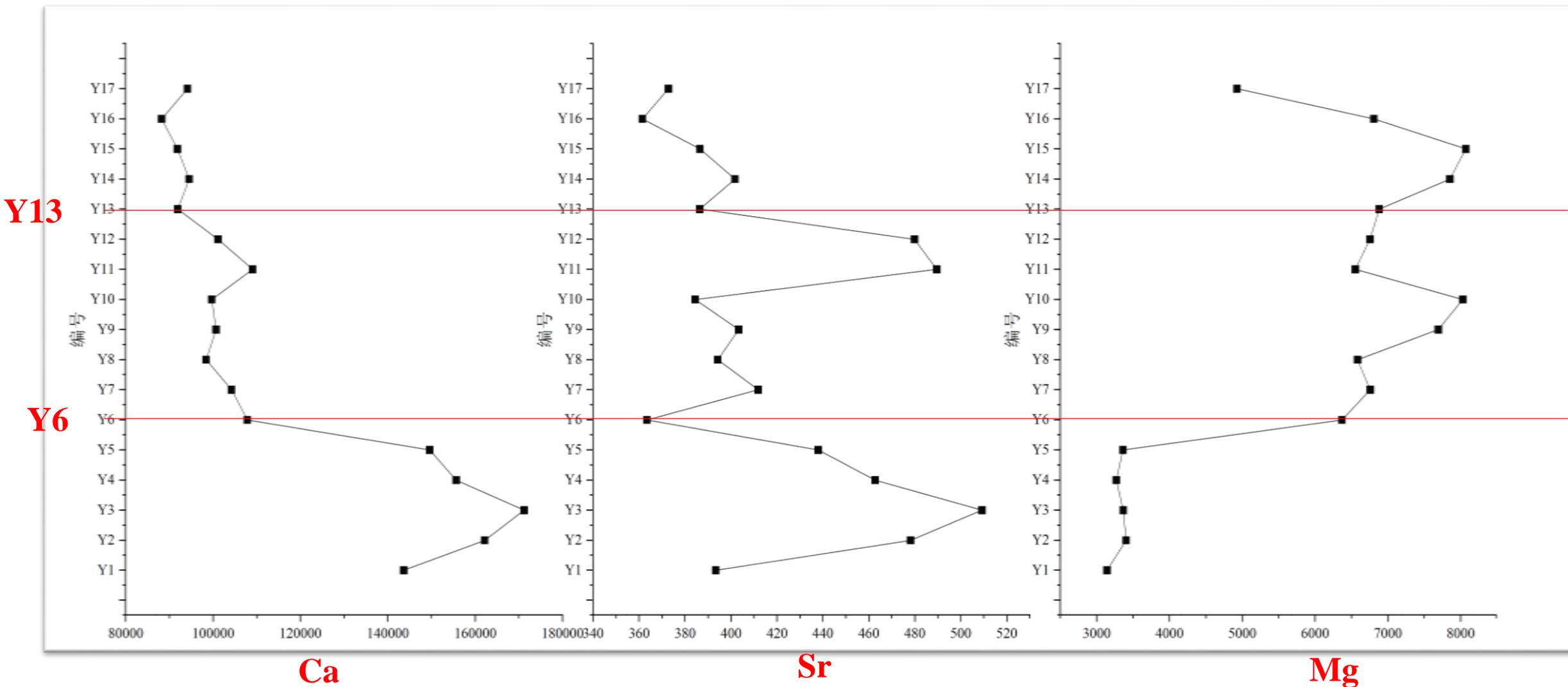
Li下降, Li同位素上升

**Y7**

Li与Li同位素负“漂”

可能是短时间内迅速增强的大陆一致风化作用

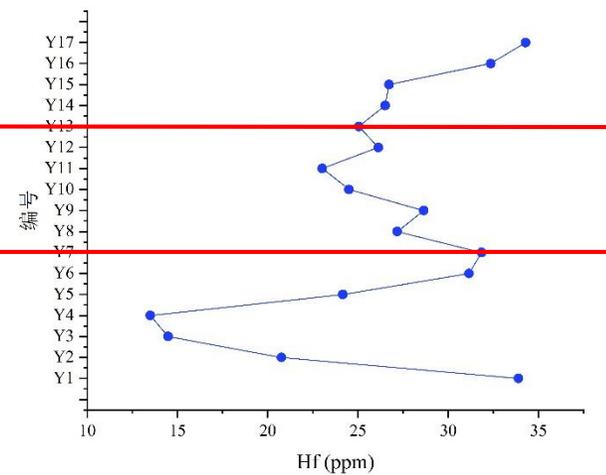
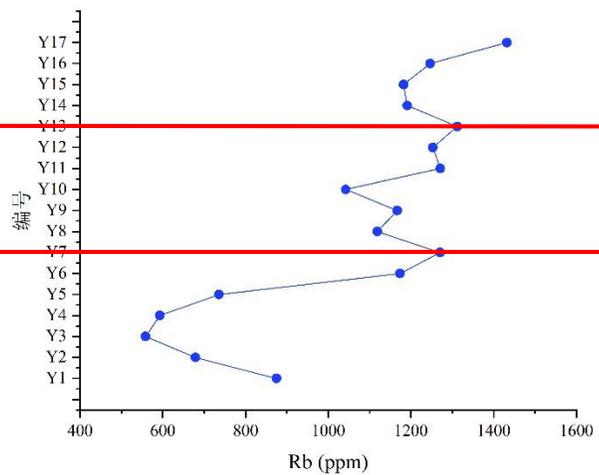
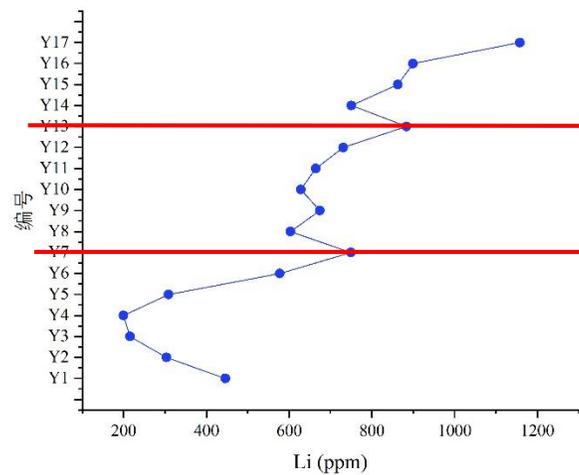
# FF界面主量变化异常



# FF界面微量元素异常

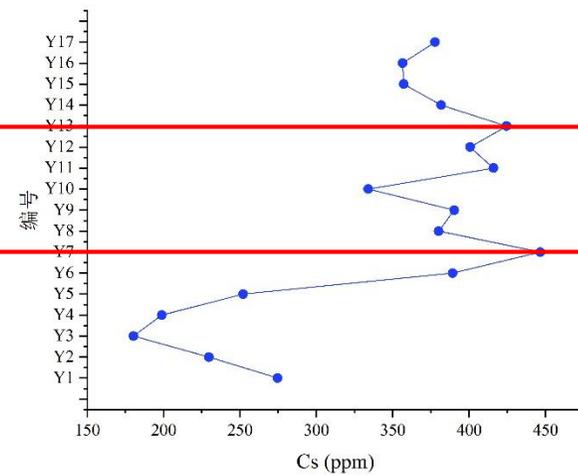
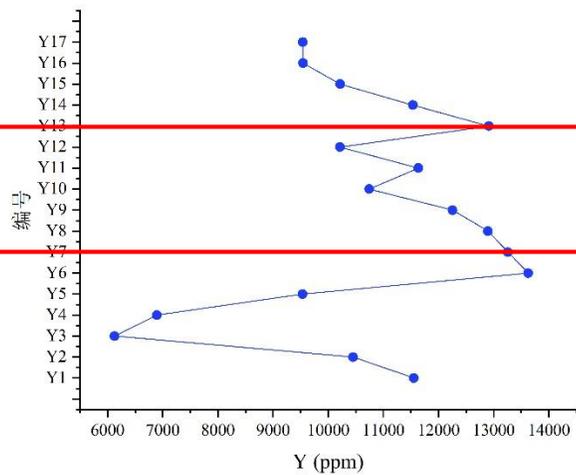
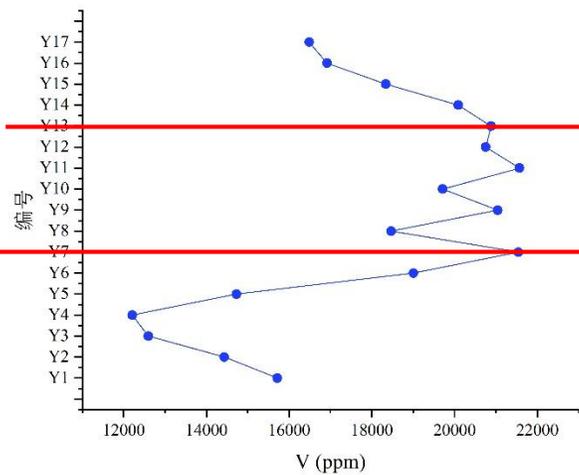
Y13

Y7



Y13

Y7



# 进一步工作

- 开展与 F/F 事件相关的海相碳酸盐的 Li 同位素系统研究，理论上可以对灭绝事件的原因有较为直观的限定。
- 探索和建立解决灰岩中泥岩数“夹层”的实验方法或建模方法，并在同时期的其他水体环境剖面验证。
- 补充海相碳酸盐样品C，O，Sr等同位素分析，耦合其他同位素找出F-F界面Li同位素扰动的原因。
- 对比其他Li同位素限定海洋缺氧，气候变冷事件的相关研究，探讨晚泥盆F-F生物灭绝事件及古环境变化的原因。

# 已有条件

## ■ 目前已有成果:

Ye X.Y., Li B.\*, Chen X.D., Lu A.H., Lei J., Tan D.B., Xiao Y.L.\*, 2023, Lithium isotopic systematics and numerical simulation for highly-fractionated granite-pegmatite system: Implications for the pegmatite-type rare-metal mineralization, *Ore Geology Reviews*. (Accept)

Ye X.Y., Li B.\*, Zhu Z.Y., Tan D.B., Xiao Y.L., 2023, A critical review of lithium isotope analytical methods, with implications for rare-element mineralization in granite-pegmatite systems. (Major Revision)

## ■ 关键技术:

- 课题组已有相关的重要研究发表，在论文完成中可以得到细致的指导。
- 实验室对碳酸盐岩，泥页岩等低温自然样品已有成熟的实验流程和方法。
- 对不同地质过程中的Li同位素的分馏机制都有着清晰的认识，有着较好的数值模拟基础。



# 谢谢！

请提宝贵意见



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

