

# 第一章、緒論

## 1.1 前言

從古至今，自然環境的災害或氣候變遷一直都是人們所關切的課題，早在距今三千年前的殷商甲骨文中，就已有天氣觀測及占卜預測的紀錄（王，2002）；直至今日的電影編劇，大自然的異象更是歷久不衰的題材，如慧星撞擊、颶風侵襲、地磁消失及火山爆發等，2004年風靡全球的「明天過後」（The day after tomorrow）這部片中，更演示了人類造成的溫室效應，伴隨著全球暖化現象使北極冰棚崩解，推動海洋大氣交換的連鎖改變，最後氣候遽變而使近半個地球於一夕間冰封。雖然電影情節難免誇大，甚或有違物理法則，然而這些影片在在都傳遞著人們對於大自然的力量應該保持戒慎恐懼的心理。雖然現今人種在地球上生存已有二十多萬年的歷史（deMenocal, 1995），甚至主導地球環境而自詡為萬物之靈，但還有多久的未來，人類可以像這樣的大肆使用地球資源？先不論地球是否會再次受到可能的外來災變，使人類如同中生代霸主恐龍一樣地滅絕；地球本身的氣候是不是也開始走向了人類文明未曾記錄的毀滅性未來？因此瞭解過去、現在甚至預測未來地球的氣候變化就成了重要的課題之一。

從地球兩極的冰川封存氣體紀錄來看，大氣 CO<sub>2</sub> 含量從 18 世紀工業革命以來節節高昇（Friedli et al., 1986），超過了自然界中大氣 CO<sub>2</sub> 含量本身可能的變化趨勢；Intergovernmental Panel on Climate Change（IPCC, 政府間氣候變遷特別委員會）於 2001 年提出的全球溫度變化趨勢圖也顯示了百年來地球溫度的確大幅上揚（圖 1.1），並預測 1990 年到 2100 年地球表面溫度將上升 1.4~5.8°C。上述 CO<sub>2</sub> 含量遽增與地球溫度上揚兩者之間是不是高度相關，而人類在地球上大量的使用石化燃料改進生活品質，是不是同時改變了地球環境，將自己推向不可知的惡劣未來。科學

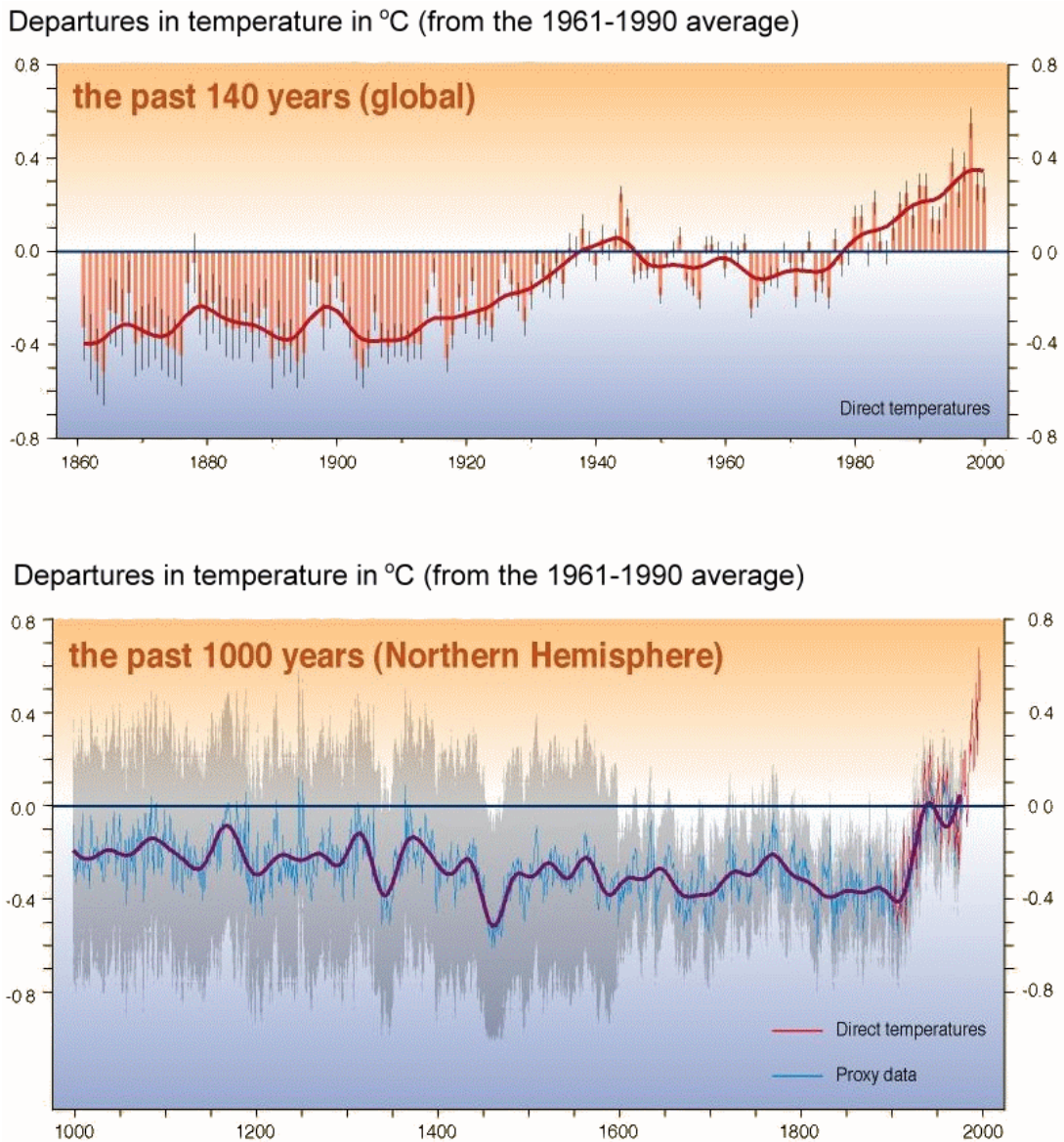


圖 1.1 全球溫度變化趨勢圖顯示百年來地球表面溫度持續上升（取自 IPCC，2001）。

家們為了瞭解未來可能的地球氣候，已經試著建立許多氣候模擬的模式，透過改變模式中的各項參數，可以得到氣候環境相對應的變化結果，如可用於模擬大氣或海洋循環的 General Circulation Models (GCMs)，當改變 GCM 中大氣 CO<sub>2</sub> 含量的參數時，透過模擬可以得到地球溫度的可能變化程度 (Oglesby and Saltzman, 1990)。另外從 1980 年代開始，模式模擬的相關研究亦展開一個跨學科的計畫，稱為 Cooperative Holocene Mapping Project (COHMAP)，該計畫主要利用湖水面變化及花粉沈積物的紀錄建立模式，致力於釐清末次冰盛期至今的氣候變遷原因、影響範圍及結果 (e.g., Anderson et al., 1988)。各方學者透過地質記錄和模式模擬希望能重建過去並進一步預測未來的地球環境，而想由模式得到可信的結果，則需要輸入各種可能影響氣候環境的因子或參數，有愈詳盡的資料才能產生愈準確的結果。除了現今的儀器實際觀測資料之外，古氣候及古環境留在地層中的紀錄也都是相當珍貴的，地質記錄可包括不同時間尺度及解析度的各種記錄，例如觀察湖泊沈積物可推測年際間沈積環境的變化過程 (e.g., Clemmensen et al., 1998)，分析湖泊沈積物中不同生活環境植物所產生的孢粉數量，也可以知道當時優勢樹種所代表的氣候型態 (e.g., Eyles et al., 2002；Guiot and Couteaux, 1992)；觀察樹木年輪則可得知年際溫度、濕度、太陽照度變化或小冰期紀錄 (e.g., Jacoby, 1994；Kurths et al., 1993；Yadav and Karpavichus, 1993)；從兩極冰原取得的冰芯也可以用來觀察過去年際間降雪的變化情形，進一步分析冰芯中封存的氣體，更可以得知過去數千年甚至數萬年以來大氣中各種氣體比例變化 (e.g., Blunier et al., 1995；Steig et al., 1994)；分析地層中黏土岩的主要元素或冰磧石沈積則可推測沈積時的氣候條件，建立板塊運動歷史 (e.g., Nesbitt and Young, 1982；Dickins, 1996)。

而在古環境研究的範疇中，碳酸鈣沈積物的應用尤其廣泛，材料大致可分為陸地性及海洋性兩類，前者如形成於石灰岩洞穴的鐘乳石；後

者則包括海洋中無機沈澱的碳酸鈣膠結物或生物分泌的碳酸鈣質殼體。利用保留在地層中的化石記錄，科學家們可透過分析種屬分佈情形重建陸塊飄移過程（e.g., Wang et al., 2003），或統計種屬豐度瞭解過去海洋環境變化（e.g., Li et al., 1997）。若採取適合的碳酸鈣標本，如鐘乳石（Jiménez de Cisneros et al., 2003）、海洋性碳酸鈣膠結物（Frank and Lohmann, 1996）、珊瑚骨骼（Gagan and Chivas, 1995；Gill et al., 1995）、有孔蟲殼體（Shackleton and Opdyke, 1973；Spero et al., 1997）、二枚貝類殼體（Dettman et al., 2001；Klein et al., 1996）、腕足殼體（Brand, 1989；Bruckschen and Veizer, 1997；Grossman et al., 1993；Mii et al., 1999；Popp et al., 1986）等，透過分析穩定碳氧同位素組成，則可計算並推測標本形成時的溫度範圍，進行區域性差異比較甚至推測全球海洋環流或大氣組成改變的情形。

## 1.2 同位素的原理及古環境研究上的應用

要從上述生物性或非生物性的材料中獲知古環境的訊息，除了使用肉眼或顯微鏡觀察組成分層外，若想進一步的瞭解其中所含各種元素比例，就得藉助儀器分析的技術，質譜儀在同位素分析化學中便是一個很重要的工具，利用外加磁場的作用，使得不同質荷比的帶電粒子在飛行過程中產生路徑偏轉差異，進而偵測其含量。

現行的元素週期表中共 111 種元素（the International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 2004）依照原子核中的質子數定義其原子序並排列順序，同時在原子結構中則由相同數量的帶負電電子與帶正電質子達成電荷平衡。已知不同元素的化學性質各自不同，但即使屬於同一種元素，當原子核中具有不同數目的中子時，質量數就會存在差異，這些原子即稱為「同位素」。目前存在自然界中的元素多以不同比例的同位素混合而成，原子量則由各自的同位素質量加權平均而得。同位素

可分為兩類，一為放射性同位素，另一為穩定同位素；當原子核內部的束縛能不足以維持質子與中子結構時，表現出來的就是一種不安定的狀態，原子可能會進行分裂衰變，放出電子、質子或其他高能的粒子，同時也放出能量，具有這種性質的同位素稱為「放射性同位素」，利用其衰變放出的能量可作為發電之用，核能發電便是轉換<sup>235</sup>U核分裂衰變為<sup>238</sup>U過程的能量為電能；在古環境的研究上放射性同位素則可作為定年之用，如<sup>14</sup>C、<sup>238</sup>U—<sup>230</sup>Th等。另外當同位素的原子衰變時間遠大於偵測極限而無法得知其半衰期的，相對於放射性同位素屬於長時間穩定的即稱為「穩定同位素」（Hoefs, 1997），如<sup>18</sup>O、<sup>13</sup>C等。

同位素表示法一般有兩種形式，一種為顯示某元素的兩種同位素比例，如大氣的氮氣中 $\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} = 0.0036765$ ，但想精確測量某一同位素的絕對含量時，常常面臨含量極少而不易測量的情形；因此另一種表示法則是利用待測標本與某種國際通用標準試樣的數值比較而得，如

$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_x}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000$ ，以千分比（‰、permil）為單位， $R_x$ 表示待測標

本的同位素比值， $R_{\text{std}}$ 則為國際通用標準試樣的同位素比值。以氧同位素為例，自然界中的氧同位素有<sup>16</sup>O(99.76%)、<sup>17</sup>O(0.04%)、<sup>18</sup>O(0.20%)，但<sup>17</sup>O的含量極少而測量不易，通常僅討論<sup>16</sup>O及<sup>18</sup>O，並將氧同位素數

值表示為 $\delta^{18}\text{O}_{\text{std}}(\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000$ 。這樣的表示法有兩個主

要的優點：一、解析度較好且不用計算絕對數值；二、比較好記且可以隨著分析技術進步修正前人數據資料。

目前國際通用標準試樣的認可及發行的機構有 The International Atomic Energy Agency (IAEA)、The U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST；前身為 the National Bureau of Standards, NBS)。而能夠作為標準試樣的材料必須符合五個要素：一、全球通用；二、組成

穩定均質；三、數量足夠；四、易於使用並測量同位素數值；五、同位素數值適中，不特別輕或重 (Hoefs, 1997)。至於分析不同種類標本時需要選擇何種標準試樣，則以分析標本的成分而定，選擇與標本同相、成分類似且均質的才是良好的標準試樣。早期分析碳酸鹽類標本主要以美國南卡羅萊納州白堊系地層中採得的箭石化石 (Belemnite from the Pee Dee Formation in South Carolina) 磨成粉末做為標準試樣 PDB，經年累月使用殆盡後，目前則以石灰岩粉末 NBS-19 為標準試樣，再將標本的同位素數值轉換為相對 PDB 的數值以 V-PDB 表示，方便與早期研究報告數值相比。若欲分析水樣或矽酸鹽類標本時，則主要以 Vienna; Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) 為標準試樣。

經由儀器分析而得的同位素數值要運用在古環境研究的解釋上，必須先瞭解自然界的同位素在反應過程中如何交換。雖然同位素有著相似化學性質與電子結構，但在物理性質上仍表現出質量數與比重的不同，因此在物理或化學反應過程中會存在微量的變化，稱為「同位素分異作用 (isotopic fractionation)」，通常在快速或不完全的反應過程，如擴散、蒸發、溶解時容易出現分異現象，(Anderson and Arthur, 1983; Attendorf and Bowen, 1997)。以水體蒸發為例，自然界中以  $^{16}\text{O}$  所組成的水分子在蒸發作用進行時，因為比  $^{18}\text{O}$  所組成的水分子質量輕，因此容易先脫離水表面，此時形成的水汽在氧同位素組成上就會比原始水體要輕。配合全球水汽輸送路徑，在低緯度地區蒸發的水分子會隨著大氣環流往高緯地區輸送，其間不斷加入沿途蒸發而來氧同位素較輕的水分子，同時水汽中氧同位素較重的水分子也容易先凝結降回地表，重複進行的結果就是愈往輸送路徑的末端 (高緯度地區)，水汽將帶有愈輕的氧同位素數值，同時降水也會有氧同位素越來越輕的趨勢 (Dansgaard, 1964)。

由於同位素的質量及物理性質差異，在不同條件下進行物理、化學或生物體的反應時，反應物和產物之間的同位素含量分配都會有所不

同，可以由動力學或熱力學平衡計算反應式兩端的同位素差異。美國芝加哥大學化學系教授 Urey 等人（1951）證實相同水體中沈澱出的碳酸鈣結晶氧同位素數值會隨著溫度的不同而與周圍水體呈現函數關係，且碳酸鈣沈澱的氧同位素數值會隨著周圍水體溫度升高而有變輕的趨勢。將這樣的溫度關係應用於生物形成殼體過程，碳酸鈣質殼體的生物分泌殼質時若與周圍水體達成同位素平衡，分析其殼體的氧同位素數值就可以換算出殼體形成時的周圍水體溫度，只要採取合適且保存良好的化石殼體，也可以使用相同方式獲得古海洋的溫度，氧同位素自此開始成為古環境研究的一大利器。

Epstein 等人（1953）根據實驗結果首次發表方解石的碳酸鈣溫度轉換方程式，之後有多位學者陸續提出修正，包括 O'Neil 等人（1969）測定了無機沈澱實驗的方解石結晶與周圍水體氧同位素數值關係。Hays and Grossman 則於 1991 年綜合前人研究結果並重新整理方解石氧同位素溫度方程式如下：

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}) + 0.12(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}})^2$$

T：碳酸鈣形成時的溫度；

$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ ：碳酸鈣物質相對於 PDB 的氧同位素數值；

$\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$ ：碳酸鈣物質形成時周圍水體相對於 SMOW 的氧同位素數值。

霏石的溫度轉換方程式則是由 Grossman and Ku（1986）首次提出，經 Hudson and Anderson（1989）修訂如下：

$$T(^{\circ}\text{C}) = 19.7 - 4.34(\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}})$$

T：霏石形成時的溫度；

$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}}$ ：霏石相對於 PDB 的氧同位素數值。

$\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$ ：霏石物質形成時周圍水體相對於 SMOW 的氧同位素數值。

使用氧同位素溫度方程式時，碳酸鈣物質的氧同位素數值可由質譜儀分析適當標本而得，但周圍海水氧同位素則需要利用其他的方式估

計，如利用已知的地質資料並考量可能影響海水氧同位素的各項因子推算而得；目前已知影響海水氧同位素的因素包括下列三者：一、冰川效應（Shackleton and Opdyke, 1973）：當氧同位素較輕的水汽進入高緯度地區形成降雪落下，此時輕的水分子就被封存在冰川中，直到冰川融化才能再回到海水，也因此有著較大冰川發育的冰期平均海水氧同位素將比間冰期海水要重。以冰盛期為例，全球平均海水氧同位素會比現今重約 1.0~1.7‰（Shackleton, 1977；Fairbanks and Matthews, 1978；Fairbanks, 1989；Guilderson et al., 1994；Schrag et al., 1996）；相反的若現今全球冰川全部融化時，全球平均海水氧同位素將會呈現約-1.0 的變輕幅度（Savin, 1977）；二、鹽度和蒸發效應：當區域性的海水受到天水或河川淡水注入影響時，由於混入了氧同位素較輕的水體，因此使得海水的氧同位素較輕，且越往高緯度地區由於來源的水體氧同位素越輕，將使得鹽度效應更為明顯。（Dansgaard, 1964；Craig and Gordon, 1965；Anderson and Arthur, 1983；Railsback et al., 1989），現今南極冰川氧同位素數值約-50~-55‰（Lorius et al., 1979），格陵蘭的冰芯氧同位素則約-32~-37‰（Steig et al., 1994），都較現今全球平均海水氧同位素 0‰低許多，一旦融冰注入海洋中將造成區域性的海水氧同位素數值變化，同時由海洋浮游生物有孔蟲的  $\text{CaCO}_3$  殼體分析所得的氧同位素，將可以見到因融冰注入造成區域海水氧同位素降低的事件（Leventer et al., 1982；Jones and Keigwin, 1988）（圖 1.2）；與降水事件相反的蒸發事件也會影響區域海水氧同位素數值，當旺盛的蒸發作用進行時，同位素數值較輕的水分子持續脫離海水進入大氣圈，會使得區域海水氧同位素相對其他地區海水來得重（Craig and Gordon, 1965；Railsback et al., 1989）；三、岩石圈水圈交換：是一種時間尺度長達  $10^8$  年的交換過程，如中洋脊附近的熱液作用和風化作用等（Muehlenbachs and Clayton, 1976；Muehlenbachs, 1986）

除了上述提到的幾個因素外，要將穩定同位素的原理應用在古環境研究



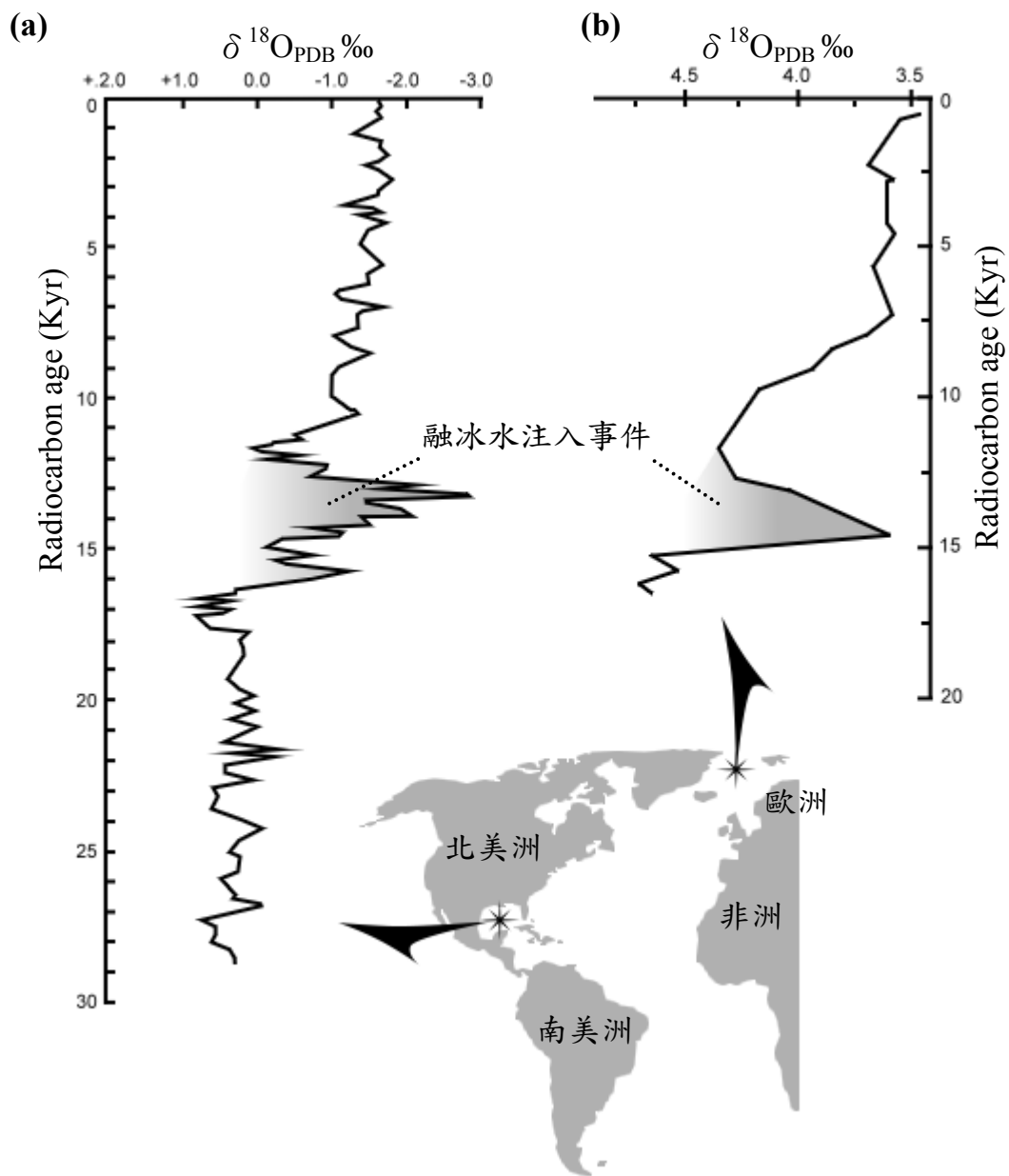


圖 1.2 海洋岩芯有孔蟲殼體氧同位素紀錄（圖 a 取自 Leventer et al., 1982；圖 b 取自 Jones and Keigwin, 1988）；在末次冰消期時，可見到因融冰水注入而造成區域海水氧同位素降低的事件。

時，材料的選擇也有值得注意的地方，除了確定標本形成時確實與周圍海水成同位素平衡，也必須摒除埋藏期間可能受到其他作用而改變了原始組成的標本。想瞭解古代海洋環境及化學組成，最直接的材料就是採取海洋性無機沈澱形成的碳酸鈣物質，包括石灰岩的全岩分析和碳酸鈣質海洋膠結物，優點是標本即代表原始海洋的訊號而不經過其他過程轉換且取樣容易，但缺點則是正常海洋環境中無機沈澱形成的碳酸鈣物質，主要以鎂方解石與霏石為主（Folk, 1968），但此兩者的結晶格結構較不穩定，容易受到成岩作用影響轉變為較穩定的低鎂方解石成分，而真正保存良好的標本不易取得（e.g., Frank and Lohmann, 1996）。除了無機形成的海洋性碳酸鈣之外，另一個受到廣泛使用的材料則是生物源碳酸鈣，如珊瑚骨骼、生物殼體等，此類生物形成碳酸鈣殼質時，吸收海水中的鈣離子和碳酸氫根離子，透過礦化作用形成殼體，方程式為  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ；不過由於是生物分泌的碳酸鈣物質，可能會受到生物自身的新陳代謝影響或攝食偏好影響而不與環境達成同位素平衡，稱為「生機效應」，因此採用此類材料進行分析前，必須先選擇已知不具生機效應或生機效應輕微的種屬（Lee and Wang, 2000；Owen et al., 2001），除此之外，此類研究標本仍須檢驗是否受到成岩作用影響（Popp et al., 1986）。

以腕足動物而言，比較現生腕足的殼體同位素數值及周圍海水的數值後發現，兩者間的差異及變化確實反映水體溫度的變化情形，同時也較不會因為自身的新陳代謝而破壞殼體與周圍海水之間的同位素平衡（Lowenstam, 1961；Carpenter and Lohmann, 1995；James et al., 1997；Brand et al., 2003），因此一般認為腕足動物殼體氧同位素數值能代表周圍海水原始訊號。即使腕足動物死亡後埋藏於沈積物，其低鎂方解石成分為主的殼體也較不容易受到成岩作用伴隨的諸多外來因素而改變原始組成（Grossman, 1994）。由於腕足動物具有上述的優點，因此腕足化石

也成為重建古海水化學成分及古環境研究的良好材料，尤其是腕足動物繁盛的古生代時期，化石殼體更受到廣泛的研究及應用（e.g., Popp et al., 1986；Brand, 1989；Grossman et al., 1993；Mii and Grossman, 1994；Samtleben et al., 1995；Bruckschen and Veizer, 1997；Bickert et al., 1997；Bruckschen et al., 1999；Mii et al., 1999；Mii et al., 2001）。

## 1.3 前人研究

### 1.3.1 晚古生代地球環境與氣候

晚古生代包括了石炭紀 (359~299Ma.) 至二疊紀 (299~251Ma.) 共約 108 百萬年左右 (圖 1.3)，在地球歷史上不論是板塊構造運動或全球氣候變遷都是一個關鍵的時期。在板塊運動方面，當時全球的兩大板塊包括南半球的 Gondwana 大陸與北半球的 Euramerica 大陸逐漸靠近，而在約 311Ma. 聚攏形成盤古 (Pangea) 大陸 (Scotese, 2000) (圖 1.4)；氣候方面，早石炭紀初期延續晚泥盆紀開始發育的短暫冰期，可以在部分高緯度地區找到此時期的冰磧石沈積及冰川記錄 (e.g., Powell and Saxena, 1971; Veevers and Powell, 1987; Gonzalez, 1990; Garzanti and Sciunnach, 1997; Scotese et al., 1999)；低緯度淺海地區大範圍沈積許多含海百合的石灰岩層，陸地上則植物繁盛且氣候溫暖潮濕、沼澤廣佈，有機碳埋藏增加成為今日煤礦的主要蘊藏；高緯度地區則仍有短暫冷化的事件 (Bruckschen et al., 1999)，是否由泥盆紀末期延續至此時的小冰川間歇發育而來，則因記錄較少且定年資料缺乏須進一步的研究才能確定 (Stanley, 1998)。

到了石炭紀中期，由於 Gondwana 大陸漸漸和 Euramerica 大陸聚合，開始著名的海西寧造山運動 (Hercynian orogeny)。地層中明顯可見的不整合亦顯示當時全球海水面正在下降，裸露地層受到風化而沈積間斷 (Stanley, 1998)；風化作用增強和有機碳的埋藏使得大氣 CO<sub>2</sub> 含量持續降低 (Berner, 1991; Berner, 1994; Berner, 1997; Beerling et al., 2002)。同時南半球 Gondwana 大陸高緯度地區開始有大規模的大陸冰川發育，氣候開始由暖轉冷 (Crowell, 1978; Caputo and Crowell, 1985; Veevers and Powell, 1987; Frakes et al., 1992)；從石炭紀中期到晚期，Gondwana 上的大陸冰川向北擴展幾乎到達 30°S，覆蓋了現今印度、南極、澳洲、三分之二的非洲及一半的南美洲 (Scotese et al., 1999)，但低緯度地區仍然

Paleozoic	Permian	Lopingian	Changhsingian	251.0 ±0.4	
			Wuchiapingian	253.8 ±0.7	
		Guadalupian	Capitanian	260.4 ±0.7	
			Wordian	265.8 ±0.7	
			Roadian	268.0 ±0.7	
		Cisuralian	Kungurian	270.6 ±0.7	
			Artinskian	275.6 ±0.7	
			Sakmarian	284.4 ±0.7	
			Asselian	294.6 ±0.8	
	Carboniferous	Pennsylvanian	Upper	Gzhelian	299.0 ±0.8
				Kasimovian	303.9 ±0.9
		Middle	Moscovian	306.5 ±1.0	
			Bashkirian	311.7 ±1.1	
				318.1 ±1.3	
		Mississippian	Upper	Serpukhovian	326.4 ±1.6
				Visean	345.3 ±2.1
			Lower	Tournaisian	359.2 ±2.5

圖 1.3 晚古生代地質年代表 (取自 IUGS, 2004)。

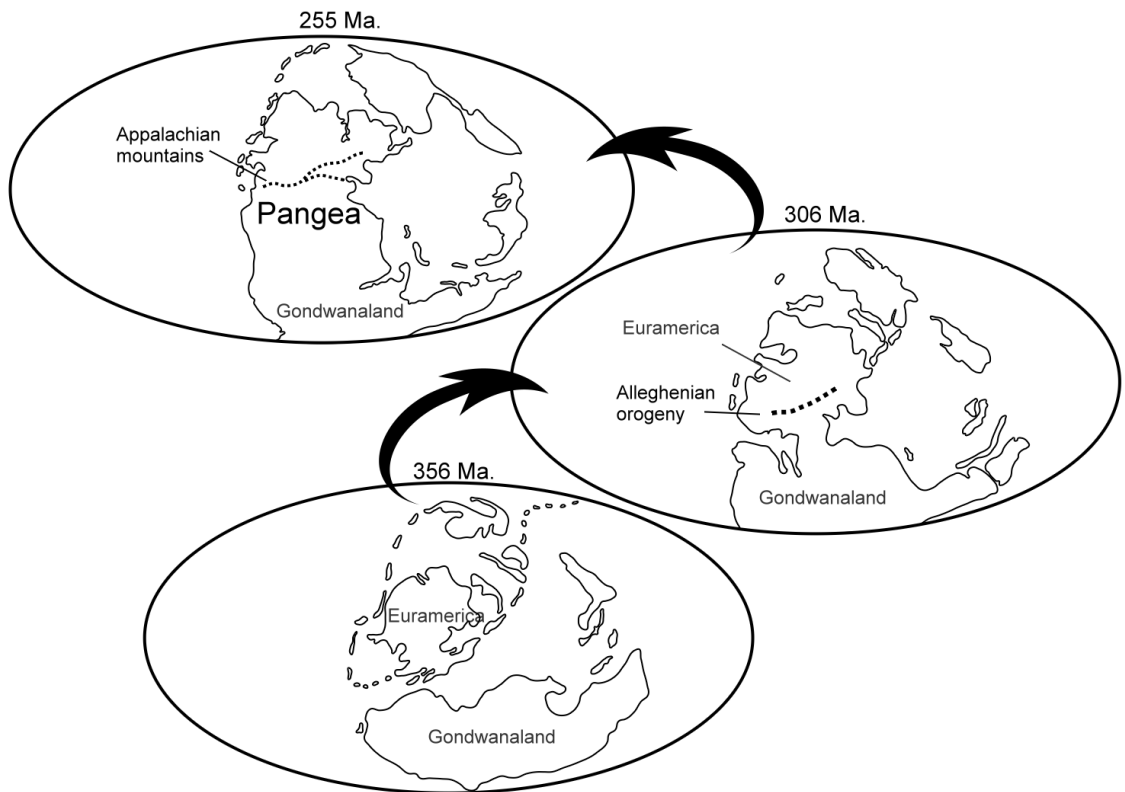


圖 1.4 晚古生代時期 Gondwana 及 Euramerica 兩大板塊演變圖 (取自 Scotese, 2000)。

有煤沼澤存在 (Stanley, 1998)；地球高低緯度間的溫差加大，因此海水混合良好，也有湧升流增強的現象 (Frakes et al., 1992；Bruckschen et al., 1999)。

早二疊紀大致延續石炭紀的冰期環境，但少數煤沼澤偶而混雜冰磧石沈積，氣候逐漸回暖 (Scotese et al., 1999) 而海水面上升 (Rao and Green, 1982)，冰川擴張也在早二疊紀晚期 Artinskian (約 280Ma.) 結束 (Ziegler et al., 1997)，但氣候普遍乾燥，除了少數赤道地區島嶼之外，低緯地區沼澤減少而蒸發岩類遍佈，孢子植物及兩棲類等需要潮濕環境的生物持續消失，而種子植物和爬行動物逐漸開始興盛 (Stanley, 1998)，晚二疊紀則尚未發現任何兩極冰川存在的證據 (Scotese et al., 1999)。

### 1.3.2 石炭紀穩定碳氧同位素相關研究

由於晚古生代是氣候變遷及板塊運動的重要時期，分別有多位學者利用未受成岩作用改變且保存良好的腕足化石殼體進行穩定碳氧同位素分析，希望重建當時的古海洋和古氣候狀況 (e.g., Popp et al., 1986；Bruckschen et al., 1999；Mii et al., 2001)；將晚古生代腕足相關研究結果整理如圖 1.5。

在石炭紀的碳同位素相關研究方面，Mii et al. (1999) 在北美中部各州石炭紀地層中採取數個種屬的腕足化石，分析當時盤古大陸西側赤道地區的同位素記錄，第一個碳同位素事件發生在早石炭紀初期 Tournaisian (約 350Ma.)， $\delta^{13}\text{C}$  平均值從  $1.2 \pm 0.3\text{‰}$  變重至  $3.4 \pm 0.2\text{‰}$ ，且出現  $5.4 \pm 0.2\text{‰}$  的峰值。Bruckschen et al. (1999) 分析歐洲、俄羅斯等盤古大陸東側赤道地區的腕足動物化石時，也觀察到類似的峰值 ( $\delta^{13}\text{C} = 5.6\text{‰}$ )。Saltzman (2002) 分析愛達荷州及內華達州的碳酸岩也發現相似的碳同位素事件，並認為主要與當時 Antler 造山運動及海水面上升造成深海洋盆有機碳埋藏量增加有關。

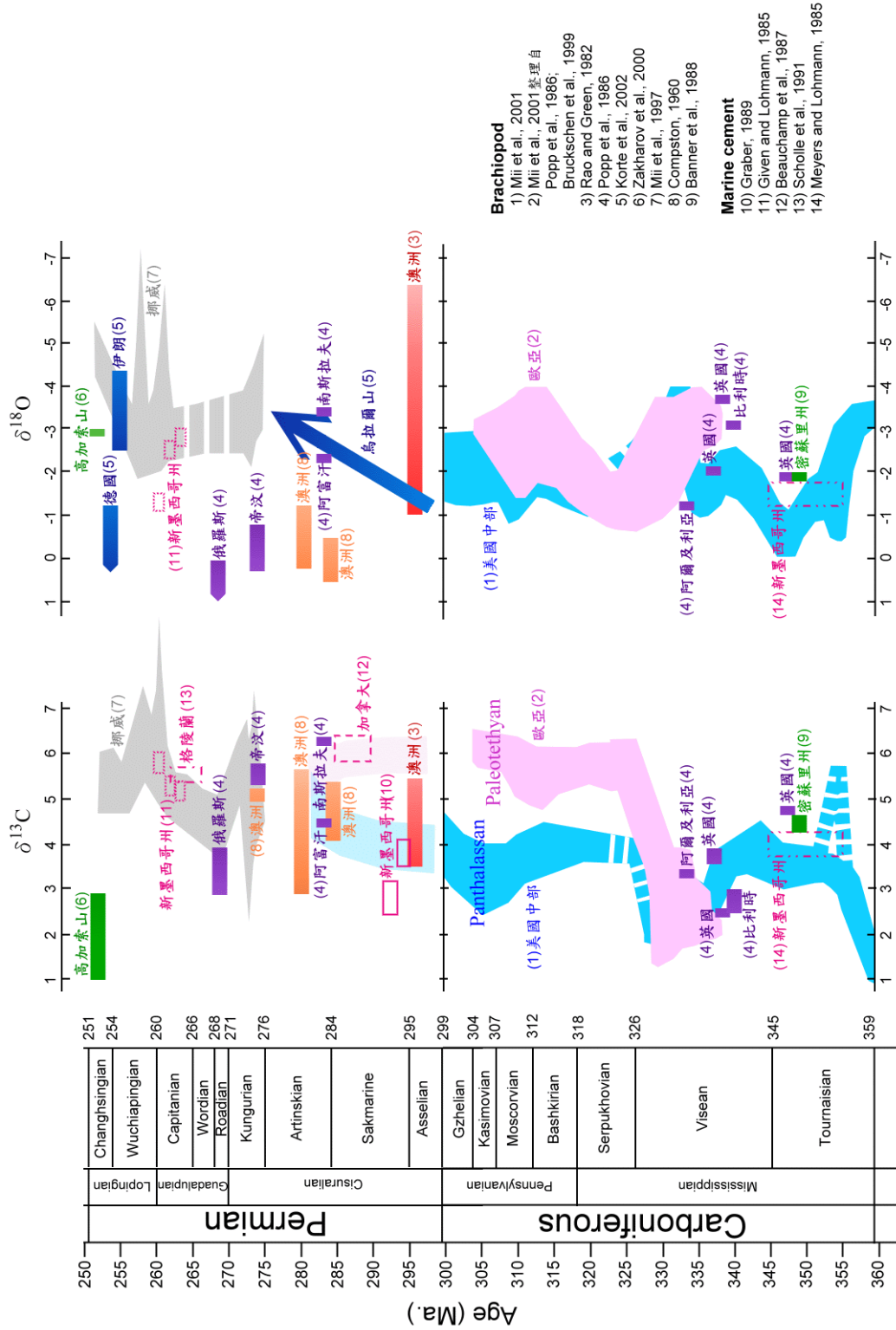


圖 1.5 晚古生代腕足殼體碳氧同位素紀錄及變化趨勢圖(整理自 Popp et al., 1986; Bruckschen et al., 1999; Mii et al., 2001

等 多人研究結果)。

石炭紀的第二個碳同位素事件最早由 Popp et al. 於 1986 年提出，認為早石炭紀晚期 Late Serpukhovichian 有一個全球性  $\delta^{13}\text{C}$  變重約 3‰ 的事件。Bruckschen et al. (1999) 分析歐洲、俄羅斯腕足時也發現  $\delta^{13}\text{C}$  數值由 2‰ 變重至 5‰ 左右；之後 Mii et al. (2001) 分析俄羅斯台地的腕足標本時，同樣發現  $\delta^{13}\text{C}$  有變重 3‰ 的趨勢；不過 Mii et al. (1999) 在北美洲早石炭紀 Late Serpukhovichian 時期的腕足化石分析結果中只看到變重 1.5‰ 左右的幅度，雖然仍有變重的趨勢，當時位於盤古大陸西岸的北美洲地區顯示較小的變重幅度，而非完全如同 Popp et al. (1986) 所認為的全球一致變重 3‰ 的現象。到了晚石炭紀盤古大陸西側的碳同位素記錄大致維持在 3~4‰ 之間震盪 (Mii et al., 1999)；但大陸東側的紀錄到了晚石炭紀 Kasimovian (約 305Ma.) 出現快速變輕 4‰，到了 Gzhelian (約 300Ma.) 則又變重 3‰ (Bruckschen et al., 1999)。

在氧同位素紀錄方面，盤古大陸西側的紀錄出現兩次主要的變化事件，第一次在早石炭紀 Tournaisian (約 350Ma.)， $\delta^{18}\text{O}$  變重 3‰ 達到 -0.4‰ 左右；第二次的氧同位素變化則出現在早石炭紀 Visean—Serpukhovichian 之間 (約 335~320Ma.)， $\delta^{18}\text{O}$  先變輕 3‰ 後又變重 2‰ 左右，之後維持在 -1~-3‰ 之間震盪 (Mii et al., 1999)；盤古大陸東側的紀錄也看到同時發生的兩次氧同位素變化事件，Tournaisian 時變重約 2‰；Visean—Serpukhovichian 時  $\delta^{18}\text{O}$  則顯示變重 2‰ 達到 -3‰ 左右震盪 (Bruckschen et al., 1999)。另外 Mii et al. (2001) 分析同樣位於盤古大陸東側的俄羅斯台地腕足化石，也發現 Visean—Serpukhovichian 時  $\delta^{18}\text{O}$  有變重約 1.8‰ 的事件。

整體而言，早石炭紀晚期碳氧同位素同步變重紀錄被認為是反映南極附近大陸冰川開始發育而地球冷化的環境，原因則可能與有機碳埋藏增加而大氣  $\text{CO}_2$  含量降低、溫室效應減弱，及海西寧造山運動開始進行導致風化速率的加快有關 (Mii et al., 1999；Bruckschen et al., 1999)。

Mii 等人將俄羅斯台地腕足化石的氧同位素數據換算為溫度變化，可得到



5°C 的海溫下降現象，同樣也推論早石炭紀晚期的冰期出現 (Mii et al., 2001)。但其中盤古大陸東西兩側碳同位素變化程度不同的原因，Mii et al. (1999) 推測與當時陸塊封閉造成海洋環流改變有關，大陸西岸出現湧升流帶上了碳同位素較輕的深層海水，因此產生變重幅度較小的現象，同時推測古地中海開始形成的時刻應該與 Serpukhovian 碳同位素變化差距出現的時間一致。

從早石炭初期的碳氧同位素同步變重且碳同位素更出現峰值的紀錄來看，Mii et al. (1999) 認為可能存在短暫冰川發育的事件。另外在晚石炭紀末期盤古大陸東側赤道地區的紀錄中，碳氧同位素同步變輕的訊號或許也代表一個短暫回暖又進入冰期的現象 (Bruckschen et al., 1999)。另外 Mii and Grossman (1994) 利用美國堪薩斯州石炭紀地層中採得的保存良好的腕足化石殼體 (*Neospirifer Dunbari*) 進行高密度取樣分析，得到  $\delta^{18}\text{O}$  數值範圍介於 -1.1~-2.3‰，推測晚石炭紀 (late Pennsylvanian) 時盤古大陸西側赤道地區季節性溫差約 5~6°C，顯示了盤古大陸型大陸性氣候增強的現象。

### 1.3.3 二疊紀穩定碳氧同位素相關研究

從石炭紀中期後隨著有機碳埋藏及洋流改變所造成的碳同位素差異延續進入二疊紀，到了二疊紀 Sakmarine 後  $\delta^{13}\text{C}$  記錄則多介於 4~6‰ (Grossman, 1994)；同時 Popp et al. (1986) 也認為腕足殼體  $\delta^{13}\text{C}$  值從石炭紀晚期約 4.6‰ 持續變重至早二疊紀約 6.2‰ 是反應有機碳埋藏的結果。Rao and Green (1982) 分析早二疊紀時位於南半球高緯度地區 (約 60°S) 的澳洲地區腕足及二枚貝標本，並將碳同位素與今日冷水環境的生物殼體碳同位素數值比較，也發現早二疊紀時有較重的  $\delta^{13}\text{C}$  紀錄 (介於 3.4~5.4‰；最重達 6.3‰)，且當時海水碳同位素 (約 2‰) 亦較今日正常海水來得重 (Rao and Green, 1982; Rao, 1988)。二疊紀中期 (Kungurian)

至晚期的碳同位素紀錄由 Gruszynski (1989) 分析挪威屬 Spitsbergen 群島的二疊紀腕足標本所建立；經過 Mii et al. (1997) 重新檢驗腕足殼體保存情形並排除可能受到成岩作用影響的同位素數值後，顯示二疊紀中期後碳同位素數值大多介於 4~6‰ 左右，僅晚二疊紀 Kazanian

(Wuchiapingian) 出現一次變重到 7.5‰ 左右的事件，推測也是反應了有機碳埋藏量的增加。Zakharov et al. (2000) 分析二疊紀末期位於古地中海區域的外高加索及高加索山脈北側的石灰岩與腕足動物標本，發現碳同位素顯示較重的數值且 Mg 含量增加，顯示當時古地中海地區伴隨著海進與溫暖氣候而有較高的生物基礎生產力。

二疊紀的氧同位素紀錄方面，Rao and Green (1982) 分析南半球高緯度地區的澳洲腕足及二枚貝標本時，發現早二疊紀殼體氧同位素不僅比今日冷水生物殼體為輕，同時也出現極輕的異常數值 ( $\delta^{18}\text{O}$  介於 -6.4 ~ -1.0‰；最輕 -17.6‰)。另外分析化石殼體周圍的膠結物也發現類似同時期大陸冰川冰磧石中的淡水膠結物  $\delta^{18}\text{O}$  數值，顯示可能有融冰水

( $\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$  約 -31 ~ -27‰) 注入而稀釋了海水  $\delta^{18}\text{O}$  的情形；轉而利用改變較小的  $\delta^{13}\text{C}$  紀錄配合碳氧同位素變化趨勢，推測合理的殼體  $\delta^{18}\text{O}$  範圍 (約 6~8‰) 及早二疊紀冰期的海水氧同位素 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$  約 1.2‰)，估算澳洲附近高緯度地區的海水溫度約 -8 ~ 15°C (Rao and Green, 1982; Rao, 1988)；Korte et al. (2002) 則從早二疊紀另一個高緯度地區烏拉爾山附近的腕足氧同位素記錄發現隨著年代越晚有  $\delta^{18}\text{O}$  越輕的趨勢 (-1 ~ -3.4‰)，顯示早二疊紀持續處於冰消期，進而假設有冰和無冰的期間海水  $\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$  分別為 -1‰ 和 -2‰，估算古海水溫度有從早二疊紀約 12°C 逐漸暖化到 22°C 的趨勢。兩研究結果所呈現的早二疊紀高緯度地區海水溫度範圍亦大致相符。

二疊紀中期至晚期的氧同位素記錄，由 Mii et al. (1997) 分析挪威地區腕足發現除了晚二疊紀 Kazanian (Wuchiapingian) 有較大範圍的  $\delta^{18}\text{O}$

數值變化之外（約-7~-2‰），其他時期大多介於-4.0~-2.2‰之間，並配合 Crowley（1994）使用模式模擬的海水季節性溫差（約 15~20°C）估計當時海水氧同位素數值約-2.7‰，但如此輕的海水氧同位素數值是否為真，仍需要該地區更多保存良好的標本分析結果進一步確認（Mii et al., 1997）。Korte et al.（2002）則利用晚二疊紀位於赤道地區古地中海附近的伊朗腕足化石進行殼體氧同位素分析（-2.4~-4.3‰），並假設當時  $\delta^{18}\text{O}_{\text{w,SMOW}}$  約-2‰，得到古赤道地區的溫度範圍約 18~26°C，似乎也顯示合理的溫度範圍。Zakharov et al.（2000）分析高加索山脈北側二疊紀末期的石灰岩與腕足動物標本，以  $\delta^{18}\text{O}$  紀錄換算出古地中海附近淺層海水溫度也約為 24°C。而靠近古北極海區的德國盆地腕足化石  $\delta^{18}\text{O}$  數值則相對於古地中海有較重的現象，推測由該地旺盛的蒸發作用所致（Korte et al., 2002）。

## 1.4 研究目的

本研究採取中國大陸雲南省保山地區晚古生代地層中包括早石炭紀與二疊紀的腕足動物化石進行碳氧同位素分析，由於此地區在石炭紀及二疊紀都位在南半球溫帶地區（30°S~60°S），若選擇保存良好的腕足化石殼體並分析其碳氧同位素組成，將可以提供較高緯度地區的碳氧同位素記錄，並重建當時溫帶地區的海洋環境及氣候狀況。

由於早石炭紀較高緯度地區的相關研究較為缺乏，本研究提供的結果將有利於更瞭解早石炭紀的古氣候或冰川事件，進而比對不同區域的碳氧同位素紀錄，期更能全面性的瞭解當時地球的古環境。