

文章编号:1008-0244(2002)02-0054-05

生物壳体 Sr/Ca、Mg/Ca、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在恢复古气候、古环境中的应用——以小渡口剖面为例

贾玉鹤,王世杰

(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,贵州 贵阳 550002)

摘要:生物壳体的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值能反映其沉积水体的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值,在一定条件下反映水体的盐度、温度,并分别与宿生水体的盐度、温度呈正比关系。生物壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值是恢复盆地古水文条件的一种重要手段。本文以著名的泥河湾盆地小渡口剖面的第 28 层为实例,力图通过对有孔虫、介形虫、腹足类生物壳体 Sr/Ca、Mg/Ca 比值与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的对比研究,并结合前人所作的中更新世古地理特征研究,来恢复生物壳体沉积时泥河湾古湖水的温度、盐度,进而进行古气候、古环境的恢复。研究结果表明:在 0.97 ~ 0.94 Ma 间,古泥河湾湖为一陆相湖泊,湖水的温度、盐度变化趋势相吻合,均呈低—高—低的演化特征,可能对应着盆地水体的扩展—退缩—扩展变化。其中,在 0.96 ~ 0.95 Ma 间,古泥河湾湖具有较高的温度、盐度特征。

关键词:生物壳体;Mg/Ca、Sr/Ca、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;古气候;古环境;小渡口剖面

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

近年来的一些研究表明^[1-7],生物成因的碳酸盐中的微量元素地球化学特征可为古气候、古环境的恢复提供有益的信息。在有孔虫、介形虫、腹足类等水生生物壳体钙化时,Mg、Ca、Sr 等元素从其宿生水体中直接进入生物壳体,如果生物壳体未遭受成岩后生作用或成岩后生作用微弱,壳体中微量元素的特征就记录了当时水体的环境条件^[8]。因而,通过对生物壳体地球化学特征的研究,我们即可以恢复其形成时的古气候、古环境。

1 工作剖面地质概况

河北泥河湾盆地小渡口剖面距现代海岸线 300 km,海拔 500 m 左右,位于河北省阳原县化稍营公社小渡口村南。桑干河与其支流壶流河流经该地区。小渡口剖面地处古泥河湾湖中心,从上新世至中更新世沉积了一套在时空上相互交叉的河湖相沉积物。剖面中发现有哺乳动物及有孔虫化石,并含丰富的介形虫、腹足类和孢粉化石。有孔虫化石赋存于小渡口剖面的 27 层上部和 28

层^[9,10]。27 层为浅黄褐色砂质粉砂夹薄层粘土,28 层底部为砂砾石、粗砂和薄层粘土互层,往上黄褐色粗砂渐渐变为中砂、细砂和粉砂,29 层为浅褐色粘土质粉砂和粉砂。在 27 层上部 1.6 m 和 28 层共 12.4 m 厚的地层中发现单种有孔虫化石“*Nonion shansiensis* Wang”,一般壳径 0.20 mm,厚 0.10 mm,个体变异强,畸形壳体发育。在地层中,湖相介形类和有孔虫的分布密度普遍地成正比关系,在砂层中微体生物化石的含量普遍地高于粘土层。古地磁工作表明,该剖面的 Jaramillo 古地磁事件(0.90 ~ 0.97 Ma)起始于 27 层顶,结束于 29 层下部,在这一时段内,平均沉积速率为 15.71 cm/ka^[11],则厚 10.8 m 含有孔虫化石群的 28 层沉积年代为 0.97 ~ 0.9083 Ma^[10]。

2 样品制备与分析方法

本次工作对小渡口剖面含有孔虫化石的 28 层进行连续取样,采样间距为 25 cm。每件样品取样 1 000 g,在蒸馏水中浸泡 24 h 可自行散开。用 0.09 mm 孔径的标准筛在蒸馏水中筛洗,筛取样在 80 ~ 90 °C 烘干,称重。然后,用四氯化碳浮选富集有孔虫化石。所有化石样品在测定前均在 H₂O₂ 中浸泡 1 h,再用去离子水和酒精反复漂洗三次。

收稿日期:2001-06-12;修回日期:2001-

基金项目:国家自然科学基金(49673201)

第一作者简介:贾玉鹤(1962-),男,硕士研究生,环境地球化学专业。

将选好的生物壳体用 5% HAC 溶样离心蒸干。用 1 mol/L HCl 转化为氯化物, 蒸干。用 1 mol/L HCl 溶样后通过 Dowex - 50W × 8 树脂(200-400 筛孔)柱, 以 1 mol/L HCl 为流洗剂, 头 30 ml 丢掉, 收集 20 ml Sr 液。再重新通过 Dowex - 50W × 8 树脂(100-200 筛孔)柱, 对 Sr 进行再次纯化。处理全过程 Sr 空白浓度为 5×10^{-9} 。Sr 收集液蒸干后在地质科学研究所同位素开放实验室 MAT-261 质谱仪上作 Sr 同位素比值测定。Sr 同位素组成均按 ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.375 21 校正, 并以 NBS987 监测分析情况, NBS987 结果 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710 296 ± 18 (2σ)。

每个样品中将 10 个选好的有孔虫壳体置于聚四氟乙烯小杯中, 用 4 滴高纯水沿壁边滴入, 然后加 1 滴 HNO₃, 待泡冒尽后再加 1 滴 HNO₃, 然后蒸干, 如此反复, 共加 5 滴 HNO₃, 蒸干, 加入铑 (Rh) 内标溶液至 1 ml 封样, 在中国科学院地球化学研究所电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 实验室测定 Ca、Sr、Mn、Rb 等微量元素, 测试过程中 Mn 空白浓度为 0.77×10^{-9} , 其它低于检测下限。

3 分析结果与讨论

表 1 小渡口剖面第 28 层生物壳体微量元素、锶同位素比值

Table.1 The trace elements and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of biogenic shells in the 28th bed in the Xiaodukou section

编号	壳体类型	Sr/Mn	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Mg/Ca * (10 ⁻²)	Sr/Ca * (10 ⁻³)
1	腹足类 28-7	15.17	0.711 160 ± 12	0.052	2.209
2	腹足类 28-8	24.47	0.710 911 ± 17	0.074	3.478
3	腹足类 28-11	35.43	0.710 299 ± 17	0.093	3.918
4	腹足类 28-12	20.74	0.711 141 ± 11	0.118	3.592
5	腹足类 28-14	20.22	0.711 111 ± 17	0.052	2.631
6	腹足类 28-15	13.89	0.710 968 ± 12	0.046	2.407
7	腹足类 28-16	14.13	0.711 272 ± 16	0.043	3.36
8	腹足类 28-17	14.68	0.712 057 ± 14	0.039	2.648
9	介形虫 28-7	0.671	0.712 202 ± 21	1.514	1.888
10	介形虫 28-8	1.51	0.711 249 ± 12	5.17	3.891
11	介形虫 28-11	1.2	0.710 878 ± 14	1.423	4.48
12	介形虫 28-12	1.426	0.710 612 ± 15	2.154	2.552
13	介形虫 28-14	0.722	0.711 247 ± 11	1.006	1.524
14	介形虫 28-15	0.69	0.711 247 ± 11	1.906	1.897
15	介形虫 28-16	1.112	0.711 359 ± 16	1.33	5.129
16	介形虫 28-17	0.941	0.711 481 ± 14	1.42	2.21
17	有孔虫 28-2	0.911	0.711 351 ± 14	1.884	2.758
18	有孔虫 28-3	1.377		1.522	2.72
19	有孔虫 28-5	1.174	0.711 616 ± 13	1.665	2.535
20	有孔虫 28-6	1.279	0.711 594 ± 15	1.589	2.377
21	有孔虫 28-7			1.866	2.401
22	有孔虫 28-9	1.515	0.711 369 ± 12	1.663	2.638
23	有孔虫 28-10	1.587		1.429	2.47
24	有孔虫 28-11	0.939	0.711 546 ± 13	2.113	2.378
25	有孔虫 28-12	1.317	0.711 190 ± 25	1.456	2.57
26	有孔虫 28-13	1.569	0.711 502 ± 15	1.864	2.452
27	有孔虫 28-15	1.13	0.711 667 ± 10	2.906	3.285
28	有孔虫 28-16	0.781	0.712 018 ± 14	3.265	2.532
29	有孔虫 28-17	1.754	0.711 296 ± 14	1.716	2.676

注: * 指摩尔质量比。

由表 1 可见, 小渡口剖面有孔虫壳体 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

比值为 0.711 190 ± 25 ~ 0.712 018 ± 14, 介形虫壳体 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 平均值为 0.711 537, 腹足类碎片 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 平均值为 0.711 115, 有孔虫与湖相介形虫、腹足类的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值相互重叠, 显示出具有相近或相同的锶同位素组成特点。但有孔虫 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值变化较小, 而介形虫、腹足类 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值变化较大。

前期的一系列研究工作表明^[9,11], 泥河湾盆地第四纪有孔虫宿生水没有海水的浸入, 为一纯陆相环境。另外, 小渡口剖面第 28 层的生物壳体, 其原始的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值等地球化学信息仍基本保存^[12], 能重塑其当时沉积水体的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值。

Chivas 等^[13]通过人工培养非海相介形虫的模拟实验证实, 介形虫壳体碳酸盐是在与宿生水同位素平衡的环境下形成, 壳体的 Sr/Ca 值与水体的盐度和 Sr/Ca 值呈线性正相关。赵泉鸿、戴中宁等人^[14]通过在已知环境水体中所做的活介形虫壳体中 Mg/Ca 比值与温度和盐度关系的实验结果表明, 无论在盐度稳定或盐度显著变化的条件下, 介形虫壳体 Mg/Ca 比值均与水温呈正相关关系, 证明 Mg/Ca 比值具有指温意义。David 等人^[15]通过人工培养海相有孔虫的模拟实验证实, 温度对有孔虫壳体 Mg/Ca 比值起主要控制作用, 并且随着温度的增长, 有孔虫壳体 Mg/Ca 比值呈指数增长; 盐度 (S) 与 pH 值对有孔虫壳体 Mg/Ca 比值的影响则是第二位的; 与此同时, 有孔虫壳体 Sr/Ca 比值与温度、盐度、pH 值也呈正相关关系, 但有孔虫壳体 Sr/Ca 比值对环境参数的反应要微弱一些。实验显示有孔虫壳体中的 Mg/Ca、Sr/Ca 比值可作为古温度计与古盐度计。

同时, 本次工作中, 在样品的挑选和预处理过程中, 基本上清除了可能受到埋藏后生作用影响的微体生物壳体化石。在扫描电镜下检查, 绝大部分样品内外表面干净, 孔洞结构明显, 壳壁保存有立柱状结构, 在 Sr/Mn 比值方面, 小渡口剖面有孔虫、介形虫、腹足类样品 Sr/Mn 比值(原子比)平均为 1.244^[12], 符合如果 Sr/Mn 比值 ≥ 0.5, 样品就可能保存了宿生水体的原始条件, 生物壳体化石就可能未遭受过成岩后生作用改造的埋藏后生作用判别标准。因此, 可以认为小渡口剖面生物壳体受埋藏后生作用影响较小, 能达到粗略地重塑其沉积时水体的 Mg/Ca、Sr/Ca 比值在剖面上变化特征, 进而推测其沉积水体的古温度、古盐度的要求。

4 生物壳体的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的比较

前人研究资料表明^[16],在中更新世早期有一个较短的温暖湿润气候期,而晚期则为一个较长的干燥寒冷气候期,但其中又有若干次较短的相对温暖湿润气候阶段。即小渡口剖面中微体生物壳体反映的古湖水盐度总的发展趋势应是振荡式上升变化,指示古气候环境波浪式向干寒方向变化。在这一大背景下,根据小渡口剖面有孔虫、介形虫、腹足类样品的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值变化曲线对比,我们即可追溯中更新世初期小渡口剖面古气候特征及演化规律,推断古湖水的温度、盐度。(图 1)

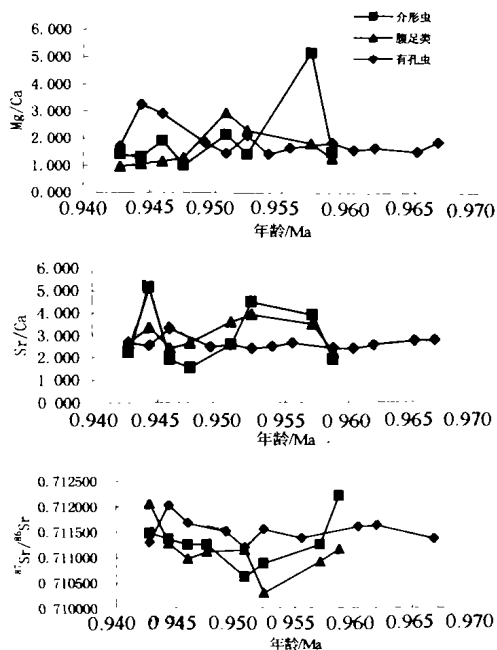


图 1 小渡口剖面第 28 层生物壳体微量元素、锶同位素比值对比

Fig. 1. The contrast of trace elements and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of biogenic shells in the 28th bed in the Xiaodukou section.

由图 1 我们可以清楚地看到:小渡口剖面中生物壳体的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值与 Sr/Ca、Mg/Ca 比值有着相反的变化趋势:⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值明显呈剖面中

部相对低,而顶、底部较高的变化趋势;而 Sr/Ca、Mg/Ca 比值则呈剖面中部相对高,顶、底部值较低的变化趋势,这可能是构造、气候共同作用的结果^[5,17]。具体表现为:中更新世早期,在 0.97 ~ 0.94 Ma 间,当石匣山地刚刚开始抬升时^[16],湖水水位较高,此时湖水的温度、盐度皆较低且呈上升趋势,与之相对应的是湖水 Sr/Ca、Mg/Ca 比值呈现低值,水体的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值由于受出露面积广泛的北部高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的地质控制,而呈现较高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值且呈下降趋势;在 0.96 ~ 0.95 Ma 间,随着石匣山地的进一步抬升,阳原古湖和蔚县古湖的面积进一步缩小,与此同时,古气候条件发生变化,因为强烈的蒸发作用使湖水浓缩,湖水的温度、盐度皆达到较高值,而与之相对应的湖水的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值呈现高值,这时,由于新构造运动泥河湾古湖中心位置发生了一定的自北东向西南的移动,阳原古湖中小渡口剖面沉积水体偏离古湖中心,受南部低⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值地层径流汇水的影响相对增大,因而沉积水体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值表现出相对低值特征;以后,随着石匣山地的渐次抬升,阳原古湖与蔚县古湖之间的连通也逐渐减弱,古阳原湖中的小渡口剖面受古蔚县湖水体影响减小,水体的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值由于向北部地层高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值靠近而呈上升趋势,与此同时,湖区的气候波动性地转为干燥寒冷,湖水的盐度呈振荡式上升趋势,湖水水位逐渐降低。

5 结论

(1) 在 0.97 ~ 0.94 Ma 间,当石匣山地刚刚开始抬升时,古湖泊的盐度、温度都较低,但呈上升趋势;在 0.96 ~ 0.95 Ma 间,由于构造的进一步抬升作用,使阳原古湖和蔚县古湖的面积进一步缩小,与此同时,受古气候条件变化影响,湖水浓缩,湖水的温度、盐度皆达到较高值;以后,伴随着石匣山地的渐次抬升,湖区的气候波动性地转为干燥寒冷,湖水的盐度呈振荡式上升趋势。

(2) 中更新世初期 0.97 ~ 0.94 Ma 间泥河湾古湖的古气候、古环境变化特征,是构造、气候共同作用的结果。

参 考 文 献

- [1] Coplen T B, Kolesar P, Kendall C, et al. Investigation of the Dunes geothermal anomaly, Imperial Valley, California, Part IV [A]. *Geochemical studies of water, calcite, and silicates*[C]. 1975, IGPP-UCR-75-20: 1 ~ 42.
- [2] Wadleigh M A, Veizer J, Brooks C. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: fluxes and global implications[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49: 1727 ~ 1736.
- [3] Goldstein S J, Jacobsen S B. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater[J]. *Chemical Geology*, 1987, 66: 245 ~ 272.
- [4] Chaudhuri S, Furlan S, Clauer N. The signature of water-rock interactions in formation waters of sedimentary basins: some new evidences[A]. *Proceeding of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City, UT, USA* [C]. 1992. 907 ~ 910.
- [5] Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 2099 ~ 2111.
- [6] Dupre B, Gaillardet J, Rousseau D C J A. Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60(8): 1301 ~ 1321.
- [7] Ben Othman D, Luck J M, Tournoud M G. Geochemistry and water dynamics: application to short time-scale flood phenomena in a small Mediterranean catchment: I. Alkalis, alkali-earths and Sr isotope[J]. *Chemical Geology*, 1997, 140: 9 ~ 28.
- [8] Denison R E, Koepnick R B, Fletcher A, et al. Criteria for the retention of original seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in ancient shelf limestones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 112: 131 ~ 143.
- [9] 王世杰, 汪品先, 吴锡浩, 等. 泥河湾组有孔虫化石的锶同位素研究[J]. *科学通报*, 1995, 5: 2 072 ~ 2 074.
- [10] 陈矛南. 泥河湾层的研究[M]. 海洋出版社, 1988. 26 ~ 29.
- [11] 王世杰, 刘秀明, 贾玉鹤, 等. 泥河湾盆地第四纪有孔虫化石群锶同位素及其古环境意义[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(3): 302.
- [12] 刘秀明, 王世杰, 贾玉鹤, 等. 埋藏后生作用对生物壳体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的影响研究[J]. *矿物学报*, 2000, 3: 314 ~ 320.
- [13] Chivas A R, DeDecker P, Shelley J M G. Magnesium, Strontium and Barium partitioning in nonmarine ostracode shells and their use in palaeoenvironmental reconstruction—a preliminary study[A]. *Maddocks P F. Applications of Ostracoda* [M]. Univ. Houston, 1983, 238 ~ 249.
- [14] 赵泉鸿, 戴中宁, 等. 活介形虫壳体中 Mg/Ca 比值与温度和盐度关系的实验[J]. *科学通报*, 1994, 39(15): 1 409 ~ 1 412.
- [15] Lea D W, Mashiotta T A, Spero H J. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(16): 2369 ~ 2379.
- [16] 周挺儒, 李华章, 刘清泗, 等. 泥河湾盆地新生代古地理研究[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 103.
- [17] Plaziat J C. Paleogeographic significance of the Cardium, Potamid, and Foraminifera living in intra-continental salt lakes of North Africa (Sahara Quaternary, Egypt Present lakes)[J]. *Journal of African Earth Science*, 1991, 12: 383 ~ 389.

THE APPLICATION OF Mg/Ca, Sr/Ca AND $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ RATIOS OF BIOGENIC SHELLS IN RECONSTRUCTION OF PALAEOCLIMATE AND PALAEOENVIRONMENT AS EXAMPLIFIED BY XIAODUKOU SECTION

Jia Yuhe, Wang Shijie

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

The Mg/Ca, Sr/Ca ratios of biogenic shells can indicate the equivalent ratios of their lived water body, and also can mirror the salinity and temperature of their lived water body, depending directly on the salinity and temperature of their lived water body, respectively. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of biogenic shells is an important approach to palaeohydrological reconstruction. As exemplified by the 28th bed of the Xiaodukou section, Nihewan Basin, in combination with the previous study on the character of mid-pleepoch, we will reconstruct the palaeotemperature and palaeosalinity of previous Nihewan lake through research and contrast of Mg/Ca, Sr/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of foraminifera, ostracods and gasteropods. The results revealed that within 0.97-0.94 Ma, Nihewan was a continental lake, the variation tendency of temperature and salinity is consistent from low-high-low. Maybe, they are corresponding to a tendency of expansion-retreat-expansion of the water body. Therein, within 0.96-0.95 Ma, Nihewan Lake had considerably high temperature and salinity.

Key words: biogenic shell; Mg/Ca, Sr/Ca, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios; palaeoclimate; palaeoenvironment; Xiaodukou section