

(11) 584-591

第29卷第6期  
2000年11月地球化学  
GEOCHIMICAVol. 29, No. 6  
Nov., 2000

文章编号: 0379-1726(2000)06-0584-08

## 微量元素分布揭示腕足化石壳体原始信息保存现状

李心清<sup>1,2</sup>, 胡瑞忠<sup>2</sup>, 漆亮<sup>2</sup>, 周会<sup>1</sup>, 李月芳<sup>1</sup>Q911.27  
P595

(1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境研究室, 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州贵阳 550002)

**摘要:** 以产于四川龙门山地区泥盆系观雾山组的有铎纲腕足化石 *Independatrypa lemma* Chen 为研究对象, 利用激光熔样等离子质谱(LA-ICP-MS)对其壳体棱柱层中 Fe、Mg、Mn、Na、Ba 和 Sr 六种微量元素进行了就位分析。它们在壳体横切面中的对称分布特征总体上与壳体增生方式和过程相一致, 表明壳体的绝大部分未经成岩作用的改造, 与常用的结构判据、阴极发光判据和微量元素含量判据相比较, 微量元素分布判据以壳体的原生特征为依据, 具有绝对性。

**关键词:** 微量元素; 腕足化石; 成岩作用; 地球化学; 碳酸盐; LA-ICP-MS 壳体

**中图分类号:** P52; P595 **文献标识码:** A

## 0 引言

地质历史时期的生物硬壳或骨骼记录着丰富的地球过去环境特征的信息, 对这些化石成分进行地球化学研究是发掘其中信息、探索地球过去环境变化的有效途径之一。但是, 其前提条件是获得并证实古生物壳体或骨骼的原始地球化学组成, 这一前提不仅关系到能否正确地恢复过去环境变化, 还可以为认识成岩作用提供一个基准。

在碳酸盐岩古生物地球化学的众多研究和分析对象中, 有铎纲腕足化石是重要的一个类别, 该类无脊椎海洋生物从寒武纪到现在都有分布, 古生代尤其丰富<sup>[1]</sup>。其化石壳体成分为低镁方解石<sup>[2]</sup>, 不易遭受成岩作用的改造<sup>[3]</sup>, 原始生活环境多为盐度正常的浅海<sup>[4,5]</sup>。因此, 对腕足化石进行地球化学研究, 可以对诸如地质历史时期古海洋的  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$  和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  长期变化特征、温盐环流特征以及古气候和古环境特征等<sup>[6-8]</sup> 一些重大的基础科学问题进行探讨。

由于腕足化石自沉积以后, 与其所赋存的地层一起经历了成岩和后生等一系列漫长的地质作用过程, 其中保存的地球化学信息是否遭受到后期作用的改造以及改造程度如何是碳酸盐岩地球化学研究

中备受关注的问题之一。目前已有一套方法用来鉴别腕足化石的保存特征, 即结构识别方法、阴极发光识别法和微量元素含量识别方法<sup>[9]</sup>。该方法认为, 若壳体的结构没有明显的溶蚀现象和(或)任何重结晶及次生矿物的形成现象, 在阴极射线照射下壳体无发光现象, 且微量元素含量可与现代腕足生物相比, 即具有较低的 Fe、Mn 和较高的 Sr、Na 含量, 则此壳体被认为具有很高的保存程度。反之, 若不具上述条件, 则被认为遭受了成岩作用的改造<sup>[6,10]</sup>。

但是, 上述系列方法对识别腕足化石壳体保存特征是否真正有效一直存在争议<sup>[11-13]</sup>。由此而产生的结果是人们不仅开始怀疑腕足化石在保存原始地球化学信息方面的优越性, 同时也对其已有的一些研究结论产生了疑问<sup>[13]</sup>。在这种情况下, 寻求一种新的方法, 能够可信地展示化石壳体的保存现状就显得尤其必要。

本文以腕足壳体的生长方式和生长过程为依据, 提出一种以微量元素分布特征为判据的壳体保存程度识别方法。

## 1 实验样品

实验样品是采自四川龙门山地区中泥盆统观雾山组的有铎纲腕足化石 *Independatrypa lemma* Chen,

收稿日期: 2000-04-08; 修订日期: 2000-09-13

基金项目: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室基金资助项目; 中国博士后基金资助项目

作者简介: 李心清(1965-), 男, 博士, 地球化学专业。

它产于薄层泥灰岩与钙质泥岩互层形成的一段 2~3 m 厚的地层中，此段地层相当于侯鸿飞等所划分的第 120 层<sup>[14]</sup>。结合该地区中泥盆世时的古地理格局和上下地层沉积特征<sup>[15]</sup>，可以认为本文研究的化石产出地层应是礁后潟湖沉积发展到一定阶段的产物。

化石前后长 4 cm、左右宽 3 cm、腹壳厚度大于背壳、最大厚度可达 9 mm。在横向切片上，壳体厚度大致呈对称分布特征(图 1)。其内壳层由两种不同结构的方解石晶体构成：纤维状晶体和棱柱状晶体。前者形成纤维层覆于后者构成的棱柱层之上<sup>[16]</sup>。本项研究的测试分析对象是腹壳棱柱层近于垂直化石前后方向的切面。该横切面在腹壳中的相对位置和切面方向如图 2 所示。

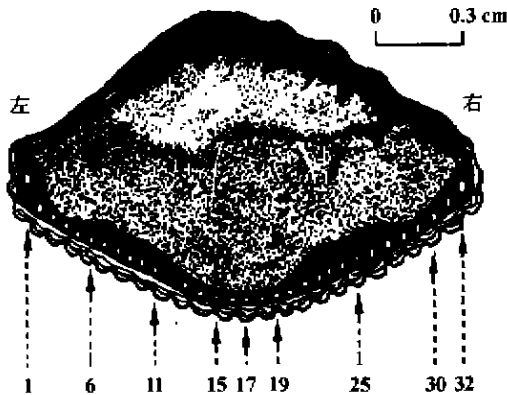


图 1 *Independatrypa lemma* Chen 左右方向通过最大凸隆处的壳体切面特征和测试分析点位的分布

Fig. 1 Transverse section along the maximum width of fossil brachiopod *Independatrypa lemma* chen

波状起伏的表层部分示壳体纤维层，其内黑色层为棱柱层，棱柱层内的白点示分析点位，自左向右依次对应第 1 至第 32 点位。  
The lower shell represents its pedicle valve in which the secondary prismatic layer (in black) lies under the waving fibrous layer. The analytical points (white dots) lie in the prismatic layer and are numbered 1 through 32 from left to right.

结构识别方法和阴极发光法的观察分析表明，*Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层结构完好，光性正常。其方解石晶体在电子显微镜下呈现为紧密结合的棱柱状。阴极射线照射下，棱柱层壳体也不发光。此外，同层位此种化石壳体棱柱层的化学成分原子吸收光谱(AAS)分析显示其 Fe、Mg、Mn 和 Sr 等元素的含量也与现代有铍腕足生物壳体相当<sup>[17]</sup>。也就是说，按已有的腕足化石壳体保存特征的识别方法判断，*Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层应该属于保存很好的样品。

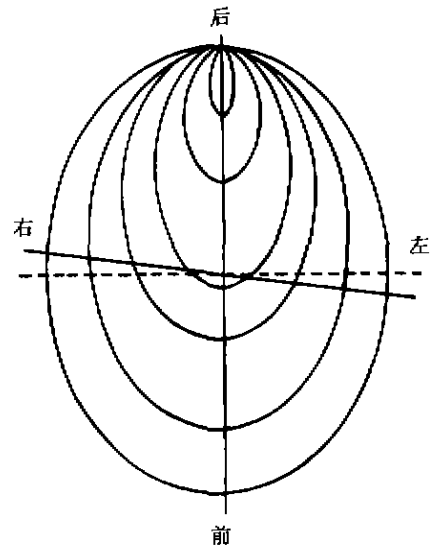


图 2 腕足化石腹壳体外观及其横切面的方向  
Fig. 2 Sketch showing the pedicle valve and the direction of the transverse section, which is represented by the right to left solid line

虚线代表垂直壳体前后方向的横切面、实线示本文实际测试分析的壳体横切面的方向。图中左右的标定与图 1 相一致。

The dashed line for the transverse section perpendicular to the posterior to anterior direction. The left and right are assigned in accordance with Fig. 1.

## 2 分析方法

壳体中微量元素含量的测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室完成。所采用的分析仪器为配备有激光熔(进)样装置(Merchantek™ EO LUV 266)的等离子质谱仪(Finnigan MAT ELEMENT ICP-MS)。仪器操作条件如表 1 所示。在此操作条件下，待测元素记录信号强度的同位素为 <sup>23</sup>Na、<sup>26</sup>Mg、<sup>43</sup>Ca、<sup>55</sup>Mn、<sup>56</sup>Fe、<sup>86</sup>Sr 和 <sup>138</sup>Ba。

在样品就位分析过程中，所有点位的测试均以载气(Ar)的平均信号强度为背景。以 <sup>43</sup>Ca 作内标，NIST 610 作外标进行仪器漂移的校正和待测元素的定量<sup>[18]</sup>。

待测元素的含量( $C_{AN_{i,j}}$ )由其在样品中的记数率( $R_{AN_{i,j}}$ )除以标准化灵敏度( $S$ )给出<sup>[19]</sup>：

$$C_{AN_{i,j}} = R_{AN_{i,j}} / S \quad (1)$$

$$S = \frac{R_{AN_{i,j}} \left( \frac{R_{IS_{i,j}}}{C_{IS_{i,j}}} \right)}{C_{AN_{i,j}} \left( \frac{R_{IS_{i,j}}}{C_{IS_{i,j}}} \right)} \quad (2)$$

式(2)中， $R_{AN_{i,j}}$ 是待测元素在外标物质中的记数率； $C_{AN_{i,j}}$ 是待测元素在外标物质中的含量； $R_{IS_{i,j}}$ 是内标

表 1 LA-ICP-MS 操作条件  
Table 1 Ranges of LA-ICP-MS operating conditions

激 光 系 统	
激光输出功率	3.24 mJ/pulse
激光脉冲重现率	10 Hz
预备熔样时间	20 s
熔样方式	面扫描
X 轴扫描速率	0.03 mm/s
Y 轴扫描间隔	0.03 mm
等 离 子 质 谱 系 统	
有效功率	1.2 kW
反射功率	< 2 W
氦气流速	
载气流速	1.00 L/min
辅助气流速	0.60 L/min
冷却气流速	13.5 L/min
数据采集方式	跳峰
扫描次数	50
每峰取样点数	10
每个取样点停留时间	2 ms

元素在样品中的记数率;  $R_{\text{int}}$  是内标元素在外标物质中的记数率;  $C_{\text{int}}$  是内标元素在样品中的含量;  $C_{\text{ext}}$  是内标元素在外标物质中的含量。

AAS 分析表明, *Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层中主要的微量元素 Fe、Mg、Mn、Sr 和 Na 的总平均含量为  $2\,253\ \mu\text{g/g}^{[17]}$ 。ICP-MS 分析显示, 其 31 个微量和痕量元素的总平均含量为  $3\,812\ \mu\text{g/g}^{[1]}$ 。从这两项分析中可以推测, Ca 在壳体棱柱层中的含量不会低于  $390\,000\ \mu\text{g/g}$ , 很接近纯净方解石矿物中 Ca 的含量  $400\,000\ \mu\text{g/g}$ 。依据棱柱层在扫描电镜、光学显微镜和阴极发光分析中所显示出的均匀性, 我们视 Ca 在整个壳体棱柱层中的含量恒定, 且其含量以  $400\,000 - 3\,812 = 396\,188\ \mu\text{g/g}$  处理。

具体的操作过程是: 在制备好的光片上, 首先利用激光束在光片表面扫描出比实际需要大一倍的矩形面积, 但不采集所熔样品产生的信号, 目的在于清除可能存在的表面污染。然后再在该面积内重新熔样进行分析。由于棱柱层在腹壳上的展布并不等厚, 为了防止其生长过程中垂向分量对微量元素含量分布可能存在的影响, 所有分析“点位”均选在距棱柱层外缘大致等距离的位置(图 1)。各分析“点位”之间横向彼此相距 1 mm 左右。

1) 李心清、漆亮, 龙门山中泥盆统无洞贝化石壳体化学组成的 ICP-MS 分析研究。

据已有的研究资料<sup>[18]</sup>, 对碳酸盐岩化石样品中微量元素的测定, 上述方法的相对误差一般在 10% 左右, 而且较稳定。

### 3 分析结果

用上述测试分析方法, 对 *Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层共作了 32 个点位的就位测试分析, 所测元素为 Fe、Mg、Mn、Sr、Na 和 Ba。其中 Fe 的含量最高, 其次是 Mg, 平均值都在  $1\,000\ \mu\text{g/g}$  以上; Sr、Na 和 Mn 的含量居第二档次, 平均含量为数百  $\mu\text{g/g}$ ; Ba 的含量最低, 不足  $50\ \mu\text{g/g}$ (表 2)。

表 2 *Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层横切面中 Fe、Mg、Na、Sr、Mn 和 Ba 的平均含量( $\mu\text{g/g}$ )

Table 2 Average concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) of Fe, Mg, Na, Sr, Mn, Ba in the prismatic shell layer of *Independatrypa lemma* Chen

元素种类	Fe	Mg	Sr	Na	Mn	Ba
平均含量	1 892	1 457	732	306	287	38
标准偏差(1 $\sigma$ )	827	504	175	120	110	22

依据各元素在壳体棱柱层横切面上的分布特征, 可把它们分为两组。

第一组包括 Fe、Mg、Mn、Na 和 Ba。它们在切片中部含量较高, 两侧较低, 总体上形成以中部为轴的两侧对称(图 3)。但上述对称并不完美, 而表现为左侧低于右侧的特征。这从相应元素含量数据拟合曲线( $y = ax^2 + bx + c$ )的展布(图 3)和壳体左、中、右三部分上述元素的平均含量实际计算结果(表 3)中可以看出。Fe、Mg、Na、Mn 和 Ba 在壳体右侧平均含量高出左侧分别为 761、165、62、36 和  $20\ \mu\text{g/g}$  左右。

第二组仅包含元素 Sr。其左、中、右三部分平均含量在误差范围内是相同的(表 3)。由于第 1 点的 Sr 含量异常低, 所以造成了 Sr 含量分布趋势线左偏的现象(图 3)。如果去掉第 1 点的异常值, 则左侧平均含量为  $(755 \pm 137)\ \mu\text{g/g}$ , 同中部和右部在同一水平上。

在就位测定的 32 个点位中, 第 1、11、14、15 和 16 点位的多数元素含量不同程度地偏离相应元素的总体变化趋势。具体表现为第 11、14、15 和 16 点位 Fe、Mn 和 Ba 含量的异常正偏, 第 1、11 和 16 点位 Sr 含量的异常负偏, 以及第 1、11、15 和 16 点位 Na 含量的异常正偏。而且在右侧的相应位置上没有出现相应元素含量的相同异常(图 3)。此外, 上述五

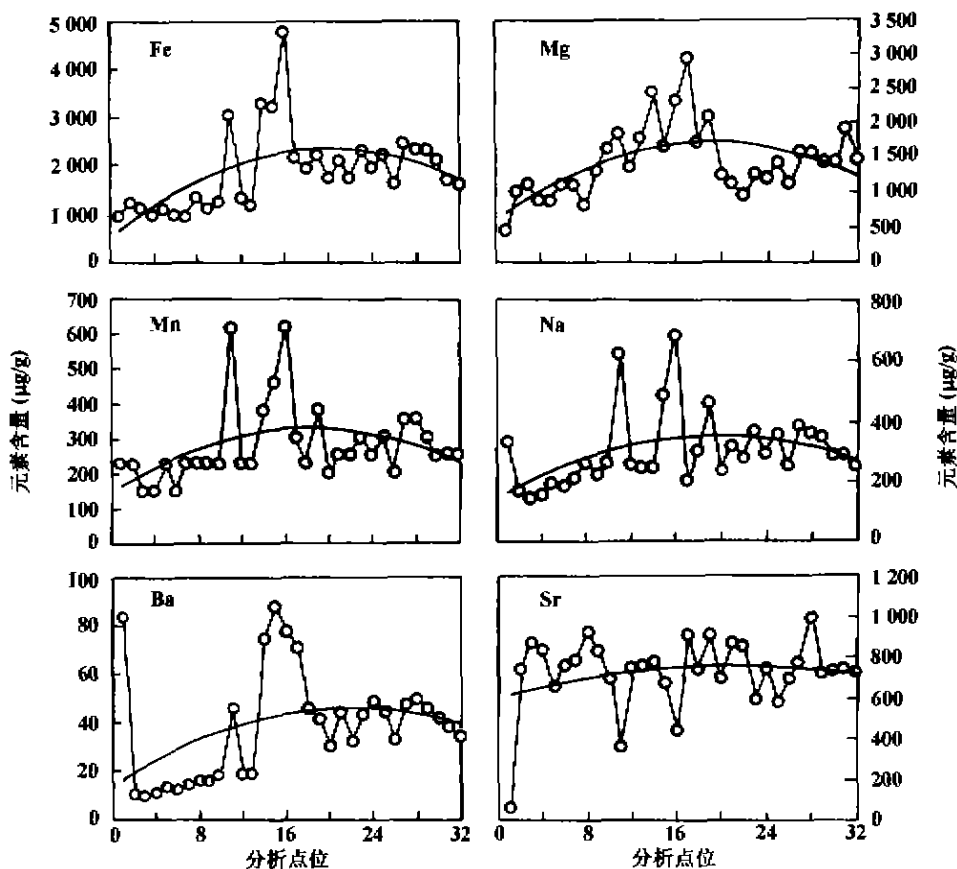


图 3 Fe、Mg、Mn、Na、Ba 和 Sr 在壳体棱柱层横切面中的分布特征  
Fig.3 Distribution of Fe, Mg, Mn, Na, Ba and Sr in the section of the secondary prismatic shell layer

表 3 *Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层横切面左、中、右三部分中 Fe、Mg、Ba、Sr、Na、Mn 的平均含量(µg/g)  
Table 3 Mean values (µg/g) of Fe, Mg, Ba, Sr, Na and Mn in the three parts of left, middle and right in the transection of prismatic layer in *Independatrypa lemma* Chen

元素种类		Fe	Mg	Na	Mn	Ba	Sr
平均含量及	点 1-13(左)	1 287 ± 533	1 195 ± 381	255 ± 118	244 ± 113	22 ± 20	755 ± 137
标准偏差(1σ)	点 14-20(中)	2 690 ± 1 081	2 151 ± 426	380 ± 162	376 ± 127	60 ± 23	751 ± 149
	点 21-32(右)	2 048 ± 277	1 360 ± 244	317 ± 46	280 ± 49	42 ± 6	755 ± 111

注：其中壳体左侧 Sr 元素含量是去掉了第 1 点测试值后的平均值。

个分析点位中，Fe/Mg 元素含量之比除第 14 分析点位为 1 外，其余各点位均为 2。

在所测定的六个微量元素中，Na、Mn 两元素不仅在各分析点位的含量接近，而且在各点位间含量的变化特征也相同。计算表明，二者线性相关系数  $r=0.92$ ，显示了很好的正相关关系。

## 4 讨论

### 4.1 微量元素含量相对大小的晶体化学解释

方解石矿物中微量元素的赋存方式有晶格位置

上  $Ca^{2+}$  的置换、晶面空隙填充、晶格缺陷置换和晶格吸附等几种，但以第一种方式为主。后三种方式具有很大的偶然性。进入碳酸盐矿物的双电价金属微量元素主要为 Mg、Fe、Mn、Zn、Ni、Co 和 Sr 等<sup>[20]</sup>。但是矿物晶格对这些微量元素的优选性是不同的，它不仅与矿物结晶方式有关，还与结晶的矿物类别和结晶过程中有无生命效应的影响有关。如在海洋中 Mg/Ca 摩尔比为 5 : 1 的情况下，与海水平衡的化学结晶作用形成的矿物都是 Mg 含量较高的高镁方解石或文石<sup>[21]</sup>，但一些生物骨骼的形成就不利于  $Mg^{2+}$  的进入，因而形成低镁方解石。晶胞参数较大的矿物如文石，较易吸收离子半径大于  $Ca^{2+}$  的微量

元素 ( $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  等), 而晶胞参数小的矿物如方解石, 较易吸收离子半径比  $\text{Ca}^{2+}$  小的微量元素 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  等)<sup>[22, 23]</sup>。

Fe 和 Mn 是变价元素, 但根据腕足生物壳体的低镁方解石矿物成分及二者对 Ca 的置换, 推断 Fe 和 Mn 应主要以二价元素的方式赋存于晶格中。而低镁方解石的晶体化学决定了  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  等小半径二价元素的含量应高于大半径元素  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  等。方解石矿物中,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  等只能形成有限互溶, 但  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  之间可形成完全互溶<sup>[22]</sup>。有限互溶限制了上述各二价元素在方解石矿物中含量的最高上限 (如同低镁方解石中的  $\text{MgCO}_3$  一样), 在此前提下, 完全互溶的各元素之间可能会形成相互消长的关系。

*Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层的就位分析证实了由晶体化学推断的壳体中小半径的 Fe、Mg 元素系列含量高于大半径 Sr、Ba 元素系列的结论。实际上, 腕足生物新陈代谢作用也影响其壳体中的微量元素含量<sup>[24]</sup>, 使得 Mg 比 Sr 更易进入壳体矿物晶格中, 而 Fe 与 Mg 在方解石矿物中是完全互溶的组分, 这可能是 *Independatrypa lemma* Chen 壳体中 Fe、Mg 元素系列高于 Sr 系列的另一原因。Na 进入方解石晶格是对 Ca 的异价置换, 因此必须有其他三价元素对 Ca 的异价置换相匹配, 这应是 Na 含量较低的一个原因。Mn 的含量较低, 可能与 Fe、Mg 含量高, 因而抑制了完全互溶组分 Mn 进入壳体中有关。Ba 对方解石矿物而言是一个较为惰性的元素, 因此, 它在方解石矿物中含量很低<sup>[24]</sup>。*Independatrypa lemma* Chen 壳体中 Ba 含量较低, 这同 Ba 在方解石矿物中的地球化学特征是一致的。本研究中发现的 Na 与 Mn 的相关性和含量的一致性是一个很奇特的现象。是否在腕足壳体或其他低镁方解石成分的海洋生物骨骼中具有普遍性, 有待进一步的研究。

#### 4.2 遭受了成岩作用改造的壳体棱柱层部分

虽然已有的化石壳体保存特征的识别方法显示 *Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层属于保存很好的样品, 但仍然存在遭受了成岩作用改造的部分。

一般而言, 成岩作用常常造成碳酸盐矿物 Sr、Na 含量的降低和 Fe、Mn 含量的增加<sup>[24-26]</sup>。*Independatrypa lemma* Chen 壳体棱柱层中第 11、14、15

和 16 点位异常高的 Fe、Mn 含量以及第 1、11 和 16 点位异常低的 Sr 含量表明点位 1、11、14、15 和 16 遭受了成岩作用的改造。这种改造是以显微裂隙充填的方式进行的。它是成岩作用改造化石壳体的初期形式<sup>[10, 16, 17, 27]</sup>。Na 含量在上述被改造的点位中没有降低反而增加, 可能是龙门山地区泥盆系碳酸盐岩成岩作用流体中 Na 含量不低于化石壳体中的相应含量。Pierson<sup>[28]</sup>曾测试过碳酸盐岩的阴极发光与 Fe/Mg、Mn/Mg 的关系。Fe/Mg 含量比值超过 0.3 的碳酸盐岩, 无论 Mn/Mg 大小都没有发光现象。上述各点位的 Fe/Mg 均超过 0.3, 所以阴极发光识别不出这些点位已被成岩作用所改造。这可能是 *Independatrypa lemma* Chen 在阴极射线照射下整体都不发光的原因。由此可见, 阴极发光识别碳酸盐岩原始信息保存特征是不严谨的。虽然它可以识别出大部分遭受了后期改造的样品, 但通过了该方法检验的样品并不意味着必然未经成岩作用改造。

#### 4.3 微量元素分布与壳体增生方式的一致性

已有的壳体保存程度识别方法的可信性曾受到一些研究人员的质疑<sup>[11-13]</sup>。概括而言, 这些方法本质上的不足是缺乏评估保存程度的绝对标准。绝对的评估标准应以已知的壳体原始参数或原始参数的相关特征为依据, 以这些参数或特征是否被改造来判断其保存程度。腕足壳体横切面中微量元素的分布特征是此类判据之一。其基础是壳体的生长方式。

腕足生物壳体由其外套膜外表皮层细胞分泌而成。壳体的增生是自壳体后方向前方及两侧以近似环带的方式进行<sup>[29]</sup>。壳体表面的同心状壳饰代表了这种增生方式 (图 4 左图)。内壳层在向前方和两侧增长的同时, 又存在增厚的生长方式<sup>[30]</sup>。上述两种生长方式使得新生壳体的增生并非平行壳体表面方向, 而是以一定的角度相交, 如图 4 右图所示。

腕足壳体形成过程中会吸收微量元素 (如 Sr、Na、Mg、Mn 和 Fe 等) 进入矿物晶格中。这些微量元素进入腕足壳体的地球化学行为与壳体矿物晶体化学、生物的生理学和周围海水的物理 (如温度) 和化学特征等因素有关<sup>[31]</sup>, 因此, 在壳体以环带状方式增生的同时, 也会形成微量元素含量的环带式分布。在垂直壳体前后方向的切面上 (图 4 左图中的 A-A') 就会出现微量元素含量两边对称的分布特征 (图 4 右图中的 b、c、d 所示)。

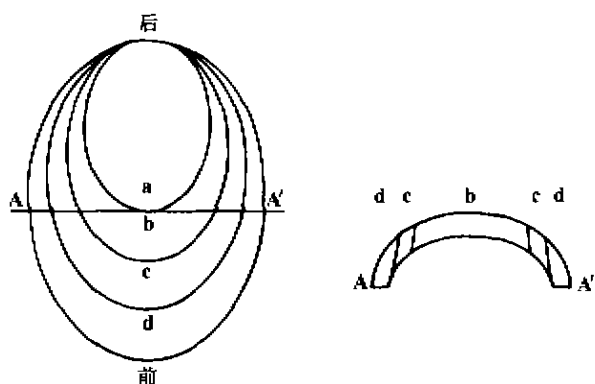


图 4 腕足壳体生长环带(左图)及其垂直前后方向的横切面(右图)示意图

Fig. 4 Stylized shell growth band of brachiopods (left) and corresponding transection from left to right (right)

左图. 壳体生长层俯视, a~d 代表壳体的生长顺序;  
右图. 对应的壳体横切面特征, 并示壳体增生方式。  
a~d. denote the order of the band formation.

成岩作用对碳酸盐岩的改造是通过流体与原生矿物之间的溶解和重结晶作用实现的<sup>[32]</sup>。多数成岩作用是在有大气水组分参与下进行的<sup>[33]</sup>。因此, 碳酸盐岩成岩作用的地球化学特征与腕足化石壳体形成过程中的地球化学特征存在很大差别。如果腕足化石壳体遭受了成岩作用的改造, 则被改造部分微量元素的含量不可避免地要发生改变, 进而造成与生长方式相对应的整个壳体微量元素分布特征的紊乱。实际的观察研究表明, 成岩作用对壳体的改造首先是沿着一些薄弱环节以点状、斑状、线状或带状的方式进行<sup>[34, 35]</sup>, 这些部位或者是腕足壳体原生的结构薄弱部位(如孺孔或方解石晶体结合部位等)或者是外应力作用下的破裂线或破裂带等。作为一种特殊情况, 如果化石切面上微量元素显示出均匀分布特征, 这种情况表明壳体生长过程中没有相应微量元素的改变。它不可能说明化石完全遭受了后期改造。因为达到被均匀改造(如一些特殊情况下的交代作用或蚀变作用)程度的化石, 其壳体的若干其他特征(如矿物成分或比重等)早已面目全非, 仅凭肉眼观察即能识别。真正需要借助仪器识别的化石, 成岩作用对它的改造总是沿薄弱部位以局部的方式进行的。所以, 成岩作用总要打乱壳体应有的微量元素分布特征。依据成岩作用对低镁方解石改造的地球化学行为, 壳体被改造部分的 Fe、Mn、Co、Ni 等的含量可能会表现出在原有基础上的增加, 而 Sr、Na 等含量可能会出现降低现象。*Independatrypa*

*lemma* Chen 壳体横切面中微量元素总体上的对称分布特征与壳体的增生方式相一致, 表明其绝大部分壳体在经历了漫长地质历史中的各种后期作用后, 仍能保存其原始地球化学特征。

Fe、Mg、Mn、Na 和 Ba 元素之所以出现右侧含量高于左侧的现象, 是因为所分析的壳体横切面方向并非严格地垂直壳体前后方向。如图 2 所示, 其左侧向前方倾斜, 右侧相对地向后方倾斜。也就是说, 切面两侧的生长带并非严格地以壳体中部为轴形成对称。依据壳体的增生方式, 若某元素在壳体横切面中部的含量高于两侧, 则在壳体自后向前的增生过程中, 该元素的含量是依次降低的; 而在壳体横切面中含量恒定的元素, 其在壳体增生过程中含量不变。据此, Fe、Mg、Mn、Na 和 Ba 在壳体后部的含量应高于前部。因此向后倾斜的横切面右端上述五种元素的含量高于向前倾斜的左端。而 Sr 在壳体增生过程中(自后向前)含量不变, 因此横切面方向的误差不会影响 Sr 的对称特征。

## 5 结 论

微量元素 Fe、Mg、Mn、Na、Ba 和 Sr 在腕足化石 *Independatrypa lemma* Chen 腹壳棱柱层中含量的就位测定证实了阴极发光用来识别成岩作用改造是不严谨的。但是, 已有的识别方法即结构识别方法、微量元素识别方法和阴极发光识别方法的结合的确能够识别保存程度较高的化石壳体, 尽管通过了这些方法检验的化石壳体未必没有遭受成岩作用的改造。已有方法的这种有效性被棱柱层横切面上元素的分布特征与壳体增生方式的一致性所证实。后者以壳体生长过程中微量元素的分布为依据来识别壳体的保存现状, 它基于壳体的原始特征, 具有绝对性。

本项研究虽然是以 *Independatrypa lemma* Chen 为例, 但其结论具有普遍意义。事实上, 生物骨骼都有各自相应的生长方式和过程, 其中的化学元素也会以与生物的生长方式和过程相对应的形式进行分布。只要认识了特定生物的生长方式和过程, 就可以用骨骼中某些化学元素特定的分布特征来验证和评估骨骼的保存特征。

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境研究室的刘过之先生为本文绘制了图 1, 特此致谢。

## 参考文献:

- [1] Clarkson E N K. *Invertebrate Paleontology and Evolution*[M]. 2nd ed. London: Allen & Unwin, 1986. 130 ~ 165.
- [2] Jope H M. *Composition of brachiopod shell*[A]. Moore R C. *Treatise of Invertebrate Paleontology*[C]. Kansas: Geol Soc America and Univ Kansas Press, 1965. 156 ~ 164.
- [3] Bathurst R G C. *Carbonate Sediments and their Diagenesis*[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1975. 1 ~ 658.
- [4] Suchanek T H, Levinton J. *Articulate brachiopod Food*[J]. *J Paleontol*, 1974, 48: 1 ~ 5.
- [5] Thayer C W. *Salinity tolerances of articulate brachiopods*[A]. *Geol Soc Am, Northeast Sect, 9th Annu Meet, Abstr Prog*[C], 1974. 80 ~ 81.
- [6] Veizer J, Bruckschen P, Pawellek F, *et al.* Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Palaeogeogr*, 1997, 132: 159 ~ 172.
- [7] Railsback L B. Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotope record[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1 501 ~ 1 509.
- [8] Bickert T, Patzold J, Samtleben C, *et al.* Paleoenvironmental changes in the Silurian indicated by stable isotopes in brachiopod shells from Gotland, Sweden[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2 717 ~ 2 730.
- [9] 李心清, 万国江. 碳酸盐岩氧碳同位素研究目前面临的几个问题[J]. *地球科学进展*, 1999, 14: 262 ~ 268.
- [10] Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Textural, elemental and isotopic variations among constituents in Middle Devonian Limestones, North America[J]. *J Sediment Petrol*, 1986, 56: 715 ~ 727.
- [11] Rush P F, Chafetz H S. Fabric-retentive, non-luminescent brachiopods as indicators of original  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  composition: A test[J]. *J Sediment Petrol*, 1990, 60: 968 ~ 981.
- [12] Banner J L, Kaufman J. The isotopic record of ocean chemistry and diagenesis preserved in non-luminescent brachiopods from Mississippian carbonate rocks, Illinois and Missouri[J]. *GSA Bull*, 1994, 106: 1 074 ~ 1 082.
- [13] Land L S. Comment on "Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater." by H. Qing & J. Veizer [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 843 ~ 2 844.
- [14] 侯鸿飞. 四川龙门山地区泥盆纪地层古生物及沉积相 [M]. 北京: 地质出版社, 1988. 7 ~ 34.
- [15] 刘文均, 郑荣才, 李祥辉. 龙门山地区泥盆纪古地理 - 古构造环境的重建 [A]. 刘文均, 陈源仁. 四川龙门山区泥盆系(II). 层序地层[C]. 成都: 成都科技大学出版社, 1996. 128 ~ 143.
- [16] 李心清, 万国江, 黄荣贵. 结构不同, 蕴含的信息有别[J]. *科学通报*, 1999, 44: 1 651 ~ 1 657.
- [17] Lee X, Wan W. No vital effect on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values of fossil brachiopod shells: Evidences from Middle Devonian in China[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2 649 ~ 2 664.
- [18] Vander Putten E, Dehaers F, Andre L, *et al.* Quantitative *in situ* microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infrared laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation[J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 378: 261 ~ 272.
- [19] Longerich H P, Jackson S E, Gunther D. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1996, 11: 899 ~ 904.
- [20] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *GSA Bull*, 1961, 72: 175 ~ 182.
- [21] Mackenzie F T, Bischoff W D, Bishop F C, *et al.* Magnesian calcites: Low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior[J]. *Rev Mineral*, 1983, 11: 97 ~ 144.
- [22] Reeder R J. Crystal chemistry of the Rhombohedral carbonate [J]. *Rev Mineral*, 1983, 11: 1 ~ 47.
- [23] Speer J A. Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates[J]. *Rev Mineral*, 1983, 11: 145 ~ 190.
- [24] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system - I: Trace elements[J]. *J Sediment Petrol*, 1980, 50: 1 219 ~ 1 236.
- [25] Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates [J]. *Rev Mineral*, 1983, 11: 265 ~ 300.
- [26] Veizer J. Chemical diagenesis of carbonate rocks: Theory and application of trace element technique[A]. Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, *et al.* *Stable Isotopes in Sedimentary Geology* [C], 1983, III/1 ~ III/100, short Course Notes 10, SEPM.
- [27] Grossman E L, Mii H S, Yancey T E. Stable isotopes in late Pennsylvanian brachiopods from the United States: Implications for Carboniferous paleogeography[J]. *GSA Bull*, 1993, 105: 1 284 ~ 1 296.
- [28] Pierson B J. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese[J]. *Sedimentology*, 1981, 28: 601 ~ 610.
- [29] Rudwick M J S. The growth and form of brachiopod shells[J]. *Geol Mag*, 1959, XCVI: 1 ~ 24.
- [30] Williams A. Growth and structure of the shell of living articulate brachiopods[J]. *Nature*, 1966, 10: 1 146 ~ 1 148.
- [31] Dodd J R. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: A review[J]. *J Paleontol*, 1967, 41: 1 313 ~ 1 329.
- [32] Banner J L, Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 3 123 ~ 3 137.
- [33] Lobmann K C. Geochemical Patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of paleokarst[A]. James N P, Choquette P W. *Paleokarst*[C]. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 58 ~ 80.
- [34] Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones[J]. *GSA Bull*, 1986, 97: 1 262 ~ 1 269.
- [35] Bruckschen P, Bruhn F, Meijer J, *et al.* Diagenetic alteration of calcitic fossil shells: Proton microprobe (PIXE) as a trace element tool[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 1995, 104: 427 ~ 431.

## Trace element distribution: An indicator of fossil brachiopod shell preservation

LI Xin-qing (LEE Xin-qing)<sup>1,2</sup>, HU Rui-zhong<sup>2</sup>, QI Liang<sup>2</sup>, ZHOU Hui<sup>1</sup>, LI Yue-fang<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The geochemical record not subjected to post depositional alternation is one of the main proxies by which we learn the paleoenvironment changes on the earth. Due to their composition of low-Mg calcite, thus stronger resistance to diagenesis, articulate fossil brachiopod shells have been employed extensively for extracting the geochemical records. The shells, however, underwent inevitably the long process of diagenesis along with the strata in which they were embedded. Whether the original information has been effected by the diagenetic vicissitudes, therefore, represents a concern to researchers in the field. With a Finnigan MAT ELEMENT Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) supplemented by a Merchantek™ EO LUV 266 laserProbe, Fe, Mg, Mn, Na, Ba, Sr in the secondary prismatic shell layer of *Independatrypa lemma* Chen, a fossil brachiopod from Middle Devonian of China, are measured *in situ*. The general symmetrical distribution of the trace elements in the transverse section is consistent with the shell growth, indicating that the bulk portion of the shell is still in the pristine condition. Compared with the conventional criteria for good preservation, i. e. retentive shell structure, no luminescence under Cathodoluminescence, as well as low Fe and Mn, high Sr and Na, which is comparable to modern brachiopods, the trace element distribution evaluates the shell preservation by its original character, thus it is an absolute standard.

**Key words:** trace element; brachiopod fossil; diagenesis; geochemistry; carbonate; LA-ICP-MS