

# 埋藏后生作用对生物壳体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的影响研究<sup>\*</sup>

刘秀明 王世杰 贾玉鹤 董丽敏

(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 贵阳 550002)

**提 要** 根据小渡口剖面 28 层有孔虫、介形虫、腹足类生物壳体的微观察、微量元素及其比值、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与微量元素特征对比以及水-岩反应 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的混合模式,显示生物壳体遭受了埋藏后生作用,但对生物壳体原始的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本没有改变或影响甚微,推测参与埋藏后生作用的流体与生物壳体具有相近的 Sr 同位素组成或较悬殊的 Sr 含量。同时,实际研究表明评价和判别埋藏后生作用对生物壳体原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值影响的方法较多,但各有其局限性;合理研究方法应以壳体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与微观特征和其他地球化学特征的对比来判别。

**键 词** 埋藏后生作用 生物壳体  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

沉积物或沉积岩中碳酸盐矿物和生物壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值被广泛地应用于古环境研究,如研究海相地层层序<sup>[1~4]</sup>、反演地质历史时期的化学风化速率<sup>[5~7]</sup>、古气候<sup>[8]</sup>、重建古海洋的演化历史<sup>[9~10]</sup>、阐明造山运动或冰期的时间和规模<sup>[11,12]</sup>、以及判别海相、过渡相、陆相环境<sup>[13~15]</sup>等等。利用 Sr 同位素进行广泛的古环境研究的基础和前提是碳酸盐矿物和生物壳体中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值必须是原始的,能真实地反映其沉积水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值<sup>[16~18]</sup>。然而沉积物成岩或未成岩其在地质过程中可能会遭受埋藏后生作用(或称成岩作用)影响,可能会对碳酸盐和生物壳体原始的 Sr 同位素组成进行改造。显然,在没有很好了解埋藏后生作用对 Sr 同位素组成的影响及程度之前,应用 Sr 同位素进行的古环境研究是受限制的或是不可靠的<sup>[19]</sup>。可见,判别和评价埋藏后生作用对原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 信息的改造及程度对应用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的古环境意义研究是至关重要的。本文选取泥河湾盆地小渡口剖面 28 层有孔虫及其共生的介形虫、腹足类壳体进行研究,判断和评价埋藏后生作用对生物壳体 Sr 同位素组成的影响及程度,试图为进一步利用生物壳体 Sr 同位素古环境意义研究作好铺垫。

## 1 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 25cm。取样品 1 000g,在蒸馏水中浸泡 24h 可自行散开。用 0.09mm 孔径的标准筛在蒸馏水中筛洗,筛取样在 80~90℃烘干,称重。然后,用四氯化碳浮选富集有孔虫化石。在双目镜下挑选与有孔虫共生的外表洁净的介形虫和腹足类样品。所有化石样品在测定前均在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中浸泡 1h,再用去离子水和酒精反复漂洗三次。

将选好的生物壳体用 5% HAC 溶样离心蒸干。用 1N HCl 转化为氯化物,蒸干。用 1NHCl 溶样后通过 Dowex-50W×8 树脂(200~400 筛孔)柱,以 1N HCl 为流洗剂,头 30ml 丢掉,收集 20ml 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  $5\times 10^{-9}\text{g}$ 。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  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$  校正,并以 NBS987 监测分析情况,NBS987 结果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710296 \pm 18(2\sigma)$ 。

分别将每个样品中选好 10 个有孔虫壳体、2 瓣介形虫壳体、1 片腹足类碎片的置于聚四氟乙烯小杯中,用 4 滴高纯  $\text{H}_2\text{O}$  沿壁边滴入,然后加 1 滴  $\text{HNO}_3$ ,待泡冒尽后再加 1 滴  $\text{HNO}_3$ ,然后蒸干,再

ISSN 1000-4734 2000 年 1 月收稿 2000 年 3 月改回  
第一作者简介 刘秀明 男 汉 1974 年生 博士研究生 环境地球化学专业

\* 国家自然科学基金(批准号:49673201)资助

加1滴HNO<sub>3</sub>,共加5滴HNO<sub>3</sub>,蒸干,加Rh标准溶液至1ml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、Mg、Fe等微量元素,测试过程中空白浓度分别为Mg=0.049 8×10<sup>-6</sup>,Mn=0.77×10<sup>-9</sup>,其它低于检测下限。

为了对比,在小渡口对盆地内流经范围较大的具有(古)陆表水代表意义的桑干河河水进行了Sr同位素(测试方法同壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值测定)及Sr含量(在中国科学院地球化学研究所原子吸收光谱实验室测定)测试。

同时,对测试生物壳体样品在贵州师范大学扫描电镜(SEM)实验室进行了SEM观察及与采自上海东南的南汇县卢潮港人工堤内开挖的水渠中采集的“Nonion shansiensis”有孔虫现生种样品的对比检查。

## 2 结果

### 2.1 微观特征

对在双目镜下观察干净的小渡口剖面有孔虫、介形虫、腹足类壳体进行SEM观察,发现大部分壳体内、外表明干净,在房室内表面孔隙结构明显,房室壳保存有立柱状结构;部分样品与现生种相比内、外表面较“脏”,有重结晶、次生加大和溶解现象,空隙内有其它物质充填,壁有重结晶现象。

### 2.2 地球化学特征

由表1可以看出,微量元素方面,除腹足类在Mg、Mn含量与有孔虫、介形虫壳体存在明显差异外,三类微体生物壳体微量元素特征基本一致(Fe、Rb均未检测出);Sr同位素方面,有孔虫(0.711 190~0.712 018)、介形虫(0.710 612~0.712 202)、腹足类(0.710 299~0.712 057)<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值都显示有超出测试误差范围的变化特征。

表1 小渡口剖面28层微体生物壳体及桑干河<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr、微量元素及比值

Table 1. The <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios, trace elements and their ratios of microfossils Sangganhe River in Xiaodukou

壳体类型	CaCO <sub>3</sub> /μg	Mg/10 <sup>-6</sup>	Mn/10 <sup>-6</sup>	Sr/10 <sup>-6</sup>	Sr/Mn	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
腹足类 28-7	438.9	206.4	58.24	883.7	15.17	0.711160±12 <sup>#</sup>
腹足类 28-8	258.9	294.2	56.83	1391	24.47	0.710911±17
腹足类 28-11	192.7	370.5	44.22	1567	35.43	0.710299±17
腹足类 28-12	190.1	473.3	69.26	1437	20.74	0.711141±11
腹足类 28-14	476.4	206.5	52.03	1052	20.22	0.711111±17
腹足类 28-15	1218	185.6	69.31	962.8	13.89	0.710968±12
腹足类 28-16	1237	172.5	95.12	1344	14.13	0.711272±16
腹足类 28-17	1095	157.1	72.12	1059	14.68	0.712057±14
介形虫 28-7	24.07	6055	1126	755.1	0.671	0.712202±21
介形虫 28-8	8.262	20678	1030	1556	1.510	0.711249±12
介形虫 28-11	33.21	5690	1492	1791	1.200	0.710878±14
介形虫 28-12	14.06	8616	715.9	1021	1.426	0.710612±15
介形虫 28-14	35.76	4025	844.6	609.7	0.722	0.711247±11
介形虫 28-15	31.00	7623	1099	758.7	0.690	0.711359±16
介形虫 28-16	30.21	5321	1846	2051	1.112	0.711481±14
介形虫 28-17	32.96	5678	939.9	884.1	0.941	0.711351±14
有孔虫 28-2	17.91	7534	1210	1103	0.911	
有孔虫 28-3	19.61	6088	789.9	1088	1.377	0.711616±13
有孔虫 28-5	17.93	6658	863.9	1014	1.174	0.711594±15
有孔虫 28-6	20.85	6357	742.8	950.6	1.279	
有孔虫 28-7	28.29	7464	766.5	960.3	1.253	
有孔虫 28-9	33.37	6651	696.3	1055	1.515	0.711369±12
有孔虫 28-10	26.13	5717	622.5	987.8	1.587	
有孔虫 28-11	51.25	8451	1012	951.1	0.939	0.711546±13
有孔虫 28-12	32.75	5824	780.3	1028	1.317	0.711190±25
有孔虫 28-13	18.58	7456	625.1	980.8	1.569	0.711502±15
有孔虫 28-15	36.64	11624	1162	1314	1.130	0.711667±10
有孔虫 28-16	26.87	13058	1297	1012	0.781	0.712018±14
有孔虫 28-17	24.12	6865	610.1	1070	1.754	0.711296±14
桑干河				0.920		0.711508±8

注: # 平均标准误差

根据表 1 各壳体的 Sr、Mn 含量数据及图 1 可以看出腹足类 Mn 含量 ( $44.22 \times 10^{-6} \sim 72.12 \times 10^{-6}$ ) 不足  $100 \times 10^{-6}$ , 相对保持一致, Sr 含量 ( $883.7 \times 10^{-6} \sim 1567.3 \times 10^{-6}$ ) 变化较大。而有孔虫则是 Sr 含量 ( $950.6 \times 10^{-6} \sim 1103.3 \times 10^{-6}$ ) 相对保持稳定, Mn 含量 ( $610.13 \times 10^{-6} \sim 1296.91 \times 10^{-6}$ ) 变化较大。只有介形虫壳体 Sr 含量 ( $609.7 \times 10^{-6} \sim 2051.6 \times 10^{-6}$ ) 和 Mn 含量 ( $462.8 \times 10^{-6} \sim 1845.7 \times 10^{-6}$ ) 都显现出较大的变化特征, 且可以粗略地分出部分壳体的 Sr 随 Mn 含量增大而增大, 部分 Sr 随 Mn 含量减小而增大两种趋势。在 Sr/Mn 比值方面, 有孔虫、介形虫、腹足类壳体分别为  $0.781 \sim 1.754$ ,  $0.671 \sim 1.510$ ,  $13.89 \sim 35.43$ , 其中有孔虫、介形虫壳体 Sr/Mn 都  $> 0.5$ ,  $< 2$ ; 腹足类 Sr/Mn 都远  $> 2$ , 大于或极接近 15。

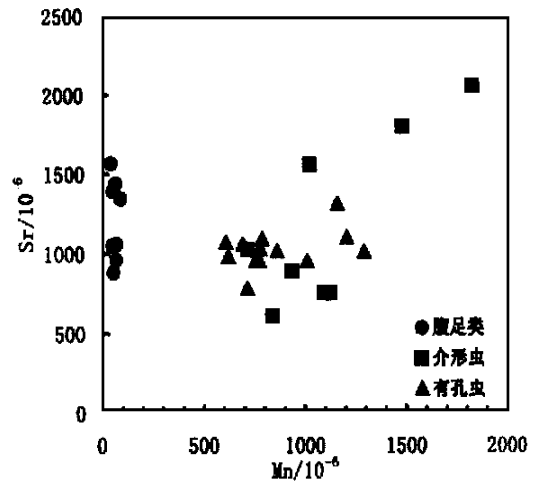


图 1 壳体 Sr-Mn 图解

Fig. 1. Sr-Mn plot of organic shells.

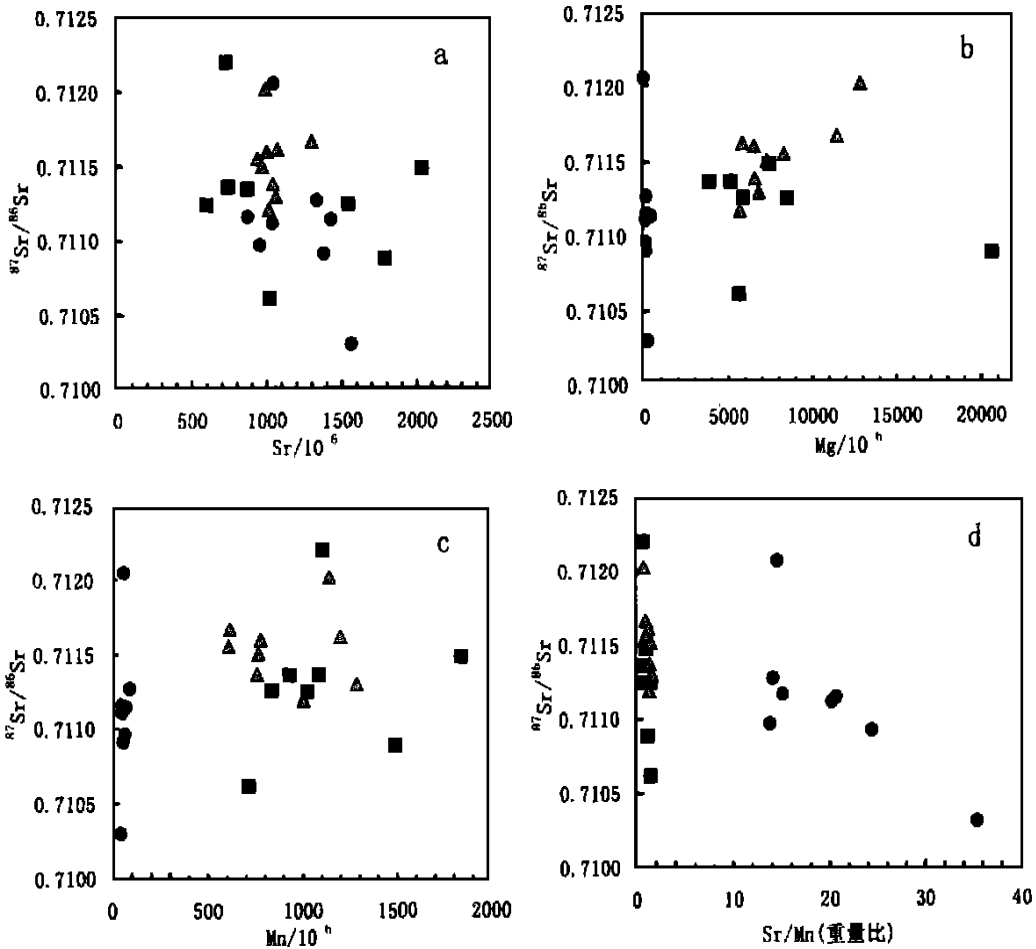


图 2 壳体  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  微量元素及其比值图解

Fig. 2.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -trace elements and their ratios plots of organic shells.

图例同图 1

从 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr图解(图2a)中可以看出壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与Sr含量没有大小对应关系,也没出现 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr有拟合成双曲线的趋势;在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Mg及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Mn图解(图2b、图2c)中腹足类Mg、Mn含量相对较低,但其和有孔虫、介形虫一样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与Mg、Mn的增减也没有相关性。表明壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不随Sr、Mg、Mn的变化而变化。同时, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr/Mn图解(图2d)也没有显示出壳体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随Sr/Mn比值的增大而增大或减小的现象;各同层或不同层壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值超出测试误差范围的变化性,也说明了壳体Sr同位素特征没有出现均一化的趋势。

此外,各壳体较低的Rb含量(低于检测下限)及放射性母体 $^{87}\text{Rb}$ 较长的半衰期( $T^{1/2}=4.7\times 10^{10}$ 年),对较年轻的地质体——小渡口剖面第四系生物壳体来说,壳体中 $^{87}\text{Rb}$ 对 $^{87}\text{Sr}$ 的贡献是可以忽略不计的。

### 3 水-岩反应的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 混合模式

埋藏后生作用主要涉及到流体与沉积物之间的相互作用,流体影响、制约着碳酸盐矿物和生物壳体的溶解、重结晶及Sr同位素地球化学特征。埋藏后生作用中的Sr同位素地球化学行为不同于混合水体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 简单混合模式,其体现为水-岩反应中的混合模式。

假设碳酸盐与流体的体系为开放体系,反应达到平衡态,碳酸盐中的孔隙被流体充分浸满。根据质量平衡原理,在体系中Sr含量 $C_o^{\text{Sr}}$ 有如下等式:

$$C_o^{\text{Sr}} = F(C_{f,o}^{\text{Sr}}) + (1-F)(C_{s,o}^{\text{Sr}}) = F(C_{f,o}^{\text{Sr}} - C_{s,o}^{\text{Sr}}) + C_{s,o}^{\text{Sr}} \quad (1)$$

$C_o^{\text{Sr}}$ ——体系中的Sr含量;

$C_{f,o}^{\text{Sr}}$ ——反应前流体的Sr含量

$C_{s,o}^{\text{Sr}}$ ——反应前碳酸盐的Sr含量

$F$ ——系统中参与反应流体的重量百分数,涉及到水-岩比;

在忽略了Sr同位素分馏作用影响情况下,体系中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值有等式(2)。根据推导及省略<sup>[20,21]</sup>(2)式可由式(3)代替;由(3)可得在成岩后生作用中原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的改变量式(4)。

$$\begin{aligned} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_o = & \frac{(X^{87}\text{Sr}_{f,o})(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (X^{87}\text{Sr}_{s,o})(C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)}{(X^{86}\text{Sr}_{f,o})(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (X^{86}\text{Sr}_{s,o})(C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_o = & \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{f,o}(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,o}(C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)}{(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s-o} = & \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{f,o}(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,o}(C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)}{(C_{f,o}^{\text{Sr}})F + (C_{s,o}^{\text{Sr}})(1-F)} \\ (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s-o} = & \frac{(C_{f,o}^{\text{Sr}})F\{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s-o} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{f,o}\}}{F(C_{f,o}^{\text{Sr}} - C_{s,o}^{\text{Sr}}) + C_{s,o}^{\text{Sr}}} \quad (4) \end{aligned}$$

$X^{87}\text{Sr}_{f,o}$ 、 $X^{86}\text{Sr}_{f,o}$ ——反应前流体的 $^{87}\text{Sr}$ 和 $^{86}\text{Sr}$ 摩尔分数;

$X^{87}\text{Sr}_{s,o}$ 、 $X^{86}\text{Sr}_{s,o}$ ——反应前碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}$ 和 $^{86}\text{Sr}$ 摩尔分数;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{f,o}$ ——反应前流体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,o}$ ——反应前碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_o$ ——体系达到平衡时 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s-o}$ ——碳酸盐原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的改变量。

当流体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值小于原始碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值时,碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的改变量为正值;反之,则为负值。

虽然在地质过程中制约因素较多,但从式(1)及纯理想混合模式(4)式中可以看出碳酸盐原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的改变量取决于参与成岩作用的流体与碳酸盐之间 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值及Sr含量的差异性,其中两者的Sr含量的差异分两种情况。①当流体的Sr含量大于碳酸盐的Sr含量时,差值越小对原始的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的改变量就越小;差值越大,对原始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值改变越大。②当流体的Sr含量小于碳酸盐的Sr含量时,差值越小对原始的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的改变量就越大。

### 4 讨论

SEM是一种放大倍数较大的、可进行微区观察的技术手段,可以清晰地观察到壳体矿物的溶解-重结晶现象和生物壳体的结构、房室孔隙充填及内壁的次生长情况。在光学镜下挑选的“干净”的壳体SEM微观特征不仅表明小渡口剖面28层部分生物壳体遭受了埋藏后生作用的影响,而且说明光学显微镜的放大倍数较低,仅能粗略地判

别壳体的干净程度。其它实际研究也得出相同的结论<sup>[22]</sup>：在光学显微镜下观察为较干净的样品，用 SEM 检查却发现重结晶、次生长现象明显；在光学显微镜下观察为很“脏”的样品，用 SEM 检查可能为孔隙中空、次生长微弱。有研究<sup>[23]</sup>认为壳体在经过后生作用后仍可保持原始的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值；同时，也有相反的研究结果，如由于重结晶作用没有产生物理挤压、或胶结物存在于壁孔中，用 SEM 观察认为是“干净”的壳体也是有可能受到了成岩后生作用影响<sup>[24]</sup>，其<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值仍可能出现较大的偏差（大于分析测试的误差或不确定性）<sup>[16]</sup>。

一般认为碳酸盐的埋藏后生作用会导致 Sr、Na 的亏损及 Fe、Mn 的富集<sup>[25]</sup>。小渡口剖面 28 层各生物壳体仅达到  $Sr/Mn > 0.5$ <sup>[23]</sup> 的未受埋藏后生作用影响的最低判别标准，只有腹足类全部达到了  $Sr/Mn > 2$ <sup>[23]</sup> 的判别标准，部分腹足类达到了 Montanez 等<sup>[26]</sup> 提出的  $Sr/Mn > 15$  的判别标准。在 Mn 含量方面，除了腹足类，有孔虫、介形虫壳体的 Mn 含量远没达到小于  $300 \times 10^{-6}$  的判别埋藏后生作用影响标准<sup>[23]</sup>。仅根据这些微量元素指标来判断，生物壳体尤其是有孔虫、介形虫可能受到了埋藏后生作用的影响。然而，除了介形虫类部分壳体有 Mn 高 Sr 低的特征，其它壳体 Mn 和 Sr 没有这种对应关系，甚至部分介形虫壳体出现了 Mn 高 Sr 高的现象（图 1）。

由上可见，纯粹的微观观察和微量元素及比值的分析对壳体原始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值改造及程度是无法作出直接判断和评价的，因为微量元素的改变并不一定意味着<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值的变化，如次生方解石中的 Sr 若仅来自原生矿物的溶解作用，那么其<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值是不变的<sup>[22]</sup>；同时，微量元素保持相对稳定并不一定意味着原始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值不受影响<sup>[16]</sup>。水-岩反应的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的混合模式（式 4）也说明了壳体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 组成受埋藏后生作用影响及程度取决于参与作用的流体与壳体之间 Sr 及 Sr 同位素的差异性，与其它元素的地球化学行为没有必然的关联。因此，判断埋藏后生作用对壳体 Sr 同位素组成的合理方法还得针对壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值本身进行对比<sup>[22]</sup>。图 2 中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr - Sr 图解、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr - Mg 图解、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr - Mn 图解说明，生物壳体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值与 Sr、Mg、Mn 含量没有对应关系，也就是说没有出现随 Sr、Mn 含量的增大壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值减小

或增大的规律性；<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr - Sr 图解中壳体也没出现<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值有拟合成双曲线的趋势，与经历了埋藏后生作用之 Sr 同位素组成遭受改变的现象不同<sup>[17]</sup>。同时，<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr - Sr/Mn 图解（图 2d）上没有显现出生物壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值随 Sr/Mn 指标值的下降而减小的特征。生物壳体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值超出误差范围的变化性，也与遭受了埋藏后生作用后<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值趋向均一的特征不相一致。以上说明了生物壳体 Sr 同位素组成没有遭受埋藏后生作用影响或参与埋藏有时后生作用的流体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值与壳体原始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值接近。水-岩反应的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 理想模式虽然不能实际定量求解埋藏后生作用对壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值的改变量，但结合小渡口剖面 28 层生物壳体的高 Sr 含量以及生物壳体赋存层位及区域地质特征分析<sup>[27]</sup>，有如下情况：①参与埋藏后生作用流体为海水，同期海水较壳体有较大的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值差别（同期海水<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.709<sup>[28]</sup>），但海水相对于壳体具有较低的 Sr 含量值（ $8 \times 10^{-6}$ ）<sup>[28]</sup>，这种埋藏后生作用对壳体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 组成影响甚微；②参与埋藏后生作用流体为（古）陆表水，其不但 Sr 含量（ $0.920 \times 10^{-6}$ ）与壳体有更为悬殊的差异，而且有着较相近的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值（桑干河<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.711 508），也说明这种埋藏后生作用对壳体的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值影响是微弱的。

综上，小渡口剖面 28 层微体生物壳体遭受了埋藏后生作用的改造，但壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值信息仍基本保存。

## 5 小 结

（1）碳酸盐水-岩反应的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 混合模式及<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 微量及微量元素比值的各种图解说明了泥河湾盆地小渡口剖面 28 层微体生物-有孔虫、介形虫、腹足类壳体遭受到了不同程度的埋藏后生作用影响，但其<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值原始信息基本保存。参与埋藏后生作用的流体与生物壳体具有相近 Sr 同位素特征或为具有比较悬殊的低 Sr 含量。

（2）通过微观特征、微量元素及比值、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 微量元素及比值的对比研究表明，无论是微观观察还是微量元素指标判别，都无法直接、单独地判别埋藏后生作用对壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的影响及程度，其仅能作为判断是否遭受了埋藏（成岩）后生作用的一种参考。合理方法应是直接针对<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值本身，以壳体<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值与其他微

观、地球化学特征的对比来判别埋藏后生作用对 壳体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的影响及程度。

### 参考文献

- 1 Burke W H, Denison R E and Hetherington E A, *et al.* Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  through Phanerozoic. *Geology*, 1982, 10: 516 ~ 519
- 2 Faure G. *The marine-strontium geochronometer*. In: Olin, G.S. (Ed.), Numerical Dating in Stratigraphy. Wiley, 1: 73 ~ 79
- 3 Farrell J W, Clenens S C and Gromet L P. Improved chronostratigraphic reference curve of Late Neogene seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geology*, 1982, 23: 403 ~ 406
- 4 Patterson R T, Blenkinsop J and Cavazza W. Planktic foraminiferal biostratigraphy and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic stratigraphy of the Oligocene-to-Pleistocene sedimentary sequence in the southeastern Calabrian microplate, southern Italy. *J. Paleontol.*, 1995, 69: 7 ~ 20
- 5 Capo R C and Depaolo D J. Seawater strontium isotopic variations: 2.5 Ma to the present. *Science*, 1990, 249: 51 ~ 55
- 6 Palmer H B, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 2099 ~ 2111
- 7 Richter F M, Rowley D B and Depaolo D J. Sr isotopic evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, 109: 11 ~ 23
- 8 Azmy K, Veizer J and Wenzel B *et al.* Silurian strontium isotope stratigraphy. *GSA Bulletin*, 1999, 111(4): 475 ~ 483
- 9 Veizer J. Strontium isotopes in seawater through time. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. 1989, 17: 141 ~ 167
- 10 McArthur J M. recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova* 1994, 6: 331 ~ 338
- 11 Raymo M E, Ruddiman W F and Froelich P N. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 1988, 16: 649 ~ 653
- 12 Hodell D A, Mueller P A and Garrido J R. Variation in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology*, 1991, 19: 24 ~ 27
- 13 Holmden C, Creaser R A and Muehlenbachs K. Palaeosalinities in ancient brackish water systems determined by  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in carbonate fossils: A case study from the western Canada sedimentary basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61(10): 2105 ~ 2118
- 14 Reinhardt E G, Stanley D J and Patterson R T. Strontium isotopic paleoecological method as a high-resolution paleosalinity tool for lagoonal environments. *Geology*, 1998, 26(11): 1003 ~ 1006
- 15 Resenthal Y, Katz A and Tchermov E. The reconstruction of quaternary freshwater lakes from the chemical and isotope composition of gastropod shell: the Dead Sea Rift. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1989, 74: 241 ~ 253
- 16 Banner J L and Kaufman J. The isotope record of ocean chemistry and diagenesis preserved in non-luminescent brachiopods from Mississippian carbonate rocks. *Illinois and Missouri: Geological Society of America Bulletin*, 1994, 106: 1074 ~ 1082
- 17 Clauer N, Chaudhuri S and Subramaniam R. Strontium isotopes as indicators of diagenetic recrystallization scales within carbonate rocks. *Chemical Geology*, 1989, 80: 27 ~ 34
- 18 Gao G and Land L S. Geochemistry of Cambro-Ordovician Arbuckle limestone, Oklahoma: Implications for diagenetic  $\delta^{18}\text{O}$  alteration and secular  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1991, 55: 2911 ~ 2920
- 19 Richter F M and Depaolo D J. Diagenesis and Sr isotopic evolution of seawater using data from DSDP 590B and 575. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 90: 382 ~ 394
- 20 沈渭洲等. 稳定同位素地质. 北京: 原子能出版社, 1987: 247
- 21 Baner J L and Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1990, 54: 3123 ~ 3137
- 22 Bralower T J, Fullagar P D and Paull C K, *et al.* Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections. *GSA Bulletin*, 1997, 109(10): 1421 ~ 1442
- 23 Denison R E, Koepnick R B and Fletcher A, *et al.* Criteria for the retention of original seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in ancient shelf limestones. *Chemical Geology*, 1994, 112: 131 ~ 143
- 24 Mitchell S F, Ball J P and Crowley S F, *et al.* Isotope data from Cretaceous chalks and foraminifera: Environmental or diagenetic signals? *Geology*, 1997, 25(8): 691 ~ 694
- 25 Veizer J. Chemical diagenesis of carbonates: Theoretical and application of trace element technique. In Stable Isotope in Sedimentary Geology (ed. M. A. Arthur *et al.*), SEPM Short Course, 3, 1 ~ 3, 100
- 26 Montanez I P, Banner J L and Osleger D A, *et al.* Integrated Sr isotope variation and sea-level history of Middle to Upper Cambrian platform carbonates: Implications for the evolution of Cambrian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geology*, 1996, 24(10): 917 ~ 920
- 27 王世杰, 刘秀明, 贾玉鹤等. 泥河湾盆地第四系有孔虫化石群锶同位素及其古环境意义. *第四纪研究*, 2000, 20(3): 302
- 28 Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotopic budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, 92: 11 ~ 26

# THE EFFECT OF DIAGENESIS ON $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ RATIOS IN ORGANIC SHELLS

Liu Xiuming Wang Shijie Jia Yube Dong Limin

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

**Abstract:** The subtle difference in texture detected by SEM and trace element concentrations of the fossil samples of foraminifera, ostracode, gastropod from the 28th bed of the Xiaodukou profile in Nihewan, Hebei, shows that some modifications of organic shells result from diagenetic alteration. However, the model of water-rock interaction implies that the modification of strontium isotope is dependent on the differences in strontium contents and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between fluids and organic shells during water-rock interaction. The diagrams of Sr-Mn,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Mn,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -1/Sr indicate that the Xiaodukou fossil shells record the original  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. Meanwhile, some criteria with shortcomings are not always the reliable indicators. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of shells compared with textural and other geochemical methods may be a sound criteria to evaluate the effect of diagenetic alteration on  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in organic shells.

**Key words:** diagenesis; organic shell;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$