

延庆杨户庄第四纪生物化石硼和锶同位素测定及其生存环境

肖应凯^{1,2}, 肖 军², 赵志琦², 贺茂勇¹, 李世珍³

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 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;
3. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

The Determination of B and Sr Isotopes of Quaternary Biologic Fossils in Yanghuzhuang, Yanqing Basin and Their Living Environment

XIAO Ying-kai^{1,2}, XIAO Jun², ZHAO Zhi-qi², HE Mao-yong¹, LI Shi-zhen³

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, CAS, Xi'ning 810008, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 3. Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract : The B and Sr isotopic compositions of early Quaternary biologic fossils in Yanghuzhuang and living bivalves in Weishui river were measured. Comparing with the data of marine foraminifer, the results show a non-marine living environment for these foraminifers lived in early Quaternary in Yanghuzhuang, Yanqing Basin.

Key words : B and Sr; isotopic determination; biologic fossil; living environment

中图分类号 : O657.63 文献标识码 : A 文章编号 : 1004-2997 (2007) 增刊-01-02

长期以来,有孔虫是公认的海洋生物,因此,将现代内陆有孔虫化石的出现当成海侵的证据。但是,在上世纪70年代以后,在我国内陆不少典型的第四纪和早第三纪陆相地层中发现有孔虫化石群^[1],这样就引起了对含有有孔虫化石群地层的沉积环境问题的讨论,存在与海洋是否有关的两种相对立的观点的争论。

杨户庄座落在北京平原西北部的延庆盆地,有报道认为延庆盆地的古生物可能是海相生物,但是它们是否是“海侵”或“海泛”的产物,或是由“生物传播的空中通道”而来,还是“湖盆内盐度增高的水介质中生存的特殊生物”,尚未得出肯定的结论^[2]。

由于海相与非海相蒸发岩具有完全不同的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,因此硼同位素成为判断沉积环境十分有用的地球化学示踪剂。生物碳酸盐的锶同位素组成通常与它宿生的水体一样,因此可以利用生物壳体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值来判断海相及非海相沉积环境。

本工作将硼和锶同位素方法结合起来,对杨户庄剖面产出的有孔虫化石的硼和锶同位素进行了测定,并对它们的生存环境进行讨论。

1 实验部分

1.1 杨户庄剖面及样品采集

杨户庄位于延庆盆地东南山麓的泃水河畔,其四周出露了第四纪台地,发育了灰绿色、黄褐色、灰黑色粘土及亚砂土、砂土。根据化石分析与地层对比,其时代属第四纪早期^[2]。

在有孔虫丰富的Y₆层采集了有孔虫与共生的腹足类化石,并在剖面另一侧的Y₃层采集到大量

的双壳类化石。为了对比,还采集了泇水河现生的双壳和腹足类(螺)样品以及河水样品。这些有孔虫及双壳化石保存基本完好,破损较低。本研究所采用的海洋有孔虫系采自 ODP 钻孔。

将含有有孔虫化石的粘土用水浸泡后便能完全散开,过 200 目孔径的分样筛,小于 200 目孔径的部分含有孔虫及细砂,烘干后用四氯化碳浮选有孔虫,共生的腹足类用手工挑选。

1.2 样品处理与 B 和 Sr 同位素测定

除去样品表面的泥土和有机质,碾磨至 200 目,用 30% H_2O_2 浸泡 2 h,用高纯水清洗,最后采用平衡法制备的低硼 HCl 溶解。样品溶液中的硼采用 Amberlite IRA 743 和阳离子树脂(H^+ 型)与阴离子树脂 (ion-exchanger II, HCO_3^- 型)的混合树脂的两步离子交换法分馏,分离硼后的同一份样品中的锶采用 Dowex 50Wx8 阳离子交换树脂分离。

所有样品的硼同位素组成采用 GV IsoProbe T 单聚焦热电质谱计和基于加石墨的 Cs_2BO_2^+ 正热电质谱法测定^[3]。硼同位素组成用 $\delta^{11}\text{B}$ 表示,对 Nist SRM 951 测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值为 4.0500 ± 0.0015 ($2\sigma_m, n=6$),不确定度为 0.3‰。锶同位素组成采用 MC-ICP-MC 测定,仪器为 Nu Plasma,测定的 NBS 987 锶同位素标准的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.710210 ± 0.000020 ($2\sigma, n=8$),不确定度为 0.03‰。

2 B 和 Sr 同位素组成

现代海洋有孔虫(孔)的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 24.9‰,与报道的冰期有孔虫化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 24.0‰ 基本一致。杨户庄样品剖面产出的有孔虫和双壳化石、泇水河的活生双壳及河水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 9.3‰、8.3‰、7.9‰ 和 3.8‰,均明显低于海洋有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。有孔虫和双壳化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(9.3‰ 和 8.3‰)与泇水河活生的双壳的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(7.9‰)非常接近,但是泇水河水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(3.8‰)反而低于活生双壳的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(7.9‰),这或许是因为双壳生长的水体不是当时采样的水体。

本研究测定的现代海洋有孔虫(孔)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 0.709 162 略高于第四纪软体动物化石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 0.709 132,而与现代海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 0.709 175 接近。杨户庄样品剖面产出的有孔虫(Y_6 下上层)、贝壳(Y_6 下层)和双壳化石(Y_2 层)、泇水河的活生双壳、活生螺及河水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分别为 0.710 538、0.710 588、0.710 617、0.710 308、0.710 378、0.710 293 和 0.710 017,均明显高于海洋有孔虫的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 (0.709 162)。有孔虫和双壳化石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与泇水河活生的双壳、螺的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值接近。但是泇水河活生的双壳、螺的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值却明显高于泇水河水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值。这与硼同位素的结果是一致的,可能也因为泇水河活生双壳和螺生长的水体不是当时采样的水体。

3 有孔虫的非海相生存环境

以上有孔虫的 B 和 Sr 浓度和同位素组成清楚地表明,杨户庄剖面产出的有孔虫当时的生长环境是非海相环境。王世杰等人^[4]采用锶同位素方法,确定泥河湾小渡口剖面有孔虫的陆相生存环境,因为有孔虫平均 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值(0.711 515)明显高于同期海水的值(0.709 087 ~ 0.709 147)。本研究测定的有孔虫、贝壳以及双壳化石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值均明显高于同期海水的值,同样可判断杨户庄剖面有孔虫的陆相生存环境。

生物碳酸盐锶同位素用于沉积环境的研究经受样品蚀变的影响,粘土中存在的 Rb 也可能造成 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的升高,得出错误的结论,因此本研究同时进行了这些样品的硼同位素组成的测定。因为海相与陆相来源物质的 $\delta^{11}\text{B}$ 值存在明显的差别,硼同位素是判断沉积环境的有用的指示剂。如果将 B 同位素和 Sr 同位素结合起来,将会获得更为可靠的结论。杨户庄剖面生物化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值也明显地低于同期海洋生物化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,这就为杨户庄剖面有孔虫的陆相生存环境提供了更加确切的证据。因为一般来说,化石的蚀变只会造成 $\delta^{11}\text{B}$ 值的升高(^{10}B 的优先迁出),因此比同期海洋有孔虫化石更低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不是化石蚀变的结果。

(下转第 4 页)

1.2 测量方法

使用 MC-ICP-MS 测量铁全丰度。对于铁四个同位素,都有多原子离子和同量异位素干扰。由于本研究中样品基体均为 2%硝酸水溶液,故不考虑 Na、Ca、Cr 等多原子离子干扰。主要的干扰有: $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ 对 $^{57}\text{Fe}^+$ 、 $^{58}\text{Ni}^+$ 对 $^{58}\text{Fe}^+$ 的干扰。实验中,在使用 Ar 作为碰撞气时,可以将 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ 的干扰大大降低,空白可降至几个毫伏,但无法完全消除。因为仪器曾经使用镍锥作为样品锥,残留的 Ni 本底非常高,即便采用铝锥,在质量数 58 处可探测到的离子流强度达数百毫伏,用碰撞反应无法消除。研究发现如果使用 Soft 模式,即锥电压采用负电压,其离子流强度可降至 1~2 mV,使 $^{58}\text{Fe}^+$ 的测量得以实现。采用 Soft 模式,其他质量数如 54、56、57 的本底计数相应降低,但仍然不能完全消除,这时增加 H_2 气作为碰撞气,54、56、57 处本底计数降为零。虽然有文献[2]报道 57 处的 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ 无法完全消除,但必须采用 Daly 检测器才能观测到,对于较高浓度的铁同位素测量,实验表明其干扰可以忽略不计。

2 结果与讨论

通过准确称取浓缩同位素 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe ,溶解后采用 ICP-QMS 和 HR-ICP-MS 测量杂质总量,计算出溶液中铁的准确浓度。将两种溶液各取一定量混合均匀,配置混合校正样品,铁的丰度呈线性排列,用于校正质谱仪线性和计算系统偏差校正因子。分别用 MC-ICP-MS 测量浓缩同位素全丰度,混合样品中 $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 丰度比,样品的全丰度。全部测量需在一次开机中完成,避免仪器参数的变化,保证测量的一致性。最终通过数据处理和不确定度计算,求得样品铁同位素丰度的准确数值及不确定度。

在配制的 11 个混合样品中, ^{56}Fe 的丰度从 95%~10%,测量后经计算可得到系统偏差校正因子,11 个因子的相对标准偏差可达到 0.06%,说明 MC-ICP-MS 仪器的线性非常好。通过调节仪器参数和碰撞气,MC-ICP-MS 可以将比较典型的 Ar^+ 基多原子离子干扰排除,较好的完成铁同位素全丰度的测量,测量精度可达十万分之几。

参考文献:

- [1] BRIAN L, BEARD, CLARK M, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 2003, 14 137, 1-31.
- [2] JOCHEN V, PATRICK K, WOLFGANG P. High accuracy measurements of Fe isotopes using hexapole collision cell MC-ICP-MS and isotope dilution for certification of reference materials[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18, 1 125-1 132.

.....
(上接第 2 页)

致谢:灌瑾进行了锶样品的制备工作,萧宗正协助了样品的采集,汪品先院士提供了海洋有孔虫样品,特表谢意。

参考文献:

- [1] 吴乃琴. 弱海相性有孔虫群的特征及其代表的沉积环境[J]. *第四纪研究*, 1993, (3) 267-280.
- [2] 萧宗正,关绍曾,何希贤,等. 北京延庆第四纪盆地杨户庄剖面新信息——有孔虫与海相介形虫新发现[J]. *地质论评*, 1996,42(3),251-255.
- [3] XIAO Y K, BEARY E S, FASSETT J D. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1988, 85: 203-213.
- [4] 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环境意义[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(3):302-302.