

doi:10.3799/dqkx.2011.003

浙江煤山牙形石微区原位 REE 组成及古环境意义

陈剑波¹, 赵来时^{1*}, 陈中强², 童金南³, 周炼¹, 胡兆初¹, 陈泳霖¹

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 西澳大利亚大学地球与环境学院, 西澳大利亚克劳利 WA6009

3. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 本文利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS), 对煤山 D 剖面包含二叠纪—三叠纪界线层的牙形石中色变指数(CAI)较低的部分进行微区原位微量元素分析, 并与利用溶解法测定的相应的沉积碳酸盐岩围岩稀土元素(REE)的组成进行了对比, 探讨了它们的稀土元素组成对环境变化响应的差异及其可能的原因。结果显示, 无论是稀土总量 Σ REE, 还是 Ce 异常值, 牙形石的微区原位 REE 信息比围岩更能反映出当时的环境变化。这表明牙形石化石比围岩对环境变化更加敏感, 利用牙形石微区 LA-ICPMS 微量元素分析的方法是可靠的。同时, 牙形石的 Ce 异常值还能对早三叠世的环境有较好的指示意义, 为二叠纪与三叠纪之交大绝灭主幕开始到早三叠世环境的剧烈变化和长期缺氧环境提供了新的证据。

关键词: 牙形石; 微量元素; LA-ICPMS; 煤山剖面; 地球化学。

中图分类号: Q911

文章编号: 1000-2383(2012)00-0025-10

收稿日期: 2011-03-25

In Situ Rare Earth Elements in Conodont from Meishan Section in Zhejiang Province and Implications for Paleoenvironmental Evolution

CHEN Jian-bo¹, ZHAO Lai-shi^{1*}, CHEN Zhong-qiang², TONG Jin-nan³, ZHOU Lian¹, HU Zhao-chu¹, CHEN Yong-lin¹

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Earth & Environment, University of Western Australia, Crawley WA6009, Australia

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Trace elements and rare earth elements (REE) contents of conodonts, distinguished by very low color alteration index (CAI), were measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) from Meishan D section across the Permian-Triassic boundary in Zhejiang Province. Comparative analyses of surrounding rocks geochemistry study, using solutions, a significantly different response to paleo-environmental changes was revealed. Present data indicate both the total REE contents in conodont and the Ce anomalies demonstrate a more sensitive change towards temporal environmental evolution than those in whole rocks. Therefore, conodont elements are more sensitive to ambient variation than the surrounding rocks, and it is reliable for LA-ICPMS in situ analysis of conodonts. Meanwhile, we can reconstruct the Early Triassic environment using the Ce anomaly of conodont, and it provides a new evidence for acute evolutions and long-term anoxia conditions from the Permo-Triassic crisis to the Early Triassic.

Key words: conodont; trace elements; LA-ICPMS; Meishan section; geochemistry.

牙形石是一种分类位置尚未确定的海生动物的器官, 大小一般在 0.1~0.5 mm, 其化学成分为磷酸钙, 属于生物成因磷灰石。牙形石从寒武纪到三叠纪

海相地层中均有发现, 遍及世界各地。由于它们的形态多变, 数量丰富, 且质地坚韧, 不易损坏, 很多属种的垂直分布短而地理分布极广, 成为了地层划分对

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40972003); 国家自然科学基金重点项目(No. 90714010); 国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 40621002); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项资金(Nos. MSFGPMR201010, MSFGPMR201002)。

作者简介: 陈剑波(1986—), 男, 硕士, 主要研究方向为生物地球化学。* **通讯作者:** 赵来时, E-mail: lszhao@cug.edu.cn

比的重要化石(郝诒纯和茅绍智,1993)。鉴于牙形石的这个特点,笔者希望能利用牙形石本身生理或化学结构所固有的微量元素组成特征,来研究生物体组分与当时古海水的化学关系,揭示古海水化学成分的演化规律及海洋环境变化。

近年来,显生宙海水中稀土元素 REE 的化学演化,尤其是海相生物成因磷酸岩的 REE 含量变化,被广泛应用于古海洋地理学中,例如不同水体的鉴别(Grandjean *et al.*, 1987, 1988; Felitsyn *et al.*, 1998),利用 Ce 异常解释古海水的氧化还原状态(Elderfield and Pagett, 1986; Wright *et al.*, 1987),碎屑 REE 输入对沿海水体的 REE 信号影响(Grandjean *et al.*, 1987, 1988),全球海洋 REE 的长期演变(Grandjean-Lécuyer *et al.*, 1993)等等。通过现代海相残留物质的 REE 配分谱带可以模拟古海水海洋环境,利用生物成因磷酸盐可以用来示踪古海水的化学组成(Elderfield and Pagett, 1986; Grandjean *et al.*, 1987)。水体中 REE 在有机物质氧化时得到释放,尤其是在水—沉积物界面,被早期成岩作用的磷灰石吸收(Grandjean *et al.*, 1987),这个过程是在生物参与下完成的,没有明显的 REE 分馏。

Girarda and Albarède (1996), Reynard *et al.* (1999), Girard and Lécuyer (2002), Lécuyer *et al.* (2004)等学者利用牙形石的 REE 组成揭示古海水演化规律并重建古环境,他们采用的分析方法是将整个牙形石样品溶于稀硝酸,然后用 ICPMS, TIMS 或者 Ion probe Cameca 等进行微量元素成分分析。但是,牙形石不同部位的生物组织结构和晶体化学结构不一样,受成岩作用和后期重结晶过程的影响不一样(Turner *et al.*, 2010),用多个牙形石的溶液法来分析,不能完全保证所得到的牙形石的微量元素组成能反映其原生特征。Trotter and Eggins (2006)、Trotter *et al.* (2007)利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱对牙形石进行微区原位分析,通过实验对比发现,牙形石不透明的乳白色牙冠部分受到后期流体渗透影响最小,最适合用来反映古海水的化学组成。因而笔者利用 LA-ICPMS 对牙形石乳白色牙冠进行原位微区分析,有效地避免同一个牙形石不同部位的差异。

1 地质背景

二叠纪—三叠纪之交的生物灭绝是显生宙以来最大的一次灭绝。从全球范围看,二叠纪—三叠纪之

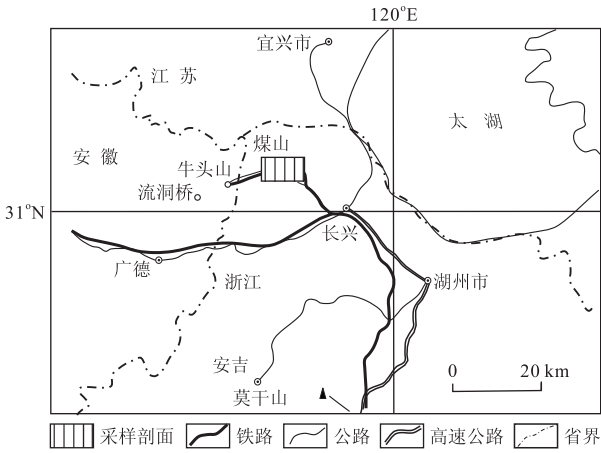


图 1 煤山剖面采样位置及交通

Fig. 1 Geographic position and transportation of sampling at Meishan section

交生物种数减少了 90%以上,华南在此时物种的绝灭率达到 90%~100%,这次绝灭对海洋生物界影响最大。长期以来,重大异常环境事件被认为是导致二叠纪末大灭绝的基本原因,因此关注的焦点是保存于二叠系—三叠系界线地层中的特殊环境事件标志,如地外撞击证据、地内重大火山活动产物、全球大气和大洋环境突变示踪、甲烷水合物巨量释放证据等(童金南和殷鸿福,2009)。稀土元素在地质领域应用广泛,很多学者都尝试着利用岩石中稀土元素研究此次绝灭事件(周瑶琪等,1989;杨遵仪等,1991),但并没有发现 REE 元素分布与灾变事件有很好的对应关系。

位于浙江长兴的煤山 D 剖面(图 1)是目前已知的最完整的二叠系—三叠系界线剖面之一,已被确定为全球二叠系—三叠系界线层型(Yin *et al.*, 2001)。自从 Yin *et al.* (1986)首次提出牙形石 *Hindeodus parvus* 的首现作为全球三叠系的底界之后,前人对该区的牙形石演化研究做了大量工作,煤山 D 剖面二叠系—三叠系界线层(第 24~60 层)自下而上分为几个牙形石带: *Clarkina changxingensis yin* 带, *Hindeodus latidentatus-H. typicalis-Clarkina meishanensis* 带, *Hindeodus parvus* 带, *Isarcidella isarcica* 带, *Clarkina carinata* 带。该区的牙形石生物地层和演化研究程度较高,为笔者的研究工作提供了详实的基础资料和数据。

2 样品采集与测试

本次工作采集了浙江长兴煤山D剖面上二叠

表 1 LA-ICPMS 仪器工作参数

Table 1 Laser ablation and ICPMS operating conditions

激光剥蚀系统:GeoLas 2005	ICPMS: Agilent 7500a
波长:193 nm, Excimer laser	RF 功率:1 350 W
脉冲宽度:15 ns	等离子体流速:14.0 L·min ⁻¹
能量密度:10 J·cm ⁻²	辅助气流速:1.0 L·min ⁻¹
斑束直径:24 μm	采样深度:5.0 mm
频率:8 Hz	离子透镜设置:Typical
载气:氦气 (0.70 L·min ⁻¹)	积分时间:10 ms
补偿气:氩气(0.80 L·min ⁻¹)	检测器模式:Dual

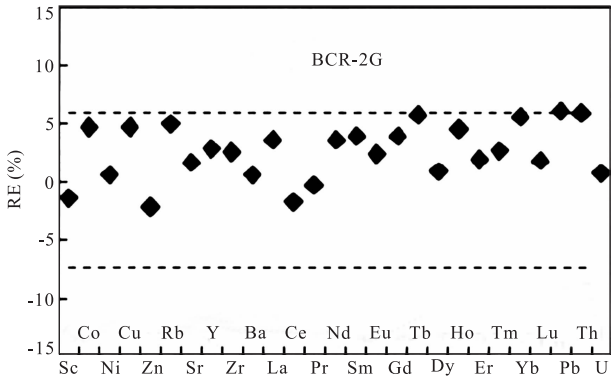


图 2 LA-ICPMS 对 BCR-2G 玻璃标准样品分析结果与参考值相对偏差对比(标样推荐值来自 Gao *et al.*, 2002)

Fig. 2 Relative deviation of average concentrations in BCR-2G obtained in this study by LA-ICPMS vs. the reference values

统到下三叠统的 24~39 层新鲜灰岩,经过粗碎后加 10%的醋酸长时间溶解,再用 20 目和 160 目的筛子依次清洗残余物质,然后用三溴甲烷(2.89 g/mL)和丙酮(0.79 g/mL)配成密度为 2.80~2.81 g/mL 的重液进行分选,最后在双目镜下人工挑选 *Neogondolella* Pa 牙形石分子,进行 LA-ICPMS 微区原位微量元素分析。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行. 所采用的剥蚀系统为德国 Lambda Physik 公司生产的准分子激光剥蚀系统 GeoLas 2005. 所采用的 ICPMS 为日本 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a 四级杆等离子体质谱仪. 实验中采用氦气作为剥蚀物质的载气,氩气作为补偿气. 具体仪器操作参数请参见表 1. 以美国国家标准技术研究院研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 来进行优化. 通过调节载气和辅助气的流速使 La 的信号最大,同时保持 ThO^+/Th^+ 比值小于 0.5%、U/Th 比值约等于 1. 元素含量的确定以玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 为外标,

以 Ca 含量为内标. NIST SRM 610 标样参考值取自 Hu *et al.* (1997)编辑的值. 图 2 是笔者在做牙形石样品过程中获得的美国地质调查局标准玄武岩玻璃 BCR-2G 的测定值与他们的推荐值之间的相对偏差的情况. BCR-2G 标样的参考值取自 Gao *et al.* (2002). 由图 2 可见,这些元素的相对标准偏差(RE)均在±6%之内.

3 结果

挑选了煤山 D 剖面 24~39 层中 CAI 指数低于 4 的牙形石 *Neogondolella* Pa 分子,对其乳白色牙冠部分的 LA-ICPMS 微量元素分析结果见表 2. 围岩的稀土元素数据来源于张克信等(2005). 其中稀土元素标准化根据 Gromet *et al.* (1984)提供的 NASC(北美页岩)标准,Ce 异常 $\Omega(\text{Ce})$ 的计算根据 Grandjean *et al.* (1987)提出的公式:

$$\Omega(\text{Ce}) = \text{Ce}_N / (\text{La}_N^{2/3} \cdot \text{Nd}_N^{1/3}) - 1,$$

其中,N 表示标准化.

一般的常见微量元素,如 Co、Ni、Rb、Sr、Ba 等在牙形石中的含量较低,且在不同地层中没有系统的变化趋势,表明这些元素不易进入到牙形石中,而且 Th、U 的含量低表明分析点都位于牙形石的乳白色牙冠部分(Trotter and Eggins, 2006). 按照 Reynard *et al.* (1999)提出的方法,做 $(\text{La}/\text{Yb})_N - (\text{La}/\text{Sm})_N$ 图(图 3),煤山 D 剖面的牙形石分布范围广, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 之间的相关关系较好,而且分布区域靠近 Reynard *et al.* (1999)所描述的“保存完好的古生代磷灰石”,说明笔者所分析测试的样品没有受到后期成岩作用的影响,因而能够用来反映古海洋环境变化.

为了比较和解释环境变化对生物体及岩石的影

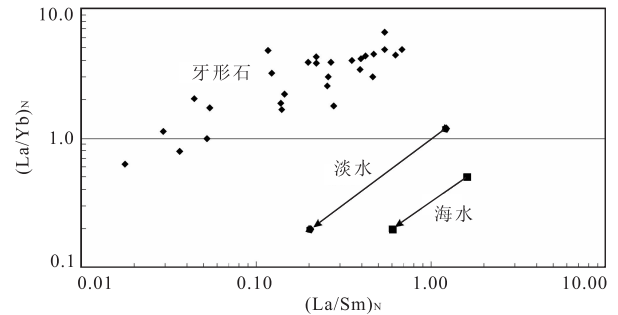


图 3 煤山 D 剖面牙形石的 $(\text{La}/\text{Yb})_N - (\text{La}/\text{Sm})_N$ 图

Fig. 3 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ vs. $(\text{La}/\text{Sm})_N$ of conodonts from Meishan D section

表 2 煤山 D 剖面 24~39 层牙形石微量元素分析结果(10⁻⁶)

Table 2 Analysed trace elements of conodonts at the beds 24—39 from Meishan D section

	MD24A	MD24B	MD24C	MD24D	MD24E	MD24E-2	MD24E-3	MD24E-4	MD25
Co	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05
Ni	0.32	0.17	0.20	0.17	0.23	0.23	0.19	0.16	0.17
Cu	0.89	0.80	0.84	3.48	1.05	0.64	0.36	1.26	1.22
Zn	15.61	19.41	17.84	14.28	12.98	17.44	14.90	14.54	14.81
Rb	0.07	0.02	0.03	0.21	0.02	0.02	0.03	0.03	0.19
Sr	1142	1125	1110	1218	1229	1202	1162	1263	1234
Y	5.87	4.32	2.51	6.63	12.57	14.97	10.48	18.74	21.09
Ba	3.71	2.27	2.28	4.69	8.29	8.84	6.88	10.44	6.86
La	5.39	3.79	2.80	6.01	7.77	8.66	6.42	9.58	18.64
Ce	11.91	7.41	5.78	11.19	15.04	16.34	12.09	18.81	58.89
Pr	1.64	1.05	0.86	1.76	2.37	2.84	1.90	3.36	10.09
Nd	7.36	4.81	4.17	8.40	10.81	14.05	8.90	17.50	53.49
Sm	1.65	1.07	0.99	2.13	3.17	4.22	2.67	5.20	16.15
Eu	0.36	0.21	0.20	0.52	0.93	1.19	0.92	1.46	2.18
Gd	1.72	1.12	0.98	2.14	3.31	4.65	2.86	5.88	14.42
Tb	0.20	0.13	0.12	0.26	0.45	0.59	0.36	0.75	1.75
Dy	1.07	0.67	0.48	1.28	2.10	2.90	2.00	3.55	6.99
Ho	0.14	0.11	0.07	0.20	0.36	0.43	0.28	0.55	0.82
Er	0.27	0.25	0.12	0.34	0.68	0.83	0.56	0.97	1.34
Tm	0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.07	0.05	0.07	0.12
Yb	0.12	0.08	0.06	0.09	0.17	0.26	0.21	0.24	0.49
Lu	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05
Pb	0.24	0.21	0.48	0.86	0.81	0.72	0.30	1.99	0.33
Th	0.10	0.08	0.61	0.17	0.21	0.31	0.24	0.61	2.46
U	0.74	0.70	0.17	0.45	0.40	0.53	0.31	0.78	0.09
ΣREE	31.9	20.7	16.7	34.4	47.2	57.1	39.3	68.0	185.4
Ce/Ce*	0.92	0.83	0.83	0.77	0.80	0.74	0.78	0.74	1.02
Ω(Ce)	-0.08	-0.17	-0.17	-0.23	-0.20	-0.26	-0.22	-0.26	0.02
Eu/Eu*	0.97	0.88	0.91	1.12	1.31	1.23	1.53	1.21	0.66
(La/Sm) _N	0.63	0.68	0.54	0.54	0.47	0.39	0.46	0.35	0.22
(La/Yb) _N	4.42	4.86	4.83	6.53	4.49	3.37	3.00	4.01	3.80
(Sm/Yb) _N	7.05	7.15	8.89	12.02	9.53	8.54	6.49	11.32	17.11
Th/La	0.02	0.02	0.22	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.13

	MD26	MD27A	MD27A-2	MD27B	MD27C	MD27D	MD28	MD28-2	MD29
Co	0.03	0.03	0.08	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Ni	0.44	0.22	0.76	0.16	0.17	1.01	0.20	0.18	0.19
Cu	7.08	0.69	5.57	1.36	0.25	3.93	1.26	0.21	2.55
Zn	26.57	22.61	36.58	25.22	14.58	47.53	23.46	26.01	20.02
Rb	0.13	0.03	0.19	0.23	0.03	0.16	0.04	0.08	0.03
Sr	1206	2057	990	1009	3300	3431	1387	2834	1269
Y	31.66	6.43	2.65	17.67	6.04	17.81	43.80	13.26	24.51
Ba	2.13	6.09	2.21	11.05	22.71	13.08	9.71	12.12	9.21
La	33.24	5.14	3.63	16.49	3.12	8.88	34.15	5.17	27.43
Ce	110.08	17.47	13.52	48.78	10.60	33.65	113.74	18.08	63.58
Pr	19.56	3.25	2.17	9.44	2.22	7.24	21.77	3.90	9.10
Nd	86.35	17.20	8.82	45.08	13.06	41.87	115.38	21.72	42.65
Sm	24.72	4.97	2.53	11.93	4.16	13.98	29.81	7.18	12.58
Eu	3.76	0.70	0.37	2.34	0.63	2.37	5.25	1.25	2.08
Gd	18.04	4.09	1.68	10.16	3.82	12.02	25.18	6.41	13.21
Tb	2.36	0.44	0.26	1.11	0.37	1.22	2.70	0.68	1.40
Dy	9.39	1.73	1.22	4.41	1.36	4.61	10.38	2.63	5.66
Ho	1.21	0.23	0.16	0.61	0.19	0.63	1.39	0.41	0.78
Er	2.22	0.29	0.33	1.02	0.30	0.94	2.32	0.72	1.38
Tm	0.24	0.03	0.04	0.10	0.03	0.08	0.21	0.07	0.13
Yb	1.13	0.13	0.20	0.43	0.14	0.28	0.80	0.28	0.63
Lu	0.12	0.01	0.02	0.06	0.01	0.03	0.07	0.03	0.06
Pb	149.56	0.26	322.16	14.84	0.27	1.28	0.38	0.43	0.32
Th	2.16	3.13	15.48	5.48	2.31	3.89	0.32	9.45	0.35
U	0.12	0.08	0.05	0.12	0.07	0.14	0.36	0.48	0.18
ΣREE	312.4	55.7	35.0	152.0	40.0	127.8	363.2	68.5	180.7

续表 2

	MD26	MD27A	MD27A-2	MD27B	MD27C	MD27D	MD28	MD28-2	MD29
Ce/Ce*	1.11	1.05	1.28	0.97	0.97	1.04	1.02	1.00	0.92
Ω(Ce)	0.11	0.05	0.28	−0.03	−0.03	0.04	0.02	0.00	−0.08
Eu/Eu*	0.82	0.72	0.82	0.98	0.73	0.84	0.88	0.85	0.74
(La/Sm) _N	0.26	0.20	0.28	0.27	0.14	0.12	0.22	0.14	0.42
(La/Yb) _N	2.95	3.86	1.79	3.85	2.18	3.16	4.26	1.87	4.34
(Sm/Yb) _N	11.43	19.43	6.48	14.50	15.13	25.87	19.33	13.53	10.35
Th/La	0.07	0.61	4.26	0.33	0.74	0.44	0.01	1.83	0.01

	MD29-1	MD29-2	MD30-1	MD33-3	MD34-2	MD35	MD36	MD38-1	MD39-2
Co	0.03	0.03	0.08	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
Ni	0.31	0.17	0.81	0.15	0.21	0.19	0.80	0.16	0.17
Cu	1.05	3.33	7.90	2.98	0.62	0.41	3.93	0.25	2.23
Zn	35.89	24.06	45.30	34.35	23.52	20.87	35.53	19.47	40.45
Rb	0.03	0.06	0.35	0.05	0.06	0.02	0.11	0.02	0.06
Sr	1147	1201	982	3820	1982	1734	3168	1713	2677
Y	31.81	22.46	5.31	9.36	19.16	8.54	10.17	16.65	8.97
Ba	6.89	7.54	11.41	14.17	7.17	18.74	52.63	10.37	5.13
La	20.42	23.40	3.86	2.63	4.86	1.42	2.52	4.26	0.88
Ce	51.65	55.31	19.13	14.20	28.41	9.90	17.08	27.41	7.56
Pr	7.73	8.11	3.53	3.60	7.37	2.89	4.23	7.59	2.03
Nd	39.75	40.00	17.87	24.12	50.23	23.07	29.83	51.85	17.97
Sm	15.44	11.39	5.31	9.69	17.24	9.22	13.23	18.48	9.48
Eu	2.92	1.82	0.90	1.55	2.57	1.59	2.07	2.97	1.82
Gd	17.04	11.61	3.88	7.31	14.53	7.40	9.26	14.70	7.76
Tb	2.05	1.31	0.51	0.79	1.52	0.75	1.03	1.52	0.74
Dy	8.33	5.45	1.94	2.90	5.44	2.55	3.80	5.02	2.63
Ho	1.11	0.73	0.25	0.33	0.68	0.30	0.40	0.57	0.33
Er	1.93	1.31	0.44	0.59	0.98	0.42	0.67	0.72	0.44
Tm	0.16	0.13	0.04	0.05	0.07	0.03	0.07	0.06	0.03
Yb	0.80	0.57	0.23	0.26	0.28	0.13	0.32	0.21	0.14
Lu	0.07	0.05	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01
Pb	1.02	0.50	198.96	9.14	0.07	0.09	115.07	0.19	0.11
Th	27.55	0.49	34.17	5.35	1.74	0.45	13.10	0.50	3.82
U	0.80	0.20	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03
ΣREE	169.4	161.2	57.9	68.1	134.2	59.7	84.5	135.4	51.8
Ce/Ce*	0.93	0.91	1.37	1.19	1.24	1.27	1.37	1.29	1.45
Ω(Ce)	−0.07	−0.09	0.37	0.19	0.24	0.27	0.37	0.29	0.45
Eu/Eu*	0.83	0.72	0.91	0.84	0.74	0.88	0.86	0.83	0.97
(La/Sm) _N	0.25	0.40	0.14	0.05	0.05	0.03	0.04	0.04	0.02
(La/Yb) _N	2.55	4.11	1.67	1.00	1.71	1.13	0.80	2.01	0.63
(Sm/Yb) _N	10.02	10.41	11.95	19.16	31.57	38.06	21.77	45.33	35.22
Th/La	1.35	0.02	8.85	2.03	0.36	0.32	5.20	0.12	4.33

响以及二者对环境变化的敏感性差异,笔者主要从各个层位稀土配分模式,将稀土总量ΣREE 以及Ce 异常进行研究对比,分析牙形石与其围岩的稀土元素组成对当时环境变化的响应。

牙形石及其围岩的稀土配分曲线见图 4。围岩的稀土配分曲线较平坦稀土分馏不明显,24 层泥晶灰岩稀土元素含量低,位于配分曲线最下部,且具有明显的 Ce、Eu 异常。牙形石的稀土元素含量最小值也出现在 24 层,但它的配分曲线总体呈一个“帽型”模式,这是典型的牙形石稀土配分模式(Bertram *et al.*, 1992; Lécuyer *et al.*, 1998)。

将各个层位的所有稀土元素含量相加得到稀土总量ΣREE,对比作图(图 5)。全岩的稀土总量多集中在

$150\times10^{-6}\sim200\times10^{-6}$,其中只有 24 层低于 40×10^{-6} , 25、37 层分别为 2 个峰值(327.89×10^{-6} 和 361.42×10^{-6})。而牙形石的总稀土含量分布在 $40\times10^{-6}\sim160\times10^{-6}$,最低值也在 24 层(低于 40×10^{-6}),最大峰值则分别为 26、28 层(312.40×10^{-6} 和 363.15×10^{-6})。由此可见,生物化石的稀土总含量与其围岩的稀土总含量基本一致,且不同地层间没有明显的系统差异。

但是从 Ce 异常这一反映海水氧化还原环境的指标来看,二者有显著的差异。围岩的 Ce 异常在 29 层以前全是负值(25 层除外),29 层上部开始 $\Omega(\text{Ce})\approx0$,其中 32 层、37 层除外(分别为 0.36、0.22)。而牙形石的 $\Omega(\text{Ce})$ 值的变化更复杂一些:首先是 24 层全为负异常,25 层开始变为弱异常甚至

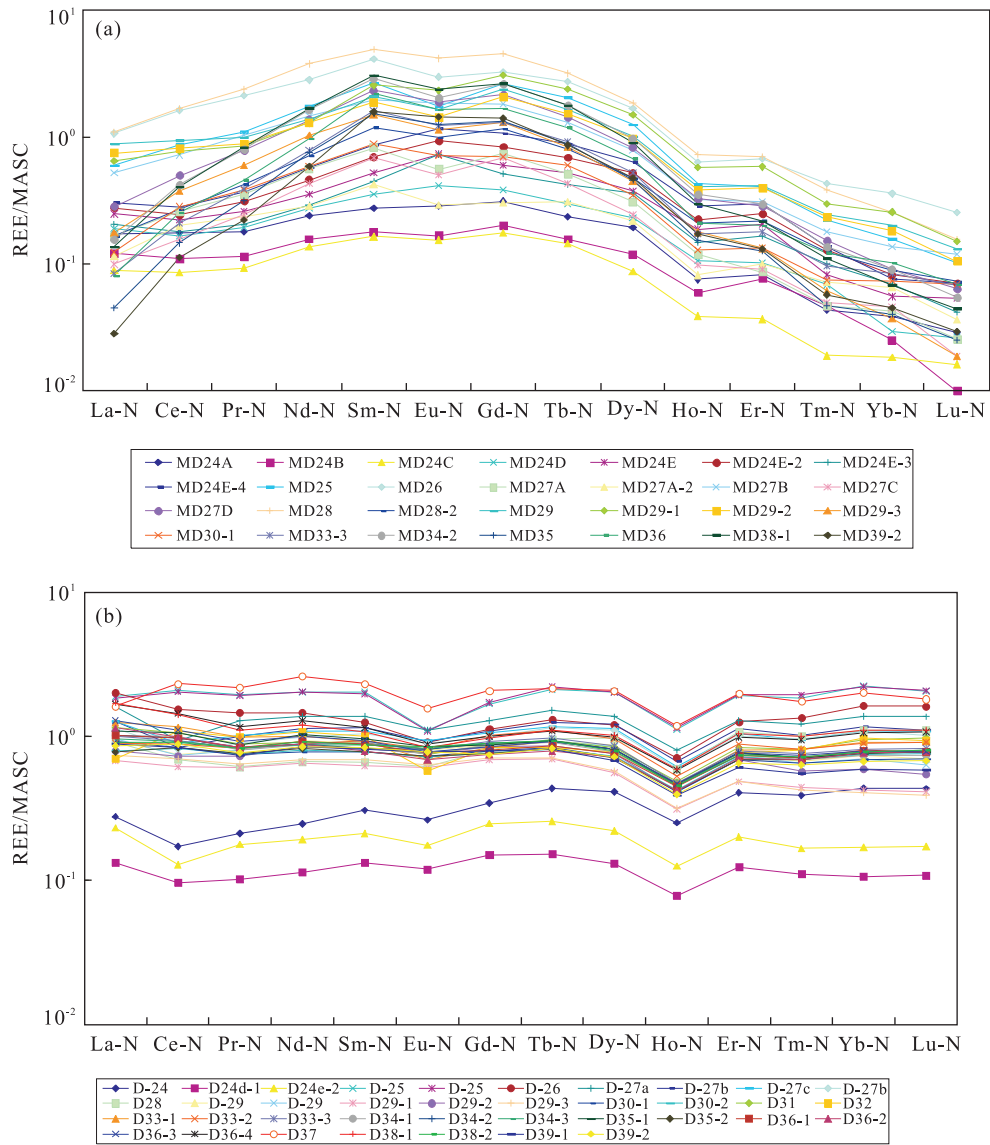


图 4 煤山 D 剖面牙形石(a)及其围岩稀土元素(b)配分曲线

Fig. 4 Normalized REE distribution patterns of conodonts (a) and their surrounding rocks (b) from Meishan D section

为正异常,直到 29 层再次变为负值,然后从 30 层开始 Ce 的正异常逐渐增大.这其中就包括了 2 个关键界线(24 层与 25 层、28 层与 29 层),与殷鸿福等 (Yin *et al.*, 2007)提出的两幕式相耦合.因此,牙形石的稀土元素指标对环境变化的响应更敏感.

4 讨论与分析

4.1 稀土元素总含量与古环境变化

根据本次实验所获得的数据来看,REE 在二叠纪—三叠纪界线附近不同地层间没有明显的系统差异,生物化石与其围岩的稀土总含量基本一致,表现出二者在微量元素上的一致性.然而,25 和 28 层是

与火山事件相关的粘土层(曹长群和郑全锋,2009),反映到 Σ REE 曲线上就是围岩在 25 层以及牙形石在 26 层、28 层分别出现峰值.当然二者也存在不一致的地方:一是围岩的 Σ REE 在 25 层和 37 层分别有 2 个峰值,牙形石的 Σ REE 峰值则出现在 26 层和 28 层;二是围岩的 Σ REE 除了上述 2 个峰值及 24 层的低值外,其他层位的总量都较接近(约 150×10^{-6}),牙形石的 Σ REE 除了具有围岩的这个特征外,25 层到 29 层之间反复地波动,且波动幅度较大.

上地壳稀土总量在整个岩石圈中最高,所以来自地壳表层的陆源碎屑物质输入量的增加会导致海水稀土总量的增加,这就必然导致生物成因磷酸盐

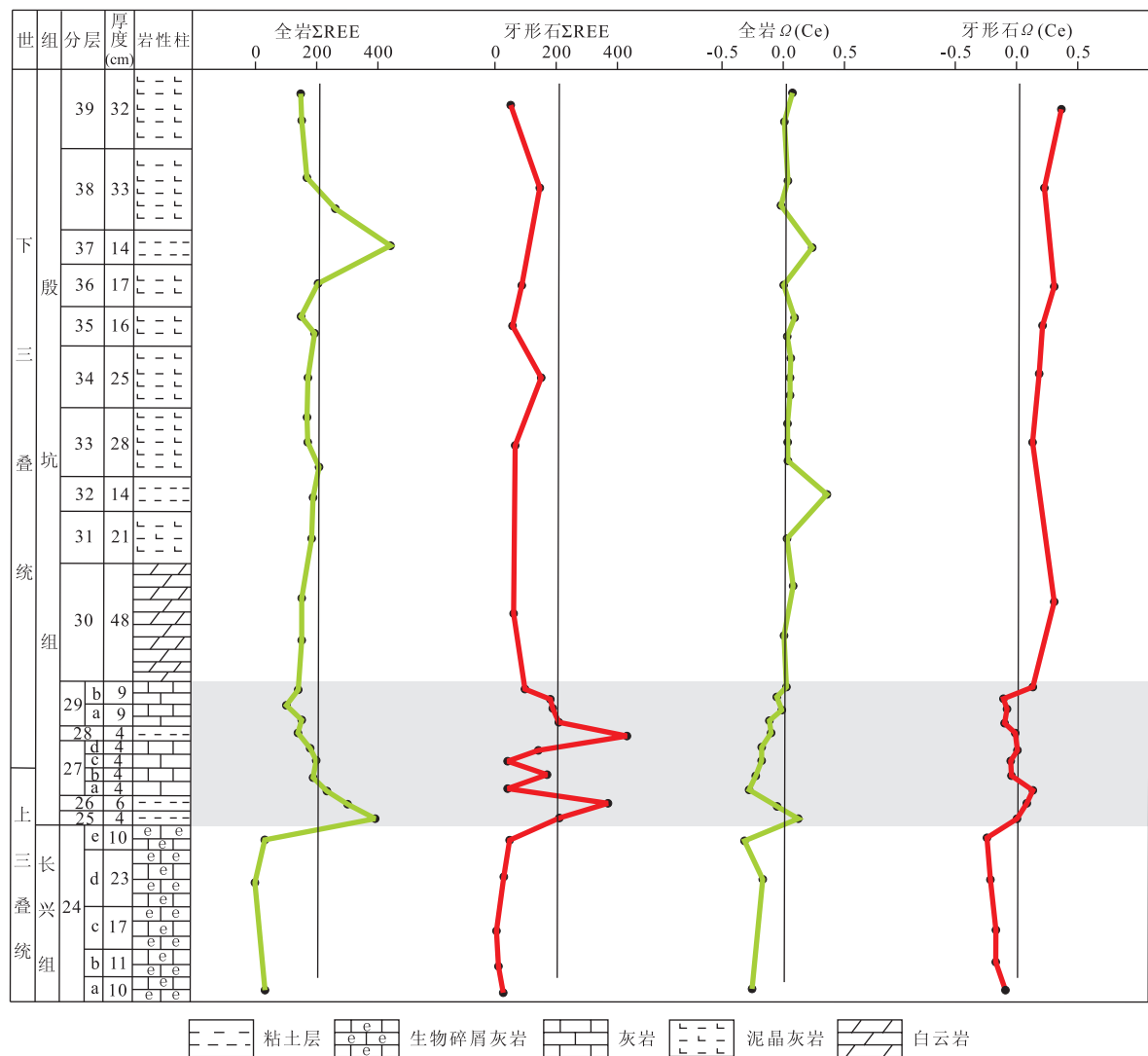


图 5 煤山 D 剖面牙形石及其围岩的稀土总量 ΣREE 和 Ce 异常曲线
Fig. 5 ΣREE and Ce anomalies of conodonts and their surrounding rocks

的总稀土含量增加(Grandjean *et al.* , 1987). 因此, 在 PTB 附近, 牙形石的 ΣREE 能观察到一个增量, 牙形石的 ΣREE 峰值对应剖面上的 2 层粘土岩. 至于它为什么会出现 25 层到 29 层之间反复地波动现象, 推测是当时的海洋环境发生了反复地剧烈变化, 导致陆源输入随之相应地反复改变, 从而反映到了牙形石中. 围岩 ΣREE 相对平和地变动就不能够反映当时沉积环境这一反复变化的情形. Tong *et al.* (2007) 认为, 二叠纪末的生物大灭绝可能不是由于某种异常或环境事件一蹴而就, 而是生物与环境共同演变的结果. 这一观点从笔者分析牙形石稀土总含量上可以得到验证——正是这种反复无常的环境变化最终促使生物大绝灭.

值得注意的是, 围岩的 ΣREE 曲线在剖面第 25 层出现一个高值点, 而牙形石的高值则出现在第 26

层中, 这说明了生物化石中微量元素可能对环境变化的反应相对海洋沉积物形成的围岩来说有一个滞后的过程.

4.2 Ce 异常对古海洋氧化还原环境的指示

Ce 与其他稀土元素的地球化学性质存在一定的差异, 在不同的氧化还原条件下, 它能以三价和四价的离子形式存在. 在氧化条件下, 海水中会存在一定量的 Ce^{4+} 离子, Ce^{4+} 离子会和其他主要以三价形式存在的稀土元素发生脱偶而进入铁锰氧化物中, 导致海水中出现 Ce 的负异常, 所以海洋沉积物中的正 Ce 异常和海水及海洋生物成因磷酸盐中的 Ce 负异常都指示了海水的氧化环境; 相反, 在还原条件下, 由于铁锰氧化物分解, 它们中的 Ce^{4+} 会释放出来进入海水中, 导致海水的 Ce 负异常减弱, 甚至出现 Ce 正异常. 牙形石如果继承了海水的微量元素

特征,且没有受到后期成岩作用明显的改造,它们的 Ce 异常可以用来有效地指示古海水的氧化—还原条件的变化(Girarda and Lécuyer, 2002).

在海水中 Ce 的停留时间最短,仅为 50 a,而其他 REE 为 200~400 a,因此海洋沉积物中强烈亏损 Ce,显示负 Ce 异常(韩吟文和马振东,2003),这一点在煤山剖面中也有反映:围岩的 Ce 异常基本上全部为 0 或者负值,也就是说,整个剖面没有明显的差异,围岩的 Ce 异常是不能够反映当时的氧化还原环境变化的.

但是牙形石的 $\Omega(\text{Ce})$ 值变化截然不同:在 2 个关键界线层(24 层与 25 层、28 层与 29 层)都存在 Ce 异常的波动,它们分别是 Yin *et al.* (2007) 提出的两幕式灭绝的对应分界层位. 24 层之前的 Ce 异常分布范围为 $-0.26 \sim -0.08$,平均值为 -0.20 ; 25、26 层及 27 层下半部, Ce 异常为正值,分布范围 $0.02 \sim 0.28$,平均值为 0.11 . 这显示了一个明显的 Ce 异常波动,说明当时的海洋环境从氧化环境迅速变为还原环境,反映了生物体当时所在水体环境的剧烈变化(赵来时等,2009). 同样,28 层与 29 层之间也存在着这样一个 Ce 异常的波动,但是其波动幅度明显没有前一个的幅度大,因为 28 层已经是灭绝事件的尾幕,环境变化没有 25、26 层的主幕那样强烈,这一时期对生物界的影响不能够过分夸大,它毕竟只是灾难性的 P/T 灭绝的一个后续过程(Yin *et al.*, 2007). 牙形石 $\Omega(\text{Ce})$ 值 25 层之后一直在正异常和弱的负异常之间波动,29 层之后一直为正值,这说明 25 层之后的晚二叠世到早三叠世早期是一个相对缺氧的环境,也为二叠纪—三叠纪之交的生物衰退和绝灭与缺氧环境相关提供了新的佐证.

Wignall and Hallam(1993)根据大量黄铁矿、贫氧相薄壳双壳类 *Claraia* 和厌氧藻类的存在以及沉积物遗迹组构进行分析,认为煤山剖面自底 25 层开始至三叠系底部出现缺氧事件,而二叠纪—三叠纪之交的生物衰退和绝灭与这一缺氧事件有关. 另外,从生物群分析角度出发,大量的厌氧底栖生物和浮游生物的存在,说明当时海水底层含氧量很低,而造成大量的正常底栖生物灭绝;富含有机质、黄铁矿的沉积物的存在,可以指示缺氧的还原环境;S、O、C 等同位素分析的结果也可用来推断海水的含氧量(Hallam, 1997). 这些证据在煤山剖面 25 层、26 层直到 31 层中得到证实(曹长群和郑全锋, 2009). 二叠纪—三叠纪之交的缺氧事件是造成该时期生物大绝灭的主要因素之一. 围岩的 Ce 异常不

能够反映当时的氧化还原环境变化,牙形石 Ce 异常曲线显然反映了当时的环境变化趋势,它显示出煤山剖面的沉积环境不仅在 PTB 开始出现缺氧的状态,而且直到三叠世早期都是缺氧环境,这就验证了前述煤山缺氧事件的观点,对早三叠世的海洋环境有较好的指示,说明二叠纪末大灭绝后的生物迟缓复苏与早三叠世长期未能恢复常态的波动环境条件直接相关(Payne *et al.*, 2004; Knoll *et al.*, 2007).

4.3 牙形石对环境变化响应更敏感的原因

目前关于 P/T 之交的生物大规模灭绝的模式和原因的研究,都是基于古生物化石记录或沉积记录进行的. 前者受人为化石鉴定、获取化石的难易程度等各种复杂因素的影响,而后者也受沉积相及成岩、成岩后期改造等多种因素的影响. 因此,笔者直接选择未受成岩和后期过程影响的牙形石生物体本身所固有的原位微量元素组成来探究古、中生代之交生物大规模灭绝的模式、生物体组分与当时古海水化学关系,有效地避免了成岩和后期重结晶作用的影响,甄别陆源碎屑物质的贡献.

沉积物在经历了沉积作用之后,成岩作用过程中各种物理、化学及生物的作用会贯穿整个成岩作用的始终,埋藏深度的增加、埋藏温度的升高以及后期热液的影响等,都会对早期的沉积物化学成分产生重大影响,且将一直持续到变质或风化之前. 因此无论是根据围岩,还是其中的动物器官的化学组成来重建古海水成分,首先要考虑的就是其在后期成岩作用中是否受到影响.

从测试方法上看,围岩微量元素一般采用酸溶解—同位素稀释法测定,而围岩的元素组成受到从沉积作用到后期成岩过程中所有作用的综合影响,所以不能保证其微量元素含量反映了原始海水化学组成,更不能很好地反映出成岩作用之前发生的古环境变化.

牙形石中的 REE 富集过程一般发生在它所属生物死亡沉积之后(Reynard *et al.*, 1999),因而影响其 REE 组成的主要因素是牙形石本身的生理结构特征. 研究表明,牙形石乳白色透明牙冠对成岩流体的渗透性最弱,保存了原始的元素含量信息. 对牙形石微区 LA-ICPMS 微量元素分析在最大程度上保证了其原始信息,对古环境变化的反应也就更加敏感.

5 结论

本文利用 LA-ICPMS 对煤山 D 剖面 24~39 层

的牙形石进行微区原位微量元素分析,对比了前人利用溶解法测定的相应的沉积碳酸岩盐围岩 REE 组成,结果显示,无论是稀土总量 Σ REE,还是 Ce 异常值,牙形石的微区原位 REE 信息比围岩更能反映出当时的环境变化。这说明生物体化石比围岩对环境变化更加敏感,牙形石的 Ce 异常值对早三叠世的环境有较好的指示意义,为 P/T 之交大绝灭主幕开始到早三叠世环境的剧烈变化和长期缺氧环境提供了新的证据。

References

- Bertram, C. J., Elderfield, H., Aldridge, R. J., et al., 1992. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils, *Earth and Planetary Science Letters*, 113(1—2): 239—249. doi:10.1016/0012-821X(92)90222-H
- Cao, C. Q., Zheng, Q. F., 2009. Microstratigraphy of the Permian-Triassic transitional sequence of the Meishan section. *Science in China (Ser. D)*, 39(4): 481—487 (in Chinese with English abstract).
- Elderfield, H., Pagett, R., 1986. Rare earth elements in ichthyoliths; variations with redox conditions and depositional environment. *Science of the Total Environment*, 49: 175—197. doi:10.1016/0048-9697(86)90239-1
- Felitsyn, S., Sturesson, U., Popov, L., et al., 1998. Nd isotope composition and rare earth element distribution in Early Paleozoic biogenic apatite from Baltoscandia; a signature of lapetus ocean water. *Geology*, 26(12): 1083—1086. doi:10.1130/0091-7613(1998)026<1083:NICARE>2.3.CO;2
- Gao, S., Liu, X. M., Yuan, H., et al., 2002. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newslettet: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26(2): 181—196. doi:10.1111/j.1751-908X.2002.tb00886.x
- Girard, C., Lécuyer, C., 2002. Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala-Holy Cross Mountains); implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1—3): 299—311. doi:10.1016/S0031-0182(01)00482-5
- Girarda, C., Albarède, F., 1996. Trace elements in conodont phosphates from the Frasnian/Famennian boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(1—2): 195—209. doi:10.1016/S0031-0182(96)00114-9
- Grandjean, P., Cappetta, H., Albarède, F., 1988. The REE and ϵ_{Nd} of 40—70 Ma old fish debris from the West African platform. *Geophys. Res. Letter*, 15(4): 389—392. doi:10.1029/GL015i004p00389
- Grandjean, P., Cappetta, H., Michard, A., et al., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth and Planetary Science Letters*, 84(2—3): 181—196. doi:10.1016/0012-821X(87)90084-7
- Grandjean-Lécuyer, P., Feist, R., Albarède, F., 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(11): 2507—2514. doi:10.1016/0016-7037(93)90413-Q
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A., et al., 1984. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2469—2482. doi:10.1016/0016-7037(84)90298-9
- Hallam, A., 1997. Estimates of the amount and rate of sea-level change across the Rhaetian-Hettangian and Pliensbachian-Toarcian boundaries (Latest Triassic to Early Jurassic). *Journal of the Geological Society*, 154(5): 773—779. doi:10.1144/gsjgs.154.5.0773
- Han, Y. W., Ma, Z. D., 2003. Geochemistry. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Hao, Y. C., Mao, S. Z., 1993. Study on micropaleontology. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Hu, Z. C., Gao, S., Liu, Y. S., et al., 2008. Accurate determination of rare earth elements in USGS, NIST SRM, and MPI-DING glasses by excimer LA-ICPMS at high spatial resolution. *Spectroscopy Letters*, 41: 228—236. doi:10.1080/00387010802171951
- Knoll, A. H., Bambach, R. K., Payne, J. L., et al., 2007. Paleophysiology and End-Permian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(3—4): 295—313. doi:10.1016/j.epsl.2007.02.018
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Barrat, J. A., et al., 1998. $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods; a comparison between modern and Lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(14): 2429—2436. doi:10.1016/S0016-7037(98)00170-7
- Lécuyer, C., Reynard, B., Grandjean, P., 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology*, 204(1—2): 63—102. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.11.003
- Payne, J. L., Lehrmann, D. J., Wei, J. Y., et al., 2004. Large perturbations of the carbon cycle during recovery from the End-Permian extinction. *Science*, 305(5683): 506—

509. doi:10.1126/science.1097023
- Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155 (3–4): 233–241. doi:10.1016/S0009-2541(98)00169-7
- Tong, J. N., Yin, H. F., 2009. Advance in the study of Early Triassic life and environment. *Acta Palaeont. Sinica*, 48 (3): 497–508 (in Chinese with English abstract).
- Tong, J. N., Zhang, S. X., Zuo, J. X., et al., 2007. Events during Early Triassic recovery from the End-Permian extinction. *Global and Planetary Change*, 55 (1–3): 66–80. doi:10.1016/j.gloplacha.2006.06.015
- Trotter, J. A., Eggins, S. M., 2006. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology*, 233: 196–216. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004
- Trotter, J. A., Gerald, J. D. F., et al., 2007. New insights into the ultrastructure, permeability, and integrity of conodont apatite determined by transmission electron microscopy. *Lethaia*, 40 (2): 97–110. doi:10.1111/j.1502-3931.2007.00024.x
- Turner, S., Burrow, C. J., Schultze, H. P., et al., 2010. False teeth! Why conodonts are not vertebrates. *Geodiversitas*, 32 (4): 545–594 (in Chinese with English abstract).
- Wignall, P. B., Hallam, A., 1993. Griesbachian (Earliest Triassic) palaeoenvironmental changes in the salt range, Pakistan and Southeast China and their bearing on the Permo-Triassic mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 102 (3–4): 215–237. doi:10.1016/0031-0182(93)90068-T
- Wright, J., Schrader, H., Holser, W. T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (3): 631–644. doi:10.1016/0016-7037(87)90075-5
- Yang, Z. Y., Wu, S. B., Yin, H. F., et al., 1991. Geological events during the transitional period of Permian-Triassic in South China. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Yin, H. F., Feng, Q. L., Lai, X. L., et al., 2007. The protracted Permo-Triassic crisis and multi-episode extinction around the Permian-Triassic boundary. *Global and Planetary Change*, 55 (1–3): 1–20. doi:10.1016/j.gloplacha.2006.06.005
- Yin, H. F., Yang, F. Q., Zhang, K. X., et al., 1986. A proposal to the biostratigraphic criterion of the Permian/Triassic boundary. *Memoire della Societa de Geologia Italiana*, 34: 329–344 (in Chinese with English abstract).
- Yin, H. F., Zhang, K. X., Tong, J. N., et al., 2001. The global stratotype section and point of the Permian-Triassic boundary. *Episodes*, 24(2): 102–114.
- Zhang, K. X., Tong, J. N., Hou, G. J., et al., 2005. The People's Republic of China regional geological report: Meishanzhen map H50E006023, Changxingxian map H50E006024. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Zhao, L. S., Wu, Y. B., Hu, Z. C., et al., 2009. Trace element compositions in conodont phosphates responses to biotic extinction event; a case study for main act of global boundary stratotype section and point of the Permian-Triassic. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 34(5): 725–732 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y. Q., Chai, Z. F., Mao, X. Y., et al., 1989. Rare earth geochemistry of clays at and near the Permian-Triassic boundary in South China. *Geotectonica et Metallogenia*, 13(2): 188–196 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹长群, 郑全锋, 2009. 煤山二叠纪—三叠纪过渡期事件地层时序的微观地层记录. *中国科学 (D 辑)*, 39 (4): 481–487.
- 韩吟文, 马振东, 2003. 地球化学. 北京地质出版社.
- 郝治纯, 茅绍智, 1993. 微体古生物学教程. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 童金南, 殷鸿福, 2009. 早三叠世生物与环境研究进展. *古生物学报*, 48(3): 497–508.
- 杨遵仪, 吴顺宝, 殷鸿福, 等, 1991. 华南二叠纪—三叠纪过渡期地质事件. 北京: 地质出版社.
- 张克信, 童金南, 侯光久, 2005. 中华人民共和国区域地质调查报告: 煤山镇幅 H50E006023 长兴县幅 H50E006024 比例尺 1: 50 000, 武汉: 中国地质大学出版社.
- 赵来时, 吴元保, 胡兆初, 等, 2009. 牙形石微量元素对生物绝灭事件的响应: 以二叠—三叠系全球层型剖面第一幕绝灭事件为例. *地球科学——中国地质大学学报*, 34 (5): 725–732.
- 周瑶琪, 柴之芳, 毛雪瑛, 等, 1989. 中国南方二叠—三叠系界线及其附近粘土层稀土元素地球化学研究. *大地构造与成矿学*, 13(2): 188–196.