



论文

中国古生代腕足和珊瑚的硼同位素特征

马云麒^{①②③}, 肖应凯^②, 贺茂勇^③, 肖军^③, 沈权^④, 蒋生祥^{①*}

① 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000;

② 中国科学院青海盐湖研究所盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008;

③ 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075;

④ 云南省地质矿产局第一地质大队, 曲靖 655000;

⑤ 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: sxjiang@lzb.ac.cn

收稿日期: 2010-04-06; 接受日期: 2010-10-22

国家自然科学基金(批准号: 40776071 和 40976074)资助

摘要 报道了我国云贵高原, 古生代腕足和珊瑚的硼同位素组成, 可用来重建古海洋 pH 及硼同位素组成。所有腕足和珊瑚样品均利用阴极发光、微量元素 B, Fe, Mn, Sr 及扫描电镜等方法 and 手段进行了严格的筛选, 以避免样品发生成岩蚀变及后沉积重结晶等地质作用。志留纪、泥盆纪、石炭纪和三叠纪腕足样品的硼同位素组成分别为: 8.9‰~14.0‰, 8.8‰~13.8‰, 10.3‰~16.3‰和 6.7‰~12.4‰。志留纪、泥盆纪和二叠纪珊瑚样品的硼同位素组成分别为 9.1‰~12.2‰, 6.1‰~13.8‰和 9.2‰~16.1‰。古生代珊瑚和腕足的硼同位素组成和现代生物碳酸盐相比, 都明显偏低, 这意味着古生代海水的硼同位素组成比现代海水的硼同位素组成偏低至少达 10‰。这和先前文献报道的古生代硼同位素组成相一致。另外, 古生代珊瑚和腕足和现代生物碳酸盐相比, 其硼同位素组成具有相似的下降趋势, 但古生代珊瑚和腕足的硼同位素组成不完全相同。也许这种古生代较低的硼同位素组成和当时大量的径流输入的陆源性硼有关。

关键词
硼同位素
珊瑚
腕足
古生代

海洋生物碳酸盐化学和温室气体 CO₂ 的浓度有紧密的关系, 重建 CO₂ 浓度是古气候研究的最重要的目标之一。海洋环境最有前景的碳酸盐化学示踪剂就是生物碳酸盐中硼同位素的组成($\delta^{11}\text{B}$), 用海洋生物碳酸盐的硼同位素组成已经建立了研究古 pH 的示踪方法^[1-5]。硼在海水中主要以 B(OH)₄⁻和 B(OH)₃ 的形态存在, 这两种形态的比例主要由海水的 pH 决定。这两种形态的硼同位素组成显示 B(OH)₄⁻中的 ¹¹B 相对于 B(OH)₃ 的有时能发生多达~19‰的负偏移 ($\alpha=1.0194$)^[6], 从而发生显著的硼同位素分馏。最新

研究表明, 在理论模式 ($\alpha=1.027$)^[7] 和直接测量中 ($\alpha=1.0272$)^[8] 有更大的分馏因子。如果所处海水的 pH 一旦改变, 则这两种形态的比例和 B(OH)₄⁻ 和 B(OH)₃ 硼同位素组成也会随之变化。一般认为带电荷的 B(OH)₄⁻ 可以在不发生明显硼同位素分馏的情况下, 掺入到碳酸盐矿物中^[1,4]。生物碳酸盐的硼同位素组成已被用来示踪古 pH^[2,5,9-11]。Pearson 和 Palmer^[12] 用浮游有孔虫的硼同位素组成计算 pH, 并且重建了过去 6 千万年来 CO₂ 的含量。重建海洋长期的 pH 和大气 CO₂ 含量, 就必须知道同期海水的硼同位素组成。

Pearson 和 Palmer^[12]提出现代海水的硼同位素组成为 39.5‰, 并认为海水的硼同位素组成从新生代以来不再改变. 这种假设是基于硼在海洋中较长的滞留时间(2 千万年)^[13], 根据 Pearson 和 Palmer^[12]的报道, 由于硼在海洋中较长的滞留时间, 海水的硼同位素组成是不可能发生波动的. 海洋的硼同位素组成和硼含量由输入和输出海洋的硼的总量控制. 要计算过去 1 亿 2 千万年以来海水的硼同位素组成, 假定海水的硼同位素组成在长几百万年的时间尺度上是恒定的, 那么 Pearson 和 Palmer^[12]报道的过去 6 千万年的硼同位素组成的变化记录就可以反映海洋中的硼同位素组成的变化, 而不是海水 pH 的变化.

低镁方解石(海洋胶结矿物^[14]), 尤其是有铈腕足类的壳体^[15-19]是研究古生代同位素的最常用的化石材料. 腕足类化石壳体是恢复古生代海洋环境的主要手段之一. 腕足在古生代浅海广泛分布且具有较强的保留原始同位素信息的抗成岩演化能力^[20]. 然而, 腕足作为研究古气候的化石材料, 仍有一些未解决的问题^[21]. 例如, 腕足壳体和共存海水间是否达到同位素平衡仍然不清楚^[22], 是否有它们的新陈代谢造成的生命效应^[23,24], 以及它们的壳体能否完整保存原始的海水同位素信息^[25,26]. Lécuyer 等^[27]在现代腕足和养殖的有孔虫中观察到两者的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 pH 间有相似依赖关系, 因此他们建议腕足方解石的硼同位素可以用来重建古海洋的 $\delta^{18}\text{O}$. 此外, Hönisch 等^[28]发现现代珊瑚的硼同位素组成完全受控于海水的 pH, 因此他们建议用巩膜珊瑚的硼同位素组成也可以示踪古海水的 pH.

古生代浅海生物在我国云南、贵州等地具有良好的发育, 这里已经发现了大量具有典型生物地层序列的珊瑚和腕足化石, 尤其在贵州石阡、独山、青岩、边阳和紫云, 以及云南曲靖等地都有相当广泛的分布(图 1, 表 1). 到目前为止, 古生代腕足类化石的硼同位素组成研究国外报道有^[27,29,30], 但是古生代珊瑚的硼同位素组成几乎还没有报道, 普遍认为古生代珊瑚由于经历了漫长的演化, 容易成岩蚀变而不能用其硼同位素组成来重建古 pH. 本文的主要目的就是重点研究古生代腕足和同时代珊瑚的硼同位素组成, 扩大其硼同位素的应用范围, 本文样品采自我国云南和贵州地区, 涵盖了整个古生代不同时期的珊瑚和腕足样品, 研究它们保存古生代古海水硼同位素组成的特征, 同时用腕足和珊瑚做对照比较, 考

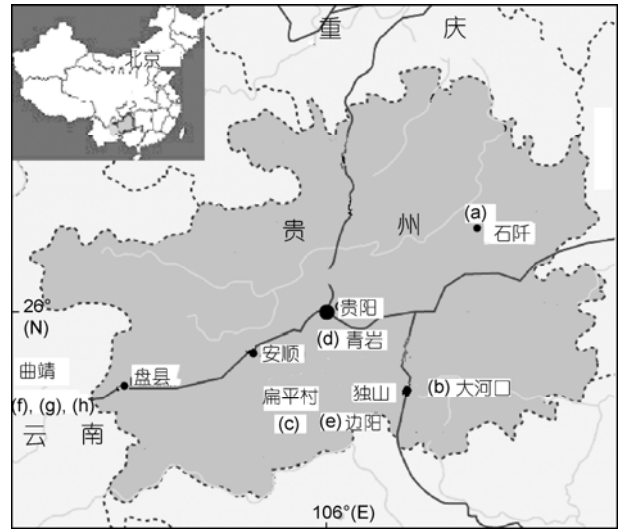


图 1 采样地图

(a) 贵州石阡雷家屯; (b) 贵州独山大河口; (c) 贵州紫云扁平村; (d) 贵州青岩; (e) 贵州边阳; (f) 云南曲靖青峰寺; (g) 云南曲靖潇湘水库; (h) 云南曲靖红山寺

察珊瑚化石的硼同位素组成是否合适用来重建古生代古海水 pH.

1 样品和分析方法

1.1 样品采集

本文所研究的珊瑚和腕足样品, 采自我国西南的云南和贵州地区, 同时尽可能采集同一时期同一地层单元的珊瑚和腕足样品以便进行对照研究. 化石样品的种属归属和生物地层年代的划分是依据文献报道和中国科学院南京古生物研究所的有关专家进行鉴定而划分归类. 样品的采样地点在图 1 和表 1 中列出. 样品的种属, 生物地层年代及地层单元在表 1 中列出.

古生代腕足类和珊瑚样品选取了贵州石阡的雷家屯、独山的大河口、紫云的扁平村、边阳和青岩以及云南曲靖地区的青峰寺、红山寺和潇湘水库作为本文主要采样点, 共 8 个地点^[23-31](图 1, 表 1). 云南曲靖(潇湘水库和红山寺)的晚志留纪珊瑚发育广泛, 和同时代的西秦岭区域有相似性, 这表明和同时代的乌拉尔海有一定的相似性^[32]. 位于贵州独山县东 4 km 处的大河口, 泥盆纪浅海相环境有良好的发育, 出土大量的珊瑚和腕足化石, 在独山的近岸浅海环境中泥盆纪珊瑚和腕足有非常繁盛的发育, 所有的

表 1 本文中研究的腕足和珊瑚的样品信息

采样地点	样品编号 ^{a)}	腕足/珊瑚种属	生物地层年代	地层单元(阶)	文献
No.1 贵州石阡 雷家屯	CO-11	<i>Palaeofavosites rugosus</i>	奥陶纪	钱塘江阶(赫南特阶)	[31, 32]
	CO-12	<i>Palaeofavosites rugosus</i>	奥陶纪	钱塘江阶(赫南特阶)	[31, 32]
	CO-13	<i>Palaeofavosites rugosus</i>	奥陶纪	钱塘江阶(赫南特阶)	[31, 32]
	CO-314	<i>P.borealis</i>	奥陶纪	钱塘江阶(赫南特阶)	[31, 32]
	BO-311	<i>Finkelburgia</i>	奥陶纪	钱塘江阶(五峰阶)	[31, 32]
No.2 贵州独山 大河口	CD-21	<i>Coenites</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	CD-22	<i>Favosites</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	CD-23	<i>Cladopora</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	BD-21	<i>Stringocephalus</i> sp.	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	BD-22	<i>Stringocephalus</i> sp.	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	BD-23	<i>Bornhardtina</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
	BD-24	<i>Atrypa</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[33]
No.3 贵州紫云 扁平村	CC-31	<i>Formitchevella</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	CC-32	<i>Ivanoviacf. churica</i>	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BT-31	属种未定	三叠纪	巢湖阶(奥伦尼克阶)	[31]
	BT-32	属种未定	三叠纪	巢湖阶(奥伦尼克阶)	[31]
	BC-33	<i>Choristites</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-34	<i>Choristites</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-35	<i>Choristites</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-36	<i>Choristites</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-37	<i>Squamularia</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-38	<i>Squamularia</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-39	<i>Echinaria</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-310	<i>Wellerella</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-311	<i>Martinia</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-312	<i>Martinia</i> sp.	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
	BC-313	属种未定	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[34]
No.4 贵州青岩	CD-41	属种未定	石炭纪	青岩阶(安尼阶)	[31]
	BT-41	<i>Aequispiriferina</i> sp.	三叠纪	青岩阶(安尼阶)	[31,35]
	BT-42	<i>Aequispiriferina</i> sp.	三叠纪	青岩阶(安尼阶)	[31,35]
	BT-43	<i>Diholkorhynchia sinensis</i>	三叠纪	青岩阶(安尼阶)	[31,35]
	BT-44	<i>Diholkorhynchia sinensis</i>	三叠纪	青岩阶(安尼阶)	[31,35]
No.5 贵州边阳	BT-51	<i>Konnickina</i> sp.	三叠纪	边阳阶(拉丁尼阶)	[36,35]
	BT-52	<i>Konnickina</i> sp.	三叠纪	边阳阶(拉丁尼阶)	[36,35]
No.6 云南曲靖 青峰寺	CP-61	<i>Tetraporinus hanchungensis</i>	二叠纪	栖霞阶(空谷阶)	[36]
	CP-62	<i>Tetraporinus hanchungensis</i>	二叠纪	栖霞阶(空谷阶)	[36]
	CP-63	<i>Yatsengia</i> sp.	二叠纪	栖霞阶(空谷阶)	[36]
	CP-64	<i>Yatsengia</i> sp.	二叠纪	栖霞阶(空谷阶)	[36]
	CC-65	<i>Caninia mapingensis</i>	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[36]
	CC-66	<i>Caninia mapingensis</i>	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[36]
	CC-67	<i>Caninia mapingensis</i>	石炭纪	逍遥阶(格舍尔阶)	[36]
	CD-68	<i>Hexagonaria hesagona</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-69	<i>Hexagonaria hesagona</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-610	<i>Hexagonaria hesagona</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-611	<i>Temnophyllum waltheri</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-612	<i>Temnophyllum waltheri</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-613	<i>Temnophyllum waltheri</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	CD-614	<i>Temnophyllum waltheri</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]

续(表 1)

采样地点	样品编号 ^{a)}	腕足/珊瑚 种属	生物地层年代	地层单元(阶)	文献
No.6 云南曲靖 青峰寺	CD-615	<i>Temnophyllum waltheri</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	BP-61	属种未定	二叠纪	栖霞阶(空谷阶)	[36]
	BD-62	<i>Emanuella</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	BD-63	<i>Emanuella</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
	BD-64	<i>Atrypa</i>	泥盆纪	东岗岭阶(吉维特阶)	[36]
No.7 云南曲靖 潇湘水库	CS-71	<i>Ketophyllum</i>	志留纪	关底组(罗德洛统)	[37]
	CS-72	<i>Ketophyllum</i>	志留纪	关底组(罗德洛统)	[37]
	BS-73	<i>Molongia</i> sp.	志留纪	关底组(罗德洛统)	[38, 39]
	BS-74	<i>Atrypoida</i> sp.	志留纪	关底组(罗德洛统)	[38, 39]
	BS-75	<i>Atrypoida</i> sp.	志留纪	关底组(罗德洛统)	[38, 39]
No.8 云南曲靖 红山寺	CS-81	<i>Holmophyllum</i>	志留纪	妙高组(罗德洛统)	[37]
	CS-82	<i>Holmophyllum</i>	志留纪	妙高组(罗德洛统)	[37]
	BS-83	<i>Schizophoria</i>	志留纪	妙高组(罗德洛统)	[38, 39]
	BS-84	<i>Atrypoida</i> sp.	志留纪	妙高组(罗德洛统)	[38, 39]

a) 样品编号代表: 第一个字母为样品的组成; C, 珊瑚; B, 腕足. 第二个字母为样品的生物地层年代; O, 奥陶纪; S, 志留纪; D, 泥盆纪; C, 石炭纪; P, 二叠纪. 第一个数字代表样品的采样地点, 其他数字代表该采样的样品数

珊瑚礁都位于 BA3 和 BA4 间(相当于潮下带上部)呈底栖群居规模发育^[33]. 包含有大量珊瑚、腕足和有孔虫的大型生物礁在扁平村的发现, 极大的丰富了世界石炭纪生物的种类^[34]. 青岩组和边阳组被认为和阿尔卑斯的安尼阶或德国的威尔考克组平行, 都可以归类于晚中三叠纪, 大概和欧洲的安尼阶和拉丁尼阶相对应^[35]. 曲靖的泥盆纪珊瑚和腕足同样在近岸浅海环境中繁盛发育^[36]. 晚奥陶纪的雷家屯组有广泛发育良好的珊瑚, 尤其在石阡地区^[37-39].

用多种方法评价了采集珊瑚和腕足样品的保存状况, 仔细的考察了样品的成岩蚀变情况. 所有的腕足和珊瑚样品都经过了阴极发光检测. 样品中的微量元素(B, Fe, Mn, Sr)用 ICP-OES(iCAP6500 Duo, Thermo Fisher Scientific Inc, USA)测定. 腕足和珊瑚的微结构用扫描电镜(SEM; JSM-5610 LV, JEOL Ltd., Japan)进行了研究.

1.2 试剂

用来做正热电离质谱发射促进剂的高纯石墨悬浮液由光谱纯石墨与乙醇/水(体积比 8:2)混合而成, 试验全程所用水全部为蒸馏水并经过亚沸蒸馏和硼特效树脂柱交换后的亚沸去硼水. 所需的 HCl 由优级纯的盐酸经一次亚沸蒸馏配制而成. 试验所需的硼同位素标准物 NIST SRM 951 硼酸为 1.0 g L^{-1} , Cs_2CO_3 由纯度为 99.994%的试剂配成浓度 12.3 g L^{-1} 的溶液, 甘露醇配成 1.82%溶液.

1.3 珊瑚和腕足样品中硼的纯化与分离

1.3.1 样品的化学处理

用牙钻将保存完好的单个样品的次生层部分采集腕足样品. 先将大块的珊瑚样品敲碎后, 避免已发生成岩蚀变部分, 用牙钻在保存完好部位取样. 然后将样品研磨至粉末, 后浸泡在 30%的 H_2O_2 过夜以去除有机物, 后将浸泡液在转速 6000 rpm 离心 15 min 弃去, 把离心固体物用亚沸去硼水洗涤三次, 离心后 60°C 低温烘干过夜. 最后用合适的亚沸盐酸溶解珊瑚和腕足样品待用, 硼同位素所需的样品量大约为 500 mg.

1.3.2 离子交换树脂及交换柱的制备

采用的硼特效树脂为 Amberlite IRA 743, 研碎至 100~120 目. 混合树脂为阳离子强酸性树脂 Dowex 50 W×8 H^+ 型, 粒度 200~400 目, 阴离子为德国产弱碱型阴离子交换剂(Ion Exchanger II), 粒度 60~100 目, 阳离子树脂用 HCl 溶液再生, 亚沸去硼水洗至中性, 阴离子交换树脂用饱和的 NaHCO_3 溶液淋洗, 亚沸去硼水洗至中性, 将上述阴、阳离子交换树脂均匀混合备用. 由于阴阳离子的树脂大小不一样, 可以很方便的用 100 目的筛子分离后进行再生和使用.

1.3.3 硼的分离和浓缩

先用硼特效树脂进行硼的纯化和分离. 本试验所需硼的纯化和分离方法是在 Wang 等^[40]基础上进

行了改进, 将本法 H_2O_2 浸泡过的珊瑚样品溶液以 2.5 mL min^{-1} 的流速通过硼特效树脂柱吸附硼, 最后用 75°C 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ $500 \mu\text{L}$ 淋洗硼, 收集淋洗液. 在 60°C 的净化炉中浓缩到 0.5 mL 后的溶液倾入阴、阳离子混合交换树脂柱中, 接着加入 15 mL 的低硼水淋洗, 收集淋洗液. 加入合适的 Cs_2CO_3 和甘露醇 (使 B/Cs 摩尔比为 $1:2$, B/甘露醇 摩尔比为 $1:1$). 后在 60°C 的净化炉中浓缩到 0.5 mL 后将溶液倾入 0.5 mL 干净的塑料离心管, 继续蒸发至溶液中硼含量大约为 1 mg mL^{-1} 为止, 密封样品在 4°C 冰箱中保存待用.

1.4 硼同位素质谱测定

硼同位素比采用 Thermo Fisher 公司 Triton 热电离子质谱计测定. 本质谱计不同于文献[41, 42], 配有特制的 308/309 双法拉第杯系统, 可实现 $309(\text{Cs}_2^{11}\text{BO}_2^+)/308(\text{Cs}_2^{10}\text{BO}_2^+)$ 离子的同时多接收测定. 所用的钽带 ($0.75 \text{ cm} \times 0.076 \text{ cm} \times 0.0025 \text{ cm}$) 首先在 3 A 的电流下真空去气 1 h . 涂样时先将 $2.5 \mu\text{L}$ 的石墨悬浮液涂于带表面, 在 1.2 A 的电流下蒸至近干, 再加入处理好的待测样品至近干. 质谱采用的硼同位素测定分析方法采用 Xiao 等^[43]报道的方法改进.

NIST SRM 951 H_3BO_3 硼同位素测定外精度好于 0.2‰ (2σ). 但是样品的硼同位素测定外精度大约为 1‰ , 主要取决于重复测定结果的分散性. 硼同位素组成 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$ 可用下式表示:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{标样}} - 1 \right] \times 1000.$$

测量的标样 NIST SRM 951 平均 ${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$ 比为 4.05262 ± 0.00077 ($2\sigma = 0.02\text{‰}$, $n=9$). 现代海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 是 39.5‰ .

2 分析结果

本实验通过微观结构观察、阴极发光分析和微量元素测定等的分析, 获得大量的有用信息, 使我们对古生代及部分中生代海相碳酸盐样品的成岩蚀变性及其对海水原始信息的保存程度有了较为充分的了解.

2.1 微量元素

具体来说, 志留纪、泥盆纪、石炭纪和三叠纪腕足样品的 Sr 含量分别是 $611\sim 907$, $470\sim 1040$, $414\sim 453$ 和 $514\sim 1690 \mu\text{g g}^{-1}$ (见表 2), 对应时代的 Mn 含量分

别是 $112\sim 190$, $95\sim 239$, $9\sim 18$ 和 $10\sim 230 \mu\text{g g}^{-1}$; Fe 含量分别为 $355\sim 1436$, $122\sim 1489$, $8\sim 29$ 和 $18\sim 1483 \mu\text{g g}^{-1}$; B 含量分别为 $19\sim 35$, $18\sim 58$, $18\sim 27$ 和 $15\sim 49 \mu\text{g g}^{-1}$ (表 2). 相比较而言, 现代腕足的 B 含量为 $19\sim 40 \mu\text{g g}^{-1}$ ^[41], 古生代腕足的 B 含量为 $16\sim 104 \mu\text{g g}^{-1}$ ^[29]. 志留纪、泥盆纪和二叠纪珊瑚样品的 Sr 含量分别是 $531\sim 699$, $400\sim 693$ 和 $403\sim 720 \mu\text{g g}^{-1}$ (表 2); 对应时代的 Mn 含量分别是 $222\sim 240$, $83\sim 240$ 和 $16\sim 59 \mu\text{g g}^{-1}$; Fe 含量分别为 $391\sim 1040$, $144\sim 1247$ 和 $64\sim 137 \mu\text{g g}^{-1}$; B 含量分别为 $15\sim 23$, $17\sim 45$ 和 $14\sim 24 \mu\text{g g}^{-1}$ (表 2). 比较而言, 现代珊瑚样品的 B 含量为 $49\sim 58 \mu\text{g g}^{-1}$ ^[44].

2.2 阴极发光性和显微结构

大多数保存完好的珊瑚和腕足样品都是具有极弱或弱阴极发光强度. 发弱光或不发光保存完好的珊瑚和腕足样品的阴极发光图见图 2(a)和 2(c). 相比较而言, 具有亮红色发光已发生成岩蚀变的珊瑚和腕足阴极发光图见图 2(b)和 2(d), 本文凡是发亮红色光的样品都归类为已蚀变样品. 珊瑚和腕足的扫描电镜图片记录着样品保存状态的显微结构 (图 2(e)~(g)). 保存完好样品的次纤维层紧密堆积在一起, 其腕足样品的扫描电镜图 (图 2(e)). 而蚀变的腕足样品壳体具有明显的微裂纹 (图 2(g)).

2.3 硼同位素组成

本实验所测定的古生代珊瑚和腕足样品的 B 同位素组成列在表 2 (所有样品的 B 同位素是三次测定的结果的平均值). 采自云南曲靖的志留纪腕足的 $\delta^{11}\text{B}$ 介于 $8.9\text{‰}\sim 14.0\text{‰}$; 泥盆纪 (吉维特阶) 的腕足的 $\delta^{11}\text{B}$ (除 BD-24 为 8.8‰ 外) 介于 $13.8\text{‰}\sim 16.7\text{‰}$; 采自扁平村的石炭纪腕足样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于 $10.3\text{‰}\sim 16.3\text{‰}$; 三叠纪腕足样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于 $6.7\text{‰}\sim 12.4\text{‰}$ (表 2), 所有腕足样品的 B 同位素组成的总体平均值为 12.2‰ .

采自云南曲靖的志留纪珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 在 $9.1\text{‰}\sim 12.2\text{‰}$; 泥盆纪 (吉维特阶) 珊瑚具有较低的 $\delta^{11}\text{B}$ (除 CD-23 为 13.8‰ 外) 介于 $6.1\text{‰}\sim 11.7\text{‰}$ 间; 采自云南曲靖的二叠纪珊瑚样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于 $9.2\text{‰}\sim 16.1\text{‰}$ (表 2), 所有珊瑚样品的 B 同位素比值的总体平均值为 10.1‰ .

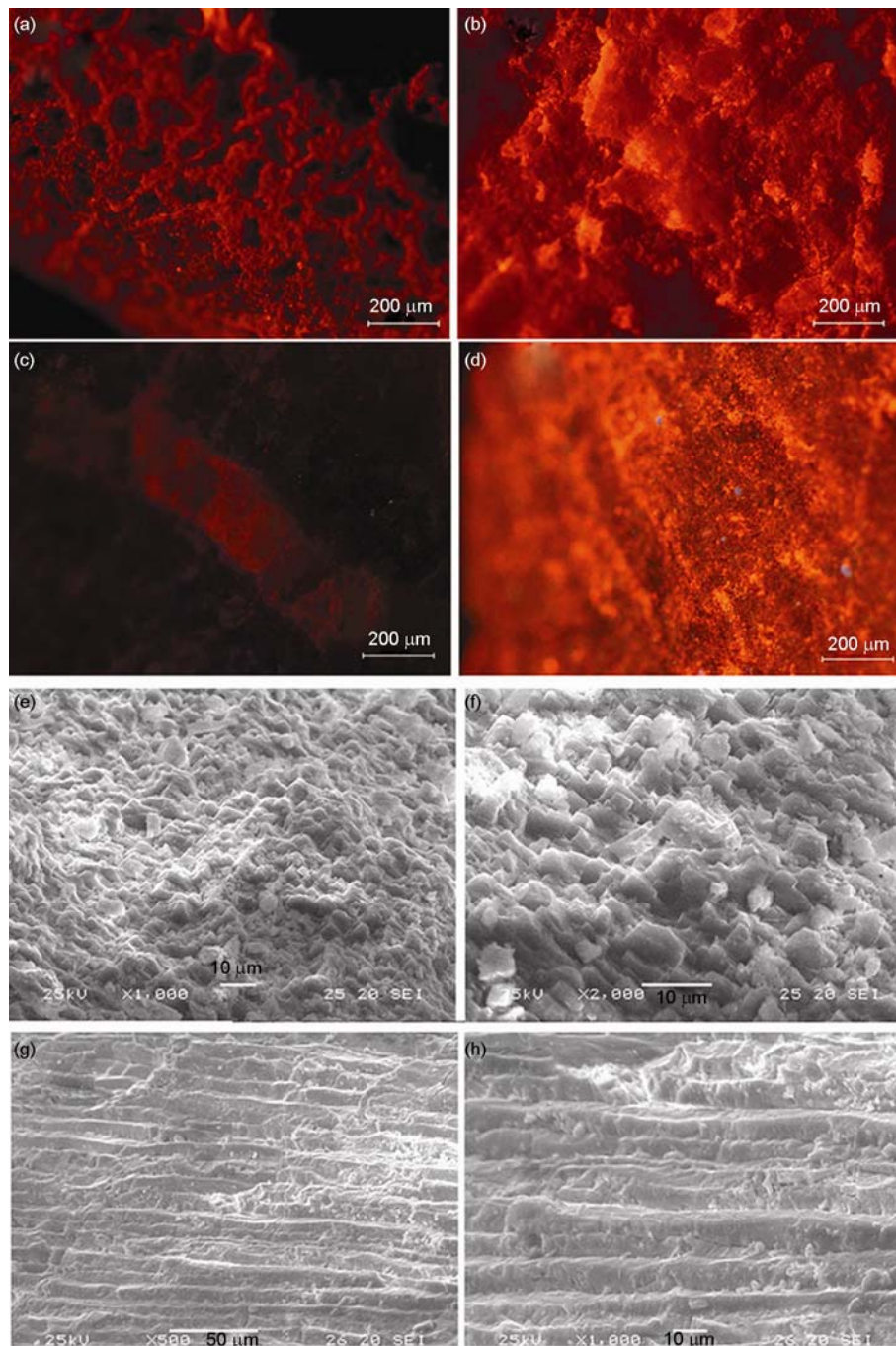


图 2 珊瑚和腕足样品的阴极发光及扫描电镜图

(a) 发弱光保存完好的泥盆纪珊瑚(CD-615, 曲靖青峰寺). (b) 具有亮红色蚀变的志留纪珊瑚(CS-81, 曲靖红山寺). (c) 发弱光保存完好的三叠纪腕足(BT-52, 贵州边阳). (d) 具有亮红色蚀变的石炭纪腕足(BC-312, 贵州扁平村). (e)~(g) 样品显微结构的扫描电镜图, (e) 保存完好的泥盆纪腕足(BD-62, 曲靖青峰寺), 次纤维层紧密的堆积在一起. (g) 蚀变的腕足样品壳体具有明显的微裂纹(BC-34, 贵州扁平村). 其中图(f)和(h)分别为(e)和(g)的放大图像

表 2 古生代珊瑚和腕足样品的微量元素分析结果^{a)}

样品	B($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr/Mn	$\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$	误差
CP-61	22	137	445	70	6.4	9.2	0.6
CP-62	16	93	403	59	6.8	16.1	0.2
CP-63	24	64	454	32	14.2	9.8	0.5
CP-64	14	85	720	16	45.0	10.1	0.2
CC-65	20	105	238	158	1.5	24.6	0.1
CC-66	19	166	265	150	1.8	23.9	0.7
CC-67	7	33240	307	554	0.6	8.8	0.3
CC-31	17	18	97	27	3.6	9.3	0.2
CC-32	23	18	506	14	36.1	11.8	0.1
CD-68	24	204	436	87	5.0	7.6	0.3
CD-69	9	21050	412	603	0.7	19.1	0.3
CD-610	21	249	400	88	4.5	6.9	0.1
CD-21	64	2664	557	371	1.5	28.3	1.2
CD-22	45	1247	514	240	2.1	10.1	0.6
CD-41	29	508	663	234	2.8	8.9	0.2
CD-611	54	2472	177	247	0.7	21.2	0.1
CD-612	22	279	315	103	3.1	4.8	0.1
CD-23	36	652	695	162	4.3	13.8	0.0
CD-613	24	394	490	83	5.9	11.7	0.1
CD-614	39	114	504	106	4.8	6.4	0.2
CD-615	17	114	601	86	7.0	6.1	0.1
CS-71	19	759	531	224	2.4	12.2	0.2
CS-72	23	391	658	222	3.0	11.7	0.5
CS-81	29	4658	289	1870	0.2	19.2	0.4
CS-82	15	1040	699	240	2.9	9.1	0.1
CO-11	13	4720	416	1650	0.3	12.1	0.7
CO-12	11	2023	450	1760	0.3	8.4	0.2
CO-13	10	432	372	1970	0.2	8.0	0.3
CO-14	12	467	1219	1770	0.7	8.7	0.4
BT-41	17	678	714	432	1.7	20.6	0.4
BT-42	20	433	540	178	3.0	11.8	0.6
BT-43	23	827	1043	230	4.5	9.2	0.5
BT-44	49	1483	825	200	4.1	12.4	0.6
BT-51	11	9	116	16	7.3	7.6	0.3
BT-52	22	18	1690	30	56.3	7.4	0.0
BT-31	26	25	521	11	48.2	8.9	0.1
BT-32	15	29	514	10	52.2	6.7	0.5
BP-61	21	83	145	13	11.4	16.9	0.2
BC-33	16	4	137	11	12.2	3.1	0.0
BC-34	12	10	138	6	25.0	4.6	0.6
BC-35	15	6	130	11	12.3	9.9	0.1
BC-36	1	17	139	8	17.9	b.d.l.	b.d.l.
BC-37	13	18	121	13	9.1	12.8	0.1
BC-38	12	12	131	11	12.2	10.3	0.3
BC-39	31	23	92	18	5.3	4.1	0.5
BC-310	23	27	433	16	27.2	10.3	0.4
BC-311	18	8	453	9	53.3	13.0	0.3
BC-312	28	13	294	8	36.3	-0.9	0.2
BC-313	27	21	414	18	22.9	16.3	0.6
BD-21	51	1195	470	108	4.4	13.8	0.2
BD-22	58	1489	569	95	6.0	16.5	0.0

续(表 2)

样品	B($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr/Mn	$\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$	误差
BD-62	18	996	1040	199	5.2	13.9	0.1
BD-63	43	809	986	239	4.1	15.3	0.3
BD-23	23	544	600	178	3.4	16.7	0.2
BD-24	46	1174	635	233	2.7	8.8	0.4
BD-64	33	122	594	217	2.7	14.0	0.5
BS-73	25	1436	795	113	7.0	8.9	0.5
BS-83	19	1163	893	112	8.0	14.0	0.5
BS-74	25	644	907	128	7.1	10.3	0.1
BS-75	23	3183	281	1060	0.3	10.6	0.1
BS-84	35	355	611	190	3.2	11.1	0.3
BO-11	35	868	478	207	2.3	14.5	0.2

a) b.d.l.表示最低检出限

3 讨论

硼是一种易流失的元素,成岩重结晶能改变方解石壳体的硼含量和硼同位素组成.因此,用方解石壳体的测量硼同位素来解释有关古海洋 pH 时,应将发生成岩重结晶的壳体样品排除在外^[29].

3.1 样品硼同位素组成的保存状态

尽管低镁方解石被认为具有较强的抵抗后沉积能力,本文所有珊瑚和腕足样品还是利用微量元素和显微结构等进行了成岩蚀变的筛选,包括扫描电镜、ICP-OES、阴极发光等.具有光滑表面的样品归类为保存良好的样品.阴极发光分析最先用来判断珊瑚和腕足样品的成岩重结晶变化^[17,45,46]. Mn^{2+} 是阴极发光的主要激活剂,而 Fe^{2+} 则作为阴极发光的主要的淬灭剂,可导致样品不发光或弱发光^[47-49].当珊瑚和腕足中的 Ca^{2+} 被 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 取代意味着方解石沉积在还原性条件下发生,因为 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 只有在还原性条件下可溶的.珊瑚和腕足生活在富含空气的水中.因此,在珊瑚和腕足样品中可观测到的发光就意味着这些样品在成岩过程中有 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 的掺入.不过,如果成岩溶液具有低的 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 含量,或成岩重结晶发生在还原性环境中^[29], Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 不可能掺入到方解石的晶格中.在这种情况下,阴极发光分析就不能判断成岩重结晶的痕迹.现代腕足也可发出很强的亮黄色阴极发光^[50],然而一些明显已蚀变的古腕足样品^[51,52]却只有微弱的发光甚至根本不发光.鉴于上述原因,只有一些样品的小的碎片阴极发光结果才是可靠的,阴极发光也只能是样品的初步筛选方法^[53].

研究地球化学的文献^[22]报道了现代和不同时期的腕足及珊瑚中的 Sr, Mn, Fe 和 B 含量(见图 3).古生代腕足的 Sr 含量和现代腕足中的含量范围较一致($450\sim 1928 \mu\text{g g}^{-1}$).但是,本研究中志留纪的($611\sim 907 \mu\text{g g}^{-1}$)、泥盆纪($470\sim 1040 \mu\text{g g}^{-1}$)、石炭纪($414\sim 453 \mu\text{g g}^{-1}$)和三叠纪($514\sim 1690 \mu\text{g g}^{-1}$)的 Sr 含量明显低于现代腕足样品中的 Sr 含量(见图 3).同时,古生代珊瑚中的 Sr 含量($403\sim 720 \mu\text{g g}^{-1}$)又明显低于同时代腕足样品中的 Sr 含量. Morrison 和 Brand^[54]以及 Brand^[16]报道了现代铰链腕足中 Mn 和 Sr 含量分别是 $5\sim 460$ 和 $200\sim 1500 \mu\text{g g}^{-1}$.已报道^[15]保存完好的石炭纪和二叠纪腕足样品中的 Mn 达到 $250 \mu\text{g g}^{-1}$, Sr 为 $300\sim 3400 \mu\text{g g}^{-1}$.古生代腕足的平均 Sr 含量为 $903(301\sim 1830) \mu\text{g g}^{-1}$, Mn 含量为 $83(4\sim 426, \text{最大 } 1240) \mu\text{g g}^{-1}$, Fe 含量为 $183(2\sim 409, \text{最大 } 3575) \mu\text{g g}^{-1}$ ($n=37$ ^[29]; 图 3).但是,本研究中古生代腕足($n=21$)的平均 Sr 含量为 $715(414\sim 1690) \mu\text{g g}^{-1}$, Mn 含量为 $130(9\sim 239) \mu\text{g g}^{-1}$, Fe 含量为 $715(414\sim 1690) \mu\text{g g}^{-1}$.古生代珊瑚样品($n=16$)的平均 Sr 含量为 $546(403\sim 699) \mu\text{g g}^{-1}$, Mn 含量为 $123(16\sim 240) \mu\text{g g}^{-1}$, Fe 含量为 $379(18\sim 1247) \mu\text{g g}^{-1}$.本研究中古生代腕足样品中高的 Fe 含量和同时代珊瑚中低的 Sr 含量与先前报道的值较一致^[29]. Denison 等^[55]同时也建议样品的 $\text{Sr}/\text{Mn}>2$ 并不能意味着在后沉积过程中发生了成岩蚀变.然而,在本文的研究中 62 个样品中有 12 个样品 $\text{Sr}/\text{Mn}>2$,明显发生了成岩蚀变(图 4).这些样品(CC-31, CD-612, BP-61, BC-33, BC-34, BC-35, BC-36, BC-37 和 BC-38)的 Sr 含量($92\sim 145 \text{ ppm}$)非常低并且阴极发光结果同样表明它们在沉积过程中发生了蚀变.因此,对古样品的选择标准

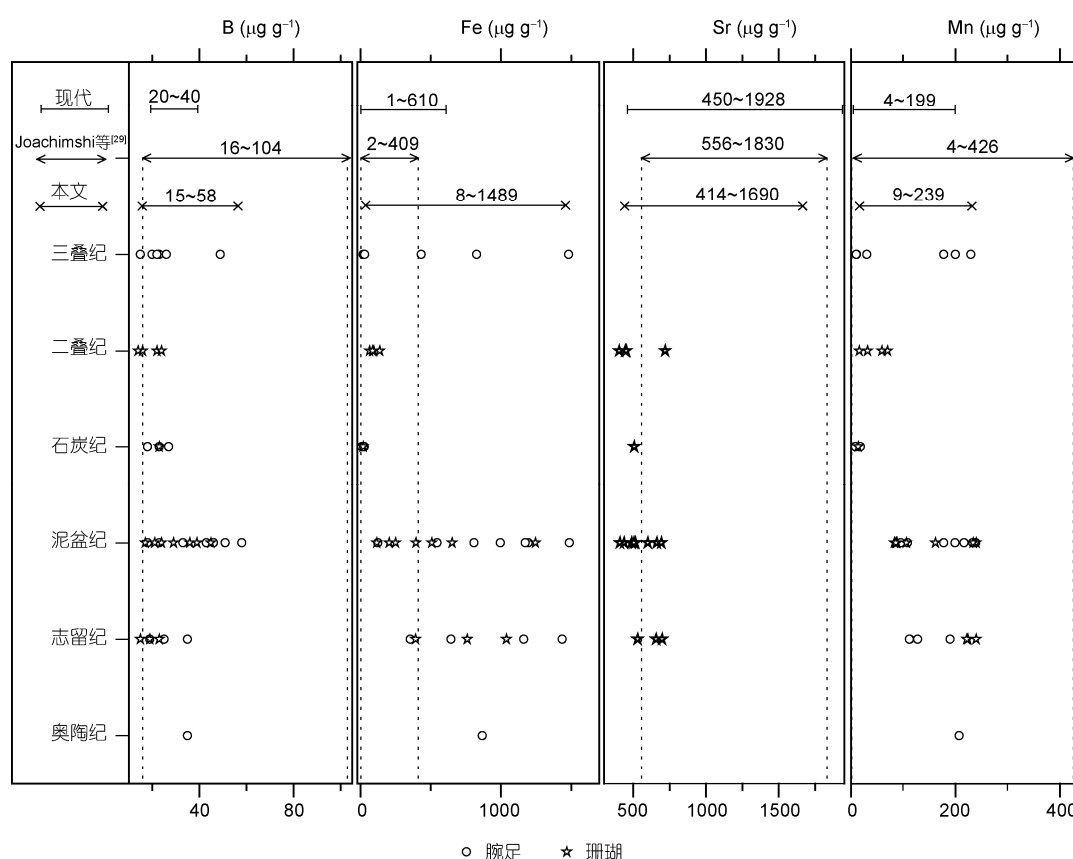


图3 保存完好的古生代珊瑚和腕足样品的微量元素对照图

Fe, Mn 和 Sr 来自文献[22, 44](本文结果对照), B 含量来自文献[2, 22](和本文结果对照)

$\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ 必须谨慎使用, 最好和其他的选择标准一起使用. 本研究中利用 Korte 等^[56]提出判断标准: 即 $\text{Mn} < 250 \mu\text{g g}^{-1}$ 和 $\text{Sr} > 400 \mu\text{g g}^{-1}$ 的样品属于保持完好的样品.

在本文研究中, 古生代腕足和珊瑚中的硼含量分别是 $10 \sim 58$ 和 $14 \sim 48 \mu\text{g g}^{-1}$, 相比较而言, 现代腕足中的 B 含量在 $26 \sim 49 \mu\text{g g}^{-1}$ 间($n=2$)^[1], 现代珊瑚中的 B 含量在 $49 \sim 58 \mu\text{g g}^{-1}$ 间($n=4$)^[44], 现代生物碳酸盐中 B 含量介于 20 和 $80 \mu\text{g g}^{-1}$ [^{1,2,9,57}], Joachimshi 等^[29]报道了古生代腕足中的 B 含量为 $16 \sim 104 \mu\text{g g}^{-1}$. 总的来说, 本文中报道的 B 含量和文献^[1,29]报道的含量较一致. 硼是一种较易流失的元素, 任何的成岩重结晶都可能造成 B 含量的大量损失^[44,58]. 这也从本文的结果清楚的可看到, 例如: 具有低 Mn($6 \sim 18 \mu\text{g g}^{-1}$) 和低 Fe 含量($4 \sim 23 \mu\text{g g}^{-1}$; 表 2)弱发光石炭纪腕足样品, 其保存状态理应良好; 但是这些样品的 Sr 含量小于 $400 \mu\text{g g}^{-1}$ 并且它们的显微结构表面其中一些原

始方解石被亮方解石所替代. 这说明这些非发光腕足样品尽管具有低 Mn 和 Fe 含量, 但已发生了蚀变重结晶. 此外, 我们曾试图想建立 $\delta^{11}\text{B}$ 值与 Mn, Sr, Fe 和 Sr/Mn 比之间的关系来判断古生代样品的保持状况, 我们希望样品的低的硼同位素组成应该和样品的蚀变有某种关联, 但很遗憾, 似乎没有发现这种关联. 并没有出现蚀变样品具有较低的硼同位素组成的区域. 只有少数已蚀变样品出现在 $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ 的区域, 绝大多数蚀变样品都出现在 $\text{Sr}/\text{Mn} < 2$ 区域.

根据上面讨论的判断样品保存良好的标准, 例如: SEM 电镜、CL 阴极发光、微量元素及 Sr/Mn 比, 29 个珊瑚样品中有 16 个(55%)和 33 个腕足样品中有 21 个(64%)被归类为保存良好样品, 其余的为已蚀变样品(图 4). 另外, 所有归类为保存良好的样品的硼同位素组成都可以用来古生代古海洋的 pH 值或古海洋的 $\delta^{11}\text{B}$. 尽管成岩蚀变导致硼同位素比值的下降, 在本研究中根据上面的判断标准仍将一些具有高

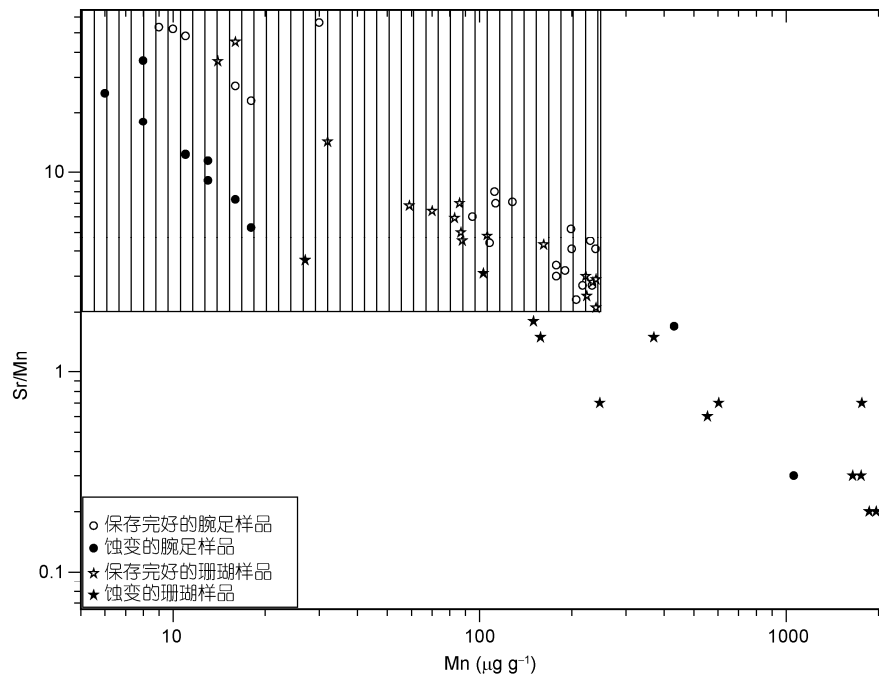


图4 古生代珊瑚和腕足样品中 Mn 含量和 Sr/Mn 比间的关系

样品中 $\text{Mn} < 250 \mu\text{g g}^{-1}$ 和 $\text{Sr} > 400 \mu\text{g g}^{-1}$ 以及 $\text{Sr/Mn} > 2$ 的样品属于保存完好的样品. 所有发生化学蚀变、显微结构已变、阴极发光具有亮光的样品都归类为蚀变样品. 阴影部分除了部分实心的样品外, 都属于保存完好的样品

$\delta^{11}\text{B}$ 值的样品归类为蚀变样品.

3.2 古生代古海洋的硼同位素组成

奥陶纪到三叠纪腕足样品的硼同位素组成介于 6.7‰ ~ 16.7‰ 之间(图5), 志留纪到二叠纪的珊瑚样品的硼同位素组成在 6.1‰ ~ 13.8‰ 间(图5). 而现代腕足的硼同位素组成在 16.8‰ ~ 19.7‰ (表3)^[27]; 现代珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 23.5‰ ~ 27.0‰ (表3)^[44]和 26.4‰ ~ 31.9‰ (表3)^[57]; 现代海洋生物碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值是 $22.1\text{‰} \pm 3\text{‰}$ (表3)^[1]. 和这些现代样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值相比, 古生代腕足和珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值显著偏低. 这么低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可能是古生代海洋生物在低的 pH 值下共沉淀或古海水本身具有较低的 ^{11}B 造成的. 尽管由于碳酸盐体系对海水 pH 具有缓冲效应, 影响表面海水的 pH 变化很有限, 但古生代早期较高 CO_2 浓度仍有可能影响海水的 pH. Pearson 和 Palmer^[11] 计算出当海水的 pH 从 7.8~8.4 时, 对应的 CO_2 浓度从 $300 \mu\text{g g}^{-1}$ 上升到 $2000 \mu\text{g g}^{-1}$. 从模拟实验得到的志留纪 CO_2 的浓度大概是 $3000 \mu\text{g g}^{-1}$, 不过到二叠纪时 CO_2 浓度突降为 $300 \mu\text{g g}^{-1}$ ^[59]. 志留纪大气中高的

CO_2 浓度和泥盆纪及石炭纪 CO_2 浓度明显降低可能影响海水的 pH 值, 从而使古生代志留纪到二叠纪腕足记录了当时的海水的硼同位素组成.

Hemming 和 Hanson^[1] 计算出海洋碳酸盐可能最低的硼同位素组成是 18.5‰ , 考虑到现代海水的硼同位素组成为 39.5‰ , 当海水的 pH 值从 7.5 变化到 8.4, 以及 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间的同位素分馏因子. Kakihana 等^[6] 给出 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 同位素平衡时的理论分馏因子为 1.0194(25℃). 此外, 许多最新的研究结果给出了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间更高的理论分馏因子(1.027, 25℃)^[7] 和直接测定的分馏因子(1.0272, 25℃)^[8]. Sanyal 等^[4] 研究结果表明无机碳酸盐沉积的 $\delta^{11}\text{B}$ 比 Hemming 和 Hanson^[1] 计算的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}$ 值低 2‰ ~ 3‰ . 一些研究^[3,9,28,60] 还发现 $\delta^{11}\text{B}$ 值会随着有孔虫方解石和珊瑚文石种类的不同而与计算的平衡 $\delta^{11}\text{B}$ 值产生差异. Hönisch 等^[61] 的研究表明有孔虫共生体的光合作用和呼吸作用可以改变有孔虫钙化环境的 pH 值, 导致有孔虫方解石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和计算平衡 $\delta^{11}\text{B}$ 值间发生偏移. 相对于理论 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 曲线, 不同种类生物体的生命效应引起的

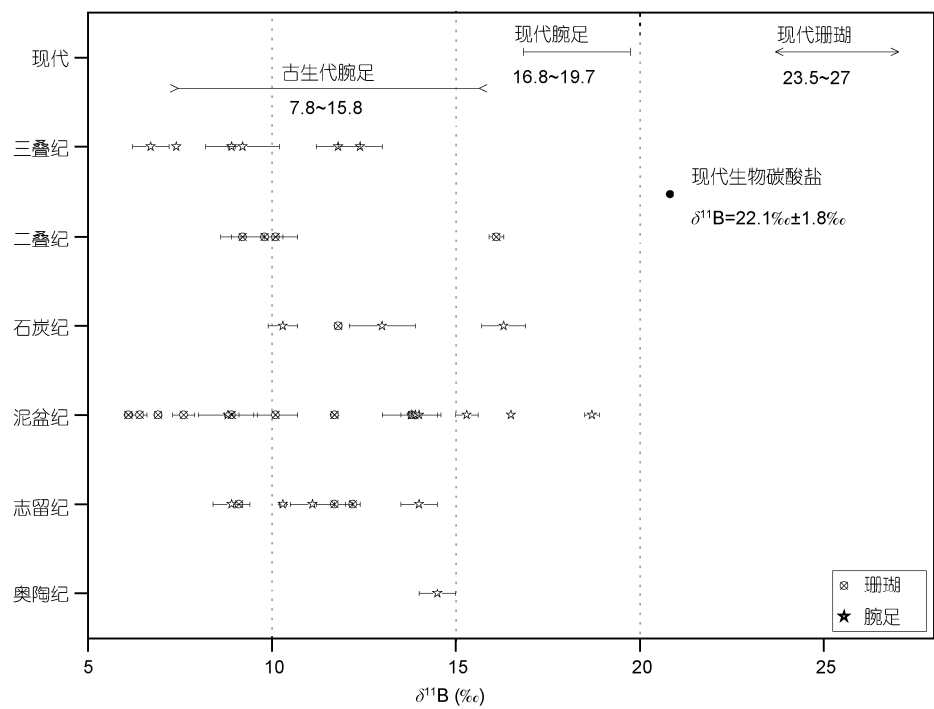


图 5 古生代珊瑚和腕足的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布特征图

现代海洋生物碳酸盐^[1]、现代腕足^[27]、现代珊瑚^[44]和古生代腕足样品的硼同位素组成^[29]和本文结果进行比较

表 3 文献和本研究中硼同位素组成的比较

样品	样品组成	B ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\delta^{11}\text{B}$ 范围	平均 $\delta^{11}\text{B}$
现代珊瑚				
[1]	文石	58±6	23.0~24.7	24.0±0.6(n=11)
[44]	文石	53±4	23.5~27.0	25.1±1.2(n=7)
[54]	文石	64±11	26.7~31.9	29.3±2(n=7)
[60]	文石	51±2	23.9~26.2	24.8±0.7(n=16)
更新世珊瑚				
[44]	方解石	46±5	23.6~27.3	25.2±1(n=17)
古生代珊瑚				
本文	方解石	24±9	6.1~13.8	10.1±2.7(n=16)
现代腕足				
[27]	方解石	20~40	16.8~19.7	18.1±1.1(n=8)
古生代腕足				
[29]	方解石	43±22.5	7.2~15.8	10.1±2.4(n=35)
本文	方解石	30±12.5	6.7~16.7	12.2±3(n=21)
现代碳酸盐				
[1]	方解石	45±11	20.8~23.2	22.3±0.9(n=6)
[1]	文石	31±19	19.1~24.8	22.1±1.8(n=9)
白垩纪和侏罗纪海洋生物碳酸盐				
[30]	—	—	14.5~19.0	16.9±1.5(n=11)

$\delta^{11}\text{B}$ 值的偏移是固定的,是不能用 $\delta^{11}\text{B}$ 值来示踪古海洋 pH 的^[61]. 但是,生物碳酸盐的绝对 $\delta^{11}\text{B}$ 值都会受到生命分馏效应的影响而变化. 因此, Joachimshi

等^[29]利用经验方法给出了海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和 pH 值的依赖关系,同时 Lécuyer 等^[27]还给出了现代腕足方解石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值. 利用这种依赖关系,推导出有点低但

可能较真实的志留纪海水的 pH 为 7.5. 志留纪腕足方解石的硼同位素组成可能介于 15.5‰~16.0‰. 但是, 和最低值 15.5‰相比, 志留纪腕足方解石的 ^{11}B 偏小高达 8‰. 如此低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不能用简单的海水 pH 变化来解释, 因为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 对 pH 值的曲线的 $\delta^{11}\text{B}$ 在低 pH 部分几乎为零, 并且 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 硼同位素组成也不可能发生很大的变化. 因此, 古生代腕足的很低 $\delta^{11}\text{B}$ 值不能用海水 pH 值的剧烈变化来解释, 但这表明古生代海水的硼同位素组成和现代海水的硼同位素组成 39.5‰是完全不同的^[29].

从古生代腕足和珊瑚较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值来看, 硼的地球化学循环模式已经用来验证主要的硼通量变化是否会引起古生代海水明显偏低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值原因. 海水中硼元素和硼同位素组成经历时间的变化模式用的是依赖于时间变化的盒子模式^[62,63], 用一级动力学来模拟不同盒子模式间的硼元素和硼同位素组成的有关传输. Lemarchand 等^[64,65]用一种类似的模式提出了至少 120 万年以来, 长时间尺度上海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 演变情况. 海水的硼含量和同位素组成主要是通过海洋中硼的输入和输出的量来测所得^[29]. 海水中硼的输出是通过洋壳低温变化^[13,66], 富含粘土沉积物对硼的吸附^[13], 以及海洋生物碳酸盐的共沉淀等引起^[57]. 此外, 海水蒸发实验^[67]表明蒸气相中富含 ^{11}B . 这对自然环境来说意味着, 和海水中陆源性硼或由于早期的浓缩蒸发事件引起的部分气团中低 ^{11}B 相比, 降水具有更低的 ^{11}B 值. 在古环境中, 海水蒸发不可能造成可观测到的海水硼同位素组成的变化. 除了海水蒸发过程外, 其他的几种变化特征是优先去除 ^{10}B 并导致海水富含 ^{11}B . Lemarchand 等^[65]曾估计从海水中总的硼吸收有关的硼同位素分馏大约是 -30‰. 海洋中主要的硼输入源有海底热液^[13], 棱镜(海沟)补充引起的扩张流^[68], 和陆地分化^[60,65,69]. Lemarchand 等^[65]曾提出陆源性硼输入到海洋是主要的硼输入源, 可引起现代海水平均硼同位素组成大约 10‰ 的变化. 随着陆源性硼的输入可导致海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 偏低. 尽管目前还没有相应的支持数据, Joachimshi 等^[29]曾指出持续增强河流硼通量是古生代海洋的硼同位素组成明显偏低的主要原因, 据我们现在所知道的, Joachimshi 等^[29]也承认在志留纪和泥盆纪持续增强的陆地河流硼的输入到海洋只是推测. 但是, 气候模型^[70]和全球水循环的重建模式^[71]表明在志留纪和泥盆纪陆地径流输入到海洋的硼有大幅增加. 因为在

古生代即没有洋壳的扩张也没有典型的沉积流来抑制陆地硼输入到海洋而造成低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 从模拟的海水 $\delta^{11}\text{B}$ 曲线可以认为陆地硼输入到海洋是造成古生代海水 $\delta^{11}\text{B}$ 波动的唯一可能.

从 Joachimshi 等^[29]报道的海洋硼含量和硼同位素组成的演化进程来看, 硼含量随地壳沉积流而变化, 当硼含量从 $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$ 变化到 $4 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 会发生明显的变化, 海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 将从 31‰增加到 42‰. 假定海水中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的分馏因子在 0.977(低 pH)和 0.981(高 pH)间, 那么对志留纪和泥盆纪方解石最小的 $\delta^{11}\text{B}$ 值应在 8‰~12‰. 计算出的早志留纪最大 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 13‰~17‰, 晚泥盆纪最大 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 17‰~20‰. 这样的话, 模拟的古生代的 $\delta^{11}\text{B}$ 值就和测定的志留纪和泥盆纪腕足和珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值相一致.

3.3 中国(云贵高原)古生代腕足和珊瑚的硼同位素组成

在中国, 有关古生代腕足和珊瑚硼同位素组成的研究还非常少. 具有良好生物地层序列的古生物化石在中国有广泛的发育且涵盖整个古生代, 尤其在中国西南的云南和贵州省. 云贵高原有丰富的古生代腕足和珊瑚化石. 这一地区保存完好的化石可以示踪古海水的硼同位素组成. 根据何心一和陈建强^[32]的研究报道, 晚志留纪云南曲靖的四射珊瑚(采自潇湘水库和红山寺), 和同时代的西秦岭海珊瑚有相似性, 并且和同时代的乌拉尔海板床珊瑚有一定的相似性. 这个事实说明在古代祁连海和秦岭海与阿尔泰海和乌拉尔海是内部联通的. 云南曲靖的泥盆纪珊瑚和腕足广泛发育于在浅水近岸地区^[36]. 在曲靖地区的石炭纪的四射珊瑚是中国华南区典型特征. 这也进一步说明了曲靖地区的古环境属于近岸的浅海洋环境. 这有可能在这种浅海近岸的海水中包含有更多的陆源性的径流硼, 在志留纪、泥盆纪和石炭纪, 同时这种事实也可能解释古生代珊瑚和腕足具有较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 的原因, 从我们的古生代珊瑚和腕足的硼同位素组成数据来看, 由此我们可以得到这样的结论, 即中国古生代的海水和全球海水有相似的环境. 本文中古生代腕足和珊瑚的硼同位素组成表现出相同的趋势, 这说明古生代中国和全球的地质事件是有一致性.

Hönisch 等^[28]建议用珊瑚中的硼同位素组成来示

踪古 pH 的方法值得鼓励; 因为这也表明了海水的 pH 值是决定珊瑚中硼同位素组成的决定性因素. Lécuyer 等^[27]对腕足和养殖有孔虫的研究中也发现了 $\delta^{11}\text{B}$ 和 pH 间有相似的关系, 他们也建议腕足的硼同位素组成可以用来重建古海洋的 $\delta^{11}\text{B}$ 值. 本文研究结果表明古生代的腕足和珊瑚保存的古海水的硼同位素组成及古生代海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和现代海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 明显不同. Simon 等^[30]曾报道了采自阿曼的白垩纪生物碳酸盐和蛇纹石的硼同位素组成和现代岩石样品的硼同位素组成很相似, 他们也提出白垩纪的海水 $\delta^{11}\text{B}$ 值和现代海水的值很接近. 生物碳酸盐较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不能归结为古海水较低的 pH 值, 更多的可能是海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 的波动以及地壳水的流动引起的成岩蚀变的结果. 我们观测到 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $1/(\text{B})$ ($r^2 \approx 0$) 间没有相关性. 这与 Gaillardet 和 Allègre^[44]报道的文石珊瑚的结果以及 Spivack 和 You^[58]报道的整块碳酸盐中的结果相矛盾. 这些作者观测到了 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $1/(\text{B})$ 具有重要的相关性, 这种相关性可用来说明样品是否发生了成岩蚀变和重结晶, 较低的 B 含量可能是方解石壳体中的 ^{11}B 严重流失造成的. 这也表明古珊瑚可能经历了后沉积变化. Bar-Matthews 等^[72]曾报道了珊瑚骨骼的早期成岩作用, 他们报道了更新世珊瑚的原始文石的分解及次级文石的重结晶事件. 珊瑚化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $1/(\text{B})$ 间的相关性表明由于次级文石的掺入使原始文石中将近 $50 \mu\text{g g}^{-1}$ 的硼含量及 25%~26% 的硼同位素组成变的更低一些.

现代腕足的硼同位素组成为 16.8‰~19.7‰, 而现代珊瑚的硼同位素组成分别为 26.7‰~31.9‰, 23‰~24.7‰, 23.5‰~27.0‰, 和 23.9‰~26.2‰. 显然现代腕足和珊瑚的硼同位素组成完全不同(见表 3), 尽管古生代腕足(7.2‰~15.8‰, 6.7‰~16.7‰)和珊瑚(6.1‰~13.8‰)表现出相似的硼同位素组成范围, 当然古生代腕足和珊瑚的硼同位素值比现代腕足和珊瑚明显偏低. 但是, 现代珊瑚文石(23.5‰~27.0‰)的硼同位素组成和更新世珊瑚方解石(23.6‰~27.3‰)、生物碳酸盐方解石即生物碳酸盐文石都具有很相近的硼同位素值. 然而, 相对于现代珊瑚、腕足和其他生物碳酸盐相比, 古生代这些样品的硼同位

素值明显偏低. 从上面的分析可看出, 珊瑚和腕足保存的海水原始信息完全不一样. 目前, 古生代腕足和珊瑚的过低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值还不能用合理的理论解释来说明. 硼地球化学循环的数字模型表明古海洋较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最有可能的原因是大量陆源性径流硼注入海洋所致, 不过我们还需要知道古生代腕足更精确的硼同位素组成, 同时我们应该避免使用珊瑚的硼同位素组成来重建古 pH 值, 因为古珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可能不能完全反映古海水的原始信息, 主要是由于珊瑚在长久的地质演变过程中发生了蚀变事件. 尽管这些古生代样品按照现代的蚀变标准, 它们都属于保存完好的那种. 人们普遍认为, 由于像邹纹珊瑚等珊瑚尽管被认为珊瑚由抗蚀变能力较强的低镁方解石组成, 但仍然没有用来研究古海洋的有关工作, 就是因为珊瑚骨骼间存在大量的空隙, 易造成成岩蚀变作用的发生. 一般来说, 大约 50% 成岩方解石填充有空隙物. 但是珊瑚和腕足间较大的硼同位素组成差异的原因还仍然不清楚, 这可能与海水的 pH 值、珊瑚和腕足间不同的分馏因子或生命效应有关. 因此, 我们还需要进一步研究古生代腕足和珊瑚的硼同位素组成方面的内容, 来理解古生代腕足和珊瑚间硼同位素组成差异较大的原因.

4 结论

和现代腕足和珊瑚相比, 古生代腕足和珊瑚的硼同位素组成明显偏低, $\delta^{11}\text{B}$ 值偏低的原因可能不是硼的丢失或在成岩蚀变期间发生硼同位素的交流而造成, 因为所选的样品是保持完好且和现代生物碳酸盐具有相近的硼含量. 志留纪至二叠纪腕足的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可代表古海水的原始同位素信息. 同时, 古生代海洋的硼同位素组成和现代海水的值相比, 偏低达 10‰. 硼的地球化学循环的数字模型表明古海洋较低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最有可能的原因是大量陆源性径流硼注入海洋所致. 本文研究结果、Joachimshi 等^[29]以及 Lemarchand 等^[65]模型结果都表明, 古生代海水的硼同位素组成的变化, 可能是陆源性硼的大量注入海洋的结果造成的.

致谢 感谢三位审稿人对本文提出的建设性修改意见.

参考文献

- 1 Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 537–543
- 2 Spivack A J, You C F, Smith J. Foraminifera boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature*, 1993, 363: 149–151
- 3 Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, et al. Oceanic pH control on the boron isotopic composition of Foraminifera: Evidence from culture experiments. *Paleoceanography*, 1996, 11: 513–517
- 4 Sanyal A, Nugent M, Reeder R L, et al. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: Evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1551–1555
- 5 Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. Reconstructing past ocean pH-depth profiles. *Science*, 1998, 282: 1468–1473
- 6 Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, et al. Fundamental studies on the ion exchange separation of boron isotopes. *Bull Chem Soc Jpn*, 1977, 50: 158–163
- 7 Liu Y, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 3995–4006
- 8 Klochko K, Kaufman A J, Yao W, et al. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 248: 276–285
- 9 Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature*, 1995, 373: 234–236
- 10 Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, et al. Changes in pH in the easter equatorial Pacific across stage 5–6 boundary based on boron isotopes in foraminifera. *Global Biogeochem Cy*, 1997, 11: 125–134
- 11 Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations. *Science*, 1999, 284: 1824–1826
- 12 Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature*, 2000, 406: 695–699
- 13 Spivack A J, Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1033–1043
- 14 Carpenter S J, Lohmann K C, Holden P, et al. $\delta^{18}\text{O}$ values, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr/Mg ratios of Late devonian abiotic marine calcite: Implications for the composition of ancient seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1991–2010
- 15 Popp, B N, Anderson T F, Sandberg P A. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestone. *Geol Soc Am Bull*, 1986, 97: 1262–1269
- 16 Brand U. Global climatic change during the Devonian-Mississippian: Stable isotope biogeochemistry of brachiopods. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1989, 75: 311–329
- 17 Grossman E L, Mii H S, Yancey T E. Stable isotopes in late Pennsylvanian brachiopods from the United States: Implications for carboniferous paleoceanography. *Geol Soc Am Bull*, 1993, 105: 1284–1296
- 18 Wenzel B, Joachimski M M. Carbon and oxygen isotopic compositions of silurian brachiopods (Gotland/Sweden): Palaeoceanographic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1996, 122: 143–166
- 19 Mii H S, Grossman E L, Yancey T E. Carboniferous isotope stratigraphies of North America: Implications for carboniferous paleoceanography and Mississippian glaciations. *Geol Soc Am Bull*, 1999, 111: 960–973
- 20 Geldern R, Joachimski V, Day J, et al. Carbon, oxygen and strontium isotope records of devonian brachiopod shell calcite. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 240: 47–67
- 21 陈波, 腕足类化石壳体同位素地球化学在恢复古环境中的应用. *地层学杂志*, 2008, 32: 213–220
- 22 Brand U, Logan A, Hiller N, et al. Geochemistry of modern brachiopods: Applications and implications for oceanography and paleoceanography. *Chem Geol*, 2003, 198: 305–334
- 23 李心清, 万国红, 周会. 腕足化石壳体氧、碳同位素生命效应问题研究. *自然科学进展*, 2000, 10: 435–442
- 24 Auclair A C, Joachimski M M, Lécuyer C. Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chem Geol*, 2003, 202: 59–78
- 25 Veizer J, Bruckschen P, Pawellek F, et al. Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1997, 132: 159–172
- 26 李心清, 万国江. 碳酸盐岩氧、碳稳定同位素地球化学研究目前面临的几个问题. *地球科学进展*, 1999, 14: 262–268
- 27 Lécuyer C, Grandjean P, Reynard B, et al. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP-MS plasma54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chem Geol*, 2002, 186: 45–55

- 28 Hönisch B, Hemming N G, Grottoli A G, et al. Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibrations and vital effects. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 3675–3685
- 29 Joachimshi M M, Simon L, Geldern R V, et al. Boron isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: Implications for a secular change in the boron isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 4035–4044
- 30 Simon L, Lécuyera C, Maréchal C, et al. Modeling the geochemical cycle of boron: Implications for the long-term $\delta^{11}\text{B}$ evolution of seawater and oceanic crust. *Chem Geol*, 2006, 225: 61–76
- 31 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1987
- 32 何心一, 陈建强. 滇东曲靖地区晚志留系四射珊瑚. *古生物学报*, 2004, 43: 303–324
- 33 廖卫华. 贵州独山泥盆纪生物地层以及珊瑚的四次灭绝事件的研究. *古生物学报*, 2003, 42: 417–427
- 34 关长庆, 巩恩普, 姚玉增, 等. 黔南扁平村晚石炭世生物礁生物群落分析. *古地理学报*, 2004, 6: 339–346
- 35 邓占球, 孔磊. 黔南、滇东一带中三叠世石珊瑚和海绵. *古生物学报*, 1984, 23: 489–504
- 36 云南省地质矿产局. 云南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1990
- 37 何心一, 陈建强. 黔北晚奥陶世和早志留世四射珊瑚新资料. *古生物学报*, 2003, 42: 174–188
- 38 单卫国, 罗刚, 巫正国. 滇东曲靖地区志留系层序地层特征和年代地层界线再讨论. *地层学杂志*, 1997, 21: 68–77
- 39 王雪. 滇东曲靖上志留统关底组若干腕足动物群居的生态特征. *古生物学报*, 1995, 34: 732–754
- 40 Wang Q Z, Xiao Y K, Wang Y H, et al. Boron separation by the two-step ion-exchange for the isotopic measurement of boron. *Chin J Chem*, 2002, 20: 45–50
- 41 Nakano T, Nakamura E. Static multicollection of Cs_2BO_2^+ ions for precise boron isotope analysis with positive thermal ionization mass spectrometry. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1998, 176: 13–21
- 42 Deyhle A. Improvement of boron analysis by positive thermal ionization mass spectrometry using static multicollection of Cs_2BO_2^+ ions. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 2001, 206: 79–89
- 43 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. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1988, 85: 203–213
- 44 Gaillardet J, Allègre C J. Boron isotopic composition of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 136: 665–676
- 45 Popp B N, Anderson T F, Sandberg P A. Textural, elemental and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestone, North America. *J Sediment Petrol*, 1986, 56: 715–727
- 46 Wenzel B. Differential preservation of primary isotopic signatures in Silurian brachiopods from Northern Europe. *J Sediment Res*, 2000, 70: 194–209
- 47 Savard M M, Veizer J, Hinton R H. Cathodoluminescence at low Fe and Mn concentrations: A SIMS study of zones in natural calcites. *J Sediment Res*, 1995, A65: 208–213
- 48 Machel H G, Mason R A, Mariano A N, et al. Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In: Barker C E, Kopp D C, eds. *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*. SEPMS Short Course 25, 1991. 9–25
- 49 黄思静. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其 Fe、Mn 含量的关系. *矿物岩石*, 1992, 12: 74–79
- 50 Barbin V, Gaspard D. Cathodoluminescence of recent articulate brachiopod shells Implications for growth stages and diagenesis evaluation. *Geobios*, 1995, 18: 39–45
- 51 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 Sediment Petrol*, 1990, 60: 968–981
- 52 Qing H, Veizer J. Oxygen and carbon isotopic composition of ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 4429–4442
- 53 Korte C, Jasper T, Kozur H W, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of permian seawater. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 240: 89–107
- 54 Morrison J O, Brand U. Geochemistry of recent marine invertebrates: Paleocene. *Geosci Canada*, 1986, 13: 237–254
- 55 Denison R E, Koepnick R B, Fletcher A, et al. Criteria for the retention of original seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in ancient shelf limestone. *Chem Geol*, 1994, 112: 131–143
- 56 Korte C, Jasper T, Kozur H W, et al. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciations. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2005, 224: 333–351
- 57 Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A C, et al. Coprecipitation and isotope fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2901–2910
- 58 Spivack A J, You C F. Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 152: 113–122

- 59 Berner R, Kothavala A Z. Geocarb III: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *Am J Sci*, 2001, 301: 182–204
- 60 Hemming N G, Guilderson T P, Fairbanks R G. Seasonal variations and isotopic composition of a coral: A productivity signal. *Global Biogeochem Cy*, 1998, 12: 581–586
- 61 Hönisch B, Bijma J, Russell A D, et al. The influence of symbiotic photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells. *Mar Micropaleont*, 2003, 49: 87–96
- 62 Lasaga A C. The kinetic treatment of geochemical cycles. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 815–828
- 63 Albarède F. *An Introduction to Geochemical Modeling*. London: Cambridge University Press, 1995
- 64 Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin É, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature*, 2000, 408: 951–954
- 65 Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin É, et al. Boron isotope systematic in large rivers: Implications for the marine boron budget and palaeo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem Geol*, 2002, 190: 123–140
- 66 Smith H J, Spivack A J, Staudigel H, et al. The boron isotopic composition of altered oceanic crust. *Chem Geol*, 1995, 126: 119–135
- 67 肖应凯, 李世珍, 魏海珍, 等. 海水蒸发时的硼同位素分馏. *地球学报*, 2005, 26(增刊): 1–2
- 68 Kopf A, Deyhle A. Back to the roots: Boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chem Geol*, 2002, 192: 195–210
- 69 Rose E, Chaussidon M, Rance-Lanord C F. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: The example of Himalayan Rivers. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 397–408
- 70 Otto-Bliesner B L. Continental drift, runoff and weathering feedbacks: Implications from climate model experiments. *J Geol Phys Res*, 1995, 100: 11537–11548
- 71 Tardy Y, Kouinkou R N, Probst J L. The global water cycle and continental erosion during Phanerozoic time (570 My). *Am J Sci*, 1989, 289: 455–483
- 72 Bar-Matthews M, Wasserburg G J, Chen J H. Diagenesis of fossil coral skeletons: Correlation between trace elements, textures and ²³⁴U/²³⁸U. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 57: 257–276