

## 锶同位素地层学在海相地层划分和对比中的应用 ——以二叠纪乐平世海相碳酸盐岩地层为例<sup>①</sup>

王文倩<sup>1)2)</sup> 王伟<sup>1)</sup> 冯先翠<sup>2)3)</sup> 刘欣春<sup>4)</sup>  
叶法丞<sup>1)</sup> 陈毅凤<sup>3)</sup> 刘静<sup>1)</sup> 陈孝政<sup>1)</sup>

1)中国科学院南京地质古生物研究所 江苏南京 210008;

2)中国科学院大学 北京 100049;

3)中国科学院广州地球化学研究所 广东广州 510640;

4)成都理工大学 四川成都 610059

**摘 要:**锶同位素地层学是稳定同位素地球化学方法在地层学中的重要应用。本文基于<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr在地球历史中的特殊演化规律,以二叠系乐平统为例介绍了锶同位素地层学的研究方法、技术路线以及在地层学研究中需要关注的问题,特别是详细介绍了样品采集、化学预处理、分析测试仪器设备的选择,以及后期数据处理等方法和这些方法在使用中存在的问题、解决方案和简要理论依据。作为重要的化学地层学方法之一,锶同位素地层学可以为地层的划分和对比,及相关的古环境、古构造、古海洋等的研究提供新的依据和研究手段,而且对缺乏生物地层资料的剖面的断代、划分和对比提供了一种可靠的方法。

**关键词:**锶同位素地层学, 古环境, 古海洋, 古构造, 乐平统, 二叠系

中图法分类号:P 539.7, P 534.46 文献标识码:A 文章编号:0253-4959(2014)04-0402-15

锶同位素地层学是依据地层中锶同位素组成(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)的变化特征,用于地层的划分、对比、断代甚至古环境研究等的地层学研究方法(Elderfield, 1986; Jenkyns *et al.*, 2002; McArthur, 1994, 2012; Veizer *et al.*, 1997, 1999; Wang Wei *et al.*, 2004, 2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。随着统计方法在锶同位素地层学中的应用的深入,锶同位素组成在地球历史中的演化规律的特征越来越多地被发现,这些演化规律为锶同位素地层学研究和应用准备了物质基础。尤其包括 LOWESS 在内的数据处理方法的应用,为更好地探索<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr在地球历史中演化的本质,建立其与地球环境演化的时间对应关系(Howarth & McArthur, 1997; McArthur *et al.*, 2001, 2012; Jenkyns *et al.*, 2002; Korte *et al.*, 2003; 黄喻, 2007; 黄喻、黄思静, 2009; 张萌等, 2004)提供了手段。

随着锶同位素地层学的不断发展以及同位素分析测试技术的提高,<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr在地球历史中的演化特征与地层划分和对比之间的相关性也得到更加深

入广泛的认识(黄思静, 1997; 黄思静等, 2001、2004a、2004b、2005、2006、2012; 石和、黄思静, 2002; 胡作维等, 2007; 黄可可等, 2013; 肖加飞等, 2009; 常晓琳等, 2010)。同古生代其他类型同位素地球化学的地层学意义相似(如碳、氧同位素组成等),锶同位素地层学具有明确的大尺度地质时间环境背景变化的地质学意义,即:海相沉积物自生矿物中(通常指海相碳酸盐岩)的锶同位素比值(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr),鉴于其在形成过程中通常与海水之间存在物理化学平衡,其物质组成记录了海水<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的演化过程。而海水中的Sr通常反映了来自典型洋壳和陆壳物质经剥蚀或风化等过程产生的可溶性锶的同位素组成,这些源自洋壳和陆壳具有时代<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr印记含锶物质,由径流或海水水解等途径带入海水,并在海水中以不同比例混合。由于与地幔物质有关的洋壳(低<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)及高度结晶分异的陆壳(高<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)在地球历史中的演变比较缓慢,再叠加上<sup>87</sup>Rb随时间衰变形成的部分<sup>87</sup>Sr,成为地球历史上海洋锶同位素组成(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)随时间演化的主要控制因素,

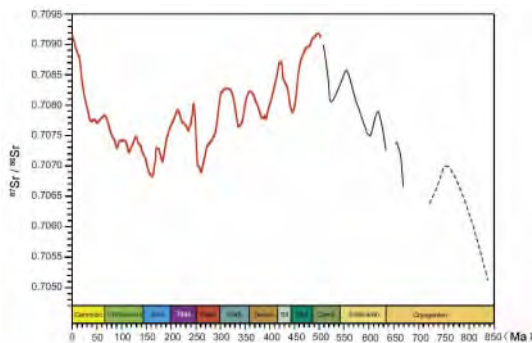
① 国家自然科学基金委员会(41227801, 41273004, 41003028), 科技部(2011CB808905) 以及中国科学院相关项目的资助。

文稿接受日期:2014-07-26;修改稿收到日期:2014-09-30。

第一作者简介:硕士研究生,地球生物学专业;E-mail:wangwenqian89715@126.com

通讯作者简介:王伟,男,研究员;从事稳定同位素地层学和地质古生物领域的实验模拟研究,E-mail:weiwang@nigpas.ac.cn

或者说海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在一定程度上,在有限时限内是时间的函数。由于其来源和控制因素的单一性,使其在地球历史上演化具有连续且时代特征明显的地层学意义。其表现的主要特性包括:1)均一性:由于 Sr 在海洋中的滞留时间约为 1 Myr,远高于海水的全球混合时间(约为 1 Ka,或更短),因此一般认为海水混合时间内的 Sr 同位素组成是全球均一的(McArthur *et al.*, 2012)。2)相对于地球生态系统的演化速度,壳幔活动的变化相对较慢,因此反映壳幔演化的锶同位素比值一般情况下只发生缓慢的变化。通常认为由于壳幔的缓慢变化及相对快速的全球海水混合过程, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  只有在十万或百万年级别发生明显变化,即在 0.5~1 Myr 的范围内的变化是可以识别的,而不会发生更短周期的变化或大规模的急剧变化,或者不会在百万年级别的时限内发生多次动荡。这一特征决定了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的地层断代精度在十万到百万年级别,但不可能达到千年的时间精度;另一方面,研究过程中如果出现千年级的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  动荡,很有可能是样品的代表性以及检测分析过程的误差所致,这一特征可以作为数据可靠性校验的方法之一。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的具有百万年时限级别的演化特征,为长时间尺度的地层框架划分和对比提供准确的依据(图 1)。



很明显, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在显生宙的变化只具有超长周期,通常在“纪”时间单位内不会有 3 个以上的波动。同时, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在乐平统一瓜达鲁普统界线附近表现古生代的最低值,一般来说,该值约 0.7069

It is apparent that the excursions of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  occur only in very long-term scale with fluctuating times less than 3 in each Era. It also shows the lowest value point ca. 0.7069 around the boundary of Guadalupian to Lopingian in the Paleozoic time

图 1 地球历史中锶同位素演化特征(据 McArthur *et al.*, 2001, 2012)

Fig. 1 Secular evolution of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  with narrowed dispersal data in selected age of earth history (after McArthur *et al.*, 2001, 2012)

锶同位素的地层学研究中,样品的代表性和数据的可靠与否,成为建立锶同位素全球地层对比,特别是同位素地层学框架所面临的首要问题,这些问

题通常因为样品的选择及数据处理不当等出现一系列的研究误差。绝大部分的地质样品,特别是用于地层学研究的沉积物样品是不同矿物的混合物(Mount, 1984; 董桂玉等, 2007; Tomassetti & Brandano, 2013),如沉积成因的碳酸盐岩样品,常常带有不同含量的黏土矿物或其他陆源碎屑物。而碳酸盐岩样品本身也是由不同类型的矿物组成的,如方解石、文石、白云石等等,在很多情况下的碳酸盐岩地质样品是不同碳酸盐矿物的混合物,而不同的碳酸盐矿物有不同的晶体结构和地球化学性质。一般而言,无论是自生的还是不同来源的黏土矿物都会吸附不确定来源的 Sr,特别是经河流等输入大洋的黏土矿物吸附的 Sr。这些 Sr 没有进入海水 $\text{Sr}^{2+}$  的交换系统,与海水没有构成同位素平衡,因此其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  并不代表全球海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  特征,从而样品中的 Sr 会干扰锶同位素地层学精确对比。一方面,锶同位素地层学研究对样品要求,通常以纯净的自生碳酸盐矿物、保存完好的方解石或文石的生物壳体,以及磷灰质生物化石等等为主(Veizer *et al.*, 1999; Korte *et al.*, 2006),但这些样品通常难以在一个剖面中系统采集或者根本采集不到,因此对化学地层学来说,基于这些样品的锶同位素研究是理想方法却未必是可以通用的现实方法。另一方面,尽管 $^{87}\text{Rb}$  对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  分析测试过程的影响非常大,但由于 Rb 的离子半径和电性同 Ca 相差较大, Rb 很难在纯净的碳酸钙矿物晶格中,特别是在方解石晶格中以替代 Ca 离子的形式存在。相对而言,海水 Sr 则很容易在各类碳酸钙矿物中以类质同像的方式替代 Ca 离子(其离子半径分别为: Rb, 0.147nm; Ca, 0.099nm; Sr, 0.112 nm; Mg, 0.066 nm)(刘英俊等, 1984)。因此,较纯的方解石或文石中 Sr/Rb 多表现高值,而便于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的海相碳酸盐地层研究。由于在大部分海相地层中采集碳酸盐矿物要比提取磷酸钙或磷灰质自生矿物(如牙形刺化石)简单得多,因而如何设计和操作采集纯净的自生碳酸钙的方法,则成为提高锶同位素地层学研究效率的重要方向。

乐平统锶同位素地层学研究,在近年来相当活跃(Wang Wei *et al.*, 2004, 2007; 肖加飞等, 2009; Wignall *et al.*, 2009; Kani *et al.*, 2013; 黄喻、黄思静, 2009; Liu Xin-chun *et al.*, 2013),但是较早时期的锶同位素地层学研究多集中以厚度为标尺来讨论其在地球历史中的演化。随着锶同位素地层学应用的快速发展,锶同位素比值在不同地球时间段的单调变化越来越得到地层学工作者的重视,这个

特征可能为地层的划分和对比提供时间框架和对比依据,甚至根据 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在乐平世的线性变化,可以从 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值直接对应出沉积物的年龄数值(McArthur *et al.*, 2001、2012; Jenkyns *et al.*, 2002; Korte *et al.*, 2003、2006; Veizer *et al.*, 1999; McArthur & Howarth, 2004; 黄思静等, 1997、2001、2004a、2004b、2005、2006、2012; Wang Wei *et al.*, 2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013; 胡作维等, 2007; 黄可可等, 2013)。然而从生物地层学原理和发展过程来看,这种直接将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和绝对年龄对应方法存在很多问题和缺陷。正如几乎所有的地质界线是以某化石或化石带的首现作为定义标准的,并没有将每一种用于断代的标准化石全部去应对某个绝对年龄,部分的原因是因为绝对年龄的获得相对困难,难以在古生代地层学研究中广泛应用。而实际上更重要的原因是地层的划分和对比,并不是纯粹的时间概念,更是一个生物演化的过程概念,因此,锶同位素地层学同样需要遵循 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在时间过程中的数值演化,而不是简单的某一个值。化石作为存在实体,在保证鉴定准确性的前提下,断代的标准化石与所在的层位之间具有固定的对应关系,但以界线为例,随着同位素年代地层学的进步,界线和绝对年龄的对应关系常常会发生改变,而这个改变并不说明该化石和地层之间的对应关系改变了。如果将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 直接简单地对应时间,或通过界线或化石带对应时间的话,一旦界线的绝对年龄数据发生改变,与该年龄数值对应的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 就会发生差错。在锶同位素地层学研究中,如果忽视这个问题或差错的存在,可能会对锶同位素地层学研究带来方向性的麻烦。另一方面,如果 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与时间的关系接近于单调线性变化的话,由中间体变动带来的误差或缺陷就可以忽略,幸运的是较短的时间内(几个或十几个百万年) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 常常存在线性单调的变化,其中乐平统就是一个明显的例子(Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。对乐平统来说,我国有得天独厚的研究条件,即乐平统的顶底的GSSP以及中间的长兴阶—吴家坪阶界线GSSP都在中国,而且乐平世始末都发生过大规模的生物事件,地球环境也发生过急剧复杂的变动,因而基于我国GSSP的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化及数据的研究也具有明确的全球地层对比优势。

本文在介绍乐平统锶同位素地层学研究成果的基础上,通过对比不同方法以及这些方法的物理化学原理,将就不同岩石类型或不同矿物组成的海相碳酸盐岩样品,与乐平统的锶同位素数据的对比分

析和验证,提出一种新的、通用的样品处理和分析测试方法。

## 1 研究材料和地质背景

乐平统跨越了将近7个百万年(259~252 Ma)(Svensen *et al.*, 2009; Shen Shu-zhong *et al.*, 2011; Liu Xin-chun *et al.*, 2013),记录了一系列重大地质和生物事件,包括地球历史上最大的生物灭绝事件,即二叠纪末生物灭绝事件(这方面的研究资料很多,在此不再赘述),以及“前乐平世生物灭绝事件”。其中,瓜达鲁普世—乐平世之交发生的“前乐平世事件”(或“瓜达鲁普世末底栖生物事件”),造成适温型潜水生物类群如珊瑚、苔藓虫、腕足类、菊石和筴等灭绝,被称为“第五大生物灭绝事件”(Jin Yu-gan *et al.*, 1994b; 金玉珩等, 1995; Stanley & Yang Xiang-ning, 1994; Wang Xiang-dong & Sugiyama, 2000; Zhou Mei-fu *et al.*, 2002; Wang Wei *et al.*, 2004; Isozaki *et al.*, 2007; Shen Shu-zhong *et al.*, 2009; Wignall *et al.*, 2009a)。该时期在古特提斯区爆发的溢流玄武岩事件,曾被认为是造成前乐平世生物事件的主要诱导原因(Zhou Mei-fu *et al.*, 2002; Isozaki *et al.*, 2007; Wignall *et al.*, 2009a、2009b; He Bin *et al.*, 2010)。同时,该时期环境异常变化还涉及超大规模海退事件(Jin Yu-gan *et al.*, 1994a、1995; Hallam & Wignall, 1997、1999; Mei Shi-long *et al.*, 1998; Wang Yue & Jin Yu-gan, 2000; Leven & Taheri, 2003; Yang Jinhui *et al.*, 2004)以及气候突变、海洋酸化、缺氧等(Isozaki, 1997; Weidlich, 2002; Ali *et al.*, 2002; Ota & Isozaki, 2006; Lai Xu-long *et al.*, 2008)。但是,对于该次事件诱因、影响规模和深度以及是否存在该次生物事件或者事件发生的时间等方面,都存在极大的争议(Clapham *et al.*, 2009、2011)。

早期综合研究发现,从瓜德鲁普统一乐平统界线(GLB)到二叠系—三叠系界线(PTB), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与沉积时间表现为单调线性的上升过程(McArthur *et al.*, 2001、2012; Jenkyns *et al.*, 2002; Korte *et al.*, 2003、2006),以至于可以利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值测定对应的沉积时间(Veizer *et al.*, 1999; McArthur & Howarth, 2004; Wang Wei *et al.*, 2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。相对于二叠纪末期生物灭绝事件研究各类型高精度地质资料,前乐平世生物事件的研究相对薄弱,特别是由于界线地层存在广泛缺失的可能以及生物类型之间精确对比框架尚未建立,对于这一时期环境和生物事件的时间和空

间展布等方面认识的缺乏,极大地限制了乐平世生物和环境演化关联性的深入探讨。锶同位素组成的长周期和单调线性变化的特征,也许可为乐平世环境和生物事件的时空对比的地球化学对比框架的建立提供依据。

### 1.1 乐平统 GSSP 剖面的锶同位素地层学特征

基于 GSSP(全球层型剖面)的锶同位素地层学研究,使得 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 本身具有全球对比标准的潜力或功能,也是锶同位素地层学研究的重要内容。其中很重要一个特征是由于 GSSP 基本上以牙形化石带为定义标准,因此大部分 GSSP 的剖面以海相碳酸盐岩为主,这就为锶同位素地层学的研究创造了条件。

乐平统顶界或二叠系-三叠系界线(PTB):长兴煤山 GSSP 的锶同位素地层学研究并不多,主要有露头剖面(周瑶琪等,1990)以及岩心样品(Cao Chang-qun *et al.*, 2010)的锶同位素地层学相关的研究。煤山剖面在 PTB 附近的二叠系的最上部以及三叠系底部的一部分地层,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 基本上在 0.7073~0.7074 之间,该值同全球其他地区在 PTB 附近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 基本一致,但曹长群等(2010)在 PTB 附近出现一个 0.7078 的异常高值,这个异常在周瑶琪等(1990)的研究中也曾被发现,他认为可能与这一时期突然发生的大规模海退或短期酸雨等有关。曹长群等(2010)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数值在 PTB 上下表现出的那段时间的峰值,也是基于 0.7073 的背景之上的一个相对突兀的峰值。从理论上来说,开放大洋或正常海相沉积不应该存在这种短时间的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 波动或区域性的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征。Korte (2006)也报道了采自煤山不同层位的牙形化石,认为 PTB 附近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值要低一点,约在 0.70715~0.7072 左右,但他并未发现这个异常高的峰值。因此 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 PTB 附近是否存在异常高值有待于进一步确认研究。

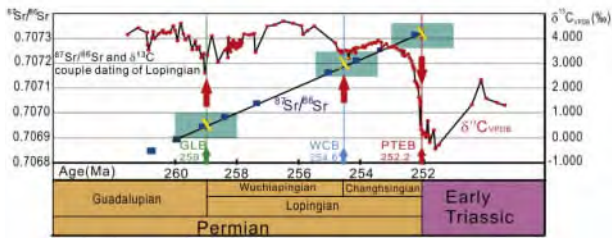
乐平统底界(GLB):广西来宾瓜达鲁普统一乐平统界线的 GSSP,即来宾蓬莱滩剖面,由于其出露较好,沉积完整(Jin Yu-gan *et al.*, 1998; Wang Yue & Jin Yu-gan, 2000),特别是由于 GLB 附近存在一个几乎是古生代的最低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值而得到广泛重视(Wang Wei *et al.*, 2004; Korte *et al.*, 2006; Wignall *et al.*, 2009b; Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010)。这一 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 低谷的演化过程或极小值变化过程在全球范围内被广泛报道,但由于不同研究者的采样密度的差异,以及瓜达鲁普世末期的全球大规模的海退(Jin Yu-gan *et al.*,

1994; Hallam & Wignall, 1997, 1999; Wignall *et al.*, 2009a, 2009b),有些剖面可能在低谷附近存在不连续沉积,因此其极小值的模式略有差异,但其下伏地层即瓜达鲁普统中上部的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 低值或低谷由于其时间延续较长,故而在较多地方被发现。正如前述,大部分研究发现该最低值一般在 0.7068~0.7070 之间,此后往上 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 不断上升,在 GLB 附近一般到达 0.7070 左右。蓬莱滩剖面在 GLB 附近早期的测试数据(Wang Wei *et al.*, 2004)与后期(Wignall *et al.*, 2009b)略有不一致,主要是因为二者的分析测试方法和测试条件存在差异,而前者与茅口组最上部的牙形刺化石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值接近(Korte *et al.*, 2006)。

### 1.2 全球其他地区乐平统 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化特征

由于乐平统在地球历史上的重要地位, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 也在全球不同地方得到广泛重视,特别是在一些生物地层研究程度较高的剖面或地区更是如此,如伊朗的 Abadeh(图 2)(Korte *et al.*, 2003; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)和 Jolfa(Korte *et al.*, 2006)等剖面,黄思静等对我国四川等地,特别是中上扬子地区的二叠系的乐平统剖面或层段做过先驱性的广泛研究(黄思静等,1997, 2001, 2004a, 2004b, 2005, 2006, 2012; 胡作维等, 2007; 黄可可等, 2013),其中部分剖面有较好的生物地层控制,有些研究剖面所用的生物地层资料存在一些问题。而涉及乐平统的非连续剖面样品或单独层段个别样品的锶同位素组成的研究或讨论就更多(Wang Wei *et al.*, 2004, 2007; Kani *et al.*, 2008; Veizer *et al.*, 1999, 1997; Korte *et al.*, 2003, 2006; 黄思静等, 1997, 2012; Wignall *et al.*, 2009b; Cao Chang-qun *et al.*, 2010; Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010)。

有两个重要端点在乐平统锶同位素地层学是相当重要的,其一是出现在瓜达鲁普世中晚期地层的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 极小值,也是古生代的最低点,其二是 PTB 附近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化和数值特征。综合地看,该极小值一般在 0.7068~0.7070 之间,然后向上逐渐上升并在 GLB 附近达到约 0.7070 左右。这个低谷继承了源自早二叠世的几乎是连续的下降过程,但由于瓜达鲁普世没有高精度生物化石地层框架,到目前为止尚无法确认该低谷或该极小值所经历的时间。另一个重要的端点是 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 PTB 附近的特殊演化和数值,该界线附近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 一般认为在 0.70715~0.7074 之间,大部分数据集中在 0.7073 左右。Korte 等(2006)在 PTB 附近发现的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值比大部分研究所报道的要略低



基于锶同位素组成在乐平统的单调线性关系,可以获得锶同位素比值和沉积年龄的关系,即可以投影出 GLB 和 PTB 的大概位置,基于该剖面的  $\delta^{13}\text{C}$  在 GLB 和 PTB 附近的变化特征可以更加精确地确定这些界线的层位。由此确定乐平统的顶底以及长兴阶—吴家坪阶的界线,这些界线和生物地层划分对比方案基本一致,其投影年龄最新的锆石同位素年龄非常接近。同时,该法还可以获得 Abadeh 剖面乐平世不同时期的沉积速率

Blue straight line is the dating curve of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Red line is  $\delta^{13}\text{C}$  excursion projected to ages from dating curve (free from thickness). Cyan rectangles are boundary ranges constrained by  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , in which GLB is around 0.7069~0.7070, WCB is about 0.7071~0.7072, and PTB is between 0.7072 and 0.7073 respectively. According to these  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constraints, yellow X marks are  $\delta^{13}\text{C}$  depleting points, which drop in these  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constraints for boundaries' identification. PTEB and GLB ages are respectively 252.28 Ma and 259 Ma from updated publications (Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010; Shen Shu-zhong *et al.*, 2011). The WCB is estimated at about 254.6 Ma from this model

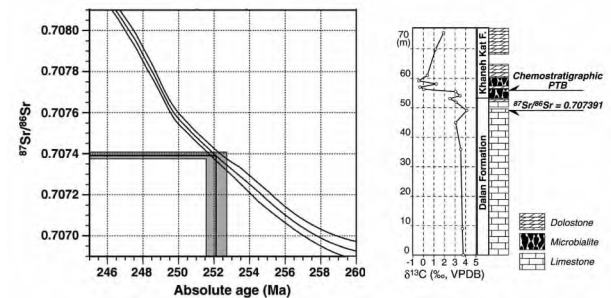
图 2 伊朗 Abadeh 乐平统剖面的同位素地层学特征

Fig. 2  $\delta^{13}\text{C}$  curve and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  projecting age based on the Abadeh section

(0.70715),我们认为和其所用的样品的特性和分析测试方法有关,或样品本身的矿物组成有关。他用酸泡获取的磷酸盐或氟磷酸盐为主的牙形刺化石,并用盐酸对样品进行化学预处理。但无论是碳酸盐岩全岩样品抑或是磷酸盐类的牙形刺化石样品,每种类型的样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在乐平统都有近似平行的演化趋势,这种平行演化趋势的差异几乎是一种典型的分析测试系统误差,在某种程度上可能与分析方法或样品类型不同造成的系统误差有关,而系统误差是可以通过方法的对比或矫正进行数值对比的。总的来看,整个乐平统,牙形化石得到的锶同位素比值比同层位的碳酸盐岩全岩要低 0.0001 到 0.00015 之间,这一点在 Abadeh 剖面也有类似表现 (Korte *et al.*, 2006; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  从 GLB 到 PTB 的一个单调上升过程是另一个重要的共同认识 (图 2) (McArthur *et al.*, 2001, 2012; Jenkyns *et al.*, 2002; Korte *et al.*, 2003, 2006)。但一般来说不同剖面由于沉积速率的差异,上升过程的曲线形状也不相同,如剖面中某

段  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与厚度的斜率 (或  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在剖面中与厚度的上升下降速率) 的不同变化,势必造成  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  曲线的上升或下降曲线形状的差异 (Korte *et al.*, 2006; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。但这种单调上升的曲线类型提供了一种  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  可以对应某一个沉积时间的单一对应关系 (图 3), 这个特征可以建立锶同位素比值数据和沉积时间的投影关系 (Veizer *et al.*, 1999; McArthur & Howarth, 2004), 即可以从某采样位置的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  数据投影得到该层位的沉积年龄 (Wang Wei *et al.*, 2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。



根据剖面上得到的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值,投影到其大致沉积年龄在 252 Ma 左右,该年龄接近二叠系—三叠系界线年龄,而正巧在该值附近存在可以全球对比的  $\delta^{13}\text{C}$  的急剧下降,同时,另一个可以全球对比的特征是在锶同位素和碳同位素具有特征变化的位置也出现了微生物岩,根据同位素地球化学数据,我们建议 PTB 事件界线应该在微生物岩底部之上 3m,即微生物岩中间,而不是像大部分 PTB 界线的碳同位素比值急剧下降的地方是在微生物岩之上。在没有任何生物地层资料的条件下,我们依据岩性和同位素地球化学资料对该剖面的 PTB 进行划分和对比

The chemostratigraphic PTB is located in middle of microbialite beds where i. e. 3 m above the base of the lower microbialite based on  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  projected age and a typical  $\delta^{13}\text{C}$  dramatic depletion

图 3 伊朗扎格斯地区二叠系剖面的同位素地层学研究 (据 Wang Wei *et al.*, 2007)

Fig. 3 The carbon-isotope curve and a strontium isotopic datum of the PTB section at Kuh-d-Yagma in the central Zagros Mountains, Iran (after Wang Wei *et al.*, 2007)

## 2 讨论

### 2.1 海相锶同位素组成的均一性及地层对比手段

海水中的锶同位素组成是地球壳幔长周期演化过程在海相沉积物中的记录。地球上锶的稳定同位素主要有  $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}$  四种,而  $^{87}\text{Sr}$  随着  $^{87}\text{Rb}$  的  $\beta$  衰变,其相对丰度随着地质时间的演进不断增长。早期的研究认为  $^{87}\text{Sr}$  随地球时间的增长可能存在  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  单调上升的特点,因此可以用  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在地层中的变化作为地质时代的断代工具。随后的研究发现壳幔物质由于不同的结晶分异等过程,壳

幔的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 背景数值明显不同,而作为承接物质来源的大洋海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,也会因为壳幔物质进入量的相对变化而出现上升或下降,因此直接用海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 地质记录来断代就变得不可能(Peterman *et al.*, 1970; Veizer & Compston, 1974)。

一般认为海水中的锶来源主要由两个部分构成(Faure, 1986; Korte *et al.*, 2006),其一是高度结晶分异的陆壳来源锶( $0.720 \pm 0.005$ )随河流进入海洋;其次,较低结晶分异程度的地幔来源的锶( $0.704 \pm 0.002$ )随洋中脊以热液交换等方式进入海洋,或者类似地幔柱活动等大规模抬升所致的地幔物质如洋壳的出露,经地表风化搬运作用将地幔来源的锶带入海洋;再有就是地表过程所携带标志有早期海洋同位素组成的碳酸盐岩中的锶进入海洋( $0.708 \pm 0.001$ )。其中最值得关注和重视的是地幔活动和造山运动对进入海洋的锶来源的相对变化,使海水的锶同位素组成出现带有某个时代的构造运动和风化剥蚀程度印记的综合演化(Veizer & Compston, 1976; Hodell *et al.*, 1990; Richter *et al.*, 1992; Godd ris & François, 1995; Farrell *et al.*, 1995; Blum & Erel, 1997; Derry & France, 1997; McCauley & DePaolo, 1997)。

通常认为锶同位素组成在地球历史上发生了一系列的演变,其变化特征在一定程度上具有时间对比意义(Peterman *et al.*, 1970; Veizer & Compston, 1974; Faure *et al.*, 1978)。此后不少学者(Burke *et al.*, 1982; DePaolo & Ingram, 1985; Palmer & Elderfield, 1985; Hodell *et al.*, 1989, 1991; Denison *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 1994; Veizer *et al.*, 1999)对不同时代甚至完整的显生宙的锶同位素组成的演化进行了深入研究,希望能够以此找到一种手段,对缺少生物地层资料的海相碳酸盐岩沉积进行断代,及地层的划分和对比。此后的一系列深入研究发现并不断证实了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 确实具有确定地层的时代以及可以用于地层的划分和对比的能力。正是由于其在以全球构造运动的长周期演化中提供了与时间的对应关系,因而被越来越多地作为地层划分和对比的手段和工具(DePaolo & Ingram, 1985; Elderfield, 1986; McArthur, 1994; Smalley *et al.*, 1994; McArthur *et al.*, 2001; Jenkyns *et al.*, 2002; Wang Wei *et al.*, 2004, 2007; 黄思静等, 1997, 2012; Wignall *et al.*, 2009b; Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010)。

通常认为 Sr 在海洋中的滞留时间约为 1 Ma,

其时间远长于全球海水的混合时间(约为 1 Ka),因此可以认为长于海洋混合时间段内的 Sr 同位素组成是全球均一的(McArthur *et al.*, 2012),即,如果断代精度不高于 1 Ka,这可以认为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 是全球均一的。正是由于全球 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在海水中的分布是均匀的,不受纬度、深度的影响(Burke *et al.*, 1982; Koepnick *et al.*, 1985),小区域不同锶同位素组成的输入的变化不足以造成该地区和其他地区的锶同位素组成的差异, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的这一特征就为全球地层对比提供了一种可靠的重要手段。但与此有关的缺陷也是明显的,即由于海水中有足够大量的且全球一致的 Sr,因此地球上短时间的锶同位素组成的变化常常被淹没在海洋巨大的 Sr 存量中而难以发现。然而这一缺陷在探讨锶同位素组成数据的测试可靠性时,又会是一种重要的评价手段,即一般正常海相地层中的锶同位素组成是不会发生急剧变化的,如果数据发生了大幅度的波动,一种可能是该地区在该时代已经不属于正常海相;另一种可能是这个数据存在分析测试上的问题,我们可以对这个数据进行屏蔽或者重新采样分析测试。

## 2.2 锶同位素组成演化在乐平统的单调线性,线性线形对比和数值对比

化学地层学研究中,可以用于地层划分和对比的手段主要包括数值对比、异常值和异常范围对比,以及演化过程对比如曲线形状对比等等,而海相沉积的碳酸盐岩锶同位素组成则同时具有这四种对比潜力,因此在地层划分和对比中应用广泛。

### 2.2.1 最低、最高异常值或峰谷对比

中二叠统或瓜达鲁普统中上部,或者接近乐平世-瓜达鲁普世界线之前,锶同位素比值存在一个在古生代几乎是唯一的特殊值: $0.7070 \sim 0.7068$ 。该值表现为一个海洋锶同位素组成的转换期的极小值,通常也称为谷值或低谷。即 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 从早中二叠世的较高值一路下降,在瓜达鲁普世中期下降缓慢并出现一些小的波动,到瓜达鲁普世中晚期出现一个转折,开始上升,然后穿过乐平统-瓜达鲁普统界线,此后一路急速上升直到中三叠世才基本结束这个快速上升过程。这一在早于乐平世-瓜达鲁普世之交的极小值,同时也是古生代地层记录中的最小值或最低值,该值几乎全世界范围内的海相地层中都有发现(Martin & Macdougall, 1995; Veizer *et al.*, 1999; McArthur & Howarth, 2004; Nishioka *et al.*, 1991; Denison *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 1995; Korte *et al.*, 2006; Wang Wei *et al.*, 2004, 2007)。因此,如果在地层中发现这一数值( $0.7070$

~0.7068)的层面,只要确认属于古生代地层,则毫无疑问可以确认,该层位属于瓜达鲁普世中晚期的正常海相沉积,或者说接近乐平统一瓜达鲁普统界线。

**2.2.2 线性及线形对比** 乐平统的锶同位素比值的變化具有特殊性,其在乐平世的演化过程基本上是一条连续单调上升的曲线,当然这个特殊性并非乐平世独有,在古生代的其他时间段内(常常在数个Ma或十几个Ma内),也能看到连续的单调变化,即单调上升或单调下降。鉴于海洋锶同位素组成的均一性,也就是说在某一时限内全球海水的锶同位素组成可以认为是基本一致或全球均一的,因此各地的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值可以和时间构成全球一致的对应关系。本文作者以这种方法大致确定了一些缺乏生物地层资料控制剖面的地层时代。从理论上来说,以乐平统正常海相地层为例,其误差大约在1Ka到1Ma范围内,然后再根据这一短时限内的其他沉积学或地球化学特征来研究或判断地层的事件界线(Wang Wei *et al.*, 2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。以伊朗的扎格罗斯地区 Aligudarz 剖面为例(图3),由于其没有足够的化石资料可以用于断代,同位素地层学方法也许是唯一的地层划分和对比的手段。该剖面下部被确定为寒武纪地层,山顶部有一些可以判断为白垩系,中间的近千米海相碳酸盐岩沉积被当地地质工作者称为后寒武系段(Post Cambrian member)。我们依据在该剖面上发现 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 有一个0.7070左右的低值,确定其上部的地层为瓜达鲁普世中晚期之后或在乐平统附近,向上 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 逐渐上升,出现一个约0.7074的值。而0.7074投影到 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 时代曲线的地质年龄大约为252Ma,与PTB的时代相近(Jin Yu-gan *et al.*, 2000; Shen Shu-zhong *et al.*, 2011,因而认为该段地层为乐平统主体。再结合该层附近的 $\delta^{13}\text{C}$ 从微生物岩下部的典型的长兴期的早中期的较高值(3‰~4‰),该点附近发育的微生物岩,以及在微生物岩中间的 $\delta^{13}\text{C}$ 的急剧下降,我们建议PTB事件界线就应该在该点附近 $\delta^{13}\text{C}$ 的下降速率最大的位置(Wang Wei *et al.*, 2007)。伊朗 Abadeh 剖面提供了另一个例子(图2):该剖面的乐平统具有较高的生物地层学研究程度,而其长兴阶—吴家坪阶界线及瓜达鲁普统一乐平统界线则一直存在争议(Iranian-Japanese Research Group, 1981; Korte *et al.*, 2004; Kozur *et al.*, 1978)。研究发现 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在该剖面的演化特点完全符合乐平统的演化特征,特别乐平统顶底(特别是PTB和GLB附

近)的典型特征。作者根据这些典型特征确定了PTB和GLB,并在确定乐平统顶底的基础上,发现在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 大约0.7072的位置存在一个 $\delta^{13}\text{C}$ 的小规模衰减。古特提斯地区不少剖面均报道过在乐平统中部或者说长兴期—吴家坪期界线附近的地层存在一个 $\delta^{13}\text{C}$ 的动荡(Magaritz *et al.*, 1992; Shao *et al.*, 2000; Richoz, 2006, 2010; Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010),有意思的是 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数值为0.7072的年龄投影为254.6Ma,该年龄接近于长兴阶—吴家坪阶同位素年龄的最新报道(Shen Shu-zhong *et al.*, 2011),因此我们建议长兴阶—吴家坪阶的界线应该在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.7072且 $\delta^{13}\text{C}$ 出现动荡的层位。该建议(Liu Xin-chun *et al.*, 2013)支持生物地层研究结果(Iranian-Japanese Research Group, 1981),而与更早期的界线划分方案的结果(Kozur *et al.*, 1978)略有不同,也与基于Kozur早期研究框架得出同位素地层学划分结果(Korte *et al.*, 2004)存在差异。

### 2.3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的单矿物分析及与化学预处理原理

不断深入的锶同位素地层学和锶同位素地球化学研究发现,并非所有地区的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 都具有时代一致性或某个时代的全球均一性(Brand *et al.*, 2004)。特别是以全岩样品进行锶同位素分析测试时,这种差异更加明显(Brand, 2004, 2009; Korte *et al.*, 2006, 2010; McArthur *et al.*, 2012)。这个问题在表面上看似 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 并非全球均一。作者认为造成这种差异的原因有两个方面:首先是研究剖面可能为非正常海相沉积,因为封闭的或高度局限的盆地,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 常常因为较多的陆源物质的影响而常常偏高;其二是样品在分析测试中叠加了其他来源的Sr(如其他矿物中的非海相组分或碎屑矿物中的Sr),从而叠加其他信息而对研究产生干扰。进一步研究可以发现,单矿物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 对应的时代一致性或全球一致性相对较好,如以磷灰石或氟磷酸盐为主的牙形刺化石或厚壳的腕足化石等等(McArthur, 1994, 2012; Veizer *et al.*, 1997, 1999; Korte, *et al.*, 2006, 2010; Brand, 2004),或者用化学方法等获取的单矿物中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Wang Wei *et al.*, 2004, 2007; Wignall *et al.*, 2009b; Shen Shu-zhong & Mei Shi-long, 2010; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。因此对于通常具有复杂矿物组成的地质样品,如果不加区分地提取全部的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 信息,毫无疑问的会干扰我们对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 本质特征的认识。

Sr 的离子半径(0.112 nm)与 Ca 的离子半径(0.099 nm)和电价相近,所以锶离子常常以分散状态出现在含钙矿物中,如碳酸盐、磷酸盐、斜长石和角闪石等,以及以吸附形式存在于层状黏土矿物中(Faure, 1986),因此,对海相锶同位素组成的研究主要集中在碳酸盐和磷酸盐矿物。为了更好的用于地层划分与对比,选择可以代表当时海洋环境特征的矿物尤为重要,而自生碳酸盐岩和磷酸盐矿物则是最佳选择。一般来说,以牙形化石为代表的磷酸盐矿物,基本上可以确认为自生矿物,在基本排除生物效应的基础上,可以认为代表了当时的海水的锶同位素组成特征,当然更精细的研究也发现,不同生态系统的生物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 也存在细微差别,如 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 会发生细微的生物作用的分馏,那么基于 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 校正的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 也会出现数值的改变(Stevenson *et al.*, 2013),而这种差别是基于不同的生物过程,还是 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在不同环境中的差异有待进一步研究。另一方面,有些研究发现不同地区不同沉积相区确实存在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的差异(Brand, 2004、2009),或者说存在全球不一致的事实,这个现象对锶同位素地层学研究,特别是全球地层对比带来了困惑。但是,之所以 Brand 认为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 不能用于地层学划分与对比,作者认为其主要原因是其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分析方法及样品选择存在问题。Brand 最大问题是他在化学预处理时用盐酸溶解样品。而用盐酸溶解样品的前提是:样品必须是非常纯的碳酸钙,没有其他可以被 HCl 溶解的含 Sr 矿物。但事实上绝大部分的正常海相碳酸盐岩样品或多或少地含有可以被 HCl 溶解的干扰矿物,这些矿物中的 Sr 会进入待测溶液从而影响分析数据的真实性。当然,越是纯净的单一自生矿物样品,外来的不确定的干扰就越小,数据能越准确、真实地反映当时海洋的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,数据的一致性也越好,这就是为什么厚壳的腕足化石和基本单一矿物的牙形刺化石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的一致性远比全岩样品要好得多的原因。

遗憾的是,作为地质样品,无论是远洋的还是近岸的,都是不同矿物的混合物,这些样品除了含有当时海水的锶同位素组成特征以外,同时还带有陆源 Sr 及不确定来源的碎屑矿物中的 Sr 等等的干扰。只有去除这些干扰,即去除这些不确定来源的锶同位素组成的信息叠加,还原当时沉积环境的大洋锶同位素信息,才能更好地理解该地质时期的锶同位素组成特征以及在地层学中的合理应用。

对于海相碳酸盐岩锶同位素地层学研究,一种办法是提取样品中的牙形刺化石,然后对该牙形刺

化石进行锶同位素组成的分析测试。对于 CAI 较小的样品,通常认为其保持了原始的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成(Weizer *et al.*, 1999; Korte *et al.*, 2006),用牙形刺化石作为锶同位素地层学研究的材料,不但可以获取准确的生物地层框架,也因为相对于其他矿物,牙形刺化石的磷酸盐中的 Sr 含量相对较高,有利于锶同位素地层学研究。但对于大多数地层学研究,每个剖面都去获取牙形刺化石作为分析测试 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的材料是不现实的,并非所有的研究剖面都可以获得足够的牙形刺化石。因此,尽管牙形刺化石在锶同位素地层学研究中具有明显的优势,但并不适合作为规范的或常规的锶同位素地层学研究的标准材料或标准方法。相对来说,探索一种容易获取样品中具有代表性的准确的锶同位素组成的方法,例如某些自生的同海水锶同位素平衡的独立矿物或单矿物,并且所获取的矿物受到后期成岩作用小,那么这种矿物可能是一种最好最可行的研究锶同位素地层学的材料。实际上,海相成因的自生方解石或文石,就具有这个特征:a)获取简单,基本上所有的海相沉积物中都或多或少的含有自生碳酸钙成分;b)自生方解石或文石与海水的锶同位素存在平衡,可以反映出当时的海水的锶同位素组成;c)可以用化学方法进行单矿物提取,也可以用物理方法或机械方法在镜下单独获取所需的自生矿物或同生沉积的胶结物。尽管单独提取海相沉积物中的文石或方解石是简单且可以广泛使用的锶同位素地层学研究的材料或样品,但它同样存在一个缺陷,即后期成岩作用的影响是存在的,因此在样品采集时尽量采集后期成岩作用影响较小的样品(Grossman *et al.*, 1996; Mii *et al.*, 1997; Weizer *et al.*, 1999; 王伟等, 2011)。

基于上述原因,作者设计了单独提取海相沉积中方解石和文石的化学处理方法,该方法可以避免其他可能的含 Sr 矿物对目标样品的锶同位素组成分析测试的影响。首先用 HAc-NH<sub>4</sub>Ac 缓冲液(pH=4.5)在 30℃~40℃的确定内时间内对样品进行溶解,在该条件下溶解的矿物基本上只有方解石和文石。但直接使用这个方法存在一个问题,那就是海相碳酸盐岩地层中广泛存在的层状硅酸盐矿物会吸附未知来源的 Sr,这些 Sr 在化学预处理时会进入待测溶液,特别是缓冲液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子可以把黏土中的 Sr 交代出来进入待测溶液,使带有陆地特别是高度分结晶异或古老岩石的风化淋滤出来的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 干扰锶同位素地层学研究。为此作者设计的分析方法中增加了先用 NH<sub>4</sub>Cl 溶液对样品



进行初次完全浸泡洗涤的步骤,目的是洗去或交代出样品粉末外表的以及黏土层间的吸附 Sr。我们研究发现,该法基本上可以排除陆源物质等非海水平衡矿物对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的影响(Wang Wei *et al.*, 2004、2007; Liu Xin-chun *et al.*, 2013)。另一个问题是碳酸盐岩的后期成岩改造作用对样品的锶同位素组成的影响。对此,除了样品采集过程中需要注意后期成岩影响程度的标志,避免去采集可能受到过较大的后期成岩作用改造的样品,以及对采集到的样品进行多种手段的有关成岩作用的辨别和筛选之外,到现在为止没有更好的办法来解决。好在大量的研究发现,从样品外观和结构等方面还是比较容易进行辨识的,还可以用阴极发光、元素组成等对样品进行筛选(Grossman *et al.*, 1996; Mii *et al.*, 1997; 王伟等, 2011)。

有些陆源成因或其他未知时代或组成的非同生沉积的文石或方解石碎屑,也可能随地表径流带入海洋成为碎屑矿物沉积,而这些文石和方解石中的 Sr 也是不确定的成因的,这些因素都会影响样品锶同位素组成数据的可靠性和代表性。因此,含碳酸盐碎屑的岩石样品或含有较高陆源或未知来源的碳酸盐矿物,不是好的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 地层学研究材料。

但同样是碳酸钙为主的白云岩略有不同,主要是因为白云石的 Sr 含量较低,这可能与 Mg 在白云石形成过程中优先替代 Sr 有关。如果在后期成岩作用过程中发生 Mg-Sr 替代,则从理论上来说会让白云石中剩余的 Sr 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 偏高,因为相对 $^{87}\text{Sr}$ , Mg 比较容易替代 $^{86}\text{Sr}$ 。这在另一方面说明含较高白云石的样品并不适宜做全岩锶同位素地层学研究,除非从白云石样品中提取共生的方解石和文石单矿物来做锶同位素组成的分析测试。

#### 2.4 $^{87}\text{Rb}$ 及其 $\beta$ 衰变对海相碳酸盐岩锶同位素地层学的影响

众所周知,对于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来说, $^{87}\text{Rb}$ 的 $\beta$ 衰变既是锶同位素地层学研究的基础,也是产生干扰的原因。地球上的 $^{87}\text{Sr}$ 的一个重要的来源是 $^{87}\text{Rb}$ 的 $\beta$ 衰变:放射性 $^{87}\text{Rb}$ 核释放一个电子变成 $^{87}\text{Sr}$ ,因此,如果原来与海水平衡的样品中含有大量的 $^{87}\text{Rb}$ ,很明显,随着地质时代的演进, $^{87}\text{Rb}$ 会不断的变成 $^{87}\text{Sr}$ ,样品中的 $^{87}\text{Sr}$ 会不断增加, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 就会上升。这个上升由 $^{87}\text{Rb}$ 的 $\beta$ 衰变产生的 $^{87}\text{Sr}$ 叠加到当时海水的 $^{87}\text{Sr}$ 值上。由于获得初始 $^{87}\text{Rb}$ 浓度较为困难,因此回避含有较高 $^{87}\text{Rb}$ 的样品就成为比较有效的锶同位素地层学的样品采集、筛选方法。

幸运的是,Rb 和 Sr 的地球化学性质差距很大。

它们之间除了地球壳幔本身丰度差异之外,由于它们的电性(Sr: +2; Rb: +1)和离子半径(Sr: 0.113nm; Rb: 0.147nm)差异都很大,因此它们会以完全不同的形式进行富集。正如前述,Sr 以类质同象形式存在于碳酸盐矿物中,而海相碳酸盐沉积物中 Rb 主要分散在硅酸盐矿物中,Rb 难以在碳酸盐矿物中富集。Rb 的这种地球化学特征为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的单矿物研究提供了方便。

鉴于地质样品中矿物组成的复杂性,大部分碳酸盐岩样品中或多或少地含有会对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 地层学研究产生干扰的矿物。如通常含有的陆源碎屑矿物,因其含有不确定来源的高度结晶分异的古老地壳物质中的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,及有的酸性岩或花岗岩的高 Rb 等,会明显影响到数据的可靠性,例如来自陆源的黏土矿物及其他硅酸盐碎屑矿物等,因通常含有较高的 Rb,这些 Rb 中的 $^{87}\text{Rb}$ 会衰变产生 $^{87}\text{Sr}$ ,因而排除这些干扰尤为重要。

实际上利用前述文石方解石单矿物提取方法也只能获取可能的同生沉积碳酸盐岩矿物,难以去除外来的未知成因的文石和方解石碎屑矿物以及硅酸盐矿物中未知来源的 Sr,以及来源于 $^{87}\text{Rb}$ 衰变形成的 $^{87}\text{Sr}$ 的干扰,因此,河口三角洲等有大量未知 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成或来源的海相沉积,往往难以获得比较有代表性的锶同位素地层学研究资料,尽管在绝大多数条件下正常海相沉积的碳酸盐岩含有的陆源碳酸盐矿物碎屑的可能性一般很小。

除了样品因素造成的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 干扰外,传统的 HCl 或  $\text{HNO}_3$  溶解方法会将大部分盐类矿物溶解,这些矿物可能会含有未知来源或难以定量的 $^{87}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Rb}$ 。这些被溶解的 Sr 及与 $^{87}\text{Sr}$ 相关的 Rb 会进入待测溶液。如果待测溶液中含有较高的 Rb,说明其 $^{87}\text{Rb}$ 也可能较高,而 $^{87}\text{Rb}$ 衰变生成的 $^{87}\text{Sr}$ 也高,从而干扰了样品对原始海水锶同位素组成的研究。这些干扰是由于分析测试所获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 叠加了很多未知信息,如果将这种性质的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 用于同位素地层学研究中,会造成多种不确定性和对数据的错觉。实际上,传统的 HCl 和  $\text{HNO}_3$  的样品溶解方式,只能用于纯的碳酸盐矿物样品,而不适合用于具有不同矿物混合的地质样品,这实际上就是 Brand(2004)造成困惑的原因。

唯一可能的例外,并且也是锶同位素地层学研究中样品筛选的常用手段,即是证明样品中含有外来 Sr 的可溶性矿物,或非同生沉积的 HCl 和  $\text{HNO}_3$  可溶解的矿物比例远小于同生沉积的碳酸盐矿物,这样的话,外来的不确定性物质的干扰小到可

以忽略。对于基本不含外来碳酸盐矿物,且接近单一矿物组成的厚壳腕足化石或牙形刺化石等,甚至直接用 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 来溶解样品,主要也是因为这些样品比较纯净,不确定来源的矿物较少,一般来说可以期待得到合理的结果,这就是为什么用厚壳腕足化石或牙形刺化石作为锶同位素地层学研究材料的原因之一。但对全岩样品,样品中常常含有可以被 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 溶解的非正常海相的矿物,其中非正常海相的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 必然叠加到目标<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr,从而对锶同位素地层学研究产生干扰。

总的来说,用于锶同位素地层学研究的样品,最好选择同生沉积的碳酸盐岩样品;而对于陆源碳酸盐矿物较少的样品,则可以用单矿物提取方法提取同生沉积的碳酸盐矿物中的文石和方解石来进行研究。幸运的是大部分海相碳酸盐岩样品含有的陆相文石和方解石碎屑一般比较少,而远洋非钙质沉积物中尽管碳酸盐矿物含量较少,但陆源碳酸盐矿物几乎没有,因此除了确实含有较多的陆相碳酸盐矿物的样品之外,绝大部分的海相沉积物都可以用单矿物方法来获取有代表性的锶同位素地层学研究数据。

## 2.5 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的测试设备的选择

目前,<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 常用的测试设备主要为两类固体质谱仪,一种是经典的热离子质谱(TIMS),另一种是多接收器的等离子质谱(MC-ICP-MS)。这两种设备的离子激发原理略有不同,接收装置基本相似,TIMS的样品利用率高,灵敏度高,只要很少的样品就可以获得相对准确的结果,其<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的精度通常好于0.000001;而MC-ICP-MS则精度要低一点,精度大约在0.00001,一般来说MC-ICP-MS基本符合<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr研究的需要,通常0.00002就基本可以满足锶同位素地层研究了。二者在分析测试中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr都是以NBS987为标样校准仪器状态(0.71025X),依据<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr自然界分馏关系,在仪器设置中大都把它标准化到0.1194。具体使用哪种仪器,需要根据实际情况确定,但TIMS的数据相对来说可信度高于MC-ICP-MS,其测试成本也相对较高。

## 2.6 基于生物地层框架的 Sr 锶同位素地层学

对显生宙来说,国际地层规范的年代地层框架都是以生物地层学研究成果为定义标准的,因此,准确的锶同位素地层学研究也需要建立在准确的生物地层框架下,也就是说要在准确的生物地层框架下探索<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的时代变化特征,以及它的地层划分和对比的能力,这也是用牙形化石做锶同位素地层

学研究样品的优点之一。正如前述,这种方法的另一个优点是牙形刺化石中 Sr 含量较高且不容易受后期成岩作用的影响。尽管如此,利用牙形刺化石作为锶同位素地层学研究的工作大都忽略了一个重要问题,即化石带的时代延限。这是因为国际上绝大部分地层使用牙形刺化石作为样品进行锶同位素地层学研究的工作,几乎没有是选择单一剖面来完成的,而是采集不同地区不同剖面的相应的牙形刺化石带进行研究的(Veizer *et al.*, 1999; Korte *et al.*, 2006),而每个化石带在不同剖面中的上下关系则不明确。因此,由于牙形刺化石带存在时代延限,很难确定在不同的地点采集的牙形刺化石的时代顺序,也很难知道同一牙形化石带之间的正确时代间隔,特别是对于有些延限较长的化石问题更加严重。因此,其所对应的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 和时间关系就会出现一系列的偏离,影响了<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 时间关系的本质特征的研究和认识。如某个化石带的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值可能会被对应到该化石带的首现层段,或者中部甚至顶部,通常在这个时代延限内<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 已经发生改变,因此其时代对比会出现一系列的时间轴上的不确定性。作者分析认为,如果都用化石带首现层位的化石作为锶同位素地层学研究的样品,数据的规律性和可靠性会好得多。因此在确定某一时期的锶同位素地层学标准曲线之前,首先确认该剖面的生物地层框架和研究程度,只有首先在具有较高生物地层研究程度的成熟的剖面,特别是 GSSP 为研究对象,才能获取可靠的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的时代曲线。

另一个锶同位素地层学研究需要重视的问题是锶同位素地层学研究需要协同生物地层学研究的进展。尽管传统的锶同位素地层学是以<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 在时间框架上的变化为终极目的,但在生物地层框架尚未确立的剖面上研究而取得的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 与时间的关系,往往会随着该剖面生物地层研究的程度加深而发生变化,从而造成数据在对比应用上或者在后期继承及总结的缺陷。例如,如果在某一剖面的 PTB 附近的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 为 0.7074,该值可对应约 252 Ma,但 PTB 的研究成果的年龄并非一成不变。而以煤山剖面为例,随着分析技术的进步,PTB 的年龄也随之更加接近可能的真实,如早期的年龄为 233 Ma、245 Ma、251 Ma(Hellmann & Lippolt, 1981; Sheng Jin-zhang & Jin Yu-gan, 1994; Bowring *et al.*, 1998)逐渐到 252 Ma (Shen Shu-zhong *et al.*, 2011)和 252.5 Ma(Menning *et al.*, 2006)。如果用不适当的 PTB 年龄,那么 0.7074 这个本应在二叠纪末的数据在<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 和时间对应关系上会被人

为地分散到从晚二叠世到中三叠世的地层中。这种人为的错误不但会影响 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的真实对比关系,也会造成对锶同位素地层学应用的困难。而国际上对锶同位素地层学研究中常常直接对应各种版本同位素年龄的做法,使这个问题暂时难以直接解决,好在随着放射性同位素年代学分析技术的进步,越来越多的地质年龄测量结果不再分散。随时了解生物地层学和年代地层学的最新成果可以逐渐解决由于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 对应不同同位素年龄版本带来的麻烦。因此,在参考其他锶同位素地层学研究成果的时候,常常还需要重新厘定每一个锶同位素地层学的研究数据和其所对应的时间轴位置。对于年代地层尚未研究成熟的剖面,比较好的办法是将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和最接近的用于生物地层断代的化石带对应起来,同时也可以给出临时的时间值,因而无论绝对年龄测量值如何发生变化,对应的化石带和该 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的对应关系是不会变化的。

总的来说, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 可以在地层的断代、划分和对比方面提供其他方法所难以提供的手段或资料的补充,特别是对于缺乏必要的断代化石的剖面, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 是天然的不可替代的地层学研究和应用的手段。

### 3 结 论

1) 正常海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成的全球均一性和它在地球历史中的长周期演化过程,使其成为全球地层对比的一种新的手段。

2)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在古生代为代表的很多历史时期内呈现出一系列的单调上升或单调下降,这种特征可以为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  投影出地层的大约沉积时代。

3) 由于绝大多数地质样品均为复杂矿物的混合物,在进行锶同位素地层学研究时需要选用合适理化方法排除这些未知来源的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  干扰,而在通常的经典研究中常常因为未重视这一问题,在样品的化学处理中错误地默认碳酸盐岩样品为纯净的碳酸钙而使分析数据发生偏离。本文提出了碳酸盐单矿物的提取及其锶同位素分析处理方法。

4) 锶同位素地层学研究,需要在准确的生物地层资料的框架下进行研究,由此获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与时代关系的特征,才能用于地层的划分和对比中。

### 4 方法的限制条件

1) 以古生代为例,由于国际地层规范是建立在生物地层资料基础上的,因此,锶同位素地层学不能脱离生物地层学研究的发展。

2) 除了特别限定的方向,本文所提出的研究方法仅限于海相碳酸盐岩地层,或者说以碳酸盐岩为主的剖面的地层学及相关领域的研究。

3) 本文所选择或建议的方法默认正常海相沉积中的方解石或文石是与海水平衡的自生或同生沉积矿物。

评阅论文的匿名专家对本文提出了建设性建议,使论文的逻辑性和科学性等方面得到提升,在此深表感谢!

### 参 考 文 献

- 常晓琳,石和,罗威,宋莹,万明礼. 2010. 川东地区下—中三叠统的锶同位素曲线及年代地层划分. 成都理工大学学报(自然科学版), 37(1): 9-14.
- 董桂玉,陈洪德,何幼斌,秦志勇,罗进雄,辛长静. 2007. 陆源碎屑与碳酸盐混合沉积研究中的几点思考. 地球科学进展, 22(9): 931-939.
- 国际地层委员会. 2013. 国际年代地层表. 地层学杂志, 37(3): 257-258.
- 胡作维,黄思静,王庆东,王春梅,邵晓勇. 2007. 川东下三叠统飞仙关组-嘉陵江组界线附近的锶同位素组成. 地层学杂志, 31(4): 354-360.
- 黄可可,黄思静,兰叶芳,胡作维. 2013. 早三叠世海相碳酸盐碳同位素研究进展. 地球科学进展, 28(3): 357-365.
- 黄思静,黄喻,兰叶芳,黄可可. 2012. 四川盆地东北部晚二叠世—早三叠世白云岩与同期海水锶同位素组成的对比研究. 岩石学报, 27(12): 3831-3842.
- 黄思静,石和,沈立成,张萌,武文慧. 2004a. 西藏晚白垩世锶同位素曲线的全球对比及海相地层的定年. 中国科学: D辑, 34(4): 335-344.
- 黄思静,石和张. 2004b. 锶同位素地层学在奥陶系海相地层定年中的应用——以塔里木盆地塔中12井为例. 沉积学报, 22(1): 1-5.
- 黄思静,石和,张萌,沈立成,刘洁,武文慧. 2001. 上扬子石炭—二叠纪海相碳酸盐的锶同位素演化与全球海面变化. 沉积学报, 19(4): 481-487.
- 黄思静,孙治雷,吴素娟,张萌,裴昌蓉,胡作维. 2006. 三叠纪全球海水的锶同位素组成及主要控制因素. 矿物岩石, 26(1): 43-48.
- 黄思静,吴素娟,孙治雷,裴昌蓉,胡作维. 2005. 中生代海水锶同位素演化和古海洋事件. 地学前缘, 12(2): 134-141.
- 黄思静. 1997. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究. 地质学报, 71(1): 45-53.
- 黄喻,黄思静. 2009. 上扬子晚古生代海相地层锶同位素曲线的LOWESS拟合. 矿物岩石, 29(1): 74-79.
- 黄喻. 2007. LOWESS方法在同位素地层学中的应用[硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学数学系, 1-49.
- 金玉环,张进,尚庆华. 1995. 前乐平统海洋动物灾变事件. 古生物学报, 34(4): 410-428.
- 刘英俊. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-548.

- 石 和, 黄思静. 2002. 川黔上古生界锶同位素演化曲线的地层学意义. *地层学杂志*, **26**(2): 106-110.
- 王 伟, 陈孝政, 刘欣春, 曹长群, 叶法丞, 王 玥, 刘 静. 2011. 海相碳酸盐岩碳同位素地层学研究中存在的问题及建议——以二叠系研究为例. *地层学杂志*, **35**(3): 305-320.
- 肖加飞, 李荣西, 王兴理, 魏家庸. 2009. 大贵州滩二叠系-三叠系界线附近锶同位素组成特征. *地质论评*, **55**(5): 648-653.
- 张 萌, 黄思静, 谢国刚, 王麒麟, 侯 杰. 2004. LOWESS 在锶同位素地层学中的应用. *地球科学与环境学报*, **26**(2): 1-5.
- 周瑶琪, 柴之芳, 毛雪瑛, 马淑兰. 1990. 浙江长兴煤山二叠-三叠系界线 Sr 同位素异常事件. *中国科学院研究生院学报*, **1**: 83-88.
- Ali J R, Lo Ching-hua Thompson G M, Song Xie-yan & Wang Yun-liang. 2002. Emeishan basalts (SW China) and the "end-Guadalupian" crisis: magnetobiostratigraphic constraints. *Journal of the Geological Society*, **159** (1): 21-29.
- Blum J D & Erel Y. 1997. Rb Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(15): 3193-3204.
- Bowring S A, Erwin D H, Jin Yu-gan, Martin M W, Davidek K & Wang Wei. 1998. U/Pb zircon geochronology and tempo of the end-Permian mass extinction. *Science*, **280** (5366): 1039-1045.
- Brand U. 2004. Carbon, oxygen and strontium isotopes in Paleozoic carbonate components: an evaluation of original seawater-chemistry proxies. *Chemical Geology*, **204**(1): 23-44.
- Brand U, Tazawa J I, Sano H, Azmy K & Lee X. 2009. Is mid-late Paleozoic ocean-water chemistry coupled with epeiric seawater isotope records? *Geology*, **37**(9): 823-826.
- Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, Koepnick R B, Nelson H F & Otto J B. 1982. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology*, **10**(10): 516-519.
- Cao Chang-qun, Yang Yun-cong, Shen Shu-zhong, Wang Wei, Zheng Quan-feng & Summons R E. 2010. Pattern of  $\delta^{13}\text{C}$  carb and implications for geological events during the Permian-Triassic transition in South China. *Geological Journal*, **45**(2-3): 186-194.
- Charette M A & Smith Walter H F. 2010. What is The volume of Earth's ocean. *Oceanography*, **23**(2): 112-114.
- Clapham M E & Payne J L. 2011. Acidification, anoxia, and extinction: A multiple logistic regression analysis of extinction selectivity during the Middle and Late Permian. *Geology*, **39**(11): 1059-1062.
- Clapham M E, Shen Shu-zhong & Bottjer D J. 2009. The double mass extinction revisited: reassessing the severity, selectivity, and causes of the end-Guadalupian biotic crisis (Late Permian). *Paleobiology*, **35**(1): 32-50.
- Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, Hetherington E A & Fletcher A. 1994. Construction of the Mississippian, Pennsylvanian and Permian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve. *Chemical Geology*, **112**(1): 145-167.
- Depaolo D J & Ingram B L. 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, **227**(4689): 938-941.
- Derry L A & France-Lanord C. 1997. Himalayan weathering and erosion fluxes; climate and tectonic controls//Ruddiman William F ed. *Tectonic uplift and climate change*. New York: Plenum Press. 289-312.
- Elderfield H. 1986. Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **57**(1): 71-90.
- Farrell J W, Clemens S C & Gromet L P. 1995. Improved chronostratigraphic reference curve of late Neogene seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geology*, **23**(5): 403-406.
- Faure G. 1986. *Principles of isotope geology* (second edition). New York: Wiley. 1-589.
- Faure G, Assereto R & Tremba E L. 1978. Strontium isotope composition of marine carbonates of Middle Triassic to Early Jurassic age, Lombardic Alps, Italy. *Sedimentology*, **25**(4): 523-543.
- Goddéris Y & François L M. 1995. The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chemical Geology*, **126**(2): 169-190.
- Grossman E L, Mii H S, Zhang C & Yancey T E. 1996. Chemical variation in Pennsylvanian brachiopod shells: diagenetic, taxonomic, microstructural, and seasonal effects. *Journal of Sedimentary Research*, **66**(5): 1011-1022.
- Hellmann K N & Lippolt H J. 1981. Calibration of the Middle Triassic time scale by conventional k-ar and  $\text{Ar}^{-40}/\text{Ar}^{-39}$  dating of alkali feldspars. *Journal of Geophysics-zeitschrift fur Geophysik*, **50**(2), 73-88.
- Hallam A & Wignall P B. 1999. Mass extinctions and sea-level changes. *Earth-Science Reviews*, **48**(4): 217-250.
- Hallam A & Wignall P B. 1997. *Mass extinctions and their aftermath*. Oxford University Press. 1-320.
- He Bin, Xu Yi-gang & Zhong Yu-ting. 2010. The Guadalupian-Lopingian boundary mudstones at Chaotian (SW China) are clastic rocks rather than acidic tuffs: Implication for a temporal coincidence between the end-Guadalupian mass extinction and the Emeishan volcanism. *Lithos*, **119**(1): 10-19.
- Hodell D A, Mead G A & Mueller P A. 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **80**(4): 291-307.
- Hodell D A, Mueller P A & Garrido J R. 1991. Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology*, **19**(1): 24-27.
- Hodell D A, Mueller P A, McKenzie J A & Mead G A. 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **92**(2): 165-178.
- Howarth R J & McArthur J M. 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: a robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *The Journal of Geology*, **105**(4): 441-456.
- Iranian-Japanese Research Group. 1981. The Permian and the Lower Triassic systems in Abadeh region, Central Iran. *Memoirs of*

- the Faculty of Science, Kyoto University (Series on Geology and Mineralogy) **47**: 66-133.
- Isozaki Y, Kawahata H & Ota A. 2007. A unique carbon isotope record across the Guadalupian-Lopingian (Middle-Upper Permian) boundary in mid-oceanic paleo-atoll carbonates: the high-productivity "Kamura event" and its collapse in Panthalassa. *Global and Planetary Change*, **55**(1): 21-38.
- Isozaki Y. 1997. Permo-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean; records from lost deep sea. *Science*, **276**(5310): 235-238.
- Jenkyns H C, Jone, C E, Gröcke D R, Hesselbo S P & Parkinson D N. 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System; applications, limitations and implications for palaeoceanography. *Journal of the Geological Society*, **159**(4): 351-378.
- Jin Yu-gan, Glenister B F, Kotlyar G V & Sheng Jin-zhang. 1994a. An operational scheme of Permian chronostratigraphy. *Paleoworld*, **4**: 1-14.
- Jin Yu-gan, Zhang J & Shang Qing-hua. 1994b. Two phases of the end-Permian mass extinction. *Canadian Society of Petroleum Geologist. Memoir*: 813-822.
- Jin Yu-gan, Mei Shi-long, Wang Wei, Wang Xiang-dong, Shen Shu-zhong, Shang Qing-hua & Chen Z Q. 1998. On the Lopingian series of the Permian system, *Paleoworld* 9: 1-18.
- Jin Yu-gan & Shang Qing-hua. 2000. The Permian of China and its interregional correlation. *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, **18**: 71-98.
- Jin Yu-gan, Shang Qing-hua, Wang Xiang-dong, Wang Yue & Sheng Jin-zhang. 1999. Chronostratigraphic subdivision and correlation of the Permian in China. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, **73**(2): 127-138.
- Jin Yu-gan, Shen Shu-zhong, Henderson C M, Wang Xiang-dong, Wang Wei, Wang Yue, Cao Chang-qun & Shang Qing-hua. 2006. The Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the boundary between the Capitanian and Wuchiapingian stage (Permian). *Episodes*, **29**(4): 253-262.
- Jones C E, Jenkyns H C, Coe A L & Stephen H P. 1994. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(14): 3061-3074.
- Kani T, Fukui M, Isozaki Y *et al.* 2008. The Paleozoic minimum of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in the Capitanian (Permian) mid-oceanic carbonates: A critical turning point in the Late Paleozoic. *Journal of Asian Earth Sciences*, **32**(1): 22-33.
- Kani T, Hisanabe C & Isozaki Y. 2013. The Capitanian (Permian) minimum of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in the mid-Panthalassan paleo-atoll carbonates and its demise by the deglaciation and continental doming. *Gondwana Research*, **24**(1): 212-221.
- Koepnick R B, Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, Nelson H F, Otto J B & Waite L E. 1985. Construction of the seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve for the Cenozoic and Cretaceous: Supporting data. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **58**(1): 55-81.
- Korte C, Kozur H W, Bruckschen P & Veizer J. 2003. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(1): 47-62.
- Korte C, Kozur H W, Joachimski M M, Strauss H, Veizer J, Schwark L. 2004. Carbon, sulfur, oxygen and strontium isotope records organic geochemistry and biostratigraphy across the Permian/Triassic boundary in Abadeh, Iran. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)* **93**, 565-581.
- Korte C, Jasper T, Kozur H W & Veizer J. 2006.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  record of Permian seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**(1): 89-107.
- Korte C, Pande P, Kalia P, Kozur H W, Joachimski M M, Oberhänsli H. 2010. Massive volcanism at the Permian-Triassic boundary and its impact on the isotopic composition of the ocean and atmosphere. *Journal of Asian Earth Sciences* **37**, 293-311.
- Kozur H W, Leven E J, Lozovskij V R, Pjatakova M V. 1978. Rasclenenie pokonodontam pogranicznych sloev permi i triasa Zakavkazja. *Bjul MOIP, otd geol*, **5**, pp. 15-24.
- Lai Xu-long, Wang Wei, Wignall P B, Bond D P G, Jiang Hai-shui, Ali J R, John E H & Sun Ya-dong. 2008. Palaeoenvironmental change during the end-Guadalupian (Permian) mass extinction in Sichuan, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **269**(1): 78-93.
- Leven E J & Taheri A. 2003. Carboniferous-Permian stratigraphy and fusulinids of East Iran. Gzhelian and Asselian deposits of the Ozbak-Kuh region. *Rivista Italiana di paleontologia e stratigrafia*, **109**(3): 399-415.
- Liu Xin-chun, Wang Wei, Shen Shu-zhong, Gorgij M N, Zhang Yi-chun, Furuyama S, Kano A & Chen Xiao-zheng. 2013. Late Guadalupian to Lopingian (Permian) carbon and strontium isotopic chemostratigraphy in the Abadeh section, central Iran. *Gondwana Research*, **24**(1): 222-232.
- Magaritz M, Krishnamurthy R V & Holser W T. 1992. Parallel trends in organic and inorganic carbon isotopes across the Permian/Triassic boundary. *American Journal of Science*, **292**(10): 727-739.
- Martin E E & Macdougall J D. 1995. Sr and Nd isotopes at the Permian/Triassic boundary: A record of climate change. *Chemical Geology*, **125**(1): 73-99.
- McArthur J. 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Review*, **6**(4): 331-358.
- McArthur J M, Howarth R J & Bailey T R. 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3; best fit to the marine Sr-Isotope curve for 0~509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *The Journal of Geology*, **109**(2): 155-170.
- McArthur J M & Howarth R J. 2004. Strontium isotope stratigraphy//Gradstein F M, Ogg J G & Smith A G eds. *A Geological Timescale 2004*, Cambridge: CUP. 96-105.
- McArthur J M, Howarth R J & Shield. 2012. Strontium isotope stratigraphy//Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D & Ogg G B eds. *The geologic time scale*. Waltham; Elsevier Science Ltd. 127-144.
- McCauley S E & DePaolo D J. 1997. The marine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  records, Himalayan alkalinity fluxes, and Cenozoic climate

- models//Ruddiman W F ed. Tectonic uplift and climate change. New York: Plenum Press. 427-467.
- Mei Shi-long, Zhang Ke-xin & Wardlaw B R. 1998. A refined succession of Changhsingian and Griesbachian neogondolellid conodonts from the Meishan section, candidate of the global stratotype section and point of the Permian-Triassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **143**(4): 213-226.
- Menning M, Alekseev A S, Chuvashov B I, Davydov V I, Devuyt F X, Forke H C, Grunt T A, Hance L, Heckel P H & Izokh N G. 2006. Global time scale and regional stratigraphic reference scales of central and west Europe, east Europe, Tethys, south China, and North America as used in the Devonian-Carboniferous-Permian Correlation Chart 2003 (DCP 2003). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**(1): 318-372.
- Mü H S, Grossman E L & Yancey T E. 1997. Stable carbon and oxygen isotope shifts in Permian seas of West Spitsbergen-Global change or diagenetic artifact. *Geology*, **25**(3): 227-230.
- Mount J F. 1984. Mixing of siliciclastic and carbonate sediments in shallow shelf environments. *Geology*, **12**(7): 432-435.
- Nishioka S, Arakawa Y & Kobayashi Y. 1991. Strontium isotope profile of Carboniferous-Permian Akiyoshi Limestone in southwest Japan. *Geochemical Journal*, **25**(3): 137-146.
- Ota A & Isozaki Y. 2006. Fusuline biotic turnover across the Guadalupian-Lopingian (Middle-Upper Permian) boundary in mid-oceanic carbonate buildups: biostratigraphy of accreted limestone in Japan. *Journal of Asian Earth Sciences*, **26**(3): 353-368.
- Palmer M R & Elderfield H. 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature*, **314**: 526-528.
- Peterman Z E, Hedge C E & Tourtelot H A. 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**(1): 105-120.
- Richoz S. 2006. Stratigraphie et variations isotopiques du carbone dans le Permien supérieur et le Trias inférieur de quelques localités de la Néotéthys (Turquie, Oman et Iran). *Mémoire de Géologie de Lausanne* 46, 1-275.
- Richoz S, Krystyn L, Baud A, Brandner R, Horacek M & Mohtat-Aghai P. 2010. Permian-Triassic boundary interval in the Middle East (Iran and N. Oman): progressive environmental change from detailed carbonate carbon isotope marine curve and sedimentary evolution. *Journal of Asian Earth Sciences*, **39**(4): 236-253.
- Richter F M, Rowley D B & DePaolo D J. 1992. Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**(1): 11-23.
- Shao L Y, Zhang P F, Dou J W & Shen S Z. 2000. Carbon isotope compositions of the Late Permian carbonate rocks in southern China: their variations between the Wujiaping and Changxing formations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **161**: 179-192.
- Shen Shu-zhong & Mei Shi-long. 2010. Lopingian (Late Permian) high-resolution conodont biostratigraphy in Iran with comparison to South China zonation. *Geological Journal*, **45**(2-3): 135-161.
- Shen Shu-zhong & Shi G R. 2009. Latest Guadalupian brachiopods from the Guadalupian/Lopingian boundary GSSP section at Penglaitan in Laibin, Guangxi, South China and implications for the timing of the pre-Lopingian crisis. *Palaeoworld*, **18**(2): 152-161.
- Shen Shu-zhong, Crowley J L, Wang Yue, Bowring S A, Erwin D H, Sadler P M, Cao Chang-qun, Rothman D H, Henderson C M, Ramezani Jahandar, Zhang Hua, Shen Yan-an, Wang Xiang-dong, Wang Wei, Mu Lin, Li Wen-zhong, Tang Yue-gang, Liu Xiao-lei, Liu Lu-jun, Zeng Yong, Jiang Yao-fa & Jin Yu-gan. 2011. Calibrating the end-Permian mass extinction. *Science*, **334**(6061): 1367-1372.
- Sheng Jin-zhang & Jin Yu-gan. 1994. Correlation of Permian deposits in China. *Palaeoworld*, **4**: 14-113.
- Smalley P C, Higgins A C, Howarth R J, Nicholson H, Jones C E, Swinburne N H M & Bessa J. 1994. Seawater Sr isotope variations through time: a procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. *Geology*, **22**(5): 431-434.
- Stanley S M & Yang Xiang-ning. 1994. A double mass extinction at the end of the Paleozoic era. *Science*, **266**(5189), 1340-1344.
- Stevenson E I, Hermoso M, Rickaby R E, Tyler J J, Minoletti F, Parkinson I J, Mokadem F & Burton K W. 2014. Controls on Stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **128**: 225-235.
- Stoll H M & Schrag D P. 1998. Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(7): 1107-1118.
- Svensen H, Planke S, Polozov A G, Schmidbauer N, Corfu F, Podladchikov Y Y & Jamtveit B. 2009. Siberian gas venting and the end-Permian environmental crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, **277**(3): 590-600.
- Tomassetti L & Brandano M. 2013. Sea level changes recorded in mixed siliciclastic-carbonate shallow-water deposits: The Cala di Labra Formation (Burdigalian, Corsica). *Sedimentary Geology*, **294**: 58-67.
- Veizer J & Compston W. 1974.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Sr composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**(9): 1461-1484.
- Veizer J & Compston W. 1976.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Sr in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**(8): 905-914.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F, Carden G A F, Diener A, Ebner S, Godderis Y, Jasper T, Korte C, Pawellek F, Podlaha O G & Strauss H. 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**(1): 59-88.
- Veizer J, Buhl D, Diener A, Ebner S, Podlaha O G, Bruckschen P, Jasper T, Korte C, Schaaf M, Ala D & Azmy K. 1997. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event

- correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **132**(1): 65-77.
- Wang Wei, Cao Chang-qun & Wang Yue. 2004. The carbon isotope excursion on GSSP candidate section of Lopingian-Guadalupian boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**(1): 57-67.
- Wang Wei, Kano A, Okumura T, Ma Yong-sheng, Matsumoto R, Matsuda N, Ueno K, Chen Xiao-zheng, Kakuwa Y, Gharai M H M & Ilkhchi M R. 2007. Isotopic chemostratigraphy of the microbialite-bearing Permian-Triassic boundary section in the Zagros Mountains, Iran. *Chemical Geology*, **244**(3): 708-714.
- Wang Xiang-dong & Sugiyama T. 2000. Diversity and extinction patterns of Permian coral faunas of China. *Lethaia*, **33**(4): 285-294.
- Wang Yue & Jin Yu-gan. 2000. Permian palaeogeographic evolution of the Jiangnan Basin, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **160**: 35-44.
- Weidlich O. 2002. Permian reefs re-examined: extrinsic control mechanisms of gradual and abrupt changes during 40 my of reef evolution. *Geobios*, **35**: 287-294.
- Wignall P B, Sun Ya-dong, Bond D P, Izon G, Newton R J, Védérine S, Widdowson M, Ali J R, Lai Xu-long, Jiang Hai-shui, Cope H & Bottrell S H. 2009a. Volcanism, mass extinction, and carbon isotope fluctuations in the Middle Permian of China. *Science*, **324**(5931): 1179-1182.
- Wignall P B, Védérine S, Bond D P G, Wang Wei, Lai Xu-long, Ali J R & Jiang H S. 2009b. Facies analysis and sea-level change at the Guadalupian-Lopingian Global Stratotype (Laibin, South China), and its bearing on the end-Guadalupian mass extinction. *Journal of the Geological Society*, **166**(4): 655-666.
- Yang Jin-hui, Wu Fu-yuan, Chung Sun-lin, Wilde S A & Chu M F. 2004. Multiple sources for the origin of granites; geochemical and Nd/Sr isotopic evidence from the Gudaoling granite and its mafic enclaves, northeast China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(21): 4469-4483.
- Zhou Mei-fu, Malpas J, Song Xie-yan, Robinson P T, Sun Min, Kennedy A K, Leshner C M & Keays R R. 2002. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, **196**(3): 113-122.

## STRONTIUM ISOTOPE STRATIGRAPHY ON THE DIVISION AND CORRELATION OF MARINE SEQUENCES: AN EXAMPLE FROM LOPINGIAN MARINE CARBONATE SECTIONS

WANG Wen-qian<sup>1)2)</sup>, WANG Wei<sup>1)</sup>, FENG Xian-cui<sup>2)3)</sup>, LIU Xin-cun<sup>4)</sup>,  
YE Fa-cheng<sup>1)</sup>, CHEN Yi-feng<sup>3)</sup>, LIU Jing<sup>1)</sup> and CHEN Xiao-zheng<sup>1)</sup>

1) *Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;*

2) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;*

3) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;*

4) *Chengdu University of Technology, Chengdu 610059*

**Abstract** Strontium isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) stratigraphy has been widely applied in the correlation of marine carbonate strata. This article presents a case study of the Lopingian  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  chemostratigraphy. This paper also reviews the principles, methods, and problems in strontium isotope chemostratigraphy, focusing on sample screening, sample preparation, instrument selection, data analysis, and chemostratigraphic correlation.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of marine carbonate sequence is a useful tool in stratigraphic subdivision and correlation, paleoenvironmental reconstruction, paleoceanographic studies, and paleotectonic analysis, particularly when biostratigraphic data are unavailable.

**Key words** isotope stratigraphy, strontium isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) stratigraphy, paleoenvironment, paleoceanography, paleotectonic, Lopingian, Permian