

海水 O_s 同位素组成演化及其古环境意义

EVOLUTION OF THE O_s ISOTOPE COMPOSITION OF SEA WATER AND ITS PALAEOENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

郭卫东

(厦门大学亚热带海洋研究所 361005)

从大洋沉积中识别和提取海水水化学的演变历史从而揭示全球古环境变化的信息,已成为古海洋学研究相当活跃的一个领域,同时也是近年来大洋钻探计划(ODP)的重要内容之一。海水 C_s 同位素组成演化曲线及锶同位素地层学的建立^[1]即是这方面工作取得的重要成果。近年来,对海水中其他化学信号演变的研究也有很大进展, O_s 同位素即是一例。本文介绍海水 O_s 同位素组成演化及其古环境意义,并与海水 Sr 同位素组成的演化进行对比。

1 海水中的 O_s 及其同位素组成

O_s 是海水中的痕量元素,浓度极低,直到1996年 Koide 等才首次用共振离子质谱技术(RIMS)进行了测定,现代海水中的 O_s 浓度约为 1.7 pg/L ^[2]。海水中的 O_s 有陆源、宇宙尘埃及海底水岩交换(高温及低温洋壳蚀变)等来源,但其通量都很低:以径流形式入海的陆源通量估计约为 $48\ 000 \sim 70\ 000 \text{ g/a}$ ^[3,4];根据 Esser 和 Turekian 1988 年的模型推算出地外物质进入海水的 O_s 通量最高也只有约 $3\ 200 \text{ g/a}$ 。海水中 O_s 通过沉积物的沉降而迁出是其主要的归宿, Koide 等 1991 年认为此类沉积物是含铁锰氧化物的沉积物, Ravizza 和 Turekian 1992 年认为是富有机质沉积物。海水中 O_s 的停留时间,相对于大陆径流的入海通量约为 32 ka ,若相对于输入海洋的总通量则估计为 16 ka ^[3],远大于海水千年尺度的平均混合时间,因此 O_s 在海水中的分布大体上是均匀的。

海水的 O_s 同位素组成用 $^{187}O_s/^{186}O_s$ 表示,该比值在海水呈均匀分布, Ravizza 和 McMurtry 1993 年从不同海区采集的自生沉积物样品所测出的现代海水 O_s 同位素组成的一致性就证实了这一点。Ravizza 和 Turekian 1992 年用该方法测出的现代海水的 $^{187}O_s/^{186}O_s$ 为 8.6 ± 0.3 ,与直接分析海水得到的测定值 6.3 ± 3.1 ^[2]接近。

2 海水 O_s 同位素组成演化的古环境意义

2.1 海水 O_s 同位素组成的记录

海洋沉积物中的铁锰氧化物记录了沉积时海水的 O_s 同位素成分,因此含有铁锰氧化物的沉积物,如含金属碳酸盐、含金属硅质软泥、大洋粘土及锰结核等都可用于海水 O_s 同位素组成演化的研究。Ravizza 1993 年得到的快速堆积的含金属碳酸盐是生物成因碳酸钙与热液成因铁锰氧化物的混合物,海水 O_s 占绝对优势,可直接进行样品的全分析,而成岩作用及 ^{187}Re 原地衰变作用的影响亦可忽略,同时所含的钙质超微化石又提供了高分辨率的测年手段,是建立海水 O_s 同位素组成演化曲线最理想的对象。而大洋粘土及锰结核等除记录了海水 O_s 组分外,通常还含有较多陆源碎屑及宇宙尘埃等来源的非海水 O_s ,必须先将海水 O_s 组分选择性沥取出来,但目前采用的过氧化氢沥取法尚不很成熟,非海水 O_s 组分也可能被沥取^[5],解释这类数据时必须十分小心。

2.2 海水 O_s 同位素组成演化曲线

Pegram 等 1992 年通过对北太平洋深海大洋粘土岩芯 LL44-GPC3 的分析,首先重建了新生代近 60 Ma 以来海水 $^{187}O_s/^{186}O_s$ 的演化曲线,随后 Ravizza 1993 年也得出一条过去 28 Ma 的演化曲线,他分析的是在东太平洋海隆钻取的含金属碳酸盐样品,分辨率有所提高。两条曲线基本一致。1995 年 Peucker-Ehrenbrink 等在总结前人工作及 DSDP/ODP 研究的基础上,给出 80 Ma 以来海水 O_s 同位素组成的演化曲线^[5],该曲线是迄今为止最新也最标准的演化曲线。

从曲线上看,白垩纪时海水 O_s 同位素组成变化不大,至白垩纪/第三纪之交(K-T 界线处)却急剧下

收稿日期:1997-11-14

降,之后就一直处于上升状态中,特别是 15 Ma 以来上升很快,但 25~15 Ma 之间却比较稳定,基本没有上升。

2.3 海水 Os 同位素组成演化的原因

引起海水 Os 同位素组成演变的原因有两种可能:(1)海水中的¹⁸⁷Re 衰变为¹⁸⁷Os;(2)Os 的各入海源通量和(或)其同位素组成发生变化。要判断前一种情况的影响程度,只需估算在海水 Os 的一个循环周期(即停留时间)内由衰变引起的海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的变化量即可,因为由衰变产生的¹⁸⁷Os 会随总 Os 一起迁出而不是在海水中无限积累。根据海水的 Re 含量(0.004 μg/L)、¹⁸⁷Re 的天然丰度(62.6%)及其半衰期(4.23×10¹⁰ a)和海水的 Os 浓度(取 1.7 pg/L)及¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os(取 8.6),可求出在 Os 的一个循环周期(以 16 ka 计)内由衰变引起的海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的变化约为 0.03,比分析误差还低一个数量级,显然这种可能性可以忽略。这样海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的变化实际上是由其各来源的变化所控制。

输入海水的不同来源的 Os,其同位素成分存在差异:陆源 Os 的¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 很高,该比值可从河流沉积物中酸性过氧化氢沥取 Os 得出^[4],平均值约为 16^[3];宇宙尘埃及洋壳岩石(地幔来源)的¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 非常接近但都很低,Esser 和 Turekian 1988 年和 Martin 1991 年均得出在 1.1 左右,显然这两种来源的 Os 很难区分开。因此海水 Os 同位素成分的变化实际上反映了¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 不同的两类源通量相对强度的变化:比值升高说明陆源 Os 通量和(或)其¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的增大,或者低¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的源通量强度的减少,或两者兼而有之,反之亦然。

根据上述分析,就可尝试对海水 Os 同位素组成的演化作出解释。大量证据显示,白垩纪/第三纪之交存在一次撞击事件,引起大量地外物质输入。根据 K-T 界面的 Ir 浓度及陨石的 Os/Ir 值,可估算出撞击体带来的 Os 约为 3×10¹¹ g,相当于约 5 Ma 的河流 Os 通量^[5],如此数量的低¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的 Os 的输入足以导致海水 Os 同位素组成偏移到几乎接近地外物质的程度,因此 K-T 界线处海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 出现显著的最小值(约 2)应该是该撞击事件造成的。

海水 Os 的停留时间相对较短(约 10⁴ a),因此撞击后海水的 Os 同位素组成本应较快回升,但早古新世海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 只是缓慢增加,其原因可能是:储存在大陆上的撞击物质风化后向海洋输送在时间上存在滞后效应;古新世时洋壳扩张速率较快,使海底水岩交换的输入通量增加;此外沉积物的生物扰动作

用也会有影响。

新生代以来宇宙尘埃通量基本保持恒定,对海水 Os 同位素成分的变化影响不大,因此该时期海水 Os 同位素组成的不断增加有两种可能:(1)陆源 Os 通量或其¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的增加,亦即大陆风化作用的加强;(2)幔源 Os 输入通量的减少,亦即洋壳风化作用的降低。

对前一种情况,又有两种可能:一是古老的富有机质地层(主要是黑色页岩)的加速风化所致。其依据是:这类还原性岩石是 Re 和 Os 的重要陆壳储库,Os 含量和¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 都很高,在地表酸性氧化环境下很容易风化,从而释放大量的¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的 Os。Pergam 等 1992 年得到的黑色页岩有关的其他元素如 U 的风化量增加及 Ravizza 1993 年和 Ravizza, Esser 1993 年得到的过去 15 Ma 海水 DIC 的 δ³C 降低约 2‰ 都支持该推断。过去 15 Ma 该作用主要与青藏高原的隆升有关^[5]。二是冰盖对古老的前寒武纪地盾区的剥蚀作用。研究发现^[3],流经波罗的地盾区的河水的¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os(31.2~65.4)远远高于显生宙沉积地台(8.6~11.0)及世界河流平均值(约 16)。由于新生代以来全球气候逐渐变冷并引发大规模冰盖的形成,冰盖对¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 很高的前寒武纪地盾区的剥蚀作用对海水¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 的增加无疑会起重要的作用。又由于新生代以来海底扩张速率有减缓的趋势^[6],因此后一种情况的可能性亦不能排除。鉴于目前还没有海水对深海超镁铁岩或正常洋壳蚀变强度随时间变化的资料,因此还不能定量估计大陆风化与海底蚀变对海水 Os 同位素演化的相对重要性。要解决该问题,今后应加强对海底热液区及流经不同地质背景河流中 Os 浓度和通量的研究。

2.4 Os 同位素地层学

海水 Os 同位素组成演化标准曲线的建立提供了一种新的地层学方法,其优点在于:海水 Os 同位素成分变化范围宽,新生代以来又一直不断升高,特别是过去 15 Ma 上升很快,从 6.1 迅速上升到 8.6,且几乎呈线性关系。按现有 Os 同位素分析的精度和重现性,Ravizza 1993 年认为,这段时期的时间分辨率可达到约 250 ka,如果 Os 同位素分析的精度和重现性接近其他重同位素体系的水平,分辨率还会显著提高。对海底分布很广又不含化石的大洋红粘土的地层划分对比,本方法的优越性尤其突出。

3 海水 Os, Sr 同位素组成演化的比较

不同的地球化学体系记录了既有区别又相互关联的全球过程,它们之间的相互比较有助于揭示驱动环境演变的动力和机理。对海水 Os, Sr 同位素组成演

化进行比较其意义也正在于此。

同为海水中的重元素同位素体系, 海水 O_s , S_r 同位素组成的演化有不少共同之处: 它们在海水都呈均匀分布, 新生代以来的同位素组成都呈不断上升趋势, 它们的演化都受各源通量和(或)其同位素组成的变化所控制, 并且各源通量中陆源通量的同位素组成都最高, 它们的同位素组成演化曲线都可用作地层学工具, 等等。

海水 O_s , S_r 同位素组成的演化也存在很多差异, 表现在: (1) 新生代海水 $^{187}O_s/^{186}O_s$ 增加了约 175%, 而 $^{87}S_r/^{86}S_r$ 只增加了约 0.2% 左右。这主要是它们的源通量在同位素组成上的差异所致: 对 $^{187}O_s/^{186}O_s$, 相差有一个数量级以上, 而对 $^{87}S_r/^{86}S_r$ 只相差不到约 3%。(2) 海水 O_s 同位素成分的变化覆盖了陆壳与地幔两个端元之间近 60% 的范围, 而海水 S_r 同位素成分的变化只覆盖了 12% 的范围。Goldstein 和 Jacobsen 1988 年认为其原因部分与如下事实有关: Palmer 和 Edmond 1989 年认为河水中溶解 S_r 的 $^{87}S_r/^{86}S_r$ (0.712) 明显低于陆壳平均值 (0.716), 而溶解 O_s 的 $^{187}O_s/^{186}O_s$ ($16^{[3]}$) 却明显高于 Esser 和 Turekian 1993 年得到的陆壳平均值 (10.5)。前者一般归因于海相碳酸盐对外源 S_r 循环的缓冲作用, 后者则反映了 O_s 从高 Re/O_s 比相中的优先溶解。(3) O_s , S_r 同位素组成的演化存在不一致。40~25 Ma 及 15~0 Ma 之间海水 O_s , S_r 同位素组成都同时增加, 但 65~40 Ma 之间海水 O_s 同位素组成增加较快而 S_r 同位素组成却基本不变, 相反 25~15 Ma 期间海水 $^{87}S_r/^{86}S_r$ 迅速上升而 $^{187}O_s/^{186}O_s$ 却保持稳定。

过去 15 Ma 海水 O_s , S_r 同位素组成的同时上升一般认为是喜马拉雅山脉的强烈风化作用所致^[5], 亦

即青藏高原隆升的影响。40~25 Ma 之间的同时增加可能也是由于大陆风化作用的加强所致。

对海水 O_s , S_r 同位素组成演化存在的不一致性目前还没有定论。Peucker-Ehrenbrink 等推断可能与各流域盆地岩性的不均匀分布及由此引起的不同时期风化作用占优势的岩石类型的差异有关^[5]。例如, 若含海相碳酸盐和富有机质页岩的古老沉积层的风化作用居主导地位, 就会出现海水 O_s 同位素增加而 S_r 同位素保持稳定的情形; 反之, 如果富 Rb , S_r 贫 Re , O_s 的片麻岩、花岗岩和麻粒岩等硅铝质岩石的风化作用占优势, 就会形成海水 S_r 同位素迅速增加而 O_s 同位素保持稳定的局面。此外, 对 O_s 而言岩体的年龄也是一个重要因素, 因为 Re/O_s 的分馏作用比 Rb/Sr 大得多。不管引起这种不一致性的真正原因究竟是否如此, 其中肯定含有重要的古环境信息, 很值得进一步深入研究。

主要参考文献

- 1 Smalley, P. C. et al. . *Geology*, 1994, 22: 431~434
- 2 Koide, M., Goldberg, E. D. and Walker, R. . *Deep-Sea Res.*, 1996, 43: 53~55
- 3 Peucker-Ehrenbrink, B. and Ravizza, G. . *Geology*, 1996, 24: 327~330
- 4 Pegram, W. J. et al. . *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, 128: 591~599
- 5 Peucker-Ehrenbrink, B. Ravizza, G. and Hofmann, A. W. . *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, 130: 155~167
- 6 Kaiho, K. and Saito, S. . *Terra Nova*, 1994, 6: 376~384