

文章编号: 1000-0550(1999)04-0542-05

# 广西钦州石炭—二叠纪深海硅质岩的 锶同位素组成及其地质意义

黄思静<sup>1</sup> 麻建明<sup>2</sup> 冷德勋<sup>2</sup>

1(成都理工学院 成都 610059)

2(滇黔桂石油勘探局勘探开发研究院 南宁 530023)

**摘要** 报道了广西钦州海槽早石炭世—早二叠世深水硅质岩的锶同位素测定结果和经年代校正后的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr初始值,建立了锶同位素演化曲线,通过与同时代上扬子地区台地相碳酸盐岩<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值和演化曲线的对比,研究了二者的异同和造成差异的原因。深水硅质岩和同期台地相碳酸盐岩的锶同位素演化曲线在总体特征上具有一定的相似性,反映海平面变化对其影响的一致性。玄武岩喷发等局部事件和硅质岩中无法回避的陆源碎屑的影响是造成<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值和演化曲线差异的主要原因。硅质岩锶同位素演化曲线显示,海平面上升发生于早石炭世,在晚石炭世早期达到最大值,晚石炭世晚期,海平面有所下降,在其后的早二叠世,海平面再次上升。

**关键词** 钦洲海槽 深水硅质岩 锶同位素 海平面变化

**第一作者简介** 黄思静 男 1949 年出生 教授 博士生导师 沉积学

**中图分类号** P588.24 **文献标识码** A

## 1 引言

国内外大量的研究证明,未经成岩蚀变的海相碳酸盐岩的碳、氧、锶同位素组成代表了原始海水的同位素组成,全球事件是其最为重要的控制因素。这些全球事件包括了生物灭绝更替、有机碳埋藏速度、海底扩张速率和全球海平面变化等,它们均有着十分显著的时间效应<sup>[1~7]</sup>,也就是说,对于同一时代的地层来说,其演化趋势是类似的。然而,由于深海地层常常缺乏碳酸盐沉积,很难进行相应的碳、氧同位素地层学研究,前人也没有作过类似的工作。那些缺乏古生物资料和沉积构造且岩性单调的深海沉积的地层学、沉积学、层序地层学的研究又特别需要同位素演化曲线的支持。为此,我们测试了广西钦州海槽石炭—二叠纪深水硅质岩的锶同位素组成,建立了演化曲线,并与上扬子台地相碳酸盐进行了相应的对照研究,试图找出深海硅质岩和同期台地相碳酸盐锶同位素组成之间的差异,同时也为深水内源沉积物同位素地层学研究开辟新的途径。

## 2 实验样品、实验方法和测试结果

样品采自广西壮族自治区钦州市板城镇碗窑村剖面的石炭—二叠纪地层中,均属深水海槽沉积,其岩性为硅质岩或泥质硅质岩(表 1),硅质岩样品的典型 X 射线衍射曲线如图 1 所示,显示样品几乎全由石英组成。

对样品的阴极发光分析表明,几乎所有的样品都不具阴极发光,或只具极弱的阴极发光。按黄思静<sup>[8]</sup>的阴发光强度划分标准,其相对发光强度均在 15% 以下,显示出沉积自生 SiO<sub>2</sub> 矿物的阴极发光特征(表 1)。

锶同位素分析流程按国际通用规范,样品经石英离子交换柱(AG—50WX8 离子交换树脂)交换。同位素分析在 MAT261 同位素质谱计上完成,对国际标准样品 NBS987 的误差为 ±0.01%。

由于晶体化学习性,铷很难进入碳酸盐矿物,而在海相碳酸盐岩的锶同位素研究中,通过样品中的铷、锶含量测定来进行年代校正通常没有多少实际意义(尽管从理论上说必须进行校正)。然而与海

表 1 用作锶同位素分析样品的岩性、地层时代及阴极发光性

Table 1 Lithology, stratigraphy and cathodoluminescence of samples for strontium isotopic analysis

样品编号	W-01	W-02	W-03	W-04	W-05	W-06	W-07	W-08	
地 层	早石炭世								
岩 性	泥质硅质岩								
相对发光强度/ %	12	13	11	12	14	13	11	11	
样品编号	W-09	W-10	W-11	W-12	W-13	W-14	W-15	W-16	
地 层	晚石炭世								
岩 性	硅质岩								
相对发光强度/ %	14	< 10	11	12	13	12	< 10	13	
样品编号	W-17	W-18	W-19	W-20	W-21	W-22	W-23	W-24	W-25
地 层	晚石炭世				早二叠世				
岩 性	硅质岩				硅质岩				
相对发光强度/ %	11	10	< 10	11	13	12	11	< 10	11

阴极发光强度由本文作者测定, 仪器型号: IIXIHY-3 小型阴极发光仪

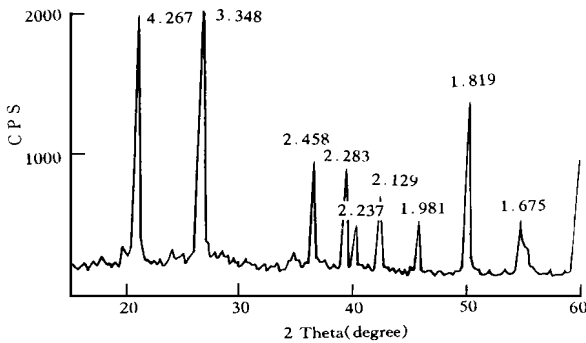


图 1 典型硅质岩样品 X 射线衍射图

(由成都理工学院分析测试中心 X 射线分析室完成)

Fig. 1 XRD profile for typical siliceous rock

相碳酸盐矿物不同的是: 铷较容易进入 SiO<sub>2</sub> 矿物, 使得海相硅质岩样品的锶同位素组成中不同程度地包含了地质历史中由铷衰变形成的锶, 因而必须对海相硅质岩的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值进行年代校正才能排除地质历史中放射性成因锶的影响。为此, 我们对所有进行同位素测定的样品都进行了铷、锶含量测定(分别用原子吸收光谱和发射光谱测定), 求得样品的 Rb/Sr 比值, 并进行了相应的年代校正, 从而获得了硅质岩中基本代表原始海水的锶同位素组成, 即<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 初始值(表 2)。

测试结果表明, 碗窑村剖面石炭—二叠纪 25 个样品铷含量的平均值为 0.003 0%, 锶含量的平均值为 0.003 3%, Rb/Sr 比值的平均值高达 1.328 8, 说明相当数量的样品的 Rb/Sr 比值大于 1, 因而对硅质岩样品的锶同位素测试结果进行年代校正是非常必要的, 同时, 样品的 Rb/Sr 比值和<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 测试值呈现良好的正相关关系, 相关系数为 0.90, 说明<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 测试值高的样品, 其 Rb/Sr 比值也较高(图

2), 因而也说明硅质岩的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值中叠加了在地质历史中由铷衰变形成的锶, 必须进行年代校正才能获得代表原始海水的锶同位素组成。

### 3 测试结果讨论及地质意义

广西钦州海盆深水硅质岩石炭—二叠纪硅质岩样品的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 测试结果如表 3 所示, 演化曲线如图 3a 所示。将其与已建立的上扬子地区同时代台地相碳酸盐锶同位素测试结果<sup>[7]</sup>和演化曲线(图 3b)比较, 二者的异同主要表现在以下几个方面:

1) 钦州海盆石炭—二叠纪深水硅质岩的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 演化曲线与已建立的上扬子地区台地相碳酸盐<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 演化曲线的总体趋势仍具有一定的相似性,

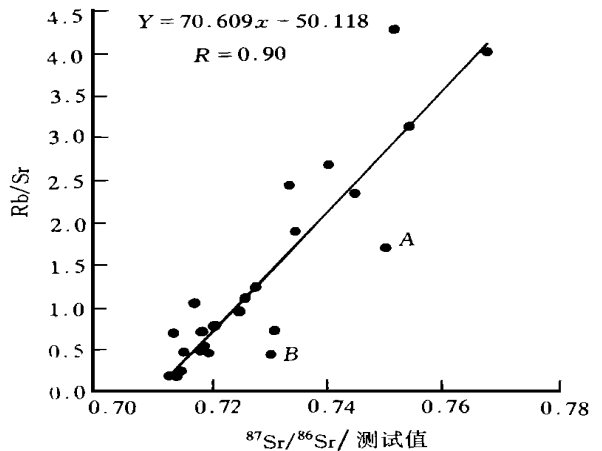


图 2 广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的锶同位素测试值和铷/锶比值的关系(图中 A、B 为两个较为异常的样品, 其意义在正文中讨论)

Fig. 2 Relationship between analyzed <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values and ratio of Rb/Sr of samples from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou, Guangxi

表2 广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的锶同位素测试值、铷、锶含量和初始锶同位素组成  
 Table 2 Analyzed  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values, original values  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and rubidium and strontium content of samples from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou Guangxi

样号	地层厚度 / m *	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试值	Rb / %	Sr / %	Rb/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ / 初始值
W-01	215.7	0.7125	0.0029	0.0190	0.1526	0.7103
W-02	210.8	0.7140	0.0005	0.0028	0.1714	0.7115
W-03	207.0	0.7502	0.0027	0.0016	1.6875	0.7263
W-04	198.0	0.7195	0.0022	0.0049	0.4490	0.7132
W-05	195.0	0.7188	0.0010	0.0018	0.5556	0.7111
W-06	189.0	0.7169	0.0027	0.0026	1.0385	0.7028
W-07	183.0	0.7302	0.0052	0.0121	0.4298	0.7244
W-08	178.5	0.7246	0.0048	0.0051	0.9412	0.7122
W-09	172.5	0.7332	0.0100	0.0041	2.4390	0.7015
W-10	153.0	0.7131	0.0006	0.0009	0.6667	0.7045
W-11	139.5	0.7148	0.0006	0.0026	0.2346	0.7118
W-12	123.0	0.7152	0.0013	0.0029	0.4483	0.7095
W-13	105.8	0.7180	0.0009	0.0018	0.5056	0.7117
W-14	89.3	0.7182	0.0008	0.0011	0.7000	0.7095
W-15	84.8	0.7675	0.0048	0.0012	4.0000	0.7184
W-16	67.5	0.7308	0.0009	0.0013	0.7077	0.7222
W-17	47.3	0.7539	0.0056	0.0018	3.1111	0.7165
W-18	39.5	0.7402	0.0032	0.0012	2.6667	0.7085
W-19	36.0	0.7447	0.0042	0.0018	2.3333	0.7172
W-20	25.2	0.7344	0.0030	0.0016	1.8750	0.7125
W-21	20.3	0.7196	0.0011	0.0015	0.7333	0.7112
W-22	16.8	0.7258	0.0019	0.0017	1.1176	0.7134
W-23	9.8	0.7203	0.0013	0.0017	0.7647	0.7120
W-24	6.0	0.7274	0.0028	0.0023	1.2174	0.7145
W-25	0.9	0.7515	0.0094	0.0022	4.2727	0.7075
平均值 *		0.7286	0.0030	0.0033	1.3288	0.7126

说明: 1. 年代校正计算时所用的年代值据 Harland 等<sup>[9]</sup>的年代表内插  
 2. 锶同位素分析由成都理工学院分析测试中心同位素分析研究室完成  
 3. 铷、锶含量测定由成都理工学院分析测试中心中心实验室完成

二者均表现出较好的时间效应,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的显著变化都出现在地质界线附近, 在早石炭世—晚石炭世世界线附近和石炭纪—二叠纪界线附近, 都出现  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值显著降低。

2) 经过年代校正的钦州海盆深水硅质岩 25 个样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  平均值 0.7126, 显著高于同时代上扬子地区海相碳酸盐的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  平均值 (0.70771)<sup>[5]</sup>。造成这种现象的原因是在进行样品分离时(氢氟酸溶样), 无法排出混入硅质岩和泥质硅质岩中的具有高  $^{87}\text{Sr}$  含量的陆源碎屑中的锶, 因而硅质岩样品具有比同期海相碳酸岩样品更高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值。

3) 上扬子地区台地相碳酸盐  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值在石炭纪和二叠纪的界线处出现剧烈降低, 并导致早二叠世样品具有极低的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值。尽管广西钦州地区的深水硅质地层石炭纪和二叠纪的界线附近同样发生了  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的显著降低, 但其降低程度远远小于上扬子地区台地相碳酸盐: 其  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值也显著高于上扬子地区台地相碳酸盐。造成这种现象的原因应与上扬子地区二叠纪的热事件有关, 二叠纪的玄武岩喷发为上扬子海水提供了更多的富  $^{86}\text{Sr}$  的深源锶。换句话说, 发生在上扬子地区二叠纪的玄武岩喷发事件对广西钦州海盆的影响远远小于上扬子地区。

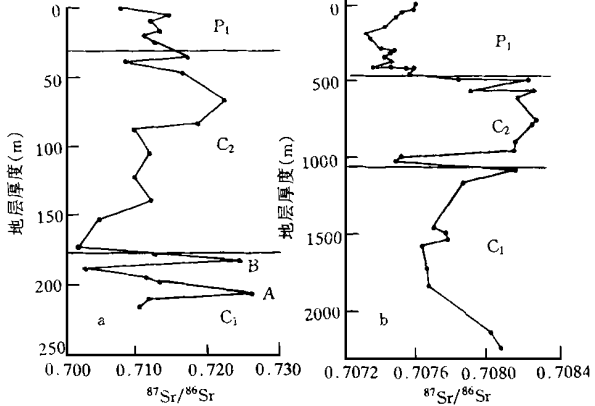


图3 广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  演化曲线 (a) 和上扬子地区海相碳酸盐石炭—二叠纪  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  演化曲线 (b)  
 说明: 1. 广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  演化曲线中 A、B 为两个较为异常的样品, 其意义在正文中讨论  
 2. 上扬子地区海相碳酸盐石炭—二叠纪  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  演化曲线据黄思静<sup>[5]</sup>的数据作出

Fig. 3 a: Strontium isotope evolution curve of siliceous rocks from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou, Guangxi  
 b: Strontium isotope evolution curve of carbonate rocks from Earlier Carboniferous to Earlier Permian in the Upper Yangtze Platform

4) 钦州海盆深水硅质岩石炭—二叠纪 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化曲线在早石炭世段发生剧烈波动, 而上扬子地区同时代台地相碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化曲线中没有这种剧烈波动。其原因是钦州海盆深水硅质岩早石炭世的样品不同于其晚石炭和早二叠世, 晚石炭世和早二叠世均为较纯的硅质岩, 而早石炭世的样品均为泥质硅质岩, 较高的陆源碎屑含量使一些点具有相当高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 如图3中的A点和B点。可以认为, 这两个样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值构成中, 含有相当多的由陆源碎屑提供的 $^{87}\text{Sr}$ , 忽略这两个点, 将使曲线具有更好的演化趋势。同样, 在样品的锶同位素测试值和铷/锶比值的关系图(图2)中, A、B两个点也明显较其它点具更高的测试 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 并偏离拟合线。如果忽略这两个点, 样品线性相关系数也会由原来的0.90升至0.94。这说明一些样品的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值既不是地质历史中铷衰变的高 $^{87}\text{Sr}$ 含量造成的, 也不是原始海水中高 $^{87}\text{Sr}$ 含量造成的, 应是样品中的陆源碎屑污染所致。

#### 4 演化曲线的地质意义

已有研究证明, 全球地质事件是海相碳酸盐岩锶同位素演化最为重要的控制因素<sup>[1~7]</sup>。海底的相对高速扩张和火山活动等可为海水提供更多的深源铷(相对富 $^{86}\text{Sr}$ ), 从而降低海相碳酸盐岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值; 同时, 由于陆壳古老硅铝质岩石风化提供的铷具相对高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 洋壳岩石海底风化作用提供的铷具相对低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 因而海相碳酸盐岩的锶同位素组成与当时古陆的相对大小、海平面变化等因素有密切的关系, 从这个意义上说, 海相碳酸盐岩的锶同位素组成可作为海平面变化的灵敏监视器<sup>[10]</sup>。

由于硅质岩是海水中化学沉淀的产物, 因而它同样可以记录海水中的锶同位素组成(与之不同的是其高铷含量会使样品含有地质历史中铷衰变的 $^{87}\text{Sr}$ , 这在前边有关讨论中已经提到), 因而我们可以基于与海相碳酸盐岩锶同位素演化的类似原理对硅质岩锶同位素演化曲线的地质意义作相应的讨论。广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化曲线给我们提供了海平面变化的如下信息:

1) 由于早石炭世、晚石炭世早期和早二叠世均具有较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 因而它们是早石炭世—早二叠世地质历史期间的相对高海平面时期, 这与

全球海平面变化基本一致。

2) 由于晚石炭世晚期具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 因而晚石炭世晚期是早石炭世—早二叠世地质历史期间的相对低海平面时期。

3) 从整个演化曲线来看, 海平面上升发生于早石炭世, 在晚石炭世早期达到最大值, 晚石炭世晚期, 海平面有所下降, 在其后的早二叠世, 海平面再次上升。

#### 5 结论

(1) 广西钦州市板城镇碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品具有较高的铷、锶比值, 其平均值高达1.3288, 在进行与原始海水锶同位素组成有关的讨论时, 必须通过铷、锶比值测量对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的测量值进行年代校正。

(2) 样品的Rb/Sr比值和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试值呈现良好的正相关关系, 相关系数为0.90, 证明硅质岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值中叠加了在地质历史中由铷衰变形成的铷。

(3) 碗窑村剖面硅质岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于上扬子地区同期台地相碳酸盐岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 这与硅质岩样品分离时无法排除陆源碎屑提供的具高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的铷有关。

(4) 碗窑村剖面早二叠世硅质岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于上扬子地区同时代台地相碳酸盐岩与上扬子地区热事件有关, 上扬子地区广泛的玄武岩喷发为上扬子海提供了更多的低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的铷。

(5) 尽管碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于上扬子地区同期海相碳酸盐岩, 但二者的演化总体趋势仍然是一致的, 这是我们进行锶同位素地层学研究的基础。

(6) 从碗窑村剖面石炭—二叠纪硅质岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化曲线来看, 海平面上升发生于早石炭世, 在晚石炭世早期达到最大值; 晚石炭世晚期, 海平面有所下降, 在其后的早二叠世, 海平面再次上升。

#### 参 考 文 献

- Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, *et al.* Variation of Sea water  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time [ J ]. *Geology*, 1982, 10: 516~519
- Popp B N, Podosek F A, Brannon J C, *et al.*  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in Pennsylvanian—Carboniferous sea water from the analyses of well preserved brachiopod shells [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1986, 50: 1321~1

- 328
- 3 Veizer J, Fritz P, Jones B. Geochemistry of brachiopods; O and C isotope records of Paleozoic oceans [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1 679~1 696
- 4 Holser W T. Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phanerozoic time [ A ]. In: Holland H D, Trendall A F, eds *Patterns of Change in Earth Evolution* [ C ]. Springer-Verlag, 1984. 123~143
- 5 黄思静. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究 [ J ]. *地质学报*, 1997, 71(1): 45~53
- 6 黄思静. 川西北甘溪中、上泥盆统海相碳酸盐岩的碳、锶同位素组成及其地质意义 [ J ]. *岩石学报*, 1993, 9: 214~221
- 7 黄思静. 上扬子二叠系-三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件 [ J ]. *地球化学*, 1994, 23(1): 60~68
- 8 黄思静. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其 Fe、Mn 含量的关系 [ J ]. *矿物岩石*, 1992, 12(4): 74~79
- 9 Harland W B, Armstrong R L, Cox A V, *et al.* *A Geologic Time Scale* [ M ]. Cambridge University Press, 1989
- 10 Vail P R, Mitchum R M, Thompson III S. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, Part 4: Global cycles of relative changes of sea level. In: Payton Ch E, ed. *Seismic Stratigraphy, Applications to Hydrocarbon Exploration* [ C ]. Bull. AAPG. Memoir, 1977, 26: 83~97

## The Strontium Isotopes of Deep-sea Siliceous Rocks from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou, Guangxi

HUANG Si-jing<sup>1</sup> MA Jian-ming<sup>2</sup> LEN De-xun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059)

<sup>2</sup>(Exploration and Development Institute, Dianqiangui Petroleum Exploration Bureau Nanning Guangxi 530023)

### Abstract

The carbon, oxygen and strontium isotope composition of marine carbonate is mainly controlled by global events, such as relative amount of organic accumulation and oxidation, orogenic events, glacial activity, changes in seafloor spreading rate and palaeoclimate variation. The evolution tendency of isotopes with the same stratigraphy interval is similar. This is the fundamental principle of isotope stratigraphy. However, carbonate sediments are normally absent in deep-sea environment, we could not obtain the data of carbon and oxygen isotopes, but the deep-sea sediments with few fossils specially need the supports of isotope stratigraphy. For this reason, we collected siliceous rock samples from deep-sea environment, researched their strontium isotope and set up evolution curves to seek after their application foreground in isotope stratigraphy.

The deep-sea siliceous rock samples studied here were collected from the sedimentary section from Earlier Carboniferous to Earlier Permian, Qinzhou, Guangxi. Based on the analysis of X-ray diffraction and cathodoluminescence of the collected samples, they should be chemical precipitation from seawater. After age correction based on the Rb/Sr ratio, we obtained the original  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values and set up the evolution curve which is similar to that of shallow-water carbonate from the same age in Upper Yangtze Platform. It supports the notion of a global consistency in strontium isotope composition of marine interior sediments. However, because we could not eliminate effect from terrigenous clastics with higher  $^{87}\text{Sr}$  content, the average of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values from siliceous rocks is observably higher than that from carbonate rocks. Additionally the lower  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio record of carbonate in Earlier Permian was probably caused by substantial basalt eruptions on Upper Yangtze Platform at the time. The strontium data exhibit three intervals of relatively low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in Earlier Carboniferous, earlier stage of Late Carboniferous, and Earlier Permian, corresponding to global eustatic high sea level stands. The strontium data exhibit one intervals of relatively high  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in Late stage of Late Carboniferous corresponding to global eustatic lower sea level stands.

**Key words** Qinzhou basin deep-sea siliceous rock strontium isotopes global eustasy