

文章编号: 1000-0550(1999)04-0659-04

河南西峡晚白垩世恐龙蛋化石壳 超高异常 Sr 的发现及其意义^①

朱光有¹ 钟建华¹ 周瑶琪¹ 陈清华¹ 姜在兴¹ 谢宏亮²

1(石油大学资源科学系资环所 山东东营 257062) 2(河南省西峡县文管所 河南西峡 474500)

摘要 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),对采自河南西峡晚白垩世的十三枚恐龙蛋化石壳及蛋内充填物和部分围岩进行了测试。发现 Sr 元素具有明显的超高异常。恐龙蛋化石壳中的 Sr 的含量分布在 $1.962 \times 10^{-6} \sim 11.010 \times 10^{-6}$ 之间,平均 5.532×10^{-6} ,比古代和现代富 Sr 的腕足类外壳高一到数倍,比地壳丰度值高一个数量级还多。这种超高异常可能与恐龙蛋壳中含有一定数量的文石有关。而由于文石稳定性较差,在石化过程中会逐渐向低镁方解石转化,所以现在已无法再见到蛋壳中的文石,但 Sr 却保留了下来。反映了中生代时陆生爬行动物的蛋壳与海相生物硬壳一样具有文石和方解石共存的局面。

关键词 恐龙蛋 化石壳 Sr 超高异常 西峡

第一作者简介 朱光有 男 23 硕士研究生 油藏描述及石油构造学 古生物学

中图分类号 P534.53 **文献标识码** A

1 引言

河南西峡盆地是目前世界上发现的最大的恐龙蛋化石产地。该地的恐龙蛋化石不仅数量多、种类全、成窝性强,而且原始保存状态好,为世界所罕见,引起了国内外的广泛关注。

众所周知,生物与其环境关系密切。环境介质中的某些化学元素含量的多少,对生物体的产生、成长、疾病、死亡及各群演化等均有极大的影响;而环境介质中元素含量的变化,也可以在生物体中得到显著的反映。因此分析测试生物体及其围岩中微量元素的含量,对探讨古生物习性、古生态环境及其对生物体的影响等具有重要的意义。

本次研究是应用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),对采自西峡盆地十余处的恐龙蛋化石及蛋内充填物和围岩进行了微量元素测试,发现 Sr 元素超高异常。

2 地质背景及样品特征

西峡盆地目前已发现有数万枚恐龙蛋化石,共有 7 科 10 属 19 种^[1],分别赋存于晚白垩世早期(高沟组 G)、中期(马家村组 M)、晚期(寺沟组 S)沉积的红色碎屑岩系之中^[2]。

恐龙蛋化石部分呈窝状产出,少则几枚,多则二三十枚,形态大小不一,多为椭圆形。蛋壳厚度不一,在 0.7~3.1 mm 之间,颜色为青灰色、红褐色、黑色等;壳表面大多有自然裂纹,有的易剥落。

西峡盆地的恐龙蛋化石内部充填物绝大多数与围岩岩性相同,多数为红褐色粉砂岩,少数为含砾中粗砂岩,偶见方解石^[3]。

对恐龙蛋化石壳进行了 X 衍射分析,结果表明:方解石平均占 88.5%,石英平均占 4.0%,斜长石平均占 2.5%,钾长石占 1.0%,粘土矿物平均占 4.0%。

另外,还发现恐龙蛋(dinosaur eggs)化石壳中残存的少量有机质(沥青),显微镜下呈黄褐色或浅黑色;蛋壳灼烧后放出沥青臭味及喇叭爆裂声响;在与浓盐酸反应时,发出刺鼻的硫化氢气味。岩石热解分析表明, $S_1 + S_2$ 介于 0.44%~2.77%之间,充分表明了恐龙蛋化石壳中残存有一定量的有机质。

3 结果及讨论

3.1 分析结果

对采自任沟等十多处不同层位的 13 枚恐龙蛋化石(除一枚内腔完全被方解石充填和一枚部分被方解石充填外,其余全是被泥砂充填)进行了地化分

① 石油大学特别基金资助课题部分成果

收稿日期: 1998-07-09 收修改稿日期: 1998-12-22

表1 恐龙蛋化石壳及化石层等的元素分布特征

Table 1 Elemental distribution of dinosaur eggshell and fossil bed

采样 标号	采样 地点	Sr × 10 ⁶	Ba × 10 ⁶	Ca %	Mg %	K %	Al %	Fe %	Mn × 10 ⁶	La × 10 ⁶	Zn × 10 ⁶	B × 10 ⁶	V × 10 ⁶	Co × 10 ⁶	Ga × 10 ⁶	类型	备注
S-N1	南岗	4 040	155.2	28.0	0.63	0.23	1.25	0.73	516.7	63.8	44.1	18.8	13.8	3.2	2.9	蛋壳	西峡
S-X2	西营	5 604	166.3	33.6	0.83	0.16	0.94	0.47	338.1	32.1	20.9	12.8	13.7	2.1	1.6	蛋壳	西峡
M-T3	田营	8 857	155.0	31.0	0.43	0.19	1.32	0.60	1 263	37.8	27.0	16.3	8.7	2.5	2.0	蛋壳	西峡
M-R4	任沟	8 620	152.1	32.9	0.49	0.17	0.88	0.55	2 619	38.2	34.1	19.0	9.8	2.6	2.1	蛋壳	西峡
M-S5	三里庙	11 010	2221.0	35.0	0.53	0.11	0.78	0.32	2 200	34.8	26.4	15.9	9.8	1.8	1.3	蛋壳	西峡
M-L6	刘营	4 389	103.0	31.3	0.37	0.12	0.67	0.33	1 247	100.6	25.5	17.6	9.2	1.9	1.4	蛋壳	西峡
G-Z7	赵营	1 962	119.9	31.2	0.90	0.23	1.14	0.87	415.5	48.2	42.6	20.4	13.0	3.7	3.1	蛋壳	西峡
G-H8	花园	4 371	272.5	33.2	0.41	0.15	0.64	0.49	1 962	25.8	12.9	19.7	10.4	2.3	1.9	蛋壳	西峡
G-Z9	张堂	3 757	200.3	36.9	0.42	0.13	0.60	0.36	349.2	29.4	31.0	16.3	7.8	1.9	1.3	蛋壳	西峡
G-X10	薛家湾	2 501	163.7	32.5	0.55	0.10	0.73	0.28	311.7	25.3	16.2	11.2	6.7	1.3	1.0	蛋壳	西峡
B-M11	马家峪	5 742	131.6	33.5	0.37	0.12	0.56	0.34	1 278	71.5	30.3	14.0	7.2	2.0	1.5	蛋壳	西峡
B-F12	不详	334	649.9	33.2	0.33	0.05	0.20	0.11	3 195	37.7	27.6	13.9	2.9	1.3	0.8	方解石 坡缕石	西峡
B-F13	不详	452	67.65	35.0	0.57	0.15	0.52	0.49	1 142	29.0	37.4	17.7	73.4	2.4	2.6	方解石	西峡
G-H外	花园	265.4	1593	4.11	1.24	1.65	5.93	3.37	806.7	—	114.9	57.8	80.2	13.7	—	蛋外砂岩	西峡
G-H内	花园	176.8	832	4.15	1.34	1.68	6.52	3.80	565.0	—	139.5	65.1	87.2	14.6	—	蛋内砂岩	西峡
化石层7	三里庙	120	526	6.89	1.87	2.51	7.52	4.32	500	—	92	—	106	33	—	泥质粉砂	西峡
化石层6	三里庙	149	555	5.95	3.11	2.89	8.13	5.10	800	—	111	—	109	27	—	泥质粉砂	西峡
化石层5	三里庙	165	548	4.96	2.57	2.44	7.39	4.17	600	—	96	—	94	30	—	泥质粉砂	西峡
化石层4	三里庙	180	559	6.31	1.54	1.65	5.25	2.28	800	—	51	—	83	31	—	泥质粉砂	西峡
化石层3	三里庙	194	483	6.53	1.64	1.56	5.16	2.11	800	—	49	—	72	37	—	泥质粉砂	西峡
化石层2	三里庙	187	588	7.12	1.57	1.73	5.33	2.44	700	—	50	—	84	70	—	泥质粉砂	西峡
化石层1	三里庙	194	646	6.51	2.57	2.38	7.04	4.21	700	—	89	—	116	33	—	泥质粉砂	西峡
EG-1	北京	611	118													鸡蛋壳	北京
EG-2	北京	561	337													鸡蛋壳	北京
EG-3	北京	581	971													鸡蛋壳	北京
腕足 (D)	甘溪	433~ 2 944														介壳 化石	辽宁*
介壳-1 现代	甘溪	815~ 1 923														介壳	辽宁*
介壳-2 现代	甘溪	793~ 2 150														介壳	辽宁*

* 据卢武长等^[4]

析,结果列于表1。同时还将三里庙剖面,花园恐龙蛋内充填物及其围岩也做了地化分析,以便对比讨论。

3.2 结果讨论

从表1可以看出,西峡恐龙蛋化石壳的主要组

成元素为Ca,其次为Al、Mg、Fe、Na、K及Ti,微量元素主要有:Sr、Mn、Ba、La、Zn等。

从13枚蛋化石壳的Sr分析结果来看,Sr含量介于 $1\,962 \times 10^{-6} \sim 11\,010 \times 10^{-6}$ 之间,平均 $5\,532 \times 10^{-6}$ 。比地壳Sr丰度值(375×10^{-6})高出1个数

量级还多,即便是与古代和现代富 Sr 的腕足类外壳相比,也要高一到数倍^[4],比现代鸡蛋壳也高一个数量级。与围岩及恐龙蛋内的充填物的 Sr 含量 ($120 \times 10^{-6} \sim 452 \times 10^{-6}$) 相比,西峡恐龙蛋化石壳的 Sr 含量也要高一个数量级多。显然,西峡恐龙蛋化石壳具有明显的 Sr 超高异常。原因及意义何在,简要分析讨论如下:

微量元素是生命所必需的营养物质,它们是生物体内一些酶、激素、维生素以及其他生物活性物质的组成成份或为其活性所必需^[5],参与许多重要的代谢过程,对动物的生命活动、生长发育、繁殖等都有重要作用;其过多,缺乏或比例失调等均能引起新陈代谢等功能下降、生病、甚至死亡。同时生物组织中微量元素含量间接地反映环境中微量元素的水平。根据对母鸡摄入放射性铯同位素示踪研究,发现 Sr 主要都沉积在其钙质蛋壳中,导致蛋壳脆弱^[6]。那么恐龙蛋壳中 Sr 的超高异常,是否是由于食物进入到恐龙体内,继而又富集到它们所产的蛋壳中呢,进而引起恐龙蛋壳脆弱,不能正常孵化,导致恐龙灭绝呢? 这一问题很值得探讨。

Sr 是一种分布较为广泛的微量元素。它的离子半径与钙和钾的离子半径比较接近。因此,很容易置换钙和钾离子而进入碳酸盐等矿物中,从目前的研究结果来看,生物矿物是在不纯溶液中沉淀的。溶液中其它离子进入主晶,引起晶体生长、形态和化学性质的变化。晶体主离子被大小和电荷相似的离子类质同象代替时,由于在不同时间沉淀的离子相对浓度不同,使主晶成分不均匀^[7]。同时,不同离子偏爱不同的主晶格,如 Mg^{2+} 偏爱方解石的晶格, Sr^{2+} 偏爱文石晶格^[7]。可见,文石是富 Sr 矿物^[8],其 Sr 的含量远远高于其它碳酸盐矿物。因此我们推测在恐龙蛋壳中原来曾有过一定数量的文石。由

于文石的稳定性较差,在恐龙蛋石化的过程中,会逐渐向低镁方解石转化。所以我们今天已经无法再见到恐龙蛋壳中的文石,但文石中的 Sr 却保留了下來。

4 结论及结束语

① 西峡恐龙蛋化石壳中 Sr 具有明显的超高异常;

② 这种超高异常可能与恐龙蛋壳含一定数量的文石有关,即这些文石已在成岩过程中转变成了方解石;

③ 如果原始恐龙蛋壳确实有一定数量的文石构成,那么反映了中生代时陆生爬行动物的蛋壳与海相生物硬壳一样具有文石和方解石共存的局面。

恐龙的绝灭是科学界研究的一个热点。恐龙蛋化石为研究恐龙的绝灭提供重要的材料,尤其是蛋壳中微量元素的异常分布,将为解开恐龙绝灭之谜提供重要的信息。

参 考 文 献

- 1 周世全, 罗铭玖, 王德有等. 河南省恐龙蛋类型及古生态特征[J]. 河南地质, 1996, 14(3): 186~193
- 2 朱光有. 河南西峡盆地红层划分及沉积相研究[J]. 石油大学学报, 1997, 21(6): 110~113
- 3 朱光有, 钟建华, 陈清华. 河南西峡恐龙蛋壳化石的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(1): 87~92
- 4 卢武长, 崔秉荃, 杨绍全等. 甘溪剖面泥盆纪海相碳酸盐岩的同位素地层曲线[J]. 沉积学报, 1994, 21(3): 12~19
- 5 中国地理学会化学地理专业委员会编. 化学地理研究文集[C]. 北京: 科学出版社, 1985, 108
- 6 赵资奎, 叶捷, 李华梅. 广东南雄盆地白垩系—第三系交界恐龙绝灭问题[J]. 古脊椎动物学报, 1991, 29(1): 1~20
- 7 戴永定. 生物矿物学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994, 76
- 8 刘文均. 湖南泥盆系碳酸盐岩中锶的分布特点及其环境意义[J]. 沉积学报, 1989, 7(2): 15~19

The Dinosaur Eggshell Fossil of the Late Cretaceous Period from Xixia Basin, Henan Province, China: Supperhigh Content of Strontium and Its Significance

ZHU Guang-you¹ ZHONG Jian-hua¹ ZHOU Yao-qi¹ CHEN Qing-hua¹
JIANG Zai-xing¹ XIE Hong-liang²

1(Resource and Environment Institute, China University of Petroleum, Dongying Shandong 257062)

2(Xixia County Office for the preservation of Ancient Monuments, Xixia Henan 474500)

Abstract

Xixia basin is situated at the southeast margin of Henan province, China. It is one of the most important localities of the dinosaur eggs fossil in the world. It is famous for its abundant egg-bearing horizons, the vast quantity, the varied categories and the well preserved original states. The dinosaur eggs fossil included 19 species, assigned to 10 genera and belonged to 7 families. Up to now, several ten thousand dinosaur eggs fossils have been excavated, and most of them are in single. They are associated with Hadrosaurs, Tyrannosaurs, Sauropods, Charophytes, sporopollen and trace fossils, etc.. Red clastic sediments mixed sand, gravel, mud and lime-mud occurred within the late Cretaceous Xixia basin. A detailed study on this basin has made it possible to establish the normal stratigraphical sequence. The subdivision of red beds includes the Gaogou, Majiacun and Sigou Formations from bottom to top. The sequence is based on the type of dinosaur fossil eggs and their distribution, lithology, sedimentary facies, microfossils, formation and evolution of the basin, and absolute age dating, etc..

It is found that a little organism, asphalt, remaining in the dinosaur eggshell fossils, appears yellowish-brown or light dark under the microscope, and gives off asphalt foul smell and cracking sound on the eggshells when being burned, and gives off pungent smell on reacting with thick hydrochloric acid. Rock-Eval analysis reveals that $S_1 + S_2$ varies from 0.44% to 2.77%, indicating that a little organism remains in the dinosaur eggshell fossils.

The thirteen dinosaur eggshell fossils of the Late Cretaceous Period from Xixia Basin and some surrounding rocks have been investigated by ICP-AES. In the elemental composition of the dinosaur eggshell fossils from Xixia Basin, the main element is Ca, next is Al, Mg, Fe, Na, K and Ti, and the microelement is mainly Sr, Mn, Ba, La, Zn etc..

By analyzing the thirteen dinosaur eggshell fossils, it is found that the content of strontium varies from 1.962×10^{-6} to 11.010×10^{-6} , averaging 5.532×10^{-6} , and is one to several times higher than that in the shells of ancient brachiopods or modern ones, being a quantity level higher than that of the earth's crust. Obviously, the dinosaur eggshell fossils show the clear strontium superhigh anomaly.

The strontium is a kind of widely distributed microelement. Its ionic radius is close to that of Ca ion and K ion. As a result, it easily displaces Ca^{2+} and K^+ so as to enter the carbonate minerals. According to the result of research at present, the biomineral is deposited in the impure solution. Other ions in solution enter the main crystal, resulting in the crystal growth and change of the form and chemical property of the crystal. When the main crystal ion is replaced in isomorph by ion with the same size and similar electric charge, the main crystal composition is worse distributed because of the different relative density of ions deposition in different period. At the same time, different ions prefer different main crystal lattices, for example, Mg^{2+} prefers the calcite lattice, Sr^{2+} prefers the aragonite lattice. Thus it can be seen that the aragonite is rich in Sr, the content of which is much higher than that of the other carbonate minerals. So we can infer that a quantity of aragonite once existed in the dinosaur eggshell fossils. Due to the little stability of the aragonite, it could be changed into calcite gradually during its evolution. So there is no aragonite in the eggshells at present, however, the strontium was remained. It is indicated that the eggshells of terrestrial reptile are similar to the shells of marine organisms, in which there are aragonite and calcite at the same time.

Key words dinosaur egg eggshell fossil strontium superhigh anomaly Xixia