

文章编号: 0254-5357(2015)05-0520-08

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.004

河南西峡晚白垩世恐龙蛋化石壳微量元素组成及其对恐龙灭绝的指示意义

汪晓伟^{1,2,3}, 姚肖永^{1,2}, 徐学义^{1,3*}

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学地质博物馆, 陕西 西安 710054;
3. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 恐龙蛋化石是探索恐龙生存和灭绝的重要研究材料, 目前对恐龙蛋化石的研究集中在生物学和埋藏特征方面。本文利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对采自河南西峡晚白垩世的 12 枚恐龙蛋化石壳及部分围岩进行分析测试, 研究其生命微量元素组成及其与恐龙灭绝的关系。结果表明, 恐龙蛋壳中缺乏碳氮磷硫等有机质元素, 而主要由钙铝镁铁钾等生命必需元素和锶锰钡铜锌硼钒钴铈等微量元素组成, 其中锶和铈均具有明显的超高异常, 这可能与地外撞击事件引起生态环境的急剧变化有关。元素的组合规律表明西峡盆地晚白垩世应为干旱、半干旱的气候环境, 来自于环境中异常含量的锶和铈共同作用使这一时期该地区大量的恐龙蛋在恐龙体内遭受污染, 发育孵化机能受到影响, 成为导致盆地内恐龙灭亡的主要原因之一。这一发现为探讨恐龙生活环境变化、灭绝原因以及揭示晚白垩纪古气候提供了重要依据。

关键词: 恐龙蛋壳; 生命微量元素; 锶和铈; 超高异常; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: **文献标识码:** A

恐龙是繁盛于中生代的多样化优势陆栖脊椎动物, 支配全球陆地生态系统超过 1 亿 6 千万年之久, 最早出现在 2 亿 3 千万年前的三叠纪, 灭亡于约 6500 万前的白垩纪末恐龙灭绝事件。而恐龙蛋化石是揭示恐龙生存和灭绝奥秘的重要实物依据, 对研究恐龙生存环境的变化和古生物地质历史以及对白垩纪晚期古气候的揭示都具有十分重要的意义^[1-7]。近年来, 国内外一些学者已对恐龙蛋化石进行了初步研究, 并取得了一系列研究成果。例如, 朱光有等^[8]在扫描电镜下观察到了恐龙蛋壳化石的组织结构, 并对恐龙蛋化石开展碳、氧同位素分析追索恐龙的食物类型、生态环境及其灭绝原因等; 赵资奎等^[9]对山东省东部地区上白垩统王氏群恐龙蛋化石进行了系统研究, 发现气候环境的变化是引起王氏群中各类恐龙蛋多样性事件的原因; 俞方明等^[10]对浙江白垩纪恐龙与恐龙蛋化石的时空分布、地层同位素年龄和相伴生的其他生物群特征等进行

分析, 反演该地区地质历史时期气候温暖, 植被茂盛, 水资源丰富。但上述研究主要集中于其生物学和埋藏特征等方面, 对恐龙蛋化石及其围岩的生命微量元素组成及其与恐龙灭绝的关系研究还较为薄弱。

河南西峡盆地由于独特的地理环境, 形成了保存恐龙蛋化石的理想场所, 该地的恐龙蛋化石不仅数量多, 而且类型十分丰富, 为世界罕见, 引起了国内外学者的广泛关注。近年来, 随着对西峡恐龙蛋化石的不断发掘和研究, 发现环境介质中化学元素(Ca、Al、Mg、Fe、Sr 和 Ir 等)的含量大小对恐龙的生存及演化等均具有较大的影响; 而环境介质中元素含量的变化, 也可以在恐龙蛋化石中得到显著的反映^[11-13]。因此分析测试恐龙蛋化石及围岩中微量元素的含量及组成, 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指示意义。本次研究采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)

收稿日期: 2015-08-13; 修回日期: 2015-09-16; 接受日期: 2015-09-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2013CB837100); 长安大学优秀博士论文培育资助项目(310827150); 中央高校基本科研业务费专项基金(2014G1271059, CHD2011JC160)

作者简介: 汪晓伟, 博士研究生, 主要从事岩石学研究。E-mail: wxw04121555@163.com。

通讯作者: 徐学义, 研究员, 博士生导师, 主要从事区域地质与岩石地球化学研究。E-mail: xuxueyi1030@163.com。

对长安大学地质博物馆馆藏的 12 枚河南西峡恐龙蛋化石及部分围岩进行微量元素测试,以确定恐龙蛋壳内微量元素含量及组成,并为探讨恐龙生活环境的变化、灭绝原因以及揭示白垩纪晚期古气候提供重要的依据。

1 地质背景及样品特征

化石标本主要产于晚白垩系的西峡盆地中。西峡盆地呈南东东—北西西向横贯河南、陕西两省的内乡及商南一带,南北宽 5~13 km,东西长约 100 km,面积约 1000 km²(图 1)。西峡盆地晚白垩世主要为一套以冲积扇相、河流相为主的陆相沉积,自下而上可划分为高沟组、马家村组和寺沟组。其中恐龙蛋化石群主要赋存于高沟组粉砂岩及粉砂质泥岩、马家村组钙质细砂岩及泥质粉砂岩和寺沟组泥质粉砂岩之中^[12,14-17],蛋化石外侧多包裹着红土,与晚白垩纪末期的典型红层相似^[18-21]。

本实验所用恐龙蛋化石采自西峡盆地西北部的晚白垩世马家村组泥质粉砂岩之中,形态及大小不一,多为椭圆形,与外部包裹的红色黏土成分差异显著,蛋壳表面布满较小的不规则网格状裂纹(图 2),有的容易脱落。该盆地恐龙蛋化石内部充填物绝大多数与周围岩性相同,多数为红褐色粉砂岩,少数为含砾中粗砂岩,偶见方解石;其蛋壳的矿物成分大致

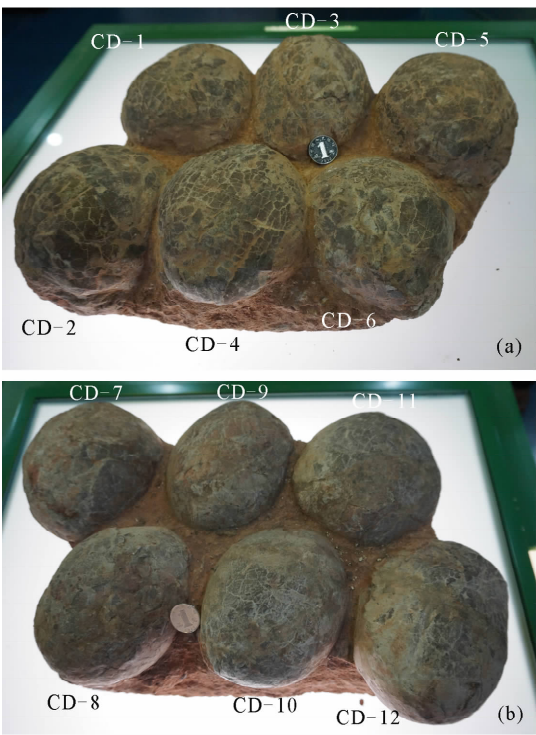


图 2 长安大学地质博物馆馆藏恐龙蛋化石照片

Fig. 2 The photos of dinosaur egg fossils from the Geological Museum of Chang'an University

a—恐龙蛋化石样品 CD-1~CD-6;
b—恐龙蛋化石样品 CD-7~CD-12。

相近,仅在含量上略有差别,主要矿物成分为方解石(平均含量 88.5%)、石英(平均含量 4%)、斜长石(平均含量 2.5%)、黏土矿物(平均含量 4%)、钾长石(平均含量仅 1%),并含有一定数量的有机质^[8]。

2 实验部分

高质量的分析测试数据是准确探索恐龙蛋壳微量元素组成及含量的前提。本次研究中样品的测试分析由长安大学国土资源部成矿作用及其动力学开放研究实验室采用 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 Thermo 公司)对采自于西峡盆地西北部马家沟组不同部位的 12 枚恐龙蛋化石蛋壳及部分砂质围岩进行了地化分析,同时还引入西峡三里庙剖面中花园恐龙蛋围岩^[8]、古代与现代富 Sr 的腕足类介壳^[23]、现代鸡蛋壳^[24]、一般沉积岩(碎屑岩)^[25]及现代陆生动物相关微量元素含量,以便对比讨论。

ICP-OES 仪器主要测试条件为:射频功率 1150 W,载气流量 0.65 L/min,冷却气流量 13 L/min,辅助气(Ar)流量 0.5 L/min,雾室压力 137.9

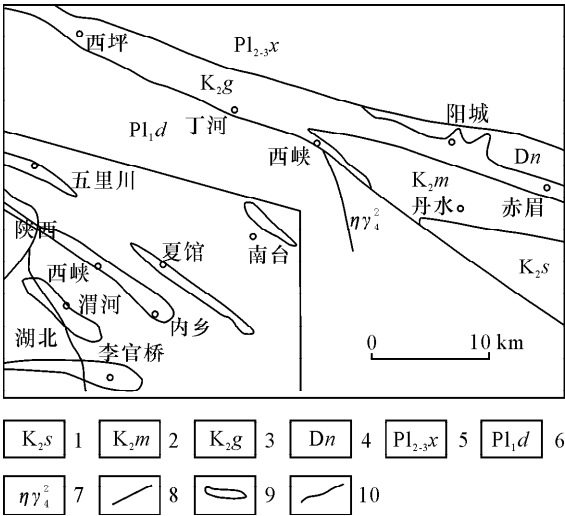


图 1 河南西峡盆地位置及岩相分布略图^[22]
Fig. 1 Schematic geological map about the facies distribution and location of Xixia Basin, Henan (Data from Reference [22])

1—上白垩统寺沟组;2—上白垩统马家村组;3—上白垩统高沟组;
4—泥盆系南湾岩组;5—中新远古界峡河岩群;6—元古界陡岭岩群;
7—二长花岗岩;8—断层;9—盆地;10—地质界线。

kPa,样品提升量 2.0 m L/min,长波积分时间 5 s,短波积分时间 15 s。电子天平感量 0.1 mg。

3 结果与讨论

3.1 恐龙蛋壳主要元素组成特征及其对晚白垩纪古气候环境的揭示

为了防止次生作用对蛋壳原生化学组分造成的影响,分析取样时选择了蛋壳内部尚未沿空隙充填次生方解石的蛋片进行测试,其主要组成元素(Ca、Al、Mg、Fe 等)含量特征见表 1。由表 1 可以看出,恐龙蛋化石壳中主要组成元素有 Ca、Al、Mg、Fe、K 等,而指示有机质的元素 C、N、P、S 相对缺失(表中并未列出)。其蛋壳样品中 Ca 含量介于 28.6% ~ 35.8% 之间,Al 含量为 0.48% ~ 1.34%,Mg 含量为 0.36% ~ 0.78%,Fe 含量为 0.31% ~ 0.84%,K 含量为 0.10% ~ 0.25%;而围岩中 Ca 含量为 4.13% ~ 6.51%,Al 含量为 5.25% ~ 7.04%,Mg 含量为 1.21% ~ 2.57%,Fe 含量为 2.28% ~ 4.21%,K 含量为 1.65% ~ 2.38%。表明河南西峡恐龙蛋化石壳与围岩在主要元素组成上存在较为不同的特点,恐龙蛋壳的主要组成成分为 Ca,其次为 Al、Mg、Fe 和 K 等生命必需元素,反映恐龙蛋壳的主要化学成分是以碳酸钙形式存在的,这与镜下分析的蛋壳化石是以典型的原生方解石为主要矿物组成相一致,然而恐龙蛋壳化石样品中 C、N、P、S 等指示有机质的元素相对缺失,反映沉积环境中接受早期有机质相对缺乏,这与晚白垩纪地层当中较少有植物化石的发现互为呼应,也进一步说明了晚白垩世时期西峡盆地是属于干旱、半干旱的气候环境^[26]。同时,恐龙蛋化石外部包裹的富铁的红色黏土也表明发生于炎热环境下的氧化作用,最后在干旱条件下以氧化铁形式固定在沉积物中,呈现出标志性的“红层”地貌^[12]。

3.2 恐龙蛋壳微量元素组合特征

微量元素是生命所必需的营养物质,参与很多的重要代谢过程,对动物的生命活动、生长繁殖等都具有重要作用;其相对富集、缺乏或比例失调均能引起新陈代谢等功能下降、病变、甚至死亡。河南西峡恐龙蛋壳化石及部分围岩微量元素(Sr、Mn、Ba、La、Zn、Ir 等)含量见表 2。从表 2 可以看出,恐龙蛋壳微量元素组成主要有 Sr、Mn、Ba、La、Zn、B、V、Co、Ir 等,与西峡三里庙剖面中花园恐龙蛋围岩^[8]、古代与现代富 Sr 的腕足类介壳^[23]、现代鸡蛋壳^[24]、一般沉积岩(碎屑岩)^[25]及现代陆生动物相关微量元素

含量相比,测试样品中极大多数微量元素含量均无明显异常,而恐龙蛋壳化石中 Sr、Ir 等微量元素均具有高异常或超高异常。

表 1 西峡恐龙蛋化石壳及部分围岩主要组成元素含量特征
Table 1 The content of the main element of dinosaur egg fossils shells and its partial surrounding rocks in Xixia Basin

样品编号	类型	采集地点	元素含量(%)				
			Ca	Al	Mg	Fe	K
CD-01	蛋壳	河南西峡	28.6	1.22	0.61	0.74	0.21
CD-02	蛋壳		34.4	0.89	0.78	0.49	0.18
CD-03	蛋壳		31.8	1.34	0.41	0.62	0.17
CD-04	蛋壳		32.3	0.96	0.47	0.51	0.15
CD-05	蛋壳		34.6	0.77	0.52	0.36	0.10
CD-06	蛋壳		32.7	0.65	0.39	0.34	0.14
CD-07	蛋壳		30.7	1.18	0.88	0.84	0.25
CD-08	蛋壳		34.1	0.62	0.39	0.47	0.13
CD-09	蛋壳		35.8	0.59	0.41	0.33	0.12
CD-10	蛋壳		33.2	0.48	0.36	0.31	0.11
CD-11	蛋壳		32.7	0.88	0.55	0.47	0.19
CD-12	蛋壳		30.4	0.79	0.58	0.5	0.16
围岩	蛋外砂岩		4.13	5.76	1.21	3.31	1.68
围岩 1	泥质粉砂	西峡	6.51	7.04	2.57	4.21	2.38
围岩 2	泥质粉砂	三里庙	6.31	5.25	1.54	2.28	1.65
EG-1	鸡蛋壳	北京	-	-	-	-	-
EG-2	鸡蛋壳		-	-	-	-	-
腕足(D)	介壳化石	四川	-	-	-	-	-
介壳(现代)	介壳化石	甘溪	-	-	-	-	-
一般沉积岩	碎屑岩	地壳	2.68	-	-	-	1.32
现代	现代	地球	0.02 ~ 8.5	-	-	-	0.74
陆生动物	陆生动物						

注:表格中“-”表示暂未搜集到相关数据。

3.2.1 恐龙蛋壳中 Sr 元素含量异常分析

从 12 枚西峡恐龙蛋壳的 Sr 元素分析结果来看,Sr 含量介于 1938×10^{-6} ~ 12020×10^{-6} 之间,平均为 6179×10^{-6} ,比地壳^[27]中 Sr 元素丰度(约 320×10^{-6})高出 1 个数量级还多;与古代和现代富 Sr 的腕足类外壳相比^[23]也要高数倍;比现代鸡蛋壳^[24]Sr 含量(561×10^{-6} ~ 611×10^{-6})也要高一个数量级;与现代陆生动物体内 Sr 含量(14×10^{-6})相比,也远远超出几个数量级;与蛋外泥砂质围岩 Sr 含量(180×10^{-6} ~ 263×10^{-6})相比也要高一个数量级多。Sr 在地壳的沉积岩^[25]中含量统计为 20 μg/g,远低于以泥质粉砂岩为主的恐龙蛋围岩和蛋壳中 Sr 含量。Sr 在卵生动物蛋壳碳酸钙形成的过程中起着重要的作用,其主要集中在蛋壳外壁的柱状层中,从而形成了异常结构的蛋壳。Sr 含量的偏高,通常会使蛋壳表现出明显的脆薄,极不利于胚胎

表 2 西峡恐龙蛋化石壳及部分围岩的微量元素含量特征

Table 2 The content of the trace element of dinosaur egg fossils shells and its patical surrounding rocks in Xixia Basin

样品编号	类型	采集地点	元素含量(10^{-6})							Ir 含量	
			Sr	Mn	Ba	La	Zn	B	V	Co	(10^{-12})
CD-01	蛋壳	河南西峡	4210	508.7	150.2	61.8	42.1	18.6	12.8	3.1	8.5
CD-02	蛋壳		5507	336.5	162.3	32.8	21.6	12.4	12.6	2.8	7.4
CD-03	蛋壳		8617	1164	153.6	38.6	26.4	16.2	8.5	2.3	8.8
CD-04	蛋壳		8843	2608	151.4	38.3	34.2	18.8	9.7	2.4	9.1
CD-05	蛋壳		12020	1228	2232.4	32.6	25.6	15.7	9.7	1.9	15.4
CD-06	蛋壳		4408	1208	102.6	100.4	25.3	17.4	9.1	1.8	8.2
CD-07	蛋壳		1938	426.8	120.2	46.7	43.9	21.5	14.2	3.9	8.3
CD-08	蛋壳		4263	1986	283.2	24.8	12.7	18.3	9.8	2.4	9.6
CD-09	蛋壳		3678	348.6	201.4	28.7	30.4	16.2	7.6	1.8	9.2
CD-10	蛋壳		5684	1208	136.8	70.2	30.1	13.8	7.3	1.9	8.4
CD-11	蛋壳		8532	1241	160.7	34.6	27.3	16.5	9.1	2.6	9.8
CD-12	蛋壳		6453	1075	134.3	31.2	24.6	19.6	8.6	2.7	8.6
围岩	蛋外砂岩		263	808.6	1487	—	131.7	64.5	86.8	14.3	24.6
围岩 1	泥质粉砂	西峡	194	700	646	—	89	—	116	33	—
围岩 2	泥质粉砂	三里庙	180	800	559	—	51	—	83	31	—
EG-1	鸡蛋壳	北京	611	—	118	—	—	—	—	—	—
EG-2	鸡蛋壳		561	—	337	—	—	—	—	—	—
腕足(D)	介壳化石	四川甘溪	433 ~ 2944	—	—	—	—	—	—	—	—
介壳(现代)	介壳化石		815 ~ 1923	—	—	—	—	—	—	—	—
一般沉积岩	碎屑岩	地壳	0.02	—	100 ~ 200	10 ~ 20	16	—	—	0.3	—
现代陆生动物	现代陆生动物	地球	14	—	0.75	0.0001	160	—	—	0.03	—

注:表格中“—”表示暂未搜集到相关数据。

的孵化和发育^[28],从而极大地影响了晚白垩纪恐龙在西峡盆地的进一步繁衍和生殖。生物组织中微量元素含量的多少通常会间接地反映环境当中微量元素的水平。根据对母鸡摄入放射性 Sr 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^[29]。通过分析证实,恐龙蛋壳也未发生后期的成岩作用,恐龙蛋壳超高异常 Sr 获取的主要途径只能通过食物来达到。而由 Sr 略高的围岩背景中来源的食物(植物、饮水),造成恐龙体内及卵壳 Sr 含量的偏高也是极易实现的。

3.2.2 恐龙蛋壳中 Ir 元素含量异常分析

Ir 是地壳岩石中极度亏损的元素^[30]。通常情况下用 Ir 含量的大小来作为区分地外物质和地壳物质的指示元素^[13]。从表 2 分析结果可知,Ir 在恐龙蛋壳和围岩中含量都普遍偏高,其中恐龙蛋壳样品中最高 Ir 含量为 15.4×10^{-12} ,平均为 9.3×10^{-12} ,而围岩中 Ir 的含量却高于恐龙蛋壳,约为 24.6×10^{-12} 。

前人研究表明,河南西峡盆地的白垩纪地层不整合于古老的中元古界信阳群龟山组云母斜长片岩之上,中间缺失古生代的沉积记录,而早、晚白垩世之间主要为连续沉积^[26]。晚白垩世末期燕山运动第五幕的发生,使已经成型的盆地连续下降,致使其

内堆积大量的上白垩统红色碎屑岩系,使局部地区缺少下白垩统的沉积。但这时不像早白垩世末期燕山运动的第四幕出现大量的岩浆活动 and 大规模的中酸性岩浆侵入活动,所以对西峡盆地恐龙蛋壳高 Ir 元素源于区内晚白垩世地幔火山喷发事件的假设并不成立。然而,关于恐龙蛋壳及围岩高 Ir 含量是来自于地外物质的突然加入还是表生的地球化学富集,根据赵资奎等^[29]和杨卫东等^[31]有关恐龙蛋化石碳、氧同位素组成进行的系统分析研究,表明蛋壳化石发生成岩蚀变的可能性极小,因此,蛋壳 Ir 含量的增高,可能是通过地内物质交换借助食物渠道进入恐龙体内,使得蛋化石在发育时期遭受污染,从而引起胚胎早期发生病变,甚至影响到蛋的孵化。

关于围岩中较高的 Ir 来源,依据赵子奎在研究广东南雄盆地白垩系与古近系地层界线附近恐龙绝灭指出,我国华南地区受到微量元素的污染,干旱气候条件使其更加富集,并与病态蛋壳同时发生。他还指出最后一类恐龙是在白垩系与古近系界线之前 20 ~ 30 万年开始绝灭的^[29]。在国外,也约有 50 多处白垩系与古近系界线黏土层内发现了 Ir 异常。1980 年,L. W. Alvaraz 在意大利、丹麦白垩系与古近系界线附近的沉积岩中发现外来氨基酸,同时又在

加拿大阿伯特白垩系与古近系界线黏土层中发现毫微米级金金刚石等,这些均为地外撞击事件的有力证据^[30]。

类似的研究工作也曾在广东南雄盆地中展开,其恐龙蛋化石也相当丰富,主要分布在上白垩统园圃组、坪岭组和古近系下部上湖组中,对比河南西峡与广东南雄盆地大量存在病理特征恐龙蛋化石的分析结果,可以看出河南西峡和广东南雄处于相当层位,蛋化石中微量元素 Sr 和 Ir 含量明显异常有着偶然的相似性,只是 Sr 的高异常在河南西峡盆地中产出的蛋化石更为突出;而 Ir 的高异常含量在广东南雄恐龙蛋化石中峰值较高,可达 1.68×10^{-11} ,分析其原因可能是蛋化石样品的采集均靠近白垩系与古近系界线,外来天体撞击或爆炸产生大量的宇宙射线及其他射线对大气臭氧层产生破坏,从而穿过大气层到达地表,对生态环境产生严重影响,在晚白垩世干旱半干旱气候条件下,大量的放射性元素和微量元素在植物群内更加富集,造成恐龙生理系统失调,机体不能正常新陈代谢,殃及后代繁殖^[32]。蛋壳中 C、N、P、S 等有机质的缺乏, Ca、Al、Mg、Fe、K 等元素的富集以及高 Sr、Ir 异常则是重要的证据。

3.3 恐龙蛋壳微量元素组成对恐龙灭绝的指示意义

关于恐龙灭绝的原因,近年来已有 30 种以上的学说与观点,但这些学说与观点都不能圆满地解释恐龙灭绝的问题。恐龙的绝灭应该是多因素的,绝不是某一单一因素或原因造成的,应是地外的突变、地内和生物本身生理等各种复杂矛盾或因素相互发展、相互作用的结果。由于各种因素的强弱程度、时间长短及生物自身生理特征的不同,而使各类生物的兴衰和灭绝程度不一致。恐龙灭绝原因的研究,只能运用相互制约的多因素机理和渐变与突变相结合的科学思想,选择符合事实的观点,来分析探讨恐龙的灭绝问题^[28,33-34]。

基于本研究对采自河南西峡晚白垩世的 12 枚恐龙蛋化石壳及部分围岩的分析测试,发现恐龙蛋化石壳中缺乏 C、N、P、S 等指示有机质的元素,而主要由 Ca、Al、Mg、Fe、K 等生命必需元素和 Sr、Mn、Ba、La、Zn、B、V、Co、Ir 等微量元素组成,其中微量元素 Sr 和 Ir 均具有明显的超高异常,对西峡盆地大量恐龙蛋化石的埋藏作一简要的推测:在晚白垩时期西峡地区部分恐龙类还处于极度繁盛阶段,但由于地外撞击事件的影响,引起生态环境的急剧变化,在晚白垩世干旱、半干旱的气候环境下,来自于环境中异常含量的 Sr、Ir 共同作用,使这一时期该地区大量

的恐龙蛋在恐龙体内遭受污染,发育孵化机能发生紊乱,甚至多数病变的恐龙蛋丧失孵化功能,所以造成西峡盆地恐龙蛋大量保存,进而也导致盆地内的恐龙逐渐走向灭亡。然而,关于“污染源”的确定只是一个推测,今后仍需在诸多方面寻找可靠的证据。

4 结论

本研究将恐龙蛋化石壳研究与电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)有效结合,发现河南西峡盆地晚白垩世恐龙蛋化石壳中缺乏 C、N、P、S 等指示有机质的元素,而主要由 Ca、Al、Mg、Fe、K 等生命必需元素和 Sr、Mn、Ba、La、Zn、B、V、Co、Ir 等微量元素组成,其中微量元素 Sr 和 Ir 均具有明显的超高异常。这一元素组合特征也进一步说明了西峡盆地晚白垩世时期属于干旱、半干旱的气候环境。

恐龙的绝灭应该是多因素的,恐龙蛋壳 Sr 和 Ir 的超高异常可能与地外撞击事件引起生态环境的急剧变化有关,异常含量的 Ir、Sr 共同作用,将会使恐龙蛋在恐龙体内遭受污染,发育孵化机能受到影响,成为盆地内的恐龙逐渐走向灭亡的主要原因之一。

恐龙的灭绝一直是科学界研究的一个热点,恐龙蛋化石作为揭示恐龙生存和灭绝奥秘的重要实物依据,尤其是将 ICP-OES 技术应用于蛋壳中微量元素的含量及异常分布研究,将为今后恐龙灭绝之谜的探讨提供一定的参考价值。

致谢:本次恐龙蛋化石分析测试工作得到了长安大学地质博物馆和长安大学国土资源部成矿作用及其动力学开放研究实验室相关工作人员的大力支持,在此一并表示衷心感谢!

5 参考文献

- [1] 汪筱林,王强,蒋顺兴,等. 中国晚白垩世陆相红层与恐龙蛋化石群序列及其地层学意义[J]. 地层学杂志, 2012,36(2):401-416.
Wang X L, Wang Q, Jiang S X, et al. Dinosaur Egg Faunas of the Upper Cretaceous Terrestrial Red Beds of China and Their Stratigraphical Significance[J]. Journal of Stratigraphy, 2012,36(2):401-416.
- [2] 河南省文物管理局编著. 河南恐龙蛋化石群研究[M]. 郑州:河南科学技术出版社,1998.
Henan Province Cultural Relics Bureau. The Research on the Groups of Fossil Dinosaur Eggs in Henan Province[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1998.

- [3] 李震宇,黄宝春,方晓思,等. 西峡盆地含恐龙蛋化石剖面磁性地层学结果及其构造地质意义[J]. 地球物理学报,2010,53(4):874-887.
Li Z Y, Huang B C, Fang X S, et al. Magnetostratigraphic Study and Its Geological of the Dinosaur Egg-bearing Section in Xixia Basin [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2010, 53(4): 874-887.
- [4] Huh M, Zelenitsky D A. Rich Dinosaur Nesting Site from the Cretaceous of Bosung County, Chullanam-Do Province, South Korea [J]. Journal of Vertebrate Paleontology, 2002, 22(3): 716-718.
- [5] Li G, Chen P J, Wang D Y, et al. The Spinicandatan Tylestheria and Biostratigraphic Significance for the Age of Dinosaur Eggs in the Upper Cretaceous Majiacun Formation, Xixia Basin, Henan Province, China [J]. Cretaceous Research, 2009, 30: 477-482.
- [6] Jin X S, Azuma Y, Jackson F D, et al. Giant Dinosaur Eggs from the Tiantai Basin, Zhejiang Province, China [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 2007, 44(1): 81-88.
- [7] Lee Y N, Jeong K S, Chang S K, et al. The Preliminary Research on the Dinosaur Eggs and Nests Found in the Reclaimed Area South to the Siwha Lake, Gyeonggi Province, Korea [J]. Journal of the Paleontological Society of Korea, 2000, 16(1): 27-36.
- [8] 朱光有, 钟建华, 陈清华. 河南西峡晚白垩世恐龙蛋化石的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(1): 87-92.
Zhu G Y, Zhong J H, Chen Q H. A Study of Dinosaur Egg Fossils from the Xixia Basin, Henan Province [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1998, 17(1): 87-92.
- [9] 赵资奎, 张蜀康, 王强, 等. 鲁东晚白垩世中-晚期恐龙多样性事件: 恐龙化石提供的证据[J]. 科学通报, 2014, 59(7): 586-592.
Zhao Z K, Zhang S K, Wang Q, et al. Dinosaur Diversity during the Transition between the Middle and Late Parts of the Late Cretaceous in Eastern Shandong Province, China: Evidence from Dinosaur Eggshells [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(7): 586-592.
- [10] 俞方明, 王磊, 杜理科, 等. 浙江白垩纪恐龙与恐龙蛋化石的时空分布[J]. 地层学杂志, 2012, 36(1): 77-88.
Yu F M, Wang L, Du L K, et al. Distribution of Dinosaurs and Their Egg Fossils in the Cretaceous Basins, Zhejiang Province [J]. Journal of Stratigraphy, 2012, 36(1): 77-88.
- [11] 旷红伟, 许克民, 柳永清, 等. 胶东诸城晚白垩世恐龙骨骼化石地球化学及埋藏学研究[J]. 地质论评, 2013, 59(6): 1001-1023.
Kuang H W, Xu K M, Liu Y Q, et al. Geochemistry and Taphonomy of Late Cretaceous Dinosaur Bone-beds in Zhucheng, Eastern Shandong, China [J]. Geological Review, 2013, 59(6): 1001-1023.
- [12] 张玉光, 裴静. 河南西峡上白垩统恐龙蛋化石微量元素组成及古气候探讨[J]. 古生物学报, 2004, 43(2): 297-302.
Zhang Y G, Pei J. Trace Element Combinations Upper Cretaceous Dinosaur Egg Fossils from the Xixia Basin and Discussions on Paleoclimate [J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2004, 43(2): 297-302.
- [13] 柴之芳, 马淑兰, 毛雪瑛, 等. 浙江长兴二叠系/三叠系界线剖面的元素地球化学特征[J]. 地质学报, 1986, 60(2): 139-150.
Chai Z F, Ma S L, Mao X Y, et al. Element Geochemical Characters at the Permian-Triassic Boundary Section in Changxin, Zhejiang [J]. Acta Geological Sinica, 1986, 60(2): 139-150.
- [14] 周世全, 冯祖杰, 张国建, 等. 河南恐龙蛋化石组合类型及其地层时代意义[J]. 现代地质, 2001, 15(4): 362-369.
Zhou S Q, Feng Z J, Zhang G J, et al. Oolithias Assemblages in Henan Province and Its Ages Ignificances [J]. Geoscience, 2001, 15(4): 362-369.
- [15] 周世全, 冯祖杰. 河南恐龙蛋化石层位及其上、下界限问题[J]. 资源调查与环境, 2002, 23(1): 68-76.
Zhou S Q, Feng Z J. The Layer of Dinosaurian Eggs Fossil and the Irrelations to the Upper-Lower Boundaries in Henan Province [J]. Resources Survey and Environment, 2002, 23(1): 68-76.
- [16] 程政武, 方晓思, 王毅民, 等. 河南西峡盆地产恐龙蛋地层研究新进展[J]. 科学通报, 1995, 40(16): 1487-1490.
Cheng Z W, Fang X S, Wang Y M, et al. New Progress of Produced Dinosaur Egg Strata in Xixia Basin of Henan Province [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(16): 1487-1490.
- [17] 方晓思, 张志军, 庞其清, 等. 河南西峡白垩纪地层和蛋化石[J]. 地球学报, 2007, 28(2): 123-142.
Fang X S, Zhang Z J, Pang Q Q, et al. Cretaceous Strata and Egg Fossils of Xixia Basin, Henan Province [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2007, 28(2): 123-142.
- [18] 周世全, 李占扬, 冯祖杰, 等. 河南西峡盆地恐龙蛋化石及埋藏特征[J]. 现代地质, 1999, 9(3): 13-15.
Zhou S Q, Li Z Y, Feng Z J, et al. Oolithia of Dinosaurs Distributed in the Xixia Basin of Henan Province and Its Buried Features [J]. Geoscience, 1999, 9(3): 13-15.
- [19] 冯祖杰, 周世全, 李占扬, 等. 豫西南晚白垩世红层时代厘定及其意义[J]. 岩相古地理, 1999, 18(3): 320-328.
Feng Z J, Zhou S Q, Li Z Y, et al. The Age of the Late Cretaceous Red Beds in Southwestern Henan Province

- [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1999, 18(3): 320–328.
- [20] 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(自然科学版), 1997, 21(6): 110–113.
Zhu G Y. Stratigraphy and Sedimentary of Red Beds in Xixia Basin of Henan Province[J]. *Petroleum University (Natural Sciences Edition)*, 1997, 21(6): 110–113.
- [21] 王德友, 何萍, 张克伟. 河南省恐龙蛋化石研究[J]. 河南地质, 2000, 18(1): 15–31.
Wang D Y, He P, Zhang K W. The Study of Fossil Dinosaur Eggs Found in Henan[J]. *Henan Geology*, 2000, 18(1): 15–31.
- [22] 李艳芳, 蔡厚安, 梁汉东, 等. 西峡晚白垩世恐龙蛋化石宏观矿物组成研究及意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(2): 158–163.
Li Y F, Cai H A, Liang H D, et al. A Study on the Macro Mineral Compositions of the Dinosaur Egg Fossils in the Late Cretaceous Collected from Xixia Basin, Henan Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2006, 36(2): 158–163.
- [23] 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.
Lu W C, Cui B Q, Yan S Q, et al. Isotope Stratigraphic Curves of Devonian Marine Carbonates in Ganxi Profile[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 21(3): 12–19.
- [24] 郑鸾, 王邦骐, 刘念. 一些恐龙蛋与现生鸟类蛋的研究[C]//董为编著. 第十三届中国古脊椎动物学学术年会论文集. 北京: 海洋出版社, 2012: 69–82.
Zhen L, Wang B Q, Liu N. Research Some Dinosaur Eggs and Modern Birds Eggs [C]//Dong W (eds). *Proceedings of the Thirteenth Annual Meeting of the Chinese Society of Vertebrate Paleontology*. Beijing: Ocean Press, 2012: 69–82.
- [25] 罗曼克维奇著, 温春奇译. 现代生物圈中生命物质的生物地球化学[J]. 国外地质, 1992(4): 38–45.
Luo M K Q (eds), Wen C Q (Translator). *Biogeochemical of the Modern Biosphere Living Matter* [J]. *Foreign Geology*, 1992(4): 38–45.
- [26] 李学仁, 张占仓, 张震宇. 南阳盆地恐龙蛋化石古地理环境初探[J]. 地域研究与开发, 1995, 14(4): 82–87.
Li X R, Zhang Z C, Zhang Z Y. A Preliminary Study on the Palaeogeographical Environment of Dinosaur-egg Fossils in Nanyang Basin [J]. *Areal Research and Development*, 1995, 14(4): 82–87.
- [27] Rudnick R L, Gao S. Composition of the Continental Crust[M]//Rudnick R L (eds). *The Crust, Treatise in Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 1–64.
- [28] 陈友红, 朱节清, 王晓红, 等. 恐龙蛋壳化石微区的元素组成与分布的质子探针研究[J]. 核技术, 1997, 20(3): 158–163.
Cheng Y H, Zhu J Q, Wang X H, et al. Trace Element Composition and Distribution in Micron Area of Dinosaur Eggshell Fossils Determined by Proton Microprobe[J]. *Nuclear Techniques*, 1997, 20(3): 158–163.
- [29] 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.
Zhao Z K, Ye J, Li H M, et al. Extinction of the Dinosaurs across the Cretaceous-Tertiary Boundary in NanXiong Basin, Guangdong Province [J]. *Vertebrata Palasiatica*, 1991, 29(1): 1–20.
- [30] 马配学, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 地外撞击作用与地球灾变环境[J]. 地质评论, 1995, 41(1): 20–25.
Ma P X, Chai Z F, Mao X Y, et al. Extraterrestrial Impact Events and Catastrophic Environment of the Earth [J]. *Geological Review*, 1995, 41(1): 20–25.
- [31] 杨卫东, 陈南生, 倪师军, 等. 白垩纪红层碳酸盐岩和恐龙蛋壳碳氧同位素组成及环境意义[J]. 科学通报, 1993, 38(23): 2161–2163.
Yang W D, Chen N S, Ni S J, et al. The Environmental Significance and Oxygen Isotope Composition of the Dinosaur Eggshell and the Cretaceous Red-beds Carbonate[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993, 38(23): 2161–2163.
- [32] Zhao Z K, Mao X Y, Chai Z F, et al. A Possible Causal Relationship between Extinction of Dinosaurs and K/T Iridium Enrichment in the Nanxiong Basin, South China: Evidence from Dinosaur Eggshells[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2002, 178: 1–17.
- [33] 周世全, 冯祖杰, 王德有, 等. 河南西峡盆地恐龙蛋化石及略论恐龙灭绝问题[J]. 岩相古地理, 1998, 18(5): 57–63.
Zhou S Q, Feng Z J, Wang D Y, et al. The Dinosaur Egg Fossils from the Xixia Basin, Henan with Discussions on Dinosaur Extinction [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1998, 18(5): 57–63.
- [34] 方晓思, 卢立伍, 蒋严根, 等. 浙江天台盆地蛋化石与恐龙的灭绝[J]. 地质通报, 2003, 22(7): 512–520.
Fang X S, Lu L W, Jiang Y G, et al. Cretaceous Fossils Eggs from the Tiantai Basin of Zhejiang, with a Discussion on the Extinction of Dinosaurs[J]. *Geological Bulletin of China*, 2003, 22(7): 512–520.

Trace Element Determination of Late Cretaceous Dinosaur Eggshell Fossils from Xixia Basin, Henan Province by ICP-OES and Its Implications for Extinction of Dinosaurs

WANG Xiao-wei^{1,2,3}, YAO Xiao-yong^{1,2}, XU Xue-yi^{1,3*}

- (1. College of Earth Science and Resources of Chang'an University, Xi'an 710054, China;
- 2. Geological Museum, Chang'an University, Xi'an 710054, China;
- 3. Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

Abstract: Dinosaur egg fossils are important for exploring the survival and extinction of the dinosaurs. Current researches on dinosaur egg fossils are concentrated in their biology and burial features. In this study, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was used to determine trace element composition of twelve dinosaur eggshell fossils in the late Cretaceous from Xixia basin and their surrounding rocks, in order to the relationship between trace elements and the extinction of dinosaurs. Results show that the dinosaur eggshell fossils are depleted in organic elements such as C, N, P and S, and mainly consist of essential elements such as Ca, Al, Mg, Fe and K and other trace elements such as Sr, Mn, Ba, La, Zn, B, V, Co and Ir. Abnormal high Ir and Sr may be related to the extraterrestrial impact event causing the dramatic changes of the ecological environment. Element assemblages indicated that the climate during the late Cretaceous in this area might have been semiarid to arid. Abnormal high Ir and Sr in the environment probably have caused structure and pathological changes of those eggs within the dinosaurs. Thereby the dinosaur eggs could not be hatched, which probably resulted in the gradual demise of dinosaurs. This study provides an important basis for investigating the living environment of dinosaurs, causes of extinction and the late Cretaceous climate.

Key words: dinosaur eggshell; trace elements of life; strontium and iridium; obvious abnormal; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry