

湖泊自生碳酸盐氧同位素环境记录研究: (二)问题

曾 承, 王臣 旗

(阜阳 师范学院社会发展学院, 安徽 阜阳 236041)

摘 要: 对前人提出的湖泊自生碳酸盐氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_\text{C}$) 多种环境解释模型作了评述, 指出了各种模型存在的局限性。提出在利用 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 变化进行气候和环境变化研究时, 需注意气温对湖泊 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 的影响机制, 湖水不同深度层的水温差异对化学沉积和介壳碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响, $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 和湖泊水位、降水 $\delta^{18}\text{O}$ 湖水盐度的关系, 碎屑和自生碳酸盐矿物的分离, 湖泊不同碳酸盐矿物间 $\delta^{18}\text{O}$ 差值的确定, 单矿物同位素组成的测试, 不同前处理方法对 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 测定的影响, 以及碳酸盐沉积时的不平衡效应等问题。

关键词: 湖泊自生碳酸盐, 氧同位素, 环境变化

中图分类号: P597.2

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2009)03—0001—09

前人提出的湖泊自生碳酸盐氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_\text{C}$) 变化的多种环境解释模型, 揭示了 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 在环境变化研究中的意义, 在一定程度上反映了最近二三十年, 尤其是近十年以来这方面研究工作的概貌和进展。但在应用每一种环境解释模型进行 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 气候及环境意义判读时, 都必须注意该模型可能存在的诸多局限性, 本文对此进行了归纳和述评。

1 气温对湖泊自生碳酸盐氧同位素组成的影响机制

水温对 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 的影响较小, 水温每变化 1°C , $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 仅变化 0.26% 左右^[1], 水温的变化常不足以引起 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 大幅度的变化, 尤其对于内陆封闭湖泊。

碳酸盐常形成于暖季, 反映的是暖季平均温度, 而非全年均温^[2-6]。因此, 青海湖、色林

错、松西错 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 恢复结晶温度的计算结果, 其结晶温度比这些地区的年平均气温高 $10 \sim 12^\circ\text{C}$, 不应被解释为可能是由于湖泊自生碳酸盐的沉淀过程要释放出二氧化碳气体所致, 也许这一过程只有在湖面冰层消融后才能正常进行^[7]。而岱海地区近 800 a 来的古气温也不必根据 30 a 平均年气温与表层沉积物反演所得古水温之差进行校正得到。

形成于湖水表层的化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化反映湖水表层水温, 形成于湖水底层的生物碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化反映湖水底层水温。湖水表层水温与气温变化较为一致, 二者常同步变化, 而湖水底层水温与气温变化常常不一致, 二者并不同步变化。特别对于深湖而言, 更是如此, 因为深湖湖底水温几乎常年保持恒定, 而与气温变化几乎无关。

气温对湖泊碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ 值的影响不同于水温对湖泊碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响, 其影响极

收稿日期: 2008—11—17 修回日期: 2009—03—27

基金项目: 阜阳师范学院 2008 年度博士科研启动项目; 阜阳师范学院教学研究项目 (2008 JYXM45); 湖北省教育厅科学技术研究重点项目 (B200625003); 中国科学院黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目 (SKLQG0713); 国家自然科学基金 (40872114)

作者简介: 曾 承 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要从事地球化学和环境变化研究。

为复杂,一方面气温直接通过影响湖泊表层水温来影响化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化;另一方面,一个地方的气温往往与当地降水的量及其 $\delta^{18}\text{O}$ 值、相对湿度及蒸发量等因素密切相关,气温可以间接通过影响它们来影响湖水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化,进而影响湖泊碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化。如降水的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_p$) 所具有的“温度效应”、“纬度效应”和“高程效应”都与气温有关;降水的 δ 值与气温正相关。我国季风气候区雨水的同位素组成的季节变化不同于一般的“温度效应”,夏季雨水的 δ 值低于冬季雨水的 δ 值^[4-6]。气温、大气相对湿度与蒸发量之间存在复杂的影响机制^[8-9]。

根据碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值与水温负相关进行气温定量重建,似乎已不太可能;同时研究也表明温度变化对湖泊碳酸盐同位素影响的综合效果使得高的温度有利于湖泊碳酸盐矿物富集重氧同位素^[10-12]。水温对湖泊碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响更多体现在通过控制大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 进而影响外泄型淡水湖泊(湖水滞留时间较短) $\delta^{18}\text{O}$; 由于湖面蒸发是完全闭流型湖泊排泄的唯一途径,湖水滞留时间较长,湖泊水体 $\delta^{18}\text{O}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_w$ 的变化受有效湿度 (P-E) 和滞留时间的控制远大于温度的影响。因而, $\delta^{18}\text{O}_w$ 与温度间的统计模型,则具有明显的时空局限性。

2 湖水不同深度层的水温差异对化学沉积、介壳碳酸盐氧同位素组成的影响

青海湖 14.5 ~ 10.5 ka BP 期间,介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值总体较高且波动幅度较大,而化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值则总体较低,波动幅度也较小,两者测定结果差异明显^[13-14]。

湖泊表层水温变化与气温几乎同步,幅度亦大,而湖泊底层水温变化很小,在表层和底层水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值相差无几,且底层水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值略低的情况下,沉积物同一层位的介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动范围应该小于化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动范围。笔者曾将青海湖在 14.5 ~ 10.5 ka BP 期间介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动较大的原因归结为当时青海湖水体很浅,缺少缓冲 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值波动的能

力^[15],但这种解释只是在一定程度上说明了介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动范围在某些情况下可以很大。至少有两个问题尚待解决:一是这种影响为何只造成介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值变幅较大,而化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值变幅较小;二是为什么介壳 $\delta^{18}\text{O}$ 值变幅会超过化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值变幅。这表明“浅水位缺少缓冲 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值波动的能力”^[15] 的解释即便合理,也绝非唯一因素,应该有其它方面的因素影响,限于目前的研究成果和资料,不能充分展开讨论,需要分析更多相关研究资料,考察比如类似情况是否在青海湖其它孔位或是青海湖以外的湖泊体系出现。

青海湖的研究表明,化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值只比生物碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值低约 1‰ ~ 1.7‰,如果这种差异只是由湖泊表层和底层水温差异所致,则水温差只有 4 ~ 6 °C 而已。因此,可能还有其它原因,诸如化学沉积和生物碳酸盐可能形成于不同的季节,或者也与化学沉积碳酸盐夏季形成于湖泊表层水体蒸发强烈导致表层水体氧同位素值偏高有关^[16]。

正是由于水深导致了生物碳酸盐与化学碳酸盐之间氧同位素值的较大差异,加之即使在相同条件下形成的介壳也比化学碳酸盐氧同位素值高出 0.8‰ 左右^[11],所以在测量碳酸盐氧同位素值时,最好不要把化学与生物成因的碳酸盐混在一块做,除非某种成因碳酸盐占主导地位,否则氧同位素值的变化很难被界定为是气候环境变化所致,还是不同成因碳酸盐百分含量变化所致^[17]。

3 湖泊碳酸盐氧同位素组成和湖泊水位的关系

研究表明,对于内陆封闭湖泊而言,如果湖泊入流量等于出流量,湖泊水位和体积就会大致保持恒定。随着时间的推移, $\delta^{18}\text{O}_w$ 将会趋近于稳定状态值 δ_s^{18} 。但对于 δ 的变化情况,不同学者观点各异。Pearson^[19] 认为,在蒸发的某阶段,湖水 δ 值能达到平衡状态值 δ_s 是因为假定湖水蒸发遵循经典的 Raoult 法则,即液体中不同同位素蒸气压取决于其摩尔每升数,而不少的实验^[20] 及实际研究^[18-22] 却揭

示出不同的结果。Lister^[43] 认为湖水 δ 值达到平衡状态值 δ_e 表示入流水和蒸发水的 δ 值相同, 在不同情形下 δ_e 的波动可由气候或水文状况变化引起, 波动前后 $\delta^{18}\text{O}_w$ 的变化幅度可能变化也可能不变, 但变化趋势不变。部分学者^[4-9] 研究则表明, δ_e 值完全取决于与气候环境密切相关的参数, 即入流水的平均同位素组成、空气相对湿度、大气水汽平均同位素组成及地面温度, 而与水位波动无关。

在根据碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化推测湖泊水位变化时, 当两个层位的时间间隔太长时, 这种对比推测的可靠性值得怀疑, 即使是相邻两个层位在对比推测时也得小心。因此, 气候变化导致的湖水水位回到之前状态前不意味着 $\delta^{18}\text{O}$ 也会回到原来的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[23], 不能直接根据 $\delta^{18}\text{O}$ 记录推导出湖水容积^[5, 23]。对于蒸发相对稳定的干旱区封闭湖泊而言, $\delta^{18}\text{O}_c$ 可能反应有效湿度 (P-E), 进而反映降水的多少^[5]。

全新世早、中期 (8 ~ 3.5 ka BP), 青海湖 $\delta^{18}\text{O}_c$ 值缓慢而稳定地上升了 6‰ 左右。有学者认为是在气候相对稳定的条件下, 湖水不断蒸发而引起重同位素的富集^[13], 或者是由夏季风的逐步退却, 贫重同位素的季风降水减少引起的, 此时湖水水位逐步降低^[4, 6], 但岩性特征表明在 8 ~ 6.7 ka BP 水位不断上升至全新世最高, 超过现在 12 m, 随后水位处于静止的深水环境^[13]。显然, 此阶段水位上升, 而 $\delta^{18}\text{O}_c$ 值却反而上升, 笔者对此解释为蒸发导致水位下降和 $\delta^{18}\text{O}_c$ 值上升, 夏季季风降水导致水位上升和 $\delta^{18}\text{O}_c$ 值下降, 降水多于蒸发, 故水位上升, 而低降水 δ 值对湖水 δ 值的减小程度小于蒸发对湖水 δ 的增大程度^[15], 但这种解释是否合理, 尚需探讨。

4 湖泊碳酸盐氧同位素组成与降水氧同位素组成的关系

在影响降水氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_p$) 变化的几大效应中, “温度效应”和“降水量效应”均不适用于我国季风区, 即季风气候抑制和掩盖了温度效应。夏季风带来的是贫重同位素的雨

水^[7], 其机理值得探讨。一种观点认为^[7, 24], 季风区夏季风盛行时重同位素被贫化是由于海洋水汽在长途输送过程中经历了较大的分馏和多次冷凝过程, 剩余水分稳定同位素比率较低, 并导致降水中稳定同位素比率较低。但为什么在冬季风盛行时, 降水中稳定同位素不会因为同样的原因而降低^[25], 或者其降幅偏小? 另一种观点认为^[26], 来自海洋的水汽中的重同位素比率低, 而来自大陆性气团的水汽中的稳定同位素比率高。事实上, 海洋代表了全球大气水分稳定同位素的源, 从海洋蒸发的水汽中的重同位素比率均高于经过冷凝过程后剩余水汽中的重同位素比率, 实际调查和模拟分析都可证明这类现象^[27-29]。

据此对青海湖全新世初期和早期 $\delta^{18}\text{O}_c$ 值变化的环境解释也正面临越来越多新证据的质疑。如“青海湖全新世早、中期, $\delta^{18}\text{O}_c$ 值缓慢而稳定地上升了 6‰ 左右”被解释为由夏季风的逐步退却, 贫重同位素季风降水减少引起的, 此时湖水水位逐步降低^[6, 30]。关于青海湖全新世早中期的水位变化, 一种看法是在下降^[4, 6, 31], 另一种看法是在上升^[3, 14, 15, 32]。其实夏季降水 δ 值的高与低只是相对于冬季降水而言, 均低于湖水 δ 值, 在这种情况下, 只要是降水减少, 湖水 δ 值肯定增加, 与降水 δ 值的高低无关系, 降水 δ 值的高低只能影响湖水 δ 变化程度而已。与此同时, 降水 δ 值的年际变化在青藏高原东北部基本上还是遵循与温度正相关的“温度效应”^[33-34]。由于对影响 $\delta^{18}\text{O}$ 的气温等因子观测的时间比较短, 以及高原上气象站为数极少等原因, 目前所建立的 $\delta^{18}\text{O}$ -(时间) 关系还需进一步完善和量化^[35]。

在湿润一半湿润地区开放湖泊体系中, 湖泊的水量和同位素平衡主要由地表径流和地下水体的注入和外泄控制, 湖水的滞留时间短, 气候变化, 如气温降低造成降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的偏负等会直接影响湖水 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化^[36]。这种类型的湖泊 E/P 很小, 蒸发在湖泊的水均衡中起次要作用, $\delta^{18}\text{O}_c$ 的变化主要受降水影响。即 $\delta^{18}\text{O}_c$ 的变化主要反映当地雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化情况, 但也得注意滞留时间的影响。此外, 湖泊面积占流域面积的比例也应该加以考虑, 因为降水的

$\delta^{18}\text{O}$ 值在短时间尺度上变化幅度较大, 需要“较大”(相对于流域面积)的湖泊对这种短期较大变幅加以混合均化以反映年均降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值。而降水 δ 值的季节变化则对较小的滞留时间较短的湖泊影响较甚。即使湖泊滞留时间较长但如果存在分层, 那么表层水体 δ 值也主要反映雨季降水 δ 值而非全年降水 δ 值均值。所以, 在以蒸发为主导, 湖水滞留时间较短或是湖水存在分层的情况下, 湖水 δ 值乃至湖泊碳酸盐 δ 值很难反映年均降水 δ 值^[17, 37]。这种湖泊一般分布于高纬地区, 化学碳酸盐可能形成于每年的同一季节, 且湖泊表层水温大致相等^[38]。

5 湖水盐度与湖泊自生碳酸盐氧同位素组成的关系

大布苏湖 $\delta^{18}\text{O}$ 与盐度呈负相关, 可能是温度升高时, 湖水中重碳酸根离子产生的富重同位素的 CO_2 逸出的缘故^[39]。

W ei^[6] 将色林错化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于青海湖生物碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值部分归结为“盐度效应”。实际上, 色林错湖水盐度要略高于青海湖湖水盐度^[40]。笔者认为, 色林错化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于青海湖生物碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值或许与水深导致的湖表与湖底水体温差有关, 但即使是把处于同一地区相邻的两湖泊碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行对比时也应谨慎。

利用实验室蒸发模拟试验, 获取湖水盐度与氧同位素之间的定量关系, 不失为一种有效方法, 但这种方法的效果取决于对环境真实气候环境条件的逼近程度。同时, 这种方法的时空的局限性也是显而易见的。

6 碎屑和自生碳酸盐矿物的分离

湖积物中碳酸盐具有多源性, 既有陆源原生的碎屑碳酸盐, 又有湖泊自生的次生碳酸盐, 即使是介形类也可能部分源于入湖河流。前者代表陆上环境, 后者主要受湖泊环境控制, 二者贮存的气候及环境信息截然不同, 因此需要对二者进行区分。区分的办法包括: 一是验明湖泊流域土壤中的碳酸盐含量, 如果含量偏高, 则

极可能有部分原生碳酸盐混入; 二是在显微镜下观察碳酸盐矿物的颗粒形态, 原生碳酸盐矿物由于长距离搬运, 磨圆度较高, 棱角较少, 而次生碳酸盐则相反; 三是碳酸盐矿物的粒径, 一般认为外源碳酸盐颗粒相对于湖泊自生碳酸盐较粗, 而相对较细的可能是湖泊自生的。

7 湖泊不同碳酸盐矿物间氧同位素组成差值的确定

研究表明, 不同成因碳酸盐同位素值之间存在明显差异。对于生物成因碳酸盐而言, 即使同一介形类不同属种间的同位素差异也非常明显, 甚至超过 1‰ ^[13, 17, 41-45]。而对于化学成因碳酸盐而言, 不论根据高温实验外推的结果^[46], 还是低温实验^[42, 47]或实际测试, 均表明同属化学成因的不同类型碳酸盐矿物的同位素值也存在很大差异。实验研究表明, 湖积物碳酸盐中白云石和/或文石相对含量增高, 碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值上升^[5, 48]。

8 单矿物同位素组成的测试问题

正是因为不同碳酸盐矿物间氧同位素组成存在比较大的差异, 在实际研究过程中需要分别测试, 而不能混合在一起分析, 这是目前高分辨率古气候研究的基本要求。对于生物成因碳酸盐而言, 可以挑选同一属种进行分析测试, 对于化学成因碳酸盐而言, 由于颗粒极细且常以不同矿物形式高度混杂, 分离矿物难度极大。

曾有学者考虑在不分离碳酸盐矿物的情况下, 利用两种碳酸盐矿物的不同活性, 控制适当的反应温度和时间, 在一份样品中分步收集制样时磷酸与方解石和白云石反应生成的 CO_2 , 然后分别进行同位素比值的测定^[49-50]。但不能确定某种矿物在先反应分离时另外一种矿物是否同时参与反应, 以及不能确定先反应分离的矿物是否完全反应完, 即余下的碳酸盐矿物是单矿物而非混合样。

另外一种思路是通过化学反应除去某几种碳酸盐矿物, 从而分离出单一类型。常见的是分离出白云石, 不同学者采用了不同反应条件

进行不同尝试, 如采用含醋酸钠的醋酸^[51-52]、稀盐酸^[53]、磷酸^[54-55], 但这些实验方法均因碳酸盐矿物颗粒太细(细粒白云石会溶于以上各种酸液), 以及富镁方解石的存在而受到极大限制。Hill^[56]利用白云石和方解石在含磷酸氢二钠的乙二胺四乙酸(diNa-EDTA)中的溶蚀性质不同, 成功除去样品中的方解石、高镁方解石及文石。Glover^[57]通过实验详细研究了不同的 EDTA 浓度、 pH 温度、时间以及粒径对溶解反应的影响。Babcock^[58]提出用 diNa-EDTA 分离白云石的具体实验方案, 用 0.27 mol/L 的溶液 (pH 为 $6.0 \sim 6.5$ 通过加入 NaOH 颗粒控制 pH) 与样品反应, 在反应过程中搅拌, 且保证 pH 值不变(必要时可加入酸), 15 min 后反应结束离心, 做 XRD 观察样品中方解石、高镁方解石或文石是否除去, 否则再次反应, 如果连续 $3 \sim 4$ 次反应后都不能有效除去方解石、高镁方解石或文石, 则重新用 diNa-EDTA 溶液与样品反应, 直到分离出纯的白云石为止。需要通过预实验确定符合具体样品实际的实验条件^[9]。

如果白云石富含镁, 则可能出现白云石部分被溶, 因为富镁白云石和高镁方解石在 diNa-EDTA 中的溶解性质很相似。如果样品中碳酸盐矿物以方解石或文石或以二者为主, 白云石缺失或极少, 如 QH4B 岩芯部分层位白云石相对含量仅 4% ^[14, 59], 该方法则受到一定限制。

9 不同前处理方法对湖泊自生碳酸盐氧同位素值测定的影响

由于湖泊生物碳酸盐样品不同的前处理方法可能会影响到稳定同位素测试结果的重现性和辨析率以及实验室之间数据的可比性, 采用有效的方法对介形虫壳体进行预处理是保证介壳稳定同位素测试的一个关键环节^[60]。介壳表面很容易沾污粘土、有机物以及其它矿物颗粒, 这些污染物会影响到测定结果的准确性和真实性, 使得一些环境变化信息可能丢失或无法显现。因此, 在进行介壳稳定同位素测定之前, 需要去除样品表面附着的有机物以及其它

污染物, 到目前为止, 不同的研究者所采用的前处理方法也不尽相同^[13, 61-65], 而不同前处理对介壳氧同位素值影响差异较大, 导致了不同实验结果的不可比性。通常认为, 用甲醇及 H_2O_2 溶液可以去除样品污染的有机物^[63, 66], 而用去离子水超声清洗样品可以去除样品表面沾染的一些矿物颗粒及粘土矿物^[61-62]。一般不采用焙烧以及使用次氯酸溶液处理样品的方法, 原因在于焙烧可能会使其发生矿物学改变而影响稳定同位素的测定结果^[66], 而使用次氯酸钠溶液处理珊瑚礁样品会导致样品中的 CaCO_3 被溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所替代^[67]。通过对不同方法的对比研究, 有学者提出对于介壳氧同位素测试而言, 用双氧水及去离子灰化处理较好^[68]。

有学者通过对同一样品不同条件对比实验(去离子水清洗, 清洗后只用甲醇处理, 清洗后再次用去离子水和甲醇处理, 清洗后再次用去离子水和 H_2O_2 溶液处理)发现, 各种前处理方法对介壳样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值没有明显影响。从所有样品每种处理方法的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值来看, 每种处理方法的介壳样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值没有很大差别, 均在仪器测试误差范围之内。进而认为在对介形虫样品进行氧同位素测试之前, 不需要对清洗干净的介壳样品进行处理^[45, 60]。

有研究表明, 用去离子水洗过的碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-6\permil \sim -0.3\permil$, 而未洗的为 $-4.5\permil \sim -13\permil$, 差值远远超过分析误差, 原因在于未洗的样品在干时会形成 Na_2CO_3 , 而快速形成的 Na_2CO_3 $\delta^{18}\text{O}$ 接近于溶解 HCO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 比水体 $\delta^{18}\text{O}$ 重出约 $8\permil$ ^[69-70], 并且随着 Na_2CO_3 相对含量的增加, 洗与未洗的 $\delta^{18}\text{O}$ 差值越大^[71]。 Na_2CO_3 的浓度基本反映水体碱度, 而 CaCO_3 浓度则源于 Ca^{2+} 的输入, 二者都是湖水容积的函数。

10 碳酸盐沉积时的不平衡效应

在一般的研究中都认为(或假定)碳酸盐是在与水体同位素平衡状态下沉淀的^[41, 72-73], 实际上很多情况并非如此^[17, 74]。有研究表明,

介形 $\delta^{18}\text{O}$ 比平衡状态预计的高, 且与平衡值的偏差因培养条件而异^[75], 或因介形种类而异^[11, 44]。这种与平衡状态的同位素差值被解释为非平衡效应或是介壳表面有高 $\delta^{18}\text{O}$ 的颗粒物^[11, 75]。影响湖泊碳酸盐沉积时同位素不平衡的原因大概包括沉积速率、H₂O 效应及小环境效应等。

湖水表层化学碳酸盐的形成与大型植物或藻类光合作用密切相关, 往往在同位素不平衡状态下形成, 因为这些植物光合作用控制着碳酸盐的饱和状态, 当在自然状态下碳酸盐尚不足以过饱和而沉淀时, 植物光合作用却可以导致其沉淀^[17]。研究实验表明, 快速沉淀的化学沉积方解石也能象慢速沉淀的化学沉积方解石一样处于同位素平衡分馏状态^[5, 76], 但在盐度极高 ($> 70\text{‰}$) 及水温较低 ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的情况下, 快速沉淀的碳酸盐则处于明显的同位素不平衡状态^[5], 而在不平衡状态下快速沉淀的碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以比在平衡状态下沉淀的碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值低 $2\text{‰} \sim 3\text{‰}$ ^[77]。至于是光合作用提升了碳酸盐的离子活性进而导致沉淀, 还是碳酸盐沉淀抵消了 CO_2 的损耗进而促进了光合作用, 是一个类似于“先有鸡还是先有蛋”的有趣课题^[78]。

对于生物碳酸盐而言, 有研究表明, 相对于平衡状态下形成的方解石, 生命效应会导致其 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高^[79], 几乎所有的淡水介形 $\delta^{18}\text{O}$ 值的生命效应均偏正 $0.3\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$ 左右^[11, 75, 79]。这种差异可能源于 H₂O 值及生物体内钙化速率的不同^[44], 但这种生命效应似乎是系统性的且因种属而异, 并且似乎在较大的温度范围内恒定^[17]。

参考文献:

[1] Valero-Garcés B L, Kelts K, Ito E. Oxygen and carbon isotope trends and sedimentological evolution of a meromictic and saline lacustrine system: the Holocene Medicine Lake basin, North American Great Plains, USA[J]. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1995, 117(3—4): 253—278

[2] Kelts K, Hsü K J. Freshwater carbonate sedimentation[M] // Lemani A, ed. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. New York: Springer-Verlag, 1978: 295—323.

[3] 张彭熹, 张保珍, 钱桂敏, 等. 青海湖全新世以来古环境参数的研究[J]. *第四纪研究*, 1994, 14(3): 225—238.

[4] 卫克勤, 林瑞芬. 内陆封闭湖泊自生碳酸盐同位素剖面的古气候意义[J]. *地球化学*, 1995, 24(3): 215—224.

[5] Li H C, Ku T L, Scott L D. Stable isotope studies on Mono Lake (California). 1. $\delta^{18}\text{O}$ in lake sediments as proxy for climatic change during the last 150 years[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1997, 42(2): 230—238.

[6] Wei K, Gasse F. Oxygen isotopes in lacustrine carbonates of West China revisited: implications for post-glacial changes in summer monsoon circulation[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1999, 18(12): 1315—1334.

[7] 卫克勤, 林瑞芬. 论季风气候对我国雨水同位素组成的影响[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 33—41.

[8] 顾兆炎, 刘嘉麒, 袁宝印, 等. 湖相自生沉积作用与环境——兼论西藏色林错沉积物记录[J]. *第四纪研究*, 1994, 14(2): 162—174.

[9] 曾承. 青海湖及邻近地区碳酸盐同位素环境记录与季风—干旱环境变迁[D]. 西安: 中国科学院地球环境研究所, 2008.

[10] Bowen R. *Isotopes and Climate*[M]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990: 75—140.

[11] Grafenstein U, Erlenkeuser H, Trnibom P. Oxygen and carbon isotope in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and terecological effects of interest for paleoclimatic studies[J]. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1999, 148(1—3): 133—152.

[12] Xu H, Ai L, Tan L C, et al. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications[J]. *Chemical Geology*, 2006, 235(3—4): 262—275.

[13] Lister G S, Kelts K, Chen K Z, et al. Lake Qinghai, China: closed-basin lake levels and the oxygen isotope record for ostracoda since the last Pleistocene[J]. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1991, 84(1—4): 141—162.

[14] Yu J Q, Kelts K. Abrupt changes in climatic conditions across the late glacial/Holocene transition on the NE Tibetan Qinghai Plateau: evidence from Lake Qinghai, China[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2002, 28(2): 195—206.

[15] 曾承. 青海湖碳酸盐同位素环境记录再认识[J]. *盐湖研究*, 2007, 15(1): 16—19.

[16] Henderson A C G, Holmes J A, Zhang J W, et al. A carbon and oxygen isotope record of recent environmental change from Qinghai Lake, NE Tibetan Plateau[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(14): 1463—1468.

[17] Leng M J, Marshall J D. Paleoclimatic interpretation of stable isotope data from lake sediment archives[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23(7—8): 811—831.

- [18] Gonfiantini R. Environmental isotopes in lake studies [M] // Fritz P, Fontes J C, ed. Handbook of environmental isotope geochemistry Vol 2 The terrestrial environment. Amsterdam: Elsevier, 1986. 113—168.
- [19] Pearson F J, Coplen T B. Stable isotope studies of lakes [M] // Lerman A, ed. Lakes: Chemistry, geology and physics. New York: Springer-Verlag, 1978. 325—339.
- [20] Gonfiantini R. Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate [J]. Atti della Soc. Tosc. Sc. Nat., Series A, 1965, 74(1—2): 1—22.
- [21] Lloyd R M. Oxygen isotope enrichment of seawater by evaporation [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, 30(8): 801—814.
- [22] Fontes J C, Gonfiantini R. Comportement isotopique cours de l'évaporation de deux bassins Sahariens [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1967, 3(1): 258—266.
- [23] Benson L V, White J W C. Stable isotopes of oxygen and hydrogen in the Truckee River-Pyramid Lake surface water system. 3. Source of water vapour overlying Pyramid Lake [J]. Limnol. Oceanogr., 1994, 39(8): 1945—1958.
- [24] Wei K Q, Lin R F, Wang Z X. Deuterium and oxygen-18 and tritium contents of meteoric water in Beijing area [J]. Scientia Sinica (Series B), 1982, 25(8): 754—757.
- [25] 章新平, 杨大庆, 刘晶森. 北美洲降水中稳定同位素的时空分布以及 ENSO 的关系 [J]. 冰川冻土, 2006, 28(1): 29—36.
- [26] Thompson L G, Yao T D, Thompson E M, et al. A high-resolution millennial record of the south Asian monsoon from Himalayan Ice Cores [J]. Science, 2000, 289(5486): 1916—1919.
- [27] Jouzel J, Russell G, Suozzo R J. Simulations of HDO and H₂¹⁸O atmospheric cycles using the NASA GISS general circulation model: the seasonal cycle for present day conditions [J]. J. Geophys. Res., 1987, 92(14): 739—760.
- [28] Jouzel J, Hoffmann G, Koster R D, et al. Water isotopes in precipitation: Data/model comparison for present day and past climates [J]. Quaternary Science Reviews, 2000, 19(1—5): 363—379.
- [29] Cole J E, Rind D, Webb R S, et al. Climatic control of inter-annual variability of precipitation¹⁸O: The simulated influence of temperature, precipitation amount and vapour source region [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104(1): 223—235.
- [30] 林瑞芬, 卫克勤. 新疆玛纳斯湖沉积物氧同位素记录的古气候信息探讨——与青海湖和色林错比较 [J]. 第四纪研究, 1998, 18(4): 308—318.
- [31] 中国科学院兰州地质研究所, 等. 青海湖综合考察报告 [M]. 科学出版社, 1979. 21, 69—71.
- [32] 余俊清, Keltz K. 末次冰消期晚期青藏高原东北部气候变化 [J]. 第四纪研究, 2002, 22(5): 413—423.
- [33] 李泽霞, 姚檀栋, 田立德, 等. 德令哈降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 年际变化与水汽输送 [J]. 地学前缘, 2006, 13(5): 330—334.
- [34] 章新平, 施雅风, 姚檀栋. 青藏高原东北部降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化特征 [J]. 中国科学 B 辑, 1995, 25(5): 540—547.
- [35] 杨保, 施雅风. 青藏高原冰心研究进展 [J]. 地球科学进展, 1999, 14(2): 183—188.
- [36] 李军, 余俊清. 湖相介形类壳体地球化学在环境变化研究中的应用与进展 [J]. 湖泊科学, 2001, 13(4): 367—375.
- [37] Fontes J C, Gasse F, Gibert E. Holocene environmental changes in Lake Bangong basin (Western Tibet). Part I. Chronology and stable isotopes of carbonates of a Holocene lacustrine core [J]. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 1996, 120(1—2): 25—47.
- [38] McKenzie J A, Hollander D J. Oxygen isotope record in recent carbonate sediments from Lake Greifen, Switzerland (1750—1986): application of continental isotopic indicators for evaluation of changes in climate and atmospheric circulation patterns. Climate change in continental isotopic records [J]. Geophysica Monograph, 1993, 78(1): 101—111.
- [39] 沈吉, 吴瑞金, 羊向东, 等. 大布苏湖沉积剖面碳酸盐含量、氧同位素特征的古气候意义 [J]. 湖泊科学, 1997, 9(3): 217—221.
- [40] 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 等. 云南断陷湖泊环境与沉积 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [41] Gasse F, Fontes J C, Pélissier J C, et al. Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara [J]. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 1987, 60(1): 1—46.
- [42] Abeil P J, Williams M A J. Oxygen and carbon isotope ratios in gastropod shells as indicators of paleoenvironments in the Afar region of Ethiopia [J]. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 1989, 74(3—4): 265—278.
- [43] Abeil P J, Hofmann P. Holocene paleoclimates in north western Sudan: stable isotope studies on mollusks [J]. Global and Planetary Change, 2000, 26(1—3): 1—12.
- [44] Keatings K W, Heaton T H F, Holmes J A. Carbon and oxygen isotope fractionation in non-marine ostracods: results from a natural culture environment [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(10): 1701—1711.
- [45] Li X Z, Liu W G, Zhang P X, et al. Species valve size and pretreatment effects on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ostracod valves from Lake Qinghai, Qinghai-Tibet Plateau [J]. Chemical Geology, 2007, 246(1—2): 124—134.
- [46] Epstein S, Gafid L, Degens E T. Oxygen isotope studies

- on the origin of dolomites *Mj* // Craig H. et al., ed. Isotopic and cosmic chemistry. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1964. 169—180
- [47] Zhou G T, Zheng Y F. On the Direction and Magnitude of Oxygen Isotope Fractionation Between Calcite and Aragonite at Thermodynamic Equilibrium. *J. Aquatic geochemistry*, 2006, 12(3): 239—268.
- [48] Friedman G M. Temperature and salinity effects on ^{18}O fractionation for rapidly precipitated carbonates Laboratory experiments with alkaline lake water Perspective *J. ep. sodes*, 1998, 21(2): 97—98
- [49] 吴静淑, 李金城, 朱井泉. 连续测定方解石和白云石中碳氧同位素比值的方法及其意义 *J. 岩石矿物学杂志*, 1990, 9(2): 174—179.
- [50] 龚冰, 郑永飞. 不同碳酸盐与磷酸反应的 C/O 同位素效应 *J. 地球学报*, 1997, 18(增刊): 254—256
- [51] Goldsmith J R, Donald G L. Structural and compositional variations in some natural dolomites *J. J Geo.*, 1958, 66(6): 678—693.
- [52] Peterson M N, Vonder B C, Bieri G S. Growth of dolomite crystals *J. Amer J Sci*, 1966, 264(4): 257—272.
- [53] Deffeyes K S, Martin L E. Absence of carbon-14 activity in dolomite from Florida Bay *J. Science*, 1962, 136(3518): 782
- [54] Degens E T, Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites *J. Geochim Cosmochim Acta*, 1964, 28(1): 23—44
- [55] Weber J H. Oxygen isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite *J. Science*, 1964, 145(3638): 1303—1305
- [56] Hill W E, Runnels R T. Versene: new tool for study of carbonate rocks *J. Bull AAPG*, 1960, 44(5): 631—632
- [57] Glover E D. Method of solution of calcareous materials using the complexing agent EDTA *J. J Sediment Petrology*, 1961, 31(4): 622—626
- [58] Babcock R S, Atwood D K, Perry D, et al. Separation of dolomite from fine grained recent sediments *J. The American mineralogist*, 1967, 52(5): 1563—1567
- [59] Yu J Q, Kelis K, Chen K Z, et al. An arid event at the Younger Dryas time window in the N. E. Tibet-Qinghai Plateau: evidence from Qinghai Lake *J. Geolines*, 2000, 11(Aug): 38—41
- [60] 李详忠, 刘卫国, 张玲, 等. 介形虫碳氧同位素测定样品处理方法对比研究 *J. 盐湖研究*, 2007, 15(1): 5—11.
- [61] Mischke S, Fuchs D, Riedel F, et al. Mid to Late Holocene paleoenvironment of Lake Eastern Juyan (north-western China) based on ostracods and stable isotopes *J. Geobios*, 2002, 35(1): 99—110
- [62] Carlos A, Zarkian A, Peter K, et al. Holocene paleohydrology of Little Salt Springs, Florida, based on ostracod assemblages and stable isotopes *J. Paleogeogr Paleoclim Paleocool*, 2005, 225(1—4): 134—156
- [63] Rosemeier M F, Hodel D A, Brenner M, et al. A 4000-Year Lacustrine Record of Environmental Change in the Southern Maya Lowlands, Peten, Guatemala *J. Quaternary Research*, 2002, 57(2): 183—190
- [64] Muriel B, Anne J L. H_2O_2 treatment of recent coralline oxygen and carbon isotopic implications *J. Chemical Geology*, 1997, 143(3—4): 171—180
- [65] 吴敬禄, 刘建军, 王苏民. 近 1500 年来新疆艾比湖同位素记录的气候环境演化特征 *J. 第四纪研究*, 2004, 24(5): 585—589.
- [66] Gaffey S J, Kolak J J, Bronnmann C E. Effects of drying, heating, annealing, and roasting on carbonate skeleton material with geochemical and diagenetic implications *J. Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55(6): 1627—1640
- [67] Pingitore N E, Frieze R B, Seitz B P, et al. Dissolution kinetics of CaCO_3 in common laboratory solvents *J. J Sediment Petrol*, 1993, 63(3): 641—645
- [68] Keatings K W, Holmes J A, Heaton T H E. Effects of pre-treatment on ostracod valve chemistry *J. Chemical Geology*, 2006, 235(3—4): 250—261.
- [69] Craig H, Gordon L J. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere *Mj* // Tongog E, ed. Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Pisa: Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965. 9—130
- [70] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates *J. J Chem Phys*, 1969, 51(12): 5547—5558
- [71] Li H C. Isotope geochemistry of Mono Basin, California: Applications to paleoclimate and paleohydrology *D. Los Angeles Univ. Southern California*, 1995. 1—244
- [72] Tumer J V, Fritz J, Karow P E, et al. Isotopic and geochemical composition of major lake waters and implications for radiocarbon dating of major lake sediments *J. Can J Earth Sci*, 1983, 20(3): 599—615
- [73] Johnson T C, Halfon J D, Showers W J. Paleoclimate of the past 4000 years at Lake Turkana, Kenya, based on the isotopic composition of authigenic calcite *J. Paleogeogr Paleoclim Paleocool*, 1991, 85(3—4): 189—198
- [74] Teranes J L, McKenzie J A, Lotter A F, et al. Stable isotope response to lake eutrophication: calibration of a high resolution lacustrine sequence from Baldeggersee, Switzerland *J. Limnology and Oceanography*, 1999, 44(2): 320—333.

- [75] Xia J, Engstrom D R, Ito E. Geochemistry of ostracode calcite. Part I. An experimental determination of oxygen isotope fractionation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(2): 377—382.
- [76] Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3461—3475.
- [77] Fronval T, Jensen N B, Buchardt B. Oxygen isotope dise-
- quilibrium precipitation of calcite in Lake Arres, Denmark [J]. *Geology*, 1995, 23(5): 463—466.
- [78] McConnaughey T A, Whelan J F. Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake [J]. *Earth Science Reviews*, 1997, 42(1—2): 95—117.
- [79] Holmes J A, Chivas A R. Ostracod shell chemistry over view [M] // Holmes J A, Chivas A R, ed. *The ostracoda: applications in quaternary research*. *Geophysical Monograph*, 2002, 131: 185—204.

Oxygen Isotopic Records from Lacustrine Authigenic Carbonates as Environmental Change Indicators II. Critique

ZENG Cheng WANG Chen-qi

(School of Social Development, Fuyang Teachers College, Fuyang, 236041, China)

Abstract: Environmental explanation models (EEMs) of oxygen isotopic records from lacustrine authigenic carbonates ($\delta^{18}\text{O}_c$), proposed by the previous researchers, are reviewed. The paper points out the limitations of every EEM. Influencing mechanism of atmospheric temperature on $\delta^{18}\text{O}_c$, the effect of lake water temperature difference on inorganic and ostracode carbonates $\delta^{18}\text{O}_c$, the correlation of $\delta^{18}\text{O}_c$ with lake water level, $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation and salinity of lake water, the separation of primary and secondary carbonate minerals, evaluation of $\delta^{18}\text{O}$ difference between different carbonate minerals, $\delta^{18}\text{O}$ testing of signal mineral, the effect of sample preparation on $\delta^{18}\text{O}_c$, and the non-equilibrium effect as precipitating should be paid much attention to for the climatic or environmental interpretation of $\delta^{18}\text{O}_c$ records.

Key words: Lacustrine authigenic carbonate; Oxygen isotopic; Environmental change