# 湖泊无机碳酸盐矿物氧同位素组成差值 及其单矿物同位素组成的确定

曾承1,吴鑫2,钱晨阳3

 (1. 阜阳师范学院社会发展学院, 安徽 阜阳 236041; 2. 青海省安全生产科学技术中心, 青海 西宁 810001; 3. 青海注安工程咨询有限公司, 青海 西宁 810001)

摘 要:湖积物中不同无机碳酸盐矿物常常混杂在一起,其氧同位素组成(8<sup>8</sup>O)差异会影响碳酸盐 8<sup>8</sup>O环 境信息提取的可靠性。不同矿物之间 8<sup>8</sup>O差值明显且幅度不一。20~25<sup>°</sup>C时生成的白云石比 共生的方解 石富集<sup>18</sup>O可能为 0<sup>%</sup> ~ 9<sup>%</sup> 0不等,亦或方解石比白云石可能更富集<sup>18</sup>O达 0<sup>%</sup> ~ 12 3<sup>%</sup> 常温状态,相同条 件下形成的文石 8<sup>8</sup>O值较方解石高出 0<sup>%</sup> ~ 1<sup>%</sup>,或者方解石较文石 8<sup>8</sup>O值高出 0<sup>%</sup> ~ 4 47<sup>%</sup> 镁方解石 中 MgCQ,的 mol百分含量每增加 1<sup>%</sup>,其 8<sup>8</sup>O值相对于纯方解石 8<sup>8</sup>O值增加 0 06<sup>%</sup> ~ 0 17<sup>%</sup> 在利用碳 酸盐 8<sup>8</sup>O进行气候及环境研究时,不能根据某种差值进行校正,而应进行单矿物测试。由此,对不同无机碳 酸盐矿物的分离及同位素测试,推算方法进行了归纳和述评。

关键词:无机碳酸盐;氧同位素;白云石;文石;方解石

中图分类号: P597.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2010) 01-0021-08

闭流湖泊中形成的无机碳酸盐通常以多种 矿物类型(以方解石、白云石及文石为主)高度 混杂在沉积物中,其分离难度极大,研究者多选 择总碳酸盐或细粒混合组分碳酸盐进行氧同位 素组成(<sup>№</sup> O)测试。不同无机碳酸盐矿物之 间的氧同位素组成差值会影响碳酸盐<sup>№</sup> O环 境信息提取的可靠性,故其大小与程度仍然是 一个需要关注和澄清的问题。

## 1 湖泊无机碳酸盐矿物氧同位素 组成差值的确定

1.1 白云石与方解石氧同位素组成差值

高温实验外推结果 对于共生碳酸盐
 之间的氧同位素组成差异.需要知道二者之间

的同位素分馏系数 α。分馏系数 α可以通过理 论计算、实验测定和经验估计 3种方法得到<sup>[1]</sup>。 实验测定结果比较可靠,也最直观。其思路是 在一定温度下,使两种具有不同同位素组成的 化合物在高压釜中进行同位素交换反应。当两 者之间的同位素分馏达到平衡后进行冷淬处 理,把高温时的同位素分馏"冻结"起来;然后 在常温常压下分离这两种化合物,分别测定它 们的同位素组成,从而计算出该温度下两种化 合物之间的同位素分馏。经过一系列高温实 验.即可求出高温状态下  $\alpha - T$ 之间的函数关 系,再外推到低温状态。一般的实验温度为 200~1200℃,若温度太低,则反应十分缓慢无 法进行实际操作,并常采用不同的交换介质,如 用 H, O或 CQ,对于氧同位素交换, 以加快交换 谏率<sup>[1]</sup>。很多学者在一系列高温的实验研究

收稿日期: 2009-04-17;修回日期: 2009-06-03

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 (SKL1QG0713); 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。

<sup>(</sup>C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

基础上获得了共生碳酸盐之间的同位素分馏系 数与温度之间的函数关系,并在此基础上外推 得到低温状态的同位素分馏系数,进而求得两 种共生碳酸盐在低温状态时的氧同位素组成差 异。

在 350~400<sup>℃</sup>范围内, 白云石与方解石之 间的氧同位素平衡分馏方程为<sup>[2]</sup>:

 $10^{3}$   $h_{\alpha \ dol,\alpha]} = 0.56(10^{6} / \text{P}) + 0.45.$ 式中, $10^{3}$   $h_{\alpha}$ 为同位素分馏值,代表两种样品同 位素组成之间的相对差值,将此方程外推至低 温状态,得到结论:在 $25^{\circ}$ C时白云石比共生方 解石富集<sup>18</sup> O达 6.8%。

在 300~510<sup>°</sup>C范围内, 据"10<sup>3</sup>  $Pa_{dol-H_2O} = 0.45(10^6 / T^3) - 0.40^{n^{[3]}}$ 及"10<sup>3</sup>  $Pa_{caH_2O} = 2.78$ (10<sup>6</sup> / T<sup>2</sup>) - 3.39<sup>n^{[4]</sup></sup>, 可以得到白云石与方解 石之间的氧同位素平衡分馏方程:

 $10^{3}$  has do a large -2.33 ( $10^{6}$  /T) +2.99

将此方程外推至低温状态,得到结论:在 25<sup>°</sup>C时白云石比共生方解石富集<sup>18</sup> ⊙达 5.6‰

在  $100 \sim 650^{\circ}$  范围内得到白云石与方解 石之间的氧同位素平衡分馏方程<sup>[5]</sup>:

 $10^3 \text{ th}_{dol cal} = 0.45(10^6 / T) - 0.40$ 

将此方程外推至低温状态,得到结论:在 20<sup>℃</sup>时白云石比共生方解石富集<sup>18</sup> ⊙达 4.9‰

上述外推计算表明, 20~25<sup>℃</sup> (大约为地 表平均温度)时生成的白云石应该比共生的方 解石富集<sup>™</sup> ○达 4‰~7‰<sup>[2-6]</sup>。

也有研究表明, 天然样品中白云石  $\delta^{8}$  O值 较相同条件下形成的方解石高出不到  $1\%^{[2]}$ 。 面对实验外推与天然实例之间如此大不相同的 分馏差值, 有人将其归咎于自然生成的原白云 石 (  $^{\text{proto}}$  dolom its)比有序度高的白云石的  $\delta^{8}$  O 要低  $3\%^{[7-8]}$ , 但这种解释受到部分学者的质 疑<sup>[9]</sup>;或者白云石相对于方解石的同位素分馏 系数比预期的要小<sup>[9-10]</sup>;或者自然界中的共生 白云石和方解石之间没有象高温实验条件那样 达到了氧同位素平衡<sup>[211]</sup>。

2)低温实验结果 低温无机合成白云石 面临重重困难<sup>[12]</sup>;但白云石却可以在微生物新 陈代谢作用下形成,这使得在低温状态人工实 验合成白云石成为可能<sup>[13-15]</sup>。

(C在934-2028 6°C原白云石与方解石之间氧

同位素分馏差值为 2<sup>‰</sup>~4<sup>‰</sup><sup>7</sup>。而对于全新 世形成的白云石<sup>110</sup>及低温实验<sup>117</sup>所得白云石 δ<sup>8</sup>O值与共生方解石 δ<sup>8</sup>O值几乎相等或者前 者稍高一些。

 $25 \sim 45$ <sup>°</sup>C范围内, 据"10<sup>3</sup>  $h_{\alpha \operatorname{calH}_{2}O} = 18.21$ (10<sup>3</sup> / <sup>1</sup>) -32.72<sup>°</sup><sup>[18]</sup>及据"10<sup>3</sup>  $h_{\alpha \operatorname{dolH}_{2}O} = 2.73$ (10<sup>6</sup> / <sup>1</sup>) +0.26<sup>°</sup><sup>[15]</sup>修改而成的"10<sup>3</sup>  $h_{\alpha \operatorname{dolH}_{2}O} = 18.02(10^3 / \mathrm{T}) - 29.38<sup>°</sup><sup>[19]</sup>$ ,得到白云石与方 解石之间的氧同位素平衡分馏方程:

 $10^3 \ \ln_{\alpha \text{ dol} \text{ cal}} = -0.19(10^3 / \text{T}) + 3.34$ 

由此可以计算出,在 25~45<sup>℃</sup>范围内白云 石比共生方解石富集<sup>™</sup> ○达 2.70‰~2.74‰

也有学者得出白云石应该比共生的方解石 富集<sup>18</sup> 〇达 3  $\pm 1\%$  (25<sup>°</sup>C时)<sup>[20]</sup>、6<sup>%</sup>,<sup>[21]</sup> 或 2<sup>%</sup> ~6<sup>%,[21]</sup>的结论。通过对变质的白云石与 方解石集合体的同位素研究表明,处于平衡状 态的白云石比方解石  $\delta^8$  〇高出 5<sup>%</sup> ~9<sup>%,[5]</sup>。

3)实测及推算结果 青海湖的研究则表 明,在自然状态下的湖泊共生无机沉积碳酸盐 之间的氧同位素分馏效应小到几乎可以忽略不 计<sup>[23]</sup>。王宁等<sup>[24]</sup>选择青藏高原 14个湖泊现 代沉积物,通过测试总碳酸盐 🕈 〇和利用化学 方法去除方解石后余下的白云石 👌 Q结合碳 酸盐矿物各组分的相对含量,进而计算出方解 石的 ♂<sup>8</sup> ♀ 计算结果表明, 14个样品中, 剔除 可能因 TCC过低而导致的方解石氧同位素估 算误差较大的冷湖样品,无白云石的托素湖、乃 日平错及空姆错样品,以及含文石的尕海样品, 在余下的 9个样品中, 有 7个样品的方解石比 白云石更富集<sup>18</sup> Q达 0.9%~12.3%; 有 2个样 品(纳木错、普莫雍错)的白云石比方解石富 集<sup>18</sup>Q分别为 0.4%和 5.4%。方解石较共生 的白云石更富集<sup>18</sup>〇的机理值得探讨。同时, 对美国 Mana湖等湖泊的实验研究表明,湖积 物碳酸盐中,随着白云石相对含量的增高,碳酸 盐的氧同位素值上升[25-26];但作者没有给出具 体的上升幅度。

1.2 文石与方解石氧同位素组成差值

关于文石与方解石氧同位素分馏方向问题,至今有两种完全相反的观点。一方面,沉淀 实验<sup>[27]</sup>及自然观察结果<sup>[28-29]</sup>表明,文石较方, 解石富含<sup>18</sup> Q另一方面, 沉淀实验<sup>[18-19,30-31]</sup>及 自然观察结果<sup>[32-33]</sup>却表明, 方解石较文石更富 含<sup>18</sup> Q

研究表明,在相同条件下形成的文石  $\delta^{8}$  O 值较方解石  $\delta^{8}$  O值高  $0.6\% (25^{\circ}C)^{[27, 34-35]}$ ; K <sup>ini 30</sup> 的低温实验表明,在  $25^{\circ}C$ 时,人工合成 的方解石  $10^{3}$  <sup>II</sup>A 为  $10.44 \pm 0.10$  文石  $10^{3}$  <sup>II</sup>A 为  $11.01 \pm 0.01$ ,从而得出在  $25^{\circ}C$ 时文石  $\delta^{8}$  O 值较方解石  $\delta^{8}$  O值高 0.57%;且文石与方解石 的  $\delta^{8}$  O差值大小与温度基本无关<sup>[36]</sup>。

同时,低温合成实验表明,根据 " $10^{3}$  Pa  $_{a_{1}H_{2}O} = 18.21 (10^{3} / T) - 32.72$ "<sup>[18]</sup>及 " $10^{3}$  Pa  $_{a_{ra_{H_{2}O}} = 20.44(10^{3} / T) - 41.48$ "<sup>[30]</sup>,可 以得到,在 0~70<sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup><sup>°</sup></sub>, 的氧同位素平衡分馏方程为<sup>[19]</sup>:

 $10^3$  ha calara = -2.23( $10^3$  /T) +8.76.

由此可以计算出,在 0~70<sup>℃</sup>范围内,方解 石较文石富含<sup>18</sup> ○达 0.60‰~2.26%;在 25<sup>℃</sup> 时,方解石较文石富含<sup>18</sup> ○1.28‰

但 K in<sup>[37]</sup> 对由低温实验得出的"方解石较 文石富含<sup>18</sup> O<sup>,[18-19,30-31]</sup>提出了批判性解释,指 出该低温实验中的文石是在高 IH值( $OG_3^{-2}$ 含 量占主导地位)的溶液中快速形成<sup>[30]</sup>,其  $\delta^{8}$  O 值会低于在中等 IH值(HOQ<sub>3</sub>、H<sub>2</sub> OQ<sub>3</sub> OQ 含 量占主导地位)溶液中形成的文石  $\delta^{8}$  O值。因 为大量研究表明,处于平衡状态的碳酸盐溶液 中 CQ<sup>-2</sup> 远比 HCO<sub>3</sub> 贫 <sup>18</sup> O<sup>38-40]</sup>; 如有实验表 明,在 25<sup>°</sup>C时分别有"10<sup>3</sup> I<sub>2</sub> H<sub>2</sub>CQ<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O = 30.53 ± 0.08"及"10<sup>3</sup> I<sub>2</sub> CQ<sub>3</sub>--H<sub>2</sub>O = 23.71 ±0.08"<sup>[41]</sup>。 同时,文石的快速形成也导致其  $\delta^{8}$  O值偏 低<sup>[37]</sup>。

据在有水状态实验所得" $10^{3}$   $h_{\alpha calH_{2}O} =$ 2. 29( $10^{6}$ / $^{\circ}$ ) +4.06( $10^{3}$ /T) -11.01"<sup>[19]</sup>及 " $10^{3}$   $h_{\alpha araH_{2}O} =$ 3.91( $10^{6}$ / $^{\circ}$ ) -5.79( $10^{3}$ /T) + 1.92"<sup>[31]</sup>,可以得到方解石与文石之间的氧同 位素平衡分馏方程为:

 $10^{3}$  ba calara = -1. 62( $10^{6}$  /T) +9. 85( $10^{3}$  /T) -12. 93

由此可以计算出,在 25<sup>℃</sup>时,方解石较文 石富含<sup>18</sup> ⊙达 1.88%。 素平衡分馏方程为<sup>[3]</sup>:

 $10^3$  lpa calara=0. 10( $10^6$  /T) +

1. 14( $10^3$  / T) = 0. 48.

由此可以计算出,在 25<sup>℃</sup>时,方解石较文 石富含<sup>18</sup> ○达 4.47%。

对此结论, K<sup>1</sup><sup>137</sup>也提出了批判性解释, 因 为根据"阳离子的半径和数量是控制碳酸盐矿 物之间氧同位素分馏的主导因素"<sup>[14]</sup>, 碳酸钡 与方解石之间的氧同位素分馏差值应该大于文 石与方解石之间的氧同位素分馏差值; 而在 25<sup>°</sup>C 下碳酸钡比方解石氧同位素只低 2.51<sup>%[36]</sup>。

K<sup>ii1<sup>37]</sup>认为,文石与方解石之间的氧同位 素分馏差值很小,且文石相对富含<sup>18</sup> Q</sup>

对死海等湖泊的实验研究表明,湖积物碳酸盐中,随着文石相对含量的增高,蒸发加强, 碳酸盐的氧同位素值上升<sup>[25-26]</sup>。

 1.3 高镁方解石与低镁方解石氧同位素组成 差值

镁方解石包括高镁方解石和低镁方解石, 二者的区别:<sup>[42]</sup> M<sup>g</sup>C<sup>a</sup><sub>(1-3</sub>, CQ 在 <sup>x</sup>为 0.005 ~ 0.07时,为低镁方解石; <sup>x</sup>为 0.07 ~ 0.3时,为 高镁方解石。或者当 M<sup>g</sup>CQ 的 <sup>mo</sup>百分含量 低于 5%时为低镁方解石,高于 10%时为高镁 方解石<sup>[43]</sup>。

实验研究表明, 镁方解石的 <sup>8<sup>8</sup></sup> <sup>0</sup>值随着 <sup>M&CQ</sup>的 <sup>mo</sup>百分含量增加而增加<sup>[2,36]</sup>, 但增 加的程度, 不同学者观点各异。

有实验研究表明<sup>[27]</sup>,从不同 <sup>Mg</sup>含量的 (C<sup>a</sup>, M<sup>g</sup>)(HCQ)<sub>2</sub>溶液中沉淀出来的镁方解 石(M<sup>g</sup>CQ)的 <sup>mo</sup>百分含量介于 4% ~12%之 间)中, M<sup>g</sup>CQ,的 <sup>mo</sup>百分含量每增加 1%,其 <sup>δ<sup>8</sup></sup>O值相对于纯方解石 δ<sup>8</sup> O值增加 0.06%; 且高镁方解石与方解石的 δ<sup>8</sup> O差值大小与温 度基本无关<sup>[36]</sup>。但当镁方解石中 M<sup>g</sup>CQ,的 <sup>mo</sup>百分含量在 10%以上时,这种同向变化关 系消失<sup>[44]</sup>。

也有实验研究表明<sup>[43]</sup>,镁方解石中 M&O<sub>3</sub> 的摩尔百分含量每增加 1%,其 <sup>3<sup>8</sup></sup> O值相对于 纯方解石 <sup>3<sup>8</sup></sup> O值增加 (0.17 ±0.02)%,几乎 3 倍干, Taru tan<sup>[27]</sup> 的 0.06%,其原因可能源于 Hoblishing House, All rights reserved.

**在无水状态.方解石与文石之间的氧同位** (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c Tarutan<sup>[27]</sup>用的镁方解石沉淀的溶液中加入了 有机酸,与没有加酸相比会降低纯方解石  $\delta^{8}$  O 约 0.3%左右;也可能源于两个实验对 M8CQ 的 <sup>mo</sup>百分含量计算方式不同<sup>[43]</sup>。尽管 Lope<sup>[243]</sup>的实验结论与前人<sup>[27]</sup>结论相差很大,但其 外推至纯方解石时的 10<sup>3</sup> Pamg call<sub>2</sub> o值却与前人 相应值基本相等,其外推值分别为 27.9 ± 0.2<sup>[43]</sup>和 28.0~28.2<sup>[432,36,45-47]</sup>。

还有实验研究表明<sup>[44]</sup>,镁方解石相对于平 衡状态的方解石而言, <sup>& O</sup>最高可以相差 1.9<sup>%</sup>。

## 2 湖泊无机碳酸盐单矿物同位素 组成的确定

高温实验外推结果、低温实验、沉淀实验、 实际测试及推算、自然观察结果均证实了湖泊 无机碳酸盐不同矿物之间氧同位素组成存在比 较大的差异,且差异因条件而异。在实际研究 过程中不能简单地测试总碳酸盐或细粒混合组 分碳酸盐同位素组成,需要分别测试单矿物同 位素组成. 以减少不同碳酸盐矿物同位素组成 差异对碳酸盐同位素环境信息提取的干扰:这 是目前高分辨率古气候研究的基本要求。否则 总碳酸盐或细粒混合碳酸盐氧同位素组成的变 化很难被界定为是气候环境变化所致,还是不 同类型碳酸盐百分含量变化[48]或和其氧同位 素组成差异所致。由于无机碳酸盐矿物颗粒极 细且不同矿物形式高度混杂. 机械分离矿物难 度极大。前人[15-16 24 49-57]从化学分离等角度 提出了不同的单矿物同位素组成测试及计算方 法,本文对此作了归纳和评述。

2.1 控制反应条件分步收集不同矿物与酸反 应生成的 <sup>CQ</sup> 气体

1)原理 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,控制适当反应温度和时间,在一份样品中先 后分步收集制样时磷酸与方解石和白云石反应 生成的 <sup>CQ</sup>,然后分别进行同位素比值的测 定<sup>[49-30]</sup>。 种矿物在先反应时没有另外一种矿物同时参与 反应的干扰,以及如何确定先反应分离的矿物 完全反应完,即余下的碳酸盐矿物是单矿物而 非混合样。

2.2 化学分离方法

1)原理 可以考虑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<sup>[51-52]</sup>、稀盐酸<sup>[53]</sup>、磷酸<sup>[16,54]</sup>。

Hill<sup>551</sup>利用白云石和方解石在含磷酸氢二 钠的乙二胺四乙酸 (diNaEDTA)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。

G pvef<sup>59</sup>通过实验详细研究了不同的 ED-TA浓度、PH 温度、时间以及粒径对溶解反应 的影响。

Babcock<sup>571</sup>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(IH =6. 0~6. 5,通过加入 NaOH颗粒控制 IH)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 3~4 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。

Vasconcelos<sup>15</sup>则采用 0.1 <sup>moly</sup>1的 EDTA 与混合碳酸盐反应 15 <sup>min</sup>以去除样品中的方 解石和高镁方解石,去除情况用 XRD检验。

王宁等<sup>[24]</sup>则将青藏高原 14个湖泊现代沉 积物每个样品分成两份,一份用于测试 XRD及 总碳酸盐碳氧稳定同位素;另一份用 EDTA-2N<sup>3</sup>处理。将样品与 0.25<sup>mol/L, PH</sup>值为 6.6 的 EDTA<sub>2</sub>N<sup>3</sup>溶液常温磁力搅拌反应 6 b直至 将其中的方解石去除干净,离心倒掉上清液,再 次用去离子水浸洗后离心,倒掉上清液,将剩余 样品 40<sup>°</sup>C烘干 24 b 烘干的样品研磨,并过 400目筛。处理后的样品待测 XRD及碳酸盐 氧稳定同位素。

 $(C_2)$ 问题  $\delta_{+B} = \delta_{+B} = \delta_{+B} = \delta_{+B}$   $\delta_{+B} = \delta_{+B} = \delta_{+B}$   $\delta_{+B} = \delta_{+B}$   $\delta_{+B} = \delta_{+B}$   $\delta_{+B} = \delta_{+B}$   $\delta_{+B} = \delta_{+B}$ 

表示混合相的同位素组成, **à和 à**分别表示各 个组分的同位素组成, <sup>a</sup>和 b分别表示各个组 分在混合相中所占比例。

针对只有白云石和方解石组分的混合相而 言,该公式可表示为:

$$\delta_{a + dol} = \delta_{al} \times \frac{c}{c + d} + \delta_{lol} \times \frac{d}{c + d}$$

 $\hat{\alpha}_{a}$ 和  $\hat{\alpha}_{o}$ 分别为方解石和白云石的同位素值,  $\hat{\alpha}_{a+do}$ 为混合组分的同位素值;  $\frac{c}{c+d}$ 和  $\frac{d}{c+d}$ 分别 为方解石和白云石的相对含量。

实验测得  $\delta_{a_{+}do_{h}}$   $\delta_{bo_{h}} \frac{c}{c_{+}d} \frac{d}{c_{+}d}$ 后, 即可据 公式  $\delta_{a_{1}} = (\delta_{a_{+}do_{h}} - \delta_{bo_{h}} \times \frac{d}{c_{+}d}) / \frac{c}{c_{+}d}$ 得到  $\delta_{a_{h}}$ 

王宁等<sup>[24]</sup>据此获得了青藏高原 14个湖泊 现代沉积物 TCC及各组分的氧同位素值,见表 1。

表 1 青藏高原现代湖泊沉积物总碳酸盐及各组分的含量及氧同位素值<sup>124</sup>

Table 1 TCC mineral compositions and 88 O of modern surface lacustrine sed inents in Qinghai. Thet Plateau avea

样点	OTCC/%	方解石 /%	白云石 🦄	₿8O <sub>TCC</sub> /%₀	$\delta^{18} O_{cal} / \%_0$	880 <sub>dol</sub> /%0	280dol - 280cal
冷湖	11. 7	31	69	— 3. 4	12.8	-10.8	— 23. 6
大苏干湖	45	89	11	2.6	3. 9	<u>-8.4</u>	- 12. 3
小苏干湖	38. 4	85	15	— 4. 2	-3. 5	-8.7	— 5. 2
大柴旦湖	33. 4	83	17	— 2. 5	-1. 9	<u>-5.</u> 4	— 3. 5
小柴旦湖	18. 2	87	13	— 4. 3	- <u>3.</u> 9	<u>-6.</u> 7	- <u>2.</u> 8
托素湖	92	100	0	— 6. 7	-6.7	/	/
尕海	30	68	10	— 1. 3	/	<u>-6.</u> 4	/
茶卡湖	22. 3	57	43	-50	<u>-4.</u> 6	<u>-5.5</u>	- 0. 9
唐古拉-1	24. 4	95	5	-60	<u>-5.9</u>	<u>-7.8</u>	— <u>1</u> . 9
错鄂	12. 8	87	13	— 11.8	-11.2	-15. 3	— 4. 1
乃日平错	8 7	100	0	— 10. 3	-10.3	/	/
纳木错	36.5	99	1	— 10.6	-10.6	-10. 2	0. 4
空姆错	55	100	0	— 11.7	-11.7	/	/
普莫雍错	44	95	5	— 15. 9	-16.2	-10.8	5. 4

14个样品中, 剔除可能因 TCC过低而导致 的方解石氧同位素估算误差较大的冷湖样品, 无白云石的托素湖、乃日平错及空姆错样品, 以 及含文石的尕海样品, 在余下的 9个样品中, 有 7个样品的方解石比白云石更富集<sup>18</sup> Q达 0.9%~12.3%; 有 2个样品 (纳木错、普莫雍 错)的白云石比方解石富集<sup>18</sup> Q分别为 0.45% 和 5.4%。

2)问题 采用含醋酸钠的醋酸<sup>[51-52]</sup>、稀 盐酸<sup>[53]</sup>、磷酸<sup>[16,54]</sup>可以去除白云石以外的碳酸 盐矿物;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。

而采用 di-Na-EDTA去除方解石、高镁方解 石及文石的方法,除了需要通过预实验确定符 合具体样品实际的实验条件<sup>[58]</sup>之外,至少还面 临如下几方面的问题:

<sup>1</sup>.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 di NaEDTA中的溶解性质很相似。

<sup>ii</sup>.如果样品中碳酸盐矿物除方解石和白 云石外,还有文石存在,则该方法只能获得总碳 酸盐和白云石的同位素值,而得不到方解石、文 石的同位素值;如尕海<sup>[24]</sup>,可扩展出如下公式:

$$\delta_{a+do+ara} = \delta_{al} \times \frac{c}{c+d+a} + \delta_{bol} \times \frac{d}{c+d+a} + \delta_{ara} \times \frac{a}{c+d+a}$$

 $\hat{\alpha}_{a}$ 、 $\hat{\alpha}_{o}$ 、 $\hat{\alpha}_{a}$ 分别为方解石、白云石和文石的同 位素值;  $\hat{\alpha}_{a+do+a\pi}$ 为总碳酸盐同位素值;  $\frac{c}{c+d+a} \frac{d}{c+d+a}$ 分别为方解石、白云 石和文石的相对含量。式中,  $\hat{\alpha}_{a+do+a\pi}$ 、 $\hat{\alpha}_{o}$ 、 ¢ d a均可通过实验测得,但  $\hat{\alpha}_{a}$ 和  $\hat{\alpha}_{n}$ 不可得,而 只能得到方解石和文石的混合组分同位素值 δaltara, 推导如下·

$$\delta_{lo+\alpha+am} = \delta_{ol} \times \frac{d}{d+c+a} + \delta_{a+am} \times \frac{c+a}{d+c+a}$$

讲而得到

$$\begin{aligned} & \delta_{a\#am} = \left( \begin{array}{c} \phi_{lo\#am} = -\phi_{lol} \times \frac{d}{d+c+a} \\ \hline & \frac{c+a}{d+c+a} \end{aligned} \right) \\ \end{aligned}$$

白云石,则该方法不能使用。

从 
$$\delta_{a+ara} = \delta_{a1} \times \frac{c}{c+a} + \delta_{ara} \times \frac{a}{c+a}$$
可知,

δа,δπ分别为方解石和文石的同位素值,δанат 为总碳酸盐同位素值;  $\frac{c}{c+a} = \frac{a}{c+a}$ 分别为方解石 和文石的相对含量。式中、dattara、 Ca均可通 过实验测得.但 ゐ和 ゐ而不可得。

Ⅳ. 在其它各种可能的碳酸盐矿物组分混 合 ( "方解石 +白云石 "、 "文石 +白云石 " )或 单一组分情况下,可获得总碳酸盐及各组分 (或单一组分)的同位素值。但问题是一个沉 积序列中,如果某种碳酸盐矿物未连续分布,则 很难确定究竟应按多大的同位素组成差值校正 至同一种碳酸盐矿物同位素组成。

另外,青藏高原 14个湖泊现代沉积物中出 现白云石与方解石氧同位素分馏方向相反情 况<sup>[24]</sup>的机理值得探讨。

#### 3 结 语

参考文献:

湖泊不同无机碳酸盐矿物之间存在的较大 且幅度不一的氧同位素组成差异决定了要进行 单矿物同位素测试 但目前每一种测试办法均 存在其局限性。最好的解决办法在干能够准确 获得(包括测试和计算)混合组分碳酸盐矿物 中每一组分的同位素值,在此之前,仅基于总碳 酸盐或细粒混合组分碳酸盐同位素组成的古气 候环境意义判读还将继续使用。

#### O' Neil JR Epstein S Oxygen isotope fractionation in the [2] system do lom ite\_calcite\_cation dioxide J. Science 1966 152 (3724): 198-201.

- Northrop D A Clayton R N Oxygen isotopic fractionation in [3] systems containing dolomiter J. J Geo, 1966 74(2); 174 - 196
- O'Neil JR Clayton R N Mayeda TK Oxygen isotope frac. [4] tionation in tivalent metal carbonates J. J Chem Phys, 1969 (51): 5547-5558.
- Sheppard SM F Schwarca H P Fractionation of carbon and [5] oxygen i solopes and magnesium between coexisting metamore phic calcite and dolomite J. Contr Mineral Petrol 1970 (26): 161-198.
- Epstein S GrafD L Degens ET Oxygen isotope studies on [6] the origin of dolomites Mi //Cnaig H, et al eds Isotopic and cosmic chemistry Amsterdam North Holland Publishing Co. 1964 169-180
- Fritz P. Smith DGW. The isotopic composition of secondary [7] dolomites J. Geochinica et comochinica Acta 1970 (34): 1161-1174
- Matthews A KatzA Oxygen isotope fractionation during do. [8] lomitization of calcium carbonate J. Geochimica et Cosmo chimica Acta 1977, 41(10): 1431-1438.
- [9] SchmidtM, Xeflide S, BotzR, et al Oxygen isotope fraction ation during synthesis of Camg\_carbonate and implications for sedimentary dolomite formation [J]. Geochim Cosmo chim Acta 2005 69(19): 4665-4674
- Faure G Principles of isotope geology M. New York [ 10] John Wiley and Sons 1977.
- Hoefs J Stable isotope geochemistry Ml. 2nd Edition Ber [11] lin Springer verlag 1980: 147-154
- Land L S Failure to precipitate do km ite at  $25\,^\circ\!\!{\rm C}$  from di [12] lute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years J. Aquat Chen, 1998 4(3-4): 361-368.
- Warthmann R, Lith V Y, Vasconcelos Ç et al Bacterially [13] induced do lom ite precipitation in anoxic culture experiments J. Geology 2000, 28(12): 1091-1094.
- Vasconcelos C Bemascon | S Grujic D, et al Microbial me. [14]  $d\,ia\,tion$  as a possible mechanism for natural dolomite for mation at low temperatures J. Nature, 1995 377 (6546): 220-222
- Vasconcelos Ç McKenzie J A Warthmann R et al Cali [15] bration of the delta18 O paleo thermometer for do lom ite precipitated in bicrobial cultures and nature environments [ J. Geo logy 2005, 33(4): 317-320
- DegensET, EpsteinS Oxygen and carbon isotope ratios in [16] coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments J. Geochin Cosmochin Acta 1964(28): 23 -44

## [1] 郑永飞. 稳定同位素地球化学 [ M. 科学出版社, 2000. [17] Friedman I HalW E. Fractionation of <sup>18</sup> O/<sup>16</sup> O be ween (C) 1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

### 第 1期 曾 承,等:湖泊无机碳酸盐矿物氧同位素组成差值及其单矿物同位素组成的确定 27

coexisting calcite and dolomite J. Journal of Geology, 1963(71): 238-243.

- [18] Zhou G T, Zheng Y F. Effect of polymorphic transition on oxygen is otope fractionation between a tagonite calcite and water A low temperature experimental study J. Am Mineral 2005, 90 (7): 1121-1130
- [19] Zhou G T Zheng Y F On the direction and magnitude of oxygen isotope fractionation between calicite and aragonite at thermodynamic equilibrium J. Aquatic geochemistry 2006, 12(3), 239-268.
- [20] Land L S The isotopic and trace element geochem isty of dolom ite the state of the art M<sub>J</sub> //ZengerDH et al eds Concepts and models of dolom itisation Tulsa SEPM Special Publication 1980 (28): 87-110
- [21] Tucker M F, Wright V P. Carbonate Sedimentology MJ. Oxford Blackwell Scientific Publications 1990.
- [22] Humphrey JD New geochemical support for mixing zone dolom itization at Golden Grove Barbados J. J Sedi ment Res, 2000, 70(5): 1160-1170
- [23] 余俊清,曾承,张丽莎,等.青海湖不同碳酸盐矿物之
  间氧同位素分馏的评估及其环境意义[J.湖泊科学, 2004 16(3): 223-226.
- [24] 王宁, 刘卫国, 徐黎明, 等. 青藏高原现代湖泊沉积物 碳酸盐矿物氧同位素组成特征及影响因素[]. 第四 纪研究, 2008, 28(4): 591-600.
- [25] LiHÇ Stott LD, Hammond D E Ten perature and sa kin kiv effects on <sup>18</sup> () fractionation for rapidly precipitated carbonates; Laboratory experiments with alka line lake water J. Episodes; 1997, 20(3): 193-198
- [26] Friedman G M Temperature and salinity effects on <sup>18</sup> O fractionation for rapidly precipitated carbonates Laboratory experiments with a kaline lake water perspective J. epi sodes 1998, 21(2): 97-98
- [27] Tarutani T, Clayton R M, Mageda T K, The effect of Polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium cathonate and water J. Geochim Cosmochim Acta 1969, 33(8): 987-996
- [28] Smmer M A Rye D M, Oxygen and cathon isotope internal thermometry using benthic calcite and anagonite foral minifera pairs MJ //Zamman R F, ed Short papers of the Fourth International conference on geochionology cosmol chronology and isotope geology Restor USGS Open File Report 1978, 408-410
- [29] Grossman E L, Ku T L, Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic anagonite Temperature effects J. Chem. Geol., 1986 59(1): 59-74.
- [30] Zhou G T Zheng Y F An experimental study of oxygen i sotope fractionation between inorganically precipitated a ragonite and water at low temperatures J. Geochin Cos.

- [31] Zheng Y F Oxvgen isotope fractionation in carbonate and sulfateminerals J. Geochem. J, 1999 33(2): 109-126
- [32] Epstein Ş Buchshaum R Lowenstam H A et al Revised carbonate-water isotopic temperature scale[ J. BullGeol Soc Am, 1953(64): 1315-1326
- [33] Behrens EW, Land L S Subtida Holocene dolom ite Baf fin Bay Texas J. J Sed Petrol 1972, 42 (1): 155-161.
- [34] Grossman E Stable isotope analysis in live benthic fora minifera from the Southern California Borderland D. Los Angeles University of Southern California 1982
- [35] Abell P, IW illiam sM A J Oxygen and carbon isotope rations in gastropods shells as indicators of paleoenvironments in the afar region of Ethiopia J. Palaeogeography Palaeogeography Palaeoginnology Palaeoecology 1989 74(3-4): 265-278
- [36] Kim SŢ O Neil JR Equilibrium and nonequilibrium ox ygen isotope effects in synthetic carbonates J. Geochini ca et Cosmochin ica Acta, 1997, 61(16): 3461-3475.
- [37] Kim S T O Neil J R Comment on "An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperatures by G T Zhou and Y F Zheng[J]. Geochinica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(12): 3195–3197.
- [38] Usdowski Ę Michaelis J B<sub>0</sub> ttcherM B et al Factors for the oxygen isotope equilibrium fractionation between aque ous CQ, carbonic acid bicarbonate, carbonate and water (19<sup>°</sup>C)[J. Z Phys Chem, 1991(170): 237-249.
- [39] Usdowski F, Hoefs J Oxygen isotope exchange between carbonic acid bicatbonate carbonate and water a e examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotope between the carbonate species and water J. Geochin Cosmochin Acia 1993 57 (15); 3815-3818
- [40] Zeebe R E An explanation of the effect of seawater car bonate concentration on form iniferal oxygen isotopes J. Geochim Cosmochim A cta, 1999, 63 (13-14); 2001-2007.
- [41] K in SŢ MarcelG H Mucci A Mechanism s of equilibrium and kinetic oxygen isotope effects in synthetic anagonite at 25°C [J]. Geochin Cosmochin Acta, 2006, 70 (23): 5790-5801
- [42] Kelts K Chen K Z Lister G et al Geological fingerprints of climate history a cooperative study of Q inghai Lake Chinq J. Swiss Journal of Geosciences, 1989, 82(1): 167-182
- [43] Lopez C J Romanek C Ş Huenas F J et al Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite J. Geochin Cosmochin Acta 2004 68 (16): 3367-3377

mochin Acia 2003 67(3): 387–399 [44] Gonzalez LA Lohmann K C Carbon and oxygen isotopic (C)1994-2020 China Aciademic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

composition of holocene reefal carbonates J. Geology 1985 12(11): 811-814

- [45] Bottinga Y. Calculation of the fractionation factor for carbon and oxygen isotope exchange in the system calcite\_carbon dioxidewate [ J. J Phys Chem. G cosc.i, 1968, 172(3): 181-190.
- [46] O Neil JR Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation M<sub>1</sub> //Valley JW, eds Stable isotopes in high temperature geological process Reviews in Mineralo. gy 16 Washington D C Mineralogical Society of America 1986 1-41.
- [47] Lopez C J Caballero E, Huertas F J et al Chemical minera logical and isotopic behavior and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C [ J]. Geochim Cosmochim A cta, 2001, 65(19): 3219-3231
- [48] Leng M J Marshall JD Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives J. Quaternary Science Reviews 2004 23(7-8): 811-831.
- [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[.].地球学报,1997,18(增刊);254-256.

- [51] Goldsnith JR, Donald GI, Structural and compositional variations in some natural dolomites J. J Geo, 1958, 66(6): 678-693
- [52] Peterson M N, Vonder B C, Bien G S, Growth of do lom ite citystals J. Amer. J Sci., 1966, 264(4): 257-272
- [53] Deffeyes K Ş Martin L E Absence of carbon-14 activity in dolumite from Florida Bay[J]. Science, 1962, 136 (3518): 782
- [54] Weber J H Oxygen isotope fractionation between coexis ting calcite and dolomite [J]. Science, 1964, 145 (3638): 1303-1305.
- [55] HillW E Runnels R T Versene, new tool for study of carbonate rock []. Bull AAPG 1960, 44(5): 631– 632.
- [56] GiverED Method of solution of calcateous materials u sing the complexing agent EDTA J. J Sedment Petropogy 1961, 31(4): 622-626.
- [57] Babcock R Ş Awood D K, Penry D, et al. Separation of dolom ite from fine grained recent sediments J. The American mineralogist 1967, 52 (5): 1563-1567.
- [58] 曾承.青海湖及邻近地区碳酸盐同位素环境记录与季风一干旱环境变迁[D].西安:中国科学院地球环境研究所,2008.

Evaluation of Oxygen Stable Isotope Fractionation and Single M ineral Isotope Composition from Lacustrine Inorganic Precipitated Carbonates

ZENG Cheng, WU Xiri, QIAN Chen\_yang

- (1. School of Social Development Fuyang Teacher s College Fuyang 236041 China
  - 2 Qinghai Safety Science and Technology Center Xining 810001 China
    - 3. Qingha i Zhu An Engineering Consulting Co., Ltd, 810001, China)

Abstract Lacustrine inorganic precipitated carbonate minerals generally appear in the form of several types co existing in the sediments. It is of importance to calibrate a possible disparity of oxygen isotope composition  $\delta^{8} O_{c}$  between co existing carbonates whilst using  $\delta^{8} O_{c}$  as one of the environment proxies for the study of regional climatic evolution. The fractionation differences in  $\delta^{8} O_{c}$  between inorganic precipitated dolom ite and calcite can be 9% to  $12 \ 3\%$  at  $20 \sim 25^{\circ}$ C, with marked fractionation differences ranging from 1% to  $4 \ 47\%$  between aragonite and calcite at  $20 \sim 25^{\circ}$ C. As MgCO<sub>3</sub> molar content increases by 1%,  $\delta^{8} O$  of magnesian carbonate can be enriched by  $0 \ 06\%$  to  $1 \ 7\%$ . While the  $\delta^{8} O$  is impossible to be calibrated to one certain carbonate mineral based on a possible disparity the testing of single carbonate mineral  $\delta^{8} O_{c}$  proposed in the previous researches are reviewed in the paper.