湖泊沉积物中无机碳酸盐来源的确定

曾 承
（阜阳师范学院社会发展学院，安徽 阜阳 236041）

摘 要：湖泊沉积物中无机碳酸盐可能具有多源性，包括源自湖泊流域的陆源碎屑碳酸盐和湖泊自生化学碳酸盐，二者对气候或环境的指示意义迥异，在利用湖泊碳酸盐进行古气候及古环境意义判读时，必须先进行碳酸盐来源的确定。针对前人不同的碳酸盐区分办法，进行了归纳和述评。

关键词：湖泊沉积物；无机碳酸盐；沉积物源
中图分类号：P597.2 文献标识码：A 文章编号：1008－858X(2010)04－0001－05

无机碳酸盐可存在于不同气候区、不同水化学特征的湖泊沉积物中，碳酸盐可能具有多源性，包括陆源原生的碎屑碳酸盐和湖泊自生的次生碳酸盐，二者贮存的气候及环境信息截然不同，前者代表陆上环境，后者主要受湖泊环境控制，在利用湖泊碳酸盐进行古气候及古环境意义判读时，需要对二者进行区分。前人针对多个湖泊具体情况进行了不同方法的区分试验，对此进行了归纳和必要述评。

1 湖积物中碳酸盐物源的确定方法

1.1 过筛/浮洗法

湖积物中次生化学成因碳酸盐中的碳主要来自于流域原生碳解出的碳等无机碳（也可能源于大气中的碳），因此流域中的原生碳酸盐也可能部分进入湖泊，进而沉积在湖积物中。在碳酸盐矿物的粒径方面，原生碳酸盐粒径相对偏大，故可采用过筛或是浮选的办法进行区分（而大气中的碳则粒径远远小于湖泊次生化学成因碳酸盐，也可采用过筛或是浮选的办法进行区分）。

1.2 镜下鉴定法

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；因此，可以在显微镜下观察碳酸盐矿物的颗粒形态，在镜下挑选磨圆度低的棱角状的自生碳酸盐矿物进行分析测试和研究。

1.3 忽略法

假定湖积物中陆源碎屑碳酸盐相对含量较少且稳定，且不同时期碎屑碳酸盐的同位素值基本恒定，总碳酸盐、自生碳酸盐、碎屑碳酸盐同位素值分别为 δ_{Total}、δ_{Au}、δ_{In}，相对质量分数分别为 100%、Au%、In%。则有：

$$Au\% = 100\% - In\%,$$

$$\delta_{Total} = \delta_{Au} \times Au\% + \delta_{In} \times In\%。$$

在碎屑碳酸盐同位素值 δ_{In}及其相对含量 In%基本恒定且相对含量较少的情况下，总碳

收稿日期：2010－03－13；修回日期：2010－09－26
基金项目：国家自然科学基金（40872114）；国家社会科学基金（10BZS052）；安徽省高校省级人文社会科学研究项目（2010sk337）；安徽省高校省级优秀青年人才基金项目（2010SQRW113）；安徽省教育科学规划项目（JG09160）；阜阳师范学院教学研究项目（2010JYXM35）；阜阳师范学院教学研究项目（2008JYXM45）；阜阳师范学院博士科研启动项目（2008年度）
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。
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

酸盐与自生碳酸盐的含量及 δ值变化趋势是一致的，且主要是自生碳酸盐含量及 δ值的反映，即碎屑碳酸盐对总碳酸盐或自生碳酸盐而言，起着一个恒定系统误差的作用。

1.4 同位素法

1)氧同位素法 在同位素平衡的条件下，从湖水中析出的碳酸盐 $\delta^{18}O$与其宿生水体 $\delta^{18}O$之差是水温的函数。如果知道水温及水体 $\delta^{18}O$，则可计算出“理论”上的自生碳酸盐 $\delta^{18}O$，再将该“理论” $\delta^{18}O$与湖积物中实际存在的碳酸盐 $\delta^{18}O$进行比对，即可确定湖积物中碳酸盐是否自生。

关于湖水 $\delta^{18}O$的获取，部分学者[1-2]运用近年来湖水氧同位素均值代替碳酸盐沉淀时湖水同位素值的办法值得商榷，因为湖水氧同位素值在湖泊不同演化时期往往不同，尤其是水位曾发生过大幅度变化的湖泊。

大量研究已经表明植物纤维素和湖水氧同位素之间的分馏系数稳定，且不受植物种类、光合作用模式、水体温度等环境因素的影响[3-6]。Sauer[5]分别在具有不同氧同位素组成的水体中培植水生苔藓，其研究结果表明，新生长苔藓的纤维素 $\delta^{18}O$与水体 $\delta^{18}O$呈现出非常好的线性关系，两者的相关系数高达 0.999 7，误差仅为 0.2‰。这进一步证实了水生植物纤维素氧同位素可定量记录湖水 $\delta^{18}O$变化。Sauer[5]的野外和实验结果表明植物纤维素和湖水氧同位素之间的分馏系数 α约为 1.028±0.001，一般采用 1.028。运用同位素组成 δ和同位素分馏系数 α之间的关系，$(\delta^{18}O_{cellulose}+1000)/(\delta^{18}O_{water}+1000)=1.028$，即可得到 $\delta^{18}O_{water}$。

朱正杰等[7]据此对程海湖积物中碳酸盐的来源进行了辨识。测得两种水生植物纤维素氧同位素值为 22.86‰，进而得到湖水氧同位素值为 −5.14‰，据碳酸盐沉淀时平均水温为 20 ℃[8]，再据水温与碳酸盐及水体 $\delta^{18}O$的函数关系计算出碳酸盐氧同位素值为 −6.00‰，与实际测得的程海表层碳酸盐氧同位素值(−5.61‰)基本一致，从而得出程海碳酸盐为自生的结论。

2)碳同位素法 碳酸盐与湖水溶解无机碳(TDIC)在不同条件下存在碳同位素分馏，根据碳酸盐 $\delta^{13}C$值，通过计算可以在理论上得到一定温度范围(一般为暖季湖水表层水体均温变化范围)内湖水溶解无机碳的 $\delta^{13}C$变化范围，再将此范围值同湖泊表层实测 $\delta^{13}C_{TDIC}$进行比对，以确定湖积物中碳酸盐是否自生。

研究表明，程海沉积物柱芯碳酸盐碳同位素组成的变化范围为 −1.52‰至 1.54‰，平均值约 0.32‰。通过计算可得 10～25 ℃条件下湖水溶解无机碳的 $\delta^{13}C$变化范围为 −2.49‰至 1.45‰[9]，而程海湖水溶解无机碳的 $\delta^{13}C$平均值为 −1.53‰，表明了程海碳酸盐主要是自生的。Wan等[10]也利用此方法判定洱海沉积物碳酸盐亦源于自生。

1.5 其它方法

青海湖南湖盆在 3.6 Ma时随青海南山隆升，使得钻孔位置在 3.6 Ma时离入湖河流很近，但 TCC急剧下降，表明湖泊碳酸盐还是以自生为主；否则，TCC应增加[11]。

有学者利用 TCC和有机质含量的相关性判定湖泊碳酸盐自生与否。有研究表明，程海沉积物碳酸盐含量和有机质含量的相关系数为 0.4($n=108$，$P<0.01$)，呈显著正相关变化，表明藻类光合作用是导致湖泊碳酸盐形成的重要原因，也证实程海碳酸盐是自生的。云南其它湖泊中这种相关性也是存在的，表明光合作用是导致碳酸盐沉淀的主要原因，为碳酸盐自生来源辨识提供了可靠性依据[12]。

可溶性碳酸盐在湖水中过饱和，碳酸盐方可沉淀，而判断饱和与否可比较湖水离子活度积 IAP与平衡常数 K_{sp}的大小，以饱和系数 IAP/K_{sp}表示[13-14]。通过测定湖水化学参数可计算出湖水 IAP值，进而获得饱和系数。研究表明，程海在 10 ℃、15 ℃、20 ℃、25 ℃时的饱和系数分别为 2.10、2.46、2.89、3.48，表明程海碳酸盐源于自生[7]。

通过碳酸盐矿物学研究表明在程海深水处，碳酸盐化学沉积作用逐渐增强；且随水深增大，碳酸盐含量也逐渐增大，都证明程海沉积物中碳酸盐应以自生碳酸盐为主[15-16]。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

2　青海湖碳酸盐物源确定的实例启示

青海湖位于青藏高原东北隅,是我国内陆最大的闭流型水体,地处东南季风、西南季风和西风的交汇影响区,对区域降水的改变等气候变化反应敏感,其水位变化历史是研究区域季风环境演变极其宝贵和重要的环境档案。

青海湖 YLJ钻孔位于青海湖东南部的一郎剑的沙咀上,井孔精确位置为北纬 36°39′42.7″,东经 100°23′23.7″,海拔 3 200 m。孔位的确定是在对青海湖区域地质构造了解和对湖区地球物理勘探的基础上确定的,位于青海湖的南部拗陷盆地内,沉积地层相对比较稳定,表现为拉张的特点。钻探工程由青海核工业局第一勘查大队实施,采用 XY—5型岩芯钻机取芯,YLJ钻孔自 2005年 9月 29日开钻,到 2005年 11月 1日结束,进尺 626.39 m,不考虑岩芯膨胀,实际取芯 600.08 m,取芯率达到 95.8%。岩芯运回以后,储存在中科院地球环境研究所岩芯库,储存温度为 0~4 ℃。2006年 3~5月份实施了 YLJ钻孔剖芯取样工作,为了进行高精度高分辨率的研究,散样以 2 cm间距取样,分 A、B样品分装,A样为岩芯中间样品,没有任何污染,B样为靠近管壁的样品有部分泥浆混入,以备不考虑泥浆影响的测试项目使用。共取 A、B类散样各 29 493袋。对 YLJ钻孔 600余米岩芯做了古地磁年龄、磁化率、粒度、有机 C、N含量、碳酸盐含量 TCC、碳酸盐氧碳同位素值及色度等指标测试[11-17]。

我们曾试图通过镜下鉴定的方法来区分青海湖原生和次生碳酸盐矿物,但因碳酸盐矿物粒径较小且高度混杂而以失败告终。也有学者[18]对青海湖进行全碳同位素值测定。

在对青海湖 YLJ碳酸盐进行同位素值测定之前,先用 NaOH(7< pH< 8)溶液清洗样品,以去除钻孔岩芯可能有的外来附着碳酸盐,然后离心烘干,研磨过 100目筛,以保证进行同位素值测定的样品尽可能是自生[11]。

测试显示,YLJ岩芯在典型湖相沉积的第 2阶段(586.64~393.29 m),碳酸盐含量普遍偏高,变化范围为 0.84% ~74.05%,均值为 15.84%,有机碳(TOC)的变化范围为 0.103% ~3.413%,平均值为 0.417%。从曲线的变化趋势来看,碳酸盐和有机碳基本上同步变化,和<4 μm粒级的含量曲线的变化趋势也基本一致,这说明碳酸盐以自生为主,多混杂于湖相的粘粒中。在同属典型湖相沉积的 YLJ岩芯第三阶段(393.29~232.16 m),碳酸盐含量的变化范围为 0% ~3.12%,均值为 13.83%,有机碳(TOC)的变化范围为 0.005% ~0.388%,平均值为 0.115%。碳酸盐含量和有机碳含量及<4μm的粘粒级质量分数的变化趋势基本一致,和第 2阶段的变化一致。同样的情况也出现在 YLJ岩芯第 4阶段(232.16~9.90 m),碳酸盐含量的变化范围为 0% ~45.52%,均值为 11.51%,有机碳(TOC)的变化范围为 0.039% ~0.925%,平均值为 0.098%。碳酸盐含量和有机碳含量及<4 μm的粘粒级质量分数的变化趋势基本一致,和第 2、3阶段的变化一致,说明碳酸盐以自生为主[17]。

另外,YLJ钻孔所在的青海湖南湖盆在 3.6 Ma时随青海南山隆升,使得 YLJ钻孔位置在 3.6 Ma时离入湖河流很近,但 TCC急剧下降。同样的情况也出现在 YLJ钻孔东南 10 km处的二郎剑 ELJ钻孔(北纬 36°39′06.9″,东经 100°27′18.2″,海拔 3 194 m,进尺 1 108.95 m,不考虑岩芯膨胀,实际取芯 1 064.59 m,取芯率达到 96%)相应位置。表明湖泊碳酸盐应该还是以自生为主,否则,TCC应增加[11]。

3　问　题

1)碎屑和自生碳酸盐矿物粒径大小的确定。利用过筛、浮选法能否区分开陆源和自生碳酸盐的关键在于是否科学确定了两种来源碳酸盐矿物粒径大小的区分标准。事实上,粒径区分标准很难确定,其原因在于自生碳酸盐粒径分布范围和陆源碳酸盐粒径分布范围有很大程度上的重叠;而大气中的碳粒径则由于远远小于湖泊次生化学成因碳酸盐径粒,其分离难度更大。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2)镜下鉴定很难分离高度混杂的异源碳酸盐。由于湖积物中碳酸盐矿物粒径较小且高度混杂,利用镜下鉴定的方法区分异源碳酸盐的可能性微乎其微。

3)系统误差大小的确定及误差变幅不一的影响。忽略法的前提是陆源碎屑碳酸盐相对含量较低且基本恒定,且假定碎屑碳酸盐同位素值在不同时期亦基本恒定。但有几个问题值得考虑,一是如何确定湖泊某一演化阶段碎屑碳酸盐的相对含量;二是当不同演化阶段碎屑碳酸盐相对含量发生变化时如何处理系统误差;三是碎屑碳酸盐相对含量在多大范围内是可以接受的系统误差;四是尽管总碳酸盐和自生碳酸盐的变化趋势是一致的,但系统误差会在一定程度上掩盖其相对变幅;五是陆源碎屑碳酸盐同位素值可能发生变化。

忽略法在某种程度上实际上是对湖积物中碳酸盐物源确定的一种回避,简单地用全碳代替自生碳酸盐进行研究。

4)同位素法需关注的方面。朱正杰等[7]根据程海两种现生水生植物纤维素氧同位索值计算得到湖水氧同位素值,再进一步利用水温、碳酸盐氧同位素值与湖水氧同位素值的换算关系计算出碳酸盐氧同位素值,与实际测得的程海表层碳酸盐氧同位素值基本一致,表明程海表层碳酸盐属自生,然后"将今论古"得出沉积物柱芯碳酸盐都是自生。尽管从逻辑的角度讲,只要没有证据证伪该结论,结论即是"正确"的,这个推论亦相当大胆,但别无选择,因为即使可能通过测定湖积物中水生植物纤维素 $\delta^{18}O$(假定湖积物柱芯序列都存在水生植物纤维素)计算得到湖水 $\delta^{18}O$,也很难不借助湖泊碳酸盐 $\delta^{18}O$而获取湖泊某一演化时期的水温,碳同位素区分法亦面临相同的问题。

利用该法还面临一个问题,即"理论上的湖泊自生碳酸盐"δ值与实测碳酸盐 δ值之间的差值究竟多大算是接近?换言之,利用同位素法区分湖泊外源和自生碳酸盐矿物有一个非常重要的前提,即两种类型的碳酸盐矿物的同位素组成存在差值,且差值相对较大。因此,在进行湖积物中碳酸盐同位素值测试时,有必要对流域原生碳酸盐(如果存在)同位素值一并进行测试。

5)其它方法所面临的问题。青海湖在3.6 Ma时青海湖南湖盆随青海南山隆升,使得钻孔位置离入湖河流很近,但 TCC急剧下降,表明湖泊碳酸盐应该还是以自生为主,否则,TCC应增加,因为离入湖水体更近[11]。尽管这种推理在逻辑上是成立的,但这种方法仍有着极大的局限性,这里仅略谈一个原因。这种推理只能证明湖泊碳酸盐是以湖泊自生为主,况且在湖盆上升后,入湖水体带来的陆源碎屑碳酸盐在绝对量上应该比之前增多;另一方面,湖泊自生碳酸盐又在急剧减少。两相对比,湖盆隆升后湖泊总碳酸盐中虽仍以自生为主,但陆源碎屑的相对含量较隆升前应该有了较大幅度的提升。

岩矿鉴定法确定湖积物碳酸盐来源时,往往因湖泊流域区富含碳酸盐矿物而(如石灰岩地区)失效。

利用碳酸盐在湖水中的饱和系数判断碳酸盐是否自生,同利用同位素法判定一样需要以"如果现在湖泊碳酸盐自生,则在研究序列时间范围内都自生"为前提。

参考文献:

[1] Lamb H F, Leng M J, Telford R J, et al. Oxygen and carbon isotope composition of authigenic carbonate from an Ethiopian lake: a climate record of the last 2000 years[J]. The Holocene, 2007, 17(4): 515-524.

[2] Rosqvist G C, Leng M J, Jonsson C. North Atlantic region atmospheric circulation dynamics inferred from a late-Holocene lacustrine carbonate isotope record, northern Swedish Lapland[J]. The Holocene, 2007, 17(7): 867-873.

[3] Edwards T W D, McAndrews J H. Paleohydrology of a Canadian Shield lake inferred from $\delta^{18}O$ in sediment cellulose[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1989(26): 1850-1859.

[4] Abbott M B, Wolfe B B, Aravena R, et al. Holocene hydrological reconstructions from stable isotopes and palaeolimnology, Cordillera Real, Bolivia[J]. Quaternary Science Reviews, 2000, 19(17-18): 1801-1820.

[5] Sauer P E, Miller G H, Overpeck J T. Oxygen isotope ratios of organic matter in arctic lakes as a paleoclimatic proxy: field and laboratory investigations[J]. Journal of Paleolimnology, 2001, 25(1): 43-64.

[6] Wolfe B B, Falcone M D, Clogg-wright K P, et al. Progress

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

in isotope paleohydrology using lake sediment cellulose[J]. Journal of Paleolimnology, 2007(37): 221—231.

[7] 朱正杰, 陈敬安. 云南程海沉积物碳酸盐来源辨识[J]. 湖泊科学, 2009, 21(3): 382—386.

[8] 单振光. 程海 1992年水化学研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 1996, 16(2): 21—28.

[9] 唐德贵. 高原湖泊沉积物碳酸盐稳定同位素及孔隙水碳酸盐体系地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1992.

[10] Wang J, Bai Z G, Qing H, et al. Geochemical records in recent sediments of Lake Erhai: implications for environmental changes in a low latitude-high altitude lake in southwest China[J]. Journal of Earth Sciences, 2003, 21(5): 489—502.

[11] 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.

[12] Hodell D A, Brenner M, Kanfoush S L, et al. Paleoclimate of southwestern China for the past 50000 yr inferred from lake sediment records[J]. Quaternary Research, 1999, 52(3): 369—380.

[13] Dean W E. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments[J]. Journal of Paleolimnology, 1999, 21(4): 375—393.

[14] 陈敬安, 万国江, 汪福顺, 等. 湖泊现代沉积物碳环境记录研究[J]. 中国科学(D辑), 2002, 32(1): 73—80.

[15] 王云飞, 胡文英, 张秀珠. 云南湖泊的碳酸盐沉积[J]. 海洋与湖沼, 1989, 20(2): 122—130.

[16] 王云飞. 青海湖、岱海的湖泊碳酸盐化学沉积与气候环境变化[J]. 海洋与湖沼, 1993, 24(1): 31—36.

[17] 符超峰. 青海湖一郎剑钻孔岩芯的磁性地层学与古环境记录[D]. 西安: 中国科学院地球环境研究所, 2007.

[18] 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.

Distinguishing the Source of Lacustrine Inorganic Carbonates: A Critique

ZENG Cheng

(School of Social Development, Fuyang Teacher's College, Fuyang, 236041, China)

Abstract: Lacustrine inorganic carbonates mainly consist of allochthonous carbonates produced by surface runoff and authigenic carbonates produced by inorganic precipitation, and only the latter have the paleoclimatic and/or paleoenvironmental significance. Thus, distinguishing the source of carbonates is the premise for the research of lacustrine carbonates. The different distinguishing methods of carbonates source, proposed by the previous researchers, are reviewed.

Key words: Lacustrine sediment; Inorganic carbonate; Source of sediments

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net