

洞穴碳酸钙古气候研究进展*

王兆荣 彭子成 孙卫东 倪守斌
(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

马志邦
(中国科学院地质研究所, 北京 100029)

关键词 热电离质谱 不平衡铀系定年 石笋

洞穴碳酸钙是陆地环境中一种极为重要的一种古气候信息库^[1]。人们已逐渐地认识到诸如石笋、流石、方解石脉等与树木年轮、冰芯、黄土以及湖泊沉积物一样, 对环境的敏感性而留下过去变化的高分辨率记录^[2]。为了破译这些“密码”, 对它们进行高精度和高分辨率的研究, 有助于对过去全球变化及环境演化的了解, 才能较好地预测未来气候和环境变化的趋势, 对人类的生存与发展, 有着极其重要的科学意义和现实意义。

1 国外洞穴碳酸钙同位素古气候研究

早在60年代, Brecker^[3]首次用¹⁴C方法测定了洞穴碳酸钙的年代, 但是¹⁴C法受到了测定范围的限制。以后发展了AMS-¹⁴C法, 使测年范围扩展至50~70 ka, 但可能受新或老碳的影响。Rosholt等^[4], 用 α 铀系法测定洞穴钙华的年龄, Cherdyntsev等^[5]测定了更新世碳酸钙的年龄。铀系法比¹⁴C法在测年跨度上要高1个数量级。70年代, Thompson^[6]用²³⁰Th/²³⁴U法测定了洞穴堆积物的年龄, 解决了不纯碳酸钙的测年问题。80年代, Henning等^[7]用¹⁴C、铀系、热释光和电子自旋共振几种方法对碳酸钙的定年进行了比较研究。Ivanovich等^[8]给出了铀系完整的解年方程, 使铀系不平衡测年方法更趋完善。80年代后期, Edwards等^[9]用电离质谱铀系法, 高精度地测定了珊瑚的年龄。例如, Vanuatu地区TAN珊瑚的年龄为(180±5 a), CWS珊瑚为(845±8 a), 这样高的年龄测定精度, 在当时引起了广泛关注。继而, Li^[10]对洞穴沉积物的高精度质谱铀系年龄与古气候关系进行了研究。测定的年龄精度可提高到1%, 而样品量至数克, 与传统的 α 铀系法相比, 其样品用量少, 数据精度高。这是洞穴年代学研究上的一个突破。值得指出的是Winograd等^[11]用电离质谱铀系法对Devils洞穴的一段长为36 cm的方解石脉(DH11)进行了高精度的TIMS定年和氧、碳稳定同位素的研究, 获得了60~566 ka BP的古气候变化曲线。他们的这一研究工作是近年来洞穴碳酸钙古气候研究对全球变化所作出的最重要的贡献。

2 我国洞穴碳酸钙同位素古气候研究

我国洞穴碳酸钙古气候记录研究始于 80 年代中期。1985 年汪训一^[12]对桂林 20 个洞穴的碳酸钙进行了 ^{14}C 定年和氧同位素分析, 获得了第一张关于桂林地区洞穴沉积物的年龄与温度的变化曲线图, 陈跃等^[13]对周口店洞穴石笋进行了铀系年龄测定和氧、碳、氢同位素分析, 获得 7.5~ 5.5 ka 以来北京地区同位素古温度变化记录。刘育燕等^[14]对桂林罗胡子洞穴次生化学沉积物(石笋)的古气候进行了研究, 黄俊华^[15]研究了对湖北崇阳狮泉洞第四纪石笋的碳氧同位素特征及古气候。朱洪山等^[16]测定了北京地区洞穴石笋用铀系、电子自旋共振法定年和稳定同位素(氧、碳、氢), 获得 440 ka 以来北京地区石笋同位素古温度变化曲线。黄仁海^[17]对中国西南部第四纪碳酸钙年代与古环境的地球化学特征进行了研究, 获得了 350 ka 的来贵州洞穴沉积年代的和古温度及中国东部气候变化图。李彬^[18]对桂林茅茅头大岩石笋进行了研究。谭明等^[19]研究了河南鸡冠洞全新世石笋的氧碳同位素, 用(AMS) ^{14}C 对笋的顶、底及同位素突变点、沉积间断作控制定年, 讨论了温度变化的形式, 并与其他环境记录进行了对比研究。洪阿实等^[20]对福建宁化天鹅洞石笋进行了同位素古温度的研究, 并与深海氧同位素变化曲线进行对比, 认为福建宁化地区在晚第四纪的气温变化与全球气温变化一致。覃嘉铭^[21]对桂林盘龙洞石笋用 AMS- ^{14}C 、铀系及稳定同位素地球化学多种手段的综合研究, 建立了桂林地区 36 ka 来的气候变化模式。林玉石等^[22]对桂林盘龙洞石笋地质时代与环境也进行了研究。1990~ 1994 年, 由袁道先主持的 IGCP299 项目“地质、气候、水文与岩溶形成”研究, 取得了突破, 提出了新的科学问题, 受到了 IGCP 执行局的高度评价。从 1995 年开始他们又设计了 IGCP379 项目“岩溶作用与碳循环”并获批准, 提出了以岩溶沉积物建立高分辨率的环境变化连续剖面为研究的目标之一, 其中要解决西南地区大气环流动力学模型机制和获得高分辨率的长时间序列, 尤其是 200 ka 以来的环境变化资料。

王兆荣等曾对北京、浙江等地的洞穴石笋进行过电子自旋共振法(ESR) 铀系法、 ^{14}C 法定年, 并对它们的稳定同位素(氧、碳、氢)进行了分析, 获得北京地区 150 ka 以来的同位素古温度变化曲线和杭州地区 50~ 10 ka 来的同位素古温度变化曲线。根据同位素古温度的变化曲线与同一地区的海平面变化曲线进行对比研究, 得出华北地区古气候与海平面变化的趋势基本一致, 只在时间上海平面变化滞后。杭州地区 50~ 10 ka 的同位素古温度与海平面变化趋势基本一致, 但也有不吻合之处(表 1, 图 1), 说明该地区除古气候影响外, 构造运动对海平面的升降变化也起着显著的作用^[23~ 29]。

我们实验室 1996 年新进的 MAT-262 质谱仪有 7 个接收器, 配有离子计数和 RPQ 装置, 丰度灵敏度达到 6×10^{-9} 。我们进行了热电离质谱(TIMS) 铀系测年, 所测样品(GBW04412 和 BW04413 采自贵州犀牛洞、BJX01 采自北京周口店(新洞), 其结果见表 2。

热电离质谱铀系法测定年龄的分析精度受多种因素影响。首先高离子流强度是提高数据精度的关键。这就需要在化学分离时具有高的回收率, 同时质谱仪有高的电离效率。经多次实验化学流程 U 和 Th 的回收率在 90% 以上; 其次, 洞穴沉积物(的石笋等) 样品本身的含铀量、样品用量等与测定数据的质量也有直接关系。热电离质谱铀系法测定技术与 α 谱仪铀系

表 1 浙江临安瑞晶洞穴石笋的 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 、包体水的 δD_w 、 $\delta^{18}\text{O}_\text{w}$ 和石笋的古温度及年龄值
Table 1 Paleotemperature, age and $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ of the stalagmite, δD_w and $\delta^{18}\text{O}_\text{w}$ of wrapbody water from the Ruijing cave, Linan, Zhejiang

石 笋			温度/ $^{\circ}\text{C}$	^{14}C 年龄/ ka
样品	$\delta^{18}\text{O}_\text{c}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_\text{w}/\text{‰}$		
Z08	-7.31	-61.09	10.2	0.97
Z07	-6.62	-62.88	6.6	1.6
Z06	-7.62	-66.88	8.6	2.1
Z05	-8.71	-63.37	14.9	2.8
Z04	-6.76	-61.92	7.6	3.1
Z03	-7.41	-63.05	9.7	3.6
Z02	-8.06	-62.97	12.3	4.2
Z01	-7.37	-63.24	9.4	4.7

表 2 洞穴碳酸钙样品的 TMS 分析数据
Table 1 Analytic data of TMS method for cave deposit sample

样品号	样品量/g	U 含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	TMS 年龄/ka	α 铀系年龄 ^[2] /ka
GBW04412	0.2024	9.379 ± 0.012	1.863 ± 0.007	0.5725 ± 0.0039	85.37 ± 0.82	85 ± 4
GBW04413	0.5017	2.226 ± 0.003	1.411 ± 0.006	0.7176 ± 0.0047	125.7 ± 1.2	118 ± 6
BJX01	4.027				76.90 ± 1.0	
BJX01	4.005				76.06 ± 0.98	
BJX01	4.035				75.30 ± 1.1	

法一样,也要求被测样品中含有一定量的放射性母体,即有足够的铀含量。在铀含量较多的样品中,放射性元素母体(^{238}U)与子体(^{234}U 、 ^{230}Th)之间经历的时间越长,由 ^{238}U 衰变形成的 ^{230}Th 就越多。因此,测定样品年龄的精度在很大程度上依赖 ^{230}Th 的灵敏度。当样品铀含量较低时,通过加大样品量来实现 ^{230}Th 的高离子强度。综上所述,热电离质谱(TMS)铀系法测定年龄与 α 谱仪铀系法测年相比,有以下优点:(1)样品用量少,一般为1~5g;(2)测试时间短,铀和钍测量分别为3~4小时;(3)测年精度高,通常可达1%~3%;(4)测年范围广,可以测试500ka以来的样品。

我们用热电离质谱铀系法测定了洞穴沉积物(石笋)的年龄,分析结果与 α 谱仪铀系法结果一致,而精度的提高和样品用量的减少,显示了热电离质谱铀系法的优点。研究表明我们已初步建立的热电离质谱铀系法测年程序是可行的,数据是可靠的。目前在进一步完善TMS测年技术。

这在我国是首次用热电离质谱(TMS)铀系法测定石笋年龄的报道^[30],为我们开展高精度、长时间尺度范围内的年龄测定打下了基础。与此同时,我们又购进了一台Deltaplus气体同位素质谱仪,可进行 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 的高精度测量,为古气候环境的研究提供了可靠的设备。在岩溶区选择环境条件较好的石笋,进行高精度的同位素古气候研究,意义十分重大。

参 考 文 献

- 1 谭 明, 刘东生. 洞穴碳酸盐沉积的古气候记录研究. 地球科学进展, 1996, 11(4): 388~ 395.
- 2 袁道先, 岩溶全球变化研究. 地球科学进展, 1995, 10(5): 471~ 474.
- 3 Brevcker W S. Radiocarbon measurement and annul rings in cave formations. Nature, 1960, 185: 93~ 94.
- 4 Rosholt J. N, Antal P S M. Evaluation of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ U method for dating Pleistocene carbonate rocks. US Geological Survey Professional Paper, 1964, 450: E108~ E111.
- 5 Cherdgntsv V V *et al.* Dating of Pleistocene carbonate formation by the thorium and uranium isotope. Geochemistry International, 1965, 2: 794~ 801.
- 6 Thompson L P. Procedures for extraction and isotopic analysis of uranium and thorium from speleothem. Technica Memorandu, Department of Geology, Memast University Hamilton, Ontario, 1973, 73~ 79.
- 7 Henning G J *et al.* Uranium series dating of calcite formations in caves: recent results and a comparative study of age determinations via $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, ^{14}C , TL and ESR Revue d Archaeometric, 1980, 4: 91~ 100.
- 8 Irranovich M *et al.* Uranium Series Disequilibrium: Application to Environmental Problems, Oxford: Clarendon Press, 1982, 571.
- 9 Edwards R L Chen J H *et al.* ^{8234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500, 000 years. Earth and Planetary Science Letters, 1986, 81: 175~ 192.
- 10 Li W-X *et al.* High-precision mass-spectrometric uranium-series dating cave deposits and implications for palaeoclimate studies, Nature, 1989, 399: 534~ 536.
- 11 Winograd IJ, *et al.* Continuous 500, 000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. Science, 1992, 258: 255~ 260.
- 12 汪训一. 桂林洞穴沉积物的氧、碳同位素的特征. 中国岩溶, 1985, 4(1, 2): 149~ 153.
- 13 陈跃等. 北京周口店地区洞穴第四纪石笋的同位素古温度研究. 科学通报, 1986, 20: 1576~ 1578.
- 14 刘育燕等. 桂林罗胡子洞穴次生化沉积物(石笋)的古气候研究. 地球科学, 1990, 15(6): 689~ 695.
- 15 黄俊华. 湖北崇阳狮泉洞第四纪石笋的碳氧同位素特征及古气候研究. 中国岩溶, 1992, 11(3): 245~ 249.
- 16 朱洪山等. 44 万年以来北京地区石笋古温度记录. 科学通报, 1992, 20: 1880~ 1883.
- 17 黄仁海. 中国西南部第四纪碳酸盐年代与古环境的地球化学特征. 中国科学技术大学学报, 1994, 24(2): 257~ 261.
- 18 李 彬. 洞穴化学沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 对环境变迁的示踪意义. 中国岩溶, 1994, 13(1): 17~ 24.
- 19 Tan Ming. *et al.* Stable isotope records of a stalagmite from Jiguan Cave in Henan Province, China. Scientia Geologica Sinica, 1995, Suppl(1): 281~ 284.
- 20 洪阿实等. 福建宁化天鹅洞石笋晚第四纪同位素古温度研究. 地球化学, 1995, 24(2): 138~ 145.
- 21 覃嘉铭. 洞穴沉积物氧同位素计温及古气温记录的研究. 见: 岩溶与人类生存、环境、资源和灾害. 桂林: 广西出版社, 1996, 6: 55~ 63.
- 22 林玉石等. 桂林盘龙洞石笋地质时代与环境岩溶与人类生存、环境、资源和灾害. 桂林: 广西出版社, 1996, 6: 71~ 80.
- 23 王兆荣等. 石笋的 ESR 和 U 系年龄对比研究. 核技术, 1995, 18(3): 173.
- 24 王兆荣, 黄培华, 彭子成等. 石笋的 ESR 和 U 系年龄及同位素古温度研究. 地球科学, 1995, 20(6): 677.
- 25 王兆荣等. 华北古气候与海平面变化初步研究. 科技通报, 1996, 12(6): 343.
- 26 王兆荣等. 周口店洞穴石笋的同位素古温度探索. 核技术, 1996, 19(2): 125.
- 27 王兆荣等. 杭州地区石笋古气候探索. 沉积学报, 1997, 15(1): 77.
- 28 王兆荣等. 同位素古温度与海平面变化的关系初探. 地层学杂志. 1997, (4).
- 29 王兆荣, 彭子成等. 晚更新世浙江临安石笋古气候和海平面变化研究. 地质地球化学, 1998, (1): 37~ 40.
- 30 彭子成, 王兆荣等. 高精度热电离质谱(TIMS)铀系法对第四纪标样年龄测定的研究. 科学通报, 1997, 42(19): 2090~ 2093.