

蜗牛 *Achatina fulica* 壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 环境指示意义的实验

鲍睿, 盛雪芬*

南京大学地球科学与工程学院, 表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210046

* 联系人, E-mail: shenxuer@nju.edu.cn

2015-03-13 收稿, 2015-05-22 接受, 2015-06-26 网络版发表

国家自然科学基金(41373091, 41073065)和国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(41321062)资助

摘要 陆生蜗牛化石氧同位素组成能够记录古降水和古温度信息, 但古环境因子影响蜗牛壳体氧同位素组成的机理仍不明确, 因此越来越多的研究侧重于对现代蜗牛壳体的环境效应进行探讨, 而野外采样研究很难分离出单独环境因素的贡献, 研究基于控制变量法的原理设计了两套实验方案, 以 *Achatina fulica* 蜗牛为实验对象进行实验室培养, 结果表明: (1) 在相同的温湿度下, 不同来源的环境水所饲养的结果均有一定的差异, 并且得到分馏值与环境水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的相关性方程分别为: $y = -0.4571x + 1.4749$, $R^2 = 0.9794$ (生菜叶组), $y = -0.2179x + 4.1566$, $R^2 = 0.6821$ (玉米粉组); (2) 在环境水来源单一、温度区间较小的情况下, 温度与壳体氧同位素关系的经验方程为 $10^3 \ln \alpha_{(\text{Aragonite-H}_2\text{O})} = -1.2439 \times 10^6 T^{-2} + 48.033$ ($R^2 = 0.5666$), 这与无机碳酸盐分馏的相关实验结果趋势相反. 实验结果表明, 温度恒定的条件下, 环境水是影响蜗牛壳体氧同位素组成的主导因素; 在温度区间较小的条件下, 温度对壳体氧同位素分馏的影响并不明显; 研究结果还说明外加碳酸盐对壳体文石氧同位素组成几乎没有影响, 但食物中所含的水分对蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值产生了不可忽视的影响.

关键词

陆生蜗牛

Achatina fulica
氧同位素组成
氧同位素分馏
环境指示意义

种属多达22000多种的陆生蜗牛在地表环境中分布广泛, 其壳体文石在形成过程中记载了外界环境信息, 死后能长期保存, 因此可在较长的时间尺度上记录古地质、古气候演变历史, 从而成为古环境研究的一个良好的信息载体^[1]. 陆生蜗牛化石的稳定同位素古环境研究始于20世纪70年代末^[2,3], 随着稳定同位素测试技术的发展, 近30年来, 蜗牛壳体稳定同位素组成在古气候研究上的应用越来越多, 已广泛应用于世界各地的古环境重建^[2-8].

相对于 $\delta^{13}\text{C}$ 的研究, 蜗牛文石壳体的 $\delta^{18}\text{O}$ 与各环境参数之间缺乏定量的对应关系. 已有的研究针对自然环境中的蜗牛壳体, 从不同侧面论证了陆生蜗牛文石壳体的氧同位素组成总体上是与当地的气候有关^[2,3,6,9-12], 但也存在不同的结论^[13]; Yapp^[2]通过对美国地区的研究结果表明, 陆生蜗牛壳体的氧同

位素组成与当地雨水的氧同位素组成并无相关性, 但是却发现和当地相对湿度的倒数具有相关性. Goodfriend等人^[14]通过对以色列地区的样品研究发现, 蜗牛体液的氧同位素组成受大气水蒸气或者是露水的影响; Lécalle^[9]则发现降水的年平均氧同位素组成与陆生蜗牛壳体的氧同位素组成呈现良好的相关性; 刘宗秀等人^[15]通过对黄土高原典型气候带的现生蜗牛壳体文石的研究发现夏季风降水 $\delta^{18}\text{O}$ 丰度是影响蜗牛壳体氧同位素组成变化的主要原因. 对非洲陆生蜗牛单个壳体的氧同位素测量发现, 沿壳体生长方向 $\delta^{18}\text{O}$ 变化具有显著的周期性, 这种现象的合理解释是壳体记录了降水 $\delta^{18}\text{O}$ 季节性变化的结果^[11]. 孙小虹等人^[16]对镇江地区的现生细纹灰尖巴蜗牛进行了整个壳体及壳口文石的氧同位素的分析, 发现蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成受其生长时期的

引用格式: 鲍睿, 盛雪芬. 蜗牛 *Achatina fulica* 壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 环境指示意义的实验. 科学通报, 2015, 60: 1924-1931

Bao R, Sheng X F. The $\delta^{18}\text{O}$ study of the laboratory-cultured *Achatina fulica* snail shell and its environmental implications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1924-1931, doi: 10.1360/N972015-00242

环境因素(降水 $\delta^{18}\text{O}$ 丰度、温度和相对湿度)控制。Balakrishnan与Yapp^[12]通过通量平衡模型揭示了陆生蜗牛壳体的氧同位素组成同时取决于周围环境的温度、相对湿度、蜗牛摄入水的同位素组成以及水蒸气的同位素组成;而Leone等人^[13]则提出,被蜗牛摄入体内的环境水本身就存在很大的可变性和不确定性,所以雨水氧同位素组成和蜗牛壳体的同位素组成之间根本不存在全球一致性的关系。近期的研究表明,在降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值和温度稳定的条件下,蜗牛壳体的氧同位素组成受湿度变化的影响^[17]。

由此可见,在自然环境条件下影响蜗牛壳体氧同位素组成的环境因素存在着较大的不确定性,这是因为地表是个开放的系统,众多的环境因素对蜗牛壳体稳定同位素组成均有影响作用,很难分离出单独的环境因素来讨论其对壳体氧同位素的贡献。而借助人工气候箱在室内进行的蜗牛饲养实验研究,则可以通过控制特定的环境因素变化来确定某一环境参数对蜗牛壳体碳酸盐稳定同位素组成的影响,从而得到较为确切的成果。本次研究在湿度相对稳定的条件下,通过人工气候箱对所要研究的环境因素进行了精确的控制,选择蜗牛*Achatina fulica*进行饲养实验,探讨环境水、温度、无机碳以及食物中的水分等因素对蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成的影响,可为蜗牛壳体氧同位素组成的环境意义研究提供一些基础性的实验数据和结果。

1 实验方案及样品分析

1.1 研究对象及培养方案

本实验采用*Achatina fulica*(俗称白玉蜗牛,图1)为实验对象,*Achatina fulica*由野生品种驯化而来,生理过程可代表温暖湿润气候条件下腹足类软体动物。



图1 实验研究中采用的蜗牛 *Achatina fulica*

Figure 1 *Achatina fulica* snail used in the feeding experiments

蜗牛样品购买于嘉兴市蜗牛人工养殖场,每个样品重5~10 g,此时的蜗牛均为幼体且生长较快,能在较短时间内达到成年,从而提高实验的效率。购买前的蜗牛是在温室中(温度在23~28℃)孵化而成,经过2个月的饲养,幼体达到5~10 g,使用的水为当地的雨水,当地雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-7‰左右。

实验先后进行了2个方案的实验(表1)。在实验之前,随机选取4头蜗牛,并将每一个壳体分别洗净磨碎,测出各自的壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值。第1次实验旨在考察环境水的氧同位素对蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成的影响,将3个气候箱均设置为具有相同的温湿度(25℃, 85%(RH)),每个气候箱内均放有3个饲养箱,分别用生菜叶、玉米粉(干燥)、生菜叶+碳酸钙(每100 g生菜叶加3 g碳酸钙)来饲养蜗牛,在每个饲养箱顶部的供水箱中分别加入去离子水、混合水(5100水和去离子水等量混合而成)、5100水(青藏高原冰川水),每天定时喂食和洒水以保证蜗牛的生理活性达到最佳,每个气候箱洒水的水样和供水箱中的水样来源一致且相互对应。经过近1个月的饲养,由5~10 g长至30 g左右,壳体生长边长出约2 cm的长度,此时收割3个气候箱中共9个饲养箱的蜗牛,每个饲养箱取蜗牛8头,剪下最新的生长边以进行稳定同位素组成的分析。第2次实验控制相同的湿度(90%(RH))和相同的食物来源(生菜叶),3个气候箱的温度分别设置为20, 25, 30℃,每个气候箱中均放有2个饲养箱,分别向食

表1 实验条件的设定^{a)}

Table 1 Laboratory setting of this experiment^{a)}

实验 1	气候箱 1(去离子水)	气候箱 2(混合水)	气候箱 3(5100 水)
饲养箱 1	生菜叶	生菜叶	生菜叶
饲养箱 2	玉米粉	玉米粉	玉米粉
饲养箱 3	生菜叶(添加 CaCO_3)	生菜叶(添加 CaCO_3)	生菜叶(添加 CaCO_3)
实验 2	气候箱 1(20℃)	气候箱 2(25℃)	气候箱 3(30℃)
饲养箱 1	生菜叶(添加 CaCO_3)	生菜叶(添加 CaCO_3)	生菜叶(添加 CaCO_3)
饲养箱 2	生菜叶(未加 CaCO_3)	生菜叶(未加 CaCO_3)	生菜叶(未加 CaCO_3)

a) 实验 1 中 3 个气候箱设置了相同的温湿度(25℃, 85%(RH)); 实验 2 中 3 个气候箱的湿度均为 90%(RH)

物中添加 CaCO_3 (3 g/100 g 食物) 和不添加 CaCO_3 , 每天定时喂食和洒水. 经过2个星期的生长后收割, 每个饲养箱取5~6头, 剪下最新的生长边进行同位素分析.

1.2 样品处理和分析

将完成实验的 *Achatina fulica* 活体用去离子水冲洗干净, 并在冷冻干燥箱中冻干, 壳体浸泡在去离子水中用超声波清洗仪除去附着的有机质和一些残留的肉体部分. 将测试用的壳体用30%的双氧水浸泡48 h, 除去壳体表面的硬蛋白层, 最后用去离子水在超声波清洗仪中彻底的清洗干净, 在40~50℃烘箱中烘干后置玛瑙碾钵中磨碎至200目, 与饲养过程中用到的3种环境水、两种食物(生菜叶和玉米粉)以及加入的碳酸钙等一并收集好, 待测.

现生 *Achatina fulica* 蜗牛壳体的稳定同位素采用磷酸盐法进行分析测试. 所有壳体样品以及所加入的碳酸钙样品的同位素组成均在南京师范大学地理学院的气体同位素质谱仪 MAT 253 Carbonate Device 上进行测试, $\delta^{18}\text{O}$ 测试精度低于0.04‰. 70℃的条件下, 将处理好的粉末样品置于真空中与103%的 H_3PO_4 反应, 通过气体同位素质谱仪测得反应产生的 CO_2 的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, 并通过以下公式计算得到相对于PDB标准的千分差 $\delta^{18}\text{O}$:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left[\left(R_{\text{样品}} / R_{\text{标准}} \right) - 1 \right] \times 1000, \\ R = ^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}. \quad (1)$$

水样则在河海大学水文水资源及水利科学国家重点实验通过气体同位素质谱仪 MAT253 的 Gasbench 上测试完成(以SMOW为标准), 所有结果的千分差计算方法同固体粉末样品.

2 实验结果

两次实验所有测试结果包括环境水、蜗牛的食物以及所加的碳酸钙的同位素组成见表S1(第1次结果)和S2(第2次结果).

第1次实验中, 去离子水、混合水和5100水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-6.84‰, -13.92‰和-19.02‰. 以去离子水为环境水的蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围为: -1.65‰~-2.79‰, 平均值为-2.27‰(生菜叶组); 0.04‰~-3.11‰, 平均值为-1.35‰(玉米粉组). 以混合水为环境水的蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围为: -5.94‰~-6.20‰, 平均值为-6.01‰(生菜叶组); -5.77‰~-6.99‰, 平均

值为-6.37‰(玉米粉组). 以5100冰川水为环境水的蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围为: -8.08‰~-9.28‰, 平均值为-8.89‰(生菜叶组); -9.75‰~-11.38‰, 平均值为-10.93‰(玉米粉组). 另外, 本次实验箱号为3的饲养箱中均添加了 CaCO_3 , 旨在观察碳酸钙对蜗牛壳体的氧同位素的影响, $\delta^{18}\text{O}$ 的值分别为: -1.93‰~-3.18‰, 平均值为-2.40‰(去离子水组); -6.20‰~-6.64‰, 平均值为-6.33‰(混合水组); -8.48‰~-9.28‰, 平均值为-8.99‰(5100冰川水组).

第2次实验设置了3个温度梯度(20, 25, 30℃), 环境水均为去离子水, 均喂以生菜叶, 分不加碳酸钙和添加碳酸钙两组, 探究相同食物和环境水的条件下, 不同温度对蜗牛壳体氧同位素组成的影响. 结果如下(表S2): 实验温度为20℃时, 壳体氧同位素组成为-1.75‰~-2.42‰, 平均值为-1.97‰; 实验温度为25℃时, 壳体氧同位素组成为-1.94‰~-2.15‰, 平均值为-2.05‰; 实验温度为30℃时, 壳体氧同位素组成为-0.97‰~-1.36‰, 平均值为-1.13‰. 加入碳酸钙组的结果分别为: -1.81‰~-2.22‰, 平均值为-2.02‰(温度为20℃); -1.38‰~-2.26‰, 平均值为-1.94‰(温度为25℃); -0.50‰~-1.22‰, 平均值为-0.94‰(温度为30℃).

3 讨论

影响自然界陆生蜗牛壳体的氧同位素组成的环境因素复杂, 诸多学者对此做了大量的研究, 但对于各环境因素怎样影响壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值一直未达成一致的结论. 一般的观点认为: 陆生蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成与雨水的同位素组成相关, 并且存在着由温度控制的文石和水之间的分馏的结论^[9,18]. 蜗牛体液水氧同位素组成主要取决于输入和输出的氧同位素组成的变化情况, 输入的体液水主要来自于蜗牛摄入的水, 而体液水的输出主要由蒸发作用引起^[2,14], 壳体碳酸盐的形成与蜗牛体液中重碳酸根离子的沉淀有着直接的关系^[19,20], 而在后者的物理过程中, 同位素组成受温度的影响^[21], 温度对无机碳酸盐中的氧同位素组成的影响已经得到众多学者的研究, 得出温度与碳酸盐-水体系中氧同位素的分馏程度成正相关的关系这一结论^[22~25].

可见, 蜗牛摄入水的氧同位素组成和温度是影响蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成的两个主要因素. 目前为止, 大部分的工作集中在探讨野外蜗牛壳体

样品中氧同位素组成和当地环境参数的关系,对于生物碳酸盐环境效应的实验室机理性的研究则鲜有报道,单个环境因素影响生物碳酸盐氧同位素组成的研究未见报道.因此,通过实验控制环境水同位素组成和温度两个变量来探讨对壳体氧同位素组成的影响显得尤为必要.

3.1 环境水对蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响

在气候箱温度保持稳定的条件下,实验采用了氧同位素组成梯度较大的3种水源作为蜗牛生长期的环境水($\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -19.02% 、 -13.92% 、 -6.84%),目的是在较大 $\delta^{18}\text{O}$ 值区间内探讨环境水对蜗牛壳体氧同位素组成的影响.饲养之前蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值为 -3.64% ,实验结束后3种不同水源分别对应的壳体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值以及壳体碳酸钙与环境水氧同位素组成之间的关系见表S1和图2.

由表S1和图2可知,环境水为去离子水时蜗牛壳体的氧同位素的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相比饲养前分别增大了 1.37% (生菜叶组)、 2.29% (玉米粉组);环境水为混合水时蜗牛壳体的氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别减少了 6.01% (生菜叶组)、 6.37% (玉米粉组);环境水为5100冰川水时蜗牛壳体的氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别减少了 8.89% (生菜叶组)、 10.93% (玉米粉组).由图2可知,不管食物为生菜叶还是玉米粉, $\delta^{18}\text{O}$ 值均出现了一定的分散(尤其是玉米分组),这是由于即使是在完全相同的条件下,蜗牛间也会产生个体差异,其不同的生理活性导致了新陈代谢的不同.相比于玉米粉组,生菜叶组的数据比较集中,离散小是因为蜗牛更偏爱食用生

菜叶,生菜叶组的蜗牛大多数均呈现良好的生理状态,生理机能发挥稳定,差异性很小;而玉米粉组的蜗牛状态差异较大,部分蜗牛活性相对较强,部分则较差,这种代谢上的差异导致了数据的较大分散.混合水组的离散低则具有偶然性,实验中发现,这组蜗牛的生理活性最好且蜗牛之间差异性小.但是,不论喂食蜗牛的食物是生菜叶还是玉米粉,壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值随环境水的不同而变化的趋势是明显并且一致的,并得出以下拟合方程(图2):

$$\text{当食物为生菜叶时: } y = 0.5429x + 1.4749 (R^2 = 0.9853, n = 18), \quad (2)$$

$$\text{当食物为玉米粉时: } y = 0.7821x + 4.1556 (R^2 = 0.9651, n = 18). \quad (3)$$

拟合方程(2)和(3)的 R^2 的值均接近于1,说明在相同温度下,蜗牛壳体氧同位素的组成受环境水的影响明显.另外,由图2还能发现喂食不同的食物时,其壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值与环境水 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间的关系存在较大的区别,两个方程的斜率相差较大,这主要是因为不同食物的含水量不一致造成的,新鲜生菜叶含有大量的水,而玉米粉经过干燥处理后几乎不含水.在环境水为5100水时两种食物所对应壳体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相差较大(喂食生菜叶时 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值为 -8.89% ,喂食玉米粉时 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值为 -10.93%),而在环境水为混合水和去离子水时两种食物所对应壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值相差幅度则明显减小,由食物造成的差异性不明显.这可能是因为生菜叶中所含水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与混合水、去离子水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较为接近,而与5100冰川水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相差较大.当喂食生菜叶时,生菜叶中的水分相当于稀释了5100冰川水的同位素组成,从而造成喂食生菜叶时 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值高于玉米喂食的样品.而玉米粉由于不含水,壳体中氧同位素主要来自冰川水而相对较低,由此可见,蜗牛在摄入植物以后,食物中的水分对蜗牛壳体氧同位素的组成产生了不可忽视的影响.假设二者的斜率的差别全部是由于食物中的水分引起的,根据斜率间的简单运算,可以得出食物中的水分对壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的贡献量在 30.6% .

此外,本文对蜗牛壳体与环境水之间氧同位素的分馏值进行了探讨,其结果见表2及图3.两组实验的分馏值和环境水之间变化的趋势一致,但当食物为生菜叶时,分馏值与环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈现出极好的相关性,其相关性方程为: $y = -0.4571x + 1.4749 (R^2 = 0.9794)$;当食物为玉米粉时,分馏值与环境水 $\delta^{18}\text{O}$ 值

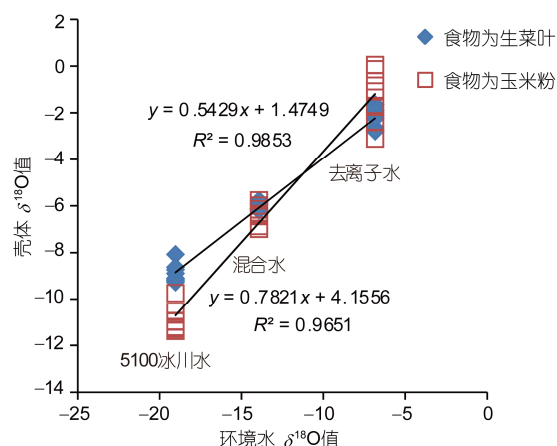


图2 不同食物条件下蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值与环境水之间的关系
Figure 2 The $\delta^{18}\text{O}$ of the snail shell relative to environmental water under the condition of different food feeding

的相关性略差,其相关性方程为 $y=-0.2179x+4.1566$ ($R^2=0.6821$). 两个方程斜率并不一致的原因如前所述. 同时,我们还能发现环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值越负,分馏值也越大,这说明环境水的不同会对蜗牛壳体与水的分馏值产生影响. 相对于生菜叶组,玉米粉组相关性相对较差是因为:饲养实验过程中发现,当用玉米粉喂食时,某些蜗牛的生理活动性能较差,而玉米粉组数据也产生较大的分散,可见不同的食物影响了蜗牛的新陈代谢速度,从而导致蜗牛壳体同位素分馏的差异性,生菜叶为食物时蜗牛的活性较好,能正常的生长,从而更好地继承环境水中的氧同位素特征,这从侧面反映了蜗牛的生理效应对壳体碳酸盐氧同位素组成造成了一定程度的影响.

由此可以得出环境水的同位素组成直接影响了蜗牛壳体的分馏值,是蜗牛壳体同位素组成特征的主要决定因素,而在自然环境中,蜗牛有着丰富的食物资源可以选择,总会找到使其具有良好生理活性的食物,而且环境水与食物中的水基本上是一致的. 因此,从这个角度看,蜗牛壳体中的氧同位素组成充

表 2 不同食物条件下蜗牛壳体与三种环境水之间的分馏值

食物以及环境水	分馏值范围(‰)	分馏值平均值(‰)
生菜叶+去离子水	4.05~5.19	4.57
生菜叶+混合水	7.72~8.15	7.91
生菜叶+5100 水	9.74~10.94	10.13
玉米粉+去离子水	3.73~6.88	5.49
玉米粉+混合水	6.93~8.15	7.55
玉米粉+5100 水	7.64~9.27	8.09

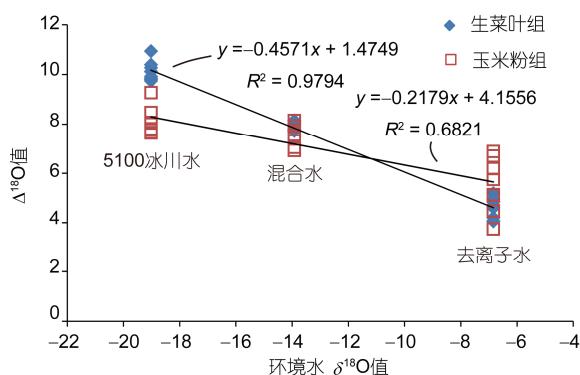


图 3 不同食物条件下蜗牛壳体与环境水之间的分馏值 $\Delta^{18}\text{O}$ 值和环境水之间的关系

Figure 3 The $\Delta^{18}\text{O}_{\text{shell-water}}$ value relative to environmental water under the condition of different food feeding

分继承了环境中水的氧同位素特征.

3.2 温度对壳体-环境水分馏的影响

现代研究认为,蜗牛壳体的碳酸盐是由蜗牛体液中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 在一定条件下结晶沉淀而形成,重碳酸盐中的氧和水中的氧进行着迅速的交换^[26],因为水中的氧相对含量是很大的,所以重碳酸盐中的氧实质上主要由水中的氧而决定,在此基础上,环境中的温度会导致结晶出来的碳酸钙的同位素组成发生变化,因此存在着由温度控制的文石和水之间的分馏^[18]. 研究发现,无机碳酸盐实验中,在 $20\pm 5^\circ\text{C}$ 范围内,温度变化引起的碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化仅为 $\pm 1.1\text{‰}$ ^[21].

根据第2次实验结果(表S2)和图4可知,温度为20和25℃时,壳体和环境水之间的分馏值稳定在较窄的范围内,分别是4.42‰~5.06‰和4.58‰~5.46‰,基本上没有太大区别,但温度在30℃时,其分馏值有所上升,为5.48‰~6.34‰,由此可见在实验室较小的温度范围内,对壳体碳酸盐氧同位素组成的影响不明显. 由于白玉蜗牛适宜生长的温度为25℃左右,低于15℃或高于30℃蜗牛将停止生理活动,故不可能像研究无机碳酸盐的实验那样,在较大区间内去探讨温度对文石-水分馏值的影响. 为了得到温度对壳体氧同位素的确切影响,使结果的拟合度更高,采用最小二乘法进行线性拟合,得到了蜗牛壳体文石-水体系分馏的经验方程(图5):

$$10^3 \ln \alpha_{(\text{Aragonite-H}_2\text{O})} = -1.2439 \times 10^6 T^{-2} + 48.033 (R^2 = 0.5666) \quad (4)$$

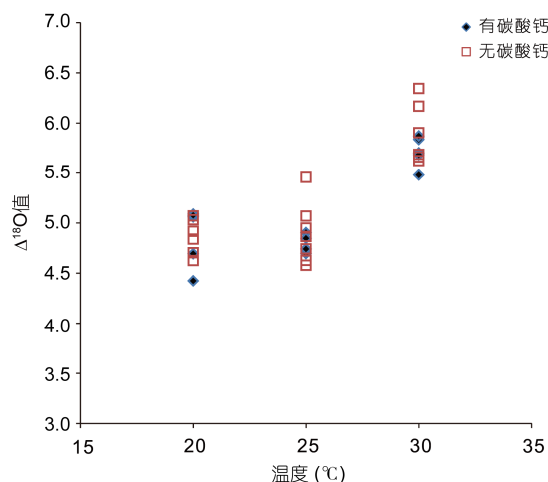


图 4 蜗牛壳体分馏值 $\Delta^{18}\text{O}$ 值与温度之间的关系

Figure 4 The $\Delta^{18}\text{O}_{\text{shell-water}}$ value relative to temperature

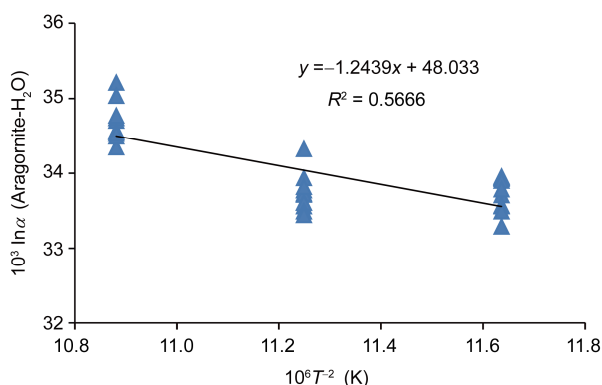


图5 蜗牛壳体分馏值与温度之间的经验关系图解及经验方程
Figure 5 The empirical relationship between $\Delta^{18}\text{O}_{\text{shell-water}}$ value and temperature

其中 α 表示的是碳酸盐文石和环境水之间的分馏系数,其计算方法为 $\alpha=(\delta^{18}\text{O}_{\text{MCO}_3^{2-}}+1000)/(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}+1000)$,由于本次实验测得碳酸盐壳体值是以PDB为标准,而环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 的值是以V-SMOW为标准,故将碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值换算成了V-SMOW标准,换算公式为 $\delta^{18}\text{O}(\text{V-SMOW})=1.0309\times\delta^{18}\text{O}(\text{VPDB})+30.91$ 。上式中, $R^2=0.5666$,斜率为 -1.2485 ,说明了温度越高,文石和水之间的同位素分馏程度越大,并且可得到在温度为 25°C 时,壳体和环境水之间的分馏值(以 $10^3\ln\alpha$ 来计算)的平均值为 35.3 。这与前人的无机碳酸钙水-盐体系的氧同位素分馏实验结果^[23-25]非常地不一致,在变化趋势上还是相反的。根据周根陶和郑永飞^[25]的研究可知在较低温度下($0\sim 25^\circ\text{C}$)温度对文石-水体系氧同位素分馏的影响属于热力学平衡分馏范畴,并得到氧同位素平衡分馏方程为: $10^3\ln\alpha=20.41\times 10^3/T-41.42$,其中在 25°C 时,其分馏值($10^3\ln\alpha$)在 28 左右。

这个偏离无机碳酸盐分馏过程的结果可以用同位素质量平衡模型进行说明,即在封闭的气候箱内,温度将控制水气相/液相的质量比例,当温度上升时,蒸汽的质量增加,而系统中总的 $\delta^{18}\text{O}$ 不变,因此,蒸汽质量增加时将导致液相水富集 ^{18}O ,如此,与液相水同位素平衡分馏的壳体碳酸盐同时也富集 ^{18}O ,所以当气候箱温度越高时,最终壳体文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 的值也越大。另外,温度还可能通过影响了蜗牛的生理活动而导致了动力学分馏,从而产生与无机碳酸盐趋势相反的结果,但是由于本次实验缺乏蜗牛体液的同位素数据,很难有效地讨论壳体与环境水氧同位素之间的分馏,还需要后续的一些工作进行详细的

研究。

3.3 外加碳酸钙对蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响

为了考察无机碳酸钙氧同位素组成对蜗牛壳体氧同位素组成的影响,对相关的实验组添加碳酸钙,实验相关数据见表S1及图6,两组实验食物均为生菜叶,分别在3种环境水下生长,结果如下:不加碳酸钙组的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值分别为 -2.27% , -6.01% , -8.89% ;添加碳酸钙组对应的 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值分别为 -2.40% , -6.33% 和 -8.99% 。由图6可知,两组之间的差距很小,几乎看不出外加碳酸钙对蜗牛壳体氧同位素的影响。这与先前的研究有所不同,前人研究发现,在富碳酸盐地区,蜗牛会吸收土壤中一定的 CaCO_3 ,从而对壳体同位素组成产生一定的影响^[27,28],而本次实验由于食物、环境水含量充足,蜗牛可能更倾向于选择吸收环境水中的氧或者食物中的氧。朱莉莉等人^[29]在实验室碳同位素的研究中也发现,外加碳酸钙对蜗牛壳体碳同位素的影响也是很小的,这一结果有力地佐证了本次实验的结论,说明在食物较为充足的环境下,碳酸钙中氧同位素组成对蜗牛壳体组成的影响是微乎其微的。

4 结论

现生*Achatina fulica*蜗牛壳体碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值主要取决于环境水的氧同位素组成,壳体文石碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与环境水 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈现高度的相关性,环境水的同位素组成直接影响了蜗牛壳体与环境水之间的分

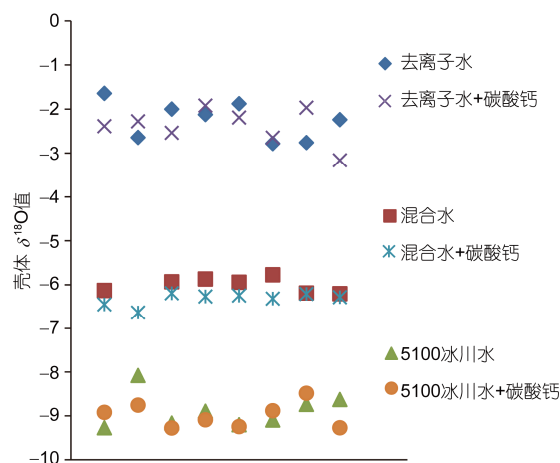


图6 不同环境水条件下添加碳酸钙与否对蜗牛壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响
Figure 6 The influence of adding CaCO_3 or not on the $\delta^{18}\text{O}$ of snail shell under the condition of different environmental water

馏值, 这一结论对于通过蜗牛壳体化石来反演当时当地的环境水的同位素组成的积极意义是明显的, 根据某一地区蜗牛化石的壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 在蜗牛化石 $\delta^{18}\text{O}$ 值和当地环境水之间的相关性方程的基础上, 即可得出当时的环境水的氧同位素组成, 从而达到

恢复古气候的目的. 在实验室较小的温度范围内, 温度对壳体碳酸盐氧同位素组成的影响并不明显. 另外, 本次实验还发现食物中的水分会对蜗牛壳体氧同位素的组成产生影响, 而外加的无机碳酸钙则几乎不影响蜗牛壳体氧同位素的组成.

参考文献

- Liu D S. Loess and Environment (in Chinese). Beijing: Science Press, 1985. 143–176 [刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 143–176]
- Yapp C J. Oxygen and carbon isotope measurements of land snail shell carbonate. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 629–635
- Magaritz M, Heller J, Volokita M. Land-air boundary environment as recorded by the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in the shells of land snails. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 52: 101–106
- Leone G. Paleoclimatology of the Casas del Rincón villafranchian series (Spain) from stable isotope data. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 1985, 49: 61–77
- Goodfriend G A. The use of land snail shells in paleoenvironmental reconstruction. *Quat Sci Rev*, 1992, 11: 665–685
- Goodfriend G A, Ellis G L. Stable carbon and oxygen isotopic variations in modern *Rabdotus* land snail shells in the southern Great Plains, USA, and their relation to environment. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1987–2002
- Bonadonna F P, Leone G. Palaeoclimatological reconstruction using stable isotope data on continental molluscs from Valle di Castiglione, Roma, Italy. Holocene, 1995, 5: 461–469
- Zanchetta G, Leone G, Fallick A E, et al. Oxygen isotope composition of living and snail shells: Data from Italy. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 2005, 223: 20–33
- Lécolle P. The oxygen isotope composition of land snail shells as climatic indicator: Application to hydrogeology and paleoclimatology. *Chem Geol Isot Geosci*, 1985, 58: 157–181
- Goodfriend G A, Magaritz M. Carbon and oxygen isotope composition of shell carbonate of desert land snails. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 86: 377–388
- Leng M J, Heaton T H E, Lamb H F, et al. Carbon and oxygen isotope variations within shell of an African land snail (*Limicolaria kambeul chudeau* Germain): A high-resolution record of climate seasonality? Holocene, 1998, 8: 407–412
- Balakrishnan M, Yapp C J. Flux balance models for the oxygen and carbon isotope compositions of land snail shells. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 67: 2007–2024
- Leone G, Bonadonna F P, Zanchetta G. Stable isotope record in Mollusca and pedogenic carbonate from Late Pliocene soils of central Italy. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 2000, 163: 115–113
- Goodfriend G A, Magaritz M, Gat J R. Stable isotope composition of land snail body water and its relation to environmental waters and shell carbonate. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 3215–3221
- Liu Z X, Gu Z Y, Wu N Q. Moonsoon precipitation effect on oxygen isotope composition of land snail shell carbonate from the Loess Plateau (in Chinese). *Quat Sci*, 2006, 26: 643–648 [刘宗秀, 顾兆炎, 吴乃琴, 等. 夏季风降水对黄土高原现生蜗牛壳体碳酸盐氧同位素组成的影响. 第四纪研究, 2006, 26: 643–648]
- Sun X H, Gu Z Y, Wang X. Oxygen isotopic variations in the shells collected monthly from a live species of land snails at a locale in Zhejiang, Jiangsu Province, China. *Quat Sci*, 2009, 29: 976–980 [孙小虹, 顾兆炎, 王旭. 细纹灰尖巴蜗牛壳体氧同位素组成的季节性变化. 第四纪研究, 2009, 29: 976–980]
- Yanes Y, Riquelme J A, Cámara J A, et al. Stable isotope composition of middle to late Holocene land snail shells from the Marroquies archaeological site (Jaén, southern Spain): Paleoenvironmental implications. *Quat Inter*, 2013, 302: 77–87
- Grossman E L, Ku T L. Oxygen and carbon isotopic fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chem Geol Isot Geosci*, 1986, 59: 59–74
- Speeg K V, Campbell J W. Formation and volatilization of ammonia gas by terrestrial snails. *Am J Physiol*, 1968, 214: 1392–1402
- Stott L D. The influence of diet on the $\delta^{13}\text{C}$ of shell carbon in the pulmonate snail *Helix aspersa*. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 195: 249–259
- Tarutani T, Clayton R N, Mayeda T K. The effects of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium and water. *Geochem Cosmochim Acta*, 1969, 33: 987–996
- Zheng Y F, Zhou G T, Gong B. Theoretical study of oxygen isotope fractionation in carbonate minerals (in Chinese). *Geol J China Univ*, 1997, 3: 241–255 [郑永飞, 周根陶, 龚冰. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究. 高校地质学报, 1997, 3: 241–255]

- 23 Zhou G T, Zheng Y F. An experimental study of the mechanism of oxygen isotope fractionation between aragonite and water (in Chinese). *Geochemica*, 1999, 28: 521–533 [周根陶, 郑永飞. 文石-水体系氧同位素分馏机理的实验研究. *地球化学*, 1999, 28: 521–533]
- 24 Zhou G T, Zheng Y F. Experimental studies of oxygen isotope fractionations between CaCO_3 and H_2O at low temperatures (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2000, 7: 321–338 [周根陶, 郑永飞. 碳酸钙-水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究. *地学前缘*, 2000, 7: 321–338]
- 25 Zhou G T, Zheng Y F. Experimental studies of oxygen isotope fractionation factors between aragonite and water at low temperatures (in Chinese). *Geol J China Univ*, 2000, 6: 89–105 [周根陶, 郑永飞. 文石-水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究. *高校地质学报*, 2000, 6: 89–105]
- 26 Halas S, Wolacewicz W. The experimental study of oxygen isotope exchange reaction between dissolved bicarbonate and water. *J Chem Phys*, 1982, 76: 5470–5472
- 27 Goodfriend G A, Hood D G. Carbon isotope analysis of land snail shells: Implications for carbon sources and radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 1983, 25: 810–830
- 28 Goodfriend G A. Radiocarbon age anomalies in shell carbonate of land snails from semi-arid areas. *Radiocarbon*, 1987, 29: 159–167
- 29 Zhu L L, Bao R, Sheng X F. Experimental study on the effect of environmental factors on the carbon stable isotope composition of the snail *Achatina fulica* shell carbonate (in Chinese). *Geol J China Univ*, 2015, 2, doi: 10.16108/j.issn1006-7493.2014085 [朱莉莉, 鲍睿, 盛雪芬. 环境因素对蜗牛 *Achatina fulica* 壳体碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 组成影响的实验研究. *高校地质学报*, 2015, 2, doi: 10.16108/j.issn1006-7493.2014085]

The $\delta^{18}\text{O}$ study of the laboratory-cultured *Achatina fulica* snail shell and its environmental implications

BAO Rui & SHENG XueFen

MOE Key Laboratory of Surficial Geochemistry, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210046, China

The oxygen isotope compositions of land snail shell fossils can record the information of paleo-precipitation and paleo-temperature. However, it remains unsolved that how the paleo-environmental factors affected the isotope compositions of snail shells. More recent studies focus on the environmental implications of modern snail shells in order to reconstruct paleo-climatic conditions. This study used laboratory-cultured land snail *Achatina fulica* to investigate the contribution of different environmental factors on the isotope composition of land snail shell. We designed two sets of experiments according to the principle of controlling variables method. It revealed that (1) under the constant incubator humidity and temperature condition, the $\delta^{18}\text{O}$ values of the sampled snail shells vary with those of water used in the experiment, and, the regression equations are $y = -0.4571x + 1.4749$ ($R^2 = 0.9794$) for snails fed lettuce and $y = -0.2179x + 4.1566$ ($R^2 = 0.6821$) for snails fed corn respectively; (2) under the single water source and the constant temperature condition, the relationship between temperature and the fractionation factor can be expressed as the following empirical equation: $10^3 \ln \alpha_{(\text{Aragonite-H}_2\text{O})} = -1.2439 \times 10^6 T^{-2} + 48.033$ ($R^2 = 0.5666$), which is in contrast to the result of inorganic carbonate fractionation. Our results indicate that: (1) the environmental water is the dominant factor influencing the oxygen isotope composition of snail shells under the constant temperature condition; (2) temperature plays a negligible role on the isotope fractionation of snail shells when it varies within a small range; (3) the $\delta^{18}\text{O}$ value of snail shell is not affected by inorganic carbonate, instead by the water contained in the food.

Achatina fulica, the $\delta^{18}\text{O}$ value of shell aragonite, the oxygen isotope fractionation, environmental indicators

doi: 10.1360/N972015-00242

补充材料

表 S1 第 1 套实验方案的测试结果(‰)

表 S2 第 2 套实验方案的测试结果(‰)

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.