

【研究简报】

季风条件下全新世洞穴碳酸钙稳定同位素
气候信息初步研究谭明^① 刘东生^① 钟华^① 秦小光^① 李红春^②赵树森^① 李铁英^③ 吕金波^③ 鲁向阳^④

(①中国科学院地质研究所, 北京 100029; ②美国南加州大学地球科学系, 洛杉矶;

③北京市地质调查所, 北京 102206; ④北京大学技术物理系, 北京 100871)

关键词 洞穴碳酸钙 稳定同位素 季风

1 洞穴碳酸钙氧同位素的气候意义

1.1 洞穴碳酸钙氧同位素的来源及其变化的意义

洞穴碳酸钙的形成主要包括渗流带碳酸盐岩溶蚀和洞内沉积两个过程。溶蚀化学过

这些叶蜡石单矿物集合体样品中 *b* 轴无序叶蜡石的相对百分含量(表2)。表2 *b* 轴无序叶蜡石的 DTA-TG 定量分析结果(%)

产地	编号	多型	G_1	G_2	G	W_1	W_2
青田山口	SK06-2	$2M_2$	4.3	0.5	4.8	89.5	10.5
泰顺龟湖	GH01	$2M_2$	4.5	0.3	4.8	94.2	5.8
福州寿山	SS01	1Tc	3.7	1.3	5.0	73.9	26.1
上虞梁岙	LE01	$2M_2 + 1Tc$	4.4	0.7	5.0	86.8	13.1
福州峨嵋	EM08-4	$2M_2 + 1Tc$	4.2	0.6	4.8	86.7	13.3
丰顺汤西	TX01-1	$1Tc + 2M_2$	3.1	1.7	4.8	64.7	35.3
福州峨嵋	EM07-2	$1Tc + 2M_2$	4.1	0.8	4.9	83.1	16.9
福清东仔	DZ01	$1Tc + 2M_2$	4.0	0.7	4.7	85.6	14.4
平均值			4.0	0.8	4.8	83.1	16.9

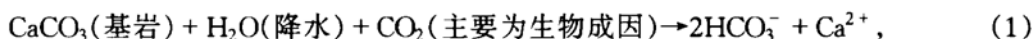
致谢 本项研究是在叶大年院士指导下进行的, 特此致谢。本工作为湖南省自然科学基金(1993-289-32)和湖南省科研计划(“八五”重点攻关项目, 01-941-25-5)资助项目。

参 考 文 献

- 1 须藤俊男. 粘土矿物学. 北京: 地质出版社, 1981
- 2 汪 灵, 张振禹. 2:1 型层状硅酸盐的羟基定位结构. 科学通报, 1995, 40(22): 2 078~2 080
- 3 汪 灵, 张振禹. 叶蜡石高温物相及其演化特征. 科学通报, 1996, 41(13): 1 201~1 204
- 4 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1987
- 5 Wardle R, Brindley G W. The crystal structure of pyrophyllite, 1Tc, and of its dehydroxylat. American Mineralogist, 1972, (57): 732~750

(1996-09-03 收稿, 1996-11-21 收修改稿)

程为:



方程(1)右边为溶蚀顶板基岩后洞穴渗水母液的主要离子组成. 该方程指出, 洞穴碳酸钙母液的氧同位素有三个来源: 洞穴顶板基岩、大气降水和二氧化碳. 我们所关心的是洞穴碳酸钙所记录的氧同位素组成变化的信号含义. 基岩 $\delta^{18}\text{O}$ 一般不会随环境变化, 而大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 不论日变化、季节变化还是年际变化均很大. 导致这些变化的因素很多, 有温度效应、降水量效应、纬度效应、高程效应和大陆效应等^[1]. 就一地而言, 由于其纬度、高程以及距海远近等自然环境因素在千年至万年时间尺度上可视为不变因素, 因此, 如果是全新世样品, 相应的大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 变化只需考虑温度和降水量的影响. 据研究^[2], 我国大气降水的年均 $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_p$) 与年均温 (T) 的关系可表述为

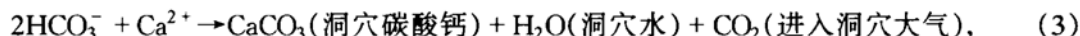
$$\delta^{18}\text{O}_p = 0.4T - 13, \quad (2)$$

即年均温升高 1°C , 大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 增加 0.4‰ .

降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度的季节变化通常同向涨落^[3], 但在季风区这种正相关变化会被夏季强降水的低 $\delta^{18}\text{O}$ 值所破坏^[4], 即所谓“数量效应”.

关于 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化, Hesterberg 等的研究^[5]指出土壤 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 无论年内还是年际变化均与土壤水的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化一致, 即二者是平衡分馏的. 因此, 可以认为大气降水在土壤中获取的 CO_2 其 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化不会独立影响洞穴渗水的 $\delta^{18}\text{O}$.

洞穴碳酸钙的沉积化学过程为



从方程(3)可知, 洞穴碳酸钙的氧同位素来自洞穴渗水的氧同位素. 由于洞穴渗水的氧同位素基本继承了大气降水的氧同位素组成, 只是变化略有滞后. 而在渗流带这种变化滞后时间短于一年^[6,7]. 因此, 洞穴碳酸钙在其形成时也记录了大气降水的氧同位素变化. 而根据 O'Neil 等人的无机沉积实验^[8], 在同位素分馏平衡的条件下, 碳酸钙 $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_c$) 和母液 $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_w$) 平衡关系的变化与温度 (T) 变化呈负相关, 其公式为

$$\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w = 3.945 - 0.232T(^\circ\text{C}), \quad (4)$$

即洞穴碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 除受母液 $\delta^{18}\text{O}$ 的控制外, 还受温度的控制. 温度上升 1°C , 洞穴碳酸钙所记录的 $\delta^{18}\text{O}$ 值减少 0.232‰ . 这就是洞穴碳酸钙的地质温标原理. 但由于洞穴温度一般为当地年均温, 所以, 年均温变化会通过方程(2)和(4)综合地影响洞穴碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录, 即当年均温上升 1°C , $\delta^{18}\text{O}_c$ 的实际改变值是 $(+0.4) + (-0.232) = +0.168$. 由此可见, 洞穴碳酸钙所记录的 $\delta^{18}\text{O}_c$ 变化受温度影响的综合信号强度是不大的. 现已知全新世年均温变化很小, 所以, 在平衡分馏条件下洞穴碳酸钙记录的氧同位素变化如果超过 1‰PDB , 就可以有把握的说, 它记录的主要不是温度变化, 而是降水本身的氧同位素变化.

1.2 洞穴碳酸钙氧同位素记录季风强弱变化的机理

大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化除上述温度效应和数量效应外, 还与该降水气团的前期降水行程有关. 太平洋是我国东部夏季风降水的主要水汽源地, 我国夏季风的强弱交替与西太平洋副热带高压的强弱变化有很大关系. 如西太副高较弱即在弱季风年, 东部雨带长期停留在江淮一带, 造成北方夏旱. 由于轻同位素趋于气相而重同位素趋于液相, 水汽不断凝聚, 降水分馏的结果使残留气团的 $\delta^{18}\text{O}$ 偏低. 如果这种气团继续北上形成北方降水, 雨水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值就会很

低. 在强季风年, 我国东部雨带很快北上, 这些年份北方降水偏多. 由于前期降水较少, 水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高. 如根据实测^[9], 北京 1979 和 1980 两年年均温分别为 11.1 和 11.0℃. 但 1979 年季风较强, 降水量为 718 mm, 全年 $\delta^{18}\text{O}$ 的降水量加权平均值为 -7.88‰ SMOW ; 而 1980 年是弱季风年, 雨带停留在江淮地区较长, 北京地区的降水量明显偏少, 仅 377 mm, 全年 $\delta^{18}\text{O}$ 的降水量加权平均值为 -10.71‰ SMOW . 因此, 根据洞穴碳酸钙记录大气降水氧同位素变化的原理, 我国季风区的洞穴碳酸钙氧同位素可以作为季风强弱变化的信号. 但由于季风强弱与数量效应影响相反, 因此季风强弱信号的检出是扣除数量效应影响之后的结果.

2 洞穴碳酸钙碳同位素的气候意义

根据方程(1), 洞穴碳酸钙的 ^{13}C 来自石灰岩 CaCO_3 和土壤 CO_2 . 但石灰岩 CaCO_3 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本不变, 所以, 洞穴碳酸钙记录的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化反映了土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化. 据 Cerling 的研究结果^[10], 在土壤 CO_2 中, 来自 C_3 植物 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22.2‰ , 来自 C_4 植物 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8.5‰ , 来自大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6.0‰ . 从植物类型与生态环境的关系看, C_4 植物比 C_3 植物更耐旱, 所以, 洞穴碳酸钙的 $\delta^{13}\text{C}$ 增高表明渗水中来自 C_4 植物的 CO_2 和大气 CO_2 的比率增高, 指示区域环境旱化. 而根据 Hesterberg 等的研究^[5], 实际上土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的季节变化很大, 可达 4‰ PDB , 并了解到主要受生物的 CO_2 产率控制. 即 CO_2 产率高的季节 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值就低, 反之则高. 因此, 洞穴碳酸钙所记录的 $\delta^{13}\text{C}$ 也可以作为生物量变化或土壤有机环境变化的信号. 如果人类活动改变土壤有机环境, 使生物量减少, 也会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 增高.

3 样品概况与分析结果

本文研究样品取自北京石花洞, 位于北京房山区南车营村, 距北京城约 50 km. 洞穴发育在中奥陶统马家沟组石灰岩中. 洞穴共有 7 层, 底层是地下河. 洞内温度长为 14~15℃ (开放前为 13℃). 该地区位于我国东部季风区北部, 但降水的年际变化较大, 降水主要集中在夏季.

于石花洞第三层取到一个正在生长的石笋, 实验室编号 TS9501. 石笋微层非常发育, 经分析研究, 这些微层多数是年生长层(存在少数伪年层)^[11].

距石笋顶面 3, 23, 45 和 115 mm 处跨层 1 mm 用刻刀平行于微层取样各 50 mg, 采用加速器质谱(AMS) ^{14}C 测年(系统最小测年误差为 ± 80 a). ^{14}C 测年结果(图 1)首先表明石笋样品没有倒序, 是正常沉积. 其次, 上部年龄值肯定其为现代样品, 在沉积过程中母液与大气交换也较为充分, 样品受老碳影响不大, ^{14}C 表观年龄比较接近真实年龄.

为了尽可能提高分辨率, 采用 0.7 mm 钻头, 用小台钻从石笋顶面向下垂直于生长层双行连续无间隔钻取粉末样, 共 141 个样品, 分析了其中 128 个(石笋下部沉积轴转向暂时隔点分析). 由于钻头不可避免有摇摆偏心, 孔径实际约 1 mm. 样品量控制在保证数据准确的最少范围, 约为 10~20 mg. 以磷酸法制备 CO_2 用 MAT251 质谱分析(系统误差 0.1‰ PDB), 得到有 ^{14}C 年代控制的稳定同位素剖面(图 1).

据 Hendy 准则^[12], 并考虑到沉积速率越低越有利于同位素分馏平衡, 取沉积速率较高的石笋下部 4 个同层样品分析该石笋是否在同位素分馏平衡条件下沉积, 结果为:(1)同层

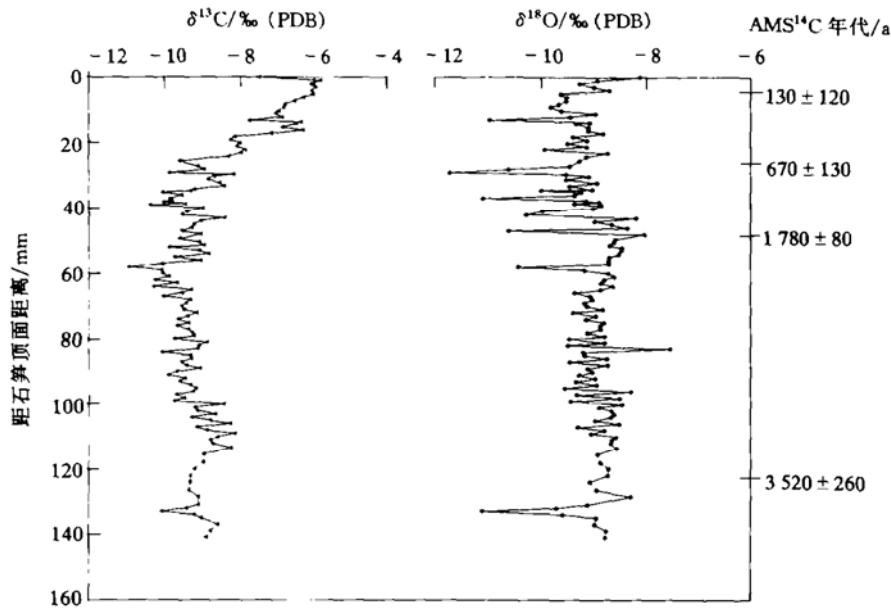


图 1 石笋 TS9501 氧碳同位素曲线

CaCO_3 的 $\delta^{18}\text{O}$ 比较稳定, 它们的最大最小值差别仅为 0.26‰PDB , 可能由手工操作取样误差造成; (2) 同层 CaCO_3 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 不相关 ($R=0.4$)。这些结果表明碳酸钙与地下水达到同位素平衡, CO_2 在碳酸钙沉积过程中缓慢逸出, 没有动力分馏。

从该石笋的稳定同位素序列不难发现, 在晚全新世, 北京地区气候与环境变化明显分为两个阶段: 前一阶段氧同位素为低幅振荡, 碳同位素缓慢趋负, 代表以强季风年为主, 降水较丰, 环境湿润化; 后一阶段氧同位素变为负向高幅振荡, 碳同位素波动趋正, 代表弱季风年增多, 降水减少, 环境趋旱。

4 石笋的氧碳同位素记录与年层记录对比分析

通过与仪器记录和历史记录对比, 已知石笋年层的层厚变化代表降水量变化^[11]。因此, 可以用石笋 TS9501 的年层降水记录与它的稳定同位素记录比较检验前面的理论分析。对该石笋现在已分析年层 1 130 层。从对比可知(图 2), 最近 1 000 年来, 石笋的氧同位素变化趋势具有与年层厚度同意义的变化趋势; 氧同位素的负向跳动与年层厚度变化的低谷相对应; 年层记录表明最近 200 年来虽然降水量有所增加, 但仍未达到 800~900 年前的水平, 1 000 年来总的趋势是早化, 这似乎与石笋碳同位素持续趋正的信号意义相吻合。值得注意的是, 代表季风降水的氧同位素和微层厚度在过去 1 000 年中均表现出两头高、中间低的周期变化, 但代表土壤有机环境状况的碳同位素在过去 1 000 年中却持续趋正, 没有表现出随降水的恢复而变好。这很可能是由于最近数百年人类活动造成植物量减少, 土壤有机环境恶化的信号。所以, 微层与氧同位素可能属于自然信号, 而碳同位素是反映自然规律叠加人类活动结果的综合信号。

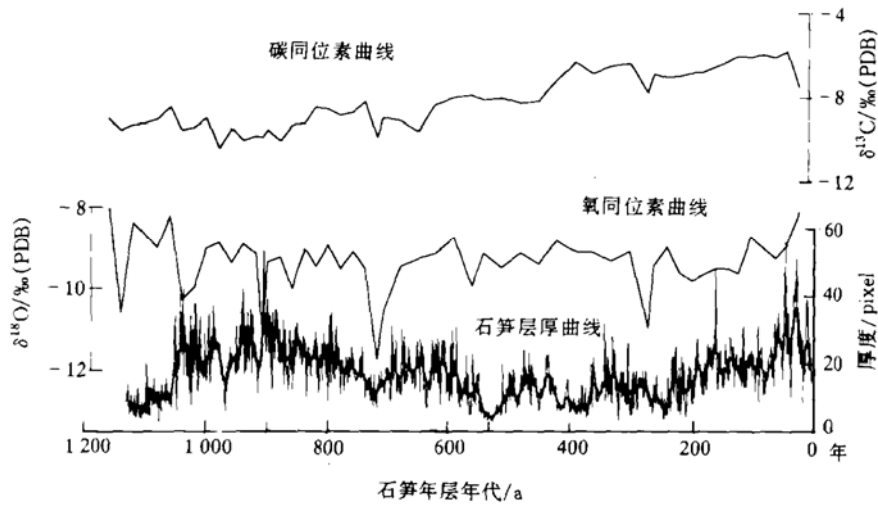


图2 石笋TS9501年层记录与同层位氧碳同位素记录对比
(石笋年层曲线中粗线为11点平滑,年代从1980年起算)

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:49672134)、中国科学院 PEP-II 预研究和石花洞资源开发与环境保护资助项目。

参 考 文 献

- 1 Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, 16(4):436~468
- 2 王东升. 中国大气降水氢氧同位素浓度场和环境效应. 见:曲焕林,徐乃安主编. 环境地质问题研究论文集. 北京:石油工业出版社,1996. 200~207
- 3 Siegenthaler U, Oeschger H. Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude. *Nature*, 1980, 285:314~317
- 4 郑淑蕙,侯发高,倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究. *科学通报*, 1983, 28(13):801~806
- 5 Hesterberg R, Siegenthaler U. Production and stable isotopic composition of CO_2 in a soil near Bern, Switzerland. *Tellus*, 1991, 43B:197~205
- 6 Harmon R S. An isotopic study of ground-water seepage in the central Kentucky karst. *Water Resources Research*, 1979, 15: 503~516
- 7 Yonge C J, Ford D C. Stable isotope studies of cave seepage water. *Chem Geo*, 1985, 58:97~105
- 8 O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda J K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Jour Chem Physics*, 1969, 30:5 547~5 558
- 9 卫克勤,林瑞芬,王志祥. 北京地区降水中的氦、氧-18、氩含量. *中国科学, B辑*, 1982, (8):754~757
- 10 Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 71:229~240
- 11 刘东生,谭明,秦小光,等. 洞穴碳酸钙微层理在中国的首次发现及其对全球变化研究的意义. *第四纪研究*, 1997, (1):41~51
- 12 Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleothems—I. the calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimate indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35:801~824

(1996-07-10 收稿, 1997-01-20 收修改稿)