

环境同位素记录中共生碳酸盐氧同位素分馏差值的影响

曾 承, 余俊清

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘 要:湖泊化学沉积碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 是研究区域气候演变的重要环境指标之一。青海湖等闭流湖泊的研究结果证实, 在对 $\delta^{18}\text{O}$ 环境记录进行共生碳酸盐氧同位素分馏效应校正时, 应依据具体情况, 采用 0—1‰ 的分馏差值。由高温实验结果推断出的常温分馏差值 (4‰—7‰) 不能被应用到自然条件下湖泊共生碳酸盐氧同位素分馏效应的校正。

关键词:环境同位素; 共生碳酸盐; 氧同位素分馏; 青海湖

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2004)02—0014—05

湖泊沉积物中各类碳酸盐的氧同位素组成为研究区域气候的演变提供了重要的环境信息^[1-6]。对于化学沉积碳酸盐氧同位素记录而言, 由于闭流型湖泊沉积中一种或几种不同碳酸盐矿物共生的情况较为普遍, 因此共生碳酸盐之间的氧同位素分馏效应的校正是一个需要给予正确认识和客观评估的重要问题。

1 高温实验外推所得常温状态共生碳酸盐之间的氧同位素组成差异

要准确知道常温状态共生碳酸盐之间的氧同位素组成差异, 首先必须知道二者之间的同位素分馏系数 α 。分馏系数可以通过理论计算、实验测定和经验估计三种方法得到^[7]。

一般认为, 实验测定结果比较可靠, 也最直观。其基本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于一定的温度和压力下进行同位素交换反应。预计两者之间的同位素分馏达到平衡后进行淬冷处理, 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。经过一系列温度(T)下的实验, 即可求出 $\alpha-T$ 之间的函数关系。一般的实验温度为 200℃~1 200℃, 若温度太低, 则反应十分缓慢以致于无法进行实际操作。正是由于在常温常压下, 大多数同位素交换反应需要很长的时间才能达到平衡, 因此在实验设计方面的许多具体技术上的考虑, 比如常在高温状态下求得 $\alpha-T$ 之间的函数关系, 再外推到常温状态; 并常采用不同的交换介质, 如用 H_2O 或 CO_2 对于氧同位素交换, 以加快交换速率^[7]。

很多学者在一系列高温实验研究的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常温状态的同位素分馏系数, 进而求得两种共生碳酸盐在常温状态时的氧同位素组成差异。外推计算表明: 20℃~25℃(大致为地表平均温度; 即本文所涉及的“常温”)时生成的白云石应该比共生的方解石富集 ^{18}O 达 4‰~7‰^[8-10]。

收稿日期: 2003—09—29 **修回日期:** 2003—12—12

作者简介: 曾承(1975—), 男, 硕士研究生, 主要从事地球化学和环境变化研究。E-mail: zceng@gs.cma.gov.cn

基金项目: 中科院青海盐湖所创新领域前沿项目(CX200302); 国家自然科学基金面上项目(49971074); 中科院资环创新重大项目(KZCX1-Y-05)

Publishing House. All rights reserved. <http://www.cma.gov.cn>

常温状态下两种共生碳酸盐之间的氧同位素组成差异是如何得到的,不同学者实验所采用的原理相同,方法大同小异,在此仅做简要说明。

在 350℃~610℃ 范围内,让 CO₂ 和方解石之间进行充分的氧同位素平衡交换反应,获得在此温度范围内 CO₂ 与方解石之间的氧同位素平衡分馏方程^[9]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_2-\text{cal}} = A_{\text{cal}} (10^6 T^{-2}) + B_{\text{cal}} \quad (1)$$

在 350℃~400℃ 范围内,让 CO₂ 和白云石之间进行充分的氧同位素平衡交换反应,获得在此温度范围内 CO₂ 与白云石之间的氧同位素平衡分馏方程^[9]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_2-\text{dol}} = A_{\text{dol}} (10^6 T^{-2}) + B_{\text{dol}} \quad (2)$$

式(1)、(2)中, A_{cal}、B_{cal}、A_{dol}、B_{dol} 为常数,其值大小与碳酸盐种类有关; ln α_{CO₂-cal}、ln α_{CO₂-dol} 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,即某同位素在不同物相中的 δ 值之差,常用 Δ 表示,即有^[7]:

$$\Delta_{A-B} = 10^3 \ln \alpha_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (3)$$

对含有同一元素的一系列化合物,分馏值 Δ 具有加和性,即有^[7]:

$$\Delta_{A-C} = \Delta_{A-B} + \Delta_{B-C} \quad (4)$$

据式(1)(2)(3)(4)有如下关系式:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dol}-\text{cal}} = 10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_2-\text{cal}} - 10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_2-\text{dol}} \quad (5)$$

将实验数据代入式(5),从而得到在 350℃~400℃ 范围内,白云石与方解石之间的氧同位素平衡分馏方程^[9]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dol}-\text{cal}} = 0.56(10^6 T^{-2}) + 0.45 \quad (6)$$

将此方程外推至常温状态得到如下结论:在 25℃ 时白云石比共生方解石富集¹⁸O 达 6.8‰^[9]。

在 300℃~510℃ 范围内得到白云石与水之间的氧同位素平衡分馏方程^[8]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dol}-\text{H}_2\text{O}} = 0.45(10^6 T^{-2}) - 0.40 \quad (7)$$

结合方解石与水之间的氧同位素平衡分馏方程^[11]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{cal}-\text{H}_2\text{O}} = 2.78(10^6 T^{-2}) - 3.39 \quad (8)$$

从而得到白云石与方解石之间的氧同位素平衡分馏方程:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dol}-\text{cal}} = -2.33(10^6 T^{-2}) + 2.99 \quad (9)$$

将此方程外推至常温状态得到如下结论:在 25℃ 时白云石比共生方解石富集¹⁸O 达 5.6‰^[8]。

在 100℃~650℃ 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^[10]:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dol}-\text{cal}} = 0.45(10^6 T^{-2}) + 0.40 \quad (10)$$

将此方程外推至常温状态得到如下结论:在 20℃ 时白云石比共生方解石富集¹⁸O 达 4.9‰^[10]。

2 实验 δ¹⁸O 值远大于自然 δ¹⁸O 值的几种解释

前人高温实验研究外推结果表明,20℃~25℃ 时生成的白云石应该比共生的方解石富集¹⁸O 达 4‰~7‰^[8-10]。但问题在于,自然条件下生成的绝大多数天然样品(大多处于常温状态,即 20℃~25℃)中共生的两种碳酸盐氧同位素分馏差值的实际差别远比实验预期的差别要小,仅为 0~1‰ 左右^[9]。实验 δ¹⁸O 值与自然 δ¹⁸O 值之间为何存在如此大的差异,学者们提出了他们各自的解释。这些解释大都在不同程度上涉及到白云石的成因问题。

(1)白云石是作为原白云石沉积的,其同位素组成受控于原白云石与水之间的同位素分馏;而原白云石与水之间的同位素分馏系数明显低于白云石与水之间的同位素分馏系数。在常温环境,原白云石的 δ¹⁸O 值比白云石的 δ¹⁸O 值大约低 3‰ 左右^[12]。

与此同时,在 25℃~79℃ 范围内的实验结果亦表明:原白云石只比共生的方解石富集¹⁸O 达 2.3‰(当原白云石和方解石的磷酸法分馏系数分别为 1.01109 和 1.01025 时,即 α_{CO₂-dol} = 1.01109, α_{CO₂-cal} = 1.01025)或 3.1‰(当原白云石和方解石的磷酸法分馏系数均为 1.01025 时,即 α_{CO₂-dol} = α_{CO₂-cal} = 1.01025)左右^[12]。

(2)自然界中共生的白云石与方解石之间并未达到氧同位素平衡,而在实验条件(高温状态)下则达到了氧同位素平衡状态,从而导致实验值高于自然值^[9]。

(3)白云石通过碳酸钙蚀变形成,即 Mg 进入 CaCO₃ 晶格(白云石化作用),其 δ¹⁸O 值取

决于白云石化溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。由于在白云石化作用期间,碳酸盐离子与溶液之间并未发生氧同位素交换,从而导致白云石与方解石之间并未达到同位素平衡^[13]。

关于碳酸盐与溶液之间的具体作用过程, Matthews 等^[14]提出了“受限反应区域”模式:白云石化作用由“溶解—沉淀”过程引起,而“溶解—沉淀”过程影响着整个过程中反应物、中间相(低镁及高镁方解石)、以及溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;反应过程包括固相反应物的溶解和生成物在真溶液中的沉淀;而中间相则形成于真溶液中某些局部区域,这些局部区域周围环绕着正在溶解的颗粒,导致中间相与溶液间并未达到同位素平衡。

白云石在沉积的同时或是在成岩作用早期就已形成,而白云石一旦形成,似乎对成岩作用期的蚀变作用有一定的抵制能力,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值受蚀变作用的影响很小,故白云石与共生的方解石之间氧同位素组成差异不明显。而与之共生的方解石在此时则与 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低的地下水之间存在局部氧同位素平衡交换^[15]。

如果这种解释是合理的,则意味着共生的白云石与方解石之间并不处于氧同位素平衡,并且自然界中白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能以不规则的方式变化。如果白云石化在沉积之后很快发生,由于孔隙溶液大数近似于海水, ^{18}O 在此时形成的白云石中的富集可能是轻微的,故此时形成的白云石与共生的方解石之间的氧同位素组成差异不太明显;但如果白云石化作用是后来和不同于海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的溶液发生反应而产生的话,那么白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能是可变的,难以预料的。白云石化作用期间,白云石、方解石与水之间的平衡是否已经建立,目前还不清楚^[16]。

(4)白云石通过方解石的交代作用形成,两者之间的氧同位素组成无明显变化^[17]。这里的交代作用(metasomatism)特指变质作用和混合岩作用过程中有物质成份加入和带出的作用,是岩石的物质成份在温度、压力和溶液变化时发生的一种置换作用。不同于一般的交代作用(replacement),即同时发生的溶解和沉淀作用,从而在原有矿物或矿物集合体被溶后由溶

液中沉淀出新生矿物。

3 青海湖沉积碳酸盐氧同位素实测结果的启示

青海湖位于青藏高原东北隅,地处东亚夏季风和西风的交汇影响区,又是封闭型湖泊,对区域降水的改变等气候变化反应敏感,因此,深入研究青海湖环境变化历史,可以为认识青藏高原东北部和区域气候变化特征及其与东亚大气环流变化的关联,提供可靠的证据^[5]。

中、瑞科学家在对青海湖联合科学考察中成功地获取了一系列湖底沉积岩芯和地震地层剖面。部分学者对青海湖钻孔岩芯进行了研究^[2,5,18-23]。其中,张彭熹等^[18-20]及 Lister 等^[2]分别对 Q16A 孔及 Q14B 孔岩芯进行了介壳碳酸盐氧同位素组成($^{18}\text{O}_c$)研究,获取了青海湖 $^{18}\text{O}_c$ 变化曲线,并结合岩性特征,重建了青海湖自晚更新世以来的气候特征。余俊清等^[23]及 Yu 等^[5,22]则根据对 Q14B 孔沉积物岩性、碳酸盐含量(TCC)、碳酸盐矿物组成、碳酸盐氧同位素组成($^{18}\text{O}_c$)、磁化率(MS)、氮含量(TN)及水生植物(川蔓藻)种子等指标的综合研究,探讨了末次冰消期晚期青藏高原东北部的气候变化。

青海湖主湖盆中心区 Q14B 孔岩芯的碳酸盐矿物学和稳定同位素分析测试结果显示:在(14~8)ka B.P. 的沉积物中碳酸盐含量(TCC)在 18.3%至 83.6%之间变化;与青海湖古湖水位和水化学的波动相关联,沉积物中自生碳酸盐矿物组合从以镁方解石为主转变到方解石和文石的组合,随后过渡到几乎纯白云石,最后在全新世初期转向以文石为主的碳酸盐沉积序列^[5,22];所选碳酸盐样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 TCC 呈紧密正相关关系,而与碳酸盐矿物种类无明显关联。 $\delta^{18}\text{O}$ 的最大差值 6.506‰ 出现在 10.3ka B.P. 至 10ka B.P. 期间,及白云石滩湖环境形成前后。此间形成的沉积物都以白云石为主,且白云石相对含量从 44%急剧上升至 100%,反映此间湖区干旱化作用的强烈。这种作用不仅造成湖水盐度的上升,还使得湖水的氧同位素组成的大幅度浓集,这是造成白云石沉积物 $\delta^{18}\text{O}$ 值上升 6.506‰ 的主要原因。通常认为,白云

石的氧同位素值比处于共生状态下的方解石或文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值要高。然而在青海湖的实测结果中,在白云石的相对含量上升了 36% 的情况下, $\delta^{18}\text{O}$ 值却出现了 2.149‰ 的下跌。由此可见,在自然状态下的湖泊共生化学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。这与前人针对天然条件下生成的共生碳酸盐氧同位素分馏差值的结论完全一致^[9]。从青海湖岩芯研究获取的其它多重环境指标也从各自的侧面证明,青海湖当时急剧的环境变化是造成 $\delta^{18}\text{O}$ 大幅度变动的主要原因^[23]。

4 结 论

即便由高温实验结果推定常温状态下的氧同位素分馏差值在方法上完全合理且结果确定无疑,但许多研究结果已经证实,不能将由此得出的诸如白云石与方解石之间高达 4‰~7‰ 的分馏差值应用于自然界中生成的各种矿物之间的校正。许多闭流湖泊的化学沉积碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 是记录区域降水与蒸发水量平衡的重要环境指标,在考虑分馏校正时,或者说在考虑将两种以上不同类型的碳酸盐氧同位素值统一换算成同一种碳酸盐的氧同位素值以便于 $\delta^{18}\text{O}$ 环境记录的正确判读时,应视具体情况,将共生碳酸盐氧同位素分馏效应的校正控制在 0~1‰ 的差值范围内。

参考文献:

[1] Gasse F, Arnold M, Fontes J C, et al. A 13000-year climate record from western Tibet [J]. *Nature*, 1991, 353: 742-745.

[2] Lister G S, Kelts K, Chen K Z, et al. Lake Qinghai, China: closed-basin lake levels and the oxygen isotope record for ostracoda since the latest Pleistocene [J]. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 1991, 84: 141-162.

[3] 顾兆炎,刘嘉麒,袁宝印,等. 12000年来青藏高原季风变化——色林错沉积物地球化学的证据[J]. *科学通报*, 1993, 38(1): 61-64.

[4] Gasse F, Van Campo E. Abrupt post-glacial climate events in West Asia and North Africa monsoon domains [J]. *Earth Planetary Sci Lett.*, 1994, 126: 435-456.

[5] Yu J Q, Kelts K. Abrupt changes in climatic conditions across the late-glacial/Holocene transition on the N. E. Tibet-Qinghai Plateau: evidence from Lake Qinghai, China [J]. *Journal of*

Paleolimnology, 2002, 28: 195-206.

[6] 李军,余俊清,黄旗海介形类及其壳体稳定同位素环境记录[J]. *盐湖研究*, 2002, 10(4): 13-18.

[7] 郑永飞. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 1-49.

[8] Northrop D A, Clayton R N. Oxygen isotopic fractionation in systems containing dolomite [J]. *J. Geol.*, 1966, 74: 174-196.

[9] O'Neil J R, Epstein S. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide [J]. *Science*, 1966, 152: 198-201.

[10] Sheppard S M F, Schwarz H P. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite [J]. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1970, 26: 161-198.

[11] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates [J]. *J Chem Phys.*, 1969, 51: 5547-5558.

[12] Fritz P, Smith D G W. The isotopic composition of secondary dolomites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34: 1161-1173.

[13] Hoefs J. Stable isotope geochemistry [M]. 2nd Edition, Berlin: Springer-Verlag, 1980: 147-154.

[14] Matthews A, Katz A. Oxygen isotope fractionation during dolomitization of calcium carbonate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41: 1531-1438.

[15] Tan F C, Hudson J D. Carbon and oxygen isotopic relationships of dolomites and co-existing calcites, Great Estuarine series (Jurassic), Scotland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35: 755-767.

[16] Faure G. Principles of isotope geology [M]. John Wiley & Sons, 1977: 368-269.

[17] Degens E T, Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in co-existing calcites and dolomites from recent and ancient sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28: 23-44.

[18] 张彭熹,张保珍,杨文博. 青海湖冰后期水体环境的演化 [J]. *沉积学报*, 1988, 6(2): 1-14.

[19] 张彭熹,张保珍,杨文博. 青海湖冰后期以来古气候波动模式的研究 [J]. *第四纪研究*, 1989(1): 66-77.

[20] 张彭熹,张保珍,钱桂敏,等. 青海湖全新世以来古环境参数的研究 [J]. *第四纪研究*, 1994(3): 225-236.

[21] Kelts K, Chen K Z, Lister G, et al. Geological fingerprints of climate history: A cooperative study of Qinghai Lake, China [J]. *Eclogae geologicae. Helvetiae, Swiss Journal of Geosciences*, 1989, 82: 167-182.

[22] Yu J Q, Kelts K, Chen K Z, et al. An arid event at the Younger Dryas time window in the N. E. Tibet-Qinghai Plateau: evidence from Qinghai Lake [J]. *Geolines*, 2000(11): 38-41.

[23] 余俊清, Kelts K. 末次冰消期晚期青藏高原东北部气候变化 [J]. *第四纪研究*, 2002, 22(5): 413-423.

Effect of Oxygen Stable—Isotope Fractionation between Co—existing Carbonates on Environmental Isotopic Record

ZENG Cheng, YU Jun-qing

(*Qinghai Institute of Salt Lakes at Xi'an, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China*)

Abstract: $\delta^{18}\text{O}$ of lacustrine inorganic carbonates is one of the important environmental proxies for the study of regional climatic evolution. Results from Lake Qinghai and other closed—basin lakes indicate that isotope fractionation between co—existing carbonates formed naturally in lake environments is minimum. The fractionation differences of $4\text{‰}\sim 7\text{‰}$ in $\delta^{18}\text{O}$ between dolomite and calcite, obtained based on elevated—temperature experiments and extrapolations to temperatures at $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$, are not applicable to the carbonates formed in natural environments. The fractionation differences of $0\sim 1\text{‰}$ are recommended for calibrating a possible disparity between co—existing carbonates in lacustrine isotopic records.

Key words: Environmental isotope; Co—existing carbonates; Oxygen isotopic fractionation; Lake Qinghai