

文章编号:1000-4734(2002)02-0184-05

# 程海沉积物无机碳、氧同位素相关性 及其环境意义

汪福顺<sup>1,2</sup> 万国江<sup>1</sup> 刘丛强<sup>1</sup> 胥思勤<sup>1</sup>

(1.中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2.中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:**程海是位于云南省西北部的一个较为特殊的湖泊,其矿化度已接近盐湖下限。湖泊沉积物无机碳、氧同位素组成敏感地记录了流域内环境变化的信息,其相关性有效地揭示了湖泊的封闭条件。组成的变化受到温度高低、降水大小、光合作用强弱、碳酸盐体系溶解平衡及水文条件等因素的控制。通过对该湖沉积物无机碳酸盐碳、氧同位素组成的研究,追溯了该流域内自采样深度以来的数十年内的环境变化情况,研究表明:程海流域气候变化有呈现出11~12a的小周期变化的趋势,但是在孔柱底部的信号噪声较大;沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 的良好相关性指示了程海近几十年内的水文封闭条件;并将碳、氧同位素这一环境敏感指标推广到了高矿化度的“准”咸湖的环境中。

**关键词:**滇西程海; $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 相关性;沉积物;环境意义

**中图分类号:**P597+.3;P941.78 **文献标识码:**A

**作者简介:**汪福顺,男,1976年生,博士研究生,从事环境地球化学研究。

自然界中,湖泊沉积物作为一种环境信息记录材料,具有沉积速率较大,分辨率高,而且密切联系了人类近代活动的优势。湖泊碳酸盐沉积是许多现代及古代湖相沉积的共同特点,其中的碳、氧同位素分析是研究湖泊环境的一项重要手段<sup>[1]</sup>。湖泊沉积碳酸盐作为碳的一个宿体,蕴涵了流域内环境变化的重要信息。其碳、氧同位素组成受到了湖泊水文平衡、碳酸盐体系溶解平衡、温度等多种环境因素的控制。有研究表明:在碳酸盐形成和沉积的过程中,与湖水达到了同位素交换平衡<sup>[2]</sup>。而且,在沉积碳酸盐溶解平衡及其

碳、氧同位素平衡研究的基础上,已经证实了碳酸盐含量不因早期成岩过程而改变,忠实地记录了碳酸盐沉积时的环境信息,并且经过早期成岩作用之后的碳酸盐的碳氧同位素组成已恢复了有机质通过光合-呼吸作用形成时的同位素平衡关系。

程海是云贵高原湖泊中较为特殊的一个,其矿化度很高,目前已接近盐湖下限,而且湖泊水位有逐年下降的趋势,是较为典型的封闭湖泊,表1列举了该湖的基本情况。对它的研究一方面可对西南季风区的环境进一步认识,另一方面可对高矿化度湖泊沉积记录的环境效应进行探讨。

表1 程海基本水文情况表<sup>[3]</sup>

Table 1. The hydrological condition of Chenghai Lake

汇水面积/km <sup>2</sup>	318.3	湖水面积/km <sup>2</sup>	78.8	蓄水量/m <sup>3</sup>	27.0 × 10 <sup>8</sup>
补给系数	2.96	平均水位/m	1503.0	平均深度/m	20
湖水寄宿时间/a	+∞	年均蒸发量/mm	2040	年均降雨量/mm	729
年地表入湖水量/m <sup>3</sup>	0.275 × 10 <sup>8</sup>	年地下水入湖量/m <sup>3</sup>	0.631 × 10 <sup>8</sup>	湖面降水量/m <sup>3</sup>	0.570 × 10 <sup>8</sup>
湖面蒸发量/m <sup>3</sup>	1.576 × 10 <sup>8</sup>	平均气温/℃	13.5	工农业用水/m <sup>3</sup>	0.012 × 10 <sup>8</sup>
合计入湖量/m <sup>3</sup>	1.477 × 10 <sup>8</sup>	合计出湖量/m <sup>3</sup>	1.588 × 10 <sup>8</sup>	年收支亏损/m <sup>3</sup>	0.111 × 10 <sup>8</sup>

## 1 研究方法及材料

程海,位于云南省西北部永胜县境内,永胜县城西南约 20 km 处,地理坐标为  $N26^{\circ}27' \sim 26^{\circ}38'$ ,  $E100^{\circ}38' \sim 100^{\circ}41'$ 。本次研究所用程海沉积物样采集于 1997 年,采样器是由奥地利科学院湖泊研究所 R. Schmidt 教授提供的不扰动沉积物采样器。所采样品(沉积物孔柱 CH970608-1)均保存清晰规则的沉积韵律分层和完好的表层黄色或黑色的细菌膜,界面水清澈透明,不混浊,悬浮层未受扰动。表明样品采集非常成功。沉积物样品在野外现场取出上层约 1 cm 的悬浮层后,按 1.0cm 间隔精细分截沉积物柱,并装入事先编号和称重

的塑料样袋中,用封口机封样再称样品与样袋重量。之后,运回实验室冷冻储备待用。

实验室将样品真空冷冻干燥后,研磨成约 200 目备用。

本实验采用传统的磷酸法处理沉积物中碳酸盐,将研磨好的样品除去有机质后利用 100% 的纯磷酸与碳酸盐反应,维持水浴温度  $75^{\circ}\text{C}$  反应 5 h。得到的  $\text{CO}_2$  气体经真空系统冷冻纯化,在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室用 MAT-252 质谱仪上测定  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值,并采用 PDB 标准表示,实验室用工作标准为 GBW-04406。测定误差小于  $0.05\text{‰}$ 。测定结果见表 2。

表 2 程海孔柱 CH970608-1 碳、氧同位素分析结果(‰)

Table 2. The inorganic carbon-oxygen isotopic composition of Chenghai Lake sediment core

样品编号	采样深度 /cm	质量深度 /( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	样品编号	采样深度 /cm	质量深度 /( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$
CH970608-1-00	0	0.036 6	-0.073	-5.677	CH970608-1-16	16	6.157 7	-0.236	-6.695
CH970608-1-01	1	0.250 6	0.150	-5.911	CH970608-1-17	17	6.547 3	0.452	-4.712
CH970608-1-02	2	0.532 2	0.296	-5.217	CH970608-1-18	18	6.947 8	0.250	-5.419
CH970608-1-03	3	0.775 5	0.256	-5.368	CH970608-1-19	19	7.377 6	0.189	-5.561
CH970608-1-04	4	1.238 2	0.246	-5.030	CH970608-1-20	20	7.825 6	0.370	-5.372
CH970608-1-05	5	1.732 0	-0.013	-5.591	CH970608-1-21	21	8.248 1	0.367	-5.513
CH970608-1-06	6	2.114 2	-0.049	-6.352	CH970608-1-22	22	8.666 9	0.393	-5.636
CH970608-1-07	7	2.549 4	-0.087	-6.183	CH970608-1-23	23	9.104 0	-0.167	-6.349
CH970608-1-08	8	2.975 6	-0.020	-5.723	CH970608-1-24	24	9.557 6	0.140	-5.342
CH970608-1-09	9	3.356 0	0.258	-5.939	CH970608-1-25	25	9.998 3	-0.427	-6.001
CH970608-1-10	10	3.688 8	-0.326	-6.893	CH970608-1-26	26	10.373 2	0.387	-4.489
CH970608-1-11	11	4.151 5	0.454	-5.819	CH970608-1-27	27	10.718 9	0.282	-4.982
CH970608-1-12	12	4.645 3	-0.020	-6.061	CH970608-1-28	28	11.071 8	0.298	-4.75 3
CH970608-1-13	13	5.003 7	0.497	-4.984	CH970608-1-29	29	11.452 2	-0.081	-5.666
CH970608-1-14	14	5.375 0	0.720	-4.783	CH970608-1-30	30	11.913 1	0.531	-4.387
CH970608-1-15	15	5.768 2	0.097	-5.821	CH970608-1-31	31	12.399 6	-0.001	-5.170
CH970608-1-32	32	12.884 2	-0.370	-5.582	CH970608-1-36	36	14.725 8	0.182	-5.550
CH970608-1-33	33	13.365 2	-0.302	-5.569	CH970608-1-37	37	15.179 4	-0.387	-7.034
CH970608-1-34	34	13.838 9	-0.024	-5.420	CH970608-1-38	38	15.638 4	0.431	-5.503
CH970608-1-35	35	14.297 9	0.342	-5.211	CH970608-1-39	39	16.121 2	0.656	-5.343

## 2 结果与讨论

从沉积物碳酸盐碳氧同位素分析结果来看,除上层 10 cm 范围外,碳、氧同位素组成在深度上均表现了很大的不稳定性,但同时又保持了较好的协动关系。其中,氧同位素变化范围为  $-7.034\text{‰} \sim -4.387\text{‰}$ ,极差最大达  $2.7\text{‰}$ ;碳同位素

变化范围为  $-0.427\text{‰} \sim 0.720\text{‰}$ ,极差为  $1.147\text{‰}$ 。图 1(a, b)显示了无机碳氧同位素在深度上的变化趋势。

在封闭湖泊沉积物中无机碳-氧同位素表现出一定程度的相关性已经为许多研究者所发现<sup>[1,2,4-6]</sup>。我们在程海沉积物研究中,也发现了类似的情况,如图 2 所示。

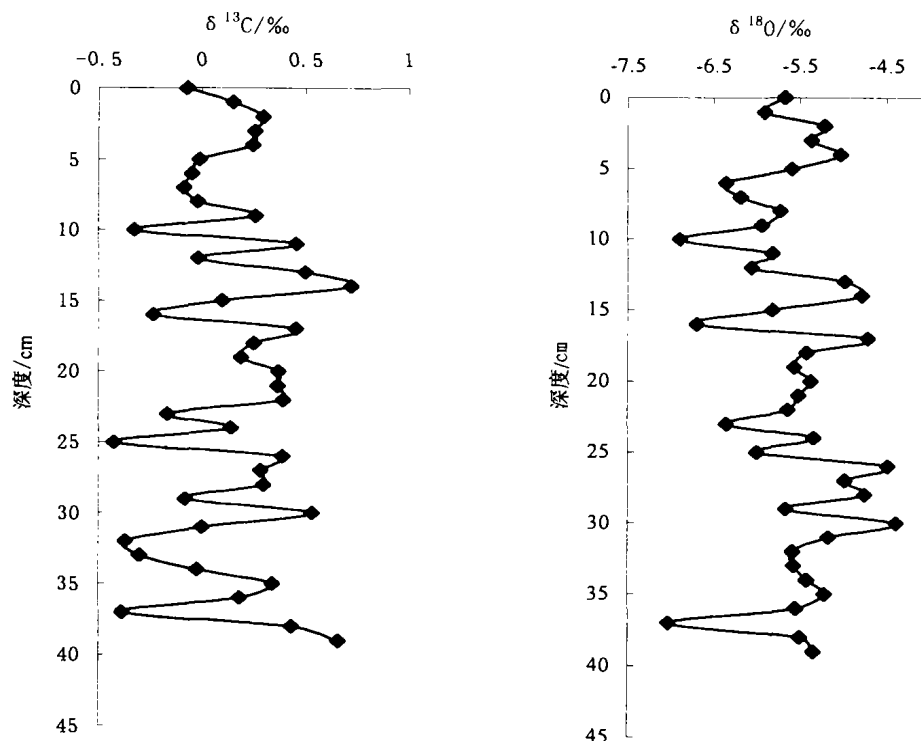


图1 程海沉积物碳酸盐碳氧同位素随沉积深度的变化

Fig. 1. The vertical variation of C, O isotopic composition of calcite in Chenghai Lake sediments.

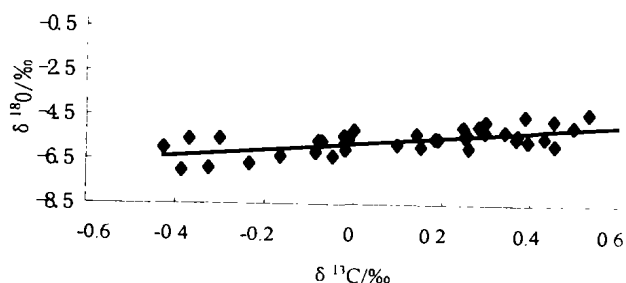


图2 程海沉积物碳酸盐碳-氧同位素相关变化图

Fig. 2. The covariance of C, O isotopes in calcite from Chenghai Lake sediments.

## 2.1 控制沉积物碳酸盐碳氧同位素组成的因素

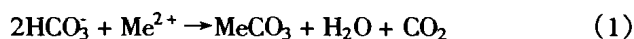
### 2.1.1 湖泊初级生产力的影响

水生光合生物(如蓝细菌和藻类)细胞内含有叶绿素,可以利用光能分解水以产生氧气,并还原二氧化碳为有机碳化合物。

由于 $^{12}\text{C}$ 与 $^{13}\text{C}$ 存在质量差异,在扩散过程中 $^{13}\text{CO}_2$ 比 $^{12}\text{CO}_2$ 要慢。因此在水生光合生物在光合作用过程中,优先摄取了 $^{12}\text{C}$ ,而相对排斥了 $^{13}\text{C}$ ,

造成了同位素之间的分馏。

另外,碳酸盐的溶解沉淀平衡方程式<sup>[7]</sup>是:



其中, $\text{Me}^{2+}$ 为金属阳离子。随着光合作用加强,大量消耗湖水中溶解的 $\text{CO}_2$ ,会导致反应向右进行,促使碳酸盐沉淀,从而造成湖相沉积物因季节交替而呈现出黑白韵律层<sup>[8]</sup>,并加剧同位素的分馏。

在光合作用加强的情况下,湖泊初级生产力得到提高,会使得湖水中的溶解 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 进一步升高。

对于湖泊来讲,初级生产力密切联系于湖区气候条件。在相对干旱的年份,水生生物光合作用加强,应造成碳同位素偏重。反过来,同位素组成的变化可指示光合作用的强弱,间接地指示了气候状况。

这种情况在程海应该比较明显的。因为程海在春末夏初时,蓝藻门的一种阿氏项圈藻大量生长,形成厚逾10.0 cm的黄绿色“水华”,盛时将大半个湖面覆盖,而且还有其它种类的光合生物。所以光合作用的强弱对程海湖泊沉积物碳同位素

组成的改变相当可观。

### 2.1.2 温度与水气溶解平衡的影响

温度对于同位素分馏平衡有影响,25℃时,一些同位素对间平衡分馏值<sup>[9]</sup>如下:

$$\Delta\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g}) = -1.1\text{‰}$$

$$\Delta\text{CO}_2(\text{aq})-\text{HCO}_3^- = -9.0\text{‰}$$

$$\Delta\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3^- = +0.9\text{‰}$$

由于同位素的温度效应,温度升高,轻同位素趋向于液相中富集,重同位素则在固相富集<sup>[10]</sup>。根据上面的数据计算,由于空气中 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值约为 -7‰,在不考虑别的因素而只考虑水气交换平衡的情况下,以 25℃ 计(因为碳酸盐主要沉淀在夏季),有:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})} - 1.1\text{‰} \approx -8.1\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} + 9.0\text{‰} \approx 0.9\text{‰}$$

故沉淀后有:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + 0.9\text{‰} \approx 1.8\text{‰}$

我们的数据显示,程海湖泊沉积物碳酸盐的 δ<sup>13</sup>C 值普遍小于 0.8‰,最小达 -0.427‰,相差达 2.23‰。这显然是受到了光合作用的影响,即光

合磷酸化作用中同化了 CO<sub>2</sub>,且分馏程度大于碳酸盐体系的溶解平衡分馏<sup>[11]</sup>。

此外,程海地处我国西南季风区,夏季受印度洋蒸发气团控制,干湿分明,6~10月降水约占全年 90% 以上。由同位素分馏效应及降水量效应可知,降水量越大,稀释作用越强,则雨水中 δ<sup>18</sup>O 偏低,反之亦然。程海年湖面降水占总年入湖水的三分之一强。因此可以说明,程海湖水中 δ<sup>18</sup>O 可以反映大气降水的 δ<sup>18</sup>O。

### 2.2 程海的环境信息提取

参照胥思勤<sup>[12]</sup>在孔柱 CH970608-1 上作的 <sup>137</sup>Cs 定年。<sup>137</sup>Cs 三个时标峰分别对应于 1986、1975 和 1964 年,并且分别出现于沉积孔柱质量深度 2.5494~2.9756, 9.5576 和 14.2979 g/cm<sup>2</sup> 上。

从程海沉积物碳酸盐碳氧同位素图(图 3)可较为清楚地看到:虽然碳氧同位素值变化较大,但仍遵循着小周期变化的规律。根据 <sup>137</sup>Cs 计年结果,可初步定为 10~11a 的小周期。

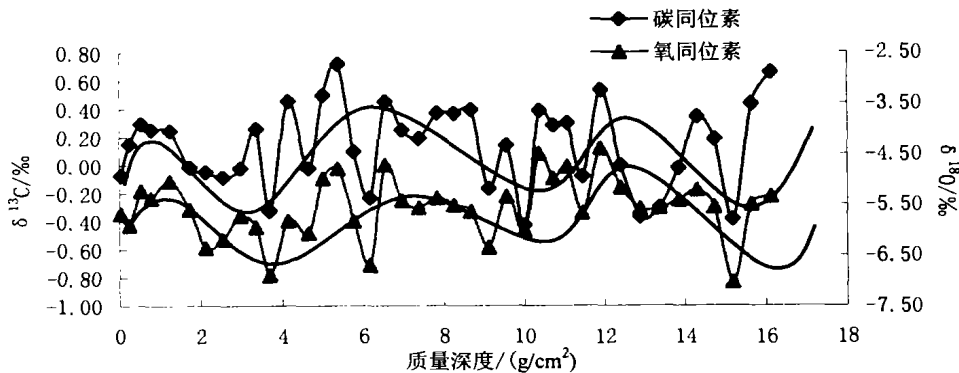


图 3 程海孔柱(CH970608-1)无机碳、氧同位素周期变化图

Fig. 3. The periodical variation of inorganic C, O isotopes in Chenghai Lake sediments core(CH970608-1).

综合前面的讨论可以认为,在所采沉积物所代表的为数不多的几十年内,沉积物碳酸盐碳、氧同位素组成相对精确地揭示了该地区的约为 11a 的气候小周期变化。但是,由于我们在采样上的局限,即不能获得更长的沉积孔柱,在确定气候小周期变化时就显得有些粗糙。因为所划分的周期数过少,显得噪声比较大,尤其是在孔柱的底部。因此我们把它称为一种“准”周期的变化。当然这还有待于进一步的工作来详细验证。碳同位素由低到高的变化说明了气候由相对低温到相对高温的变迁。氧同位素组成从低到高则说明了降水由

多到少的变化。

同时,由于缺乏程海及其流域内的与孔柱 CH970608-1 代表年份相对应的气象、水文方面资料,我们所获得的研究成果未能得到实测资料的佐证。

湖泊沉积物无机碳氧同位素之组成的相关性可以指示湖泊的封闭程度。从上述的相关性图来看,程海在这几十年内保持了良好的 δ<sup>13</sup>C-δ<sup>18</sup>O 相关性,从而可以说明在这几十年中一直保持了良好的封闭条件。

另外,图 3 上可见 δ<sup>13</sup>C、δ<sup>18</sup>O 在沉积深度

0~10.0 cm范围内虽然也存在周期变化,但是整体上偏低,这可以说明在这沉积段代表的周期内,降水及气温较历史同期为低。

### 3 结论

(1) 沉积物碳酸盐  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  的良好相关性指

示了程海近几十年内的水文封闭条件。同时说明碳氧同位素组成对环境变化的响应在高矿化度湖泊亦是明显的。

(2) 程海流域气候变化有呈现出 11~12a 小周期变化的趋势,但是在孔柱底部的信号噪声较大。

### 参 考 文 献

- [1] Talbot M R. A review of the palaeo-hydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology*, 1980, 80: 261 ~ 279.
- [2] Schelske C L and Hodell D A. Recent changes in productivity and climate of lake Ontario detected by isotopic analysis of sediments[J]. *Limnology. Oceanography*, 1991, 36(5): 961 ~ 975.
- [3] 王苏民, 龚鸿身. 中国湖泊志[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [4] Stuiver M. Oxygen and carbon isotope ratio of fresh-water carbonates as climatic indicators[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1970, 75: 5247 ~ 5257.
- [5] Li H-C and Ku T-L.  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  covariance as a paleo-hydrological indicator for closed basin lakes[J]. *Palaeo-geography. Palaeo-climatology. Palaeo-ecology*, 1997, 133: 69 ~ 80.
- [6] 陈敬安, 万国江, 唐德贵, 黄荣贵. 洱海近代气候变化的沉积物粒度与同位素记录[J]. *自然科学进展*. 2000, (3): 253 ~ 259.
- [7] 汪福顺, 万国江, 黄荣贵. 洞穴沉积物的环境记录研究进展[J]. *地质地球化学*, 2000, 28(3): 83 ~ 87.
- [8] 俞普福等. 环境化学导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1994.
- [9] 肖保华. 云贵高原湖泊沉积物碳酸盐, 有机质的同位素组成及环境信息记录[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所硕士学位论文, 1996.
- [10] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [11] Herczeg A L and Fairbanks R. G. Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric  $\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon induced by intense photosynthesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 895 ~ 899.
- [12] 胥恩勤. 红枫-百花-程海沉积物 $^{210}\text{Pb}$ 分布及环境示踪的对比研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所(硕士学位论文), 1999.

## THE COVARIANCE OF INORGANIC C, O ISOTOPIC VALUES OF CHENGHAI LAKE SEDIMENTS AND ITS ENVIRONMENTAL IMPLICATION

Wang Fushun Wan Guojiang Liu Congqiang Xu Siqin

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

**Abstract:** As a special one of the Yunnan-Guizhou plateau lakes, Chenghai Lake, which is a typical closed lake with precipitation occupying one-third more of annual water input, is high in total salinity (equivalent to a saline lake). The inorganic C, O isotopic composition of lake sediments recorded the information about environmental changes in the catchment sensitively, while their co-variance can indicate the close hydrological condition of the lake effectively. Their changes are controlled by temperature, precipitation, photosynthesis, dissolving equilibrium of carbonate system and hydrological condition. According to our research on the inorganic C, O isotopic compositions of the lake sediments, we traced back to several decades pertaining to environmental changes in this catchment. The results showed that Chenghai Lake has kept good hydrological close condition for several decades, as indicated by the good co-variance of inorganic C, O isotopic composition of lake sediments; and that environmental changes in this catchment tend to evolve with a period of about 11~12 years, although the noise is relatively high at the bottom of the sediment core. And we also can extend C, O isotopes, this sensitive environmental information indicator to nearly saline lake conditions of high-degree mineralization.