

文章编号:1672-9250(2007)03-0207-08

# 生物壳体就位分析中存在的问题及研究进展

闫慧<sup>1,2</sup>, 李心清<sup>1\*</sup>, 周会<sup>1,2</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 100049)

**摘要:**生物壳体碳酸盐的稳定氧、碳同位素已经被大量地应用在中古气候、古环境研究中。几十年的研究取得了许多重大成果,但是在生物壳体的就位分析研究中仍存在以下几个主要问题:生物壳体氧、碳同位素的解释问题;生物壳体时间序列的确定问题;就位分析研究壳体剖面的选择问题等。解决这些问题对于利用生物壳体提取高分辨率的古气候环境信息至关重要。文章针对这些问题进行了论述,并介绍了国内外为解决这些问题出现的新的研究方法及其最新研究进展。

**关键词:**氧同位素;碳同位素;时间序列;分辨率;生物壳体

**中图分类号:**X142

**文献标识码:**A

自从1947年Urey<sup>[1]</sup>第一次提出建议,用生物成因碳酸盐的同位素组成进行古气候环境的研究以来,生物壳体碳酸盐的稳定氧、碳同位素已经被大量地应用在中古气候、古环境研究中<sup>[2-6]</sup>。几十年来的生物壳体同位素研究取得了丰硕的成果,主要包括:(1)查明了地质时期海水古温度的变化趋势。Emiliani<sup>[7]</sup>早在1954年就根据底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐递增的趋势,确定了自白垩纪以来,全球大洋深水平均温度曾从 $13^{\circ}\text{C}$ 逐渐下降到目前的 $2^{\circ}\text{C}$ 左右。此后Shackleton<sup>[8]</sup>、Savin<sup>[9]</sup>、Douglas<sup>[10]</sup>等人通过深海钻探岩心的分析,将新生代划分出了7个主要温度下降期,并发现其中有3次大的跃变。(2)揭示了全球气候周期变化的趋势<sup>[7]</sup>。(3)建立了大洋水柱的垂直温度梯度剖面<sup>[11]</sup>。(4)利用湖泊沉积中生物壳体同位素重建了区域古气候环境<sup>[12]</sup>。

近年来随着利用载体范围的不断扩大,应用的生物种类不断增多,人们获得古气候环境信息的可能性大大增加,同时也发现了许多问题,如某地区一

种生物壳体的代用指标所指示的气候环境意义在其他地区或不同生物上并不适用,因此需要对生物壳体记录所指示的气候环境意义在具体生物上和具体研究区域内进行标定。生物壳体就位分析研究就是将壳体代用指标的记录(如碳、氧同位素,微量元素等)与器测气象资料进行比较,建立生物壳体记录与对应的气候环境参数间的函数关系,探讨生物壳体记录所指示的气候环境意义。通过大量的研究,人们对于一些生物壳体的代用指标所指示的气候环境意义获得了很多认识,取得了许多进展。但是在生物壳体的就位分析研究中仍存在一些问题,它们包括:生物壳体氧、碳同位素的解释问题。在利用生物壳体同位素组成提取古气候环境信息时需要明确壳体与水体之间是否达到同位素的平衡,只有那些与水体平衡或有恒定分馏系数的种类才能得到应用。对生物壳体与水体之间是否在氧、碳同位素上达到平衡目前还存在一定异议,有研究认为生物壳体与水体达到了同位素平衡<sup>[13-16]</sup>,也有研究显示二者之间没有达到同位素平衡,或证明只有氧平衡而碳不平衡<sup>[17-24]</sup>,这些不同很大程度上是由于研究对象和研究区域的不同造成的,因此明确同位素的平衡是否存在生物的属种差别,环境因素是如何影响壳体同位素的以及生命效应的具体影响是利用壳体同位素提取古气候环境信息的前提。壳体时间序列的

收稿日期:2007-03-21;修回日期:2007-05-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40403010)

第一作者简介:闫慧(1980—),男,博士研究生,环境地球化学专业。

\* 通讯作者:李心清, E-mail: xinqinglee@hotmail.com

确定问题。壳体时间序列的获得对于壳体代用指标与气候环境参数间进行定量对比研究是至关重要的,壳体时间序列的不准确将导致二者对比的基础产生错误,从而导致研究结论的错误。因此如何准确地获得壳体时间序列是就位分析研究的另一重点。壳体就位分析研究剖面的选择问题。目前双壳类壳体就位分析中为了方便取样和获得最详细的信息,研究剖面均是选取最大生长线的断面(Axis of Maximum Growth)<sup>[25]</sup>,然而有研究显示壳体不同剖面在同位素组成上存在差异<sup>[13]</sup>,因此在就位分析中选取不同的研究剖面可能得到完全不同的结果,但是由于研究案例较少仍无法确定这是否是双壳类都具有的特征,因此在利用双壳类壳体进行就位分析中应对研究的生物种类壳体进行不同剖面同位素差异研究,从而根据最强环境信号来选择合理的研究剖面。

本文在详细讨论这些问题的同时,综述了国内外为解决这些问题所出现的最新研究方法与研究技术。

## 1 生物壳体氧、碳同位素的解释问题

### 1.1 生物壳体碳同位素的解释

影响壳体碳同位素组成的主要有水体中溶解无机碳(DIC),新陈代谢产生的碳的参与以及动力学分馏等。水体 DIC 主要有三个来源:大气二氧化碳的溶解;有机物降解;沉积碳酸盐岩的溶解。大气 CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = -7.4\text{‰ PDB}$ ) 的溶解会增加 DIC 的含量,而水中 CO<sub>2</sub> 向大气的逃逸将导致  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的升高。有机物降解(包括植物,浮游生物和土壤有机质)对 DIC 碳同位素的贡献取决于区域综合自然条件,由于有机物  $\delta^{13}\text{C}$  一般偏负,所以有机物降解对 DIC 同位素的贡献主要是使其偏负。碳酸盐岩石风化主要是形成“重”碳同位素的 DIC。可见,水体中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值变化很大,除去大气 CO<sub>2</sub> 的影响,它代表一种混合关系:碳酸盐岩石风化形成的重同位素和有机质降解(包括植物,浮游生物和土壤有机质)的轻同位素。例如未被污染过的加拿大 McKenzie 河中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  约为  $-9\text{‰}$ ,亚马孙河的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  约为  $-20\text{‰}$ ,也许表明前者以碳酸盐碳居多而后者主要是生物成因碳<sup>[14]</sup>。新陈代谢作用对壳体碳同位素组成的影响主要表现在生物的呼吸作用以及共生藻类的光合作用,光合作用可以使  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  升高,而呼吸作用可使  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  降低,从而使得在这样的水环境

中沉淀的生物碳酸盐  $\delta^{13}\text{C}$  发生变化,新陈代谢作用主要影响壳体的碳同位素,对氧同位素的影响很小甚至可以忽略<sup>[16]</sup>。动力学分馏发生在 CO<sub>2</sub> 的水化和氢氧化过程中,含有 <sup>12</sup>C 和 <sup>16</sup>O 的 CO<sub>2</sub> 比含有重同位素的 CO<sub>2</sub> 活跃,因此在壳体钙化过程中发生氧、碳同位素的同步分馏,可以造成 <sup>18</sup>O 约 4‰ 和 <sup>13</sup>C 约 10‰~15‰ 的亏损,所以动力学分馏使壳体的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  成一定的线性关系,并且这种分馏作用主要存在于快速成骨成壳生物中<sup>[3,16]</sup>。

如果壳体与水体 DIC 之间达到碳同位素的平衡,则可以用壳体的碳同位素作为水体 DIC 的替代指标,进而可以利用其进行古水体生产力、古大气二氧化碳浓度和古气候的研究<sup>[5]</sup>。然而生物壳体碳同位素的解释还存在很多争议。早期的一些研究认为壳体碳同位素主要受控于水中 DIC,反映的是 pH,水温,盐度等环境信息<sup>[26-29]</sup>。然而最近大量研究表明生物在形成壳体时除利用 DIC 外,还存在其他碳源,壳体没有与 DIC 达到碳同位素的平衡<sup>[19-24]</sup>,并指出造成壳体与水体之间没有达到碳同位素平衡的主要因素就是动力学分馏和新陈代谢分馏。

目前研究壳体同位素平衡所利用的生物主要有介形虫、有孔虫、珊瑚及部分腹足类和双壳类生物。这些生物的骨骼和壳体生长总是伴随着同位素动力学分馏,并且骨骼和壳体生长的越快,同位素动力学分馏越强烈<sup>[16]</sup>,前人对介形虫、有孔虫和珊瑚等这些快速成骨成壳生物的研究也表明,正是由于同位素动力学分馏导致了这些生物的壳体与水体没有达到碳同位素的平衡。然而 Krantz<sup>[3]</sup>在研究双壳类生物时发现由于生长速率相对较慢,双壳类在壳体形成过程中避免了同位素动力学分馏作用,造成壳体与水体之间没有达到碳同位素平衡的主要因素是新陈代谢分馏,其后有大量研究都证明了这一观点<sup>[13,16,19,21]</sup>。但是对于新陈代谢产生的二氧化碳对双壳类壳体碳同位素的影响程度,不同的研究却存在不同的结论。Tanaka<sup>[19]</sup>研究了两种双壳类 *Mytilus edulis* 和 *Mya arenaria* 发现壳体大概有 35%~85% 的碳来源于新陈代谢产生的二氧化碳, Klein<sup>[13]</sup>通过对 *Mytilus trossolus* 壳体碳同位素的研究也发现新陈代谢产生的二氧化碳占生物壳体的比例可能已经掩盖了壳体对 DIC 的记录,而 McCaunghy<sup>[20]</sup>则认为只有大约 10% 的碳来源于新陈代谢。因此对于已经明确了不平衡因素来源的生物种类来说,确定这种不平衡因素在壳体中所占的

比例成为利用壳体碳同位素面临的主要问题。

综上所述,在对壳体碳同位素解释上目前存在两种对立的观点:一种认为壳体与水体达到碳同位素平衡并记录着环境信息<sup>[26-29]</sup>;另一种认为生物壳体没有与水体达到碳同位素的平衡<sup>[17-24]</sup>,并且指出介形虫、有孔虫和珊瑚等这些快速成骨成壳生物碳同位素的不平衡主要是同位素动力学分馏作用的结果,而生长速率相对较慢的双壳类等生物由于壳体在形成过程中避免了同位素动力学分馏作用,碳同位素的不平衡主要是新陈代谢分馏作用的结果。

解决这一问题的唯一途径就是通过对更多生物种类进行研究,尤其应加强在室内恒定的条件下生物的培养研究,判断出生物壳体与水体之间碳同位素的平衡是否具有属种差别,对于那些没有达到碳平衡的种类,找出造成不平衡的主要原因,并确定这种不平衡因素产生的碳在壳体中所占的比例以及壳体对水体 DIC 变化趋势的记录是否被掩盖<sup>[3,19,29]</sup>。只有很好地解释了特定属种的这些问题才能确定能否利用其壳体的碳同位素进行古气候古环境信息的提取。

## 1.2 生物壳体氧同位素的解释

生物壳体在形成过程中,其氧同位素主要受周围水体氧同位素和水温控制。因此可以通过测定壳体  $\text{CaCO}_3$  矿物(文石或方解石)的氧同位素组成来计算水体的温度,这是稳定同位素地球化学的基石<sup>[30]</sup>。应用壳体的氧同位素进行古气候和环境研究时,要求壳体与生存水体达到氧同位素的平衡。所以研究生物壳体是否与水体达到氧同位素的平衡成为利用壳体氧同位素研究的关键。

如果壳体在形成过程中只受水体氧同位素和水温的影响,那么壳体将与水体在氧同位素上达到平衡,然而有研究表明并不是所有的生物壳体都与水体达到氧同位素平衡,这说明壳体在形成过程中壳体氧同位素还存在其他影响因素。因为骨骼和壳体生长总是伴随着同位素动力学分馏,而且有研究已经证明新陈代谢作用主要影响壳体的碳同位素,对氧同位素的影响很小甚至可以忽略<sup>[16]</sup>,所以有人认为壳体与水体没有达到氧同位素平衡是由于同位素动力学分馏导致的。前人对介形虫、有孔虫和珊瑚等这些快速成骨成壳生物的研究表明,同碳同位素一样,也是同位素的动力学分馏导致了这些生物的壳体与水体没有达到氧同位素的平衡。如 Land<sup>[31]</sup>研究一些光合成因珊瑚发现,快速生长部分比生长速率

慢的部分具有低的  $\delta^{18}\text{O}$  值和  $\delta^{13}\text{C}$  值。Erez<sup>[32,33]</sup>报道随着 *Acropora variabilis* 骨骼钙化速率的增加, $\delta^{18}\text{O}$  值和  $\delta^{13}\text{C}$  值呈下降变化。Well<sup>[34]</sup>研究发现随着生长速率的增加,*Montipora verrucosa* 骨骼  $\delta^{18}\text{O}$  值具有明显的下降,*Pocillopora damicornis* 的生长速率要比 *Montipora verrucosa* 快,其骨骼  $\delta^{18}\text{O}$  值较低。快速生长的,深海底栖光合合成有孔虫也表现出强烈的不平衡<sup>[35]</sup>,其他一些动物,包括深海珊瑚 *Bathypsammia*<sup>[36]</sup> 及一些有孔虫<sup>[37-39]</sup>,在早期(快速)生长阶段同样表现出同位素的不平衡现象。

然而另有大量的研究显示一些双壳类及部分腹足类生物壳体与水体达到了氧同位素的平衡,同时认为其是可靠的环境替代指标,并用来进行古气候、古环境的研究<sup>[17,18,24,40,41]</sup>。这可能是由于双壳类和腹足类较慢的生长速率使得壳体在钙化过程中避免了同位素的动力学分馏<sup>[3]</sup>。

因此在壳体氧同位素问题上,似乎是那些快速成骨成壳生物(有孔虫、介形虫和珊瑚等)由于在形成过程中存在着动力学分馏效应,导致这些壳体与水体没有达到氧同位素的平衡,而较慢的生长速率使得部分双壳类和腹足类壳体在钙化过程中避免了同位素的动力学分馏<sup>[3]</sup>,从而使其壳体与水体达到了氧同位素平衡,并成为可靠的环境替代指标<sup>[17,18,24,40,41]</sup>。但是这只是根据前人的研究结果进行的推断,具体到研究的生物种类时,还需要进行氧同位素平衡与否的判断研究,只有当充分考虑到了各种影响因素和研究的生物种类达到一定数量时,我们才能判断这是否是普遍存在的现象。

## 2 时间序列的确定问题

在利用各种物质载体进行气候环境信息提取时,时间序列是必不可少的。确定地质样品时间序列的方法有很多(相对法和绝对法),但对于建立生物壳体时间序列的研究还很少,然而准确获得高分辨率壳体样品的时间序列关系到壳体就位分析结论的正确与否。目前确定壳体时间序列的主要观点是:先找到一些时间控制点,再按照线性内插法或壳体生长层来确定壳体的时间序列,然后根据壳体样品在壳体上的位置来获得样品氧、碳同位素的时间序列。根据时间控制点的获得,可以将确定生物壳体时间序列的方法归为以下两类:壳体生长速率法;壳体氧同位素法。

壳体生长速率在微观和宏观上具有不同的表现(或者是不同空间分辨率上),在微观上主要是壳体日生长层宽度的变化,而在宏观上表现为壳体的生长变大。双壳类的生长主要受控于水温,一般都有最高水温和最低水温两个极限,水温超过上限或者低于下限,壳体的生长就会变慢甚至停止<sup>[42-46]</sup>。这在壳体日生长层宽度变化上主要表现为变窄甚至缺失。Schöne<sup>[47]</sup>等人利用采于一年中不同时间的壳体研究发现,壳体日生长层宽度变化具有明显的年周期,并且水温对于其有重要影响。他们发现一个采样时间已知的壳体的日生长层宽度变化年周期内有两个低值区域。一个是在冬季最冷时形成的,一个是在夏季最热时形成的。将壳体宽度最窄的生长层与最低或最高的水温日期对应,然后从边缘通过日生长层的数量来推算这两个时间控制点的日期,从而确定壳体的时间序列。但是由于壳体的形成是一个连续的过程,并且还有其他因素对壳体的生长有影响,所以宽度最窄的日生长层并不一定就是在最冷或最热的日期形成的,因此这种推算出来的时间有一定的不确定性,Goodwin<sup>[48]</sup>认为这种不确定性大约为±2周,这种不确定性在以往的研究中也进行过报道<sup>[45]</sup>。

通过这种方法可以建立起壳体的时间序列,并且可以与水温对应起来,因此可以将壳体的氧同位素与水温进行对比研究。Goodwin<sup>[48]</sup>利用这种方法发现壳体日生长层宽度、水温、壳体氧同位素三者之间可以相互进行校正,即宽度最窄的日生长层对应水温最高/最低日期,而水温最高/最低日期形成的壳体又具有相对较高的氧同位素值<sup>[48]</sup>,同时由于壳体日生长层宽度的获得十分困难,而且并不是在所有的壳体上都能实现,因此直接利用壳体氧同位素的变化序列与水温变化序列之间的关系来确定壳体样品的时间序列成为很多研究采取的方法<sup>[3,5,14,46,49]</sup>,这种方法就是将时间控制点的确定由依据壳体日生长层宽度变为依据壳体氧同位素值,所以这种方法同样具有大约±2周的不确定性。实际上这种氧同位素法比壳体生长速率法被发现和利用得要早。Krantz<sup>[3]</sup>就根据冬夏之间显著的水温差导致导致的壳体氧同位素的显著变化,将壳体氧同位素与其生存期间水体的水温和氧同位素对应起来,从而建立起壳体样品的时间序列。此后很多研究都应用这种方法<sup>[5,13,46,49]</sup>。Dettman<sup>[5]</sup>在研究一种淡水蚌类时,将高分辨率的壳体氧同位素值与预

测的氧同位素平衡值在最大变化点对应起来,从而建立起壳体样品的时间序列。

最近孙东怀等<sup>[50]</sup>将数字图像分析应用到古环境记录研究中,在环境代用指标的计算、生长层的识别与自动定年和生长层结构演化等方面取得了进展。苏瑞侠等<sup>[51]</sup>在研究南海北部磷砷磬壳体生长层的高分辨率同位素记录时,利用这种数字图像分析方法建立了样品 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的时间序列。首先沿垂直生长层的取样剖面线进行数字化图像分析,获得灰度、生长率等生长参数的长度序列。由取样剖面数字化灰度序列可知,采样时磷砷磬正在形成浅色生长带,而采样时是西沙一年中最冷的时期(12月底至1月),说明浅色生长带形成于一年中温度较低时期,据此将暗色带确定于盛夏7月至8月,从而获得时间标尺的控制点,对控制点之间的数据按厚度线性内插,获得磷砷磬灰度和生长率等生长参数的年代序列。根据建立的磷砷磬灰度年代标尺,并根据氧、碳同位素粉末样品在灰度曲线上的位置可获得 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的时间序列(氧同位素时间序列曲线上 $\delta^{18}\text{O}$ 值年变化的最高点和最低点位于12-1月和7-8月,同时分别对应于温度的最低点和最高点)。

由上述可知,目前确定壳体时间序列的方法都不可避免地存在一定的不确定性,这对于古气候、环境信息的提取是不利的,因此如何减小这种不确定性及其对提取环境信息造成的不利影响应该是就位分析研究进一步努力的方向。对现生种类来说,准确的获得其生长速率对于建立壳体时间序列有重要意义。对于大部分种类来说定期对生物壳体进行测量是一种简单实用的方法。但这种方法也存在一些不足,一方面无论利用任何工具测量对壳体都有一定的损伤,另一方面频繁的扰动也会影响其生长速率,而且对于生长缓慢的种类这种测量也不适用<sup>[52]</sup>。

先进的采样技术可以提高采样密度,客观上更容易获得较多的、准确的时间控制点,因此对于获得准确的壳体时间序列有一定的帮助,此外采样技术的提高还可以极大地避免不同时间形成的壳体样品的混染,也使那些分布广泛、环境适应能力较强但生长缓慢、寿命较短的种类的利用成为可能。因此改进采样技术,提高采样水平,对于壳体的就位分析研究也是十分有益和重要的。

Dettman<sup>[5]</sup>在其研究介绍了一种微钻工具—Merchantek micromill,这是由计算机控制,步进马

达提供动力,一个固定式转动的钻头在  $x-y-z$  三维微空间位置上进行样品采集的方法。由于具有实时数字影像显示取样路径,其准确性可以达到  $1\mu\text{m}$ 。在取样之前,需在感兴趣区域一侧钻出大约  $0.5\text{mm}$  宽的凹槽,然后样品再从凹槽的侧壁上钻取下来,钻取的深度,宽度及长度依研究壳体的壳层结构和所需样品量共同决定,平均钻取的三维尺寸是  $50\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}\times 4\text{mm}$ (深 $\times$ 宽 $\times$ 长),以便获得足够量的样品。因为这种取样方法要求需跟随样品线性或弯曲的特点,因此特别适用于单晶或生物壳体增长部分同位素和微量元素的空间梯度变化研究。Dettman<sup>[5]</sup>利用此方法研究了淡水双壳类 *Rhabdophorus aldrichi*,在其  $3.8\text{mm}$  的壳体增长部分成功取样 168 个,根据其生长速率推算,每个样品大约相当于 5 天的生长量。Wurster<sup>[53]</sup>也介绍了类似的方法,在其研究的鱼耳石  $7\text{mm}$  距离上取样 274 个,每个样品相当于 4 天的生长量。这种分辨率是其他取样技术都没法比拟的。利用这种微取样技术对于那些生长缓慢( $<2\text{mm/a}$ )的双壳类也可以获得亚星期级别同位素信息。国内由于对壳体的就位分析才起步,对于微取样技术的研究还处于探索阶段。苏瑞侠等<sup>[51]</sup>在研究南海北部鳞砗磲时介绍了一种小型钻机,其空间分辨率达到 60 个样/cm。

### 3 研究剖面的选择问题

目前一般在双壳类壳体就位分析研究中主要是选取壳体最大生长线的剖面,这主要是方便取样和获得最详细的信息<sup>[25]</sup>。但目前为止还没有研究从壳体不同剖面同位素差异角度探讨这种取样方式是否合理。Klein<sup>[13]</sup>发现在双壳类 *Mytilus trossolu* 壳体上同一生长环碳同位素存在显著差异,碳同位素在壳体的腹部要比在两侧高,他认为外套膜新陈代谢强度在壳体不同部位(曲率不同)的差异造成了 EPF(extrapallial fluid, EPF 是存在于软体动物外套膜与壳体之间的液体,壳体的钙化就发生在 EPF

中)碳同位素组成的部位差异,从而使得壳体碳同位素亦存在部位差异。外套膜新陈代谢强度在两侧(曲率大)要强于壳体的腹部(曲率小),因此两侧壳体在形成过程中利用的呼吸作用产生的亏损 $^{13}\text{C}$ 的  $\text{CO}_2$  要多于腹部,这就是为什么 *Mytilus trossolu* 壳体同一生长环碳同位素在壳体腹部比两侧高的原因。同时 Klein 也发现氧同位素在不同断面上不存在差异,这也从另一个方面证明了 *Mytilus trossolu* 壳体氧同位素不存在生命效应。这种不同剖面碳同位素显著的差异将直接影响壳体就位分析研究的结果,选取不同的剖面很可能得到完全不同的结论。因此,在进行此类研究时,选择合适的剖面至关重要。

壳体就位分析研究是为提取气候环境信息服务,以获得最强的环境信号为目的。因此在研究中应选择受生命效应影响最小的剖面。根据 Klein<sup>[13]</sup>对 *Mytilus trossolu* 的研究我们可以发现其腹部壳体在形成中利用呼吸作用  $\text{CO}_2$  的比例要小,主要利用的是 DIC,即腹部壳体碳同位素受生命效应(呼吸作用)的影响要小于两侧壳体。因此在对 *Mytilus trossolu* 壳体进行就位分析时,选取壳体最大生长线的断面进行壳体同位素与环境相关因素的对比研究是合理的。但这只是对 *Mytilus trossolu* 这一种生物的认识,这是否是双壳类生物都具有的特征只有通过大量的研究才能知道,因此,在利用特定属种生物壳体进行就位分析时,有必要对壳体的不同断面同位素进行研究以确定是否存在差异,从而能够选择合适的研究断面。

### 4 结语

综上所述,以上问题是进行生物壳体就位分析研究的难点,需要通过更多的实例研究和扩大相关技术的应用来获得更深的认识和推动相关研究的发展。解决这些问题对于利用生物壳体提取高分辨率的古气候环境信息至关重要。

## 参 考 文 献

- [1] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. J. Chem. Soc, 1947: 562—581
- [2] Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, et al. Revised carbonate-water isotopic temperature scale[J]. Geol. Soc. Am. Bull, 1953, 64: 1315—1325
- [3] Krantz D E, Williams D F, Jones D S. Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living and fossil mollusks[J]. Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoecol, 1987, 58: 249—266
- [4] Abell P I, Williams M A J. Oxygen and carbon isotope ratios in gastropod shells as indicators of paleoenvironments in the Afar region of Ethiopia[J]. Palaeogeog., Palaeoclimatol., Palaeoecol, 1989, 74, 265—278
- [5] Dettman D L, Reische A K, Lohmann K C. Controls on the stable isotope composition of seasonal growth bands in aragonitic fresh-water bivalves (unionidae)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63:1049—1057
- [6] Mitchell L, Fallick A E, Curry G B. Stable carbon and oxygen isotope compositions of mollusc shells from Britain and New Zealand[J]. Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoecol, 1994, 111: 207—216
- [7] Emiliani C. Pleistocene temperature[J]. Journal of Geology, 1955, 63, 538—678
- [8] Shackleton N J, Opdyke N D. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial pacific core V28~238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 105 year and a 106 scale[J]. Quaternary research, 1973, 3:39—55
- [9] Savin S M, Douglas R G. Stable isotope and magnesium geochemistry of recent planktonic foraminifera from the south pacific[J]. Geological Society of America Bulletin, 1973, 84: 2327—2342
- [10] Douglas R G, Savin S M. Oxygen and carbon isotope analysis of Cretaceous and Tertiary foraminifera from the central north pacific[A]. In: Roth P H, Herring J R. Initial reports of the Deep Sea Drilling Project 17[M]. Washington D C: U. S. Government printing office, 1973:591—605
- [11] Savin S M, Douglas R G, Stehli F G. Tertiary marine paleotemperature[J]. Geol. Soc. Am. Bull, 1975, 86:1499—1510
- [12] 吴敬禄. 青藏高原东部兴措湖壳体同位素记录的气候环境信息[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(4): 19—23
- [13] Klein R T, Lohmann K C, Thayer C W. Sr/Ca and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: Covariation with metabolic rate, salinity and carbon isotopic composition of seawater[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60: 4207—4221
- [14] Salomons W, Mook W G. Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone[A]. In: Fritz P, Fontes J C. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry[M]. The Terrestrial Environment B, Elsevier, 1986, 2: 239—270
- [15] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 201—203
- [16] McConnaughey T A.  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53:151—162
- [17] Veinott G I, Cornett R J. Carbon isotopic disequilibrium in the shell of the freshwater mussel *Elliptio complanata*[J]. Applied Geochemistry, 1998, 13:49—57
- [18] Kaandorp R J G, Vonhof H B, Del Busto C, et al. Seasonal stable isotope variations of the modern Amazonian freshwater bivalve *Anodonta trapesialis*[J]. Paleogeogr., Paleoclimatol., Palaeoecol, 2003, 194: 339—354
- [19] Tanaka N, Monaghan M C, Rye D M. Contribution of metabolic carbon to mollusc and barnacle shell carbonate[J]. Nature, 1986, 320:520—523
- [20] McConnaughey T A, Burdett J, Whelan J F, et al. Carbon isotopes in biological carbonates: Respiration and photosynthesis[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61: 611—622
- [21] Vander Putten E, Dehairs F, Keppens E, et al. High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64:997—1011
- [22] McConnaughey T A. Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: Carbonate and kinetic models[J]. Coral Reefs, 2003, 22:316—327
- [23] Geist J, Auerswald K, Boom A. Stable carbon isotopes in freshwater mussel shells: Environmental record or marker for

- metabolic activity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69:3463-3722
- [24] Lecuyer C, Reynard B, Martineau F. Stable isotope fractionation between mollusk shell and marine waters from Martinique Island[J]. *Chemical Geology*, 2004, 213: 293-305
- [25] Siegele R, Orlic I, Cohen D D, et al. Manganese profiles in freshwater mussel shells[J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.*, 2001, 181:593-597
- [26] Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1953, 3:53-92
- [27] Keith M L, Anderson G M, Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28:1757-1786
- [28] Mook W G. Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate[J]. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 1971, 9:245-263
- [29] Donner J, Nord A G. Carbon and oxygen stable isotope values in shells of *Mytilus edulis* and *Modiolus modiolus* from Holocene raised beaches at the outer coast of the Varanger peninsula, North Norway[J]. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 1986, 56: 35-50
- [30] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 2000: 124
- [31] Land L S, Lang J C, Barnes D J. Extension rate: A primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons[J]. *Mar. Biol.* 1975, 33:221-233
- [32] Erez J. Influence of symbiotic algae on the stable isotope composition of hermatypic corals: A radioactive tracer approach[A]. *Proc. 3rd Intl. Coral Reef Symp[C]*. Miami, 1977:563-569
- [33] Erez J. Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons[J]. *Nature*, 1978, 273:199-202
- [34] Well S M, Buddemeier R W, Smith S V, et al. The stable isotopic composition of coral skeletons: Control by environmental variables[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1147-1153
- [35] Vinot-Bertouille A C, Duplessy J C. Individual isotopic fractionation of carbon and oxygen in benthic foraminifera[J]. *Earth planet. Sci. Lett.*, 1973, 18: 247-252
- [36] Emiliani C, Hudson J H, Shinne A, et al. Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau[J]. *Science*, 1978, 202: 627-629
- [37] Berger W H, Killingley J S, Vincent E. Stable isotopes in deep-sea carbonates: Box core ERDC-92, West Equatorial Pacific[J]. *Oceanol. Acta*, 1978, 1:203-216
- [38] Duplessy J C, Blank P L, Bea W H. Oxygen-18 enrichment of planktonic foraminifera due to gametogenic calcification below the euphotic zone[J]. *Science*, 1981, 213:1247-1250
- [39] Erez J, Honjo S. Comparison of isotopic composition of planktonic foraminifera in plankton tows, sediment traps, and sediments[J]. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 1981, 33: 129-156
- [40] Fritz P, Poplawski S.  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  in the shells of freshwater molluscs and their environments[J]. *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 1974, 24:91-98
- [41] Tripathi A, Zachos J, Marincovich L, et al. Late Paleocene Arctic coastal climate inferred from molluscan stable and radiogenic isotope ratios[J]. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2001, 170: 101-113
- [42] Pannella G, Macclintock C. Biological and environmental rhythms reflected in molluscan shell growth[A]. In: Macurda D B. *Paleobiological Aspects of Growth and Development, A Symposium: Paleontology Society Memoir*, 1968, 42: 64-81
- [43] Berry W B N, Barker R M. Growth increments in fossil and modern bivalves[A]. In: Rosenberg G D, Runcorn S K. *Growth Rhythms and the History of the Earth's Rotation[M]*. New York: John Wiley & Sons, 1975: 9-25
- [44] Jones D S, Thompson I, Ambrose W. Age and growth rate determinations for the Atlantic surf clam *Spisula solidissima* (Bivalvia: Mactracea), based on internal growth lines in shell cross-sections[J]. *Marine Biology*, 1978, 47:63-70
- [45] Koike H. Seasonal dating by growth-line counting of the clam, *Meretrix lusoria* [J]. *University of Tokyo Bulletin*, 1980, 18:1-120
- [46] Jones D S, Quitmyer I R. Marking time with bivalve shells: Oxygen isotopes and season of annual increment formation [J]. *Palaios*, 1996, 11:340-346
- [47] Schöne B R, Flessa K W, Dettman D L, et al. Sclerochronology and growth of the bivalve mollusks *Chione* (*Chionista*)

- fluctifraga* and *C. (Chionista) cortezi* in the northern Gulf of California, Mexico[J]. *The Veliger*, 2002, 45:45–54
- [48] Goodwin D H, Flessa K W, Schöne B R, et al. Cross-calibration of daily growth increments, stable isotope variation, and temperature in the Gulf of California bivalve mollusk *Chione cortezi*; implications for environmental analysis[J]. *Palaios*, 2001, 16:387–398
- [49] Gillikin D P, Lorrain A, Bouillon S, et al. Stable carbon isotopic composition of *Mytilus edulis* shells; relation to metabolism, salinity,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and phytoplankton[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37:1371–1382
- [50] 孙东怀, 刘禹. 古环境记录的数字图像分析及应用[J]. *科学通报*, 2002, 47(21):1613–1619
- [51] 苏瑞侠, 朱照宇, 孙东怀. 海生贝类壳体生长层的高分辨率同位素记录研究——以南海北部典型贝类为例[J]. *自然科学进展*, 2005, 15(9):1080–1085
- [52] Nolan C P, Clarke A. Growth in the bivalve *yoldia eightsi* at Signy Island, Antarctica, determined from internal shell increments and calcium-45 incorporation[J]. *Marine Biology*, 1993, 117:243–250
- [53] Wurster C M, Patterson W P, Cheatham M M. Advances in micromilling techniques; a new apparatus for acquiring high-resolution oxygen and carbon stable isotope values and major/minor elemental ratios from accretionary carbonate [J]. *Computers & Geosciences*, 1999, 25:1159–1166

## PROBLEMS AND DEVELOPING TRENDS IN *IN-SITU* STUDIES OF FRESHWATER BIVALVE SHELLS

YAN Hui<sup>1,2</sup>, LEE Xin-qing<sup>1</sup>, ZHOU Hui<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

### Abstract

The oxygen and carbon isotopes in biogenic carbonate have been extensively used in paleoclimate and paleoenvironment studies. However, problems still remained when the shells were measured in-situ, concerning how to explain the oxygen and carbon isotopic composition of the shells, how to determine shell ages which are necessary to compare the isotope profiles of shells and host water, how to select the cross-section of the shells because of different isotope ratios for sections. It is crucial to solve these problems regarding the extraction details and accurate paleo-climatology environmental information from biologic shells. Along with the rise of these problems, this paper reviewed the new methods to solve the problems and the new developing trends.

**Key words:** oxygen isotope; carbon isotope; chronology; resolution; biologic shell