

湖泊沉积物不同赋存状态 Rb、Sr 地球化学记录研究

陈敬安¹, 曾艳^{1,2}, 王敬富^{1,2}, 杨永琼^{1,2}, 杨海全^{1,2}, 计永雪^{1,2}

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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 湖泊沉积物中不同赋存状态的 Rb、Sr 记录了不同的表生地球化学过程和环境信息。本文选取广东湖光岩玛珉湖和内蒙古岱海作为研究对象, 对沉积物柱芯不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化进行了对比研究, 发现湖光岩玛珉湖和岱海沉积物中不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化存在显著差异, 笼统利用沉积物全样 Rb/Sr 比值来反映流域气候环境变化是不合适的, 甚至可能得出错误的结论。湖光岩玛珉湖和岱海沉积物中 $Sr_{\text{非残态}}/Rb_{\text{总}}$ 与 TIC、TOC、TN、C/N 等环境代用指标的综合对比研究表明, $Sr_{\text{非残态}}/Rb_{\text{总}}$ 可有效指示流域化学风化变化: 当流域化学风化作用增强时, 沉积物 $Sr_{\text{非残态}}/Rb_{\text{总}}$ 增大; 当流域化学风化减弱时, 沉积物 $Sr_{\text{非残态}}/Rb_{\text{总}}$ 降低。因此, 对不同类型的湖泊, 在利用湖泊沉积物 Rb、Sr 地球化学记录反演古气候/古环境变化时, 需综合考虑湖盆流域地质地理背景和湖泊自身特点, 选用合适的研究方法, 才能得出可靠的结论。

关键词: 湖光岩玛珉湖; 岱海; 沉积物; Rb、Sr 赋存状态; 化学风化

中图分类号: P595; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2013)04-0408-10

The Geochemical Records of Rb and Sr of Different Forms in Lake Sediments

CHEN Jing-an¹, ZENG Yan^{1,2}, WANG Jing-fu^{1,2}, YANG Yong-qiong^{1,2}, YANG Hai-quan^{1,2}, JI Yong-xue^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Rb and Sr of different forms in lake sediments may record different geochemical and environmental processes. In this study, the variation patterns of Rb and Sr of different forms in sediments of the Huguangyan Lake and the Daihai Lake were investigated. The results show that Rb and Sr of different forms display obviously different variation patterns, and that using Rb/Sr ratios of bulk lake sediments to reflect chemical weathering is not appropriate, even wrong. The comparison of (non-residual Sr)/Rb ratio with TOC, TIC, TN and C/N of the sediments in both the Huguangyan Lake and the Daihai Lake showed that the (non-residual Sr)/Rb ratio effectively reflected the change of chemical weathering. When the chemical weathering enhances, the (non-residual Sr)/Rb ratio increases; when the chemical weathering weakens, the (non-residual Sr)/Rb ratio decreases. In different types of lakes, the sources and forms of Rb and Sr of sediments are different. Geochemical background, geographical feature and climate of the basin and lake characteristics must be investigated to select appropriate application method of using Rb and Sr in lake sediments to reflect paleoclimate/paleoenvironment.

Key words: the Huguangyan Maar Lake; the Daihai Lake; sediments; Rb and Sr of different forms; chemical weathering

在地表风化过程中, Rb、Sr 地球化学行为的显著差异早就引起了国内外学者的关注^[1~6]。Rb 的离子半径与钾相近, 在自然界主要以类质同像形式赋存于钾长石、云母等相对难风化的含钾矿物中, 在

风化过程中释放出的 Rb 也易于进入含钾的粘土矿物, 因此在岩石风化成土过程中大部分 Rb 残留在原地; Sr 的离子半径与钙相近, 表现出与钙相似的地球化学行为, 主要赋存在斜长石、碳酸盐等易风化

收稿日期: 2013-01-21 收到, 03-22 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41021062; 40873084); 国家科技支撑计划资助项目(2011BAC02B02)

第一作者简介: 陈敬安(1973-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 环境地球化学, 获第 14 届侯德封奖。E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn.

的矿物中,在风化过程中多以溶解 Sr^{2+} 的形式迁移而淋失^[1,4,7~9]。Dasch^[1] 在上世纪 60 年代对风化剖面 Rb、Sr 变化的研究中就发现,随着风化程度的提高,岩石与土壤的 Rb/Sr 比值逐渐升高。他因此提出 Rb/Sr 比值可反映母岩风化程度。在对中国黄土—古土壤序列微量元素的研究过程中,国内外学者先后发现黄土剖面中的 Rb/Sr 比值与黄土风化成壤强度密切相关,黄土层 Rb/Sr 比值明显低于古土壤层^[3,4,8,10]。在此基础上,一些学者利用黄土剖面的 Rb/Sr 比值成功反演了黄土高原数万年以来的化学风化历史与气候变化^[5,9,11,12]。

上述有关陆地表生风化作用过程中 Rb、Sr 不同地球化学行为的研究为湖泊沉积物微量元素记录研究开启了新的思路。作为流域地表物质运移的主要宿体,湖泊接收了大量流域岩石与土壤风化作用的产物。一些研究者认为,随着流域岩石与土壤化学风化程度的增强,更多的 Sr 从岩石与土壤中淋失迁移而进入湖盆,Rb 则残留在原地的岩石与土壤中,从而导致相应时期湖泊沉积物 Rb/Sr 比值减小^[13~15]。简言之,湖泊沉积物较低的 Rb/Sr 比值指示了流域较强的化学风化作用。与此形成鲜明对照的是,Kalugin 等^[16,17] 在对 Teleskoye 湖的研究中发现沉积物 Rb/Sr 比值与沉积物粒径呈显著负相关变化,粗粒沉积物中 Rb/Sr 比值较小,含有较多的长石类矿物和相对较少的粘土矿物,反映湖盆流域较弱的化学风化作用和较强的陆源碎屑物质搬运。同是对湖泊沉积物 Rb/Sr 比值的研究,一些学者认为沉积物中低的 Rb/Sr 比值指示了流域较强的化学风化作用^[13~15],而另一些学者认为低的 Rb/Sr 比值反映了流域较弱的化学风化作用和较强的物理搬运^[16,17]。两种推论似乎又都有道理,但为什么会得出不同的结论呢?正确解释上述矛盾还需从湖泊沉积物的物质来源分析入手。

自然条件下,湖泊沉积物主要包括两部分物质来源:一是流域物理侵蚀直接带来的陆源碎屑组分,在沉积物中多以残渣态(碎屑矿物)形式存在;二是流域化学风化带来的溶解态物质在湖泊水体中通过物理吸附、化学沉淀和生物吸收等过程沉降于沉积物中,多以非残渣态形式(包括可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态等)存在。由此可见,湖泊沉积物不同来源与赋存状态的 Rb、Sr 可能记录了不同的表生地球化学过程和环境信息,以往笼统地利用湖泊沉积物 Rb/Sr 比值来反演流域化学风化与气候变化是不准确的。深入开展沉积

物不同赋存状态 Rb、Sr 地球化学记录研究可能为研究流域化学风化与古环境变化提供新的视角。为此,本研究选取广东湖光岩玛珥湖和内蒙古岱海这两个在地质地理背景和气候条件方面对比性很强的湖泊作为研究对象,系统开展湖泊沉积物柱芯不同赋存状态 Rb、Sr 与流域古环境的关系研究,以揭示沉积物中不同赋存状态 Rb、Sr 的环境指示意义。

1 研究区概况

湖光岩玛珥湖(21°9'N、110°17'E)位于广东省湛江市西南方约 20 km 处(图 1),是典型的玛珥湖,湖盆周围为相对高程 10~20m 的火山角砾岩、集块岩、凝灰岩组成的火山垣。该湖封闭无外流,湖水面积约 2.3 km²,最大水深约 22 m。流域汇水面积较小,约 3.5 km²。湖光岩玛珥湖东临太平洋,西临南中国海,位于亚热带—热带北部的气候过渡区,主要受东亚季风影响,夏季受来自西太平洋的东南季风和印度洋的西南季风影响,冬季西伯利亚—蒙古季风盛行,以偏北风为主(图 1)。此外热带风暴、台风和冬季的北方冷锋都影响该地区^[18]。该地区多年年平均温度为 23℃,年均降水量为 1600 mm,干(10~3月)湿(4~9月)季分明。

岱海(40°29'27"~40°37'6"N、112°33'31"~112°46'40"E)位于我国北方环境敏感带的内蒙古中部凉城县境内(图 1),地处阴山山脉东段之南侧,雁北古长城之北,是典型的内陆封闭咸水湖泊。岱海湖水面积约 80.72 km²^[19,20],湖面海拔 1223 m,最大水深 16.05 m,平均水深 7.41 m,年均降雨量 427 mm,年均蒸发量 1938 mm^[21]。湖水来源除降水外,主要来自于弓坝河、五号河、步量河、天成河、目花河等二十余条河流,均为间歇性河流,由于近年来气候干旱,其中多数河流已干涸。岱海在气候上处于温带半干旱区向干旱区过渡地带,位于东亚季风的西北边缘地带,是西伯利亚干冷气团南下与热带海洋温暖气团北上相交锋的敏感地带^[22](图 1)。

显然,广东湖光岩玛珥湖和内蒙古岱海在区域气候、地质背景、流域和湖泊面积、水文状况、化学风化作用等方面均具有强烈对比性,是进行沉积物不同赋存状态 Rb、Sr 地球化学记录研究的理想对比场所。

2 材料与方法

2.1 样品采集

利用自制的重力采样器于 2004 年 12 月在湖光

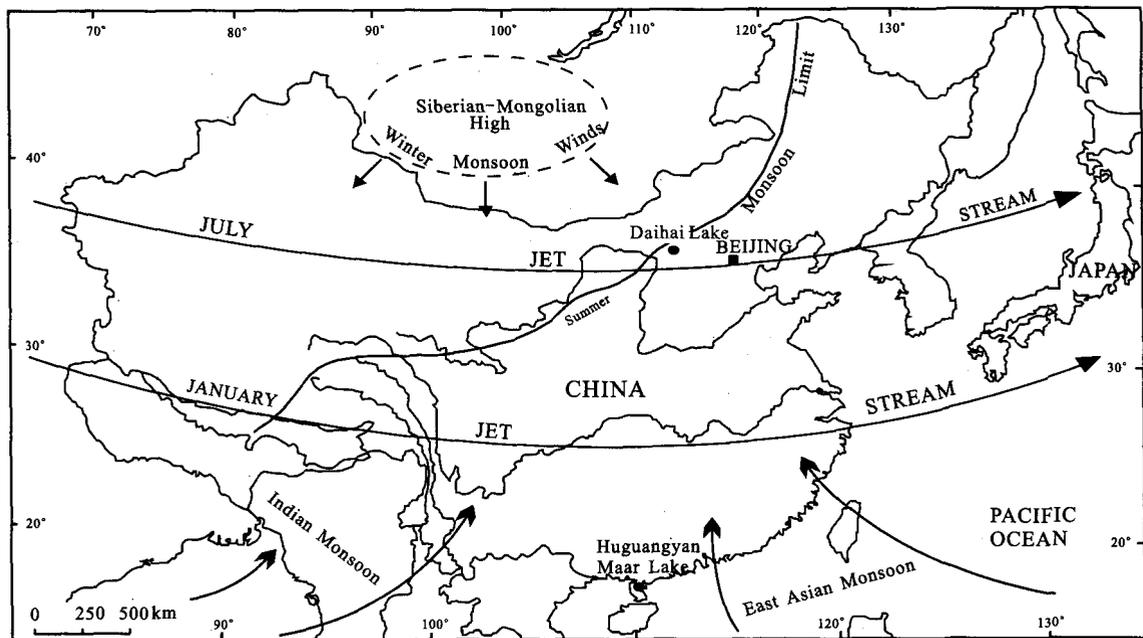


图1 湖光岩玛珥湖和岱海地理位置示意图

Fig. 1 Map showing the locations of the Huguangyan Lake and the Daihai Lake

岩玛珥湖湖心深水区采得长 106 cm 沉积物柱芯 F 柱。所采沉积物柱芯保存完好,悬浮层未受扰动,界面水清晰。沉积物柱芯在野外现场按 1 cm 间隔分样,装入塑料自封袋中密闭保存。运回实验室后,沉积物样品经真空冷冻干燥器(型号:FD-IA-50)干燥后,称量样品干重,用玛瑙研钵研磨至 120 目以下。

岱海沉积物柱芯 DH99b 为中国科学院地质与地球物理研究所提供,该柱芯于 1999 年 6 月在岱海湖泊深水区用日本产 Toho D1 型钻机钻取,柱芯全长 24.10 m^[23]。对于现场获得的沉积物岩芯,野外按照 2 cm 间距分样。本文选择 DH99b 上部 3 m 岩芯作为研究材料。该段岩芯为褐色~灰黄色含腐殖质淤泥。

2.2 样品分析

2.2.1 沉积物 Rb、Sr 含量及赋存状态分析

已有研究表明,用 1 mol/L HCl 可提取氢氧化物结合态、碳酸盐结合态、硫化物结合态、以及铁锰氧化物结合态和弱有机质结合态^[24,25]。因此,采用 1 mol/L HCl 正好满足本项研究提取沉积物非残渣相 Rb、Sr 的需要,从而可避免连续提取法复杂的分级提取流程所带来的更大分析误差。采用浓度大于 1 mol/L 的盐酸可能导致部分残渣相矿物的溶解,而浓度小于 1 mol/L 的盐酸则可能导致非残渣相的提取不完全^[24~26]。具体实验方法为:称取 0.500 g 干燥研磨后沉积物样品,放入 50 mL 聚乙烯离心管中。加入 20 mL 的 1 mol/L HCl,在室温下振荡反应 2 h 后离心提取上清液(4000 rpm, 20 min)。对

剩余的酸不溶物,重复以上“盐酸浸取—离心—提取清液”步骤 2 次。将提取的上清液定容至 100 mL 后,取 10 mL 于 30 mL 特氟龙烧杯中,蒸干,用 4% HNO₃ 溶解,定容至 50 mL,待测。经盐酸提取后的残余物,加 20 mL 去离子水振荡 20 min 离心,丢弃上清液,重复以上步骤 2 次。

浸取后剩余的残余物经去离子水洗涤、冷冻干燥,利用 HNO₃ HF 高温密闭消解,用于残渣态 Rb、Sr 分析。

Rb、Sr 含量采用中国科学院地球化学研究所高分辨等离子体质谱仪(Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型)测定,分析误差小于 ±5%。

2.2.2 沉积物 C、N 分析

采用美国 PE 公司生产的型号为 PE2400 II 型元素分析仪对沉积物粉末进行 C、N 分析,测量误差小于 5%。无机碳采用化学容量法测定^[27~29],测量误差小于 5%。有机碳含量利用总碳含量与无机碳含量之差求得。

3 结果与讨论

3.1 沉积物年代标尺

湖光岩玛珥湖沉积物放射性核素²¹⁰Pb、¹³⁷Cs 计年结果表明^[30],该湖具有连续、稳定的沉积物蓄积特征,表层沉积物的堆积速率约为 0.06 g/cm²·a。此外,在 F 柱芯的 4 个不同层位还获得 6 个陆源植物残体,根据测得的¹⁴C 定年数据计算出沉积物柱芯上半部平均堆积速率为 0.066 g/cm²·a,与²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 法获得的沉积物堆积速率结果基本一致。

沉积物柱芯下部的沉积物堆积速率为 $0.036 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{a}$, 这可能反映了以前更小的人为活动。不同层位的沉积物样品年龄根据沉积速率进行内插和外推获得^[30]。

DH-99B 岩芯的年代序列由 11 个 AMS¹⁴C 年龄构成。本论文选取 DH-99B 岩芯表层 3 m 作为研究对象, 其年代标尺根据沉积物柱芯 2 m 和 4 m 深处的 AMS¹⁴C 年龄建立^[31]。

3.2 沉积物不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化

湖光岩玛珥湖沉积物非残渣态 Rb 和残渣态 Rb 含量变化范围分别为 $2.8 \sim 4.6 \text{ } \mu\text{g/g}$ 和 $20.2 \sim 43.2 \text{ } \mu\text{g/g}$, 非残渣态 Sr 和残渣态 Sr 的含量变化范

围为 $21.5 \sim 50.8 \text{ } \mu\text{g/g}$ 和 $31.1 \sim 95.1 \text{ } \mu\text{g/g}$ (图 2)。非残渣态的 Rb、Sr 含量分别占全样 Rb、Sr 含量的 $7.80\% \sim 15.59\%$ 和 $23.37\% \sim 54.10\%$ 。非残渣态 Sr 含量变化曲线起伏较大, 而非残渣态的 Rb 含量波动则很小, Rb 主要分布在残渣态中。

岱海沉积物非残渣态 Rb 和残渣态 Rb 的含量变化范围分别为 $1.3 \sim 2.9 \text{ } \mu\text{g/g}$ 和 $118 \sim 159 \text{ } \mu\text{g/g}$; 而非残渣态 Sr 与残渣态 Sr 的含量变化范围分别为 $102 \sim 759 \text{ } \mu\text{g/g}$ 和 $88 \sim 126 \text{ } \mu\text{g/g}$ (图 3)。这表明岱海沉积物中 Rb 基本上都分布在残渣态中, 而 Sr 则更多赋存于非残渣态中。

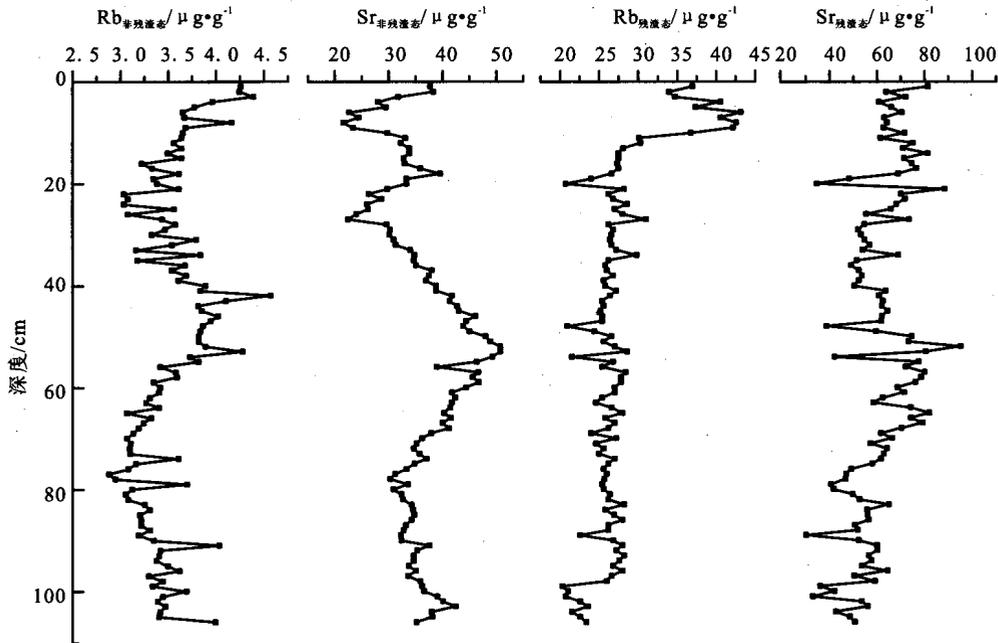


图 2 湖光岩玛珥湖沉积物不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化

Fig. 2 Variations in Rb and Sr of different forms of the sediments in the Huguangyan Lake

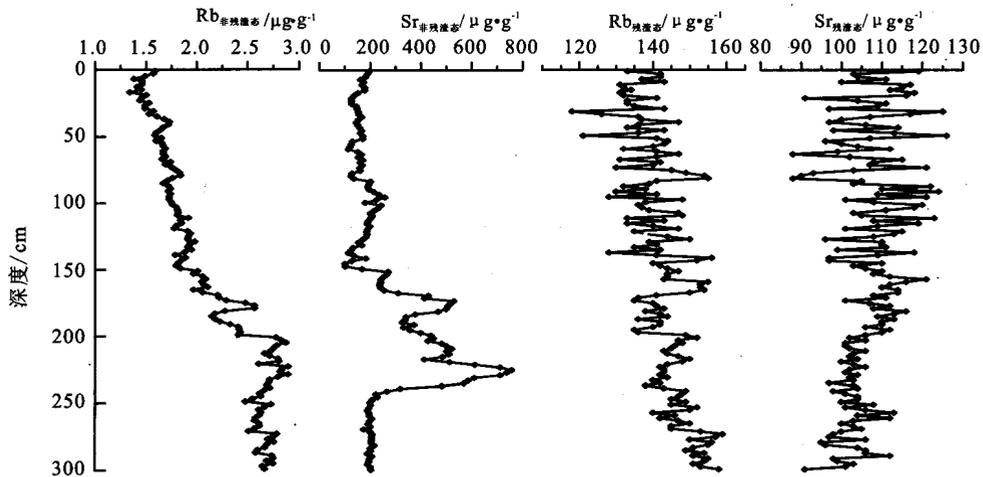


图 3 岱海沉积物不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化

Fig. 3 Variations in Rb and Sr of different forms of the sediments in the Daihai Lake

湖光岩和岱海的研究结果均显示沉积物中非残渣态 Rb 含量极低,这也证实了在化学风化过程中,含 Rb 矿物具有相对稳定的地球化学性质。与此形成鲜明对照的是,含 Sr 矿物对化学风化比较敏感,在风化过程中易于分解、迁移和转化,导致湖泊沉积物剖面中非残渣态 Sr 含量较高,且变化幅度较大。

在岱海沉积物柱芯剖面上,残渣态 Rb 和 Sr 呈显著负相关;而在湖光岩玛珥湖沉积物中,残渣态 Rb 和 Sr 呈微弱正相关。这可能是由于湖泊沉积物中残渣态 Rb 和 Sr 不仅受沉积物粒度效应控制,还受风化残留物 Rb/Sr 比值变化的影响。很多情况下,这两种因素对沉积物残渣态 Rb 和 Sr 的影响作用是反向的。例如,当降雨量增加,流域化学风化增强,风化壳残留物的 Rb/Sr 比值会升高,导致沉积物残渣态 Rb/Sr 比值增大;但另一方面,增加的降雨量导致流域水流物理搬运作用增强,更多的粗颗粒物被搬运进入湖泊,这些具低 Rb/Sr 比值的粗颗粒物^[16,17,32,33]在湖泊沉降将导致沉积物残渣态 Rb/Sr 比值减小。湖泊沉积物中残渣态 Rb 和 Sr 的变化关系正是由这两方面因素共同决定的。湖光岩玛珥湖流域汇水面积较小,仅 3.5 km²,湖水面积约 2.3 km²,流域碎屑物质进入湖泊的搬运距离很短,粒度分选作用较弱,因而残渣态 Rb 和残渣态 Sr 之间呈微弱正相关关系。岱海流域汇水面积较大,达 2252 km²,湖水面积约 80.72 km²,流域碎屑物质进入湖泊的搬运距离较长,因粒度等引起的搬运分异作用显著,因此主要赋存于细颗粒物质的残渣态 Rb 与主要赋存于粗颗粒物质的残渣态 Sr 呈显著负相关关系。

以上研究结果表明,湖光岩玛珥湖和岱海沉积物中不同赋存状态 Rb、Sr 的剖面变化存在显著差异(图 2、图 3),受流域气候、化学风化、物理搬运等众多因素影响。显然,笼统利用沉积物中全样 Rb/Sr 比值来反映流域气候环境变化是不准确的,甚至可能得出错误的结论。沉积物中不同赋存状态的 Rb、Sr 可能记录了不同的表生地球化学过程和环境信息。事实上,金章东等人的推论^[13~15]主要关注的是沉积物中的非残渣态 Sr:当流域化学风化作用较强时,更多的 Sr 从岩石中释放并以溶解 Sr²⁺ 的形式迁移至湖泊,在湖水中 Sr²⁺ 通过物理吸附、化学沉淀和生物吸收等形式沉降于沉积物中,从而导致沉积物中 Rb/Sr 比值减小。Kalugin 等^[16,17]更多关注的是残渣相:主要由粘土矿物组成的细粒碎屑物质的 Rb/Sr 比值远大于含较多长石类矿物的粗粒碎屑物质;Rb/Sr 比值小,表明陆源粗颗粒物输入

多,指示湖盆流域较强的物理搬运作用。Xu 等^[34]对青海湖不同点位的表层沉积物 Rb/Sr 比值的研究发现,表层沉积物中全样 Rb/Sr 比值的空间格局主要受陆源物质输入(水动力)的控制:一方面,由于陆源碎屑物质含有较高的 Rb/Sr 比值,从岸边/河流入口处到湖中心,随着水动力的减弱,陆源碎屑物质逐渐减少,沉积物中的 Rb/Sr 比值逐渐降低;另一方面,在越靠近湖中心的位置,沉积物中的陆源碎屑物质组分就越少,而生物/化学沉降组分的含量就越高,这部分物质相对更富集 Sr,从而导致靠近湖中心的位置 Rb/Sr 比值较低。Xu 等^[34]的研究揭示了流域物理风化和化学风化作用对青海湖沉积物 Rb/Sr 比值有着相反的影响,沉积物中陆源碎屑组分对沉积物全样 Rb/Sr 比值有着重要影响,也反映出利用沉积物全样 Rb/Sr 比值反演古气候可能存在偏差。

3.3 Sr_{非残渣态}/Rb_总 与其他环境代用指标的对比

事实上,湖泊沉积物中与流域化学风化密切相关的是非残渣态 Sr:当流域化学风化增强时,更多的 Sr 从岩石中释放并以溶解 Sr²⁺ 形式迁移至湖泊,湖水中 Sr²⁺ 通过物理吸附、化学沉淀、生物吸收等形式沉降于沉积物中,导致湖泊沉积物中非残渣态 Sr 含量升高;当流域化学风化减弱时,进入湖盆的溶解 Sr²⁺ 较少,相应地,湖泊沉积物中非残渣态 Sr 含量也较低。Zeng 等^[30]提出利用湖泊沉积物中非残渣态 Sr 含量来指示流域化学风化,但沉积物中非残渣态 Sr 含量会受到沉积物中其他组分的堆积变化影响(如陆源碎屑、有机质等)。我们认为,利用 Sr_{非残渣态}/Rb_总 反映流域化学风化,既能消除沉积物中物理风化来源的残渣态 Sr 的影响,又能利用沉积物中惰性组分 Rb 有效消除沉积物中其他组分输入通量变化的干扰,即 Sr_{非残渣态}/Rb_总 能更灵敏地反映流域化学风化及与其密切相关的气候变化。温度和降水是控制化学风化的关键因素^[35~37]。流域温度升高,降水量增加,化学风化增强;反之,则减弱。

3.3.1 湖光岩玛珥湖沉积物中 Sr_{非残渣态}/Rb_总 与其他环境代用指标的对比 湖泊沉积物中有机质主要有两个来源,内源的(生长在湖泊中的浮游藻类和水生植物)和外源的(流域陆源植物)^[38~41]。大量研究表明,湖泊沉积物 TOC/TN 比值可反映湖泊外源有机质和湖泊内源有机质变化。外源陆生有机质的 TOC/TN 比值通常大于 20,而湖泊内源自生有机质的 TOC/TN 比值多在 4~10 之间^[42]。湖光岩玛珥湖沉积物 TOC/TN 比值较低,为 7.5~12,且大部分值小于 10,表明其有机质主要来源于藻类等内

源有机质。湖光岩玛珥湖位于热带地区,表层湖水温度全年都较高,因此湖水温度可能不是控制藻类生产力的主要因素,降水量变化才是导致 TOC、TN 变化的主要原因。因此,湖光岩玛珥湖沉积物 TOC 和 TN 含量常被用来反映区域降水变化^[43~45]。

湖光岩玛珥湖流域不含碳酸盐岩,因此沉积物中碳酸盐均为自生碳酸盐^[46]。通过 X 射线衍射和 SEM-EDS 分析也发现湖光岩沉积物中被检测到的碳酸盐为菱铁矿^[47]。湖泊水位的变化会引起水体混合深度的改变,从而改变分层湖泊温水层和下层

滞水带的关系,进而影响碳酸盐的沉淀。在热分层的湖泊,Fe²⁺ 聚集在温跃层以下 pH 值相对较低的水体中。水体 FeCO₃ 沉淀受表层水和底层水扩散和对流交换作用控制,如东非 Kivu 湖水体中菱铁矿沉淀受温跃层波动的强烈影响^[48]。在湖光岩玛珥湖,低的湖泊水位可促进表层水和底层水的扩散与对流交换作用,有利于碳酸盐沉淀的生成^[47]。因此,湖光岩玛珥湖沉积物 IC 的变化主要反映湖泊水位的变化或降水/蒸发比的变化。

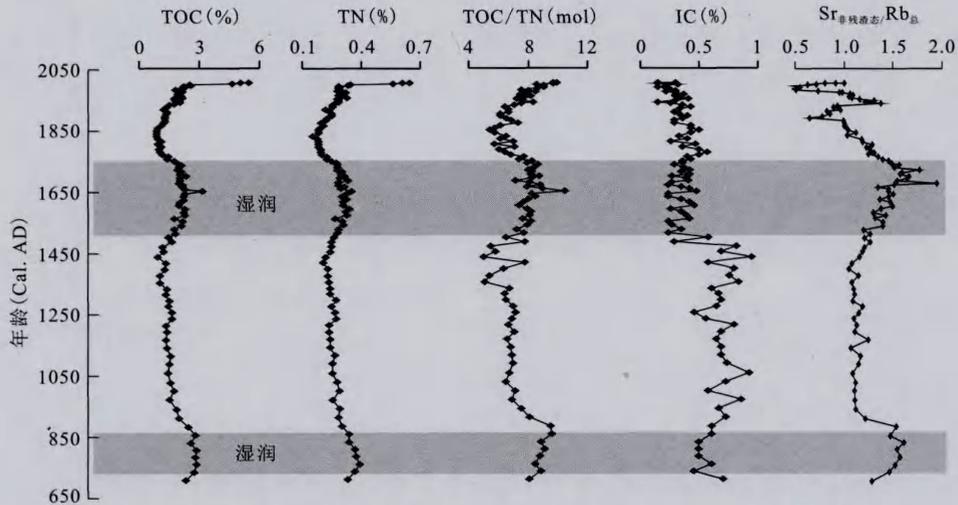


图4 湖光岩玛珥湖沉积物中 TOC, TN, TOC/TN, IC 和 Sr_{非残态}/Rb_总 变化

Fig. 4 Comparison of (non-residual Sr)/Rb ratio with TOC, TN, TOC/TN and IC in the sediments of the Huguangyan Lake

图4显示,湖光岩玛珥湖沉积物有两个时段的 Sr_{非残态}/Rb_总 明显偏高,分别对应 Cal. AD 1500~1750 和 Cal. AD 740~860,表明这两个时段流域化学风化作用较强。化学风化主要受温度和降水的影响,温度升高和降水量增加有利于化学风化作用进行。尽管学者们对中国热带南方小冰期的开始和结束时间存在争议,但是所有的证据都表明小冰期发生在 AD 1500~1900 这个时间段内。小冰期时期,温度普遍降低,因此 Cal. AD 1500~1750 时段内流域化学风化的增强不可能是温度变化导致的,最可能是流域降水增加所致。这也被低的 IC 和高的 TOC、TN 所证实。对应时期沉积物中高的 TOC、TN 和低的 IC 反映了流域降水量的增加。

湖光岩玛珥湖 Sr_{非残态}/Rb_总 与 TOC、TN、IC 等指标的对比研究结果表明:①沉积物 Sr_{非残态}/Rb_总 能有效指示流域化学风化变化,高的 Sr_{非残态}/Rb_总 比值指示湿润期较强的化学风化作用;②湖光岩玛珥湖流域在过去 1300 年中经历了两个相对湿

润的时期,分别是 Cal. AD 1500~1750 和 Cal. AD 740~860,其中最湿润的时期为 Cal. AD 1600~1700,表明中国热带南方地区在中世纪暖期以干旱为主,在小冰期以润湿为主。

3.3.2 岱海沉积物中 Sr_{非残态}/Rb_总 与其他环境代用指标的对比 已有研究表明,岱海湖心深水区沉积物碳酸盐主要是湖泊化学和生物过程产生的自生碳酸盐^[22],其形成与湖水蒸发条件密切相关^[22,38]。通常,湖水的蒸发作用主要受温度和大气湿度控制,而大气湿度又取决于温度和大气降水。因此,岱海自生碳酸盐的形成主要受温度的控制。温度升高,蒸发作用增强,湖水中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度增大,而且温度升高还导致碳酸盐溶解度降低,也有利于碳酸盐沉淀的生成^[49]。岱海沉积物无机碳含量(TIC)已被成功用于反映湖区温度变化:沉积物中高的无机碳含量指示湖区温度较高^[23]。

很多研究已揭示岱海沉积物有机碳含量(TOC)可反映流域降雨量的变化,高的有机碳含量

指示湖区降水量增大^[23,50]。一方面,流域降水量增加,流域土壤侵蚀加强,陆源有机质在较强的地表径流携带下输入量增加;另一方面,流域降水带来更多的营养物质,有利于湖泊生物量增加^[50]。

如图 5 所示, $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 在 Cal. AD 380~800 期间表现出近 2000 年来的最高值,指示在这个时期流域化学风化作用较强。DH99b 柱的 TOC 和 TIC 也在这个时期表现出近 2000 年来的最高值,反映了一个温暖湿润的气候适宜期。温暖湿润的气候

导致流域化学风化增强,更多的 Sr 被淋滤进入湖泊。这与 DH99a 柱芯中的孢粉和粒径研究结果一致。DH99a 柱芯的孢粉结果显示从 2900 Cal. yr BP 开始,森林消失,岱海流域气候以冷干为主;在 Cal. AD 300~650,流域出现了木本植物,反映流域降水增加,气候适宜^[51]。DH99a 柱芯的粒径研究结果也表明,从 Cal. 3100 BP 开始,气候变干旱;在 Cal. AD 300~1000,中值粒径和沙的含量都显著增加,反映这段时期流域降水增加^[52]。

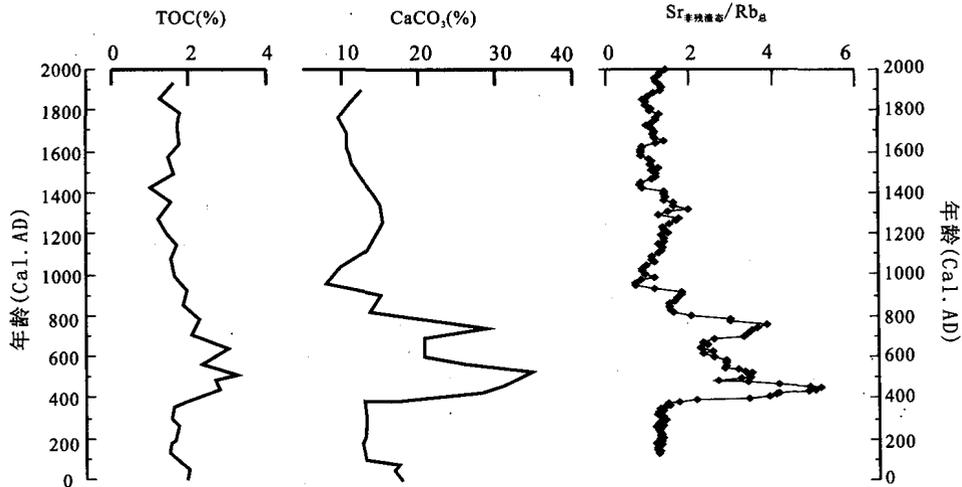


图 5 岱海沉积物中 TOC、TIC 和 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 变化 (TOC 和 TIC 来自^[50])

Fig. 5 Comparison of (non-residual Sr)/Rb ratio with TOC and TIC in sediments of the Daihai Lake

在 Cal. AD 800~1400 期间,TOC 含量较低,TIC 和 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 先降低后又略有升高,呈现出相似的变化趋势,反映了在这段时期有效降雨量(降水/蒸发)减少,流域化学风化主要受温度的控制。在 Cal. AD 1400~1820 期间,正好对应全球小冰期时段^[53,54],TOC 和 TIC 含量均为很低,反映了一个干冷的气候条件。在这段时期, $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 也为低值,反映出弱的化学风化时期。Cal. AD 1820 以后,TOC、TIC 和 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 都开始升高,反映出温度有所回升,有效降水逐渐增加。

岱海沉积物 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 与 TIC 和 TOC 的对比研究表明:沉积物 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 可有效指示流域化学风化变化;Cal. AD 380~800 是岱海过去 2000 年中的一个温暖湿润气候期,之后温度和降水都逐渐降低,在小冰期期间达到最低值,随后一百多年来温度和降水又开始逐渐回升。

综合以上分析可知,在湖光岩玛珥湖和岱海,尽管两个湖泊所在区域的气候特征存在显著差异,但是由于两个湖泊的沉积物中非残渣态 Sr 均来自于流域化学风化产生的溶解物质生成的沉淀,因此两个湖泊的沉积物中 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 均能够有效地指

示流域化学风化的变化。化学风化对温度和湿度的变化比较敏感。在寒冷干燥的气候条件下,溶解 Sr 的含量主要受温度的控制,随着温度的降低而降低;在温暖湿润的气候条件下,降水起主要作用,降水量增加导致更多的 Sr 被淋溶进入湖^[5,6]。

值得指出的是,尽管岱海沉积物中非残渣态 Sr 和残渣态 Sr 在整个沉积物剖面都呈现出显著不同的变化趋势,但是与非残渣态 Sr 相比,残渣态 Sr 的变化范围很窄。岱海沉积物中残渣态 Sr 的变异系数(CV, Coefficient of Variance)为 0.071,而非残渣态 Sr 的变异系数是 0.57。因此,岱海沉积物中残渣态 Sr 的波动对全样中 Rb/Sr 比值的影响很小,沉积物全样 Rb/Sr 比值的变化主要受非残渣态 Sr 含量变化控制,前人利用岱海沉积物全样 Rb/Sr 比值反映流域化学风化的结果也是可信的。但毫无疑问,利用沉积物中 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 来更加准确、可靠地反映流域古气候/古环境变化。

3.4 不同类型湖泊中沉积物 Rb 和 Sr 的古气候指示意义与应用方法

湖泊沉积物 Rb、Sr 地球化学记录受流域物理风化和化学风化作用影响。一方面,流域物理风化

和搬运作用直接带来的陆源碎屑物质和化学风化带来的溶解物质,其来源和经历的表生环境过程不同,分别蕴含着不同的环境信息,应分别进行解析(如分为残渣态和非残渣态)。另一方面,不同类型湖泊的地质地理背景和环境条件各不相同,沉积物 Rb、Sr 地球化学记录的受控因素存在差异,需结合湖泊背景条件对 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 等环境代用指标进行正确分析和应用。当湖泊沉积物中非残渣态 Sr 既含有物理化学风化来源(陆源碎屑碳酸盐),又含有化学风化来源时,必须格外谨慎。Chen 等^[55] 对这类湖泊中比较典型的黄旗海进行了研究,研究结果表明:通过测量细颗粒的湖泊沉积物中 Rb/Sr 比值的变化,可消除陆源碎屑物质的干扰,能更真实地反映气

候变化。综合分析前人研究和本文研究结果,我们将湖泊沉积物 Rb 和 Sr 在古气候/古环境方面的应用概括为以下三种情况(表 1):①湖泊沉积物中非残渣态 Sr 主要以化学风化来源为主(沉积物中不含碎屑碳酸盐),则 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 可有效指示流域化学风化;②湖泊沉积物中非残渣态 Sr 既有物理风化来源,又有化学风化来源,可选择粒度分级的方法来提取化学风化来源的 Sr,通常沉积物中 $<20 \mu\text{m}$ 组分中的 Rb/Sr 比值可被用来反映流域化学风化;③湖泊沉积物中的 Sr 以物理风化来源为主,基本不含非残渣态 Sr,则沉积物中全样 Rb/Sr 比值可被用来指示沉积物不同粒径的矿物组成变化以及与此关联的粒度变化和降雨量变化。

表 1 不同类型湖泊沉积物中 Rb、Sr 的古气候指示意义及应用方法

Table 1 The paleoclimate/paleoenvironment implications and applications of Rb and Sr of lake sediments in different types of lakes

湖泊名称 (经纬度)	气候特征	汇水区 面积 /km ²	湖水 面积 /km ²	水深/m		开放 或 封闭	年平 均气 温/℃	流域 有无 碳酸 盐岩	沉积物 中有无 碎屑盐 酸盐 ^①	Rb 和 Sr 的古 气候指示意义 及应用方法	参考 文献
				平均值	最大值						
湖光岩(21°9'N, 110°17'E)	属热带季风气候,终 年受海洋气候调节。	3.5	2.3	—	22	封闭	—	无	无	$Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 指示 流域化学风化	[46, 47] 及本研 究
岱海(40°29'27"~40°37'6"N, 112°33'31"~112°46'40"E)	属温带半干旱区向干 旱区过渡地带。	2289	133.5	7.41	16.1	封闭	5	有	无	$Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 指示 流域化学风化	[22] 及 本研究
黄旗海(与岱海相距 64km)湖积平原上河 流下蚀形成的一天然 剖面	属中温带半干旱季风 气候,冬季寒冷干燥, 夏季短促湿润。	—	—	—	—	封闭	2~5	有	有	$<20 \mu\text{m}$ 的组分中 Rb/Sr 比值指示流域 化学风化	[55]
Sägistalsee Lake(46°40'50"N, 7°58'40"E)	属寒冷山地气候。	4.12	0.073	9.4	6.7	开放	1.7	有	有	全样 Rb 和 Sr 含量反 映不同粒径的矿物组 成变化。	[33, 56]
Teletskoye Lake(51°39'N, 87°40'E)	属温带大陆性气候。	20400	166.1	232	206	开放	冬-10~ -15;夏 +10~+13	有	无	全样 Rb 和 Sr 含量反 映不同粒径的矿物组 成变化。	[16, 17, 57]

注:①表示所附参考文献的研究中选用的沉积物中有无碎屑碳酸盐,而非表示整个湖泊中有无碎屑碳酸盐

4 结 论

(1)湖泊沉积物中不同来源的 Rb、Sr 记录了不同的表生地球化学过程和环境信息,并以不同的赋存状态存在,笼统地利用沉积物全样 Rb/Sr 比值来反演古气候/古环境往往存在偏差,甚至可能得出错误的结论。

(2)沉积物中与流域化学风化密切相关的是非残渣态 Sr 含量变化,但非残渣态 Sr 含量还受沉积

物中其他组分的堆积速率变化影响,利用沉积物中惰性组分 Rb 可有效消除其他组分的干扰。湖光岩玛珥湖和岱海沉积物 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 与 TIC、TOC、TN、C/N 等环境代用指标的综合对比研究结果表明, $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 比值能有效指示流域化学风化强度变化:流域化学风化作用增强, $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 增大;流域化学风化作用减弱, $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 降低。

(3)湖光岩玛珥湖流域在过去 1300 年中经历了两个相对湿润的时期,分别是 Cal. AD 1500~1750

和 Cal. AD 740~860,表明中国热带南方地区在中世纪暖期以干旱为主,在小冰期以润湿为主;岱海流域在过去近 2000 年中存在一个明显的温暖湿润气候适宜期,即 Cal. AD 380~800,之后温度和降水都逐渐降低,在 Cal. AD1400~1820(小冰期)期间达到最低值,随后一百多年来温度和降水又开始逐渐回升。

(4)不同类型湖泊的地质地理背景和环境条件各不相同,沉积物 Rb、Sr 地球化学记录的受控因素存在差异,需结合湖泊背景条件对 $Sr_{\text{非残渣态}}/Rb_{\text{总}}$ 等环境代用指标进行正确分析和应用,方能得出可靠的结论。

参考文献 (References):

- [1] Dasch E J. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33(12): 1521-1552.
- [2] Goldstein S L. Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental-crust and the mantle[J]. *Nature*, 1988, 336(6201): 733-738.
- [3] 陈骏,季峻峰,仇纲. 陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究[J]. *中国科学(D辑)*, 1997, 27(06): 531-536.
- [4] 陈骏,安芷生,汪永进. 最近 800ka 洛川黄土剖面中 Rb/Sr 分布和古季风变迁[J]. *中国科学(D辑)*, 1998, 28(06): 498-504.
- [5] Chen J, An Z S, Head J. Variation of Rb/Sr ratios in the loess-paleosol sequences of central China during the last 130,000 years and their implications for monsoon paleoclimatology[J]. *Quaternary Research*, 1999, 51(3): 215-219.
- [6] Jin Z D, Wang S M, Shen J, Zhang E, Li F, Ji J F, Lu X. Chemical weathering since the little ice age recorded in lake sediments: A high-resolution proxy of past climate[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, 26(7): 775-782.
- [7] 李兆麟,刘英俊,曹励明. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] 陈骏,汪永进. 陕西洛川黄土剖面的 Rb/Sr 值及其气候地层学意义[J]. *第四纪研究*, 1999(04): 350-356.
- [9] 庞奖励,黄春长. 陕西岐山黄土剖面 Rb、Sr 组成与高分辨率气候变化[J]. *沉积学报*, 2001, 19(4): 637-641.
- [10] Gallet S, Jahn B M, Torii M. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1-4): 67-88.
- [11] 陈骏,安芷生,刘连文. 最近 2.5Ma 以来黄土高原风尘化学组成的变化与亚洲内陆的化学风化[J]. *中国科学(D辑)*, 2001, 31(02): 136-145.
- [12] 陈旸,陈骏,刘连文. 最近 13 万年来黄土高原 Rb/Sr 记录与夏季风时空变迁[J]. *中国科学(D辑)*, 2003, 33(06): 513-519.
- [13] 金章东,王苏民,沈吉. 小冰期弱化学风化的湖泊沉积记录[J]. *中国科学 D 辑*, 2001, 31(03): 221-225.
- [14] Jin Z D, Wu J L, Cao J J. Holocene chemical weathering and climatic oscillations in north China: Evidence from lacustrine sediments[J]. *Boreas*, 2004, 33(3): 260-266.
- [15] Jin Z D, Cao J J, Wu J L. A Rb/Sr record of catchment weathering response to Holocene climate change in Inner Mongolia[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2006, 31(3): 285-291.
- [16] Kalugin I, Selegei V, Goldberg E. Rhythmic fine-grained sediment deposition in Lake Teletskoye, Altai, Siberia, in relation to regional climate change[J]. *Quaternary International*, 2005, 136(1): 5-13.
- [17] Kalugin I, Daryin A, Smolyaninova L. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments[J]. *Quaternary Research*, 2007, 67(3): 400-410.
- [18] 韩玉林,谈晓冬,陈忠. 湖光岩玛珥湖表层沉积物磁性粒度特征及其来源[J]. *科学通报*, 2010, 55(3): 261-267.
- [19] 咎成功. 内蒙古岱海湖泊生态环境问题[J]. *内蒙古环境保护*, 2001(02): 25-27.
- [20] 周凯,姜加虎,黄群. 内蒙古岱海水体营养状况分析[J]. *干旱区地理*, 2006(01): 42-46.
- [21] 孙千里,周杰,肖举乐. 岱海沉积物粒度特征及其古环境意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001(01).
- [22] 王苏民,余源盛,吴瑞金. 岱海湖泊环境与气候变化[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.
- [23] Xiao J L, Wu J T, Si B, Liang W D, Nakamura T, Liu B L, Inouchi Y. Holocene climate changes in the monsoon/arid transition reflected by carbon concentration in Daihai Lake of Inner Mongolia[J]. *Holocene*, 2006, 16(4): 551-560.
- [24] Snape I, Scouller R C, Stark S C, Stark J, Riddle M J. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(6): 491-504.
- [25] Lavilla I, Filgueiras A V, Valverde F, Millos J, Palanca A, Bendicho C. Depth profile of trace elements in a sediment core of a high-altitude lake deposit at the Pyrenees, Spain [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2006, 172(1-4): 273-293.
- [26] Luoma S N, Bryan G W. A statistical assessment of the form of trace-metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants[J]. *Science of the Total Environment*, 1981, 17(2): 165-196.
- [27] 李酉年. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [28] 陈敬安,万国江. 云南程海现代沉积物环境记录研究[J]. *矿物学报*, 2000, (02): 112-116.
- [29] 罗莎莎,万国江. 云贵高原湖泊沉积物——水界面铁、锰、硫体系的研究进展[J]. *地质地球化学*, 1999(03): 47-52.
- [30] Zeng Y, Chen J A, Zhu Z J, Li J, Wang J F, Wan G J. The wet Little Ice Age recorded by sediments in Huguangyan Lake, tropical South China[J]. *Quaternary International*, 2012, 263: 55-62.

- [31] 孙千里, 肖举乐, 刘韬. 岱海沉积物元素地球化学特征反映的末次冰期以来季风/干旱过渡区的水热条件变迁[J]. 第四纪研究, 2010, 30(6): 1121-1130.
- [32] Sl Smith D M K K. The development and implementation of Canadian sediment quality guidelines[C]. 1001 GD Amsterdam, The Netherlands: SPB Academic Publishing, 1996: 223-249.
- [33] Koinig K A, Shotykh W, Lotter A F. 9000 years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake—the role of climate, vegetation, and land-use history[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2003, 30(3): 307-320.
- [34] Xu H, Liu B, Wu F. Spatial and temporal variations of Rb/Sr ratios of the bulk surface sediments in Lake Qinghai[J]. *Geochemical Transactions*, 2010, 11(1): 1.
- [35] Velbel M A. Temperature-dependence of silicate weathering in nature—how strong a negative feedback on long-term accumulation of atmospheric CO₂ and global greenhouse warming[J]. *Geology*, 1993, 21(12): 1059-1062.
- [36] White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical-weathering in watersheds[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(9): 1729-1747.
- [37] Brady P V, Dorn R I, Brazel A J. Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63(19-20): 3293-3300.
- [38] Lerman A. *Geochemical processes; Water and sediment environments*[M]. Wiley, 1979: 481.
- [39] Talbot M R, Johannessen T. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, 111: 23-37.
- [40] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114: 289-302.
- [41] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5-6): 213-250.
- [42] Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic-matter sources and diagenesis in lake-sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 867-900.
- [43] Brenner M, Dorsey K, Song X L. Paleolimnology of Qiluhu, Yunnan Province, China [J]. *Hydrobiologia*, 1991, 214: 333-340.
- [44] Rein B N J F W. Organic carbon contents of sediments from Lake Schalkenmehrener Maar: A palaeoclimate indicator [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1993: 163-172.
- [45] Patience A J, Sifeddine A, Bertrand P, Lallierverges E. Lacustrine organic fluxes and palaeoclimatic variations during the last 15 ka: Lac du Bouchet (Massif Central, France)[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1996, 15(2-3): 203-211.
- [46] Chu G Q, Liu J Q, Sun Q. The 'Medieval Warm Period' drought recorded in Lake Huguangyan, tropical South China [J]. *Holocene*, 2002, 12(5): 511-516.
- [47] Mingram J, Schettler G, Nowaczyk N. The Huguang maar lake—a high-resolution record of palaeoenvironmental and palaeoclimatic changes over the last 78,000 years from South China[J]. *Quaternary International*, 2004, 122(1): 85-107.
- [48] Degens E T, Stoffers P. Stratified waters as a key to the past [J]. *Nature*, 1976(263): 22-27.
- [49] 朱正杰, 陈敬安. 云南程海沉积物碳酸盐来源辨识[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(3): 382-386.
- [50] 孙千里, 肖举乐. 岱海沉积记录的季风/干旱过渡区全新世适宜期特征[J]. *第四纪研究*, 2006(05): 781-790.
- [51] Xiao J L, Xu Q H, Nakamura T. Holocene vegetation variation in the Daihai Lake region of north-central China: A direct indication of the Asian monsoon climatic history [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23(14-15): 1669-1679.
- [52] Peng Y J, Xiao J, Nakamura T, Liu, B L, Inouchi Y. Holocene East Asian monsoonal precipitation pattern revealed by grain-size distribution of core sediments of Daihai Lake in Inner Mongolia of north-central China[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 233(3-4): 467-479.
- [53] Matthes F E. Report of the Committee on Glaciers, April 1939 [M]. *Transactions of the American Geophysical Union*, 1939: 518-523.
- [54] Porter S C. Pattern and forcing of northern hemisphere glacier variations during the last millennium[J]. *Quaternary Research*, 1986, 26: 27-84.
- [55] Chen L, Shen H Y, Jia Y L. Environmental change inferred from Rb and Sr of lacustrine sediments in Huangqihai Lake, Inner Mongolia[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2008, 18(3): 373-384.
- [56] Lotter A F, Birks H J B. Holocene sediments of Sagistalsee, a small lake at the present-day tree-line in the Swiss Alps[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2003, 30(3): 253-260.
- [57] De Grave J, Van den Haute P. Denudation and cooling of the Lake Teletskoye Region in the Altai Mountains (South Siberia) as revealed by apatite fission-track thermochronology[J]. *Tectonophysics*, 2002, 349(1-4): 145-159.