青海湖沉积碳酸盐矿物之间氧同位素分馏的评估及其环境意义*

余俊清 曾 承 张丽莎 刘子亭
(中国科学院青海盐湖研究所西安二部，西安 710043)

提 要 青海湖沉积岩芯的矿物学和稳定同位素研究结果显示：自生碳酸盐矿物以单种或多种矿物形式保存在沉积物中；不同碳酸盐样品的 $\delta^{18}O$ 值的变化范围为 5.47‰至 -1.04‰，差值最高达 6.5‰；$\delta^{18}O$ 值与总碳酸盐含量呈正相关关系，与碳酸盐矿物种类的改变则无明显关联．结果表明，造成 $\delta^{18}O$ 显著变化的主导因素是湖水氧同位素组成，自然条件下生成的不同碳酸盐之间的氧同位素分馏不明显．说明 $\delta^{18}O$ 是指示闭流湖泊降水蒸发水量平衡变化的敏感指标之一．

关键词 青海湖 碳酸盐矿物 氧同位素分馏 环境变化
分类号 P512.32

青海湖位于青藏高原东北隅，这个闭流型大湖泊的水位变化历史是研究区域季风与环境演变极其宝贵和重要的环境档案．由于降水—蒸发积存量决定闭流湖泊水位及湖水氧同位素组成的变化与否，这类湖泊沉积岩芯中的生物碳酸盐壳和化学沉积碳酸盐氧同位素已成为研究湖水同位素化学及水位变化的重要环境指标[1~3]．许多研究结果表明，决定闭流湖泊沉积碳酸盐 $\delta^{18}O$ 的主导因素是湖水的氧同位素组成．然而，由于闭流湖泊中形成的化学沉积碳酸盐通常以几种矿物形式保存在沉积物中，有关不同碳酸盐矿物之间的氧同位素分馏的程度及差值大小仍然是一个需要关注和澄清的问题．具体地说，究竟应按何种分馏差值将不同碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值校正到同一种矿物的 $\delta^{18}O$ 值[4,5]．本文根据青海湖沉积岩芯中几种碳酸盐矿物学分析和氧同位素测定结果，就此问题展开讨论并予以评估．

1 方法与结果

样品选自 QH14B 孔芯，系用 Kullenberg 型取芯装置从青海湖南湖盆中心 26 m 水深的湖底钻取．碳酸盐含量由电量分析仪测定总无机碳含量换算得出．各种碳酸盐矿物及其相对含量依据 X－ray 衍射分析结果．氧、碳稳定同位素值由 VG 微量 908 型质谱仪测定．

表 1 显示，1#样的碳酸盐含量 31%，其中 44% 为白云石．2#和 3#样为白云石，$\delta^{18}O$ 值比 1#样分别高出 6.51‰和 6.14‰(图 1)；总碳酸盐含量(TCC)也由 31% 同步上升至 77%．随着湖相白云石沉积在孔深 399cm 处突然结束，TCC 由 77% 迅速下降至 28% 的低点值，$\delta^{18}O$ 也同步大幅度下降，在 4#样处已降至 -0.76%．5#和 6#样同为文石样品，随着文石的相对含量

* 中国科学院青海盐湖所创新前沿项目(CX200302)、国家自然科学基金项目(49971074)和中国科学院资环创新重大项目(KZCX1－Y－05)联合资助．2003－09－23 收稿；2004－03－16 收修改稿．余俊清，男，1954 年生，研究员．

由68%上升至93%，$\delta^{18}O$ 也由 −0.03‰上升至1.44‰. 尽管7#样的白云石相对含量已达40%，但其 $\delta^{18}O$ 值仍随TCC大幅度下降(从6#样处的78%下降至54%)，达 −2.15‰.

表1 QH14岩芯化学沉积碳酸盐矿物组成和氧同位素测定结果

Tab. 1 Carbonate mineral composition and $\delta^{18}O$ data from core QH14

样号	深度 (cm)	$\delta^{18}O$ (PDB, ‰)	碳酸盐含量 (%)	碳酸盐矿物相对含量		
				文石	白云石	方解石
7#	383.1	−0.68	54	38	40	22
6#	383.9	1.47	78	93	4	3
5#	385.5	−0.03	53	68	4	28
4#	389.6	−0.76	42	47	14	39
3#	400.8	5.11	77	0	100	0
2#	404.0	5.47	77	0	100	0
1#	415.5	−1.04	31	18	44	38

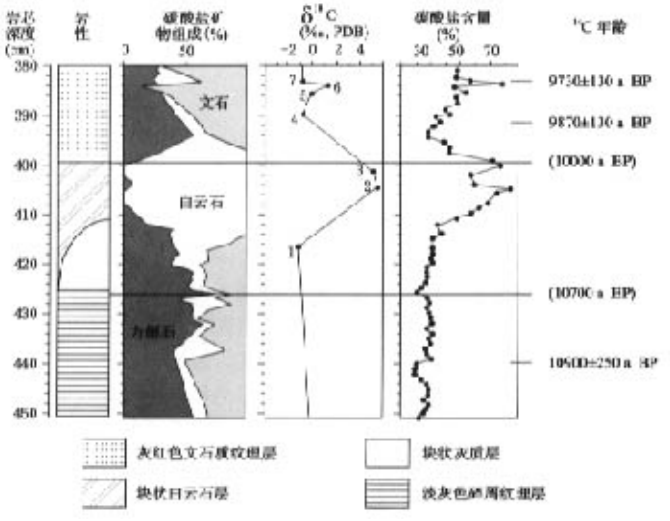


图1 青海湖QH14岩芯共生碳酸盐含量、组成及 $\delta^{18}O$ 值随深度和岩性变化

Fig. 1 $\delta^{18}O$ values, carbonate mineral composition and TCC versus sediment depth from core QH14

2 讨论

以上分析测试结果清楚显示了 $\delta^{18}O$ 与TCC呈紧密正相关关系. 而且这种完全同步变化的关系并不受矿物种类改变的影响. 这一事实说明，不同碳酸盐之间的氧同位素分馏并非是造成 $\delta^{18}O$ 大幅度变化的主控因素. 由于青海湖沉积岩芯中的碳酸盐源于湖泊自生化学沉积，TCC在相当程度上反映湖水化学，尤其是盐度和碱度的变化；而湖水盐度的变化在一

定条件下通常又与湖水氧同位素组成大体同步[3]. 因此，青海湖岩芯剖面中 $\delta^{18}O$ 较大幅度的波动代表了湖水氧同位素组成的显著变化.

针对共生碳酸盐之间同位素分馏问题，前人进行了高温实验测试并外推到常温分馏系数的研究. 结果指出，在 20－25℃条件下生成的白云石比共生方解石富集 $\delta^{18}O$ 达到 4‰－7‰[6-8]. 笔者对青海湖岩芯的研究结果表明，天然状态下形成的共生碳酸盐之间的氧同位素分馏远没有达到上述实验外推 4‰－7‰的分馏差值. 青海湖岩芯 2#白云石试样比 1#样的 $\delta^{18}O$ 值高 6.51‰并非是由分馏造成的差值，这是因为 1#试样同样是以白云石为主的碳酸盐样品，其相对含量达到 44%. 再如 7#比 6#的白云石相对含量上升了 36%，而其 $\delta^{18}O$ 值并没有因分馏效应而相应升高，而是随着 TCC 的下降出现 －2.15‰的下降. 此外，3#样与 4#样品之间 $\delta^{18}O$ 值出现 －5.87‰的下跌，也不是由于不同碳酸盐矿物之间的氧同位素分馏，而是湖区季节性降水量增加导致碳酸盐滩湖环境结束，湖水迅速淡化所致[3]. 此时青海湖湖水氧同位素组成大幅度变负，还可以从介壳 $\delta^{18}O$ 值出现至少 －4‰下降得到佐证[1]. 笔者还对青海湖东湖盆 Q16C 岩芯中的两个白云石样品进行了同位素分析，它们的 $\delta^{18}O$ 值分别是 0.50‰和 0.03‰，与相连处其它碳酸盐样品的 $\delta^{18}O$ 值十分相近[9]. 这进一步说明，湖泊原生白云石与其它自生碳酸盐诸如文石、方解石之间的氧同位素分馏微不足道.

青海湖实测结果证明，湖泊沉积碳酸盐之间的氧同位素分馏远比实验外推分馏值小很多. 本文的研究结果与前人对自然条件下形成的碳酸盐氧同位素分馏的研究结果完全一致，即绝大多数天然碳酸盐矿物之间的氧同位素分馏值仅为 0－1‰[8].

面对实验外推与天然实例之间如此大不相同的分馏差值，O'Neil 等人将其归咎于是否达到同位素平衡，即自然界中同等条件下生成的白云石和方解石之间没有象实验条件那样达到了氧同位素平衡. 其他研究者认为，白云石相对于方解石的同位素分馏系数亦或比预期的要小[10]，亦或由于自然生成的原白云石（proto-dolomite）比有序度高的白云石的 $\delta^{18}O$ 要低 3‰[11].

3 结论

青海湖岩芯剖面中形成于 10700－9600 aBP 期间的自生碳酸盐的氧同位素出现大幅度变化. 实测到的 $\delta^{18}O$ 值最大变化达到 6.51‰. 这种大幅度变动主要是湖水氧同位素组成随着湖区降水－蒸发水量平衡的急剧改变而变化的结果，与不同碳酸盐矿物之间的氧同位素分馏关系很小. 湖相碳酸盐 $\delta^{18}O$ 无疑是指示闭流湖泊环境变化的敏感指标之一. 在应用氧同位素研究湖泊环境变化时湖泊自生碳酸盐之间的分馏校正以控制在 0－1‰的差值范围之内为宜.

参 考 文 献

1 Lister G S, *et al*. Lake Qinghai, China: closed-basin lake levels and the oxygen isotope record for ostracoda since the latest Pleistocene. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1991, **84**: 141－162

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

3 Yu J Q, Kelts K R. Abrupt changes in climatic conditions across the late glacial/Holocene transition on the N. E. Tibet-Qinghai Plateau: evidence from Lake Qinghai, China. *J Paleolimno*, 2002, **28**: 195－206

4 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. 科学通报, 1993, **38**(1): 61 - 64

5 郑淑蕙, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析. 北京, 北京大学出版社, 1986: 81 - 464

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

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

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

9 Yu J Q, *et al*. Paleoenvironmental signatures from carbonate minerals and stable isotopic composition from Lake Qinghai, China. *Chem Geol*, 2004 (in review)

10 Faure G. Principles of isotope geology. New York: John Wiley & Sons, 1977: 368 - 369

11 Fritz P, Smith D G W. The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Comochimica Acta*, 1970, **34**: 1161 - 1173

Evaluation of Oxygen Stable-isotope Fractionation among Different Carbonate Minerals in the Sediments of Lake Qinghai

YU Junqing, ZENG Cheng, ZHANG Lisha & LIU Ziting

(Institute for Salt Lake Studies at Xi' an, Chinese Academy of Sciences, Xi' an 710043, P. R. China)

Abstract

Mineralogical examination and stable isotope analyses for the Lake Qinghai sediments indicate that authigenic carbonate minerals are present either in the form of one type or several types in the sediments, and that large differences in $\delta^{18}O$ of up to 6.5‰ are shown for selected sediment samples. These $\delta^{18}O$ values are highly and positively correlated with total carbonate contents (TCC) and are not effected by shifts in carbonate mineral composition. This indicates that oxygen stable-isotope fractionation among different carbonate minerals is minimum. The results suggest that marked changes in carbonate $\delta^{18}O$ are resulted predominantly from changes in isotopic composition of the lake water. Our data support the conclusion that isotope fractionation among co-existing carbonate minerals formed in natural environmental conditions are limited to 0 - 1‰ in $\delta^{18}O$. The $\delta^{18}O$ proved to be a useful environmental proxy for the study of the past changes in $P - E$ budget of closed-basin lakes.

Keywords: Lake Qinghai; carbonate minerals; oxygen stable-isotope fractionation; paleoenvironmental change