

湖泊沉积物¹⁴C 年龄硬水效应校正初探——以青海湖为例*

汪勇^{1,2}, 沈吉¹, 吴健^{1,2}, 刘兴起¹, 张恩楼¹, 刘恩峰¹

(1:中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(2:中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:在深入探讨湖泊硬水效应成因和变化规律的基础上, 借鉴海洋碳库效应校正方法, 首次利用湖水和大气¹⁴C 放射性比度之间关系的方法对青海湖沉积物¹⁴C 年龄进行硬水效应校正, 并重建了青海湖硬水效应在过去 8 ka 中的变化过程。笔者认为, 青海湖表层沉积物有机质¹⁴C 年龄不劣于 1549 aBP, 青海湖硬水效应在 7000–1000 aBP 期间是逐渐增强的。

关键词:硬水效应; ¹⁴C 年龄校正; 湖泊沉积物; 青海湖

Hard-water effect correction of lacustrine sediment ages using the relationship between ¹⁴C levels in lake waters and in the atmosphere: the case of Lake Qinghai

WANG Yong^{1,2}, SHEN Ji¹, WU Jian^{1,2}, LIU Xingqi¹, ZHANG Enlou¹ & LIU Enfeng¹

(1: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China*)

(2: *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China*)

Abstract: On the basis of analyzing the nature and feature of hard-water effect, the hard-water effect calibration of sediment ¹⁴C ages of Lake Qinghai is carried out using the relationship between ¹⁴C levels in lake waters and the atmosphere, in the light of marine reservoir correction. The variation of the hard water effect in Lake Qinghai back to 8000 aBP is also reconstructed. It's concluded that ¹⁴C ages of the surface sediment in Lake Qinghai is less than 1549 aBP and the hard-water effect of Lake Qinghai increased evidently during 7000–1000 aBP.

Keywords: Hard-water effect; ¹⁴C age correction; lacustrine sediment; Lake Qinghai

1 硬水效应的概念及特性

1.1 储存库效应

运用样品中放射性¹⁴C 衰变规律来定年, 需要一个基本的前提, 即假定样品起初和大气发生碳的交换时达到充分的平衡, 样品初始¹⁴C 放射性比度等同于大气中¹⁴C 放射性比度^[1]。尽管全球碳的各个交换储存库之间¹⁴C 交换和循环速度远比¹⁴C 的平均寿命短, 使得这一假设基本成立, 但事实上不同碳库的¹⁴C 初始比度仍然可能存在着不可忽视的差别, 如火山喷发地区生长的树木因其吸收的 CO₂ 缺乏¹⁴C 而导致¹⁴C 初始比度偏小, 如石灰岩地区水中生长的生物因吸收了其中的“老碳”或“死碳”也使得其¹⁴C 初始含量偏小, 再如深海海水与大气之间的¹⁴C 交换周期很长, 其¹⁴C 初始比度也偏小。这种由于不同碳库和大气¹⁴C 交换不充分或碳的来源不同而导致的¹⁴C 初始比度不同及由此引起的样品¹⁴C 表现年龄差异, 称为储存库效应, 也即碳库效应。

1.2 湖泊硬水效应

地处基岩为碳酸盐地区的湖泊, 其水体硬度较大, 溶解无机碳(DIC) 往往源于流域老碳或死碳, 却不断

* 国家自然科学基金(40331003)和国家杰出青年基金(40625007)联合资助。2006–09–05 收稿; 2006–12–18 收修改稿。汪勇, 男, 1977 年生, 博士研究生; E-mail: Wangyong@niglas.ac.cn.

地和大气 CO₂ 发生着交换,但由于湖泊水体循环的周期一般都比较短,使得湖水 DIC 和大气 CO₂ 之间的¹⁴C 交换不能达到平衡状态. 因此对于硬水湖泊来说,湖泊自生有机质和自生碳酸盐(其碳的来源主要是湖水 DIC)的初始¹⁴C 比度较同时期大气¹⁴C 放射性比度偏低,导致其年龄偏老,这便是硬水效应,早在 1954 年 Deevey 等人就曾提出过^[2].

湖泊的硬水效应本质上是湖水储存库效应,而湖水碳库效应源于流域碳库效应,却不同于流域碳库效应. 湖泊沉积物由于其物源的不同,除受硬水效应的影响之外还会受到湖泊流域碳库效应的影响. 一般来说,湖泊内源有机质(如潜水植物)和自生碳酸盐(包括生物成因壳体)主要受湖泊硬水效应的影响;外源的碎屑碳酸盐则主要受湖区基岩和流域搬运碳酸盐老碳的影响;而外源的陆生植物一般不受老碳效应的影响;此外,陆生动物受碳库效应的影响主要取决于其饮食构成,近来也有以水产为主要饮食构成的人类和动物化石年龄受河湖碳库影响的报道^[3].

在短时间内,大气¹⁴C 放射性比度基本保持不变,而对于特定湖泊,湖泊水文状况和¹⁴C 收支也相对稳定,此时湖水 DIC 同大气 CO₂ 之间的¹⁴C 交换虽不能达到平衡,但它们的¹⁴C 比度之比却是一个稳定值,一般小于 1,而湖泊硬水效应强度也基本保持不变. 当大气¹⁴C 放射性比度随着时间发生变化时,湖泊硬水效应势必会有所响应,不过相比之下变化幅度会小一些. 此外,湖泊由于自然或人为因素而导致的湖泊¹⁴C 收支和水体剧烈增减(影响湖水和大气 CO₂ 之间¹⁴C 交换的时间),也会影响湖泊硬水效应强度的变化.

2 湖泊硬水效应的校正方法

2.1 海洋/湖泊碳库效应校正

海洋或湖泊沉积物中碳的来源各不相同,影响其年龄的碳库效应种类和强度也不同. 因此沉积物中不同物源的样品,对于¹⁴C 测年及其碳库效应的评价和校正具有不同的意义. 为使所测¹⁴C 年代尽量不受老碳效应的影响,可选取陆源植物化石(如孢粉或植物大化石)作为测年样品;为了探究沉积物所受湖泊硬水效应的影响,可以选取湖泊内源有机质(如潜水植物残体或化石)和自生碳酸盐(如软体动物壳体)作为测定¹⁴C 年龄的材料;为了解流域老碳对沉积物年龄的影响,可选取碎屑碳酸盐作为¹⁴C 年龄测年样品. 而¹⁴C 测年通常所选用沉积物中的有机碳和无机碳样品,由于其多源性,其年龄偏老只能代表不同碳库效应的混合信息. 可见,选取沉积物中不同成因来源的样品,无论对于¹⁴C 测年还是对于碳库效应的评价和校正都是十分关键的.

沉积物序列中同一层位外源的和内源的有机碳(如陆相和海/湖相化石),前者与大气中的 CO₂ 发生交换平衡,一般不受碳库效应的影响,而后者主要吸收水体 DIC,只受海/湖碳库的影响,分别测得这两者的¹⁴C 年龄,其差值 ΔR 便可以用来表示这一特定层位对应年代海/湖碳库效应的强度. 此外,人类核爆之前已知采集年代的软体动物壳体、特定纹泥层中的软体动物壳体、带有年际生长线的珊瑚样品等也是理想的研究碳库效应的材料.

此外,考虑到碳库效应随时间的变化,只有对沉积物垂直柱状剖面一系列层位的样品进行碳库影响的研究才能得出可靠的结论. 在研究中将¹⁴C 年龄转换为日历年龄时可以选择海洋纹泥校正曲线而不是树轮校正曲线,因为大气 CO₂ 浓度的波动对海洋碳库引起的影响比较小.

全球海洋表面水层¹⁴C 含量由于受到深海上涌海水(其¹⁴C 含量偏低)的稀释而具有较低的¹⁴C 初始比度,使得其表现年龄平均偏老 400 年左右^[4]. 受大气 CO₂ 浓度变化的影响,海洋碳库效应的强度 $R_{(t)}$ 随着时间推移也是不断变化的^[5],而且即使是同一时间不同海域因洋流环流的不同,其碳库效应也是互不相同的,其与海洋平均碳库效应 $R_{(0)}$ 的差值一般用 ΔR 表示,在一定时间内是一定值. 目前,国际上海洋碳库效应数据库的工作已较为完备,如英国贝尔法斯特女王大学¹⁴C 测年中心数据库中已包含了全球 65 个地区 450 个子地区的海洋碳储存库校正数据^[6]. 虽然近年来在日本海、西北太平洋、印度洋和阿拉伯海等地区的碳库校正数据也有一些报道^[4,5,7],但遗憾的是,大部分数据仍仅仅局限于北美和欧洲等地区.

关于陆地湖泊碳库效应的研究少有报道. 张成君^[8]和任国玉^[9]等人曾尝试校正湖泊沉积物所受老碳和硬水的影响,但他们所使用方法为间接比较两种测年结果的差别,且没有考虑湖泊硬水效应随时间的变化,因此也不可能深入地从根本上解决问题.

2.2 运用湖水和大气¹⁴C放射性比度之间关系的校正方法

晚第三纪大气¹⁴C浓度的变化引起了沉积物中¹⁴C相应的变化^[10]. 过去50年来,由于核试验和工业效应的影响,大气¹⁴C浓度先是大大增高,然后又被显著稀释^[11],这为研究特定湖泊DIC之¹⁴C放射性比度对大气¹⁴C浓度变化响应提供了条件,在此基础上我们还可以进而得出特定湖泊过去上至万年时间内硬水效应的变化过程,最终达到从根本上校正影响湖泊沉积物年龄硬水效应的目的.

常规¹⁴C年龄的计算公式为:

$$T = 8267 \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (1)$$

其中, T 为样品距今年代(aBP), A_0 为样品¹⁴C初始放射性计数(cpm/g) (单位时间内单位质量样品的放射计数), 而 A_t 为样品实验测得的¹⁴C放射性计数(cpm/g). 在进行常规计算时, 假定大气¹⁴C放射性计数不变且样品中¹⁴C在停止与大气交换之前和大气中¹⁴C达到充分的交换平衡, 因此将 A_0 等同于现代大气(以1950 AD 为准)¹⁴C放射性计数 A_{atm} . 但事实上, 对于硬水湖泊来说, 其内源机质和自生碳酸盐主要与水体中DIC发生交换, 并不直接和大气CO₂发生交换, 所以可以将内源机质和自生碳酸盐的 X_0 等同于反映湖泊硬水效应强度的指标, 即湖水DIC的¹⁴C比度 A_{DIC} , 如前述 $A_{\text{DIC}}/A_{\text{atm}}$ 比值总小于1. 因此, 进行硬水效应校正首当其冲的难题就是设法用实验测定 A_{DIC} 值并找出其随时间的变化规律. 已有研究表明, 对于特定湖泊, 当湖泊水文状况及其¹⁴C循环和收支变化不大的情况下, 湖泊水体DIC和大气CO₂之间¹⁴C放射性计数之比为一定值. 因而, 只要测得现代湖水DIC的¹⁴C放射性计数, 与现代大气CO₂的¹⁴C放射性计数相除, 计算出这一比值, 就可以得出湖泊硬水效应在过去万年尺度内的变化过程. Stiller 等人^[12]通过对中东 Kinneret 湖1972-1998年来湖水DIC的研究表明, 除1972年人为泄洪的原因导致 $A_{\text{DIC}}/A_{\text{atm}}$ 比值降低为0.688外, 湖泊 $A_{\text{DIC}}/A_{\text{atm}}$ 比值都稳定在0.814左右, 从而有力地证实了上述结论. 由此, 只要有了 $A_{\text{DIC}}/A_{\text{atm}}$ 比值, 再根据大气CO₂浓度随时间变化曲线, 便可得出湖泊硬水效应在过去的变化曲线. 而且, 利用 $A_{\text{DIC}}/A_{\text{atm}}$ 比值, 通过大气 A_{atm} 和时间 T 之间的对应关系以及公式(1), 便可建立样品 A_t 和时间 T 之间的对应关系. 这样一来, 由沉积物¹⁴C实验测定值 A_t 即可直接查找到其所对应的真实年龄 T , 达到校正其所受硬水效应影响的目的. 在进行以上校正时, 由于 Stuvier 等人的大气CO₂浓度变化曲线所用的为日历年龄, 因此采用这种方法校正得到的样品年龄也是日历年龄.

3 青海湖沉积物硬水效应校正

青海湖湖水硬度高, 湖水悬浮物和沉积物中碳酸盐含量高达50%^[13], 因此沉积物年龄受湖泊硬水效应的影响比较大. 据刘兴起等人的测年数据(图1a), 可以看出表层沉积物偏老约1000-2000 aBP. 笔者于2005年8月在青海湖分别采得湖水DIC和潜水植物样品, 其¹⁴C实验结果(测试工作在中科院南京地理与湖泊研究所完成, ¹⁴C测年和 $\delta^{13}\text{C}$ 分别采用芬兰Wallac公司Quantulus 1220液闪计数仪和美国ThermoFinnigan公司Delta Plus Advantage同位素质谱仪测定)见表1. 考虑到不同沉积物样品中碳的同位素分馏作用, 还将样品放射性碳计数 A_t 进行同位素分馏校正, 记作 A_m , 公式为:

表1 青海湖¹⁴C实验结果
Tab. 1 ¹⁴C measurements in Lake Qinghai

¹⁴ C 测年材料	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	X_t	X_t/X_{atm}	表观 ¹⁴ C年龄* (aBP)
湖水 DIC	-2.49	1.140 ± 0.032	0.837	1469
沉水植物	-8.34	1.120 ± 0.028	0.823	1629

* 此表观年龄的计算是以中国糖碳作为现代碳标准.

$$A_m = A_t \left[1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}} + 25)}{1000} \right] \% \quad (2)$$

样品放射性比度 X_t 则由公式 $X = A_m/A_0$ 计算得出, 其中 A_0 代表国际现代碳标准, 通常用 NBS 国际草酸的放射性比度的95%代替, 笔者实验室采用的现代碳标准为中国糖碳, 其¹⁴C放射性比度是国际现代碳标

准的 1.362 倍^[1],所以笔者所采用的现代碳标准由本实验室测定的中国糖碳¹⁴C 放射性比度(中国科学院湖泊沉积与环境重点实验室)除以 1.362 得到. 资料显示中国与全球其它地区大气放射性比度存在一定的差别^[14,15],而笔者也尚未用实验方法得出青海湖当前大气(2005 年)¹⁴C 放射性比度 X_{atm} ,因此暂且用 1970 年中国糖碳¹⁴C 放射性比度 $X_{\text{糖碳}}$ 近似地代替 X_{atm} .

由表 1 可以看出沉水植物与湖水 DIC 的表现¹⁴C 年龄都十分接近,平均偏老 1549 aBP;此两者 X_t/X_{atm} 比值也很接近,处在 0.823 - 0.837 之间. 基于此,初步可以肯定青海湖表层沉积物和沉水植物年龄偏老主要是由湖水 DIC 的碳库效应所引起,而用湖水 DIC 来评价青海湖沉积物¹⁴C 年龄所受老碳的影响是可信的. 不仅如此,在青海湖水文状况和¹⁴C 收支没有显著变化的前提下,还可以利用 X_t/X_{atm} 比值(均值为 0.830)对青海湖 8000 aBP 至今沉积物¹⁴C 年龄作硬水效应的校正,对刘兴起¹⁴C 年龄数据的校正结果如图 1 b),可以看到校正效果良好,年龄和深度之间的线性关系也明显改善. 此外,将湖水 DIC 作为湖泊硬水效应强度的指标,又恢复了青海湖 8000 aBP 至今硬水效应(已换算为¹⁴C 年龄)的变化曲线(图 2),可以看出 7000 - 1000 aBP 期间青海湖硬水效应是逐渐增强的.

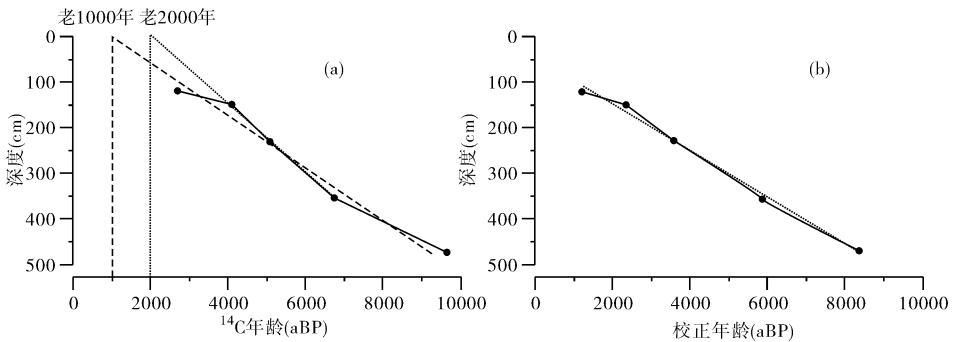


图 1 青海湖 QH2000 孔¹⁴C 年龄及硬水效应校正年龄与深度关系

Fig. 1 Relationship between the depth and the age (¹⁴C age and hard-water corrected age)

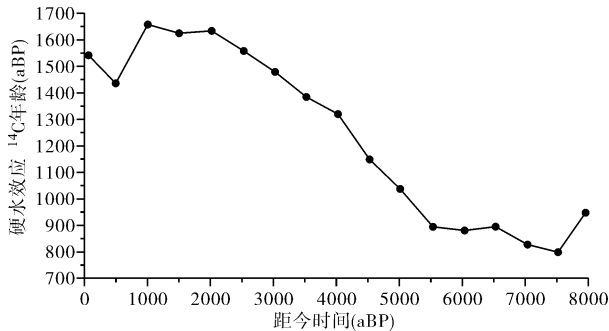


图 2 青海湖过去 8 kaBP 硬水效应变化曲线

Fig. 2 The time variation of the hard-water effect in Lake Qinghai back to 8000 aBP

4 讨论

选取沉积物同一层位湖相和陆相化石或核爆之前已知采集年代的软体动物壳体来评价沉积物受硬水效应的影响只能代表某一特定时段湖泊的硬水效应,而无法反映其随着时间的变化,本文采用了利用青海湖湖水 DIC 和现代大气¹⁴C 比度之间的关系的方法来校正硬水效应,并绘出了青海湖 8000 aBP 至今硬水效应变化曲线,可以对整个钻孔沉积物¹⁴C 年龄作出相应的校正.

不足的是青海湖 $X_{\text{DIC}}/X_{\text{am}}$ 比值中青海湖当前大气放射性碳强度所采用的是 1970 年中国糖碳¹⁴C 放射性比度, 考虑到近几十年来全球大气¹⁴C 放射性比度是逐渐减弱的, 青海湖沉积物¹⁴C 年龄实际受硬水效应的影响应低于本文所作的估计和校正。而且采用沉积物中有机质作¹⁴C 测年材料, 其年龄只部分(内源有机质)地受湖泊硬水效应影响。所以综合以上两点, 笔者认为青海湖现代沉积物受湖水硬水效应影响而偏老应该不会超过 1549 aBP。

此外, 对青海湖碳库循环、收支平衡及其随时间的变化有待深入研究, 除大气 CO₂ 浓度的变化外, 湖泊水文状况和同位素组成(主要受物源的影响)也会发生变化, 而在此种情况下的硬水效应问题, 笔者也会在以后的工作中会逐步加以完善。

致谢: 感谢王苏民和吴艳宏研究员对论文撰写的指导和帮助! 感谢姚远博士在野外工作时的大力支持。

5 参考文献

- [1] 仇士华, 陈铁梅, 蔡莲珍. 中国¹⁴C 年代学研究. 北京: 科学出版社, 1990: 1 - 12.
- [2] Deevey E S, Gross M S, Huntchinson G E *et al.* The natural ¹⁴C contents of materials from hard-water lakes. *Proc Nat Acad Sci*, 1954, **40**: 285 - 8.
- [3] Cook G T, Bonsall C, Hedges R E M *et al.* A freshwater diet-derived ¹⁴C reservoir effect at the Stone Age site in the iron gates gorge. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 453 - 460.
- [4] Yoneda M, Hirota M, Uchida M *et al.* Marine radiocarbon reservoir effect in the Western North Pacific observed in archaeological fauna. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 465 - 471.
- [5] Dutta K, Bhushan R & Somayajulu B L K. ΔR correction values for the Northern Indian Ocean. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 483 - 488.
- [6] Reimer P J & Reimer R W. A marine reservoir correction database and on-line interface. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 461 - 464.
- [7] Hideshima S, Matsumoto E, Abe O *et al.* Northwest Pacific marine reservoir correction estimation from annually banded coral from Ishigaki Island, Southern Japan. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 473 - 476.
- [8] 张成君, 曹洁, 类延斌. 中国新疆博斯腾湖全新世沉积环境年代学特征. *沉积学报*, 2004, **22**(3): 494 - 499.
- [9] 任国玉. 内蒙古湖相沉积¹⁴C 年代测定中“硬水”影响的发现. *湖泊科学*, 1998, **10**(3): 80 - 82.
- [10] Stuiver M & Pearson G W. High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale AD 1950 - 500 BC and 2500 - 6000 BC. *Radiocarbon*, 1993, **35**: 1 - 23.
- [11] Levin I & Kromer B. Twenty years of atmospheric ¹⁴CO₂ observations at Schauinsland Station, Germany. *Radiocarbon*, 1997, **39**: 205 - 18.
- [12] Stiller M, Kaufman A, Carmi I *et al.* Calibration of lacustrine sediment ages using the relationship between ¹⁴C levels in lake waters and in the atmosphere: the case of Lake Kinneret. *Radiocarbon*, 2001, **43**: 821 - 830.
- [13] 中国科学院兰州分院, 中国科学院西部资源环境研究中心. 青海湖近代环境的演化和预测. 北京: 科学出版社, 1994: 225 - 239.
- [14] Shibata S, Kawano E & Naka bayashi T. Atmospheric [¹⁴C] CO₂ variations in Japan during 1982 - 1999 based on ¹⁴C measurements of rice grains. *Applied Radiation and Isotopes*, 2005, **63**: 285 - 290.
- [15] 梁宝鏊, Stokes M J, 仇士华等. 香港地区环境¹⁴C 水平研究. *地球化学*, 1995, **24**: 115 - 118.