

贵州草海沉积物碳酸盐碳同位素异常正值的发现及其环境指示意义*

朱正杰^{1,2,3}, 陈敬安^{1**}, 李航^{2,3}, 任世聪^{2,3}, 曾艳¹, 李妍均^{2,3}

(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: 重庆地质矿产研究院外生矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆 400042)

(3: 煤炭资源与安全开采国家重点实验室重庆研究中心, 重庆 400042)

摘要: 对贵州草海沉积物柱芯碳酸盐碳同位素组成测定的结果显示, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 -14.25‰ 至 23.10‰ , 变化幅度为 37.35‰ , 这是迄今所发现的湖泊沉积物碳酸盐中最大的碳同位素变化幅度, 其中的部分同位素值也是迄今发现的最大碳同位素值. 综合碳酸盐氧同位素、碳酸盐含量和有机质含量指标, 认为草海沉积物碳酸盐碳同位素组成主要反映了湖区水生植物光合/呼吸作用, 异常正值可能指示了湖区细菌参与有机质碳同位素分馏过程的特殊环境/气候条件. 因此, 草海沉积物碳酸盐异常正值在今后的研究中值得进一步关注.

关键词: 草海; 碳酸盐同位素; 异常正值; 细菌

Discovery of abnormal positive values of carbon isotope of carbonate sediments from Lake Caohai, Guizhou Province and their implications

ZHU Zhengjie^{1,2,3}, CHEN Jingan¹, LI Hang^{2,3}, REN Shicong^{2,3}, ZENG Yan¹ & LI Yanjun^{2,3}

(1: *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China*)

(2: *Chongqing Key Laboratory of Exogenic Mineralization and Mine Environment, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, P. R. China*)

(3: *Chongqing Research Center, State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Chongqing 400042, P. R. China*)

Abstract: Carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) of carbonate from sediment core has been measured in Lake Caohai, Guizhou Province, southwest China. The results showed that $\delta^{13}\text{C}$ values varied between -14.25‰ and 23.10‰ , which was the largest amplitude of carbon isotope variations and the highest positive values discovered so far in lacustrine carbonate sediments. On the basis of combination with oxygen isotope, organic matter and carbonate content proxies, we suggested that the carbon isotope of carbonate from Lake Caohai was controlled by photosynthesis/respiration of aquatic plants, and the input of bacteria to carbon isotope fractionation of organic matter might be responsible for the abnormal positive $\delta^{13}\text{C}$ values in Lake Caohai. Therefore, much attention should be paid to the carbonate $\delta^{13}\text{C}$ in Lake Caohai in the future research.

Keywords: Lake Caohai; carbon isotope; abnormal positive; bacteria

自从 1970s 以来, 湖泊沉积物碳酸盐碳同位素被广泛用于古环境重建^[1-5]. 众多研究将碳同位素主要用于湖泊生产力、入湖水碳同位素组成以及与大气 CO_2 的平衡过程研究, 这些研究的碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 -10‰ 至 2‰ 之间^[1-3,5], 在一些盐湖中其值能达到与大气 CO_2 平衡的最大值 5‰ ^[6]. 然而, 由于湖泊沉积物碳同位素影响因素众多, 对碳同位素机理的认识还处在探索之中. 本文选择位于中国西南地区的湖泊贵州草海作为研究对象, 通过对其碳酸盐碳同位素组成进行研究, 首次发现了沉积物柱芯中碳酸盐碳同位素异常

* 国家科技支撑计划项目(2011BAC02B0201)和贵州省科技计划项目联合资助. 2010-12-13 收稿; 2011-03-10 收修稿. 朱正杰, 男, 1984 年生, 博士研究生; E-mail: zhuzhjie@163.com.

** 通讯作者; E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn.

正值,其中部分正值在以前的文献中尚未报道,结合碳酸盐氧同位素组成以及碳酸盐含量指标初步探讨其富集机理,为合理理解湖泊流域碳循环过程以及碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值真实的古环境记录提供借鉴作用。

1 研究区概况

草海(26°49′-26°53′N, 104°12′-104°18′E)是一个高原湖泊,位于贵州省威宁县西南部,是贵州省境内最大的天然岩溶堰塞淡水湖泊。湖泊最大水深 5.0 m,平均水深 2.4 m。湖泊水位 2171 m,长 14.2 km,平均宽 1.76 km。草海地处山地亚热带西南季风气候区,垂直气候带明显。湖区降水明显受季节性影响,年平均降水量 950.9 mm,5-10 月降水占年降水量的 88%。湖水化学分析结果表明其离子总量达 276 mg/L,属重碳酸盐类钠组 II 型水。湖水呈弱碱性,硬度高,其水生植物较丰富^[7]。

2 样品采集与实验方法

表 1 连续流质谱和 MAT-252 方法测试碳酸盐碳同位素组成比较

Tab. 1 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values obtained from CF-IRMS and MAT-252

样品号	CF-IRMS	MAT-252
C2-56	22.52‰	22.03‰
C2-57	23.10‰	22.67‰
C2-58	19.08‰	19.45‰

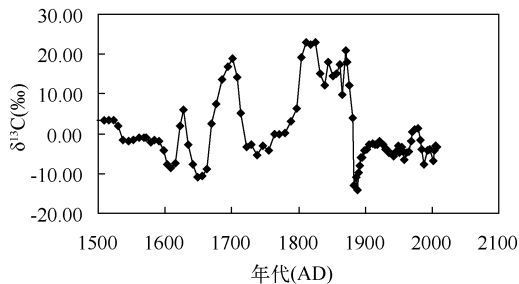


图 1 草海沉积物碳酸盐碳同位素组成

Fig. 1 $\delta^{13}\text{C}$ values of carbonate from Lake Caohai sediments

采用自制的重力采样器于 2007 年 10 月在贵州草海湖心深处(水深 2 m)采得长 142 cm 的沉积物柱芯 C2,所采沉积物柱芯保存完好,悬浮层未受扰动,界面水清澈。沉积物柱芯在野外现场按 0.5-1.5 cm 间隔分样,装入塑料袋中密封保存。所采集的沉积物样品经真空冷冻干燥器(型号:FD-1A-50)干燥后,研磨成 100 目以下的粉末,以备进一步分析。

碳酸盐含量采用化学容量法测定,测量误差小于 5%^[8-9]。利用连续流同位素质谱(CF-IRMS)测定碳酸盐、氧同位素组成,生成 CO_2 气体温度为 90 °C, $\delta^{13}\text{C}$ 测量误差小于 0.10‰, $\delta^{18}\text{O}$ 小于 0.15‰。碳酸盐碳、氧同位素组成均采用 PDB 标准,碳、氧同位素值采用千分比单位(‰),以 δ 符号表示:

$$\delta = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 10^3$$

式中, R_{sample} 为样品的同位素比值; R_{standard} 为标准样品的同位素比值。

本文测试过程中发现了碳酸盐碳同位素的异常正值,因此挑选了部分样品进一步利用前处理方法生成 CO_2 气体,在真空系统上提纯后用 MAT-252 测定碳同位素值,结果表明两种方法测试结果基本一致(表 1),证明了草海沉积物碳酸盐的确存在碳同位素异常。

3 结果

草海沉积物的计年是根据陆源植物¹⁴C获得^[10]。草海沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较大,为 -14.25‰至 23.10‰,平均值为 0.61‰。其中,从 1500 年的 3.27‰下降到 1615 年的 -7.31‰,后逐渐升高到 1700 年的 18.77‰,此后持续下降到 1770 年的 -0.11‰,接下来处于稳定的高值段,1890-2000 年处于稳定的低值段。整个剖面上草海沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值有明显的异常高值段,分别为 1670-1714 年和 1788-1881 年(图 1)。

4 讨论

4.1 草海沉积物碳酸盐来源

湖泊沉积物中的碳酸盐主要来源于湖泊外源碳酸盐和自生碳酸盐。外源碳酸盐是指由湖盆流域母岩风化产生、由地表径流搬运至湖泊水体的碳酸盐;湖泊自生碳酸盐则包括湖泊无机沉淀产生的碳酸盐和生物壳体

碳酸盐. 由于湖泊外源产生的碳酸盐主要来源于湖盆流域的母岩,并不受湖泊沉积环境的影响,因而不具有气候变化指示意义,只有湖泊自生碳酸盐才真正具有气候变化指示意义. 故辨识湖泊沉积物碳酸盐来源是古气候重建首先需解决的问题. 朱正杰等利用水生植物纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 值和表层碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值、湖水溶解无机碳 (DIC) 和碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及比较平衡常数 (K_{sp}) 和离子活度积 (IAP) 大小等多指标综合辨识了程海沉积物碳酸盐主要来源于自生^[11],为研究沉积物碳酸盐碳同位素组成奠定了基础. 同样的方法应用于草海发现,草海沉积物碳酸盐主要也是自生的^[10],成份主要为方解石. 此外,对草海外源碳酸盐碳同位素组成进行了测定,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0.50‰,与海洋碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近,明显不同于柱芯沉积物碳酸盐,进一步表明草海沉积物碳酸盐为自生的.

4.2 湖泊沉积物碳酸盐碳同位素环境记录辨识

湖泊沉积物碳酸盐碳同位素组成主要受碳酸盐沉淀过程中碳同位素分馏^[1]和湖水溶解无机碳 (DIC) 的碳同位素组成控制^[4-5,12-13]. 已有研究表明,在碳酸盐沉淀过程中,温度和湖水溶解无机碳浓度均影响碳酸盐碳同位素组成,但温度影响碳酸盐和 DIC 的碳同位素仅为 0.0355‰/℃^[1,5],而 Spero 等的实验结果证实, DIC 浓度对碳酸盐沉淀过程中碳同位素分馏影响很小,碳酸盐碳同位素和 DIC 碳同位素分馏是恒定值^[14],因而利用碳酸盐碳同位素组成可以恢复湖水 DIC 的碳同位素组成.

由上可知,影响碳酸盐碳同位素组成的因素主要是湖水 DIC 的碳同位素组成,而影响湖水 DIC 的碳同位素组成的因素有入流湖水的碳同位素组成、大气和湖水 DIC 之间的 CO_2 交换和水生植物的光合/呼吸作用^[3,5,13,15-17]. 水体 DIC 主要有三个来源:大气二氧化碳溶解、有机质降解和碳酸盐岩溶解. 湖水中 CO_2 向大气的逃逸导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的增大,有机质一般含偏负的碳同位素,碳酸盐岩的溶解主要是形成重碳同位素,如在喀斯特地区湖水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 达到 1‰. 大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -7‰, CO_2 和湖水 DIC 之间的碳同位素分馏为 6.8‰至 9.0‰^[18],而碳酸盐比相应湖水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重 1‰^[5,19],依此可以计算出在同位素平衡状态下湖水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -0.2‰至 2.2‰,碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 为 0.8‰至 3.2‰. 已有研究表明,植物通过光合作用吸收较轻的 ^{12}C ,使表层水体中无机碳库中 ^{13}C 含量相对增加,从而使自生碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大. 相对于光合作用,呼吸作用导致碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值变小.

4.3 草海沉积物碳酸盐碳同位素异常正值的环境指示意义

众多研究表明温度是影响湖泊沉积物碳酸盐含量(无机碳含量)变化的主要因素^[13,20]. 草海沉积物碳酸盐含量和碳同位素的弱相关性(图2)表明温度不是控制碳酸盐碳同位素的主要因素,而草海沉积物碳酸盐含量和有机质含量呈明显的正相关更印证了这一点^[9]. 草海沉积物碳酸盐碳、氧同位素的正相关变化表明湖区干湿变化对碳酸盐碳同位素组成有一定影响(图3),但碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化范围明显较小(图4),表明这段时间内干湿变化不足以引起碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值如此大的变化,且碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 -14.25‰至 23.10‰,已经超出了大气与湖水 DIC 之间 CO_2 交换的最大值,显然还有其它因素控制着草海碳酸盐碳同位素变化. 此外,入湖水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -10.60‰至 -3.70‰^[21],很显然对于草海这样一个水生植物茂盛的浅水富氧湖泊而言,水生植物光合/呼吸作用可能是影响碳酸盐碳同位素组成的主要因素.

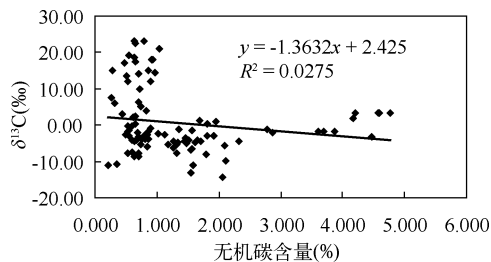


图2 草海沉积物柱芯无机碳含量与碳同位素相关关系

Fig. 2 Correlation between inorganic carbon contents and carbon isotope values of carbonate from Lake Caohai sediments

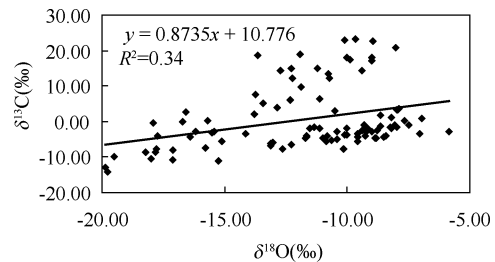


图3 草海沉积物 C2 柱碳酸盐碳、氧同位素相关关系

Fig. 3 Correlation between carbon and oxygen isotope values of carbonate from Lake Caohai sediments

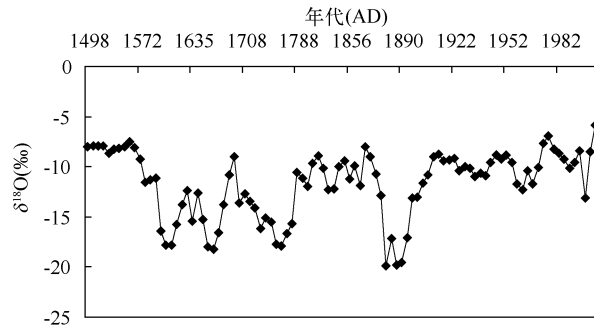


图4 草海沉积物碳酸盐氧同位素组成

Fig. 4 $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonate from Lake Caohai sediments

草海沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值有两个明显的异常高值段(图1), 分别出现在 1670 - 1714 年($\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 2.59‰ 至 18.11‰) 和 1788 - 1881 年($\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 2.95‰ 至 23.10‰). 导致碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 异常正值的原因可能有:(1) 强烈的蒸发作用使得湖水 DIC 富集 ^{13}C , 例如有学者在研究阿根廷安第斯山脉的一个湖泊时发现碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正到 13‰, 并认为导致碳酸盐同位素异常正值的主要原因是蒸发效应和去 CO_2 过程^[6]. 但从碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化来看, 这并不是导致草海沉积物碳酸盐碳同位素异常正值的主要原因;(2) 生物活动过程. 已有研究指出, 湖泊沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 异常正值可能是由于动力学分馏过程中产生的甲烷化作用所致. 甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -60‰$), 导致了溶解无机碳 (DIC) 富集 ^{13}C ^[17, 22], 从而使得碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有异常正值. 例如在 Tilo 湖, 甲烷化过程中细菌的参与导致碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正达到 12‰^[22], 这种机制同样发生在 Bosumtwi 湖^[12]. 张晓宝等在研究准噶尔盆地碳酸盐碳同位素时发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化为 7.9‰ 至 16.1‰, 作者认为如此高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值除了较高的生物埋藏速率外, 更主要与细菌作用引起有机质碳同位素分馏, 形成贫 ^{13}C 的甲烷和富 ^{13}C 的 CO_2 有关^[23].

在草海, 虽然没有直接的证据证明细菌参与了有机质碳同位素分馏. 然而, 草海沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 的异常正值(达到 23.10‰) 表明湖水 DIC 强烈富集 ^{13}C . 1662 - 1714 年和 1778 - 1881 年的两个时段, 草海沉积物有机质含量较少, 增加了细菌参与有机质碳同位素分馏的可能. 细菌参与从而影响了有机质同位素分馏导致 DIC 强烈富集 ^{13}C , 水生植物光合作用优先利用了 ^{12}C 而使 DIC 进一步富集 ^{13}C . 而光合诱导碳酸盐沉淀时, 把碳同位素异常偏正这一信息保留在结晶沉淀的无机碳酸盐中. 因此, 我们认为草海沉积物碳酸盐碳同位素异常的正值可能指示了湖区细菌参与了有机质碳同位素分馏.

5 结论

本文首次报道了中国西南地区湖泊贵州草海沉积物碳酸盐碳同位素值在过去 500 年中有两个明显的异常正值和最大的碳同位素变化范围, 其中部分偏正达到 23‰, 在已有文献中还尚未报道. 作者认为细菌等微生物参与有机质碳同位素分馏是导致碳酸盐碳同位素异常正值的最主要因素. 草海沉积物碳酸盐碳同位素异常正值值得进一步研究, 为何在这两个时段出现? 是不是在这两个时段气候或者湖泊环境发生了突变情况? 草海可能是研究气候突变的理想场所, 在未来的研究中需要更多证据进一步关注草海沉积物碳酸盐碳同位素的异常正值.

6 参考文献

- [1] Romanek CS, Grossman EL, Morse JW. Carbon isotopes fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, **56**: 419-430.
- [2] Emrich K, Ehhalt DH, Vogel JC. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 1970, **8**: 363-371.
- [3] Rosqvist GC, Leng MJ, Jonsson C. North Atlantic region atmospheric circulation dynamics inferred from a late-Holocene

- lacustrine carbonate isotope record, northern Swedish Lapland. *The Holocene*, 2007, **17**: 867-873.
- [4] Li HC, Ku TL. $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, **133**: 69-80.
- [5] Leng MJ, Marshall JD. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 2004, **23**: 811-831.
- [6] Valero-Garces BL, Delgado-Huertas A, Rattoo N *et al.* Large ^{13}C enrichment in primary carbonates from Andean Altiplano lakes, northwest Argentina. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **171**: 253-266.
- [7] 王苏民, 窦鸿身主编. 中国湖泊志. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] 李酉年. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983.
- [9] 陈敬安. 湖泊现代沉积物高分辨率环境记录研究[学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2000.
- [10] 朱正杰. 湖泊沉积物、氧同位素和介形虫 Li/Ca 比值与古环境重建[学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2009.
- [11] 朱正杰, 陈敬安. 程海沉积物碳酸盐来源辨识. *湖泊科学*, 2009, **21**(3): 385-389.
- [12] Talbot MR, Kelts R. Primary and diagenetic carbonates in the anoxic sediments of Lake Bosumtwi, Ghana. *Geology*, 1986, **14**: 912-916.
- [13] Xu H, Ai L, Tan LC *et al.* Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of lake Qinghai and their climatic implications. *Chemical Geology*, 2006, **235**: 262-275.
- [14] Spero HJ, Bijma J, Lea DW *et al.* Effect of seawater carbonates concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 1997, **390**: 497-500.
- [15] McKenzie JA, Hollander DJ. Oxygen-isotope record in recent carbonate sediments from lake Greifen, Switzerland(1750-1986): Application of continental isotopic indicator for evaluation of changes in climate and atmospheric circulation patterns, climate change in continental isotopic records. *Geophysical Monograph*, 1993, **78**: 101-111.
- [16] McKenzie JA. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. In: Stumm W, eds. *Chemical Processes in Lakes*. New York: Wiley, 1985: 99-118.
- [17] Lamb HF, Leng MJ, Telford RJ *et al.* Oxygen and carbon isotope composition of authigenic carbonate from an Ethiopian lake: a climate record of the last 2000 years. *The Holocene*, 2007, **17**(4): 515-524.
- [18] Deuser WG, Degens ET. Carbon isotope fractionation in the system CO_2 (gas)- CO_2 (aqueous)- HCO_3^- (aqueous). *Nature*, 1967, **215**: 1033-1035.
- [19] Mook WG, Bommerson JC, Staverman WH. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 1974, **22**: 169-176.
- [20] Chen JA, Wan GJ, Wang FS *et al.* Environmental records of carbon in recent lake sediments. *Science in China(Series D)*, 2002, **45**(10): 875-884.
- [21] 陈毅凤, 张 军, 万国江. 贵州草海湖泊系统碳循环简单模式. *湖泊科学*, 2001, **13**(1): 15-19.
- [22] Lamb AL, Leng MJ, Lamb HF *et al.* A 9000-year oxygen and carbon isotope record of hydrological change in a small Ethiopian crater lake. *The Holocene*, 2000, **10**: 167-177.
- [23] 张晓宝, 王志勇, 徐永昌. 特殊碳同位素组成白云岩的发现及其意义. *沉积学报*, 2000, **18**: 449-452.