

云南程海沉积物碳酸盐来源辨识*

朱正杰^{1,2}, 陈敬安^{1**}

(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: 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 碳酸盐是湖泊沉积物的组成部分, 其碳、氧同位素组成是恢复湖区古气候/古环境的有效代用指标. 沉积物碳酸盐包括物源区带来的外源碳酸盐和湖泊内生沉淀产生的自生碳酸盐, 其中只有自生碳酸盐才具有古气候指示意义. 故沉积物碳酸盐来源辨识是开展碳酸盐古环境记录研究的基础和前提. 通过多种方法的综合判别, 证明了程海沉积物碳酸盐主要是自生碳酸盐, 为开展碳酸盐记录研究提供了可靠依据. 程海是开展碳酸盐碳氧同位素与古气候研究的理想场所, 尤其值得深入研究.

关键词: 程海; 自生碳酸盐; 碳、氧同位素; 来源

Distinguishing the source of carbonates from lake sediments of Lake Chenghai, Yunnan Province

ZHU Zhengjie^{1,2} & CHEN Jing'an¹

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

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

Abstract: The research of stable carbon and oxygen isotope of Carbonate of lake sediments, is one of the most effective indices to reconstruct paleoclimatic and paleoenvironmental information. Sedimentary carbonate consists mainly of allochthonous carbonates produced by surface runoff and authigenic carbonates produced by inorganic precipitation. However, the authigenic carbonate has the paleoclimatic and paleoenvironmental meaning. Consequently, distinguishing the source of carbonate is the basis and premise for the research of sedimentary carbonates. This paper utilized various methods to prove that the carbonate in Lake Chenghai, Yunnan Province was authigenic, which provided the basis for the research of sedimentary carbonates. Lake Chenghai provides an ideal lacustrine setting for research of stable carbon and oxygen isotope to reconstruct paleoclimate, and the future research will be deserved.

Keywords: Lake Chenghai; authigenic carbonate; carbon and oxygen isotope; source

碳酸盐是湖泊沉积物的组成部分, 是恢复和重建地质历史时期古气候/古环境的重要自然载体, 国内外学者从不同方面对此做了大量研究^[1-4]. 由于湖泊沉积物碳酸盐主要包括外源碳酸盐和自生碳酸盐, 而其中只有自生碳酸盐具有气候和环境指示意义. 故如何识别湖泊沉积物自生碳酸盐是古气候重建的重要问题, 但很多学者在研究过程中常常回避这一问题, 简单地用全碳酸盐代替自生碳酸盐进行研究. 而目前用来识别沉积物碳酸盐来源的方法主要是岩矿鉴定, 但在一些地区(石灰岩地区)这种方法很难区分不同成因碳酸盐^[5]. 也有学者在碳、氧同位素方面作了一些尝试, 如 Lamb 等^[6-7]运用近年来湖水氧同位素平均值代替碳酸盐沉淀时湖水氧同位素, 这显然是不合理的, 因为湖水氧同位素组成在湖泊的不同历史演化时期往往是不同的^[5]. 鉴于湖泊沉积物碳酸盐辨识方面的一些问题, 本文利用多种方法对程海碳酸盐

* 国家自然科学基金面上项目(40673068)资助. 2008-04-30 收稿; 2008-08-18 收修改稿. 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.

的来源作判别, 其中的某些方法特别是碳、氧同位素方法可为湖泊碳酸盐来源的辨识提供借鉴。

1 湖区概况

程海位于云南省永胜县境内, 属构造断陷湖, 汇水面积较小、无远源河流输入, 也无出流, 因此其湖泊水位、水化学组成及沉积物组分对环境变化敏感。湖泊水位 1503m, 长 19km, 平均宽 4km, 湖泊面积约 77km², 汇水面积 229km², 最大水深 35.1m, 平均水深为 25.7m。湖区年平均气温 13.5℃, 年均降水量 736.8mm, 年蒸发量 2040mm^[8], 程海湖水的寄宿时间约 13.45a。湖水水化学分析结果表明其离子总量达 933.22mg/L(表 1), 已接近咸水湖上限, 湖水呈弱碱性, 高硬度。

表 1 程海湖水化学组成*

Tab.1 Hydrogeochemical composition of the water in Lake Chenghai

SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
0.37	6.49	52.63	10.47	171.42	559.83	100.95	3.39
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	DO	COD	P ₂ O ₅	Fe ²⁺
22.47	0.97	0.05	0.02	1.92	2.03	0.21	0.0002
Fe ³⁺	总铁	离子总量	pH	硬度	碱度		
0.0005	0.0007	933.22	8.65	16.00	35.88		

* 硬度和碱度单位为德国度, 其余为 mg/L。

2 样品采集和实验方法

使用重力采样器于 2006 年 10 月在程海深水区采得长 108cm 的沉积物柱芯 CHB2006。沉积物柱芯保持完好, 悬浮层未受扰动, 界面水清晰。另外, 还采得主要水生植物 2 种和湖水样品, 利用多参数水质测试仪(HACH)测得湖水 pH 值。沉积物柱芯按 1.0cm 间距分截样品, 干燥碾磨后采用连续流质谱法(CF-IRMS)测定碳酸盐碳、氧同位素组成, 结果采用 PDB 标准, 测量误差: δ¹³C 小于 0.10‰, δ¹⁸O 小于 0.15‰。水生植物纤维素提取采用 Wolfe 等^[9]建立的提取方法, 其氧同位素组成利用连续流质谱法测定, 结果采用 SMOW 标准, 测量误差小于 0.20‰; 另外, 利用纤维素氧同位素计算获得的湖水氧同位素同样采用 SMOW 标准。湖水溶解无机碳(DIC)的碳同位素组成利用前处理方法制成 CO₂ 气体, 再用 MAT-252 型质谱仪测定, 结果采用 PDB 标准, 测量误差小于 0.10‰。

3 程海沉积物碳酸盐来源判断方法

3.1 水生植物纤维素 δ¹⁸O 和表层碳酸盐的 δ¹⁸O

湖泊自生碳酸盐(authigenic carbonate)在沉淀时通常与水体达到氧同位素平衡^[1,5,10-12], 其氧同位素组成受其沉淀时水体氧同位素组成和水体温度控制, 即碳酸盐氧同位素是水体氧同位素和温度函数, 目前普遍采用的是 Craig^[13](图 1)方程:

$$T=16.0-4.14(\delta_c-\delta_w)+0.13(\delta_c-\delta_w)^2$$

式中, T 为水体温度(℃), δ_c 代表碳酸盐 δ¹⁸O(PDB 标准), δ_w 代表水体 δ¹⁸O(SMOW 标准)。

另外, 大量研究已经表明植物纤维素和湖水氧同位素之间的分馏系数稳定, 且不受植物种类、光合作用模式、水体温度等环境因素的影响^[9,14-16]。为了进一步揭示水生植物能在多高精度

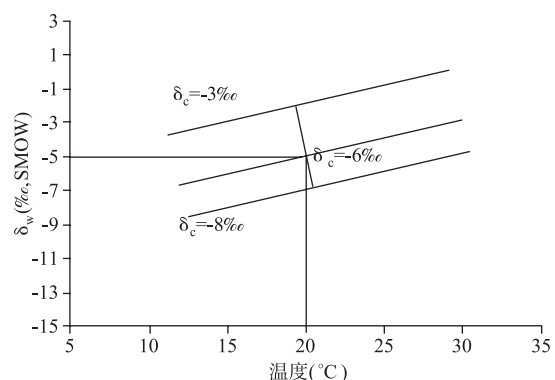


图 1 Craig^[13]方程图解示意

Fig.1 The sketch map of Craig equation

下记录水体 $\delta^{18}\text{O}$ 变化, Sauer 等^[16] 分别在具有不同氧同位素组成的水体中培植水生苔藓, 他们的研究结果表明, 新生长苔藓的纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 与水体 $\delta^{18}\text{O}$ 呈现出非常好的线性关系, 两者的相关系数高达 0.9997, 误差仅为 0.2‰^[16]. 这进一步证实了水生植物纤维素氧同位素可定量记录湖水 $\delta^{18}\text{O}$ 变化. Sauer 等^[16] 的野外和实验结果表明植物纤维素和湖水氧同位素之间的分馏系数 α 约为 1.028 ± 0.001 ($\alpha = R_{\text{cellulose}}/R_{\text{water}}$, $R_{\text{cellulose}}$ 代表纤维素 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值, R_{water} 代表水体 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值), 一般采用 1.028. 运用同位素组成和同位素分馏之间的关系, 经过换算可得出式: $(\delta^{18}\text{O}_{\text{cellulose}} + 1000)/(\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 1000) = 1.028$.

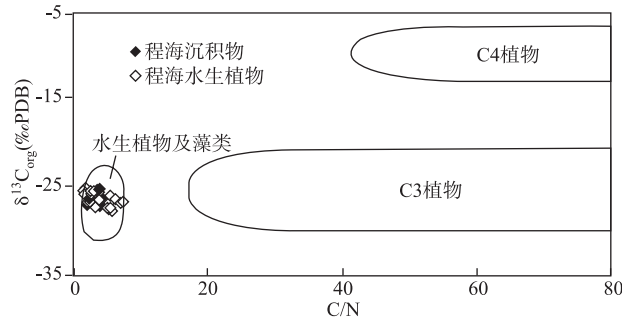


图 2 程海沉积物有机质和水生植物 C/N 比和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 示意图
(不同来源有机质 C/N 比和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值数据范围引自文献[17-18])

Fig.2 C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values of sedimentary organic matter and aquatic plants of Lake Chenghai
(Typical C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values for lacustrine algae, C3/C4 land plants cited from references[17-18])

湖泊沉积物有机质 C/N 比和碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)是判断有机质来源的有效手段^[17-18]. 程海沉积物有机质及水生植物 C/N 比和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值表明其主要来源于水生植物和藻类(图 2)^①. 陈敬安等^[4] 利用程海沉积物有机质 C/N 比和 H/C 比判别了其有机质来源于湖泊水生植物. 对程海两种水生植物纤维素的分析表明, 其氧同位素组成一致为 22.86‰. 由此利用式 $(\delta^{18}\text{O}_{\text{cellulose}} + 1000)/(\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 1000) = 1.028$ 可推算出水生植物生长时其湖水的氧同位素值为 -5.14‰. 假定碳酸盐沉淀时湖水平均温度为 20℃^[19], 根据 Craig^[13] 方程可计算出碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -6.00‰, 与实际测得的程海表层碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值(-5.61‰)基本一致, 这在一定程度上说明了程海沉积物碳酸盐主要是自生碳酸盐, 其碳酸盐氧同位素与湖水达到平衡.

3.2 湖水溶解无机碳(DIC)和碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$

程海沉积物岩芯柱碳酸盐碳同位素组成的变化范围为 -1.52‰ 至 1.54‰, 平均值约 0.32‰. 由于碳酸盐与湖水溶解无机碳在不同条件下存在碳同位素分馏, 通过计算可得 10-25℃ 条件下湖水溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 -2.49‰ 至 1.45‰^[20], 而程海湖水溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -1.53‰. 这从另一个方面说明了程海碳酸盐主要是自生的. Wan 等^[21] 利用此方法判断了洱海沉积物碳酸盐是源于自生. 此外, 程海沉积物碳酸盐含量和有机质含量的相关系数为 0.4 ($n=108$, $P < 0.01$), 呈显著正相关变化(图 3)^①, 表明藻类光合作用是导致湖泊碳酸盐形成的重要原因, 从侧面证明程海碳酸盐是自生的. 在研究云南其它湖泊

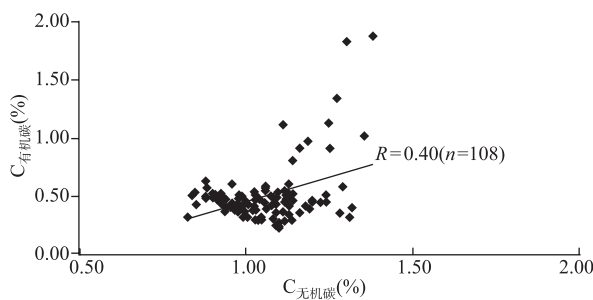


图 3 程海沉积物无机碳和有机碳含量关系

Fig.3 The correlation between inorganic carbon content and organic carbon content of Lake Chenghai

类光合作用是导致湖泊碳酸盐形成的重要原因, 从侧面证明程海碳酸盐是自生的. 在研究云南其它湖泊

① 朱正杰, 陈敬安. 程海沉积物碳酸盐和有机质碳同位素记录的古气候/古环境意义.

发现这种相关性也是存在的,表明光合作用是导致碳酸盐沉淀的主要原因,为碳酸盐自生来源辨识提供了可靠性依据^[22].

3.3 比较平衡常数和离子活度积大小

碳酸盐在自然水体中沉淀的必要条件是可溶性碳酸钙的过饱和,而引起过饱和的条件主要有生物因素和物理化学因素^[23].判断湖水对碳酸钙饱和性的依据是比较湖水离子活度积 IAP 与平衡常数 K_{sp} 的大小,以饱和系数 IAP/K_{sp} 表示^[3-4].

$$IAP=(Ca^{2+})(CO_3^{2-})=\{r_{Ca^{2+}} \times [Ca^{2+}] \times r_{HCO_3^-} \times K_2 \times Alk\}/(H^+)$$

其中, (Ca^{2+}) 和 (CO_3^{2-}) 分别是 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的离子活度; $r_{Ca^{2+}}$ 和 $r_{HCO_3^-}$ 分别是 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的活度系数; $[Ca^{2+}]$ 为湖水 Ca^{2+} 的浓度; K_2 是 HCO_3^- 的二级离解参数; Alk 是湖水碱度; (H^+) 为 H^+ 的活度,通过测定 pH 值来确定: $pH=-\lg(H^+)$.

通过对程海湖水阴、阳离子浓度和 pH 值等参数的测定,可以计算出程海湖水的离子活度积.程海湖水在 10-25℃ 条件下 K_{sp} 值,由计算可知程海湖水的碳酸钙是过饱和(表 2).程海碳酸盐沉淀一般发生在夏秋两季^[5,24],因温度升高导致光合作用增强,水生植物及藻类从周围水体吸收大量的 CO_2 ,另外温度升高使得碳酸钙的溶解度减小,往往导致水体对碳酸钙高度过饱和,并产生碳酸钙沉淀,这也证明程海碳酸盐源于自生.

表 2 程海在不同温度条件湖水对碳酸钙的饱和系数

Tab.2 The supersaturation index of lake water with respect to calcite in different temperature in Lake Chenghai

温度(℃)	K_2	K_{sp}	饱和系数(IAP/K_{sp})
10	$10^{-10.49}$	$10^{-8.36}$	2.10
15	$10^{-10.43}$	$10^{-8.37}$	2.46
20	$10^{-10.38}$	$10^{-8.39}$	2.89
25	$10^{-10.33}$	$10^{-8.32}$	3.48

3.4 其它的判别方法

前人已经对程海碳酸盐来源做了一些研究,王云飞等^[2]通过碳酸盐矿物学研究已表明,在程海深水处,碳酸盐化学沉积作用逐渐增强,其沉积物方解石的含量可达 10%;另外从碳酸盐分布,随程海水深增大,碳酸盐含量也逐渐增大,都证明程海沉积物中碳酸盐应以自生碳酸盐为主^[25].程海较高的温度和 pH 值有利于方解石的无机沉淀、干湿分明的特殊气候条件、丰富的重碳酸根和钙离子补给,都是方解石形成和沉积的有利条件.

4 参考文献

- [1] Talbot MR, Kelts K. Primary and diagenetic carbonates in the anoxic sediments of Lake Bosumtwi, Ghana. *Geology*, 1986, **14**: 912-916.
- [2] 王云飞. 青海湖、岱海的湖泊碳酸盐化学沉积与气候环境变化. *海洋与湖沼*, 1993, **24**(1): 31-36.
- [3] Dean WE. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, 1999, **21**(4): 375-393.
- [4] 陈敬安, 万国江, 汪福顺等. 湖泊现代沉积物碳环境记录研究. *中国科学(D 辑)*, 2002, **32**(1): 73-80.
- [5] Leng MJ, Marshall JD. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 2004, **23**: 811-831.
- [6] 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.

- [7] 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**(7): 867-873.
- [8] 王苏民, 窦鸿身. 中国湖泊志. 北京: 科学出版社, 1998: 377-378.
- [9] Wolfe BB, Falcone MD, Clogg-wright KP *et al.* Progress in isotope paleohydrology using lake sediment cellulose. *Journal of Paleolimnology*, 2007, **37**: 221-231.
- [10] Turner JV, Fritz P, Karrow PF *et al.* Isotopic and geochemical composition of marl lake waters and implications for radiocarbon dating of marl lake sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1983, **20**: 19-33.
- [11] Gasse F, Fontes JC, Plaziat JC *et al.* Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1987, **60**: 1-46.
- [12] 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.
- [13] Craig H. The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Tongiorgi E ed. Stable isotopes in oceanographic studies and palaeotemperatures. Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965: 161-182.
- [14] Edwards TWD, McAndrews JH. Paleohydrology of a Canadian Shield lake inferred from $\delta^{18}\text{O}$ in sediment cellulose. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1989, **26**: 1850-1859.
- [15] Abbott MB, Wolfe BB, Aravena R *et al.* Holocene hydrological reconstructions from stable isotopes and palaeolimnology, Cordillera Real, Bolivia. *Quaternary Science Reviews*, 2000, **19**: 1801-1820.
- [16] Sauer PE, Miller GH, Overpeck JT. Oxygen isotope ratios of organic matter in arctic lakes as a paleoclimatic proxy: field and laboratory investigations. *Journal of Paleolimnology*, 2001, **25**: 43-64.
- [17] Meyers PA. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 1994, **114**: 289-302.
- [18] Meyers PA. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 1997, **27**: 213-250.
- [19] 单振光. 程海 1992 年水化学研究. 云南师范大学学报(自然科学版), 1996, **16**: 21-28.
- [20] 唐德贵. 高原湖泊沉积物碳酸盐稳定同位素及孔隙水碳酸盐体系地球化学研究[学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1992.
- [21] Wan GJ, Bai ZG, Qing H *et al.* Geochemical records in recent sediments of Lake Erhai: implications for environmental changes in a low latitude-high altitude lake in southwest China. *Journal of Earth Sciences*, 2003, **21**: 489-502.
- [22] Hodell DA, Brenner M, Kanfoush SL *et al.* Paleoclimate of Southwestern China for the past 50000 yr inferred from lake sediment records. *Quaternary Research*, 1999, **52**: 369-380.
- [23] Wigley TM, Plummer LN. Mixing of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, **40**: 989-996.
- [24] Thompson JB, Susanne SL, Terrance JB *et al.* Whiting events: Biogenic origin due to the photosynthetic activity of cyanobacterial picoplankton. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**: 133-141.
- [25] 王云飞, 胡文英, 张秀珠. 云南湖泊的碳酸盐沉积. 海洋与湖沼, 1989, **20**(2): 122-130.