

石笋碳同位素在古环境研究中的应用^{*}

侯典炯¹, 吴秀平², 蒲丽君¹, 杨凡¹

(1. 甘肃煤炭地质勘查院, 兰州 730000; 2. 中国科学院兰州文献情报中心, 兰州 730000)

摘要:在同位素平衡条件下洞穴上覆不同植被类型对石笋碳同位素组成影响最大, 可以用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录重建 C_4/C_3 植被变化。 C_4 较 C_3 植被在暖干气候条件下更具生长优势, 而一些研究中石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正记录的 C_4/C_3 植被高比值与冷干气候条件相对应, 似乎有待商榷。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录会滞后于 $\delta^{18}\text{O}$ 记录, 并且这种滞后有可能在记录冷事件方面表现更明显。非平衡分馏条件下的非生物因素会和生物因素叠加在一起影响石笋碳同位素组成变化, 故在用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录解释气候变化之前, 一定要先准确地识别出非生物因素。未来石笋碳在古环境中的应用还需借助模型定量化评估影响石笋碳同位素组成因素为突破点。

关键词:石笋; 稳定碳同位素; C_4/C_3 植被; 生物量; 非生物因素

中图分类号: P595

洞穴石笋具有分布范围广、记录环境变化时间跨度大、生长机制对环境变化敏感、分辨率高等优点, 因而成为古环境研究中重要的载体。随着对洞穴沉积物研究的不断深入, 石笋的稳定同位素组成、微层厚度、灰度、有机质、古地磁特征、微量元素组成及岩石结晶学特征都被视为反映环境变化的替代指标^[1-10]。在以上众多的指标研究中, 石笋的氧、碳稳定同位素组成无疑是最为关键的代用指标, 石笋古环境研究对古气候变化的许多重要贡献即是基于石笋氧、碳同位素指标对古气候的良好记录^[5, 11-13]。但是, 已有的大量文献表明, 石笋稳定同位素的古环境研究更集中于氧同位素, 而较少讨论石笋碳同位素在古气候环境变化中的指示意义, 其中一个主要原因是石笋碳同位素的受控因素较氧同位素复杂, 难以辨别其对古环境的确切指示意义^[5-13]。

1 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 与 C_4/C_3 植被

Hendy^[6]较早全面地论述了洞穴次生碳酸盐碳来源、影响因素及其地质意义。认为石笋碳来源于降水中溶解的大气 CO_2 、洞穴上覆土壤中植物根系呼吸作用产生的 CO_2 、土壤有机质分解产生的 CO_2 、以及母岩碳酸岩。大气 CO_2 的浓度比土壤中的 CO_2 浓度小很多, 所以大气 CO_2 对石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响较土壤 CO_2 小得多。另有研究表明在土壤厚度大于 15cm 时几乎不与大气 CO_2 发生交换。Coplen 等^[3]的研究

表明, 当土壤 CO_2 和土壤溶液中的溶解的碳酸氢根 ($-\text{HCO}_3$) 处于同位素平衡时, 基岩碳酸盐的溶蚀对次生碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 影响很小, 基本可以忽略。石笋碳主要来源于洞穴上覆土壤 CO_2 , 可以反映土壤 CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化。Hendy^[6]通过对洞顶植被、洞穴系统、同位素分馏机理等多种因素对石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响, 指出在同位素平衡条件下, 不同的植被类型对石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响最大。McDermott^[5]研究表明: 单一的 C_3 或 C_4 植物覆盖下相对应的石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-14\text{‰} \sim -6\text{‰}$ 、 $-6\text{‰} \sim -2\text{‰}$ 。

Dorale 等^[4]将 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化归结为 C_4/C_3 植被比值变化所致, 并且认为研究区在 5.9ka 温度上升 3°C , 植被类型以 C_4 为主, 到 3.6ka 温度下降 4°C , 相对应的植被类型以 C_3 为主。Repinski 等^[11]的研究结果与 Dorale 一致, 用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建的 C_4/C_3 植被比值也与 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的温度正相关。Holmgren^[12]对取自博茨瓦纳东南部 Lobatse II 洞穴的石笋研究表明: 在沉积第一阶段 (51-43ka) $\delta^{13}\text{C}$ 的值都较低, 是暖湿气候和 C_3 植物生长时期; 在沉积第二个阶段 (27-21ka) $\delta^{13}\text{C}$ 值都较第一阶段高, 为冷干气候, 温度较第一阶段下降约 2°C , 主要发育 C_4 植物。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建的 C_4/C_3 植被比值与温度和降水均负相关。Dorale 和 Holmgren 的研究就其 C_4/C_3 植被比值和温度的关系不太一致。国内学者用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建 C_4/C_3 植被变化的一些研究如覃嘉铭^[13]等研究结果与 Holmgren 相同; 以

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41771046)。

石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建的 C_4/C_3 植被比值与温度正相关,与降水负相关。黄土高原以及内蒙古全新世土壤 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 分析表明: C_4 植被相对丰度(即 C_4/C_3 植被比值)与温度正相关,与降水负相关。并且指出温度是导致全新世 C_4/C_3 植被比值增大的区域性因素,而不是夏季风加强的结果;相反地,降雨量的增加只可能使得 C_4/C_3 植被比值减小。由此可见,一些地区石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录可能并不反映 C_4/C_3 植被变化,尤其在只适合单一植被发育的地区更不能利用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建 C_4/C_3 植被变化。

2 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 与生物量

随着研究的深入,发现石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化并不一定反映地表 C_4/C_3 植被演替状况,而指示地表植被生物量的变化。Genty 等^[2]发现在植被类型不变情况下土壤植被根系呼吸作用的 CO_2 气体产率变化也可引起石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -4% 变化至 -12% 。Hesterberg^[8]等认为土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 季节变化很大,可达到 4% ,并且将其变化的原因归结于生物成因 CO_2 产率变化,而生物成因的 CO_2 产率由生物量决定,即石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 可作为生物量变化的信号。Cosford 等^[9]发现 $\delta^{13}\text{C}$ 直接反映洞穴上覆植被生物量变化。温度和降水相关的气候变化对植被发育很重要,在温暖湿润时期植被发育良好,生物量大,土壤生物成因的 CO_2 产率高,而土壤生物成因 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 较大气 CO_2 和基岩 CO_2 都偏负,所以更多的含轻同位素的 CO_2 溶于滴水中,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负。

Genty 等^[2]的研究发现,在 8.3–3.2ka 时段 $\delta^{13}\text{C}$ 较 $\delta^{18}\text{O}$ 能更清晰地反映 D–O 事件。Genty 将其 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与同时段的以色列 Soreq 洞穴的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录、中国葫芦洞 $\delta^{18}\text{O}$ 记录、以及格林兰冰芯 $\delta^{18}\text{O}$ 记录相比较,进一步说明 D–O 事件具有全球性。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 对 H 事件 BA 和 DY 也能很好的记录,其原因在于:温度和湿度是地表植被发育的必要条件,在气候温暖的条件下植被发育好,植物根系呼吸和土壤有机质分解加强,生物成因的土壤 CO_2 产率高,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负;在气候干冷的极端条件下,土壤和植被退化,土壤 CO_2 产率低,并且土壤 CO_2 有可能与大气 CO_2 交换,使得石笋 CO_2 偏正。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 对 ENSO 事件也能很好的反映。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 与南方涛动指数(SOI)进行对比,发现石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 与现代厄尔尼诺事件对应很好。说明 ENSO 与陆地碳循环紧密相关,并且可以

在洞穴石笋中被记录。Bar–Matthews 等发现 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 在其他时段很好的正相对应, $\delta^{18}\text{O}$ 的两个最低值表示的强降水期 $\delta^{13}\text{C}$ 的值出现异常的偏正,归因于强降水造成的下渗水流对基岩的侵蚀加剧使得石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正。孔兴功等^[10]发现石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在 D–O 时段表现异常的负相关。并且参照 Baker^[7]的观点将石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的异常偏正归因为:在强降水期,由于洞穴上覆土壤较薄,渗透性强,大气降水快速流过渗透带,导致土壤粒间 CO_2 与快速流过的雨水没有达到同位素平衡,可能继承了大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$,使得石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 显著偏正。

3 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 与非生物因素

Baker 等^[7]认为洞穴堆积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 并不单一地指示植被变化,一些非生物因素同样很重要。石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 在一些动力分馏条件下会偏正,并且会在同一层沉积层表现出和 $\delta^{18}\text{O}$ 的正相关性。Hendy^[6]将 CaCO_3 溶解分为两种极端的情况,开放体系和封闭体系下的溶解。开放体系碳酸岩溶解时,溶液仍然与土壤 CO_2 发生交换,而封闭体系下不再发生交换。母岩溶解过程中非完全开放体系的相对开放程度,影响洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。相对开放程度高则溶液与土壤 CO_2 交换更彻底,洞穴堆积物 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负。Baker^[7]将非平衡分馏下可能导致石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正的原因归结为:(1)地下水下渗过程中脱气发生于地下含水层不饱和带,将使溶液在到达洞顶前先期沉积, CO_2 在脱气过程中轻的 ^{12}C 更易逃逸,使得溶液中富集 $\delta^{13}\text{C}$ 。(2)溶液在进入洞穴之前,如果在土壤中滞留时间太短,溶液与土壤 CO_2 没能达到同位素平衡,溶液继承了大气 CO_2 的成分,使得 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正。McDermott^[5]认为高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能与降水量多相联系。孔兴功等^[10]将 D–O 时段对应的 $\delta^{13}\text{C}$ 异常偏正也解释为 Baker 的这种模式,并且认为这一模式需具备降水量大和一定的洞穴物理化学条件。而 Bar–Matthews 将以色列石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 表示的强降水期对应 $\delta^{13}\text{C}$ 的极高值解释为强降水使得溶液侵蚀母岩增加,更多含重同位素的母岩碳加入所致。Bar–Matthews 的这一解释进一步验证了 Hendy^[6]和 Genty^[2]等关于溶解母岩量增加使得 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正的说法。在同位素平衡分馏的大多数状况下,同一时段石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 大体正相关对应,在 $\delta^{18}\text{O}$ 指代降水量的地区, $\delta^{13}\text{C}$ 和降水量负相关。

4 总结与展望

气候因素如温度和降水以及大气 CO_2 浓度变化,对 C_4/C_3 植被变化具有很大的影响,随着大气 CO_2 浓度降低或温度升高, C_4 植物光合作用加强,而 C_3 植物光合作用的固碳效率显著降低, C_4/C_3 植物比值增大。利用洞穴堆积物 $\delta^{13}\text{C}$ 重建 C_4/C_3 植被变化, $\delta^{13}\text{C}$ 记录重建的 C_4/C_3 植被高比值对应于干热气候条件低 CO_2 浓度和高温是 C_4/C_3 植被比值增大的两个条件。就一个特定区域而言,可能某个因素占主导,其他因素是次要的。因此,需要更多的古植被和环境记录来验证什么是决定当地植被类型变化的主要因素。

大多数 D-O 事件都对应 $\delta^{13}\text{C}$ 的快速响应, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 记录几乎相同步,植被变化快速响应气候变化。不过有研究认为,人类活动造成的生物量减小和土壤有机环境恶化,可以在较短时间在石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录中反映出来,因此,可以利用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 评估人类活动对环境的影响。一些非生物因素同样影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的值,而且这些非生物因素都可能导致石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正。这些因素也可能和生物因素叠加在一起影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$,因此在解释石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的环境变化之前一定要将动力分馏的因素考虑进去。未来关于土壤 CO_2 产率和传递的模型,将进一步量化评估并有助于理解石笋在 $\delta^{13}\text{C}$ 古环境变化中的指代意义,这可能给石笋碳同位素在古环境中的研究带来新突破。

参考文献:

[1] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A High Resolution Absolute Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China[J]. Science, 2001, (294): 2345-2348.

[2] Genty D, Blamart D, Ouahdi R, et al. Precise dating of Dansgaard Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data[J]. Nature, 2003, (421): 833-837.

[3] Coplen T B, Winograd I J, Landwehr J M, et al. 500000 years stable carbon isotope record from Davils Hole, Nevada [J]. Science, 1994, 263:361-365.

[4] Dorale J A, Gonzalez L A, Reagan, M K, et al. A high resolution record of holocene climate change in speleothem calcite from coldwatercave, Northeast Iowa[J]. Science, 1992, 258:1626-1630.

[5] McDermott F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. Quaternary Science Reviews, 2004, (23): 901-918.

[6] Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleothems-I. the calculation of the effects of different model of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimate indicators[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35: 801-824.

[7] Baker A, Ito E, Smart P L, et al. Elevated and variable values of ^{13}C in speleothems in a British cave system [J]. Chemical Geology, 1997, 136: 263-270.

[8] Genty D, Baker A, Massault M, et al. Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65.(20): 3443-3457.

[9] Cosford J, Qing H R, Matthey D, et al. Climatic and local effects on stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ values at Lianhua Cave, China[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2009, 280:235-244.

[10] 孔兴功,汪永进,吴江滢,等.南京葫芦洞石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 对冰期气候的复杂响应与诊断[J].中国科学 D 辑, 2005, (35) (11):1047-1052.

[11] Repinski P, Holmgren K, Lauritzen S E, et al. A late Holocene climate record from a stalagmite, Cold Air Cave, Northern Province, South Africa[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1999, (155): 269-277.

[12] Holmgren K, Karlen W, Shaw P A. Paleoclimatic significance of the stable isotopic composition and petrology of a Late Pleistocene stalagmite from Botswana[J]. Quaternary Research, 1995, (43): 320-328.

[13] 覃嘉铭,林玉石,张美良,等.桂林全新世石笋高分辨率 $\delta^{13}\text{C}$ 记录及其古生态意义[J].第四纪研究, 2000, 20(4): 351-358.

(上接第 74 页)

速发展。

利用煤炭合成氨是生产硝酸的主要原料,氨与硝酸作用生成硝酸铵。其方法是加入添加剂溶液,使硝酸和氨中和,进而使硝酸铵溶液蒸发、结晶、造粒,形成成品硝酸铵。该生产工艺是新建硝酸铵装置的首选工艺路线,采用流态转鼓造粒生产大颗粒硝酸

更是老装置技术改造的方向。

参考文献:

[1] 赵致远,刘伯荣.促进煤炭产业持续健康发展的必由之路—论煤炭产业的科学发展[J].陕西煤炭, 2008, 51-52.

[2] 仵自连.产业重组是煤炭企业持续健康发展的必由之路[J].北京工商大学学报(社会科学版), 2006, 21(5): 46-50.