

黄土沉积物中 ΔC 的碳同位素组成与 古大气二氧化碳浓度估算

李春园 王先彬 陈践发 张同伟

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000)

提 要 本文提出了利用黄土沉积物中 ΔC 的碳同位素组成估算古大气二氧化碳浓度的方法。初步的估算结果表明,利用干旱、半干旱、温度低、强蒸发及植被不发育条件下形成的地表沉积物中 ΔC 的碳同位素组成定量地估算古大气二氧化碳浓度的方法是可行的,估算结果与冰岩芯气泡组分分析结果可进行较好的对比。大气二氧化碳浓度的变化与全球性的气候波动具有同步性。

关键词 ΔC 碳同位素 大气二氧化碳浓度

第一作者简介 李春园 男 副研究员 31岁 地球化学

1 引 言

近年来,大量的事实表明:大气中二氧化碳气体的浓度是引起全球气候变化的重要因素之一,因此,了解第四纪大气二氧化碳浓度的变化历史对认识二氧化碳在全球变化中的作用显得尤为重要。目前,人们关于第四纪大气二氧化碳浓度变化的认识主要是从冰岩芯气泡的组分分析中得到的,由于目前最深的冰岩芯孔大多在1400—3000米之间,跨越的时间范围仅为距今100000—160000年以来的时间段^[1]。因此,有关第四纪古大气二氧化碳浓度的探索受到了限制。广布于我国北方的古土壤—黄土—风成砂沉积序列很好地记录了第四纪古气候的波动信息,如果能从黄土沉积序列中提取古大气二氧化碳浓度变化的信息,无疑对二氧化碳在全球气候变化中所起的作用的研究能提供重要的科学依据。为此,本文运用 ΔC 的碳同位素组成对第四纪地质历史时期的大气二氧化碳浓度的估算进行了尝试。

2 样品采集及实验方法

样品采自陕西榆林城南约17km的园艺场黄土剖面。该剖面发育于我国毛乌素沙漠东南部边缘与黄土高原北部边缘的交界位置。其气候变化特点是对季风环流的变化非常敏感。冰期,冬季风强盛,气候干冷,风沙流活动强烈,堆积风成砂;间冷期,夏季风强盛,气候暖湿,发育古土壤;当气候处于二者之间的过渡状况时,堆积黄土。因此整个剖面风成砂、黄土和古土壤交互出现,构成分辨率很高的风成砂—黄土—古土壤三位一体的沉积序列,很好地记录了古气候的演变信息,也为本项研究的开展奠定了良好的基础。

样品 ΔC 的碳同位素组成分析流程详见参考文献^[2], $\delta^{13}C$ 分析结果列于表1, $\delta^{13}C$ 采用PDB标准,全流程 $\delta^{13}C$ 分析误差为 $\pm 0.2\%$ 。

3 利用 ΔC 的碳同位素组成估算古大气二氧化碳浓度的基本思路

研究表明^[2]:黄土沉积物中的碳酸盐是不同成因碳酸盐的混合物,不同成因的碳酸盐具有不同的碳、氧同位素组成,其指示意义不同。本文着重讨论 ΔC 的碳同位素组成与古大气二氧化碳浓度的关系。

ΔC 是在地表环境中形成的次生碳酸盐。Duchscherer^[3]认为:地下与油气有关的烃类气体从油气藏运移至地表,在地表氧化环境中被氧化成二氧化碳,这种二氧化碳与地表沉积物中的硅酸盐、铝硅酸盐作用,形成 ΔC ,导致含油气区地表沉积物中 ΔC 的含量远高于非油气区。由于 ΔC 有一明显区别于地表沉积物中主要的碳酸盐矿物—方解石和白云石的特征的热分解温度区间(500—600℃)。因此, ΔC 作为一项有效的指标被广泛应用于油气地表地球化学勘探实践中,并取得了大量的成功。

值得提出的是, ΔC 并不是油气区所独有。研究表明,在气候干冷的非油气区,地表沉积物中广泛发育着 ΔC ^[4]。显然,这种 ΔC 与油气藏无关,其同位素组成主要受控于当时当地的古气候条件。

采用逐段加热法分析黄土沉积物碳酸盐同位素组成的结果表明^[2]:在干旱、半干旱的非油气区, ΔC 的 $\delta^{13}C$ 值平均分布在-5.5‰—8.9‰,显示淡水碳酸盐的碳同位素组成特征。这一方面说明 ΔC 是形成于地表环境中的次生碳酸盐;另一方面说明 ΔC 形成时不是生物活动高峰期。 ΔC 的 $\delta^{18}O$ 值平均分布于-20.8‰—22.1‰,为各研究温度区间的最低值,指示其形成时的气温最低。这表明 ΔC 形成于植被不发育、温度低的干冷时期。另外,以现今 ΔC 的分布来看,在我国气候干冷的西北地区, ΔC 分布广泛。而在我国气候暖湿的南方地区, ΔC 含量极小^[4]。这从另一个角度说明,干冷的气候环境宜于 ΔC 的形成和保存。

表1 ΔC 碳同位素组成与大气 CO_2 浓度估算值

Table 1 The carbon isotopic compositions of ΔC and estimated values of CO_2 concentration in paleo-atmosphere

| 样品号 | 样品类型 | $\delta^{13}C_{\Delta C}(\text{‰})$ | CO_2 浓度($\times 10^{-6}$) |
|-------------------|------|-------------------------------------|-------------------------------|
| S ₀ | 古土壤 | -14.7 | 719.5 |
| ES ₁₋₁ | 风成砂 | -6.7 | 359.8 |
| L ₁₋₁ | 黄土 | -6.2 | 348.8 |
| ES ₁₋₂ | 风成砂 | -4.2 | 311.1 |
| L ₁₋₂ | 黄土 | -6.0 | 344.7 |
| ES ₁₋₃ | 风成砂 | -5.7 | 338.6 |
| L ₁₋₃ | 黄土 | -5.8 | 340.6 |
| S ₁₋₁ | 古土壤 | -6.7 | 359.8 |
| L ₂₋₁ | 黄土 | -5.4 | 332.7 |
| S ₁₋₂ | 古土壤 | -8.2 | 397.0 |
| ES ₂₋₁ | 风成砂 | -5.9 | 342.6 |
| L ₂₋₂ | 黄土 | -4.8 | 321.6 |
| S ₂ | 古土壤 | -5.6 | 336.6 |
| ES ₂₋₂ | 风成砂 | -5.5 | 334.7 |
| S ₃ | 古土壤 | -6.7 | 359.8 |

在气候干冷的非油气区,地表沉积中的 ΔC 的碳同位素组成主要与地表沉积物中的二氧

化碳的同位素组成密切相关⁽⁴⁾。地表沉积物中的二氧化碳是大气二氧化碳与生物成因二氧化碳的混合物。由于 ΔC 是在植被不发育、环境温度低的地表环境中形成,而在这种气候条件,地表沉积物中的二氧化碳主要是由大气扩散而来的大气二氧化碳⁽⁵⁾,其碳同位素组成接近大气的 $\delta^{13}C$ 值⁽⁶⁾。因此,在非油气区 ΔC 的碳同位素组成主要受控于大气二氧化碳的碳同位素组成。黄土沉积物形成于干旱、半干旱的强蒸发环境,在这种环境中,由于水的强烈蒸发,碳酸盐快速地沉淀,二氧化碳气体与 ΔC 之间的碳同位素分馏很小。因此,大气二氧化碳气体与 ΔC 之间的碳同位素组成很接近。

研究表明:大气二氧化碳的碳同位素组成总体上与大气二氧化碳浓度呈反相关关系⁽⁷⁾。这就是说,如果我们能确定古大气二氧化碳的碳同位素组成,就可以估算古大气二氧化碳的浓度。

我国西北地区大气二氧化碳浓度与其碳同位素组成的回归方程如下式所示⁽⁸⁾。

$$\delta^{13}C = 5756/[CO_2] - 22.7$$

本文利用这一方程式,以 ΔC 的碳同位素组成近似地作为古大气二氧化碳的碳同位素组成。尝试性地对古大气二氧化碳浓度进行了估算,结果如表1所示。

4 估算结果及讨论

由于干旱、半干旱、温度低、强蒸发及植被不发育的气候条件是本估算方法的立论基础,因此,气候愈干冷,植被愈不发育,估算值应愈接近当时大气二氧化碳浓度的实际情况。估算结果列于表1,由表1可以看出,用本方法估算出的黄土和风成砂堆积时的古大气二氧化碳浓度分布于 $311.1-359.8 \times 10^{-6}$ 范围内,与冰岩芯气泡组分分析结果可作较好的对比。以其最大值 359.8×10^{-6} (ES_{1-1} ,约形成于距今2.7-1万年之间)为例,仅与冰岩芯气泡组分分析结果 330×10^{-6} (约距今2.5万年)⁽⁹⁾相差约 30×10^{-6} 。这种差异一方面可能由本估算方法自身的估算误差所引起,另一方面,也可能是地理或气候环境方面的差异所造成。研究表明,现今大气二氧化碳的浓度平均约为 340×10^{-6} 。然而,在不同的地区、不同的地理环境以及不同的季节,大气二氧化碳的浓度有一个较大的波动范围⁽⁸⁾。因此上述差异也可能反映了不同的地理环境背景下大气的二氧化碳浓度。

用本方法估算出的五层古土壤的大气二氧化碳浓度,其中4层(S_{1-1} 、 S_{1-2} 、 S_2 、 S_3)的古大气二氧化碳浓度分布于 $336.6-397.0 \times 10^{-6}$ 范围内,大体上也能与冰岩芯气泡组分分析结果相对比。然而 S_0 样品的估算值与已有研究结果出入甚大。 S_0 样品(约距今1万年)发育于全新世暖期。研究表明:这一时期是末次冰期以来气候最为温暖潮湿的时期,用本方法估算出的大气二氧化碳浓度为 719.5×10^{-6} ,与冰岩芯气泡组分分析结果 330×10^{-6} (约距今0.8万年)⁽⁹⁾相差很大。显然这与 S_0 发育时期繁茂的植被有关,同时表明本估算方法不适用于植被发育、有机质丰度高的土壤层。

另外,由表1还可看出,当气候干旱寒冷时,大气二氧化碳浓度降低;而当气候回暖时,大气二氧化碳浓度升高。这说明大气二氧化碳浓度的变化与全球性的气候波动具有同步性。

5 结 语

本项研究表明,利用干旱、半干旱、温度低、强蒸发及植被不发育条件下形成的地表沉积物中的 ΔC 的碳同位素组成定量地估算古大气二氧化碳浓度的方法是可行的。估算结果与冰岩芯气泡组分分析结果可进行较好地对比。大气二氧化碳的浓度变化与全球性的气候波动具有同步性。

致谢:本项研究为中国科学院院长基金特别支持项目。感谢中国科学院兰州沙漠研究所高尚玉研究员在样品采集方面的大力帮助。感谢文启彬研究员、邵波实验师及钟山助理工程师在样品分析过程中的大力帮助。

参 考 文 献

- [1]Catt J. A., 1988, *Quaternary Geology For Scientists And Engineers*, Ellis Horwood Limited, New York. Chichester. Brisbane. Toronto, 27.
- [2]李春园、王先彬、文启彬、邵波, 1995, 黄土沉积物中碳酸盐的碳、氧同位素组成特征与古气候, *中国科学(B辑)*, (3): 318-323.
- [3]Duchscherer Wm. Jr., 1982, *Geochemical exploration for hydrocarbons—no new trick—but an old dog*, *Oil and Gas Journal*, July 5, 163-176.
- [4]申歧祥、王先彬, 1990, 土壤 CO_2 和次生碳酸盐的碳同位素地球化学特征, *环境地球化学与健康*, 贵州科技出版社, 190-193.
- [5]Parada C. B., Long A. and Davis S. N., 1983, *Stable-isotopic composition of soil carbon dioxide in the Tucon basin, Arizona, U. S. A.*, *Isot. Geosci.*, 1, 219-236.
- [6]Rightmire C. T., 1978, *Seasonal variation in P_{CO_2} and $\delta^{13}C$ content of soil atmosphere*, *Water Resour. Res.*, 14, 691-692.
- [7]Keeling C. D., 1958, *The concentration and isotopic abundance of atmospheric carbon dioxide in rural areas*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 322-334.
- [8]张柳明、徐永昌, 1992, 中国西北地区大气 CO_2 浓度及其碳、氧同位素组成特征, *科学通报*, (5), 441-444.
- [9]Bradley R. S., 1985, *Quaternary Paleoclimatology*, Allen & Unwin Inc. London, 164

The Carbon Isotopic Composition of ΔC in Loess Sediments and the Estimating of CO_2 Concentration in Paleo-atmosphere

Li Chunyuan Wang Xianbin Chen Jianfa and Zhang Tongwei

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

It has long been known that CO_2 content of the atmosphere influences temperature by determining the amount of long-wave radiation trapped in the atmosphere. Therefore, Understanding the variation of atmo-

spheric CO_2 during Quaternary is very important for studying the influence of atmospheric CO_2 on global climatic change. Up till now the information on variation of atmospheric CO_2 during Quaternary is mainly obtained by the composition analysis of ice core. Because the longest cores so far obtained (1400—3000m) cover only the last 100000—160000 years, the studying on variation of atmospheric CO_2 during Quaternary is restricted.

ΔC is a secondary carbonate in loess sediment with a characteristic thermo-decomposition interval (500—600°C). The isotopic composition characteristics and geographical distributive feature of ΔC suggest that ΔC was formed under the condition of arid or semiarid, low temperatory, high evaporation and little vegetation. Under the condition loess CO_2 is mainly from atmosphere and its carbon isotopic composition is very close to that of atmospheric CO_2 .

The relationship between CO_2 content of the atmosphere and its carbon isotopic composition in northwest of China is

$$\delta^{13}C = 5756/[CO_2] - 22.7$$

Replacing $\delta^{13}C$ of atmospheric CO_2 with that of ΔC , we preliminarily estimate the CO_2 content of the paleo-atmosphere. The results show that the CO_2 content of the atmosphere from ES_{1-1} to S_3 ranges from 311.1×10^{-6} to 397.0×10^{-6} and the difference between estimated values and measured values decreases with the climatic evolution from wet-warm to dry-cold.

Key Words: ΔC Carbon Isotope CO_2 content of the atmosphere