

杭州地区石笋稳定同位素古气候探索

王兆荣^{1,2} 支霞臣^{1,2} 张汉昌¹

¹ (中国科学技术大学, 合肥 230026)

² (第三世界科学中国科学技术大学地球科学和天文学高级研究中心, 合肥 230026)

提 要 用¹⁴C测年技术和稳定同位素地球化学古温度方法, 对浙江省临安瑞晶洞穴的石笋进行了¹⁴C的测年和碳、氢、氧同位素测试, 获得 5~1 万年间杭州地区古气候演化记录。该记录表明, 在 5~1 万年间有三次较明显的周期性古温度变化, 最高温度为 14.9°C, 最低温度为 6.6°C, 最大温差为 8°C 左右, 平均温差 3~5°C。这段时期正处在大理冰期后期, 但大理冰期并不是一个持续的低温阶段, 它至少有 3 次温度波动。与我们获得的石笋同位素古温度相一致。另外, 我们将 5~1 万年间杭州地区古气候变化与同期东南沿海的海平面变化进行了对比, 在时间上也较为吻合, 也就是温度上升、海平面也上升, 温度下降、海平面也随之下降。

关键词 石笋 古气候 碳、氢、氧稳定同位素 ¹⁴C 年龄

分类号 P579

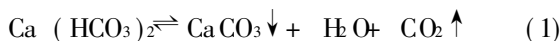
第一作者简介 王兆荣 男 副教授 地球化学 ESR 年代学

1 引 言

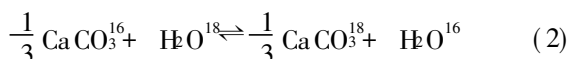
近年来, 全球性增温、海平面上升、地质灾害的影响日趋严重, 基础环境地质资源极度损失, 已使人类处于面临生存危机的境地, 特别指出的是, 这种来自大气圈、水圈、岩石圈以及生物圈的严重环境压力对于人口稠密、资源丰富、然而一旦被破坏就很难恢复的脆弱环境—岩溶地区来说, 就更为突出, 正因如此, 80 年代以来许多国家的地质、环境和第四纪工作者对岩溶地区的地质环境和古气候的变化趋势进行了研究, 我国也不例外。本文仅对浙江省杭州地区临安县瑞晶洞穴次生化学沉积物(石笋)的同位素地球化学进行研究, 获得 5~1 万年间的古气候演化的基本规律

2 同位素测量的基本原理

在石灰岩洞穴里, 含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液沿灰岩裂隙滴落, 由于 H_2O 的蒸发和 CO_2 逸出, 沉淀成碳酸钙并形成石笋、钟乳石及钙板等各种岩溶洞穴次生化学沉积物, 其化学反应式为:



此时的同位素交换反应为:



若沉淀的碳酸钙和水之间的氧同位素交换抵达平衡时, 通过测定石笋及其平衡水的 $\delta^{18}\text{O}$, 便可求得石笋生长时的温度。O'Neil 根据实验研究得到下述关系式^[1]:

$$T = 16.9 - 4.3(\delta\text{C} - \delta\text{w}) + 0.10(\delta\text{C} - \delta\text{w})^2 \quad (3)$$

式中 T 为摄氏温度, δC 和 δw 分别为石笋和水的 δO^{18} 值, 须指出的是 δC 是以 PDB 为标准, δw 是以 SMOW 为标准的。

通过测定洞穴沉积物—石笋以及其包体水的 δO^{18} 就可算出石笋生长时的温度。不过一般来说, 在研究地区不大的情况下, 包体水的 δO^{18} 变化不大。此外, 即便不计算水的 δO^{18} 而仅由洞穴沉积物的 δO^{18} 也可大致反映该地区的古气候的相对变化。即洞穴沉积物的 δO^{18} 越大, 反映该沉积物生成时的温度低, 反之 δO^{18} 小, 则反映该沉积物生成时的温度高^[2]。

然而, 问题的关键在于洞穴沉积物的同位素交换反应是否进行的充分并抵达同位素交换平衡。对此, Hendy 提出了两个判别原则^[3]: 1) 洞穴沉积物不同生长层的 δO^{18} 和 δC^{13} 之间无线性关系; 2) 洞穴沉积层相同层的 δO^{18} 相等。不过, 就目前若干研究结果来看, 判别原则中的第一条更为主要。因为洞穴沉积物相同生长层的 δO^{18} 的均方差竟高达 0.17 而超过实验误差, 但其带来的古气候的误差仍小于 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ^[4]。

石笋形成之后与碳酸钙相平衡的水已经基本消失, 只是很少量的原生包体水封存于石笋中, 在漫

长的地质历史和洞穴温度的影响下,原生包体水与石笋中碳酸钙中的氧又发生了同位素交换反应,这样明显地改变了原生包体水中的初始 δO^{18} 值。而石笋碳酸钙中含氢组分很少,与原生包体水中的氢不易交换反应。因此,可测定石笋中原生包体水的 δD 值,用 Craig H 关系式^[5]:

$$\delta D = \delta \delta O^{18} + 10 \quad (4)$$

换算得到 δO^{18} 值,这样,就可利用 (3) 式来计算古温度数值

由于 Craig H 雨水线 (4) 式,是根据现代大气降水进行测定氢、氧同位素值后的统计结果,是否能代表第四纪时期的雨水线,Epstein S 曾对此进行了研究^[6]得出雨水线方程在晚更新世期间保持不变。

当然,对于某一个具体地区、斜率和截距会有微小的变化,这是由于当地的具体条件所造成的^[7]。

本研究采用了公式 (4) 进行了 δO_w^{18} 的计算

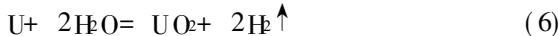
3 实验方法

石笋的碳、氧同位素样品的测试,首先在实验室沿石笋的生长轴中心每隔 20 mm 取样,样品量约 25 mg,令其与 2~3 ml 的 10% 碳酸在真空以及在恒温 25°C 条件下进行化学反应,其反应方程式为:



其后,用冷凝法回收 CO_2

石笋包体水的氢同位素测试,首先把挑选好的石笋样品 (40~80 目),按析出约 5 μ l 水的量称限 (约 1 g),把它放置在金属铀法制取氢气的真空实验装置上完成,其反应方程式为:



产生的 CO_2 和 H_2 用西德产 MAT-251 型质谱仪进行测定。 CO_2 的碳、氧同位素值是相对于 PDB 为标准, H_2 同位素的氘值是相对于 SMOW 为标准的。碳、氧同位素值的分析误差约 0.1‰,按国际惯例用 δ 表示法给出。

4 样品分析与结果讨论

4.1 氧和碳同位素测定

样品取自浙江省临安县石瑞乡瑞晶石灰岩溶洞,样品简称为 ZL01,其直径 23 cm,高 17 cm,年轮清楚。用小钻从石笋的年轮中心向外每隔 20 mm 取一个样品,同一层样品则沿同一年轮取样,样品研磨成 150 目,用前叙的方法进行测定

为了判别这块石笋是否适合做同位素古温度方面的研究,我们根据前面提到的判断条件对它进行了判定。对二个同一年轮分别制取了 3 和 4 个样品,并分别测定了它们的 δO^{18} 和 δC^{13} 值,并根据这些测定值计算了 δO^{18} 与 δC^{13} 之间的相关系数、 δO^{18} 值的均方差,它们的计算结果见表 1

根据表 1 的相关系数和均方差及图 1, δC^{13} 和 δO^{18} 之间的关系,我们可以知道它们之间无线性关系,且同一层位的 δO^{18} 偏差也较小,说明同一年轮的 δO^{18} 稳定,它适合做古温度方面的研究

表 1 石笋的 δO^{18} 和 δC^{13} 相关系数及均方差

Table 1 Correlation Coefficient and square difference of δO^{18} and δC^{13} for the stalagmite

名称及数量	ZL01	8
相关系数 (r)	0.562	
均方差 (σ) 层位'	0.268	4
层位''	0.098	3

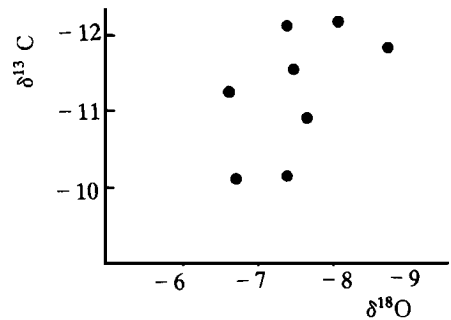


图 1 δO^{18} - δC^{13} 关系图

Fig. 1 The relationship between δO^{18} and δC^{13}

4.2 石笋包体水的 δD 值测定

根据爆裂温度的多次实验,我们选择了包体爆裂炉的温度为 450°C,爆裂时间约 30 分钟,在这种情况下,包体水完全释放出来,碳酸钙也不会分解^[8]。为了检验包体水是否为原生成因,我们对石笋薄片进行了镜下鉴定,发现包体水不受解理和裂隙的控制,而且包体水的爆裂曲线只有一个爆裂峰,这些证据足以证明包体水是原生成因的。所测的 δD 值见表 2 表 2 中的 $\delta D_w / SMOW$ 是包裹体水的实测值,把它代入公式 (4) 就可计算出 $\delta O_w^{18} / SMOW$ 值

4.3 C^{14} 年龄及古温度

我们按做碳氧稳定同位素样品的年轮分别取样做 C^{14} 年龄的测定,结果见表 2 表 2 中的古温度数

据是依据 δO_{C}^{18} 和按照石笋包体水实测的 δD_w 值按公式 (4) 计算出的 δO_w^{18} 值, 分别把 δO_C^{18} 和 δO_w^{18} 分别代入公式 (3) 就可计算出。

为了较直观地反映出杭州地区 5~ 1 万年间的古气候变化规律, 在图 2 中以 C^{14} 年龄为横坐标, 古温度值为纵坐标作图。从图 2 中可以看出在 5~ 1 万年期间该地区经历了 3 次升温期和 3 次降温期, 它们各自的持续时间不一。它的演化情况大致为约距今 5 万年前处于低温期, 温度在 $9.4^{\circ}C$, 后缓慢地上升到 4.2 万年温度为 $12.3^{\circ}C$, 后又逐渐地下降到 3.1 万年温度为 $7.6^{\circ}C$, 到 2.8 万年温度上升到 $14.9^{\circ}C$, 后又逐渐地下降到 1.6 万年温度为 $6.6^{\circ}C$, 后来又逐渐地上升到 0.97 万年温度为 $10.2^{\circ}C$ 。

表 2 石笋的碳、氧、氢稳定同位素、 C^{14} 年龄及古温度值
Table 2 The stable isotope of carbon, hydrogen oxygen for stalagmite, age fo C^{14} and paleotemperature

样号	石笋		包体水		温度 ($^{\circ}C$)	C^{14} 年龄 (10 年)
	$\delta C^{13}/PDB$	$\delta O^{16}/PDB$	$\delta D_w/SMOW$	$\delta O_w^{18}/SMOW$		
8	-10.17	-7.31	-61.09	-8.89	-10.2	0.97
7	-11.27	-6.62	-62.88	-9.11	-6.6	1.6
6	-10.97	-7.62	-66.88	-9.61	-8.6	2.1
5	-11.86	-8.71	-63.37	-9.17	-14.9	2.8
4	-10.09	-6.76	-61.92	-8.99	-7.6	3.1
3	-11.56	-7.41	-63.05	-9.13	-9.7	3.6
2	-12.12	-8.06	-62.97	-9.12	-12.3	4.2
1	-12.06	-7.37	-63.24	-9.16	-9.4	4.7

$\delta O_{C/PDB}^{18}$ 等于公式 (3) 中的 δC $\delta O_{w/SMOW}^{18}$ 等于公式 (3) 中的 δw

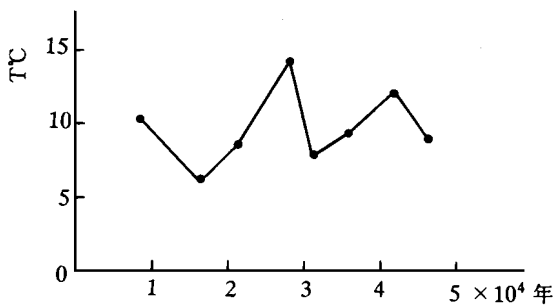


图 2 年龄与温度关系图

Fig. 2 The relationship between age and temperature

5 结 语

(1) 从表 2 的温度与石笋的 $\delta O_{C/PDB}^{18}$ 的数值关系来看, $\delta O_{C/PDB}^{18}$ 值越小, 温度越高, $\delta O_{C/PDB}^{18}$ 值越大, 温

度越低, 我们的研究结果与汪训一研究结果一致

(2) 该地区距今 5~ 1 万年间经历了三次升温 and 三次降温, 温度波动值大约 $3\sim 5^{\circ}C$, 与中国大陆用其它方法获得的古温度信息相比较^[8], 这段时期正处在大理冰期后期, 但大理冰期并不是一个持续的低温阶段, 它至少有 3 次温度的波动一般为 $5\sim 7^{\circ}C$, 与我们获得的石笋同位素古温度较为吻合。

(3) 陈明^[9]在总结 80 年代我国东南沿海第四纪地质研究进展归纳了东南沿海的海平面变化过程, 基本归纳了本区在玉木冰期早期 (75 000 a B. P.) 为低海面时期, 最低海平面在 -77 m 以下; 28 000~ 24 000 a B. P. 为相对较高海面时期, 较现今海平面约低 12 m; 18 000 a B. P. 为最低海平面期, 最低可能达到 $-120\sim -130$ m 以下; 12 000~ 11 000 a B. P. 古海岸线为 -50 m, 8 000 a B. P. 上升至 -20 m。从该区的海平面变化趋势来看, 与我所研究的石笋同位素古温度变化曲线基本一致, 说明了温度上升, 海平面也随之上升, 温度下降, 海平面了随之下降。

参 考 文 献

- [1] O'Neil J R, Clayton R N, Mayada T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J Chem Phys, 1969, 51 (12): 5547~ 5558.
- [2] 汪训一. 桂林洞穴沉积物的氧碳同位素特征. 中国岩溶, 1985, 4 (1): 149~ 154.
- [3] Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleochems-I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. Geochim Commochim Acta, 1971, 35: 801~ 824.
- [4] 陈跃, 黄培华, 朱洪山. 北京周口店地区洞穴内第四纪石笋的同位素古温度研究. 科学通报, 1986, 31(20): 1576~ 1578.
- [5] Craig H. Isotopic variations in meteoric water. Science, 1961, 133: 1702~ 1703.
- [6] Epstein S, Sharp R P. Antarctic ice sheet stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications. Science, 1970, 168: 1570~ 1572.
- [7] 王建生, 虞福基, 刘德平. 中国东部大气降水氢、氧同位素组成. 地球化学, 1987, (1): 22~ 26.
- [8] 王兆荣. 壳幔演化与成岩成矿同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 1993, 11: 220.
- [9] 陈明. 本世纪 80 年代中国东南沿海第四纪地质研究的进展. 地质论评, 1991, 37 (4): 378~ 379.

(Continued on page 97)

Analysis of Sequence Stratigraphy in the Fractured Continental Margin, Late Maokouian, Early Permian, Central Guizhou Province

Zhao Xikui Zhu Lichun Zhao Guanjun and Wang Yong

(Chengdu Institute of Technology Chengdu 610059)

Abstract

Siliceous rocks, carbonate rocks and volcanic rocks are widespread in the upper Maokou formation of Early Permian in the central part of Guizhou Province. Based on the synthetic analysis of tectonics, petrology, geochemistry and sequence stratigraphy, the tectonic setting is supposed to be fault-controlled continental margin. Under the condition of this tectonic setting, the characteristics of sequence stratigraphy is different from those of passive continental margins and foreland basins as well as from the other tectonic unit. The sequence bounding surface of the fault-controlled continental margin can be distinguished by the sudden lithologic change, which implies tectonic changes. The tiffal differentiation of the depositional system tract in each sequence has a relationship with the strength of upper crust fault caused by deep magmatism. Based on the basic characteristics of tectonics and sedimentology, the second member of the Maokou formation could be classified into one parasequence group with two parasequences, and each of them takes the amfs as its base, including condensed section and progradational highstand system tract; it is explained as a sequence stratigraphic architecture of the broken carbonate platform which can be further divided into remnant platform, progradational isolated platform, platform trough of fault trough and ramp facies, etc. The example of the sequence stratigraphic analysis on the fault-controlled continental margin is raised by combining tectonism, of sedimentary system together. the formation of sequence stratigraphic architecture and the variation.

Key Words Central Guizhou fault-controlled continental margin sequence stratigraphy

(Continued from page 79)

Study by Stable Isotope method on for Stalagmite from Hangzhou area

Wang Zhaorong^{1,2} Zhi Xiachen^{1,2} and Zhang Hanchang¹

¹ (University of science and technology of China, Hefei 230026)

² (Advanced centre for earth science and Astronomy, USTC, Third world Academy of science, Hefei 230026)

Abstract

C^{14} dating and isotope determination of C, H and O have been adopted for the stalagmite in Ruijing cave, LinAn, Zhejiang by means of C^{14} dating and stable isotope geochemistry. The records of paleoclimate evolution from 5 to $\times 10^4$ a. B. P. obtained from Hangzhou area show that there were obviously three periodic paleoclimate changes during the period with the highest temperature $14.9^{\circ}C$, the lowest $6.6^{\circ}C$ and the biggest temperature difference about $8^{\circ}C$ and the mean $3-5^{\circ}C$. The period was just in the late stage of Dalice age, but the age was not a continuous low-temperature stage and it had, at least, three temperature fluctuation, which is in line with isotopic paleotemperature of the stalagmite measured by us. In addition, We have correlated the paleoclimate changes from 5 to $\times 10^4$ a. B. P. of Hangzhou area with the synchrological sealevel changes of the coastal area in Southwest China. The result shows that they are basically coincident, i. e., when the temperature rises, the sealevel rises, too, and the temperature falls, and the sealevel falls as well.

Key Words stalagmite paleoclimate carbon and oxygen of stable isotope C^{14} dating