

论文

# 草海地区过去 500 年来古温度重建: 来自沉积物纤维素结合碳酸盐氧同位素的证据

朱正杰<sup>①②③</sup>, 陈敬安<sup>①\*</sup>, 曾艳<sup>①④</sup>

- 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 外生成矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆地质矿产研究院, 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;
  - ④ 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049
- \* 联系人, E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn

收稿日期: 2012-10-08; 接受日期: 2013-05-20; 网络版发表日期: 2014-01-15  
国家自然科学基金项目(批准号: 40673068)、国家科技支撑计划课题(编号: 2011BAC02B0201)和贵州省科技计划项目资助

**摘要** 利用连续流同位素质谱仪测定了草海沉积物柱芯碳酸盐和纤维素氧同位素比值。依据纤维素和湖水氧同位素之间稳定的分馏值定量恢复了历史时期草海湖水氧同位素组成, 在此基础上结合碳酸盐氧同位素组成, 运用 Craig 方程恢复了草海地区过去 500 年来古温度变化历史。结果表明恢复的 1950 年以来的温度变化与草海地区获得的气温记录(年平均)具有很好的一致性; 草海地区在过去 500 年存在四个明显的冷期: 1540~1570 AD, 1670~1715 AD, 1780~1870 AD 及 1900~1930 AD, 其中前三个冷期发生在传统意义上的现代小冰期时段。重建的四个冷期与邻近地区泥炭、冰芯、树轮、历史文献及湖泊沉积记录的冷期基本一致, 特别是与西南地区红原泥炭纤维素氧同位素记录的温度变化曲线相吻合; 恢复的草海地区过去 500 年古温度变化曲线与印度夏季风变化及太阳活动强度有较好的一致性, 其中 1670~1715 AD 和 1780~1870 AD 冷期分别对应于 Maunder 和 Dalton 太阳活动极小期。这些结果表明纤维素氧同位素结合碳酸盐氧同位素是一种有效的古温度指示剂, 同时也为现代小冰期在中国西南地区的存在提供了直接证据。

**关键词**  
温度  
小冰期  
碳酸盐氧同位素  
纤维素氧同位素  
草海

湖泊沉积在过去全球气候变化研究中发挥着越来越重要的作用, 特别是其稳定同位素指标。自从 Urey 等 20 世纪 50 年代前后提出氧同位素古温度计理论以来(Urey, 1947; McCrea, 1950; Urey 等, 1951; Epstein 等, 1953), 湖泊沉积物碳酸盐氧同位素已经大量地应用于古气候/古环境研究中。湖泊沉积物自

生碳酸盐在沉淀时往往与水体达到氧同位素平衡。因此, 碳酸盐氧同位素组成主要受碳酸盐沉淀时水体氧同位素组成和温度的控制(Craig, 1965; Talbot, 1990; Frogley 等, 1999; Leng 和 Marshall, 2004; Anderson 等, 2005)。根据上述关系, 众多学者建立了碳酸盐氧同位素、水体氧同位素和温度之间的定量方程, 目前比

中文引用格式: 朱正杰, 陈敬安, 曾艳. 2014. 草海地区过去 500 年来古温度重建: 来自沉积物纤维素结合碳酸盐氧同位素的证据. 中国科学: 地球科学, 44: 250-258  
英文引用格式: Zhu Z J, Chen J A, Zeng Y. 2014. Paleotemperature variations at Lake Caohai, southwestern China, during the past 500 years: Evidence from combined  $\delta^{18}O$  analysis of cellulose and carbonates. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-014-4831-6

较常用的是 Craig 方程(Craig, 1965):

$$T(^{\circ}\text{C})=16.9-4.2(\delta_{\text{c}}-\delta_{\text{w}})+0.13(\delta_{\text{c}}-\delta_{\text{w}})^2, \quad (1)$$

式中,  $T$  为水体温度,  $\delta_{\text{c}}$  代表碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$ (PDB 标准),  $\delta_{\text{w}}$  代表水体  $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW 标准).

由于湖泊沉积物碳酸盐氧同位素同时受湖水氧同位素和温度的影响, 因此利用碳酸盐氧同位素指标反演古环境时通常也存在一些分歧. 如 Lister 等(1991)和 Henderson 等(2009)认为青海湖(水文封闭湖泊)碳酸盐(包括生物和无机碳酸盐)氧同位素组成主要受降雨/蒸发平衡变化的影响, 从而进一步指示亚洲季风强度变化; Xu 等(2006a)认为青海湖碳酸盐氧同位素组成主要受湖水温度变化的影响. 造成上述分歧的原因在于无法将湖水氧同位素和温度的影响区分开来.

依据 Craig 方程可知, 获取古温度信息的前提是定量恢复历史时期湖水氧同位素组成. 而湖水氧同位素组成受大气降水氧同位素组成、入湖径流量及其同位素组成、蒸发强度、湖泊水文条件等众多因素影响(Talbot, 1990; Frogley 等, 1999; Leng 和 Marshall, 2004; Anderson 等, 2005), 很难直接获得历史时期湖水氧同位素组成. 因此, 在一些湖泊中碳酸盐氧同位素并不是理想的古温度指示剂. 如在湖水寄宿时间较长的封闭湖泊, 湖水氧同位素组成主要受湖区降水/蒸发比(precipitation/evaporation ratio)控制, 沉积物碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  在一定程度上可反映湖区干湿变化(Frogley 等, 1999; Leng 和 Marshall, 2004; Henderson 和 Holmes, 2009).

很显然, 湖水氧同位素组成变化是获取古温度信息的关键. 一些学者尝试利用介形虫壳体 Sr/Ca 比值与湖水氧同位素的定量关系, 恢复了内蒙古岱海地区 900 年以来的古温度变化历史(Shen 等, 2001, 2002), 但以上研究并没有直接恢复湖水氧同位素组成, 与实际差距较大. 值得庆幸的是, 最近十几年关于纤维素氧同位素的研究可能为恢复湖水氧同位素组成提供新的途径(Edwards 和 McAndrews, 1989; Rozanski 等, 2010). 众多研究表明纤维素和其寄宿水体的氧同位素分馏是一恒值, 因此可以利用纤维素氧同位素组成恢复历史时期湖水氧同位素组成, 再结合测得的碳酸盐氧同位素组成即能获得古温度信息. 本文正是基于上述思路, 在建立有效的湖泊沉积物纤维素提取方法基础上, 测定了草海沉积物柱芯碳酸盐和纤维素氧同位素组成, 进而恢复了草海地

区过去 500 年来温度变化历史, 通过区域对比研究探讨碳酸盐氧同位素结合纤维素氧同位素作为古温度指示剂有效性.

## 1 研究区概况

草海(地理坐标:  $26^{\circ}49'\sim 26^{\circ}53'\text{N}$ ,  $104^{\circ}12'\sim 104^{\circ}18'\text{E}$ )是一个高原湖泊, 位于贵州省威宁县西南部, 距著名的董哥洞石笋(通常用来恢复亚洲季风强度变化)西北方向 400 km(图 1). 湖泊水位 2171 m, 长 14.2 km, 最大宽 6.2 km, 平均宽 1.76 km. 湖泊最大水深 5.0 m, 平均水深 2.4 m. 草海属山地亚热带西南季风气候, 垂直气候带明显. 湖区年平均降水量 950.9 mm, 5~10 月降水占年降水量的 88%. 湖水水化学分析结果表明其离子总量达  $276 \text{ mg L}^{-1}$ , 属重碳酸盐类钠组 II 型水. 湖水呈弱碱性, 高硬度(王苏民和窦鸿声, 1998). 草海沉积物有机质含量丰富, 是研究纤维素氧同位素组成的理想场所.

## 2 样品来源与分析方法

### 2.1 样品采集

2007 年利用自制的重力采样器在贵州草海湖心水深 2 m 处采得长 142 cm 的沉积物柱芯 C2 柱, 所采沉积物柱芯保持完好, 悬浮层未受扰动, 界面水清晰. 沉积物柱芯在野外现场按 1~2 cm 间隔分样, 装入塑料袋中密封保存以防止污染和氧化, 共获得 99 个沉积物样品. 同时野外现场采集水生植物、湖区陆源植物及外源碳酸盐样品. 所采集沉积物样品分两部分进行前处理, 一部分样品直接用于有机质纤维素提取; 另一部分沉积物样品经真空冷冻干燥器(型号: FD-1A-50)干燥后研磨至  $120 \mu\text{m}$  以下, 用于地球化学分析. 在样品前处理过程中挑选陆源碎屑植物利用加速质谱(AMS)进行  $^{14}\text{C}$  测年.

### 2.2 纤维素提取方法

纯的纤维素样品的获得是进行纤维素氧同位素研究的前提. Wolfe 等(2007)在综述湖泊沉积物纤维素氧同位素研究进展时, 指出纤维素样品的获得是关乎其发展前景的最重要步骤. 此前关于湖泊沉积物纤维素提取主要是依据 Green(1963)等人提取树木或植物纤维素工作建立起来的(洪业汤等, 1999; Sauer 等,

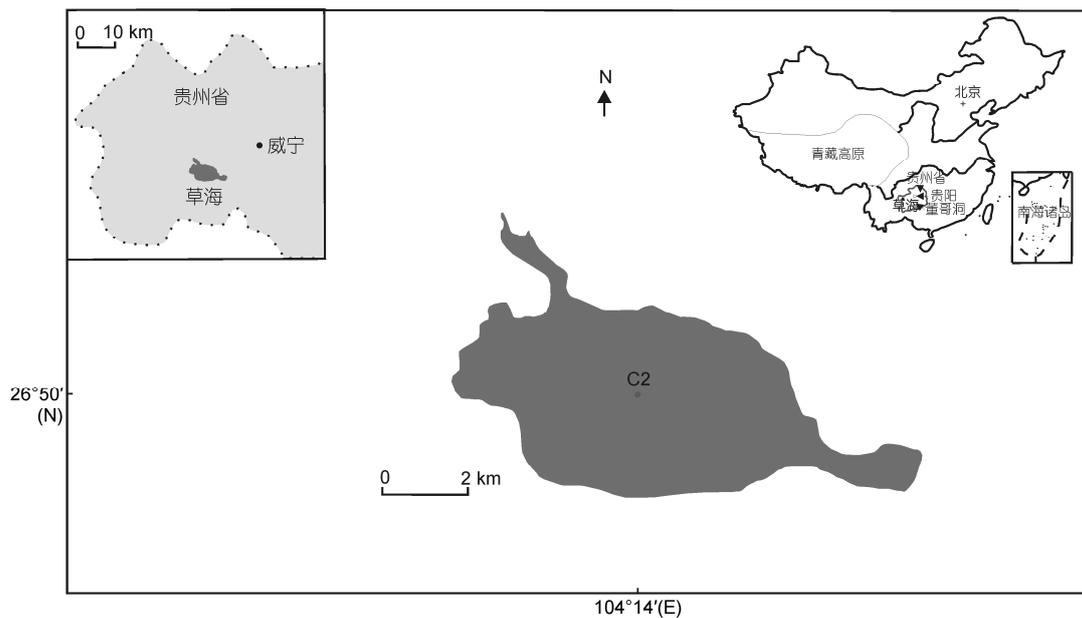


图 1 草海地理位置和沉积物柱芯采样图

2001; Wolfe 等, 2005; Kitagawa 等, 2007). 相对于树轮和泥炭, 湖泊沉积物有机质含量较低, 提取纯的纤维素十分困难. Wolfe 等人(2005)在前人建立的树轮纤维素提取方法基础上, 建立了一套湖泊沉积物纤维素提取方法, 包括酸洗、过筛、有机质萃取、漂白、碱洗、氢氧化物去除和重液浮选. 从 Wolfe 等的方法可以看出其实验流程复杂, 有机质萃取(包括索氏抽提)耗时且样品损失量大, 不适合有机质含量低的湖泊. 鉴于此, 作者通过反复试验, 建立了一套有效的四阶段湖泊沉积物有机质纤维素提取方法, 包括酸洗、碱洗、漂白及碱洗, 红外光谱结果表明提取物为纯的 $\alpha$ -纤维素(朱正杰和陈敬安, 2009b). 利用此方法对草海沉积物 C2 柱芯进行了纤维素提取.

### 2.3 实验方法

纤维素氧同位素测定: 准确称取 0.4 mg 纯纤维素样品装入银杯包裹, 利用连续流质谱(GV Instruments, Thermo Electron Corporation)联合热化学元素分析仪(TC/EA)分析其氧同位素组成. 每个样品称取两份进行平行测定, 同时每测试 10 个样品加入 2 个已知氧同位素组成的国际纤维素标样 IAEA-C3( $\delta^{18}\text{O}=32.20\text{‰}$ )进行测试结果的监控和校正. 平行样品分析误差小于 0.30‰, 纤维素氧同位素结果采用 SMOW 标准.

沉积物碳酸盐氧同位素采用连续流质谱法(the

IsoPrime mass spectrometer)测定. 样品与无水磷酸在 90℃ 条件下反应生成  $\text{CO}_2$  气体, 气体纯化后进质谱测定其氧同位素组成. 每个样品称取三个样进行平行测定, 每批次样品加入三个已知氧同位素组成的标准样品 GBW4405, GBW4406 和 GBW4416 进行质量监控和结果校正. 碳酸盐氧同位素结果采用 PDB 标准, 分析误差小于 0.15‰.

有机质碳同位素测定: 称取沉积物 0.5 g 放入 50 mL 离心管, 加入 0.5 mol  $\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液 25 mL, 在水浴锅 60℃ 中反应 2 h, 去除碳酸盐, 后用氨水洗净, 冷冻干燥后以备有机质碳同位素测定. 有机质碳同位素测定采用连续流质谱, 仪器型号为 EA IsoPrime, 以国际纤维素标样 IAEA-C3( $\delta^{13}\text{C}=-24.91\text{‰}$ )为参考标准校正分析结果. 分析误差小于 0.1‰, 结果采用 PDB 标准. 上述同位素值采用千分比单位(‰), 以  $\delta$  符号表示:

$$\delta=[(R_{\text{sample}}-R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}]\times 10^3, \quad (2)$$

式中,  $R_{\text{sample}}$  为样品的同位素比值;  $R_{\text{standard}}$  为标准样品的同位素比值.

有机质 C/N 比值使用盐酸前处理后利用元素分析仪(PE2400 II)测定, 误差小于 5%.  $^{137}\text{Cs}$  的比活度采用 Caberra 公司生产的 S-100 多道能谱仪进行 $\gamma$ -谱测定,  $^{137}\text{Cs}$  计数峰的位置为 661.6 KeV. 以上测试均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重

点实验室完成。

从沉积物柱芯中挑选出的陆源植物碎屑样品, 采用有机质碳同位素前处理方式制备  $\text{CO}_2$  气体. 制备的  $\text{CO}_2$  气体在苏格兰大学环境研究中心(Scottish Universities Environmental Research Centre)利用加速器质谱(Accelerator Mass Spectrometry)进行放射性  $^{14}\text{C}$  测年, 并利用 INTCAL98 曲线(Stuiver 等, 1998) 和 OxCal3 软件将  $^{14}\text{C}$  年龄校正为日历年龄。

### 3 结果

草海沉积物的计年是根据  $^{137}\text{Cs}$  和陆源植物  $^{14}\text{C}$  确立. 如图2(a)所示,  $^{137}\text{Cs}$  比活度出现的峰值在 12.5 cm 处, 对应国际时标为 1963 年, 依此获得的沉积物平均堆积速率为  $0.28 \text{ cm a}^{-1}$ . 同时, 在草海沉积物柱芯 62 cm 深度处发现了一个非常适合  $^{14}\text{C}$  测年的陆源碎屑植物(AMS 实验室编号为 SUERC21791), 其 AMS 年龄为  $(237 \pm 3) \text{ a BP}$  (已校正为日历年龄)(图 2(b)), 由此获得草海沉积物平均堆积速率为  $0.26 \text{ cm a}^{-1}$ , 与  $^{137}\text{Cs}$  获得的沉积速率比较吻合. 此外, 在 C2 柱芯 94 和 100 cm 处利用水生植物纤维素进行  $^{14}\text{C}$  定年, 但 2 个

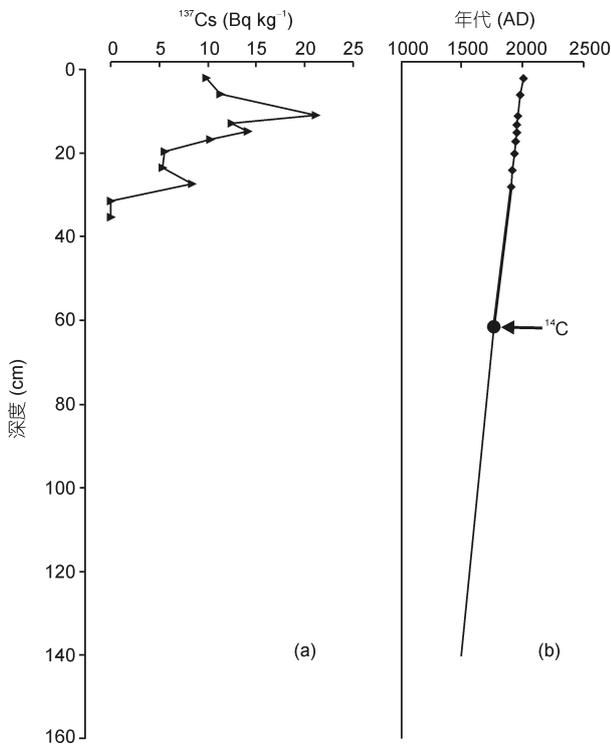


图2  $^{137}\text{Cs}$  比活度随深度变化及年代-深度模式图

样品并没有获得有效年龄, 推测的原因可能是水生植物含有大量的现代碳, 不适合  $^{14}\text{C}$  年龄测定. 本文采集的沉积物柱芯位于草海中心位置, 良好的保存条件以及基本不受人为活动影响使得其沉积速率相对稳定. 利用每个样品的深度及堆积速率获得其沉积时间, 从而建立沉积物深度-年代标尺(图 2(b)). C2 柱记录了草海过去 500 年来的沉积记录, 平均分辨率为 5 年。

草海沉积物有机质纤维素和碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值随年代变化见图 3. 由图 3 可知, 纤维素  $\delta^{18}\text{O}$  值的变化范围为  $8.69\text{‰} \sim 24.35\text{‰}$ , 平均值为  $16.52\text{‰}$ , 变化范围较大. 其中 1500~1750 AD,  $\delta^{18}\text{O}$  值呈下降趋势; 1750 AD 至今, 整体上呈现上升的趋势. 碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值的变化趋势与纤维素  $\delta^{18}\text{O}$  值基本一致, 两者呈明显的正相关变化( $r=0.86, n=99, P<0.01$ ). 碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值的变化范围为  $-18.22\text{‰} \sim -5.83\text{‰}$ , 平均值为  $-11.16\text{‰}$ . 利用纤维素和湖水之间的氧同位素分馏值, 获得历史时期湖水氧同位素组成(图 3), 再结合碳酸盐氧同位素, 利用 Craig 方程恢复了草海地区过去 500 年来古温度变化历史. 从图 4 可以看出, 草海地区过去 500 年来古温度变化比较强烈, 有四个明显的冷期, 即 1540~1570 AD, 1670~1715 AD, 1780~1870 AD 和 1900~1930 AD.

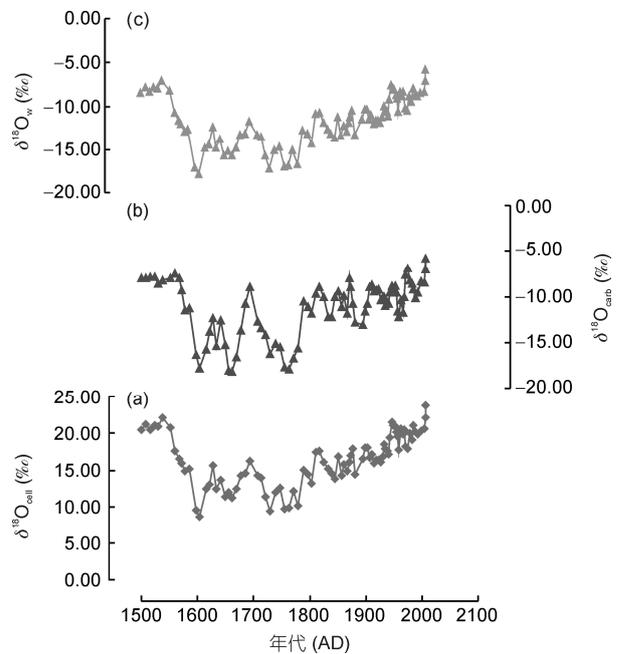


图3 草海沉积物柱芯纤维素  $\delta^{18}\text{O}$  值(a)、碳酸盐  $^{18}\text{O}$  值(b) 和恢复的湖水  $\delta^{18}\text{O}$  值(c)

## 4 讨论

### 4.1 草海沉积物有机质来源

利用湖泊沉积物有机质纤维素氧同位素进行古气候重建, 必须查明有机质的来源, 这是因为陆源植物合成纤维素的氧并不来源于湖水(Wolfe 等, 2007). 已有研究表明沉积物有机质 C/N 比值可有效地指示有机质来源(Meyers 和 Ishiwatari, 1993; Meyers, 1997; Dean, 1999). 一般认为, 低等水生植物的 C/N 比值小于 10; 陆生植物的 C/N 比值较大, 在 20~200(Meyers 和 Ishiwatari, 1993; Meyers, 1997). 由于不同类型植物具有完全不同的有机质 C/N 比值和碳同位素特征, 因此湖泊沉积物有机质 C/N 比值结合其碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ )是判断有机质来源的有效手段(Meyers 和 Ishiwatari, 1993; Meyers, 1997). 在有机质来源判别图上, 草海沉积物有机质 C/N 比值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 数据主要落于大型水草范围内(图 5), 截然不同于 C3, C4 植物, 表明草海沉积物有机质主要来源于水生植物(Zhu 等, 2011). 此外, 对草海水生植物和湖区陆源植物的碳同位素组成和 C/N 比值的对比研究, 结果表明草海

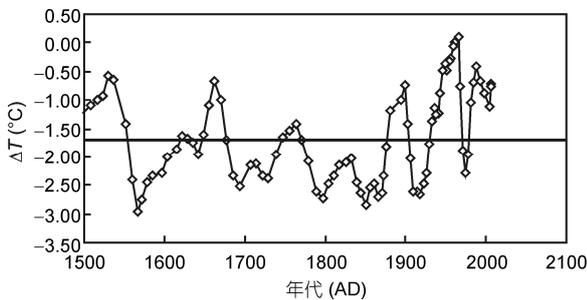


图 4 草海地区过去 500 年来古温度变化曲线

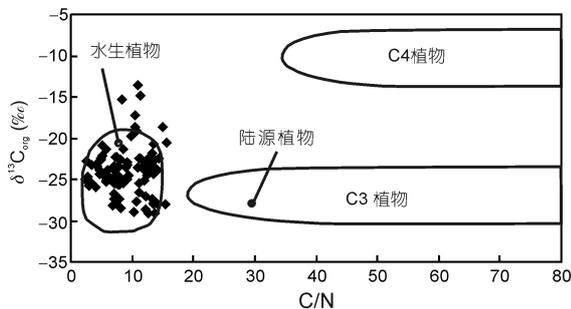


图 5 草海沉积物有机质、水生植物和陆源植物碳同位素和 C/N 比值特征

C3, C4 和水生植物 C/N 比值和碳同位素变化范围引自文献 Meyers (1997)

沉积物有机质主要落于水生植物范围, 进一步证实其来源是水生的.

### 4.2 草海沉积物碳酸盐来源

在自然条件下, 湖泊沉积物中的碳酸盐有两部分来源: 湖泊外源碳酸盐和自生碳酸盐, 而具有古环境指示意义的是湖泊沉积物自生碳酸盐. 因此, 在利用湖泊沉积物碳酸盐相关指标时, 必须辨识碳酸盐来源. 前人主要利用矿物学方法研究湖泊沉积物碳酸盐来源, 但在一些湖泊中, 特别是喀斯特地区, 这种方法不适宜采用(Leng 和 Marshall, 2004). 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(Ksp)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(朱正杰和陈敬安, 2009a), 为辨识沉积物碳酸盐来源提供了有效方法. 采用该方法可对草海沉积物碳酸盐来源进行判别. 草海溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 $-3.96\text{‰}$ , 通过计算获得表层沉积物碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-2.96\text{‰}$ , 与测得的表层沉积物碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值是一致的(Zhu 等, 2013); 草海湖水 IAP/Ksp 比值在  $10\sim 25^\circ\text{C}$  条件均大于 1. 以上证据表明草海沉积物碳酸盐是自生的. 此外, 草海外源碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值为  $0.50\text{‰}$ , 明显不同于柱芯沉积物碳酸盐碳同位素组成(Zhu 等, 2013), 进一步证实草海沉积物碳酸盐为自生的. 草海沉积物碳酸盐和纤维素氧同位素呈明显的正相关变化(图 6), 一方面表明碳酸盐和有机质纤维素氧同位素具有相近的古环境指示意义, 另一方面表明碳酸盐和有机质形成于同一介质即湖水中, 更加证实草海沉积物碳酸盐来源于自生.

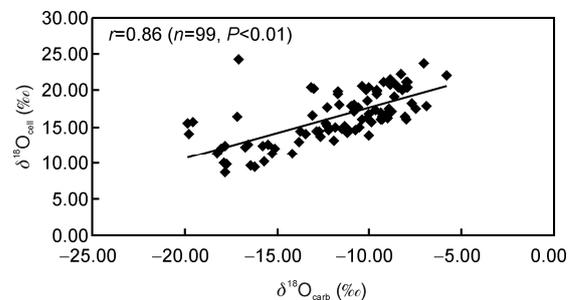


图 6 草海沉积物 C2 柱纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 值和碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值相关关系图

### 4.3 草海沉积物碳酸盐和纤维素氧同位素环境指示意义

植物组织中的纤维素,除存在于植物残体(如泥炭和树木残体)外,在有机质含量较高的湖泊沉积物中,还会以分散细粒形式存在于藻类细胞、浮游动物排泄物和无定形有机质中存在(Edwards 和 McAndrews, 1989; Wolfe 等, 2001, 2005; Rozanski 等, 2010). 沉积过程中有机大分子 $\alpha$ -纤维素不易发生降解,其碳链上的 C, H 和 O 原子也不会与外界发生交换. 因此,沉积物 $\alpha$ -纤维素的稳定同位素能真实地反映原始环境信息,是研究古气候的理想材料.

众多的实验和野外研究揭示了水生植物纤维素氧同位素与其生长介质水的氧同位素分馏系数是一常数(Epstein 等, 1977; DeNiro 和 Epstein, 1981; Yakir, 1992; Aucour 等, 1996; Abbott 等, 2000; Sauer 等, 2001; Wolfe 等, 2001). 大量研究结果表明,纤维素合成过程中与水体的氧同位素分馏非常稳定,其分馏系数 $\alpha$ 约为 $(1.028 \pm 0.001)$  ( $\alpha = R_{\text{cellulose}}/R_{\text{water}}$ ,  $R_{\text{cellulose}}$  代表纤维素  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  值,  $R_{\text{water}}$  代表水体  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  值),且不受植物种类、光合作用模式、水体温度等因素影响(Epstein 等, 1977; DeNiro 和 Epstein, 1981; Yakir, 1992; Aucour 等, 1996; Abbott 等, 2000; Wolfe 等, 2001). 显然,水体氧同位素组成事实上直接决定了湖泊水生植物纤维素氧同位素组成. 反过来,湖泊水生植物纤维素氧同位素则可靠记录了湖水  $\delta^{18}\text{O}$  变化. 为了进一步揭示水生植物能在多高精度下记录水体  $\delta^{18}\text{O}$  变化, Sauer 等(2001)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,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cellulose}} = 0.882\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 28.3\text{‰}$ , 两者的相关系数高达 0.9997, 误差仅为 0.2‰. 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. 因此,湖泊沉积物水生植物纤维素氧同位素能够指示湖水氧同位素组成.

草海位于西南季风区,其降水氧同位素组成遵循“降雨量效应”(Dansgaard, 1964; 郑淑惠等, 1983; 罗维均等, 2008). 因此,草海沉积物纤维素氧同位素主要反映了湖区蒸发/降水的变化. 此外,依据碳酸盐氧同位素与水体温度变化的分馏系数为  $-0.24\text{‰}\text{°C}^{-1}$  (Craig, 1965; Leng 和 Marshall, 2004),  $12.39\text{‰}$  的氧同位素变化需要  $51\text{°C}$  的温度跨度,这显然是不可能的.

因此,草海沉积物纤维素氧同位素/碳酸盐氧同位素组成主要反映了湖区蒸发/降水平衡(朱正杰等, 2010),两者之间的正相关性变化也证实了该结论.

### 4.4 草海地区过去 500 年来古温度恢复及区域对比

综上,草海沉积物碳酸盐和纤维素氧同位素主要反映了湖区蒸发/降水平衡,从而指示了湖区气候干湿变化. 因此,单纯依靠纤维素氧同位素和碳酸盐氧同位素组成只能用来推断湖区气候的干湿变化. Craig 方程的建立为我们重建湖水古温度变化提供了理论上的可能,将沉积物碳酸盐氧同位素组成和纤维素氧同位素组成结合起来研究为解决古温度难题提供了新途径.

利用 Craig 方程进行简单的计算即可发现,当水体氧同位素组成保持不变时,温度每升高  $1\text{°C}$ ,碳酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值降低约  $0.24\text{‰}$  (Craig, 1965). 因此,利用碳酸盐氧同位素分馏的温度梯度  $0.24\text{‰}\text{°C}^{-1}$  可以直接计算样品 A 和样品 B 对应沉积时段的相对温差,  $\Delta T(\text{°C}) = [(\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})_A - (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})_B] / 0.24$ . 本文选择 2007 年的表层沉积物为基准,通过温差公式能够获得不同沉积时段相对于 2007 年的温度变化,从而获得了草海地区过去 500 年来的古温度变化序列(图 4). 恢复的近 50 年温度变化与草海地区实测获得的气温记录(年平均)呈现明显的一致性变化(图 7),证实了其作为古温度代用指标的潜力.

恢复的草海地区过去 500 年温度曲线的一个明

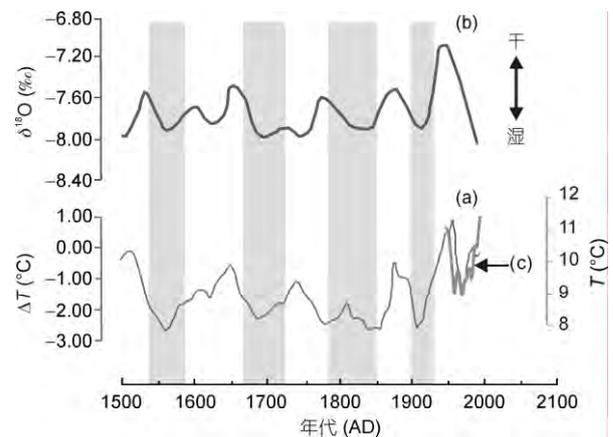


图 7 草海地区过去 500 年来古温度变化(a)与董哥洞石笋  $\delta^{18}\text{O}$  记录的降雨量变化(b), 1950 年以来的气象数据(c)的对比 (c)表示 5 次滑动平均

显特征是其存在四个冷期: 1540~1570 AD, 1670~1715 AD, 1780~1870 AD 及 1900~1930 AD, 前三个发生在传统意义上的现代小冰期. 众多研究揭示了现代小冰期在中国存在三个明显的冷期和两个暖期(竺可桢, 1973; Yao 和 Thompson, 1992; 王绍武等, 1998; 姚檀栋等, 2001; 王苏民等, 2003; Xu 等, 2006b, 2008). 竺可桢(1973)利用历史文献记录恢复了中国东部过去 5000 a 来温度变化历史, 认为小冰期主要有三个冷期, 分别为 1470~1520 AD, 1620~1720 AD 和 1840~1890 AD; 对历史文献记录、冰芯和树轮等气候代用指标的综合分析表明我国的小冰期主要发生在 1450~1510 AD, 1560~1690 AD 和 1790~1890 AD(王苏民等, 2003).

草海地区的 1540~1570 AD 冷期与西南地区红原泥炭记录的冷期是一致的(Xu 等, 2006b). 1670~1715 AD 冷期比较普遍, 与青海湖(Xu 等, 2008)及都兰树轮(姚檀栋等, 2001)等代用指标记录的冷期一致, 与竺可桢等(1973)的研究结果也较为一致, 清王朝的历史记载也指出明末清初是寒冷期. 草海地区的 1780~1870 AD 冷期在红原泥炭(Xu 等, 2006b)、敦德冰芯(Yao 和 Thompson, 1992)及中国东部历史文献均有记载(竺可桢, 1973), 与王苏民等(2003)的综合研究结果一致. 红原泥炭同样也记载了草海地区的 1900~1930 AD 冷期(Xu 等, 2006b). 因此, 纤维素氧同位素结合碳酸盐氧同位素指标恢复的草海地区过去 500 a 的四个冷期与历史记录、泥炭、冰芯、树轮及湖泊沉积等代用指标恢复的冷期基本一致, 表明其是可靠的古温度代用指标.

为了进一步验证纤维素氧同位素结合碳酸盐氧同位素作为古温度指标的可靠性, 本文将恢复的古温度变化曲线与董哥洞石笋氧同位素组成恢复的降雨量变化以及太阳活动曲线进行了对比. 图 7 显示, 恢复的温度变化曲线与董哥洞石笋  $\delta^{18}\text{O}$ (Wang 等, 2005)具有一致的变化趋势. 已有研究表明西南季风区温度和降雨量具有反相关变化的特征, 主要气候组合类型为暖干-冷湿, 即高温期对应低的降雨量, 低温期对应高的降雨量, 本文研究结果验证了这个结论.

前期研究结果揭示太阳活动是影响地球温度变化的主要因子, 这是因为太阳是地球能量的主要来源(Reid, 1991; Bard 等, 2000; Crowley, 2000; Chen 等, 2005; Wang 等, 2005; Muscheler 等, 2007; Tan 等, 2008; Zhang 等, 2008). 通过放射性核素浓度可以恢

复历史时期太阳活动变化. 已有结果表明放射性核素如  $^{14}\text{C}$  和  $^{10}\text{Be}$  含量是太阳活动变化的最有效代用指标(Stuiver 和 Quay, 1980; Bard 等, 2000; Muscheler 等, 2007). Muscheler 等(2007)通过对众多影响因素如地磁场和气候变化的研究, 指出太阳活动是影响  $^{14}\text{C}$  和  $^{10}\text{Be}$  含量变化的主要因子. 图 8 比较了恢复的古温度曲线和利用  $^{14}\text{C}$  和  $^{10}\text{Be}$  含量恢复的太阳日照指数(Bard 等, 2000), 结果显示太阳活动与温度变化具有很好的对比性, 太阳日照指数的低值对应温度的低值, 特别是草海地区 1670~1730 AD 和 1770~1870 AD 的冷期分别对应小冰期时期的 Maunder 期和 Dalton 期(Eddy, 1976). 因此, 纤维素氧同位素结合碳酸盐氧同位素组成可能是恢复温度变化序列的有效途径, 将为古气候研究提供新手段.

## 5 结论

利用草海沉积物碳酸盐和纤维素氧同位素, 再结合 Craig 方程恢复了草海地区过去 500 年来古温度变化历史. 过去 500 年来, 草海地区存在四个明显的冷期: 1540~1570 AD, 1670~1715 AD, 1780~1870 AD 及 1900~1930 AD, 前三个冷期发生在传统意义上的现代小冰期时段. 草海的四个冷期与邻近地区泥炭、冰芯、树轮和历史记录的冷期基本一致; 草海地区过去 500 年来的古温度曲线与贵州董哥洞石笋  $\delta^{18}\text{O}$  以及太阳活动强度变化具有较强的可比性, 其中 1670~

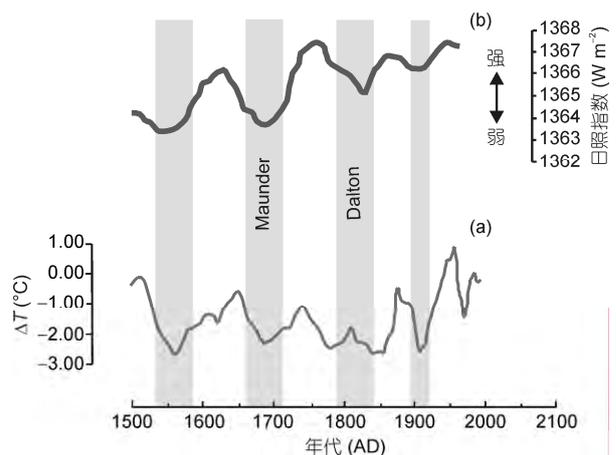


图 8 草海地区过去 500 年来古温度变化(a)与恢复的太阳日照指数(b)对比图

4个灰色区域为冷期, Maunder和Dalton极小期为小冰期时期太阳活动的极小期

1715 AD 和 1780~1870 AD 冷期分别对应于 Maunder 和 Dalton 太阳极小期. 对比研究结果表明沉积物纤维素氧同位素结合碳酸盐氧同位素是一种有效的古温度指示剂; 同时本文的研究结果也为现代小冰期在中国西南地区的存在提供了直接证据.

当前, 湖泊沉积古温度代用指标较多考虑的是碳酸盐/硅藻氧同位素. 湖泊沉积物碳酸盐氧同位素及硅藻氧同位素同时受湖水氧同位素成和湖水

温度控制, 目前我们还无法将这两者对碳酸盐氧同位素的影响区分开来, 此外在西南季风区或低纬度地区, 降水氧同位素遵循降雨量效应, 因此在这些地区碳酸盐氧同位素并不是可靠的温度代用指标. 本文的研究证实纤维素结合碳酸盐氧同位素组成是一种潜在的古温度指示剂, 可能在未来的过去全球变化研究中发挥极大作用, 特别是在西南季风/低纬度地区.

**致谢** 感谢审稿专家提出的宝贵意见, 感谢环境地球化学国家重点实验室的安宁高级工程师在分析纤维素氧同位素过程中给予的指导帮助.

## 参考文献

- 洪业汤, 刘东生, 姜洪波, 等. 1999. 太阳辐射驱动气候变化的泥炭氧同位素证据. 中国科学 D 辑: 地球科学, 29: 527-531
- 罗维均, 王世杰, 刘秀明. 2008. 中国大气降水  $\delta^{18}\text{O}$  区域特征及其对古气候研究的意义. 地球与环境, 36: 47-55
- 王绍武, 叶瑾琳, 龚道溢. 1998. 中国小冰期的气候. 第四纪研究, 1: 54-64
- 王苏民, 窦鸿声. 中国湖泊志. 1998. 北京: 科学出版社
- 王苏民, 刘健, 周静. 2003. 我国小冰期盛期的气候环境. 湖泊科学, 15: 369-376
- 姚檀栋, 杨梅学, 康兴成. 2001. 从古里雅冰芯与祁连山树轮记录看过去 2000 年气候变化. 第四纪研究, 21: 514-519
- 郑淑惠, 侯发高, 倪葆龄. 1983. 我国大气降水的氢氧同位素研究. 科学通报, 28: 801-806
- 朱正杰, 陈敬安. 2009a. 程海沉积物碳酸盐来源辨识. 湖泊科学, 21: 382-386
- 朱正杰, 陈敬安. 2009b. 湖泊沉积物  $\alpha$ -纤维素提取方法. 沉积学报, 27: 36-39
- 朱正杰, 莫建兵, 张维, 等. 2010. 贵州草海沉积物纤维素氧同位素研究及其古环境意义. 地球与环境, 38: 8-13
- 竺可桢. 1973. 中国近五千年气候变迁的初步研究. 中国科学 A 辑, 2: 168-189
- Abbott M B, Wolfe B B, Aravena R, et al. 2000. Holocene hydrological reconstructions from stable isotopes and paleolimnology, Cordillera Real, Bolivia. *Quat Sci Rev*, 19: 1801-1820
- Anderson L, Abbott M B, Finney B P, et al. 2005. Regional atmospheric circulation change in the North Pacific during the Holocene inferred from lacustrine carbonate oxygen isotopes, Yukon Territory, Canada. *Quat Res*, 64: 21-35
- Aucour A M, Marcel C H, Bonnefille R. 1996. Oxygen isotopes in cellulose from modern and quaternary intertropical peatbogs: Implications for palaeohydrology. *Chem Geol*, 129: 341-359
- Bard E, Raisbeck G, Yiou F, et al. 2000. Solar irradiance during the last 1200 years based on cosmogenic nuclides. *Tellus*, 52: 985-992
- Chen J A, Wan G J, Zhang D D, et al. 2005. The 'Little Ice Age' recorded by sediment chemistry in Lake Erhai, Southwest China. *Holocene*, 15: 925-931
- Craig H. 1965. 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. 161-182
- Crowley T J. 2000. Causes of climate change over the past 1000 years. *Science*, 289: 270-276
- Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468
- Dean W E. 1999. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. *J Paleolimn*, 21: 375-393
- DeNiro M J, Epstein S. 1981. Isotopic composition of cellulose from aquatic organisms. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 1885-1894
- Eddy J A. 1976. The Maunder minimum. *Science*, 192: 1189-1202
- Edwards T W D, McAndrews J H. 1989. Paleohydrology of a Canadian shield lake inferred from  $\delta^{18}\text{O}$  in sediment cellulose. *Can J Earth Sci*, 26: 1850-1859
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, et al. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol Soc Am Bull*, 62: 417-426
- Epstein S, Thompson P, Yapp C J. 1977. Oxygen and hydrogen isotopic ratios in plant cellulose. *Science*, 198: 1209-1215
- Frogley M R, Tzedakis P C, Heaton T H E. 1999. Climate variability in Northwest Greece during the last interglacial. *Science*, 285: 1886-1889
- Green J W. 1963. *Wood Cellulose*. New York: Academic Press
- Henderson A C G, Holmes J A. 2009. Palaeolimnological evidence for environmental change over the past millennium from Lake Qinghai

- sediments: A review and future research prospective. *Quat Int*, 194: 134–147
- Kitagawa H, Tareq S M, Matsuzaki H, et al. 2007. Radiocarbon concentration of lake sediment cellulose from Lake Erhai in southwest China. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 259: 526–529
- Leng M J, Marshall J D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quat Sci Rev*, 23: 811–831
- Lister G S, Kelts K, Chen K Z, et al. 1991. Lake Qinghai, China: Closed-basin lake levels and the oxygen isotope record for ostracod since the latest Pleistocene. *Palaeogeogr Paleoclimatol Palaeoecol*, 84: 141–162
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J Chem Phys*, 18: 849–857
- Meyers P A, Ishiwatari R. 1993. Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org Geochem*, 20: 867–900
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org Geochem*, 27: 213–250
- Muscheler R, Joos F, Beer J, et al. 2007. Solar activity during the last 1000 yr inferred from radionuclide records. *Quat Sci Rev*, 26: 82–97
- Reid G C. 1991. Solar total irradiance variations and the global sea surface temperature record. *J Geophys Res*, 96: 2835–2844
- Rozanski K, Klisch M A, Wachniew P, et al. 2010. Oxygen-isotope geothermometers in lacustrine sediments: New insights through combined  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of aquatic cellulose, authigenic calcite and biogenic silica in Lake Gościąg, central Poland. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 2957–2969
- Sauer P E, Miller G H, Overpeck J T. 2001. Oxygen isotope ratios of organic matter in arctic lakes as a paleoclimatic proxy: Field and laboratory investigations. *J Paleolimn*, 25: 43–64
- Shen J, Matsumoto R, Wang S M, et al. 2001. Quantitative reconstruction of the paleosalinity in the Daihai Lake, Inner Mongolia, China. *Chin Sci Bull*, 46: 73–76
- Shen J, Matsumoto R, Wang S M, et al. 2002. Quantitative reconstruction of the lake water paleotemperature of Daihai Lake, Inner Mongolia, China and its significance in paleoclimate. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 45: 792–800
- Stuiver M, Quay P D. 1980. Changes in atmospheric carbon-14 attributed to a variable sun. *Science*, 207: 11–19
- Stuiver M, Reimer P J, Bard E, et al. 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration 24000–0 cal BP. *Radiocarbon*, 40: 1041–1083
- Talbot M R. 1990. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chem Geol*, 80: 261–279
- Tan L C, Cai Y J, Yi L, et al. 2008. Precipitation variations of Longxi, northeast margin of Tibetan Plateau since AD 960 and their relationship with solar activity. *Clim Past*, 4: 19–28
- Urey H C, Lowenstam H A, Epstein S, et al. 1951. Measurement of palaeotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Geol Soc Am Bull*, 26: 399–416
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J Chem Soc*, 108: 562–581
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and northern Atlantic climate. *Science*, 308: 854–857
- Wolfe B B, Aravena R, Abbott M B, et al. 2001. Reconstruction of paleohydrology and paleohumidity from oxygen isotope records in the Bolivian Andes. *Palaeogeogr Paleoclimatol Palaeoecol*, 176: 177–160
- Wolfe B B, Falcone M D, Clogg-wright K P, et al. 2007. Progress in isotope paleohydrology using lake sediment cellulose. *J Paleolimn*, 37: 221–231
- Wolfe B B, Falcone M D, Edwards T W D. 2005. Cellulose extraction from lake sediments for  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  analysis. Technical Procedure. Environmental Isotopic Laboratory Department of Earth Sciences. University of Waterloo
- Xu H, Ai L, Tan L C, et al. 2006a. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chem Geol*, 235: 262–275
- Xu H, Hong Y T, Lin Q H, et al. 2006b. Temperature responses to quasi-100-yr solar variability during the past 6000 years based on  $\delta^{18}\text{O}$  of peat cellulose in Hongyuan, eastern Qinghai-Tibet Plateau, China. *Palaeogeogr Paleoclimatol Palaeoecol*, 230: 155–164
- Xu H, Liu X, Hou Z. 2008. Temperature variations at Lake Qinghai on decadal scales and the possible relation to solar activities. *J Atmos Sol-Terr Phys*, 70: 138–144
- Yakir D. 1992. Variations in the natural abundance of oxygen-18 and deuterium in plant carbohydrates. *Plant Cell Environ*, 15: 1005–1020
- Yao T D, Thompson L G. 1992. Temperature variations in the past 5000 years recorded in Dunde ice core. *Sci China Ser B*, 10: 1089–1093
- Zhang P Z, Cheng H, Edwards R L, et al. 2008. A test of climate, Sun and culture relationships from an 1810-year Chinese cave record. *Science*, 322: 940–942
- Zhu Z J, Chen J A, Zeng Y, et al. 2011. Research on the carbon isotopic composition of organic matter from Lake Chenghai and Caohai Lake sediments. *Chin J Geochem*, 30: 107–113
- Zhu Z J, Chen J A, Zeng Y. 2013. Abnormal positive  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbonate in Lake Caohai, southwest China, and their possible relation to lower temperature. *Quat Int*, 286: 85–93