

黄土沉积物中碳酸盐同位素组成的研究方法

李春园 王先彬 邵波 文启彬

(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 利用逐段加热法获得的黄土沉积物中碳酸盐的碳、氧同位素组成表明,黄土沉积物中的碳酸盐是不同来源和成因的碳酸盐的混合物。不同来源和成因的碳酸盐具有不同的碳、氧同位素组成,其示踪意义也不同,700~800℃的 $\delta^{13}\text{C}$ 比用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 更灵敏于古气候的变化。因此,采用磷酸法研究黄土沉积物碳酸盐的同位素组成是不适宜的。

关键词 黄土沉积物 碳酸盐 同位素组成 研究方法

第一作者简介 李春园 男 31岁 助理研究员 地球化学

碳酸盐的同位素地球化学是第四纪古气候重建的重要手段之一。1947年,Urey提出:碳酸钙从水中沉淀时,温度的变化将造成碳酸钙 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值可测量出的变化,因此,通过测量化石方解石壳的氧同位素组成来确定古海洋的温度是可能的^[1]。1950年,McCrea推导出第一个古温度计算公式,并通过大量实验证明:用100%的磷酸与碳酸钙反应制备 CO_2 (即磷酸法)是分析碳酸盐同位素组成简便而可靠的方法^[2]。Emiliani(1955,1966),首次利用深海沉积物中化石方解石的氧同位素组成编绘出第四纪古温度变化曲线并定义、划分了同位素阶段^[3,4]。自此以后碳酸盐的同位素地球化学在古气候研究中得到了广泛的应用。

近年来,随着全球变化研究的深入,许多学者利用磷酸法获得的黄土沉积物(泛指发育于黄土沉积序列中的古土壤、黄土和风成砂,下同)中碳酸盐的碳、氧同位素组成对第四纪古气候的变迁进行了研究^[5,6]。我们认为,对于深海碳酸盐,其来源和成因可近似视为是单一的,而黄土沉积物中的碳酸盐可分为原生碳酸盐与次生碳酸盐。前者是由风等营力从源区携带而来的碳酸盐,它们以碎屑状态保存于黄土沉积物中;后者是在黄土沉积物堆积后就地经多种物理、化学过程以及生物等作用参与下形成的碳酸盐,它们多以斑晶状颗粒,被膜、结核等形式产出^[7]。因此,黄土沉积物中的碳酸盐是不同成因和来源的碳酸盐的混合物。在这一混合物中,只有次生碳酸盐才载有当时当地的古气候信息。通常用磷酸法获得的黄土沉积物中碳酸盐的碳、氧同位素组成是其总碳酸盐的同位素组成。显然,采用磷酸法研究黄土沉积物中碳酸盐的碳氧同位素组成是不适宜的。

差热分析是鉴定碳酸盐成分、含量的有效手段之一。不同化学或矿物成分的碳酸盐具有不同的热释峰。黄土沉积物中不同成因和来源的碳酸盐是不同物理化学条件下的产物。它们在化学成分、矿物成分、晶体结构、结晶程度以及类质同象等方面均存有差异,因而其晶格能有所不同,这导致它们具有不同的热分解温度区间。因此,利用逐段加热法研究黄土沉积

物中不同成因和来源的碳酸盐的同位素组成是可行而有效的方法。

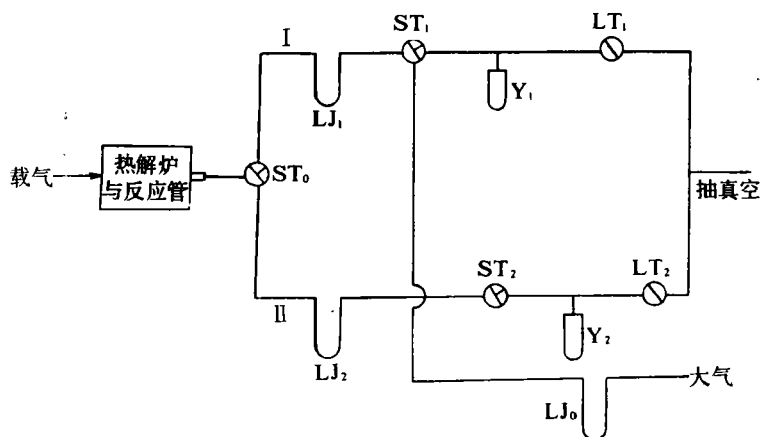
1 样品采集与逐段加热法的分析流程

1.1 样品采集

样品采自陕西榆林园艺场黄土剖面,该剖面位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,其特点是对季风环流的变化非常敏感,但其感应程度相对较弱。研究样品为一发育于S₀时期的古土壤样品。

1.2 分析流程

图1为逐段加热法样品的前制备流程示意图。



1. ST₀, ST₁, ST₂ 为三通活塞
2. LJ₀, LJ₁, LJ₂ 为冷阱
3. Y₁, Y₂ 为样品管
4. LT₁, LT₂ 为二通活塞

图1 前制备流程示意图

Fig. 1 A schematic diagram of preparation of sample

1. ST₀, ST₁, ST₂, three-way cock
2. LJ₀, LJ₁, LJ₂, Liquid nitrogen trap (-196°C)
3. Y₁, Y₂, sample tube
4. LT₁, LT₂, two-way cock

如图1所示,该系统的特点是有两个样品接收流路I和II,其目的是为了更好地了解反应条件的一致性,避免升温或转移样品时来回抽拉石英舟造成的人为实验误差。

样品自然风干后,用玛瑙研钵匀力将样品研磨至160目以下待用。具体分析步骤叙述如后:

第一步:将整个系统抽真空至 3×10^{-2} 托,并升温至200°C(由于100~200°C的分析结果相当离散,因此起始温度定在200°C)。

第二步:关闭ST₀,使其与反应管不通,通载气并称取约300mg样品用石英舟送入反应管。然后关闭ST₂使其与真空泵和大气均不通,打开ST₀使载气通向流路I,接着打开ST₂,使载气经液氮冷阱(-196°C)LJ₀(避免空气CO₂混入)排向大气中。在200°C,加热40分钟

以除去残留水分及吸附气体。

第三步:关闭 ST_1 ,使其与真空泵和大气均不通,加液氮杯(-196°C)于冷阱 LJ_1 ,关闭 ST_2 使其与真空泵和大气均不通,转动 ST_0 使载气通向流路 I,并快速升温至 300°C ,接着打开 ST_1 使载气经液氮冷阱(-196°C) LJ_0 排向大气中,打开 ST_2 使流路 I 抽真空。在 300°C 加热 40 分钟,此时 LJ_1 收集到的是 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 温度区间释放出的 CO_2 。

第四步:升温至 400°C ,转换流路并接收 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度区间释放出的 CO_2 ,同时将在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 温度区间收集到的 CO_2 气体转移到样品管内送质谱测定。

之后以类似的操作接收并转移 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 温度区间释放出的 CO_2 气体。本项研究所用载气为 99.99% 的氮气,其流速为 $20\text{ml}/\text{min}$,每一温度区间的加热时间均为 40 分钟,每一温度点的误差不超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

同位素组成测定是在 MAT-251 质谱计上完成, $\delta^{13}\text{C}$ 采用 PDB 标准, $\delta^{18}\text{O}$ 采用 SMOW 标准。 S_0 样品十二次重复分析的结果如表 1 所示。

表 1 S_0 样品碳、氧同位素组成
Table 1 Carbon and oxygen isotopic composition of sample S_0

温度区间	200~300 $^{\circ}\text{C}$		300~400 $^{\circ}\text{C}$		400~500 $^{\circ}\text{C}$		500~600 $^{\circ}\text{C}$		600~700 $^{\circ}\text{C}$		700~800 $^{\circ}\text{C}$	
同位素	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
分 析 结 果	-23.8	-15.6	-19.9	-18.8	-17.6	-20.7	-14.1	-22.5	-16.1	-22.7	-21.0	-23.6
	-23.3	-15.9	-19.7	-20.3	-17.5	-20.6	-14.7	-21.6	-16.0	-22.3	-21.1	-22.9
	-23.2	-15.9	-19.5	-18.5	-17.5	-19.7	-14.9	-20.7	-16.9	-21.6	-20.8	-23.4
	-23.8	-12.4	-19.6	-18.3	-17.8	-20.5	-14.8	-22.5	-16.8	-22.3	-20.7	-23.4
	-23.9	-13.2	-19.5	-18.8	-17.9	-20.6	-14.4	-22.3	-16.6	-22.4	-21.1	-23.6
	-24.1	-13.2	-20.4	-19.8	-16.6	-20.6	-14.3	-22.6	-16.4	-21.7	-21.3	-23.0
	-23.5	-14.7	-19.6	-20.0	-16.6	-19.1	-14.8	-22.4	-16.8	-22.9	-21.6	-22.9
	-23.7	-15.3	-20.1	-18.6	-16.8	-19.3	-15.1	-22.4	-16.0	-22.2	-20.8	-23.4
	-23.2	-13.3	-20.5	-19.2	-16.6	-19.5	-15.0	-21.8	-16.3	-22.9	-20.3	-23.7
	-23.7	-12.6	-20.0	-19.5	-16.5	-21.3	-14.7	-21.9	-16.3	-22.0	-20.7	-23.3
	-23.0	-13.0	-19.7	-18.7	-16.9	-21.4	-14.4	-21.9	-15.5	-21.8	-21.0	-23.3
	-23.7	-14.6	-19.8	-17.4	-16.8	-19.9	-14.9	-21.3	-15.1	-22.3	-20.3	-23.4
平均值	-23.6	-14.1	-19.9	-19.0	-17.1	-20.3	-14.7	-22.0	-16.2	-22.3	-21.0	-23.3

2 讨 论

由表 1 可以看出,各温度区间上的 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析精度均已达到揭示古气候演变所需要的精度。 $\delta^{18}\text{O}$ 在温度低的温度区间有较大的分析误差,但随着温度的升高,其分析精度变高,在 400°C 以后的温度区间, $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度已满足古气候研究的需要。因此利用逐段加热法研究黄土沉积物中碳酸盐的同位素组成,在实验方法是可行的。

由表 1 还可看出,在不同温度区间上获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值有较大的差值。以平均值来看, $\delta^{13}\text{C}$ 值的最大差值为 -8.9‰ ($\delta^{13}\text{C}_{200\sim 300\text{C}} - \delta^{13}\text{C}_{500\sim 600\text{C}}$), $\delta^{18}\text{O}$ 值的最大差值为 -9.2‰ ($\delta^{18}\text{O}_{700\sim 800\text{C}} - \delta^{18}\text{O}_{200\sim 300\text{C}}$)。这主要归因于黄土沉积物中不同来源和成因的碳酸盐^[9]。图 2 给出了地表环境中存在的碳酸盐及其热释温度^[6]。由图 2 可以看出在 $200\sim 500\text{C}$ 温度范围内,分解放出 CO_2 气体的物质主要是 MgCO_3 , 在 $500\sim 600\text{C}$ 分解放出 CO_2 气体的碳酸盐主要是 ΔC , 由于黄土沉积物中不含或含极少量的白云石^[7], 因此在 $600\sim 800\text{C}$ 分解放出 CO_2 气体的碳酸盐主要是方解石。黄土沉积物中不同化学或矿物成分的碳酸盐主要归因于它们不同的来源和成因,它们在不同的温度区间分解,且同位素组成差异较大,由于它们的形成机理及其同位素分馏机理不同,其示踪意义也不同。而用磷酸法获得的总碳酸盐的同位素组成掩盖了这些信息,因此,用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 讨论第四纪古气候演变是不适宜的。

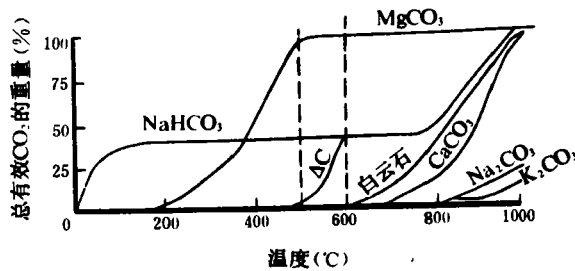


图 2 碳酸盐热分解曲线(据 Duchscherer, 1982)

Fig. 2 Thermal decomposition curve of some carbonates

(According to Duchscherer, 1982)

另外,如前所述, $600\sim 800\text{C}$ 分解放出 CO_2 的碳酸盐主要是方解石,而 $600\sim 700\text{C}$, $700\sim 800\text{C}$ 两个温度区间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值达 -4.9‰ 。这可能与两个温度区间次生方解石分解的比例有关。黄土沉积物中碳酸盐的碳同位素组成变化,主要与植被发育程度有关。植被愈发育,次生改造作用愈强,其 $\delta^{13}\text{C}$ 愈轻, $700\sim 800\text{C}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比 $600\sim 700\text{C}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 轻 -4.9‰ , 似乎表明:在 $700\sim 800\text{C}$ 分解释放 CO_2 的方解石,含有更多的次生方解石,其对古气候的响应更灵敏于 $600\sim 700\text{C}$ 的方解石。

研究样品发育于 S_0 时期,研究表明, S_0 为一暖湿期。用逐段加热法在 $700\sim 800\text{C}$ 获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -21.0‰ ,反映出这一时期植被发育的特点,而磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -3.6‰ ,显示淡水碳酸盐碳同位素组成特征,并未反映出 S_0 时期植被的发育比黄土或风成砂堆积时更繁茂的特点,因此 $700\sim 800\text{C}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 更灵敏于古气候的变化。

结 论

1) 利用逐段加热法研究黄土沉积物碳酸盐的同位素组成特征,其分析精度满足揭示古气候变化的要求。

2) 黄土沉积物中的碳酸盐是不同来源和成因碳酸盐的混合物,它们的同位素组成差异很大,因此,磷酸法不宜于用来分析黄土沉积物中碳酸盐的同位素组成。

3) 在 700~800°C 温度区间分解放出 CO₂ 的方解石含有更多的次生方解石,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值比用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值更敏感于古气候的变化。

致谢: 本项研究得到中国科学院院长基金特别支持,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过程中的大力支持。

收修改稿日期:1994-10-8

参 考 文 献

- [1] Urey H. C., The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.*, 1947, 562
- [2] McCrea J. M., The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 1950, 18: 849~857
- [3] Emiliani C., Pleistocene temperatures, *J. Geol.*, 1955, 63: 538~578
- [4] Emiliani C., Isotopic paleotemperatures, *Science*, 1966, 154: 841~857
- [5] 耿安松、文启忠, 陕西洛川黄土中碳酸盐的某些地球化学特征, *地球化学*, 1988, 3: 267~275
- [6] 张虎才、张林源、张维信, 兰州九州台黄土剖面碳氧同位素及黄土沉积环境研究, *兰州大学学报(自然科学版)*, 1990, 26(3): 117~126
- [7] 文启忠等, *中国黄土地球化学*, 北京: 科学出版社, 1989, 115~169
- [8] Duchscherer Wm. Jr., Geochemical exploration for hydrocarbons—no new trick—but an old dog, *Oil and Gas Journal*, 1982, 5: 163~176
- [9] 李春园, 干旱半干旱地区黄土沉积物中碳酸盐碳、氧同位素组成特征及其环境意义, *矿物岩石地球化学新探索(欧阳自远主编)*, 北京, 地震出版社, 1993, 288~289

Research Method of Carbon and Oxygen Isotopic Composition of Carbonate in Loess Sediment

Li Chunyuan Wang Xianbin Shao Bo Wen Qibin

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

Abstract

In 1947 Urey presented a paper concerning the thermodynamics of isotopic systems and suggested that variations in the temperature of precipitation of calcium carbonate from water should lead to measurable variations in the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of the calcium carbonate. He postulated that the determination of temperature of the ancient oceans should be possible, in principle, by measuring the ^{18}O — content of fossil calcite shells. In 1950 McCrea concluded that isotopic fidelity was optimally obtained by utilizing a procedure in which 100% phosphoric acid at 25°C dissolved the carbonate. Shortly afterwards, with the recognition of consistent isotopic signals in the sedimentary records of many different areas, Emiliani (1955, 1966) defined isotopic stages. Since then geochemistry of stable isotope of carbonate has widely been used in the studies of paleoclimate. In recent years, with the deepgoing of global change research, many scientists try to obtain more detail information on paleoclimatic variations through the study of isotope of carbonates in loess sediments by the technique of phosphoric acid decomposition. However, the carbonates in loess sediments are a mixture of primary carbonates and secondary carbonates. In the mixture, only secondary carbonates can provide the paleoclimatic information during deposition. Unfortunately, no effective technique can, so far, separate the secondary carbonates from samples and the carbon and oxygen isotopic compositions measured by the technique of phosphoric acid decomposition are those of total carbonates in loess sediments. In order to study the relationship between isotope of carbonates in loess sediments and paleoclimate, stepwise heating technique was used. The results show that the carbonates from different sources and different genesis have different carbon and oxygen isotopic compositions and also different tracer significance. The carbon isotopic composition of 700~800°C is more sensitive to paleoclimatic change than that of phosphoric acid decomposition technique. Therefore, phosphoric acid decomposition technique is not fit to analyse the isotopic compositions of carbonates in loess sediments.