

文章编号: 1000-0550(2008) 03-0513-05

河蚬壳体不同断面碳、氧同位素研究¹

闫慧^{1,2} 李心清¹ 周会^{1,2}

(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 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 生物壳体碳酸盐的稳定氧、碳同位素已经被广泛地应用在中古气候、古环境研究中, 在生物壳体就位分析中, 壳体不同断面上同位素的差异将影响对壳体同位素所指示的环境意义的判断, 从而对利用其提取气候环境信息造成不利影响。本文对河蚬壳体不同断面碳氧同位素进行了研究, 结果表明: 河蚬壳体碳同位素变化序列在不同断面上不存在显著差异, 因此在做碳同位素时间序列研究时可以不考虑不同断面差异的问题, 在取样过程中可以通过延长取样的长度来获得足够量的样品进行碳同位素的测定; 而氧同位素变化序列在不同断面上存在差异, 因此在进行壳体就位分析研究时, 选取不同断面上氧同位素变化序列对研究结果影响较大, 存在壳体断面选择的问题, 而在取样过程中取样的长度应控制在一定范围内, 避免同一生长环上距离较远位置粉末的混合。文中最后根据壳体不同断面同位素差异确定了在壳体就位分析中如何选取研究断面。

关键词 生物壳体 碳同位素 氧同位素 断面

第一作者简介 闫慧 男 1980 年出生 博士研究生 环境地球化学 E-mail: yanhuich@hotmail.com,

通讯作者 李心清 E-mail: xinqinglee@hotmail.com

中图分类号 P597 **文献标识码** A

生物壳体碳酸盐的稳定氧、碳同位素已经被大量的应用在中古气候、古环境研究中^[1-5]。几十年来的生物壳体同位素研究取得了丰硕的成果。近年来随着可利用载体范围的不断扩大和应用的生物种类不断增多, 人们获得中古气候环境信息的可能性大大增加, 同时也发现了许多问题, 如某地区一种生物壳体的代用指标所指示的气候和环境意义在其他地区或其他生物上并不适用, 因此需要对生物壳体记录所指示的气候和环境意义在具体生物和具体研究区域内的进行标定。生物壳体就位分析研究就是将壳体代用指标的记录(如碳、氧同位素, 微量元素等)与器测气象资料进行比较, 建立生物壳体记录与对应的气候和环境参数间的函数关系, 探讨生物壳体记录所指示的气候和环境意义。

Klein^[6]发现在双壳类 *Mytilus trossolu* 壳体上同一生长环不同位置碳同位素存在显著差异, 碳同位素在壳体的腹部要比在两侧偏正, 他认为外套膜新陈代谢强度在壳体不同部位(曲率不同)的差异造成了 EPF (extrapallial fluid EPF 是存在于软体动物外套膜与壳体之间的液体, 壳体的钙化就发生在 EPF 中)碳同位素组成的部位差异, 从而使得壳体碳同位素亦存在部位差异。外套膜新陈代谢强度在曲率大的两

侧要强于曲率小的腹部, 因此两侧壳体在形成过程中利用的呼吸作用产生的亏损¹³C 的 CO₂要多于腹部, 同时 Klein 也发现氧同位素在同一生长环不同位置不存在差异, 这也从另一个方面证明了 *Mytilus trossolu* 壳体氧同位素不存在生命效应。

同一生长环不同位置同位素存在显著差异必然导致同位素变化序列在不同断面上存在差异, 如果壳体不同断面在同位素组成上存在差异, 那么在就位分析研究中, 选取不同断面上同位素时间变化序列与其生长期间气候和环境参数进行定量对比研究就会产生不同的结论, 即对于壳体同位素所指示的气候和环境意义可能得到不同的解释, 从而对利用其提取气候环境信息造成不利影响, 因此在利用生物壳体进行就位分析时, 有必要对研究的生物种类壳体进行不同断面同位素差异的研究。

目前生物壳体就位分析研究通常都是选取通过壳体最大生长线的断面^[2,4,6-9](Axis of Maximum Growth), 由于最大生长线的断面与其他壳体断面相比具有较宽的壳体生长环, 所以这种断面的选择更多的是出于方便取样和获得详细的信息^[10]。到目前为止还没有研究从壳体不同断面同位素差异的角度来考虑在壳体就位分析中应如何选取研究断面, 本文对

¹ 国家自然科学基金项目(批准号: 40403010)资助。

收稿日期: 2007-06-22 收修修改稿日期: 2007-12-04

淡水双壳类河蚶 (*Corbicula fluminea* M. Iler, 1774) 壳体进行了相关研究, 主要目的: 1 证明河蚶壳体同位素时间变化序列在不同断面上是否存在差异; 2 确定在利用河蚶壳体进行就位分析研究时研究断面如何选择。

1 材料与方 法

在 2006 年 8 月 22 日于花溪采集河蚶样品, 选取一壳高为 19 mm 个体, 将其软体去除, 用双氧水在 50℃ 下去除蚶壳表层的几丁质层, 用去离子水冲洗干净, 烘干待用。选取壳体三个断面, 壳体前部断面 (A), 腹部断面 (B) (通过最大生长线, Axis of maximum growth), 壳体后部断面 (C)。每个断面上从边缘开始, 在相同的 6 个生长环上取样 (同一生长环上不同部位形成时间相同), 见图 1。利用医用手术刀在蚶壳表面轻轻刮削样品, 刮削的深度依纤维层的厚度和不刮削到其下的棱柱层碳酸盐为准。样品量约为 0.2 mg。由于碳酸盐壳体中的有机物并不影响其磷酸法的氧、碳同位素分析, 所刮削的样品在研磨至 200 目后可直接进行 CO₂ 气体的制备和氧、碳同位素分析。

壳体碳、氧同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ar}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ar}}$) 利用环境地球化学国家重点实验室连续流同位素质谱 (The IsoPrime Mass Spectrometer) 测定, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ar}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ar}}$ 精度均为 0.1‰, 与 PDB 标准对应。

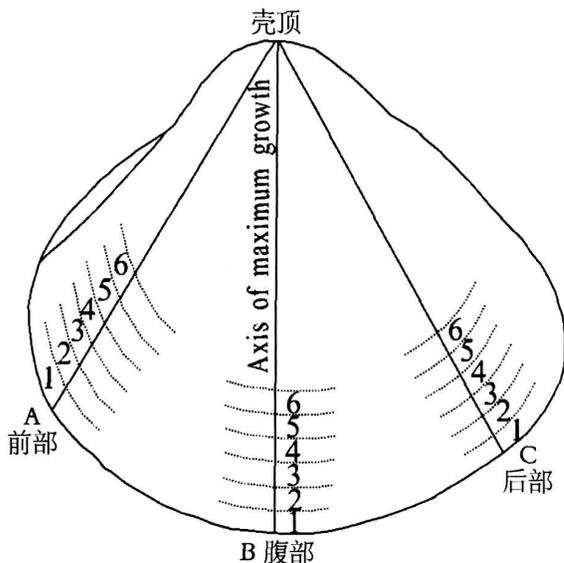


图 1 河蚶壳体三断面取样点分布

Fig 1 Sketch of sampling sites on the three cross-sections of *Corbicula fluminea* shell

2 结果与讨论

本实验共在 3 个断面 6 条生长环上取样并测同位素, 测定结果见表 1 (其中 A3、A4 和 C4 三个点由于样品量不足, 无法进行同位素测定)。生长环 4 为一条颜色较暗、宽度较窄的生长环, 由于壳体采集时间为夏季 (2007 年 8 月 22 日), 所以这条颜色较暗的生长环疑是冬季生长。从图 2 可以看出, 三个断面同位素的变化趋势都比较一致, 尤其是碳同位素。碳、氧同位素均在生长环 4 时出现负漂移现象。氧、碳同位素的断面间最大变幅分别为 3.31‰ 和 3.30‰。

表 1 河蚶壳体三断面碳氧同位素组成*

Table 1 Carbon and oxygen isotope composition of *Corbicula fluminea* shell

$\delta^{13}\text{C}_{\text{ar}}$	1	2	3	4	5	6
A	-8.99	-8.92	nd**	nd	-8.63	-8.71
B	-9.28	-9.04	-9.38	-11.17	-7.86	-8.32
C	-8.99	-9.07	nd	-10.40	-8.61	-8.18
SD	0.17	0.08	-	0.54	0.44	0.28
$\delta^{18}\text{O}_{\text{ar}}$	1	2	3	4	5	6
A	-6.50	-4.48	nd	nd	-6.30	-4.93
B	-5.15	-5.82	-4.69	-7.77	-6.36	-4.47
C	-5.42	-4.50	nd	-6.96	-4.74	-5.34
SD	0.71	0.77	-	0.57	0.92	0.44

* $\delta^{13}\text{C}_{\text{ar}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ar}}$ 均以 PDB 表示, ‰。

** nd 表示由于样品量不足, 没有进行同位素测定

2.1 碳同位素

从图 2(a) 可以看出, A、B、C 3 个断面上碳同位素变化趋势十分一致, 去除只有一点的生长环 3 各生长环碳同位素的标准偏差为 0.08~0.54, 说明同一生长环不同位置碳同位素差异也较小, 同一生长环不同位置最大差异范围为 0.15‰~0.77‰, 其最大差异为 B4 与 C4 以及 B5 与 A5 之间的 0.77‰。

影响壳体碳同位素组成的主要有水体中溶解无机碳 (DIC), 新陈代谢作用以及动力学分馏等。动力学分馏发生在 CO₂ 的水化和氢氧化过程中, 含有 ¹²C 和 ¹⁶O 的 CO₂ 比含有重同位素的 CO₂ 活跃, 因此在壳体钙化过程中发生氧、碳同位素的同步分馏, 可以造成 ¹⁸O 约 4‰ 和 ¹³C 约 10‰~15‰ 的亏损, 所以动力学分馏使壳体的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 成一定的正相关关系^[2, 11, 12], 并且这种分馏作用主要存在于快速成骨成壳生物中^[2, 12]。由图 3 可以看出河蚶壳体碳氧同位素的相关性并不显著 ($R^2 = 0.34$), 可以说明动力学分馏对壳体碳同位素的影响很小。

同其它双壳类一样, 河蚶壳体也是由外套膜增生

形成的。如果外套膜新陈代谢强度在壳体不同部位存在差异, 必将造成壳体碳同位素在同一生长环不同位置的差别。研究结果显示河蚬同一生长环不同位置碳同位素差异很小, 说明河蚬外套膜新陈代谢强度在壳体不同部位并不存在差异。

由于同一生长环不同位置上碳同位素差异很小, 所以不同断面碳同位素的变化序列差异也较小, 因此就在位分析研究中, 选取不同断面上碳同位素变化序列对研究结果影响不大, 其现实意义是有利于取样, 在取样的深度和宽度一定时, 可以通过延长取样的长度来获得足够量的样品。

2.2 氧同位素

从图 2(b)可以看出, A, B, C 3 个断面上氧同位素变化趋势也比较一致, 但比碳同位素一致性要差。去除只有一点的生长环 3 各生长环氧同位素的标准偏差为 0.44~0.92, 说明同一生长环不同位置氧同位素差异较大, 同一生长环不同位置最大差异范围为 0.81‰~1.62‰, 其最大差异为 B5 与 C5 之间达到的 1.62‰。

Klein^[6]在研究双壳类 *Mytilus trossolu* 时, 发现其体内含有碳酸酐酶 (carbonic anhydrase), 它可以加速新陈代谢产生的 CO_2 和 H_2O 之间的氧同位素交换速率, 使 EPF 始终与水体保持氧同位素的平衡, 并且不存在部位差异, 这是 *Mytilus trossolu* 壳体氧同位素在

同一生长环不同位置不存在差异的主要原因。Barra^[13]在研究 *Latemula elliptica* 时也发现壳体前部和后部断面氧同位素的平均值分别为 4.63‰ 和 4.38‰, 差异只有 0.25‰, 并且同一生长环上不同位置上氧同位素的差异也很小, 在 0.13‰~0.79‰ 之间。

影响壳体氧同位素的因素主要为水体氧同位素和水温, 因此可以通过测定壳体 CaCO_3 矿物 (文石或方解石) 的氧同位素组成来计算水体的温度, 这是稳定同位素地球化学的基石^[14]。河蚬与其它双壳类一样, 壳体同样形成于 EPF 中, 但结果显示河蚬壳体同一生长环不同位置氧同位素差异较大。氧同位素在同一生长环不同位置最大差异为 0.81‰~1.62‰, 根据 Grossman 和 Ku 公式^[15], 氧同位素 0.25‰ 的变化量可以对应水温 1℃ 的变化, 如果取样时, 同一生长环不同位置粉末混合, 可以引起预测水温约为 3~6℃ 的变化。

河蚬壳体氧同位素在同一生长环不同位置的差异很可能是由其生活方式决定的。河蚬经常将壳体的前部或后部埋在底质中, 而孔隙水与底层水之间同位素的差异是存在的。McCorkle^[16]研究发现孔隙水与底层水体之间 $\delta^{13}\text{C}$ 存在 0~2.0‰ 差异, 这也是造成河蚬壳体不同断面碳同位素变化序列微小差异存

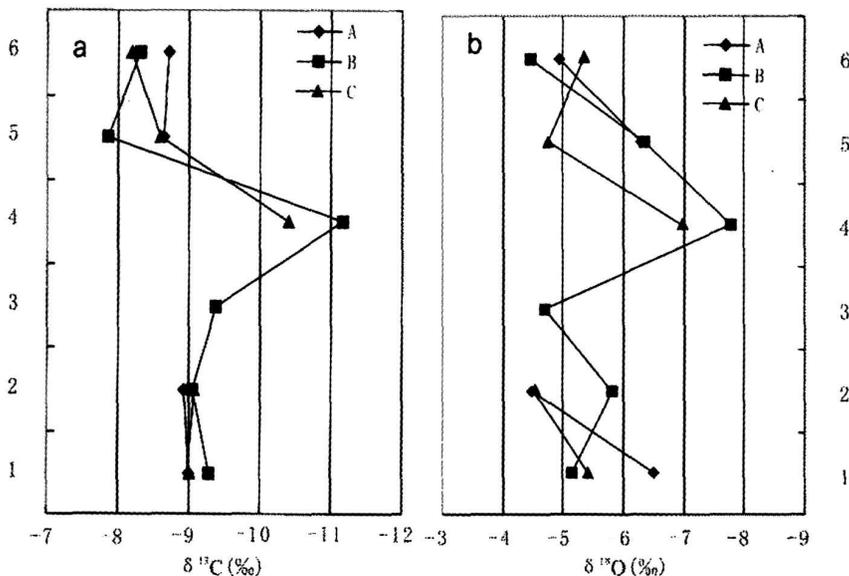


图 2 河蚬壳体三断面碳氧同位素变化 (A, B, C 分别代表壳体前部, 腹部和后部 3 个断面; 1~6 代表从边缘向壳顶方向, 并分别代表一条生长环; a 为壳体碳同位素; b 为壳体氧同位素)。

Fig 2 Carbon and oxygen isotope profiles of coxibula shell (A, B, C represent anterior, posterior and venter cross-section respectively. 1 to 6 represent each increment as a stand for carbon isotope profile and b for oxygen isotope profile)

在的主要原因。虽然其没有研究孔隙水与底层水在氧同位素上的差异,但这种差异看来是存在的,并在河蚬壳体上反映出来。

氧同位素在同一生长环不同位置的差异也导致了不同断面上氧同位素变化序列亦存在差异。由于氧同位素变化序列在不同断面上差异较大,因此在就位分析研究中选取不同断面对氧同位素研究结果影响较大,其也指示在取样过程中,取样的长度应控制在一定范围内,避免同一生长环上距离较远位置粉末的混合。

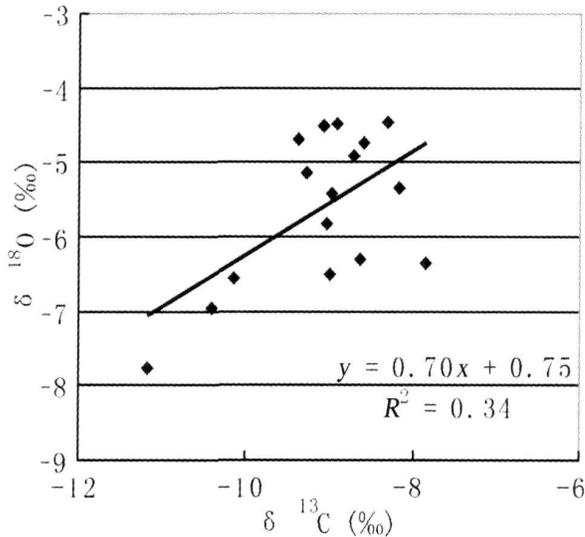


图 3 壳体碳氧同位素相关关系

Fig 3 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ values for corbicula shell showing the absence of strongly positive correlation between carbon and oxygen isotope compositions

3 研究断面的选择

同一生长环不同位置同位素存在显著差异必然导致同位素变化序列在不同断面上存在差异。壳体不同断面在同位素组成上存在差异,那么在就位分析研究中,选取不同断面上同位素时间变化序列,对于壳体同位素所指示的气候和环境意义可能得到不同的解释,从而对利用其提取气候和环境信息造成不利影响。

由上述可知,河蚬壳体碳同位素在同一生长环的不同位置不存在显著的差异,并使得壳体碳同位素变化序列在不同断面上同样不存在显著的差异,因此在做碳同位素时间序列研究时可以不考虑不同断面差异的问题。河蚬壳体氧同位素在同一生长环不同位置上存在的差异较大,而导致氧同位素变化序列在不

同断面上也存在一定差异,因此在进行壳体就位分析研究时,选取不同断面上氧同位素变化序列对研究结果影响较大。可见,在做不同项目分析时,对于研究断面的考虑是不同的,但考虑到通常壳体的碳氧同位素是同时取样,同一样品,所以在进行壳体同位素就位分析时选取一条通用的断面是必要的。

就位分析研究的最终目标是希望确定壳体同位素与气候和环境参数之间的函数关系,将壳体同位素作为一种可靠的气候和环境替代指标,从而利用其进行相关的研究。因此记录着最强和最丰富的环境信息应该作为断面选择的依据。

Klein^[6]认为应选取壳体最大生长线的断面,这主要是方便取样和获得最多的环境信息。生物壳体最大生长线一般通过壳体的腹部,腹部壳体同位素受生命效应(呼吸作用)的影响要小于两侧壳体,即壳体最大生长线的断面记录着最强和最丰富的环境信息,选取其进行壳体同位素与环境相关因素的定量对比研究是合理的。

我们的结果显示对于碳同位素可以不考虑断面的差异,而对于氧同位素,两侧壳体氧同位素可能记录的是其形成时的小环境信息,与大的水体环境存在或大或小的差异,而腹部壳体同位素信息记录的主要是大的水体环境信息,所以应选取腹部壳体同位素来进行就位分析研究。因此,在以获得最多的环境信息为目的的前提下,不论是从取样方便与否,还是从断面间同位素差异角度考虑,壳体最大生长线的断面都是壳体就位分析研究的最佳断面。

4 结论

(1) 河蚬壳体碳同位素在同一生长环的不同位置不存在显著的差异,并使得壳体碳同位素变化序列在不同断面上同样不存在显著差异,因此在做碳同位素时间序列研究时可以不考虑不同断面差异的问题,而在取样过程中可以通过延长取样的长度来获得足够量的样品进行碳同位素的测定。

(2) 河蚬壳体氧同位素在同一生长环不同位置上存在差异,而导致氧同位素变化序列在不同断面上也存在差异,因此在进行壳体就位分析研究时,选取不同断面上氧同位素变化序列对研究结果影响较大,存在壳体断面选择的问题。而在取样过程中取样的长度应控制在一定范围内,避免同一生长环上距离较远位置粉末的混合。

(3) 壳体最大生长线的断面不仅方便取样分析

和获得详细的信息,更重要的是其同位素记录的主要是水体环境信息,所以选取壳体最大生长线的断面进行壳体就位分析研究是合理的。

参考文献 (References)

- 1 Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstan H A, *et al*. Revised carbon-ate-water isotopic temperature scale [J]. Geological Society America Bulletin 1953, 64: 1315-1325
- 2 K rantz D E, W illiam s D E, Jones D S. Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living and fossil molluscs [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology Palaeoecology 1987, 58 249-266
- 3 A bell P I W illiam s M A J. Oxygen and carbon isotope ratios in gastropod shells as indicators of paleoenvironments in the Afar region of Ethiopia [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1989, 74: 265-278
- 4 Dettman D L, Reische A K, Lohmann K C. Controls on the stable isotope composition of seasonal growth bands in aragonitic fresh-water bivalves (unionidae) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1999, 63: 1049-1057
- 5 Mitchell L, Fallick A E, Curry G B. Stable carbon and oxygen isotope compositions of mollusc shells from Britain and New Zealand [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1994, 111: 207-216
- 6 Kle in R T, Lohmann K C, Thayer C W. Sr/Ca and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in skeletal calcite of *Mytilus edulis*: Covariation with metabolic rate, salinity and carbon isotopic composition of seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 4207-4221
- 7 Vander Patten E, Dehairs F, Keppens E, *et al*. High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 997-1011
- 8 Veinott G I, Comett R J. Carbon isotopic disequilibrium in the shell of the freshwater mussel *Elliptio complanata* [J]. Applied Geochemistry 1998, 3 49-57
- 9 Kaandorp R J G, Vonhof H B, Del Busto C, *et al*. Seasonal stable isotope variations of the modern Amazonian freshwater bivalve *Anodonta trapesialis* [J]. Paleogeography, Palaeoclimatology Palaeoecology 2003, 194 339-354
- 10 Siegel R, Orlic I, Cohen D D, *et al*. Manganese profiles in freshwater mussel shells [J]. Nuclear Instruments & Methods Physics Research Section, 2001, B181: 593-597
- 11 Auclair A C, Joachimski M M, Luyer C. Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda) [J]. Chemical Geology, 2003, 202: 59-78
- 12 McConnaughey T A. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53 151-162
- 13 Barrera E, Tevesz M J S, Carter J G, *et al*. Oxygen and carbon isotopic composition and shell microstructure of the bivalve *Laternula elliptica* from Antarctica [J]. Palaeos 1994, 9: 275-287
- 14 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 124 [Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 124]
- 15 Grossman E L, Ku T L. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects [J]. Chemical Geology, 1986, 59: 59-74
- 16 McCorkle D C, Emerson S R, Quay P D. Stable carbon isotopes in marine pore water [J]. Earth and Planetary Science Letters 1985, 74: 13-26

Carbon and Oxygen Isotopic Study on Different Cross-sections of Corbicula

YAN Hu^{1,2} LIX in-qing¹ ZHOU Hu^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry of CAS, State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Guiyang 550002

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The stable oxygen and carbon isotope of biological shell carbonate have been extensively applied in the palaeo-climatology and palaeo-environmental research. When measured the isotope composition of shell in situ, the different isotope composition between different shell cross sections will affect the environment significance judgment of shell isotope and have the adverse effect on the environment information extraction. This article has investigated carbon and oxygen isotope of the corbicula shell, the results shows that the carbon isotope profiles not obvious change in different cross sections, therefore it can not consider the difference between cross sections, and can extend the length of sample path in the sample process to obtain the enough powder to determine the carbon isotope. However, the oxygen isotope profiles exist difference between cross sections, so it should consider the difference oxygen isotope composition between cross sections, and in the sample process, the length of sample path should control in certain scope. Finally, according to the isotope difference between cross sections, the article had determined how to select the study cross section during the analysis of the shell.

Key words biological shell carbonate, carbon isotope, oxygen isotope, cross sections