

元素碳碳同位素在古环境研究中的应用

刘恋¹⁾, 周鑫²⁾, 葛俊逸³⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037;

2) 中国科学技术大学地球和空间科学学院、极地环境研究室, 合肥, 230026;

3) 中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境重点实验室, 北京, 100029

内容提要:元素碳几乎完全来源于植被的燃烧, 长期广泛地分布于大气、土壤、沉积物、岩石、水体和冰体等自然界载体中, 记录了大量的古环境信息。利用元素碳碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$)指标来反映古气候、古植被信息是将元素碳应用到古环境研究的一个重要方面, 本文通过总结国内外学者利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标进行古环境研究的现状, 总结出对于“直接利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标进行古环境恢复”这一关键问题还存在不同认识。燃烧前后物质的碳同位素是否发生变化是利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行古环境研究时需要考虑的一个重要问题, 国内外学者近20年来对 C_3 、 C_4 植物开展了大量燃烧实验, 主要结论是 C_3 植物燃烧前后物质的碳同位素变化($\Delta\delta^{13}\text{C}$)较小, 在 $\pm 1\text{‰}$ 以内, 而 C_4 植物变化范围较大, 在 $0\text{‰} \sim -9\text{‰}$ 之间; 此外, 文中还讨论了元素碳外源输入等可能影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标的因素。建议在利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标进行古环境重建之前, 有必要对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行详细的基础研究工作, 进一步研究表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与地表植被相关性以及元素碳外源输入等问题。

关键词:元素碳; 碳同位素; 古环境

元素碳(Element Carbon)是燃烧产生的一系列含碳物质, 包括碳屑(Charcoal)、丝炭(Fusain)、烟炱(Soot)、微晶石墨(Micrographite)和黑碳(Black Carbon)等, 其化学性质稳定, 长期广泛分布于大气、土壤、沉积物、岩石、水体和冰体中(Goldberg, 1985; Kuhlbusch, 1995; Schmidt and Noack, 2000; Czimezik et al., 2002; Masiello, 2004)。它记录了地球的火灾历史(Zhou Bin et al., 2007; Walsh et al., 2008), 是土壤和海洋埋藏碳的重要组成部分(Schmidt et al., 1999), 是有机污染物的重要载体(Gustafsson and Gschwend, 1997), 能够影响地球的辐射热平衡(Crutzen and Andreae, 1990), 还可能是全球重要碳汇源(Kuhlbusch, 1998; 唐杨等, 2010)。

地质历史时期的元素碳几乎完全来源于植被燃烧, 是古环境信息的良好载体。利用元素碳碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$)指标来反映古气候、古植被变化是将元素碳应用于古环境研究的重要方面, 研究载体主要有深海沉积物、湖泊沉积物、土壤、黄土等(Pessenda et al., 1996; Bird and Cali, 1998; Clark et al., 2001;

Turney et al., 2001; Jia Guodong et al., 2003; Hall et al., 2008; 周斌等, 2009)。目前相关研究虽已取得了大量进展, 但对于“ $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 能否直接用于古植被的恢复”这一关键问题还存在不同认识。本文通过分析国内外学者利用各种载体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标进行古环境研究的实例, 讨论植被燃烧过程和影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的其他可能因素, 探讨目前利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行环境研究存在的问题, 并提出为解决这些问题下一步可以深入开展的研究工作。

1 利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 研究古环境现状

1.1 研究实例

最近20年来国内外积累了许多利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行古植被、古气候研究的实例, 目前的研究多数将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标同较为成熟的元素碳含量(EC%)、有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$)、孢粉等指标相结合。相关的研究对象有深海沉积物、湖泊沉积物、土壤、黄土等。

深海和湖泊沉积物的元素碳来源广泛, 可以指示区域陆相植被的同位素变化情况。Bird和Cali

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号41102106, 41102223)的成果。

收稿日期: 2011-10-06; 改回日期: 2012-03-14; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 刘恋, 女, 1983年生。博士, 助理研究员, 主要从事第四纪地质与环境研究。Email: liulianen@163.com。

(1998)在研究塞拉利昂海隆深海沉积物中的元素碳时发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与元素碳含量(EC%)呈正相关,认为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与EC%类似,均可指示火灾发生与气候、植被面貌的关系。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 偏负反映气候湿润、火灾频率较低、植被面貌以 C_3 植物为主的森林; $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 偏正反映气候干旱、火灾频率增高、植被面貌以 C_4 植物为主的稀树草原。Clark等(2001)在研究北美大平原末次冰期以来植被、气候梯度变化时,将湖泊沉积物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标与EC%指标和孢粉特征相结合,认为湖泊沉积的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与该区域植被、气候变化对应较好,能够直接用来指示环境的变化。Jia Guodong等(2003)在研究中国南海沉积物中30 Ma以来的元素碳记录时认为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 曲线揭示出早中新世时 C_4 植被已逐渐占据东亚陆地植被的一部分,要比晚中新世至上新世时 C_4 植物的突然扩张早很多,为全球古植被演化研究提供了重要依据。

土壤和黄土也是元素碳的重要载体。Turney等(2001)分析了澳大利亚Allen's洞穴考古遗址剖面 $>125\ \mu\text{m}$ 和 $<125\ \mu\text{m}$ 两种土壤样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 序列。分析结果显示两组样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 序列变化趋势相同,尤其是剖面下部样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 几乎一致,没有粒级效应;剖面上部两组样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 具有一定分离,最高可达1.6‰,推测剖面上部更多的元素碳来源于洞内部,而非剖面下部被风刮来的混合均一的区域元素碳。Hall等(2008)借助 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 讨论了南非中石器时代考古遗址剖面的古气候,研究对象为土壤样品中含量较高的两种树种的元素碳颗粒。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 数据显示区域气候由暖湿—冷干—暖干,与已有研究结果较一致,指示出利用单种植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行古环境研究的可行性。杨英等(2001)研究我国渭南黄土剖面21ka以来的元素碳记录时认为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与植被碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)有较好的对应关系,并认为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC,PDB}}$ 在 $-11.71\text{‰} \sim -21.34\text{‰}$ 之间的变化反映了 C_4 植物同位素组成特征。

此外,前人在研究中也发现了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与其他指标恢复的古环境结果不完全一致的情况。Pessenda等(1996)在借助有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$)和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 研究巴西中部不同高度的3个全新世土壤剖面时,给出的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC,PDB}}$ 介于 $-28\text{‰} \sim -25\text{‰}$ 之间, $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM,PDB}}$ 介于 $-26\text{‰} \sim -21\text{‰}$ 之间,两者存在一定差异。周斌等(2009)在研究我国甘肃省灵台黄土剖面古植被演替时也发现了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ 变化趋势不完全一致的现象,其研究显示在冰期—间冰期旋

回尺度上 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ 所揭示的植被变化仅在末次冰期以来相似,且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的波动较剧烈。

1.2 存在的问题

上述研究涵盖了元素碳的各种载体,将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与其他较为成熟的指标进行对比性研究。但目前对于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 能否直接用于古植被的恢复这一关键问题仍存在分歧。

陆生高等植物主要有 C_3 和 C_4 两种光合作用类型, C_3 植物几乎包括所有的树木、灌木和适宜在凉爽季节生长的草类, C_4 植物主要是适宜在温暖季节生长的草类(Sage and Monson, 1999; 宁有丰, 2010; 刘恋等, 2011)。 C_3 和 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 不互相重叠,变化范围分别为 $-35\text{‰} \sim -22\text{‰}$ 和 $-14\text{‰} \sim -10\text{‰}$,平均值分别为 -27‰ 和 -13‰ (Cerling et al., 1997)。从现有实例可以看出大多数研究者(Bird and Cali, 1998; Clark et al., 2001; Turney et al., 2001; 杨英等, 2001; Jia Guodong et al., 2003)认为各种沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与源植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 非常接近,植物体从燃烧到埋藏过程中形成的元素碳没有发生明显的碳同位素变化,可直接用于古植被的恢复。Clark等(2001)选择现生 C_3 、 C_4 植物的碳同位素平均值作为沉积物中元素碳对应的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 端元值,将测得的沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与 C_3 、 C_4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 端元值的偏差解释为 C_3 、 C_4 植物混合比例的变化,进一步根据沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 值计算当时的 C_4 植物相对生物量($\text{C}_4\%$),讨论古植被、古气候的变化,相应计算公式如下:

$$C_4 = \frac{\delta_s - \delta_3}{\delta_4 - \delta_3} \times 100\% \quad (1)$$

式中, δ_s 、 δ_3 、 δ_4 分别是元素碳样品、 C_3 植物、 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 。

另一些学者的研究显示沉积物中元素碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与其他反映当时植被变化指标(如 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$)存在不完全一致的情况(Pessenda et al., 1996; 周斌等, 2009), $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 数据存在一定的不确定性,其古环境意义还有待进一步研究考证。这些研究在推进元素碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标应用的同时,也显示出该指标有着一些亟待解决的问题。例如, $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与当时植被的相关性如何,能够多大程度上反映植被变化信息?特定区域的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 受外源输入元素碳影响程度如何?

2 影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的因素

植物体由一系列木质素、纤维素、半纤维素、糖

类、氨基酸、果胶等大分子组成,燃烧过程中这些大分子会分解掉或形成一系列不完全燃烧产生的含碳微粒组合——元素碳(图1)。燃烧前后物质的碳同位素是否发生变化是利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行古环境研究时需要考虑的一个重要问题(Cachier et al., 1985)。为了理清这一问题,许多学者对 C_3 、 C_4 两类植物开展了野外燃烧和实验室模拟燃烧实验,来讨论燃烧前后物质的碳同位素变化($\Delta\delta^{13}\text{C}$)情况。

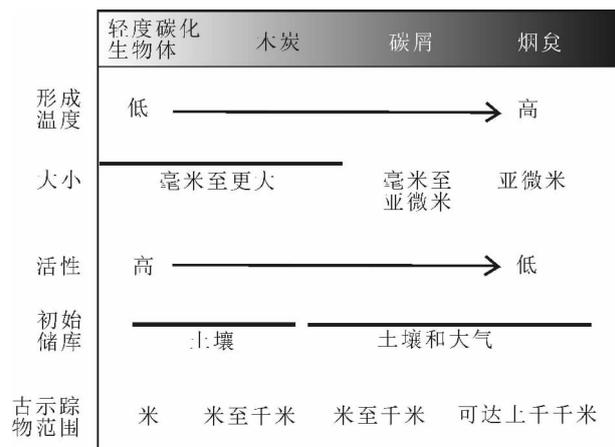


图1 元素碳各组分性质(据 Masiello, 2004 修改)

Fig. 1 The characters of each composition of the element carbon (modified from Masiello, 2004)

2.1 燃烧过程的影响

国内外许多学者对 C_3 、 C_4 两类植物燃烧前后碳同位素变化进行了研究。Bird 和 Grocke (1997) 在 500°C 高温真空下对澳大利亚的一些植物叶片和木质部分进行了燃烧实验,燃烧前后 C_3 、 C_4 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 $0\text{‰} \sim -1.6\text{‰}$ 。Turekian 等(1998)对北美、南非植物进行燃烧实验时发现实验结果受燃烧方式(明火、焖烧)、时间(10 min、30 min)、温度($120 \sim 240^\circ\text{C}$)等条件影响不大, C_3 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.6\text{‰} \sim -1.8\text{‰}$,平均 0.5‰ ; C_4 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 $-7.0\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$,平均 -3.5‰ 。Krull 等(2003)对澳大利亚 C_3 草本和木本植物、 C_4 草本植物进行了实验室模拟、室外控制、自然火燃烧实验,结果显示3种方式下 C_3 植物碳同位素变化均不大:实验室模拟燃烧下 C_4 植物碳同位素变化不明显,而室外控制和自然火燃烧下 C_4 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 -8‰ ,初步推断实验室燃烧不能替代自然火燃烧。宁有丰等(2004)对我国黄土高原常见植物进行了自然燃烧实验,发现燃烧后 C_3 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 平均为 0.71‰ , C_4 植物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -0.54‰ 。Das 等(2010)在实验室内对美国的3种

C_3 植物、5种 C_4 植物进行了模拟野外燃烧实验,发现: C_3 植物燃烧前后碳同位素变化不显著,小于 0.7‰ ; C_4 植物燃烧前后碳同位素变化明显、且粗粒产物和细粒产物 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 具有一定差别,前者为 $-4\text{‰} \sim -1\text{‰}$,后者为 $-7.2\text{‰} \sim -0.5\text{‰}$ 。

此外,还有部分学者仅对 C_3 或 C_4 植物进行了燃烧实验。Leavitt 等(1982)选用美国亚利桑那州的 C_3 木本植物、纤维素进行实验,真空高温分解方式下 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 约为 -2.5‰ ,野外燃烧方式产物碳同位素不变,推测燃烧环境不同导致结果不同。Czimczik 等(2002)选用德国西北部的 C_3 木本植物苏格兰松、白桦进行了模拟自然火内部缺氧环境的高温分解燃烧实验,燃烧温度 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 时 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 偏正; $150 \sim 340^\circ\text{C}$ 、 $340 \sim 480^\circ\text{C}$ 时 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 偏负约 -1‰ 。Hammes 等(2006)采用焖烧方式对瑞士南部 C_3 木本植物、草本植物进行了实验,结果显示燃烧前后 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 -0.3‰ 。Turney 等(2006)对澳大利亚 C_3 木本植物进行实验时,考虑了不同燃烧温度和燃烧方式(模拟真空加热碳化、模拟自然燃烧)下的碳同位素、碳含量变化情况。该研究指出两种燃烧方式前后碳同位素变化相似, $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 下 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.4\text{‰} \sim -0.3\text{‰}$,到 450°C 时 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 可达 -1.3‰ ,幅度随温度增高。Cachier 等(1985)采用高温分解方式研究了西非荒漠草原 C_4 草本植物的燃烧过程,发现燃烧后碳同位素明显负偏,并且颗粒越细碳同位素负偏越多,最高可负偏 9‰ ,这一结果与Das 等(2010)的结果有一定的相似性。

2.2 燃烧前后同位素变化的原因

总结近20年国内外许多学者对不同区域 C_3 、 C_4 两类植物开展的燃烧实验,可以看出不同实验条件下 C_3 植物燃烧前后碳同位素变化均不大: $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 在 $\pm 1\text{‰}$ 内,且多为负值(表1); C_4 植物燃烧前后碳同位素变化较大, $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 在 $0\text{‰} \sim -9\text{‰}$ 之间。

前人对引起植物燃烧前后碳同位素变化的机制给出了许多解释,大多数学者认为燃烧过程中损失的植物组分是造成燃烧前后物质碳同位素差异的根本原因。植物体中不同组分的碳同位素与整个植物体相比,木质素、纤维素、脂类化合物等组分偏负,半纤维素、糖类、氨基酸、果胶等组分偏正(Denis, 1980),脂类、纤维素、木质素的碳同位素值依次降低(Czimczik et al., 2002),木质素比纤维素和植物体要低 $1\text{‰} \sim 7\text{‰}$ (Turney et al., 2006)。燃烧和碳化过程中碳同位素热稳定性相对较差的组分会优先

燃烧(Bird and Grocke, 1997; Turekian et al., 1998; 宁有丰等, 2004; Czimeczik et al., 2002; Krull et al., 2003; Turney et al., 2006; Das et al., 2010), C_3 植物中的纤维素相对木质素热稳定性较差(Turney et al., 2006), 燃烧过程中主要损失纤维素、保留木质素, 造成元素碳同位素相对于原始植物偏负(Czimeczik et al., 2002); C_4 植物中半纤维素、糖类、氨基酸、果胶等组分热稳定性较差, 产生的元素碳可能含有较高比例的木质素、纤维素、脂类化合物, 造成元素碳同位素相对于原始植物偏负(Das et al., 2010)。

另外, 也有人认为燃烧过程中发生同位素分馏, 导致燃烧产生的元素碳同位素负偏(Cachier et al., 1985)。还有人认为 C_4 植物的植硅体中包裹了一些碳同位素偏负的有机质, 在燃烧过程中这些有机质被植硅体保护下来, 使得残留物 $\delta^{13}C_{EC}$ 负偏很多(Krull et al., 2003)。

2.3 外源输入的影响

植物燃烧产生的元素碳从部分碳化的碳屑(Charcoal)到挥发性组分重新聚合成的烟炱(Soot), 其粒径由 $>125 \mu m$ 缩小到 $<1 \mu m$ (Masiello, 2004)。燃烧后约 1.5% ~ 2% 的元素碳可随着烟雾升空(Vanes et al., 1971), 颗粒较大的碳屑进入空气后很快就会降落下来进入水体或土壤沉积物中

(Patterson et al., 1987); 颗粒较小者将成为气溶胶的一部分(约 10%), 在空气中滞留时间可达 40 h 到一个月(Masiello and Druffel, 1998), 不同粒级的元素碳组分形成后会经风和水流搬运。迁移方式、迁移距离的差异会导致沉积埋藏的元素碳组分发生一定变化, 记录的环境信息存在差异。

集中于较大元素碳颗粒的碳屑定量方法, 如薄片法和筛分法, 提取出的更多是“本地”火灾信号, 而集中于较小颗粒的孢粉薄片点数法提取出的更多是“区域”信号, 这也是有些地区元素碳地质记录与实际火灾历史不能完全吻合的原因之一(Clark and Paterson, 1997)。烟炱颗粒能以气溶胶的形式存在于大气之中数月之久, 沉积物中的烟炱很可能反映更大区域的环境信息, 所以在研究特定区域的元素碳记录时要考虑外源元素碳的输入情况。

3 研究展望

3.1 元素碳同位素研究中存在的问题

综述利用 $\delta^{13}C_{EC}$ 指标进行古环境研究的主要工作和进展, 可以看到目前 $\delta^{13}C_{EC}$ 指标在古环境研究中的应用还处于初步阶段, 对于“ $\delta^{13}C_{EC}$ 能否直接用于古植被的恢复”这一关键问题仍存在不同认识。在利用 $\delta^{13}C_{EC}$ 指标进行古环境研究的实例中, 深海和湖泊沉积物的元素碳来源较广泛, 可以指示区域

表 1 燃烧实验前后 C_3 、 C_4 植物碳同位素变化情况

Table 1 The carbon isotope varieties before and after the C_3 , C_4 plants burning experiments

序号	采样地	燃烧方式	温度(°C)	$\Delta\delta^{13}C$ (‰, PDB)		资料来源
				C_3 植物	C_4 植物	
1	美国亚利桑那	高温分解 野外燃烧	—	-2.5 变化不大	—	Leavitt et al., 1982
2	西非荒漠	高温分解	—	—	最高-9	Cachier et al., 1985
3	澳大利亚	高温分解	—	0 ~ -1.6	0 ~ -1.6	Bird and Grocke, 1997
4	北美、南非	明火、焖烧	120 ~ 240	-0.6 ~ 1.8 平均0.5	-7.0 ~ -0.9 平均-3.5	Turekian et al., 1998
5	德国西北部	实验模拟	60 ~ 150 150 ~ 340 340 ~ 480	偏正 -1 -1	—	Czimeczik et al., 2002
6	澳大利亚	实验模拟 室外控制 自然火	—	变化不大	变化不大 -8 -8	Krull et al., 2003
7	中国黄土高原	自然火	—	0.71	-0.54	宁有丰等, 2004
8	瑞士南部	焖烧	—	-0.3	—	Hammes et al., 2006
9	澳大利亚	实验模拟	200 ~ 400 450	-0.4 ~ -0.3 -1.3	—	Turney et al., 2006
10	美国	实验模拟	—	小于0.7	-4 ~ 1 -7.2 ~ -0.5	Das et al., 2010

陆相植被的同位素变化情况 (Bird and Cali, 1998; Clark et al., 2001; Jia Guodong et al., 2003)。土壤和黄土也是元素碳的重要载体 (Turney et al., 2001; Hall et al., 2008; 杨英等, 2001), 但存在同一剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ 变化范围、趋势不完全一致的现象 (Pessenda et al., 1996; 周斌等, 2009), 指示了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的古环境意义还有待进一步研究考证。

通过探讨植物燃烧前后碳同位素变化及可能原因, 分析可能的元素碳外源输入影响, 揭示出 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标研究还有许多重要问题有待解决。

(1) 影响原始植被与燃烧产物碳同位素差异的因素较复杂, 燃烧实验结果存在一定差异, 且对引起植物燃烧前后碳同位素变化的机制也存在不同解释, 如果要利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行古植被的恢复, 需要考虑植物燃烧前后碳同位素的变化。笔者认为植物燃烧前后碳同位素变化是普遍存在的, 且造成燃烧前后碳同位素差异的主要原因可能是燃烧过程中损失的植物组分和碳同位素分馏。Cachier 等 (1985) 指出虽然燃烧前后碳同位素发生了变化, 但是如果 C_3 、 C_4 植物燃烧前后碳同位素负偏的幅度相同, 还是可以利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 来追溯原始植被情况。笔者认为在今后的植物燃烧实验研究中, 需要尝试给出不同类型植物 (C_3 、 C_4 植物) 燃烧前后的碳同位素系统变化值, 以便于进一步给出自然载体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 对应的 C_3 、 C_4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 端元值。

(2) 不同粒级的元素碳组分迁移性存在差异, 不同区域的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 受到不同程度的外源输入元素碳的影响。笔者认为在分析特定区域的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 受外源输入元素碳影响程度时, 需要结合研究区域及其潜在元素碳物源区的植被面貌、地貌形态、元素碳特点等情况综合分析, 从而准确地探讨研究区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标记录的“本地”和“区域”信号。

3.2 元素碳同位素在我国黄土高原古环境研究中的展望

作为全球环境变化研究重要支柱之一的我国北方风成黄土-古土壤序列, 因其具有较高的沉积速率和较好的连续性, 其磁化率、粒度等气候指标被应用到解释黄土沉积对过去环境变化的指示, 取得了令世人瞩目的研究成果 (刘东生, 1985; An Zhisheng et al., 1991; Liu Tungsheng et al., 1998; Guo Zhengtang et al., 2002)。约 22 Ma 以来的基本连续的黄土-古土壤序列记录了晚中新世以来的气候变化和生态演化历史, 是研究植被生态演化及全球气候变化的良好场所 (Guo Zhengtang et al., 2002,

2008)。前人通过对黄土中孢粉、有机碳同位素等研究, 在古植被恢复研究中取得了一定进展, 但是这些指标有时可能受到埋藏环境和埋藏时间等因素的影响。例如, 黄土偏碱性的埋藏环境不利于孢粉的长期保存, 较老地层中提取的孢粉数量一般达不到统计学意义 (柯曼红, 1994; 吕厚远等, 2003); 在晚中新世以前的黄土地层中, 有机质经历了长时间的分解, 大部分层位含量小于 0.1%, 其碳同位素值可能较埋藏初期发生了变化。科学地恢复黄土高原古植被面貌, 有必要探索更多真实、稳定记录古植被信息的环境指标, 进行多种指标综合研究。

对黄土高原表土元素碳同位素环境意义的研究, 首先可通过分析黄土高原不同气候带、植被带表土样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ 特点入手, 探讨黄土高原表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ 的空间变化规律、变化幅度的异同点, 以及与地表植被碳同位素组成的相关性, 从而讨论黄土高原表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 对现生植被类型的指示程度, 以及除了地表植被类型因素, 表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 还可能受到哪些环境因素的影响。此外, 黄土高原北部的戈壁、沙漠和西北的内陆盆地都可能是黄土高原的粉尘源区 (刘东生等, 1985), 源区的元素碳颗粒有可能随粉尘一起被风力搬运到黄土高原, 从而对黄土的元素碳组成产生影响; 同时, 位于黄土高原南缘的秦岭山地地势较高、植被茂盛, 该地区火灾产生的元素碳有可能进入黄土高原沉积, 对利用黄土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行环境解译产生干扰。因此, 有必要通过对比研究黄土高原及其潜在元素碳物源区的表土元素碳情况, 探讨黄土高原表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 对本地和区域环境信息的记录情况。

综上所述, 在利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 指标进行古环境重建之前, 有必要对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 进行详细的基础研究工作。其中表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 与地表植被相关性、元素碳外源输入方面的研究亟待加强, 可以从分析表土 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 对现生植被类型的指示程度和准确度, 探讨表土中元素碳的本地和异地来源比例等问题入手。

参 考 文 献 / References

- 柯曼红. 1994. 黄土孢粉分析方法的研究, 植物学报: 英文版, 36 (2): 144 ~ 147.
- 刘东生. 1985. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1 ~ 412.
- 刘恋. 2009. 22 Ma 以来中国北方风尘堆积中元素碳的碳同位素记录及古环境意义. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所博士学位论文.
- 刘恋, 周鑫, 于严严, 郭正堂. 2011. 黄土高原自然植被的土壤有机碳同位素证据. 第四纪研究, 31 (3): 506 ~ 513.
- 吕厚远, 刘东生, 郭正堂. 2003. 黄土高原地质、历史时期古植被研

- 究状况. 科学通报, 48(1): 2~7.
- 宁有丰, 刘卫国, 张庆乐. 2004. 植物体燃烧前后碳同位素组成的变化. 地球化学, 33(5): 482.
- 宁有丰. 2010. 黄土有机碳同位素与古气候植被定量化研究进展. 地质论评, 56(6): 851~856.
- 唐杨, 韩贵琳, 徐志方. 2010. 黑碳研究进展. 地球与环境, 38(1): 98~108.
- 杨英, 沈承德, 易惟熙, 孙彦敏, 刘东生. 2001. 21ka 以来渭南黄土剖面的元素碳记录. 科学通报, 46(8): 688~690.
- 周斌, 沈承德, 郑洪波, 赵美训, 孙彦敏. 2009. 黄土高原中部晚第四纪以来植被演化的元素碳同位素记录. 科学通报, 54(9): 1262~1268.
- An Zhisheng, Kukla G, Porter S C, Xiao Jule. 1991. Magnetic susceptibility evidence of monsoon variation on the Loess Plateau of central China during the last 130,000 years. Quaternary Research, 36: 29~36.
- Bird M I, Grocke D R. 1997. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(16): 3413~3423.
- Bird M I, Cali J A. 1998. A million-year record of fire in sub-Saharan Africa. Nature, 394: 767~769.
- Cachier H, Buat - Menard P, Foutagne M, Rancher J. 1985. Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics. Journal of Atmospheric Chemistry, 3(4): 469~489.
- Cerling T E, Harris J M, MacFadden B J, Leakey M G, Quade J, Eisenmann V, Ehleringer J R. 1997. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. Nature, 389: 153~158.
- Clark J S, Patterson W A I. 1997. Background and local charcoal in sediments; scales of fire evidence in the paleorecord. In: Clark J S, et al. (eds). Sediment Records of Biomass Burning and Global Change. Berlin; Springer - Verlag, 23~48.
- Clark J S, Lynch J, Grimm E C, Mueller P G. 2001. Effects of Holocene climate change on the C₄ grassland/woodland boundary in the Northern plain, USA. Ecology, 82(3): 620~636.
- Crutzen P J, Andreae M O. 1990. Biomass Burning in the Tropics; Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. Science, 250(4988): 1669~1678.
- Czimeczek C I, Preston C M, Schmidt M W I, Wernera R A, Schulzea E D. 2002. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. Organic Geochemistry, 33(11): 1207~1223.
- Das O, Wang Y, Hsieh Y P. 2010. Chemical and carbon isotopic characteristics of ash and smoke derived from burning of C₃ and C₄ grasses. Organic Geochemistry, 41(3): 263~269.
- Deines P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P and Fontes J C (eds). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 1, the terrestrial environment. Amsterdam; Elsevier, 329~406.
- Goldberg E D. 1985. Black carbon in the environment; Properties and distribution. New York; Interscience Publication, 1~198.
- Guo Zhengtang, Ruddiman W F, Hao Qingzhen, Wu Haibin, Qiao Yansong, Zhu Rixiang, Peng Shuzhen, Wei Jianjing, Yuan Baoyin, Liu Tongsheng. 2002. Onset of Asian desertification by 22 Myr ago inferred from loess deposits in China. Nature, 416: 159~163.
- Guo Zhengtang, Sun Bin, Zhang Zhongshi, Peng Shuzhen, Xiao Guoqiao, Ge Junyi, Hao Qingzhen, Qiao Yansong, Liang Meiyuan, Liu Jinfeng, Yin Qiuzhen, Wei Jianjing. 2008. A major reorganization of Asian climate by the early Miocene. Climate of the past, 4: 153~174.
- Gustafsson O, Gschwend P M. 1997. Soot as a Strong Partition Medium for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Systems. In: Eganhouse R P (ed). Molecular Markers in Environmental Geochemistry. Washington; American Chemical Society, 365~381.
- Hall G, Woodborne S, Scholes M. 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. Chemical Geology, 247(3-4): 384~400.
- Hammes K, Smernik R J, Skjemstad J O, Herzog A, Vogt U F, Schmidt M W I. 2006. Synthesis and characterisation of laboratory ~ charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. Organic Geochemistry, 37: 1629~1633.
- Jia Guodong, Peng Ping'an, Zhao Quanhong, Jian Zhimin. 2003. Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in East Asia; Stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea. Geology, 31(12): 1093~1096.
- Krull E S, Skjemstad J O, Graetz D, Grice K, Dunning W, Cook G, Parr J F. 2003. ¹³C - depleted charcoal from C₄ grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. Organic Geochemistry, 34: 1337~1352.
- Kuhlbusch T A J. 1995. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires. Environment Science and Technology, 29(10): 2695~2702.
- Kuhlbusch T A J. 1998. Black carbon in soils, sediments and ice cores. In: Meyers R A (ed). Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. New York; John Wiley, 813~823.
- Leavitt S W, Donahue D J, Long A. 1982. Charcoal production from wood and cellulose; implications to radiocarbon dates and accelerator target production. Radiocarbon, 24(1): 27~35.
- Liu Tunghsheng, Ding Zhongli. 1998. Chinese loess and the paleomonsoon. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 26: 111~145.
- Masiello C A. 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry, 92(1-4): 201~213.
- Masiello C A, Druffel E R M. 1998. Black Carbon in Deep - Sea Sediments. Science, 280(5371): 1911~1913.
- Pessenda L C R, Aravena R, Melfi A J, Telles E C C, Boulet R, Valencia E P E, Tomazellos M. 1996. The use of carbon isotopes (¹³C, ¹⁴C) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. Radiocarbon, 38(2): 191~201.
- Sage R F, Monson R K. 1999. C₄ Plant Biology. San Diego; Academic Press, 1~596.
- Schmidt M W I, Skjemstad J O, Gehrt E. 1999. Charred organic carbon in German chernozemic soil. European Journal of Soil Science, 50(2): 351~365.
- Schmidt M W I, Noack A G. 2000. Black carbon in soils and sediments; analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochemical Cycles, 14(3): 777~793.
- Turekian V C, Macko S, Ballentine D, Swap R J, Garstang M. 1998. Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns; laboratory studies. Chemical Geology, 152: 181~192.
- Turney C S M, Bird M I, Roberts R G. 2001. Elemental ^δ¹³C at Allen's Cave, Nullarbor Plain, Australia; assessing post ~ depositional disturbance and reconstructing past environments. Journal of Quaternary Science, 16(8): 779~784.

- Turney C S M, Wheeler D, Chivas A R. 2006. Carbon isotope fractionation in wood during carbonization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 960 ~ 964.
- Vanes R G, Gibson L, Hatch A B, King N K, MacArthur D A, Packham D R, Taylor R G. 1971. On the nature, properties and behavior of bush - fire smoke. Melbourne: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, 32.
- Patterson W A, Kevin J E, David J M. 1987. Microscopic charcoal as a fossil indicator of fire. *Quaternary Science Reviews*, 6:3 ~ 23.
- Walsh M K, Whitlock C, Bartlein P J. 2008. A 14,300 - year - long record of fire - vegetation - climate linkages at Battle Ground Lake, southwestern Washington. *Quaternary Research*, 70 (2): 251 ~ 264.
- Zhou Bin, Shen Chengde, Sun Weidong, Zheng Hongbo, Yang Ying, Sun Youbin, An Zhisheng. 2007. Elemental carbon record for the evolution of monsoon in the Lingtai loess section on the Chinese Loess Plateau since the Late Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 252: 617 ~ 625.

The Application of Carbon Isotope of Element Carbon in the Research of Paleoenvironment

LIU Lian¹⁾, ZHOU Xin²⁾, GE Junyi³⁾

- 1) *Institute of Mineral Resources Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;*
 2) *School of Earth and Space Sciences & Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026;*
 3) *Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029*

Abstract: The element carbons are almost completely from the burning of plants, they exist in many natural reservoirs, such as atmospheres, soils, sediments, rocks, waters and ices, with long - term stability and wide distribution, and they record abundant paleoenvironment informations. The carbon isotope of element carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$) provides important evidence for the reconstruction of paleoenvironment. In this article we analyzed a great deal of scholars' researches about using the $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ proxy to study the paleoenvironment, and concluded that there were still some different views on the problem of whether this proxy can be used in recovering paleovegetation directly. Whether the carbon isotope changes during burning process is a very important problem to consider when we use $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ to research the paleoenvironment. The scholars at home and abroad have done many researches on the burning experiments during the past twenty years, and their major conclusion was that the carbon isotope different between "before burning" and "after burning" ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) for C_3 plants was small, in $\pm 1\%$; but $\Delta\delta^{13}\text{C}$ rang for C_4 plant was large, from 0% to -9%. In addition, we discussed other possible factors that may impact $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$, like exogenous input. We suggested that before using $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ proxy to study the paleoenvironment, it's necessary to do detail basic researches to study the relevance between the surface soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ and the surface plants, and the exogenous input problem.

Key words: element carbon; carbon isotope; paleoenvironment