

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 高分辨率洞穴石笋中稳定同位素应用

——北京元大都建立后对森林资源的破坏— $\delta^{13}\text{C}$ 记录

李红春 顾德隆

(南加州大学地球科学系, 洛杉矶, 美国)

陈文寄

(国家地震局地质研究所, 北京, 100029)

袁道先

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林, 541004)

李铁英

(北京地质调查所, 102206)

**内容提要** 对采自北京西山石花洞内的石笋进行了  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  和 Mg/Sr 分析, 获得分辨率为 25 a 的北京地区 3000 a 以来的古气候和古环境信息。以  $\delta^{18}\text{O}$  和  $D_{\text{Mg/Ca}}$  作为气候变化信息, 证实石笋  $\delta^{13}\text{C}$  反映了古气候变化对植被的影响。当石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值增大时, 表示  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物比值降低, 气候变干热; 当石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值减小时, 表示  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物比值升高, 气候变湿冷。同时, 笔者也发现了北京元大都建立以来对森林资源的破坏。在 650 B P 至 360 B P, 从元大都建立到明代晚期北京外城的增筑, 北京西山林木被砍伐用于建筑和烧制木炭, 使得这一地区的植被遭受重大改变。 $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物的比值大幅度降低, 石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值增大 3‰。尽管在此之后的气候条件有利于  $\text{C}_3$  植物的发育, 但这一地区的植被没有恢复到受人类破坏前的水平。通过与历史资料对比, 证明石笋中的  $\delta^{13}\text{C}$  记录的确能反映  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物比值的分配变化, 从而可以间接地反演古气候和人类活动的影响。

**关键词** 碳同位素 洞穴石笋 土壤二氧化碳 古气候 古植被 元大都 北京

作为六朝古都的北京, 在忽必烈建立元大都(1272年)之后, 开始成为全国的政治、经济和文化中心。继明成祖朱棣在北京建都后, 明朝中叶的北京曾是当时世界上最大的城市<sup>[1]</sup>。北京辉煌灿烂的历史成为中华民族的骄傲, 也为史学家和城市发展规划学家们提供了无价的研究素材。然而, 人们可曾想到这些辉煌的历史也使得自然生态与环境付出了沉重的代价。

尽管历史记录记载了一些当时古都北京的建立对森林资源的破坏, 然而, 这种破坏的痕迹是否能作为地质事件被保留下来? 迄今尚未见报道。在研究利用采自北京石花洞的石笋中高分辨率的稳定同位素记录重建古气候时, 笔者发现在过去的 700~400 a 之间,  $\delta^{13}\text{C}$  值有一大幅度升高。这一变化难以用古气候的变化和自然条件的作用来解释。对比历史记载资料, 发现这一  $\delta^{13}\text{C}$  值的升高可能是由于人类活动对森林植被的破坏而造成的。因此, 本文将论述石笋中  $\delta^{13}\text{C}$  记录的含义及其影响因素。结合古都北京的发展与森林资源的利用, 论证笔者的上述发现。这一研究具有以下意义: ① 在讨论过去全球变化(包括古气候、古环境), 尤其是近几百年来变化时, 应该将人类活动对自然界的影响与自然界本身的变化区分开来。② 某一地区植被的变化究竟能否在地质体中的  $\delta^{13}\text{C}$  记录中保留下来? 尽管 Cerling 和 Quade<sup>[2]</sup> 总结了全球不同地区的现代土壤  $\text{CO}_2$  中的  $\delta^{13}\text{C}$  值与当地植被的关系, 但还未有任何史料证实在某一地区由于植被的变化而造成  $\delta^{13}\text{C}$  在时间尺度上的变化。笔者的这一研究将为利用石笋中  $\delta^{13}\text{C}$  记录

注: 本文为北京西山石花洞研究项目和 IGCP379 项目之一; 美国国家自然科学基金资助。

本文 1997 年 7 月收到, 1998 年 1 月改回, 刘淑春编辑。

重建古植被的理论提供极为有利的证据。③ 高分辨率的石笋  $\delta^{13}\text{C}$  记录也可作为一种考古手段,映证历史的发展与自然生态的变化,从而为我国的历史文化提供科学素材。

## 1 石笋中 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的含义及其影响因素

岩溶洞穴次生碳酸盐岩(如石笋和石钟乳)的形成,首先是由于含饱和碳酸钙的渗出水进入洞穴时,由于水中的  $\text{CO}_2$  溢出或水的蒸发而造成  $\text{CaCO}_3$  过饱和,使得  $\text{CaCO}_3$  沉淀析出。母液中的  $\text{CO}_2$  是由于地表水在通过地表土壤时吸附和溶解土壤  $\text{CO}_2$ ,然后这一含有  $\text{CO}_2$  的溶液在通过石灰岩时又溶解围岩的  $\text{CaCO}_3$ 。 $\text{CaCO}_3$  的溶解能力取决于溶液中  $\text{CO}_2$  的分压。 $\text{CaCO}_3$  溶解的过程可分为两种情形<sup>[3]</sup>:开放体系中的石灰岩  $\text{CaCO}_3$  的溶解是指溶液  $\text{CaCO}_3$  始终与土壤  $\text{CO}_2$  气体进行交换;封闭体系中的石灰岩  $\text{CaCO}_3$  的溶解是指溶液在溶解  $\text{CaCO}_3$  时不存在与气相  $\text{CO}_2$  的交换,只有在溶液进入洞穴后才与洞内的大气交换。当然,在实际过程中, $\text{CaCO}_3$  的溶解可能处于两种体系之间。

Hendy<sup>[3]</sup>用化学方程式和数学模式详细地阐述了碳同位素在开放和封闭体系下的平衡分馏过程。Salomons 和 Mook<sup>[4]</sup>在 Hendy<sup>[3]</sup>模式的基础上做了一些简化。简单地说,碳酸盐母液中的溶解碳有 3 种形式:水相  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ 。溶液的碳同位素可表示为:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{[\text{CO}_2] \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + [\text{CO}_3^{2-}] \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

其中,  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$  分别为溶解  $\text{CO}_2$ 、碳酸氢根离子、碳酸根离子浓度。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{aq}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$  为这 3 种含碳形态的  $\delta^{13}\text{C}$  值。在溶液尚未溶解石灰岩围岩前,可据土壤  $\text{CO}_2$  分压及 pH 值计算平衡条件下各含碳离子浓度。如果已知土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值,便可用表 1 所列各平衡常数及  $\delta^{13}\text{C}$  在各含碳离子(或相)之间的分馏系数计算溶液  $\delta^{13}\text{C}$  值。由此可见,土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值是决定碳酸盐母液的控制因素。Munnich 等<sup>[5]</sup>、Hendy<sup>[3]</sup>和 Quade 等<sup>[6]</sup>的研究证明在石灰岩围岩溶解过程中,碳同位素的交换受特殊接触表面的限制,交换最终达到稳态平衡,对溶液  $\delta^{13}\text{C}$  值影响很小。据 Hendy<sup>[3]</sup>模式,假设土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-24\%$ ,石灰岩围岩  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $+1\%$ ,在开放体系下,最初沉淀  $\text{CaCO}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-13.2\%$ ,并且  $\text{CaCO}_3$  的  $^{14}\text{C}$  活

度与大气  $^{14}\text{C}$  平衡。在封闭体系下(即石灰岩溶解时没有气体  $\text{CO}_2$  存在),最初沉淀  $\text{CaCO}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-11.5\% \sim -10.5\%$ ,并且其  $^{14}\text{C}$  活度相当于大气  $\text{CO}_2$  的  $^{14}\text{C}$  活度的  $65\% \sim 50\%$ 。

Hendy<sup>[3]</sup>模式是一个稳态平衡模式。Dulinski 和 Rozanski<sup>[7]</sup>讨论了物理化学条件对动态碳酸盐溶解—沉淀过程的影响。其主要结论:①当溶液的  $\text{CO}_2$  分压高时, $\text{CaCO}_3$  沉淀的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化速度快,随着  $\text{CO}_2$  分压的降低, $\text{CaCO}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  趋于恒定。这是由于最初从溶液中快速逸出,

表 1 碳酸盐体系中化学平衡常数和碳同位素平衡分馏系数  
Table 1 Chemical equilibrium constants and carbon isotopic fractionation factors in the  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system

平衡常数和分馏系数	0℃	10℃	25℃
$K_{\text{CO}_2}, \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$	$7.19 \times 10^{-2}$	$5.24 \times 10^{-2}$	$3.38 \times 10^{-2}$
$K_1, \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq}) = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$7.27 \times 10^{-7}$	$3.69 \times 10^{-7}$	$4.35 \times 10^{-7}$
$K_2, \text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.40 \times 10^{-11}$	$3.45 \times 10^{-11}$	$4.70 \times 10^{-11}$
$K_w, \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$0.11 \times 10^{-14}$	$0.29 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-14}$
$K_{\text{sp}}, \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$6.46 \times 10^{-9}$	$5.25 \times 10^{-9}$	$3.98 \times 10^{-9}$
$\alpha_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{gas})}$	$-1.2\%$	$-1.1\%$	$-1.1$
$\alpha_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{gas})}$	$10.4\%$	$9.3\%$	$7.7\%$
$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2(\text{gas})}$	$10.3\%$	$9.2\%$	$7.6\%$
$\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{CO}_2(\text{gas})}$	$11.4\%$	$10.8\%$	$9.9\%$

度与大气  $^{14}\text{C}$  平衡。在封闭体系下(即石灰岩溶解时没有气体  $\text{CO}_2$  存在),最初沉淀  $\text{CaCO}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-11.5\% \sim -10.5\%$ ,并且其  $^{14}\text{C}$  活度相当于大气  $\text{CO}_2$  的  $^{14}\text{C}$  活度的  $65\% \sim 50\%$ 。

Hendy<sup>[3]</sup>模式是一个稳态平衡模式。Dulinski 和 Rozanski<sup>[7]</sup>讨论了物理化学条件对动态碳酸盐溶解—沉淀过程的影响。其主要结论:①当溶液的  $\text{CO}_2$  分压高时, $\text{CaCO}_3$  沉淀的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化速度快,随着  $\text{CO}_2$  分压的降低, $\text{CaCO}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  趋于恒定。这是由于最初从溶液中快速逸出,

CO<sub>2</sub> 气体带走<sup>12</sup>C,使溶液富集<sup>13</sup>C。当CO<sub>2</sub>分压降低到一定程度时,排气速率受HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子控制。他们计算了温度在5℃条件下,20s后溶液的排气速率便完全受HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子控制。②土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值越高,CaCO<sub>3</sub>沉淀的最初阶段δ<sup>13</sup>C值增加越快。③温度越高,排气速度增加,CaCO<sub>3</sub>的δ<sup>13</sup>C值略有增加。④封闭体系下,CaCO<sub>3</sub>沉淀的δ<sup>13</sup>C值高于开放体系下的CaCO<sub>3</sub>沉淀的δ<sup>13</sup>C值。Dulinski和Rozanski<sup>[7]</sup>指出前3种动力学因素均是发生在CaCO<sub>3</sub>沉淀1h之内。而实际上,我们所测的石笋的δ<sup>13</sup>C值至少是1a沉积的平均值,因此,可作为稳态系统来处理。

关于封闭体系与开放体系对石笋δ<sup>13</sup>C值的影响,在极端情况下<3‰(见前数据)。通常在自然条件下,碳酸盐岩系统处于这两种极端条件的混合,因此,这个条件的变化对δ<sup>13</sup>C影响远<3‰。另外,系统处于某一体系(开放体系,或封闭体系,或两者混合)条件下应相对稳定较长时间,除非有较大的气候或地质事件变化造成渗出水与气相CO<sub>2</sub>的接触发生改变。综上所述,记录的石笋δ<sup>13</sup>C变化反映了土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C的变化。下面将讨论土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值的含义。

自从Cerling<sup>[8]</sup>论证了利用土壤碳酸盐的δ<sup>13</sup>C来重建古气候变化之后,这一领域得到了长足的发展。此后,许多研究者利用土壤有机质、成壤矿物和生物成因矿物中的δ<sup>13</sup>C来研究古环境的变化<sup>[6,9~11]</sup>。然而,利用洞穴石笋中的δ<sup>13</sup>C记录来重建古环境和古植被的变化却少见报道。利用洞穴石笋中的δ<sup>13</sup>C记录的长处在于它可以获得高分辨率时间尺度的信息,易于准确的定年,以及不会遭受后期风化作用的破坏。这些都是研究古土壤剖面时难以得到的。

土壤CO<sub>2</sub>来自植物的光合作用,吸收大气CO<sub>2</sub>。由植物根部呼出的CO<sub>2</sub>及土壤有机物氧化分解释放出的CO<sub>2</sub>被储藏于土壤中。土壤的CO<sub>2</sub>浓度比大气CO<sub>2</sub>高上百倍。某地区土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值取决于该区的植物种类。自然界中,植物分3种类型:①C<sub>3</sub>植物在光合作用中遵循Calvin-Benson循环。这种植物包括树木、大多数灌木和冷季生长的草。这类植物的δ<sup>13</sup>C值为-25‰~-32‰。干旱环境生长的C<sub>3</sub>植物的δ<sup>13</sup>C比湿润条件下生长的C<sub>3</sub>植物的δ<sup>13</sup>C高<sup>[2,12]</sup>。②C<sub>4</sub>植物在光合作用时通过Hatch-Slack photosynthetic pathway。玉米、高粱、北美大草原的草和非洲与南美洲热带大草原的草属C<sub>4</sub>植物,这类植物喜生长于热季,受雨水条件控制较C<sub>3</sub>植物要弱的多。C<sub>4</sub>植物的δ<sup>13</sup>C值为-10‰~-14‰<sup>[2]</sup>。③CAM(Crassalacean Acid Metabolism)植物,如仙人掌。这类植物不是主要种类,其δ<sup>13</sup>C值介于C<sub>3</sub>与C<sub>4</sub>植物之间,一般不被提及。一个地区的土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值一般取决于C<sub>3</sub>和C<sub>4</sub>植物的比例,而这一比例又受气候条件所控制。在没有人类活动的影响时,夏季最低温度越高,土壤含水越低,C<sub>4</sub>植物的比例越高<sup>[13~15]</sup>。在这种条件下,土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C就越高。在对一些地区的现代土壤系统的研究之后,许多研究者已证实土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C能很好地反映C<sub>3</sub>和C<sub>4</sub>植物的相对比例<sup>[10,16~18]</sup>。

总之,当气候干热时,植被中C<sub>4</sub>植物的比例增加,造成土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值升高。反之,当气候湿冷时,C<sub>3</sub>植物的比例增加,土壤CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C值降低。这些δ<sup>13</sup>C值的变化被记录在土壤层下面的洞穴碳酸盐岩中,作为反演古植被和古气候的极好信息。本文要讨论的不仅是气候对植被及石笋δ<sup>13</sup>C记录的影响,而且要讨论人类活动对植被的影响。因为历史资料证实了本研究地区的植被发生了重大变化,这一变化应该反映在石笋的δ<sup>13</sup>C记录中。

## 2 3000 a来北京石花洞石笋中δ<sup>18</sup>O、δ<sup>13</sup>C及Mg/Sr记录

北京石花洞位于北京市城区西南55 km处的西山脚下。洞内次生碳酸盐岩非常发育。笔者在洞内第三层非景点处取得一个约21 cm高的石笋(S312)。其上部的13 cm生长连续。利

用 210PB 法, $^{14}\text{C}$  法和石笋生长纹层计数法测得该石笋的生长速率为  $0.04\sim 0.044\text{mm/a}$  [19]。笔者 [20] 曾发表了有关这一石笋的 3000 a 以来的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  记录,其分辨率约为 25 a (图 1)。之后,笔者等 [21] 又报道了该石笋顶部 (2 cm 厚) 的 500 a 以来的  $\delta^{18}\text{O}$  记录,分辨率为 3~5 a。这些研究表明,石笋中的  $\delta^{18}\text{O}$  记录在分辨率  $<10$  a 的时间尺度上主要反映了以降雨量为主的气候变化 [21]。降雨量增加,石笋  $\delta^{18}\text{O}$  值变轻;反之亦反。在分辨率介于 10~50 a 的时间尺度上反映了降雨和温度两者综合的气候变化。石笋  $\delta^{18}\text{O}$  值变轻,指示气候湿冷; $\delta^{18}\text{O}$  值变重,指示气候干热。在分辨率  $>50$  a 的时间尺度上主要反映以温度变化为主的气候信息。这样,石笋  $\delta^{18}\text{O}$  记录可以提供独立的气候变化信息,在此基础上便可讨论气候变化对植被的影响,以及自然条件变化对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  记录的影响,从中提取人类活动的信息。为了更进一步对比气候变化对石笋中稳定同位素的影响,在此笔者首次提供另一个有关气候变化的因子—— $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值 (图 1)。石笋碳酸盐中的 Mg 含量是与洞穴温度成正比的 [22~24]。简单地说,当  $\text{CaCO}_3$  沉淀时, Mg 与 Ca 发生置换或类质同相共沉淀。Mg 在固相和液相的分配系数  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  受温度的控制。实验和野外实测数据表明,  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  与温度成正比,其斜率为  $0.0006\sim 0.0017/^\circ\text{C}$  [22,24,25]。由于 Sr 与 Mg 的化学行为很相似,但其分配系数又不受温度的影响 [22,26,27], 因此,可以用 Sr 的含量来校正 Mg 在初始溶液中的变化。图 1 中的  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值即是表示经过 Sr 含量变化校正后 Mg 在固相和液相的分配系数。它与 Mg/Sr 值呈线性正比。这样,  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值即是反映 Mg/Sr 值,亦即反映了  $\text{CaCO}_3$  沉淀时的温度变化。 $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值增加,指示温度升高; $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值减小,指示温度降低。

图 1 展示了北京石花洞石笋 (S312) 3000 a 以来的  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  和  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值的变化记录。对比这些记录,可以发现 3000 a 以来北京地区的古气候变化可大致分为 8 个湿冷/干热交替的旋回。图中用数字表示的  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  和  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  减小的峰值为气候湿冷时期,用英文字母表示的  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  和  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  增大的峰值为气候干热时期。各记录的变化时期可以很好对比。 $\delta^{13}\text{C}$  的变化稍滞后于  $\delta^{18}\text{O}$  的变化,可以解释为气候对植

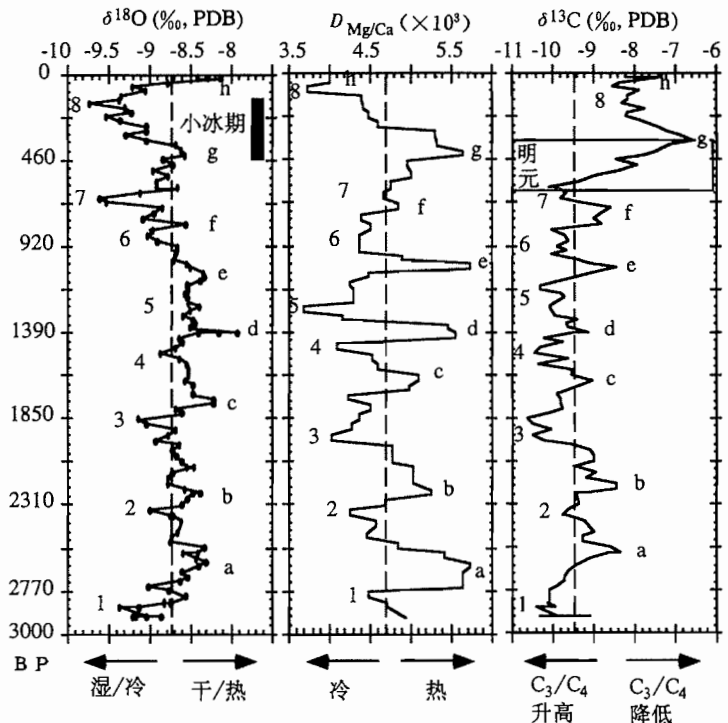


图 1 石笋 (S312) 3000 a 以来的碳氧同位素以及  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  值

Fig. 1  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  records for the past 3000 years in stalagmite (S312) in the Shihua cave

图中用数字表示的碳氧同位素以及  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  减小的峰值为气候湿冷时期; 用英文字母表示的碳氧同位素以及  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  增大的峰值为气候干热时期  
The  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and the decreasing peak values of  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  denoted by the figures represent the wet-cold climatic period, and the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  and the increasing peak values of  $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$  represent the dry-hot climatic period

被的影响有一个时间的滞后。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $D_{\text{Mg/Ca}}$ 的对比在变化的峰值时期上相吻合。但在某些峰值的变化强度上有差异,例如,在1250 a左右的第5个冷期时, $D_{\text{Mg/Ca}}$ 为3000 a中最小值,表示气温最低。但是 $\delta^{18}\text{O}$ 值的减小幅度却不明显。这是因为 $D_{\text{Mg/Ca}}$ 值仅反映了温度的变化,而 $\delta^{18}\text{O}$ 则反映温度和降雨量综合变化的结果。从理论上讲,气候变冷变湿使得 $\delta^{18}\text{O}$ 值同时向负值变化。但是如果气候变冷、变干,温度和降雨对 $\delta^{18}\text{O}$ 的作用将部分抵消。因此,这第5个冷期可能反映了气温降低,但降雨可能减少的时期。要定量地将温度和降雨对 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响区分开来,是一个复杂和困难的过程,尚待进一步研究。

从对比结果分析,当 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $D_{\text{Mg/Ca}}$ 值指示气候变冷变湿时, $\delta^{13}\text{C}$ 值变负。说明气候条件有利于 $\text{C}_3$ 植物生长,森林发育。当气候变干热时,有利于 $\text{C}_4$ 植物生长, $\text{C}_3/\text{C}_4$ 植物的比例降低,森林退化。纵观石笋(S312)3000 a来的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录,约650 a以来的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据难以完全用气候变化的影响解释。如果将3000 a来各记录的平均值代表整个时期的平均气候条件,可以发现, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $D_{\text{Mg/Ca}}$ 值是在平均值上下波动。500 a前的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也是围绕一个平均值变化的。也就是说,就自然条件对植被影响看, $\text{C}_3/\text{C}_4$ 植物的比例随着气候波动而变化。整个3000 a的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录平均值为 $-9.24\text{‰}$ ,除去600 a B P来的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,平均值为 $-9.46\text{‰}$ 。550 a B P来的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均高于这两个平均值。而且,从650 a B P到360 a B P, $\delta^{13}\text{C}$ 值增加 $3\text{‰}$ 。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\text{Mg/Sr}$ 值在这期间的变化均不大。虽然从360 a B P以来,气候条件对 $\text{C}_3$ 植物的发育极为有利, $\delta^{13}\text{C}$ 值显示 $\text{C}_3/\text{C}_4$ 植物的比例有所增加,但远没恢复到平均气候条件下的水平。这反映了从650 a B P来北京地区的人类活动,改变了这一地区的生态环境。下面将用历史资料证明这点。

### 3 北京城的历史与生态环境的变迁

北京市位于东经 $115^{\circ}25' \sim 117^{\circ}30'$ ,北纬 $39^{\circ}26' \sim 41^{\circ}03'$ 。西部的群山为太行山山脉的北段,称西山。北部和东北部的群山属燕山山脉,称军都山。虽然,北京的历史可以追溯到从3000 a前开始兴起的蓟城,以及春秋战国时期的燕国,自公元1012年开始,辽代的陪都南京(亦称燕京)才具有相当的规模<sup>[28]</sup>。辽代的南京(今北京)城郊人口约30万,城方圆三十六里。郊区沿山一带村落众多,山区森林发育<sup>[29]</sup>。1153年,金朝在北京建金中都。从东、西、南三面,在旧南京城的基础上向外大大扩展。最外面的一道城墙周长18.7 km<sup>[28]</sup>,居民总计达22.5万余户。经过几十年的战乱之后,蒙古人在1234年灭掉金朝,金中都北京城逐渐破败。1260年,元世祖忽必烈决定在北京建立元大都。根据汉族学者刘秉忠的建议,元大都选址在金中都的东北郊外,放弃了原来的旧城址。大都城周长28.6 km,城内宫殿富丽堂皇的程度是辽南京和金中都无法比拟的<sup>[28、30]</sup>。大都城修建期间,用于建筑城墙、宫殿的木材大量取自于西山<sup>[29]</sup>。不仅如此,元朝还设立了薪炭司,将西山和军都山的木材砍伐,烧成木炭供官用。由于森林的破坏,造成水土流失,卢沟河(今永定河,始有浑河、小黄河之称<sup>[29]</sup>)泥沙增多,河水泛滥。元大都在公元1270年,人口已发展到41万。公元1368年,元朝灭亡,明朝(1368~1644)建立。明成祖朱棣于公元1420年迁都北京。迁都之前,用14年时间改建北京城址,营造宫殿。嘉靖32年(1553年)又加筑北京外城。京城郊区及西山一带,大量修建庙宇<sup>[29]</sup>。人口由外城建筑前的67万(1491年)发展到70.6万(1579年)<sup>[30]</sup>。明朝北京地区河患增多,浑河尤多泛滥,改道频繁<sup>[29]</sup>。从上述资料来看,自元大都建立(1272年)以来,一直到明朝晚期(1553年),北京古城不断修建,京郊山区(尤其是西山)林木连续遭受严重破坏。这段时间刚好是650 a B P~360 a B P之间,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录大幅度增加的时期。这说明树木的砍伐,森林的退化导致了 $\text{C}_3$ 植物的比例大幅度降低。土

壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值随之升高,这一植被的变化被石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  记录保留下来。

360 a B P 以后,北京地区气候转向湿冷<sup>[20,21]</sup>,相当于全球的“小冰期”事件时期。这种湿冷的气候条件有利于  $\text{C}_3$  植物的生长。石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  有所减小(图 1),说明西山地区的植被  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物的比值有所增加。另外,可以供砍伐的树木大量减少,加之清朝开始后,运河的修建,漕运和铁路的发展,木材可由外地运来。所以,植被破坏有所缓解。但是由于北京从 15 世纪到 19 世纪(1800 年)一直是世界上最大的城市<sup>[1]</sup>,树木植被的发育难以保持,加之北方农作物,如玉米,高粱等  $\text{C}_4$  植物的耕种增加, $\text{C}_3/\text{C}_4$  植被的分配格局难以恢复到 650 a 以前的状态。

## 4 结语

洞穴石笋中的  $\delta^{13}\text{C}$  记录过去未受到重视,挖掘这一记录的地质意义对今后开展古气候和古环境的研究提供一种有效的地球化学手段。笔者结合前人对土壤  $\text{CO}_2$  的碳同位素以及洞穴石笋形成过程中  $\delta^{13}\text{C}$  的变化行为和影响因素,阐述了石笋中  $\delta^{13}\text{C}$  记录的含义。

石笋中  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化反映了土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化。后者的变化反映了  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物比例在受气候和人类活动影响下的变化。在干热气候条件下, $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物的比值降低,石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值增大;在湿冷的气候条件下, $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物的比值升高,石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值减小。这样,用石笋  $\delta^{13}\text{C}$  记录可以重建过去古植被、古气候和古环境的变化,为预测未来的自然界变化奠定基础。

笔者以历史资料为依据,论证了高分辨的石笋  $\delta^{13}\text{C}$  记录可以记载北京古都的发展历史和森林资源的破坏。这一记录表明了人类活动对自然生态的影响是非常严重的。如何综合治理生态环境,如何合理的利用自然资源,是人类面临的一个严峻的问题。

中国科学院地质研究所赵树森研究员、北京地质调查所吕金波高级工程师、北京石花洞管理委员会王秉军主任,及其它有关人员在野外工作中给予的支持和帮助,在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Skinner G W. The city in late imperial China. Standford Univ. Press. , 1977. 800.
- 2 Cerling T E, Quade J. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In: Swart P K et al. (eds.), Climate change in continental isotopic records. Amer. Geophys. Union, Monograph, 1993, 78:217~231.
- 3 Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different models of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, 35:801~824.
- 4 Salomons W, Mook K O. Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. In: Fritz P, Fontes J Ch (eds.), Handbook of environmental isotope geochemistry Z. The terrestrial environment B. Amsterdam, Elsevier, 1986. 239~269.
- 5 Munnich K O, Roether W, Thilo L. Dating of groundwater with tritium and  $\text{C}$ . Isotopes in Hydrology Proc. Int. Symp. I. A. E. A. , Vienna, 1967. 305~320.
- 6 Quade J, Cerling T E, Bowman J R. Systematic variations in carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevational transects in the southern Great Basin, United states. Geol. SC, Am. Bull. , 1989, 101:464~475.
- 7 Dulinski M, Rozanski K. Formation of  $\text{C}$  /  $^{12}\text{C}$  isotope ratios in speleothems: A semi-dynamic model. Radiocarbon, 1990, 32:7~16.
- 8 Cerling T E. The stable isotopic composition of soil carbonate and its relationship to climate. Earth Planet. Sci. Lett. , 1984, 71:229~240.
- 9 Amundson R G, Chadwick O A, Sowers J M, Doner H E. The relationship between modern climate and vegetation and the stable isotope chemistry of Mojave Desert soils. Quat. Res. , 1988, 29:245~254.
- 10 Cerling T E, Quade J, Wang Y, Bowman J R. Carbon isotopes in soils and paleosols as ecology and Paleoecology indicators. Nature (London), 1989, 341:138~139.

- 11 Kelly E F, Yonker C. Stable carbon isotope composition of paleosols: An application to Holocene. In: Swart P K, et al. (eds.), Climate change in continental isotopic records. Amer. Geophys. Union, Monograph, 1993, 78:233~239.
- 12 Ehleringer J R. Carbon isotope ratios and physiological processes in aridland plants. In: Rundel P W et al. (eds.), Applications of stable isotopic ratios to ecological research. Springer-Verlag, New York, 1988. 41~54.
- 13 Ehleringer J R. Implications of quantum yield differences on the distribution of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> grasses. Oecologia, 1978, 31:255~267.
- 14 Terri J A, Stowe L G. Climatic patterns and the distribution of C<sub>4</sub> grasses in North America. Oecologia, 1976, 23:1~12.
- 15 Tiezen L L, Senyimbamba M M, Imbamba S K, Troughton J H. The distribution of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> grass species along an altitudinal and moisture gradient in Kenya. Oecologia, 1979, 37:337~350.
- 16 Kelly E F, Amundson R G, Marino B D, Deniro M J. The stable isotope ratios of carbon in phyloliths as a quantitative method of monitoring vegetation and climatic change. Quat. Res., 1991, 35:222~233.
- 17 Kelly E F, Amundson R G, Marino B D, Deniro M J. Environmental and geological influences on the stable isotope composition of Carbonate in Holocene grassland Soil Sci. Soc. Am. J., 1991, 55:1651~1658.
- 18 Balesdent J, Mariotti A, Guillet B. Natural  $\delta^{13}\text{C}$  abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. Soil Biol. Biochem., 1987, 19:25~30.
- 19 Li H C, Ku T L, Chen W J, Jiao W J, Zhao S S, Chen T M, Li T Y. Isotope studies of Shihua Cave, Beijing ( I ); Radio-carbon dating and age correction of stalagmite. Seismology and Geology, 1996, 18:329~338.
- 20 李红春, 顾德隆, 陈文寄, 李铁英. 利用洞穴石笋的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  重建 3000 年以来北京地区古气候和古环境——石花洞研究系列之三. 地震地质, 1997, 19(1):77~86.
- 21 李红春, 顾德隆, Stott L D, 陈文寄. 高分辨率洞穴石笋稳定同位素应用之一: 京津地区五百年来的气候变化—— $\delta^{18}\text{O}$  记录. 中国科学(D辑), 1998, 28(2):181~186.
- 22 Gascoyne M. Trace element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. Jour. Hydrol., 1983, 61:213~222.
- 23 Goede A, Vogel J C. Trace element variations and dating of a late Pleistocene Tasmanian speleothem. Palaeogeog. Palaeoclimat. Palaeoecol., 1991, 88:121~131.
- 24 Katz A. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25~90°C and one atmosphere. Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37: 1563~1586.
- 25 Fuchtbauer H, Hardie L A. Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesium calcites; application to marine carbonate cements. Abstr. Geol. Soc. Am., Annu. Meet., Denver, Colo., 1976.
- 26 Katz A, Sass E, Starinsky A. Strontium behavior in the aragonite—calcite transformation; An experimental study at 40~98°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36:481~496.
- 27 Kinsman D J J, Holland H K. The co-precipitation of Cations with CaCO<sub>3</sub>-IV. The co-precipitation of Sr<sup>2+</sup> with aragonite between 16°C and 96°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33:1~17.
- 28 陈桥驿主编. 中国历史名城. 北京: 中国青年出版社, 1986. 456 页.
- 29 侯仁之主编. 北京历史地图集. 北京出版社, 1985. 127 页.
- 30 Sit V F S. Beijing: The nature and planning of a Chinese Capital city. John Wiley & Sons, 1995. 38.

### 作者简介

李红春,男,生于1960年1月。1995年获美国南加州大学地球化学专业博士学位。现为南加州大学地球科学系研究助理教授,从事低温地球化学、同位素地球化学的研究。通讯地址: 90089—0740,美国洛杉矶南加州大学地球科学系。

# Application of High-Resolution Carbon Isotope Record of a Stalagmite from the Shihua Cave, Beijing

—— $\delta^{13}\text{C}$  Record of Deforestation after the Establishment of the Grand Capital (Yuan Dadu) in 1272 A. D.

Li Hongchun, Gu Delong

(*Department of Earth Sciences, University of Southern California, Los Angeles, U. S. A.*)

Chen Wenji

(*Institute of Geology, State Seismological Bureau, Beijing, 100029, China*)

Yuan Daoxian

(*Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, 541004, China*)

Li Tieying

(*Beijing Institute of Geological Survey, Beijing, 102206, China*)

## Abstract

The carbon isotopic composition of stalagmite reflects the  $\delta^{13}\text{C}$  of soil  $\text{CO}_2$  above the limestone cave, which varies as a function of the relative proportions of  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  plants grown at that locality. The  $\text{C}_3$  plants, which include trees, most shrubs and herbs, and cool season grasses, prefer wet and cool climatic conditions for growth. They has  $\delta^{13}\text{C}$  values between  $-25\text{‰}$  and  $-32\text{‰}$ . The  $\text{C}_4$  plants, which include maize, sorghum, prairie grasses of subtropic, and savanna grasses of Africa and South America, have  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from  $-10\text{‰}$  to  $-14\text{‰}$ , and grow favorably under the conditions of higher minimum summer temperature and low soil moisture. Hence, at a given locality, the  $\text{C}_3/\text{C}_4$  plant ratio is modulated by changes in climate, and can be recorded by the  $\delta^{13}\text{C}$  of speleothems. We have measured the  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and Mg/Sr ratio of a stalagmite collected from the Shihua Cave in the Western Hills about 50 km southwest of Beijing. Using the  $\delta^{18}\text{O}$  and Mg/Sr records to infer climatic conditions for the past 3000 years, the authors have found that an increase in  $\delta^{13}\text{C}$  of the stalagmite occurred under warm and arid climatic conditions which favored the growth of higher proportions of  $\text{C}_4$  plants relative to  $\text{C}_3$ . However, the changes in  $\delta^{13}\text{C}$  of the stalagmite after Beijing became the capital of China cannot be fully explained by the natural variation in vegetation. During the Yuan Dynasty, the construction of the Grand Capital (Yuan Dadu) in 1272 A. D. consumed trees from the Western Hills. The construction continued at least until the late Ming Dynasty in 1553 A. D. , and resulted in a serious deforestation and reduced the  $\text{C}_3/\text{C}_4$  plant ratio in the region. The  $\delta^{13}\text{C}$  of the stalagmite during this period was elevated by  $3\text{‰}$ . The distribution pattern of  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  plants has never returned to the level prior to the deforestation events even though the climatic conditions since 360 a B P have been in favor of the growth of  $\text{C}_3$  plants.

**Key words:** carbon isotope; stalagmite; soil  $\text{CO}_2$ ; paleoclimate; paleovegetation; Grand Capital (Yuan Dadu); Beijing