

# 钙质超微化石的氧、碳同位素研究

## Oxygen and carbon isotopes of calcareous nannofossils

赵京涛, 曹奇原, 李铁刚

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: Q913

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2007)02-0068-04

有孔虫稳定同位素组成的研究已经成为迅速发展的古海洋学科完整的组成部分<sup>[1]</sup>。有孔虫壳体的<sup>18</sup>O含量( $\delta^{18}\text{O}$ )反映了海水的同位素组成<sup>[2]</sup>,可以提供海洋温度和盐度的信息,同时也是大陆冰盖体积增加和减小的灵敏指示者;有孔虫壳体的<sup>13</sup>C含量( $\delta^{13}\text{C}$ )已经用来研究海洋碳循环模式的变化,生产力和全球碳通量<sup>[3]</sup>。底栖有孔虫记录海底条件的变化<sup>[4-6]</sup>,而浮游有孔虫反映具有近表层水特性的信号<sup>[7]</sup>。与有孔虫相反,钙质超微化石稳定同位素信号作为古海洋学研究手段的调查却相对较少。钙质超微化石主要由方解石盘片组成(称为颗石),是由浮游植物,主要是颗石藻在上层150 m左右的水体中分泌的<sup>[8]</sup>。对于同位素古气候学的研究,颗石藻具有明显而独特的优势:(1)作为浮游植物,它们的生活范围限制在有光带,在大部分洋区,它们一般在50~100 m水深范围内繁盛<sup>[8]</sup>,因此,颗石的分泌只发生在近表层水温条件下。尽管对于个别属种而言其生存的水深范围可能较小,但是浮游有孔虫可以在表层至1500~2000 m水深范围的温度变化区间内分泌壳体。(2)颗石藻的地理分布很广,在除两极地区以外都有发现<sup>[8]</sup>。(3)颗石在第三纪和白垩纪的海相沉积中比有孔虫壳体更丰富。

### 1 钙质超微化石作为同位素载体的优点(对比有孔虫)

颗石的氧同位素信号可以代表表层水体的特征,这是由于颗石藻仅在透光层生长和钙化,因此携带表层水体的同位素特征<sup>[8]</sup>。有孔虫不仅在特定密度的水体中分泌壳体,而且可以根据水体中叶绿素最大值深度分泌壳体<sup>[9]</sup>,浮游有孔虫的一些属种在远深于透光带处进行配子钙化,从而使其在作为表层水体条件指示者时变得复杂化<sup>[10]</sup>,这会使它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 信号产生偏差,干扰古气候信号;而且与壳体大小有关的不平衡分馏也会强烈影响它们的 $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ 值。利用颗石作为同位素载体的另一个优点是,与大部分有孔虫相比,颗石方解石中镁的含量较低,单个晶体较大,这使它们不易溶解和重结晶。而且,根据

Thierstein和Berger<sup>[11]</sup>,颗石可能是特定临界间隔处唯一可以利用的碳酸盐化石,例如第三纪/白垩纪边界。这一边界,有孔虫个体小、含量少,许多内部填充再沉积方解石,导致它们无法用来进行稳定同位素研究。

### 2 钙质超微化石同位素样品处理方法

#### 2.1 混合种样品处理方法

由于颗石个体微小,所以从沉积物中分离单种十分困难。因此,以往主要是用混合种样品来进行稳定同位素分析<sup>[12-14]</sup>。具体处理方法如下:取一小块样品(约5 mg)放在100 mL的烧杯中,加入pH为9.4的缓冲液(氨水配制)50 mL浸泡24 h;之后把烧杯放在超声波仪中震荡10 s,用孔径25  $\mu\text{m}$ 的网筛和pH为9.4的缓冲液冲洗过滤样品,把小于25  $\mu\text{m}$ 的沉积悬浮液冲洗到另一烧杯中;接着把烧杯中的悬浮液沉淀48 h,把上层的清澈液体(小于4  $\mu\text{m}$ 的部分)用吸管吸掉,剩下4~25  $\mu\text{m}$ 的部分;最后把剩下的沉积物在40  $^{\circ}\text{C}$ 下烘干供同位素分析。

#### 2.2 单种样品分离方法

近年来钙质超微化石样品处理方法获得了新的进展,使颗石单种分离成为可能<sup>[15]</sup>,具体分离方法可以分为两步。第一步是样品的前期处理,方法如下:用四硼酸钠溶液(1 g/L)溶解样品(大约5 g),用25  $\mu\text{m}$ 的网筛筛选样品,取筛下物质做下一步处理;将筛选的样品倒入烧杯,加30%双氧水溶液,缓慢地加热至沸腾,大约1 h后,富含有机物质的黑色样品变成灰白色,说明有机物质已经氧化,这时迅速用碳酸钠溶液(pH 9.4)离心冲洗样品数次,然后用2%的氨

收稿日期: 2005-09-13; 修回日期: 2006-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90411014, 40506015)

作者简介: 赵京涛(1980),男,山东青岛人,在读博士,主要研究方向为海洋微体古生物和古环境, E-mail: zhaojingtao113@163.com

水溶液清洗样品,离心样品;接着用旋转振荡器(直径 35 cm, 28 r/min)进行 24 h 或更长时间的机械分散;最后用蒸馏水对已分离的样品进行 3 次离心清洗。第二步是建立密度沉降柱,通过“差异沉淀速度”法来获取单种样品,方法如下:对超微化石组分(4~25  $\mu\text{m}$ )用甲醇或乙醇进行稀释,制成悬浮液(密度为 0.79);用吸量管吸 1~5 mL 悬浮液到一 50 mL 离心管中,该管事先有 40 mL 含四硼酸钠的液体(质量浓度为 1 g/L,密度接近 1);根据斯托克斯法则,各种超微化石大小不同,密度也不同,所以沉降速率不同,经过 5 h 后,在离心管中含超微化石的悬浮液将分层,Stoll 和 Ziveri<sup>[15]</sup>已经证明“差异沉淀速度”法对分离较小的颗粒是有很有效的,尤其是 *Emiliania huxleyi*, *Gephyrocapsa* 和 *Florisphaera profunda*<sup>[15]</sup>。层位 1 中 *F. profunda* 相对含量在 90% 以上,而层位 5 中则富含 *Gephyrocapsa* 和 *E. huxleyi*<sup>[15]</sup>,吸取上述两个层位液体到试管中,离心富集,烘干来进行同位素分析。

### 3 深海沉积物中混合种钙质超微化石的氧、碳同位素

早在 20 世纪 70 年代中期,学术界就已经认识到超微化石同位素成分的古海洋学应用潜力。Anderson 和 Cole<sup>[12]</sup>率先对加勒比海一个柱状样和东太平洋 DSDP 82 站更新世样品中的颗粒组分进行了氧、碳同位素分析。几乎同时, Margolis 等<sup>[13]</sup>对取自南大洋的 3 个沉积岩心样品中的钙质超微化石氧、碳同位素进行分析,并与同一样品中的底栖、浮游有孔虫进行对比,发现钙质超微化石的  $\delta^{18}\text{O}$  曲线整体上与有孔虫密切的平行,包括晚第三纪和始新世-渐新世边界快速明显的温度变化;与浮游有孔虫相比,超微化石  $\delta^{18}\text{O}$  稍高,这可能表明生长过程中或死亡后由溶解产生的再平衡过程中,或沉积中二次结晶过程中不同的同位素分馏;然而,超微化石  $\delta^{18}\text{O}$  值比底栖有孔虫低,这指示了底栖有孔虫与底层水的同位素相关; Margolis 等<sup>[13]</sup>的研究中,277 站大部分超微化石样品  $\delta^{18}\text{O}$  值与浮游有孔虫相比相同或稍低,表明超微化石明显地记录了表层海水的同位素成分和温度。钙质超微化石  $\delta^{13}\text{C}$  曲线也表现出与有孔虫平行的趋势。279A 和 277 站  $\delta^{13}\text{C}$  值从底栖有孔虫到浮游有孔虫再到超微化石逐步的增加表明碳同位素反映了周围媒介的  $\delta^{13}\text{C}$  值,可以指示其生长过程中的水深。

由于底部冷水的影响,超微化石埋藏过程中或埋藏后的再平衡作用会产生较高的  $\delta^{18}\text{O}$  值,由于已

耗尽  $^{13}\text{C}$  的有机碳的加入,会产生较低的  $\delta^{13}\text{C}$  值<sup>[16]</sup>。在与有孔虫比较时,超微化石确实显示了一些与深部水发生再平衡的信息。与浮游有孔虫相比,277 站 28 孔和 281 站 6 孔样品中超微化石  $\delta^{13}\text{C}$  值较低,  $\delta^{18}\text{O}$  值较高。经过详细的电镜观察,发现这些岩心中大部分的超微化石显示出溶解和再结晶的证据,而且几乎没有完整的颗粒球保存。然而,如果样品中超微化石  $\delta^{13}\text{C}$  值较高,  $\delta^{18}\text{O}$  值较低,如 277 站的 4 和 9 孔,样品中却能保存大量完整的颗粒球和颗粒。Margolis 等<sup>[13]</sup>的研究结果表明,从保存完好的含多种超微化石的样品中得到的  $\delta^{18}\text{O}$  值可估计表层海水温度。如果与现代大洋  $\delta^{13}\text{C}$  曲线进行对比,  $\delta^{13}\text{C}$  曲线可反映底栖、浮游有孔虫和钙质超微化石的生长深度。

Anderson 等<sup>[17]</sup>研究了加勒比海 P6304 4 孔 3~25  $\mu\text{m}$  组分的氧、碳同位素组成以及颗粒的相对丰度。该孔氧同位素分析结果表现出至少到氧同位素 14 期的冰期间冰期锯齿型的特征模式。冰期间冰期的转换在锯齿尖角处反映很明显,颗粒氧同位素曲线各期边界的层位要比 *Globigerinoides sacculifer* 氧同位素曲线各期边界低  $10\text{ cm} \pm 1.5\text{ cm}$ 。假定这个差异是由样品的溶解导致的,那么两条曲线符合得很好。而且,3 个与颗粒  $\delta^{18}\text{O}$  曲线有关的具有生物地层划分意义属种的出现几乎完全与该区其他 9 个深海岩心晚第四纪氧同位素年代地层框架相吻合。对于这一吻合性,颗粒记录要优于有孔虫记录。颗粒的这种生物地层学和同位素变化的关系可以作为颗粒  $\delta^{18}\text{O}$  记录划分地层可靠性和准确性的依据。颗粒碳同位素组成的变化( $+1.1\text{‰} \sim +2.6\text{‰}$ )与氧同位素没有明显的相关性。一个可能的例外是末次冰消期,从晚更新世向全新世过渡时,  $\delta^{13}\text{C}$  下降了  $0.8\text{‰}$ 。

尽管颗粒和有孔虫的同位素地层学有明显的相似性,但是 P6304 4 孔颗粒组分和 *G. sacculifer* 的  $\delta^{18}\text{O}$  有两个明显的差异。首先,颗粒的  $\delta^{18}\text{O}$  相对于 *G. sacculifer* 高  $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$ 。这些差异部分可能是标准校正和不同实验室样品准备技术的不同造成的。另一方面,组分中不同属种氧同位素分馏的差异也是原因。第二,颗粒组分在冰期间冰期波动的振幅平均为  $2.4\text{‰}$ ,但是 *G. sacculifer* 仅为  $1.2\text{‰}$ 。由于浅水种 *G. sacculifer* 生活区间与颗粒藻相似,因此,在气候循环中它们的碳酸盐组分应该暴露在具有相同温度和氧同位素组分的海水中,并记录相同的  $\delta^{18}\text{O}$  分馏值。很明显,上述一种(或两种)碳酸盐的氧同位素被一种或多种其他因素系统的影响改变了,例如非平衡同位素分馏的变化,生存深度的变化或选择性溶蚀作用产生的同位素偏差。

## 4 颗石藻的氧同位素平衡及与温度的关系

关于有机体钙化过程中许多不平衡或“生命效应”起源的不确定性以及这些作用是一成不变的还是变化着的问题已经阻碍了氧、碳同位素在古海洋方面的应用。Dudley 等人<sup>[18-20]</sup>通过对 8 个现代颗石藻种的室内饲养试验,发现颗石藻与其生活海水之间同位素并不平衡,不同属种个体之间生命效应的影响极大。他们首先从海水中分离出藻种,然后在不同的温度下(12, 16, 20, 24 和 28℃)进行连续的无性繁殖批量培养。培养液为盐度 33 的海水,营养水平为  $f/2$ , 忽略硅酸盐。利用冷白荧光灯提供 14 h: 10 h 的亮: 黑光照循环,光照强度为 0.23 lx。最后用离心机把颗石藻分离,用烘箱烘干,然后在 400 °C ± 25 °C 的真空中烘烤,去除残留的有机质,然后进行同位素测试。试验结果表明,相对于平衡条件下沉淀的 CaCO<sub>3</sub> 的氧同位素值,8 种颗石藻可以分成氧同位素“较高”和“较低”两组:较高的种有 *Reticulofenestra sessilis*, *E. huxleyi* 和 *Gephyrocapsa oceanica*, 它们要比平衡条件下沉淀的 CaCO<sub>3</sub> 的  $\delta^{18}\text{O}$  高 1‰ 左右;较低的种有 *Calcidiscus leptoporus*, *Criocapsphaera carterae*, *Syracosphaera pulchra*, *Umbilicosphaera hultbertina* 和 *U. sibogae*, 平均低 2.5‰。

Ziveri 等<sup>[21]</sup>在前人研究成果的基础上,对颗石藻种间“生命效应”作了进一步的探索。8 个颗石藻属种的培养揭示了不平衡或“生命效应”占颗石氧、碳同位素组成变化的 5‰。在适宜的光照和富营养条件下进行培养,发现一系列不同属种颗石的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  与细胞分化率成正比,与细胞大小成反比。然而,当某一单种的生长速率随光照强度变化而改变时, $\delta^{18}\text{O}$  相对不变,同样,温度变化引起的单种生长速率的变化不会影响颗石的  $\delta^{18}\text{O}$ 。培养的 *G. oceanica* 和 *H. carteri*  $\delta^{18}\text{O}$  或培养温度与非生物碳酸盐一致。这就说明存在一种固定的特定种同位素分馏,而且不随细胞生理学因素变化。生命效应的不变性表明,只要在对多种组分进行分析或对超微化石组合变化进行统计时加入单种校正因子,颗石稳定同位素将为古海洋温度和海水化学的重建提供有力的证据。Ziveri 等认为,细胞大小及其对碳固定和二氧化碳分散率的控制是影响稳定同位素生命效应的首要因素。

## 5 钙质超微化石氧同位素“生命效应”影响校正

Dudley 和 Nelson 基于对 DSDP Site593 岩心浮

游、底栖有孔虫和钙质超微化石的详细研究,计算出钙质超微化石氧同位素“生命效应”影响校正因子<sup>[14]</sup>。各种“生命效应”校正值为: *gephyrocapsids* (桥石类), - 1.2‰; *E. huxleyi*, - 1.6‰; *C. leptoporus*, + 2.5‰; *Umbilicosphaera* sp., + 2.5‰; *Syracosphaera* sp., + 2.2‰; *Pseudoemiliana lacunosa*, - 1.6‰。总校正系数  $\sum f = (-1.2a - 1.6b + 2.5c + 2.5d + 2.2e - 1.6f) / 100$ , 其中 *a, b, c, d, e, f* 依次代表以上各个种的百分含量。 $\delta^{18}\text{O}(\text{vea}) = \delta^{18}\text{O}(\text{raw}) + \sum f$ , 其中  $\delta^{18}\text{O}(\text{vea})$  为校正后的氧同位素值,  $\delta^{18}\text{O}(\text{raw})$  为超微化石原始分析值。

DSDP Site593 站钙质超微化石稳定同位素值揭示了一些引起关注的、重要的关系:钙质超微化石和浮游、底栖有孔虫的  $\delta^{18}\text{O}$  信号通常是协调的,都能展示第四纪主要的震荡特征:超微化石的原始  $\delta^{18}\text{O}$  值通常高于浮游有孔虫 *Globigerina bulloides*, 然而,当对超微化石的  $\delta^{18}\text{O}$  进行生命效应调整后,结果会更加逼近或小于浮游有孔虫的  $\delta^{18}\text{O}$  值。与浮游有孔虫相比,超微化石的  $\delta^{18}\text{O}$  值显示了一个更大的冰期间冰期波动,显示出超微化石  $\delta^{18}\text{O}$  在间冰期最大程度的发散;在同位素第 8 期超微化石  $\delta^{13}\text{C}$  变化 ~ - 1.5‰, 同位素第 14 期附近  $\delta^{13}\text{C}$  变化 ~ + 1.2‰, Schiffelbein 等<sup>[22]</sup> 和 Anderson 等<sup>[23]</sup> 记录了超微化石  $\delta^{13}\text{C}$  在同位素第 8 期变化了 ~ - 0.9‰, 在同位素第 14 期变化了 ~ + 1‰。

## 6 结束语

与有孔虫相比,钙质超微化石的稳定同位素研究起步较晚,但是不可否认,作为古海洋学研究手段之一,钙质超微化石同位素具有不可取代的地位。纵观其研究历史,在与有孔虫同位素对比,及其自身反应机理的研究过程中,超微化石同位素已经显示出其作为有孔虫同位素佐证的强大潜力,甚至在某些方面已经超越了有孔虫。同时必须认识到,超微化石同位素还有许多不足之处,例如其种间“生命效应”的机理。因此,需要广大学者对其进行更深入和广泛的调查研究,协力推动超微化石同位素研究的发展。

参考文献:

- [1] 同济大学地质系. 古海洋学概论[M]. 上海: 同济大学出版社, 1989. 81-104.
- [2] Shackleton N J, Opdyke N D. Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 10<sup>5</sup> year and 10<sup>6</sup> year scale[J]. *Quaternary Research*, 1973, 3: 39-55.

- [3] Kroopnick P. The distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{TCO}_2$  in the world oceans [J]. **Deep Sea Research**, 1985, 32: 57-84.
- [4] Bender M L, Keigwin L D. Speculations about the Upper Miocene changes in abyssal Pacific dissolved bicarbonate  $\delta^{13}\text{C}$  [J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 1979, 45: 383-393.
- [5] Duplessy J C, Shackleton N J, Matthews R K, *et al.*  $\delta^{13}\text{C}$  record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean: implications for the carbon cycle and the global deep water circulation [J]. **Quaternary Research**, 1984, 21: 225-243.
- [6] Duplessy J C, Shackleton N J. Response of global deep water circulation to earth's climate changes 135 000~ 107 000 years ago [J]. **Nature**, 1985, 316: 500-507.
- [7] Labeyrie P, Duplessy J C. Changes in the oceanic  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio during the last 140 000 years: high-latitude surface water records [J]. **Palaeoclimatology and Palaeoecology**, 1985, 50: 217-240.
- [8] Okada H, Honjo S. The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific [J]. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, 1973, 20(4): 355-364.
- [9] Fairbanks R W, Wiebe P H. Foraminifera and chlorophyll maximum: Vertical distribution, seasonal succession, and paleoceanographic significance [J]. **Science**, 1980, 209: 1524-1526.
- [10] Duplessy J C, Blanc P L, Bè A W H. Oxygen  $^{18}\text{O}$  enrichment of planktonic foraminifera due to gametogenic calcification below the euphotic zone [J]. **Science**, 1981, 213: 1247-1250.
- [11] Thierstein H R, Berger W H. Injection events in ocean history [J]. **Nature**, 1978, 276: 461-466.
- [12] Anderson T F, Cole S A. The stable isotope geochemistry of marine coccoliths: a preliminary comparison with planktonic foraminifera [J]. **Journal of Foraminiferal Research**, 1975, 5: 188-192.
- [13] Margolis S V, Kroopnick P M, Goodney D E, *et al.* Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators [J]. **Science**, 1975, 189: 555-557.
- [14] Dudley W C, Nelson C S. Quaternary surface water stable isotope signal from calcareous nannofossils at DSDP Site 593, southern Tasman Sea [J]. **Marine Micropaleontology**, 1989, 13(4): 353-373.
- [15] Stoll H M, Ziveri P. Separation of monospecific and restricted coccolith assemblages from sediments using differential settling velocity [J]. **Marine Micropaleontology**, 2002, 46(1-2): 209-221.
- [16] Kroopnick P. Correlations between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $[\text{Sigma}]\text{CO}_2$  in surface waters and atmospheric  $\text{CO}_2$  [J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 1974, 22(4): 397-403.
- [17] Anderson T F, Steinmetz J C. Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils in a Pleistocene core [J]. **Nature**, 1981, 294(5893): 741-744.
- [18] Dudley W C, Goodney D E. Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture [J]. **Deep Sea Research**, 1979, 26A: 495-503.
- [19] Dudley W C, Duplessy J C, Blackwelder P L, *et al.* Coccoliths in Pleistocene-Holocene nannofossil assemblages [J]. **Nature**, 1980, 285(5762): 222-223.
- [20] Dudley W C, Blackwelder P, Brand L, *et al.* Stable isotopic composition of coccoliths [J]. **Marine Micropaleontology**, 1986, 10: 1-8.
- [21] Ziveri P, Stoll H, Probert I, *et al.* Stable isotope vital effects in coccolith calcite [J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 2003, 210(1-2): 137-149.
- [22] Schiffelbein P, Thierstein H R. Late Pleistocene coccolith isotope stratigraphy: effects of floral change [J]. **EOS Trans Am Geophys Union**, 1981, 62: 938.
- [23] Anderson T F, Steinmetz J C. Stable isotopes in calcareous nannofossils: potential application to deep sea palaeoenvironmental reconstructions during the Quaternary [J]. **Utrecht Micropaleontol Bull**, 1983, 30: 189-204.

( 本文编辑: 刘珊珊)