

湖北清江榨洞石笋中可溶硅的测定及其古气候意义研究

胡超涌¹, 黄俊华¹, 杨冠青¹, 唐璐¹, 方念乔²

(1. 中国地质大学测试中心, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学海洋地质中心, 北京 100083)

摘要: 洞穴石笋蕴含着丰富的古气候信息, 其正确解译有赖于各类古气候替代指标的开发. 应用改进的硅钼兰分光光度法测定湖北清江榨洞石笋中痕量可溶硅, 探讨其古气候的指示意义. 结果表明, 石笋中可溶硅含量记录了岩溶地下水的硅酸组成, 后者反映了气候控制下土壤的化学风化作用. 因而, 石笋可溶硅是一个潜在的古气候(特别是古湿度)替代指标.

关键词: 可溶硅; 石笋; 化学风化; 古气候.

中图分类号: P642.25; P532

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)04-0453-03

作者简介: 胡超涌(1964—), 男, 副研究员, 1997年毕业于中国地质大学研究生院, 获硕士学位. 现为中国地质大学(北京)博士研究生. 从事古海洋、古气候和古环境研究.

0 引言

作为古气候信息的载体, 洞穴沉积物具有分布广泛、年代易精确测定和信息丰富且保存完好等优点, 在过去全球变化研究中发挥着重要的作用. 洞穴石笋的生长机制灵敏地响应外部环境, 它的一些地球化学和地球物理特征^[1], 如氧碳同位素组成、微量元素 $w(\text{Mg})/w(\text{Sr})$ 比值、生长速率和发光性能等, 已成为古环境、古气候的重要替代指标^[2].

硅是自然界中最丰富的元素之一, 其循环过程贯穿地球的各个圈层. 因而, 硅是研究地质作用的良好示踪剂. 袁道先等^[3]分析了桂林盘龙洞和水南洞石笋中的硅总量, 发现冷气候有利于硅的聚集, 可能是冷湿条件下土壤冲蚀加强的结果. 但是, 对于石笋中可溶态的硅, 国内外尚缺少研究.

本文开发了一种分析小样量碳酸盐样品中可溶硅的方法, 用于测定湖北清江榨洞2号石笋中痕量可溶硅, 获取研究区过去9000 a以来地下水硅酸记录. 通过可溶硅和石笋氧碳同位素组成的对比, 探讨石笋可溶硅对古气候的指示意义.

1 材料和分析方法

石笋(Z-2)采自湖北省长阳土家族自治县渔峡口镇的清江半峡高程约200 m的榨洞^[4]. 采样时, 石笋表面有水膜, 洞顶向其滴水, 说明该石笋仍在生长. 石笋呈锥形, 长25 cm, 底部直径16 cm, 重量8 kg. 沿石笋的生长方向剖开样品, 可见色泽不一的生长纹层, 无明显沉积缺失. 沿剖面的中心轴, 以1~5 mm的间隔用钢质小刀刮取50件碳酸盐样品(每件10~20 mg), 用于测定可溶硅含量.

石笋的年龄和碳氧同位素组成见文献^[5]. 可溶硅测试使用改进的硅钼兰分光光度法^[6], 具体步骤为: 用电子天平(精度为0.000 01 g)称取约10 mg石笋碳酸盐样品置于10 mL具塞比色管中, 加入0.25 mol/L盐酸溶液3.0 mL. 完全溶解后, 用微量加液器加入5%钼酸铵溶液0.4 mL, 摇匀. 20 min后, 加入40%柠檬酸溶液0.2 mL, 摇匀后立即加入1.0 mL钼兰显色剂(含0.3%抗坏血酸的5 mol/L硫酸溶液), 用水冲至刻度, 摇匀. 放置40 min后, 在日立220A分光光度计上, 以试剂空白为参比, 测定720 nm波长下溶液的吸光度. 用标准曲线法计算SiO₂的量. 本法SiO₂的检出限为2.32 μg/g样品, 分析精度RSD=4.05%.

收稿日期: 2001-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 40172060; No.

49772171).

2 结果与讨论

2.1 石笋的生长机制和对气候的响应

由于生物作用(植物根系的呼吸和微生物作用下有机物的分解),喀斯特土壤中 CO_2 浓度很高,通常是大气中 CO_2 的几倍至几百倍.大气降水下渗过程中,溶解了这些 CO_2 ,生成了侵蚀性很强的碳酸溶液并强烈地溶解喀斯特灰岩,其反应式为: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.这种溶液通过岩石裂隙下渗于洞穴中,由于压力降低和 CO_2 逸出,导致 CaCO_3 过饱和而析出,分别在洞顶和地面上生成了石钟乳和石笋.溶液中的一些微量元素,如 Mg , Sr , Ba , Si , Mn 等,也会以吸附或共沉淀的形式沉积在石笋中.这些微量或痕量元素在石笋中的分布遵循化学热力学定律,与溶液性质、温度和压力等环境因素有关,是高分辨率古气候研究较为理想的替代指标.

2.2 湖北清江榨洞石笋的可溶硅记录及其古气候意义

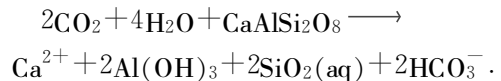
为了研究石笋可溶硅的古气候替代意义,笔者高分辨地测定了湖北清江榨洞石笋中可溶硅含量,结果见图 1.通过对比可溶硅记录和氧、碳同位素记录,探讨石笋可溶硅对气候变化的响应.

对石笋碳酸盐碳同位素的研究表明^[7],碳同位素组成主要响应当地植被的变化,是古湿度的良好指示器,氧同位素则受温度和湿度双重影响.一般认为, $\delta(^{13}\text{C})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 偏负,表示降水量大、气温低,气候湿冷;反之,若 $\delta(^{13}\text{C})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 偏正,说明气候干暖.湖北清江榨洞石笋可溶硅变化较好地吻合氧、碳同位素组成

的变化,表明可溶硅可以反映气候的干湿冷暖变化.其中,碳同位素和可溶硅近乎同步的变化,意味着可溶硅可能是一个潜在的古湿度替代指标.

2.3 石笋中可溶硅的来源及其与古气候的关系初探

硅是自然界广泛分布的元素之一,其丰度仅次于氧而居第二位.自然界中的硅大多数以矿物的形式存在,性质稳定,不溶于水.可溶硅指的是溶解态的硅酸.它是水溶性的,是自然界岩石风化作用的产物.就本研究而言,可溶硅是土壤中硅酸盐矿物风化的结果,其反应式可表示为:



可见,风化作用愈强,生成的 $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 数量愈多.

由于风化作用受气候和环境控制,特别是受湿度和温度的影响较为显著.因而可溶硅有望成为一个优良的古气候替代指标.现有的研究表明,土壤中硅酸盐矿物的风化受温度、有机物含量、土壤 CO_2 和水一岩比率等影响^[8].温度越高,风化作用越强,游离的可溶硅越多,即水溶液中硅的浓度就越大,石笋中可溶硅的含量也就越高;另外,较暖的气候下,生物作用强烈,植物生命力高,土壤有机质丰富,它们均对硅酸盐矿物的溶解起促进作用^[9].

气候的另一要素——降水量对石笋中可溶硅含量也有重要影响.降水多,土壤湿润,有利于硅酸盐矿物的风化、溶解.但是,由于降水的“稀释”效应,岩溶地下水中硅酸的浓度降低,那么石笋中可溶硅的含量低.

总之,气候暖干,石笋中可溶硅的含量较高.反之,气候湿冷,可溶硅的含量低.

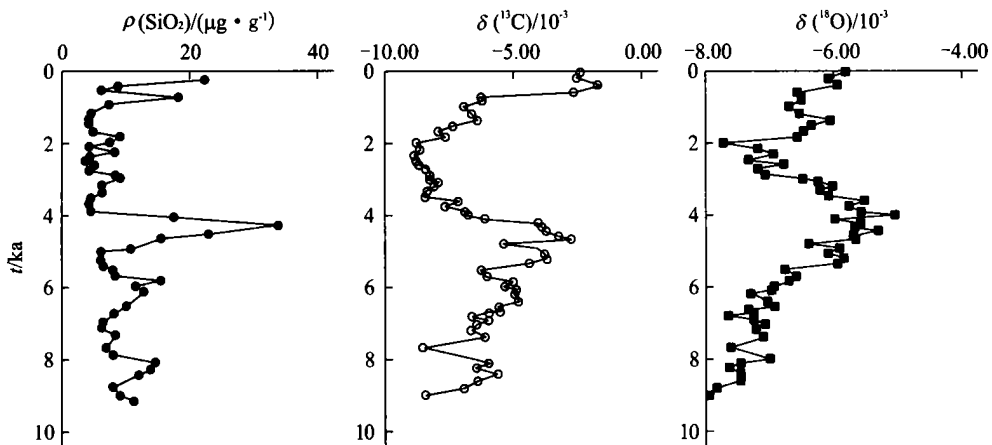


图 1 Z-2 石笋的可溶硅和碳氧同位素记录

3 结论

地下水中可溶硅来源于硅酸盐矿物的化学风化作用,受气候变化影响。气候干暖,地下水的可溶硅浓度高;反之亦然。洞穴石笋中可溶硅演变真实地记录了地下水的硅酸浓度变化,有望成为古气候(古湿度)替代指标。

参考文献:

- [1] Lauritzen S E, Lundburg J. Speleothems and climate: a special issue of Holocene [J]. *The Holocene*, 1996, 9(6): 643—647.
- [2] 黄俊华,胡超涌,周群峰.湖北清江和尚洞石笋的高分辨率碳氧同位素及古气候研究[J].*地球科学——中国地质大学学报*,2000, 25(5): 505—509.
HUANG J H, HU C Y, ZHOU Q F. High-resolution carbon and oxygen isotope records from stalagmite and palaeoclimate in Heshang cave, Qingjiang, Hubei Province [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 505—509.
- [3] 袁道先,覃嘉铭,林玉石,等.桂林20万年石笋高分辨率古环境重建[M].桂林:广西师范大学出版社,1999.
YUAN D X, QIN J M, LIN Y S, et al. High resolution palaeoenvironmental reconstruction up to 200 000 a with speleothems from Guilin [M]. Guilin: Guanxi Normal University Press, 1999.
- [4] 王增银,万军伟,姚长宏.清江流域溶洞发育特征[J].*中国岩溶*,1999, 18(2): 151—157.
WANG Z Y, WAN J W, YAO C H. Growth characteristics of karst system in Qingjiang watershed [J]. *Carsologica Sinica*, 1999, 18(2): 151—157.
- [5] HU C Y, HUANG J H, YANG G Q. Climate history of the middle reach of the Yangtze River over the past 9 000 years: a speleothem isotopic record from Zha cave, Hubei, China [J]. *Science of China (Series E)*, 2001, 43(Suppl): 118—121.
- [6] 李连仲.岩石矿物分析[M].第3版.北京:地质出版社,1991.
LI L Z. Analysis of rocks and minerals [M]. 3 Edition. Beijing: Geological Publishing House, 1991.
- [7] 李红春.洞穴碳酸盐测年和古环境、古气候研究[A].见:陈文寄.年轻地质体系的年代测定—新方法、新进展[C].北京:地震出版社,1999.
LI H C. Dating of cave carbonate and study on paleoclimate and paleoenvironment [A]. In: CHEN W J, ed. Dating of young geological system [C]. Beijing: Seismology Press, 1999.
- [8] Brady P V. The effect of silicate weathering on global temperature and atmospheric CO₂[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96(11): 18101—18106.
- [9] Berg A, Banwart S A. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163: 25—42.

Determination of Trace Dissolved Silicon in a Stalagmite from Qingjiang, Hubei, China, and Its Paleoclimatic Significance

HU Chao-yong¹, HUANG Jun-hua¹, YANG Guan-qing¹, TANG Lu¹, FANG Nian-qiao²

(1. Testing Centre, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Marine Geology Institute, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Speleothems contains abundant paleoclimatic information and the correct interpretation depends on the development of various paleoclimatic proxies. In this paper, an improved reduced molybdosilicic acid spectrophotometry is used to measure trace dissolved silicon in a stalagmite from Zha cave, Qingjiang, Hubei Province and reveals its indication of the paleoclimate. It is discovered that a 9 000 a dissolved silicon may have recorded the variability of local groundwater chemistry composition. Under the chemical weathering process, the dissolved silicon originated from the silicate in soil is found to be controlled by the weather condition. Therefore, the dissolved silicon may be a potential proxy for paleoclimate, especially for ancient moisture.

Key words: dissolved silicon; stalagmite; chemical weathering; paleoclimate.