

# 食物控制的陆生蜗牛碳同位素组成

刘宗秀 顾兆炎\* 吴乃琴 许冰

(中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029. \* 联系人, E-mail: [zgu@mail.igcas.ac.cn](mailto:zgu@mail.igcas.ac.cn))

**摘要** 陆生蜗牛壳体化石碳酸盐(文石,  $\text{CaCO}_3$ )稳定碳同位素组成已被用于解释过去古植被  $\text{C}_3/\text{C}_4$  光合作用类型的变化, 但是蜗牛壳体碳同位素组成是否取决于其食物碳同位素组成一直是争议的问题. 对黄土高原等地现生蜗牛软体躯干有机碳和壳体文石无机碳同位素组成测量表明, 壳体文石无机碳同位素  $\delta^{13}\text{C}_a$  分布范围为 $-13.1\text{‰} \sim -4.3\text{‰}$ ; 对应的软体躯干有机碳同位素  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  分布范围为 $-26.8\text{‰} \sim -18.0\text{‰}$ , 两者之间存在显著的相关关系( $\delta^{13}\text{C}_a = 1.021 \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + 14.38$ ;  $R = 0.965$ ;  $N = 31$ ), 壳体文石  $^{13}\text{C}$  相对于躯干平均富集( $14.2 \pm 0.8$ )‰. 由于蜗牛软体和食物碳同位素组成一致, 这样结果表明黄土高原陆生蜗牛壳体碳同位素组成可以反映其食物的同位素特征和潜在生态背景. 进而认为: (1) 蜗牛碳酸盐壳体中的碳主要来自于蜗牛代谢(呼吸)作用产生的  $\text{CO}_2$ ; (2) 蜗牛休眠、壳体封闭时期壳内  $\text{CO}_2$  与体液  $\text{HCO}_3^-$  之间碳同位素处于平衡分馏状态; 蜗牛活动时期  $\text{CO}_2$  的释放, 壳体文石形成, 碳同位素动力分馏作用发生, 导致壳体文石  $^{13}\text{C}$  富集程度显著高于同位素平衡分馏值.

**关键词** 碳同位素 陆生蜗牛 黄土高原

海洋中无脊椎动物壳体碳酸盐稳定同位素对古气候学和古海洋学发展起到了不可替代的作用, 然而陆相无脊椎动物壳体碳酸盐稳定同位素能否在古气候研究中发挥作用一直是人们探讨的科学问题. 中国北方风成黄土沉积可以追溯到 22 Ma 前<sup>[1]</sup>, 已成为陆相古气候研究的重要支柱. 黄土中有丰富的陆生蜗牛壳体化石<sup>[2]</sup>, 其组合生态特征已证明蜗牛响应气候变化迅速而敏感, 是高分辨率的气候替代指标<sup>[3-6]</sup>. 但是, 黄土中蜗牛壳体碳酸盐碳、氧同位素组成在古环境研究中仍未发挥其应有的作用, 除了部分技术原因外, 主要是对蜗牛壳体同位素的气候和生态环境意义缺乏深刻的理解. 因此, 研究中国北方陆生蜗牛同位素组成的生态和环境效应对黄土 - 古土壤序列等沉积物古气候环境的重建具有积极意义.

20 世纪 70 年代末以来对陆生蜗牛壳体稳定同位素研究认为, 壳体碳酸盐稳定同位素组成具有再现古植被和重建古气候环境变化的能力, 但是, 壳体碳酸盐(文石)碳同位素组成能否反映蜗牛有机食物(主要为植物和植物残体碎屑腐殖质)的碳同位素组成一直是争议的问题. DeNiro 和 Epstein<sup>[7]</sup> 饲养动物的实验首次表明, 莴苣( $\text{C}_3$ )饲养的陆生蜗牛的软体躯干、代谢呼吸作用产生  $\text{CO}_2$  ( $\text{MCO}_2$ )、粪便以及壳体中不溶有机物质  $^{13}\text{C}$  丰度相对于食物没有显著差别, 仅富集 1‰, 壳体文石相对食物  $^{13}\text{C}$  富集 14.2‰. 这说明通过测量碳同位素组成可以分析蜗牛食物的类型. 之后,

Magaritz 等<sup>[8,9]</sup> 认为陆生蜗牛和海洋软体动物一样, 其壳体碳酸盐碳同位素组成受体液碳酸盐溶液碳同位素组成控制, 后者则与蜗牛生活环境空气  $\text{CO}_2$  同位素处于平衡分馏状态, 蜗牛壳体  $\delta^{13}\text{C}$  反映其食物的同位素特征具有一定的局限性.  $^{14}\text{C}$  测量说明干旱区现生蜗牛壳体中含有一定量的老碳, 最多可达 30%<sup>[10,11]</sup>, 这是蜗牛摄取无机碳酸盐满足壳体生长需求的结果, 因此土壤无机碳酸盐  $\delta^{13}\text{C}$  可能对蜗牛壳体  $^{13}\text{C}$  丰度产生影响. 然而, Francey<sup>[12]</sup> 认为, 蜗牛壳体文石  $\delta^{13}\text{C}$  值记录了其食物碳同位素组成的变化, 壳体相对有机体富集  $^{13}\text{C}$  是与  $\text{MCO}_2$  平衡分馏的结果, 后者与有机体有相同  $\delta^{13}\text{C}$  值. Stott<sup>[13]</sup> 的蜗牛饲养实验支持 Francey<sup>[12]</sup> 的观点, 发现蜗牛壳体碳酸盐与蜗牛软体躯干  $\delta^{13}\text{C}$  值具有恒定的差值, 并认为这是壳体与呼吸代谢作用产生的  $\text{CO}_2$  同位素平衡分馏的结果. 但是, Stott<sup>[13]</sup> 忽略了壳体  $^{13}\text{C}$  富集程度显著高于文石/ $\text{CO}_2$  平衡分馏值的事实. 最近的研究<sup>[14]</sup> 提出了蜗牛壳体同位素通量平衡模型, 根据这个模型壳体  $^{13}\text{C}$  相对于蜗牛食物富集程度在 0~16‰ 之间都是合理的分布范围, 也就是说壳体碳同位素组成在反映蜗牛食物碳同位素特征方面具有很大的不确定性. 另外, 至今没有可靠数据显示野生蜗牛壳体碳酸盐与食物同位素组成的关系.

鉴于上述原因, 我们采集了黄土高原不同环境下的现生蜗牛样品, 试图通过分别分析蜗牛壳体文

石和软体躯干的无机和有机碳同位素组成, 确定陆生蜗牛壳体碳酸盐与食物碳同位素组成的关系, 探讨蜗牛壳体碳酸盐与 CO<sub>2</sub> 的分馏作用.

### 1 样品与分析方法

2004 年 8 月至 10 月, 本文第一作者对黄土高原等地半干旱、半湿润和湿润地区的现生蜗牛进行了样品采集(图 1). 半干旱地区的样品来自于黄土高原西部的兰州、会宁、榆中、白银、固原等地, 半湿润地区的样品来自于黄土高原东部的西峰、洛川、宝鸡、西安、渭南, 太原, 以及华北平原郑州、北京等地, 湿润地区的样品来自四川盆地的资阳和长江下游的镇江. 这些样品采集地点分布于海拔 2~2010 m 高度, 年平均温度 6~17 °C, 5~10 月平均 14~23 °C, 年平均降水量 250~1000 mm, 5~10 月平均 230~820 mm. 采集到的现生蜗牛主要为华蜗牛属几个种, 它们主要为: *Cathaica gansuica*, *C. cunlunensis*, *C. pulveraticula*, *C. Pulveratrix* 等种类(详见表 1). 前两种来自于黄土高原西部半干旱地区, 其余来自半湿润地区和湿润地区. 蜗牛样品采集后, 立即分成软体躯干和壳体, 并对应编号保存.

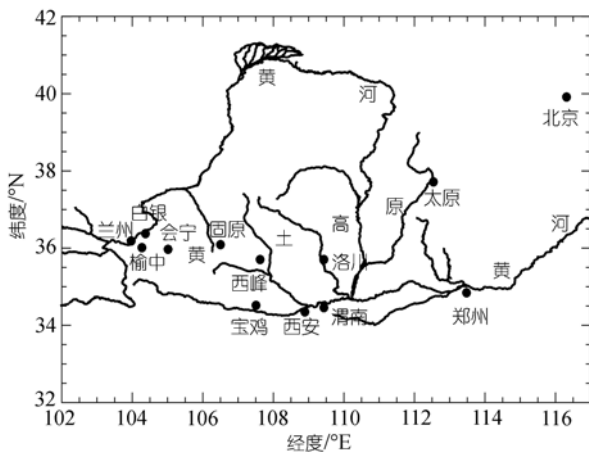


图 1 黄土高原现生陆生蜗牛样品采集地点(●)

对采集的蜗牛样品首先进行了壳体文石的稳定同位素分析. 壳体用超声波清洗去除壳体表面沉积物和有机质, 90 °C 烘干后, 研磨至 100 μm 以下粒度; 然后加 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进一步去除有机质, 清洗烘干; 最后壳体粉末样品与 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在 25 °C 下恒温反应一昼夜, 收集纯化反应产生的 CO<sub>2</sub> 气体供质谱仪测量碳同位素组成.

其次, 根据壳体文石碳同位素分析数据, 在数据分布全范围内, 选择了 31 个不同壳体碳同位素组成

的蜗牛软体躯干样品进行了有机碳同位素测量. 蜗牛软体躯干首先用 3 N HCl 浸泡去除可能混入的无机碳, 清洗烘干; 然后研磨成粉末与 CuO 混合装入石英管, 780 °C 真空灼烧 6 h, 待有机质完全氧化后, 冷却、收集、纯化 CO<sub>2</sub> 气体, 最后在质谱仪上测量碳同位素组成.

分析的样品中, 有的是单个蜗牛样品, 有的是同一地点同种蜗牛多个(5~10)单体的组合样品. 所有样品碳同位素测量均在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室 Finnigan MAT-252 质谱仪上进行的. 蜗牛壳体文石和软体躯干样品碳同位素组成 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比值分别用相对于 PDB 标准的千分差 δ<sup>13</sup>C<sub>a</sub> 和 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 表示:

$$\delta^{13}C_a \text{ 或 } \delta^{13}C_{org}(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{样品}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000, \quad (1)$$

数据的标准偏差(1σ)皆为 0.1‰, 其中, 质谱测量偏差为 0.01‰, 重复偏差 0.1‰.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 蜗牛碳同位素特征

来自黄土高原等地的现生陆生蜗牛软体躯干和壳体文石一一对应的碳同位素组成 δ<sup>13</sup>C<sub>a</sub> 和 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 列于表 1 中, 它们具有下列特征:

( ) 软体躯干 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 与壳体文石 δ<sup>13</sup>C<sub>a</sub> 具有相近的变化幅度. δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 分布范围为 -26.8‰ ~ -18.0‰, 最大变化幅度 8.8‰; 对应的 δ<sup>13</sup>C<sub>a</sub> 分布范围为 -13.1‰ ~ -4.3‰, 最大变化幅度为 8.8‰.

( ) 壳体文石相对于软体躯干显著富集 <sup>13</sup>C, 富集程度因子 Δ<sup>13</sup>C 变化范围为 13.1‰~15.9‰, 平均集中在 (14.2 ± 0.8)‰.

( ) 软体躯干与壳体文石碳同位素组成具有密切的线性正相关关系(图 2), 最小二乘法拟合获得

$$\delta^{13}C_a (\pm 0.77) = (1.021 \pm 0.052) \delta^{13}C_{org} + (14.38 \pm 1.18), \quad (2)$$

相关系数高达 0.965(N = 31).

( ) 黄土高原半干旱地区(表 1 中兰州和会宁等地)陆生蜗牛无论是壳体文石还是软体躯干似乎都比半湿润地区(表 1 中西安、渭南、郑州和北京等地)蜗牛更加富集 <sup>13</sup>C.

#### 2.2 蜗牛壳体碳的来源

动物有机体碳同位素组成与其食物密切相关 [2], 往往具有相近的有机碳同位素组成, 尤其是食草类动物(从昆虫到哺乳动物)整个躯干组织的同位素组

表1 黄土高原现生陆生蜗牛软体躯干和壳体文石碳同位素组成( $\delta^{13}C_{org}$ ,  $\delta^{13}C_a$ )<sup>a)</sup>

地点	种属	样品编号	$\delta^{13}C_{org}$ (‰, PDB)	$\delta^{13}C_a$ (‰, PDB)	$\Delta^{13}C$ (‰)
兰州	<i>Cathaica gansuica</i>	GS-LZ-11	-18.05	-4.65	13.64
		GS-LZ-12	-18.09	-4.34	14.01
		GS-LZ-13	-19.69	-5.24	14.73
		GS-LZ-14	-19.71	-5.73	14.26
		GS-LZ-18	-21.02	-6.09	15.25
会宁	<i>Cathaica gansuica</i>	GS-HL-THS-11	-18.76	-4.90	14.12
		GS-HL-THS-13	-18.89	-5.38	13.77
		GS-HL-THS-12	-18.91	-5.30	13.87
		GS-HL-THS-20	-19.55	-5.54	14.29
		GS-HL-THS-15	-19.70	-5.89	14.09
		GS-HL-THS-19	-20.45	-6.13	14.62
榆中	<i>Cathaica cunlunensis</i>	GS-YZ-11~20*	-22.67	-7.68	15.34
白银	<i>Cathaica cunlunensis</i>	GS-BY-SC-11~20*	-24.49	-9.58	15.28
固原	<i>Cathaica pulveratricula</i>	LX-GY-YZB-1~10*	-24.09	-8.84	15.63
西峰	<i>Cathaica pulveratricula</i>	GS-XF-DZ-56~65*	-23.64	-8.14	15.87
洛川	<i>Cathaica</i> sp.	SX-LY-1~5*	-23.20	-7.91	15.65
	<i>Cathaica pulveratricula</i>	SX-LY-11~15*	-21.82	-8.16	14.03
宝鸡	<i>Cathaica pulveratricula</i>	SX-BJ-SLX-1~10*	-24.88	-12.13	13.08
西安	<i>Cathaica pulveratricula</i>	SX-XA-BQQ-34~38*	-24.37	-10.89	13.82
渭南	<i>Cathaica pulveratricula</i>	SX-WL-GY-1	-24.64	-10.97	14.01
		SX-WL-GY-4	-25.86	-12.88	13.33
		SX-WL-GY-8	-26.48	-13.11	13.74
郑州	<i>Cathaica pulveratricula</i>	HL-XY-JQ-29*	-22.89	-9.64	13.56
		HL-XY-JQ-16~20*	-23.27	-10.37	13.20
太原	<i>Cathaica pulveratricula</i>	SX-TY-JQ-1~5*	-25.35	-12.15	13.54
		SX-TY-JQ-31~35*	-25.36	-11.89	13.82
北京	<i>Cathaica pulveratricula</i>	BJ-DZS-7-16-9	-24.23	-11.46	13.09
	<i>Bradybaena similis similis</i>	BJ-DZS-7-16-16	-24.98	-11.30	14.04
资阳	<i>Pseudobuliminus nanchongensis</i>	SC-CS-21*	-22.71	-9.26	13.76
	<i>Mastigeulota kiangsinsensis</i>	SC-CS-1~5*	-25.35	-11.30	14.41
镇江	<i>Bradybaena ravidia redfieldi</i>	NJ-1~10*	-26.77	-12.33	14.84
平均			-22.23±2.67	-8.68±2.87	14.21±0.77

a) \* 表示多个单体样品;  $\Delta^{13}C = \left( \frac{\delta^{13}C_a + 1000}{\delta^{13}C_{org} + 1000} - 1 \right) \times 1000$

成几乎与食物没有显著的差别, 这样特征已成为进行生态学研究的重要依据 [15]。用C<sub>3</sub>植物(如莴苣)和C<sub>4</sub>植物(如玉米)饲养的陆生蜗牛实验 [7,13]已经证明, 软体躯干有机碳同位素  $\delta^{13}C$ 相对于食物几乎没有差别, 仅富集 1‰。因此, 表 1 中软体躯干碳同位素  $\delta^{13}C_{org}$  数据应是黄土高原不同地区现生蜗牛样品食物碳同位素组成的反映。

蜗牛文石壳体从体液中分泌形成, 理论上, 碳同位素组成主要取决于体液中溶解的无机碳同位素组

成, 而后者与碳的来源及同位素分馏作用有关, 温度的影响是次要的。蜗牛体液溶解的无机碳可能有三种来源: ( ) 与其食物有相同的  $\delta^{13}C$ 值的MCO<sub>2</sub> [7,12], ( ) 与蜗牛体液交换的环境CO<sub>2</sub>气体 [8,9], ( ) 蜗牛摄入的碳酸盐 [9,10]。

从统计学来说, 黄土高原现生蜗牛样品软体躯干  $\delta^{13}C_{org}$  与壳体文石  $\delta^{13}C_a$  高度的协同变化( $R = 0.965$ , 图 2)说明,  $\delta^{13}C_a$  的 93%以上的变化是由食物同位素组成变化引起的, 因为软体躯干  $\delta^{13}C_{org}$  一致于食物

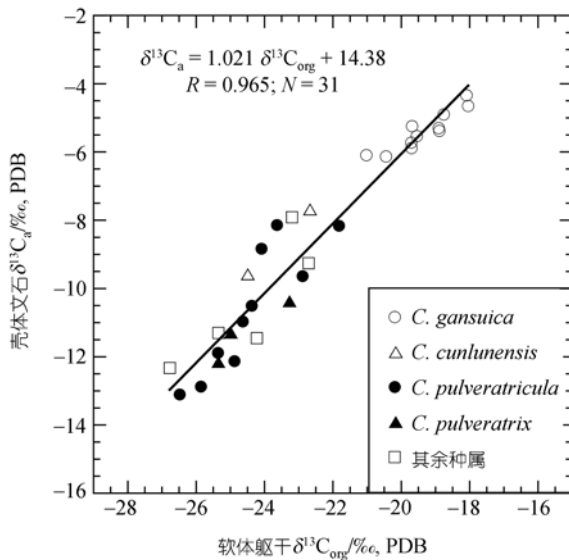


图 2 黄土高原等地现生陆生蜗牛壳体文石与软体躯干碳同位素组成的关系  
显示两者具有相同的碳来源

的碳同位素组成; 拟合方程(2)  $\delta^{13}C_{org}$  的斜率在  $1.021 \pm 0.052$  进一步说明,  $MCO_2$  是蜗牛壳体碳的主要来源, 来自环境大气  $CO_2$  的成分和摄入的碳酸盐对壳体同位素没有显著影响, 因为当壳体碳酸盐碳为多来源时, 理论上  $\delta^{13}C_{org}$  的斜率应显著小于 1. 我们工作进一步支持先前的蜗牛饲养实验 [13] 的结果, 即: 无论是  $C_3$  光合作用类型的莴苣饲料 ( $\delta^{13}C = -27\%$ ) 还是  $C_4$  光合作用类型的玉米 ( $\delta^{13}C = -10\%$ ) 饲料, 添加与未添加  $CaCO_3$  ( $\delta^{13}C = -3.8\%$ ) 饲养的蜗牛壳体文石的  $\delta^{13}C$  值都没有显著差别. 尽管蜗牛饲养实验 [13] 已经认识到大气  $CO_2$  对壳体碳同位素组成也无显著的影响, 但是, 此实验是在稳定实验室条件下进行的单种蜗牛 (*Helix aspersa*) 实验, 不具备自然界复杂多变的环境. 我们的数据来自黄土高原等地不同海拔高度和不同气候类型地区多种蜗牛样品, 无疑蜗牛生活环境也具有变化的  $CO_2$  分压和  $\delta^{13}C$  值, 因此黄土高原等地蜗牛软体躯干与壳体碳同位素组成的线性关系更有力地支持了壳体  $\delta^{13}C_a$  值能够反映蜗牛食物的碳同位素特征的观点 [12].

### 2.3 碳同位素的分馏

陆生蜗牛壳体碳酸盐除了有碳来源争议外, 壳体与来源碳 ( $CO_2$  气体形式) 同位素分馏过程至今仍有不同的认识. 质量平衡模型 [10] 假定形成文石的蜗牛体液中溶解的碳酸盐与  $MCO_2$  不发生同位素分馏;

Stott [13] 认为这是一个平衡分馏过程; 而通量平衡模型 [14] 介入了  $CO_2$  扩散动力分馏作用 [16]. 黄土高原蜗牛壳体相对于软体躯干显著富集  $^{13}C$  的事实显然不支持质量平衡模型 [10]. 尽管 Stott [13] 认为壳体文石稳定地富集  $^{13}C$  是与  $MCO_2$  同位素平衡分馏的结果, 但是由于 15~25 时  $HCO_3^-$  与  $CO_2$  气相和液相的平衡分馏系数分别为  $1.00910 \sim 1.00798$  [17] 和  $1.01022 \sim 1.00905$  [17, 18], 另外, 文石/ $HCO_3^-$  的平衡分馏系数为  $1.0027$  [19], 也就是说, 平衡分馏导致文石富集  $^{13}C$  在 12.9‰~10.7‰ 范围内 (图 3 区域 1), 因此, 用平衡分馏模型 [13] 也难以解释黄土高原现生蜗牛壳体文石  $^{13}C$  相对于软体躯干平均富集高达 14.2‰ 的现象 (图 3). 根据通量平衡模型 [14] 壳体碳同位素组成将取决于体液溶解的  $CO_2$  ( $HCO_3^-$ ) 输出 (文石沉淀)/输入 ( $MCO_2$ ) 通量比值, 当输出通量趋于 0 时, 蜗牛壳体碳酸盐相对输入的  $CO_2$  富集  $^{13}C$  程度达到极大值 (图 3 区域 3 = 文石/ $CO_2$  平衡分馏值 +  $CO_2$  扩散分馏值 4.4‰ [16]), 当输出与输入通量相等时, 壳体相对于  $CO_2$  几乎不富集  $^{13}C$ , 也就是说, 壳体与蜗牛食物  $\delta^{13}C$  差异是不稳定的. 虽然这个模型可以解释各种研究 [13, 14, 20, 21] 获得的蜗牛壳体和其相伴的不同有机物质碳同位素数据包括黄土高原蜗牛碳同位素数据, 但是, 它使得运用蜗牛壳体碳同位素数据反映蜗牛食物来源变得十分困难. 尤

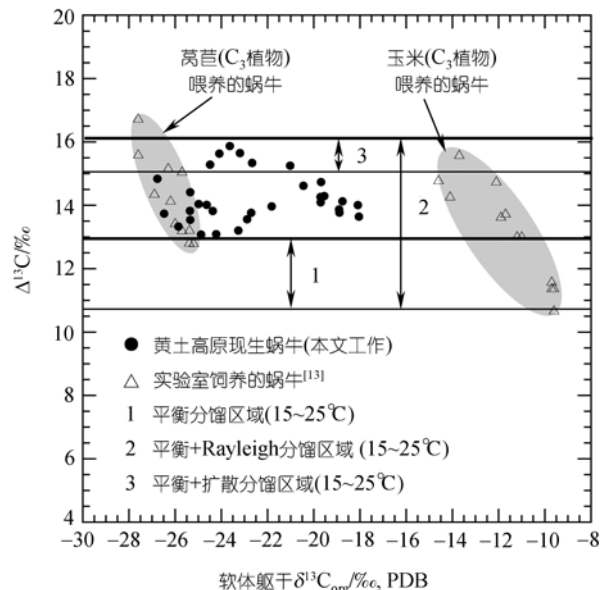


图 3

黄土高原等地现生陆生蜗牛和实验室饲养的蜗牛 [7, 13] 壳体文石  $^{13}C$  富集程度 ( $\Delta^{13}C$ , 见表 1) 与软体躯干碳同位素组成的关系以及碳同位素的分馏作用, 显示蜗牛壳体文石  $^{13}C$  相对于代谢呼吸作用产生的  $CO_2$  富集程度最接近于具有 Rayleigh 过程的碳同位素分馏幅度

其值得注意的是，蜗牛饲养实验<sup>[13]</sup>获得的壳体文石相对于软体躯干富集<sup>13</sup>C程度相对稳定、集中， $\Delta^{13}\text{C}$ 值平均为(13.7±1.8)%，黄土高原蜗牛 $\Delta^{13}\text{C}$ 值更加集中，平均为(14.2±0.8)%，并不像通量平衡模型<sup>[14]</sup>允许的那样发散(0~17.3%)。实际上，蜗牛软体躯干碳同位素组成最接近于MCO<sub>2</sub>碳同位素组成，而其他相关有机物质与MCO<sub>2</sub>在碳同位素组成上都有一定偏差<sup>[13,20]</sup>。因此，我们认为陆生蜗牛壳体碳酸盐形成时，除了与MCO<sub>2</sub>(与食物的碳位素组成相同)发生同位素平衡分馏外，还可能发生使碳酸盐进一步富集<sup>13</sup>C的动力分馏。

理论上，蜗牛文石壳体相对于其食物<sup>13</sup>C的富集程度主要取决于蜗牛体内CO<sub>2</sub>的溶解与释放，CaCO<sub>3</sub>溶解与沉淀时的体液CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系统的状态，即系统的开放或封闭程度。有肺类陆生蜗牛一年中相当长的时间处于休眠状态，它们仅在温暖季节湿润的夜间和阴雨天气出来活动，一旦天气干旱或温度<10 或>25~27 时蜗牛停止活动<sup>[22,23]</sup>，并分泌隔膜将身体封闭在壳内，避免蒸发失去水分。蜗牛处于休眠状态时体内pO<sub>2</sub>和pH值降低，pCO<sub>2</sub>和Ca<sup>2+</sup>浓度升高<sup>[24,25]</sup>，使代谢作用降低到最低程度，用最低的能量维系生命；蜗牛活动时代谢作用加强，体内pO<sub>2</sub>和pH值升高，CO<sub>2</sub>释放，Ca<sup>2+</sup>浓度降低，文石壳体生长。对于CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系统来说，陆生蜗牛生理化学特征决定了：( ) 蜗牛休眠时系统处于相对封闭状态；( ) 蜗牛活动时系统处于半封闭-半开放的状态，即系统中CO<sub>2</sub>瞬时剧烈释放和继后的扩散状态。

蜗牛休眠时系统封闭，蜗牛体内CO<sub>2</sub>和碳酸盐溶液各相之间将发生碳同位素平衡分馏作用。若将CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系统中[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]忽略不计，[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 2 [Ca<sup>2+</sup>]，那么，根据质量平衡HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>碳同位素组成可近似地表示为

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{m}} + \epsilon_{\text{CO}_2(\text{a})}^{\text{HCO}_3^-} + (\delta^{13}\text{C}_{\text{Ca}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{m}} - 2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{a})}^{\text{HCO}_3^-})f_{\text{Ca}} + \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{CO}_2(\text{a})}f_{\text{CO}_2(\text{g})} \quad (3\text{a})$$

$$\text{或 } \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{m}} + \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{HCO}_3^-})(1 - f_{\text{Ca}}) + (\delta^{13}\text{C}_{\text{Ca}} - \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{HCO}_3^-})f_{\text{Ca}} - \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{CO}_2(\text{a})}f_{\text{CO}_2(\text{a})} \quad (3\text{b})$$

(3a)和(3b)式中： $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{m}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ca}}$ 分别为蜗牛体内HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和MCO<sub>2</sub>以及蜗牛摄取的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值； $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{a})}^{\text{HCO}_3^-}$ 、 $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{HCO}_3^-}$ 和 $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{CO}_2(\text{a})}$ 分别为蜗牛体内HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、气相CO<sub>2</sub>(g)和液相CO<sub>2</sub>(a)之间以‰差表示

的碳同位素平衡分馏值； $f_{\text{Ca}}$ 、 $f_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 和 $f_{\text{CO}_2(\text{a})}$ 分别为溶解的碳酸盐和气、液相CO<sub>2</sub>中的碳占系统总碳分数，其中， $2f_{\text{Ca}} + f_{\text{CO}_2(\text{g})} + f_{\text{CO}_2(\text{a})} = 1$ ，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>相的碳分数 $f_{\text{HCO}_3^-} \approx 2f_{\text{Ca}}$ 。根据CO<sub>2</sub>和碳酸盐溶液各相在15~25 时平衡分馏系数<sup>[17,18]</sup>，经计算，若 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ca}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{m}}$ 差值在16‰~20‰范围内，或 $f_{\text{Ca}} < 6\%$ 时，蜗牛摄入碳酸盐对HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>同位素组成无显著影响(如图4所示)，即HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>相对于MCO<sub>2</sub>富集<sup>13</sup>C程度几乎在HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与气、液相CO<sub>2</sub>平衡分馏所构成的值范围内。富集程度约在8.0‰~10.2‰之间，其变化取决于系统中 $f_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 和温度，分别随 $f_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 和温度增加而降低。

蜗牛活动时期应是文石壳体生长的时期。在初始阶段，由于CO<sub>2</sub>的剧烈释放，碳酸盐沉淀，蜗牛体内pCO<sub>2</sub>可以从高达3×10<sup>-2</sup>降到10<sup>-3</sup>的水平<sup>[25]</sup>。在这样的半封闭-半开放系统中，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与CO<sub>2</sub>和文石将可能同时发生碳同位素Rayleigh分馏<sup>[26]</sup>，即：一方面CO<sub>2</sub>释放导致HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的<sup>13</sup>C富集；另一方面文石形成使HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的<sup>13</sup>C贫化。由于HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>(g)同位素分馏系数<sup>[17]</sup>高于文石/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的分馏系数<sup>[19]</sup>，因此Rayleigh分馏作用总体上使蜗牛体液HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>朝着富集<sup>13</sup>C方向发展，在此期间形成的文石碳同位素平均组成为：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{a}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + \epsilon_{\text{HCO}_3^-}^{\text{arag}} + \bar{k}_r \quad (4)$$

式中： $\delta^{13}\text{C}_{\text{a}}$ 为蜗牛壳体文石 $\delta^{13}\text{C}$ 值； $\epsilon_{\text{HCO}_3^-}^{\text{arag}}$ 为以‰

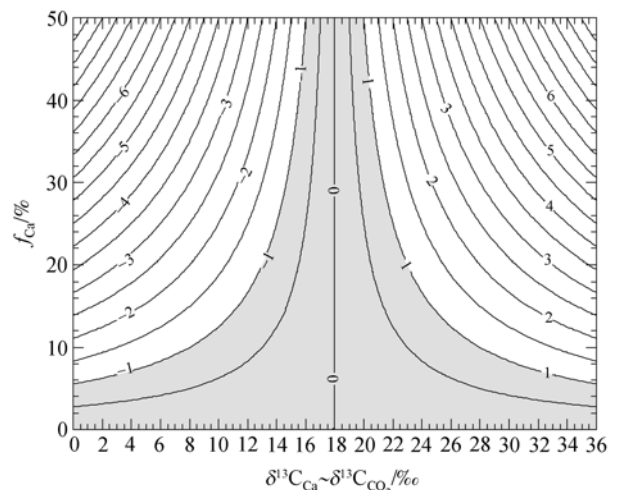


图4 陆生蜗牛休眠时体液中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>相碳同位素组成偏离与MCO<sub>2</sub>平衡的分馏程度(以‰差等值线表示) 阴影部分偏离程度在-1‰~1‰之间，定义为土壤碳酸盐对蜗牛壳体同位素组成无显著影响区域

差表示的文石/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>平衡分馏值, 约 2.7‰<sup>[19]</sup>;  $\bar{k}_r$  为文石沉淀时 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的 <sup>13</sup>C 相对于沉淀前 Rayleigh 分馏平均值.  $\bar{k}_r$  值大小主要取决于蜗牛体液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 剩余分数, 在 15~25 且 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 剩余分数为 1~0 时, 相应的值约在 0~3.2‰ 范围内. 如此, 在蜗牛摄入的碳酸盐对壳体同位素组成无显著影响时, 蜗牛壳体文石 <sup>13</sup>C 相对于 MCO<sub>2</sub> 的富集程度 Δ<sup>13</sup>C 最大变化范围为 10.7‰~16.1‰(图 3).

然而, 蜗牛体内 CO<sub>2</sub> 的剧烈释放仅发生在蜗牛刚出壳活动时刻, 壳体的生长部分可能是在继后活动中. 尽管蜗牛活动时体内 pCO<sub>2</sub> 低于休眠时期, 但仍然保持在 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup>[25] 之间, 远远大于大气 pCO<sub>2</sub> (3.7×10<sup>-4</sup>, 2003 年), 这是代谢呼吸作用加强的结果. 在这样状况下, MCO<sub>2</sub> 将不断向大气中扩散, 可能导致 MCO<sub>2</sub> 富集 <sup>13</sup>C, 同时与碳酸盐溶液各相进行碳同位素平衡交换. 如此, 在 MCO<sub>2</sub> 扩散期间形成的壳体文石的同位素组成为

$$\delta^{13}C_a = \delta^{13}C_{CO_2m} + \epsilon_{CO_2(g)}^{HCO_3^-} + \epsilon_{HCO_3^-}^{arag} + k_d, \quad (5)$$

式中  $k_d$  为以‰差表示的 CO<sub>2</sub> 动力扩散同位素分馏系数(约 4.4‰<sup>[16]</sup>). 因此, 在 MCO<sub>2</sub> 动力扩散, 同时与碳酸盐溶液同位素平衡分馏条件下形成的蜗牛壳体文石, 其 <sup>13</sup>C 相对于 MCO<sub>2</sub> 的富集程度 Δ<sup>13</sup>C 在 15~25 时约在 15.1‰~16.2‰ 范围内(图 3).

根据上述讨论, 并结合黄土高原等蜗牛碳同位素数据和有关研究的数据<sup>[7,13]</sup>, 我们绘制了图 3. 从图中可以看出, 除个别数据外, 壳体相对于软体躯干 <sup>13</sup>C 的富集程度 Δ<sup>13</sup>C 都落在文石与 CO<sub>2</sub> 平衡分馏和 CO<sub>2</sub> 扩散+平衡分馏所构成的范围内, 黄土高原等蜗牛全部样品 Δ<sup>13</sup>C 值(表 1)集中在平衡分馏上限值(12.9‰)至扩散+平衡分馏上限值(16.2‰)范围内. 由此, 我们有理由相信壳体文石富集 <sup>13</sup>C 主要是陆生蜗牛生命活动不同阶段呼吸代谢作用产生的 CO<sub>2</sub>/体液 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/壳体文石同位素平衡分馏, 以及类似于 Rayleigh 和扩散等动力分馏的结果.

### 2.4 蜗牛壳体碳同位素的环境意义

我们的数据支持陆生蜗牛壳体碳同位素组成能够有效反映蜗牛食物的碳同位素组成. 陆生蜗牛天然食物主要为现生的植物, 其次为土壤腐殖质和苔藓、菌类. 植物按其光合作用可分为 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 两种主要类型, 它们具有截然不同的碳同位素组成, 其中 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 植物 δ<sup>13</sup>C 值分别平均-27‰和-13‰. 土壤腐殖

质 δ<sup>13</sup>C 值取决于地表植被的同位素平均组成, 但其 <sup>13</sup>C 往往富集 0~3‰<sup>[27,28]</sup>. 苔藓和菌类比其 C<sub>3</sub> 植物来源的营养介质富集 <sup>13</sup>C<sup>[29,30]</sup>, 最高可达 6‰ 左右. 因此, 黄土高原蜗牛壳体文石 δ<sup>13</sup>C 值主要取决于食物的 δ<sup>13</sup>C 值暗示, 通过分析蜗牛化石壳体碳同位素组成可以获得其食物的碳同位素组成和潜在生态背景. 最近研究<sup>[31]</sup>显示, 黄土高原全新世以来为 C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 混合植被生态群落, C<sub>4</sub> 植物相对丰度由西北至东南呈逐渐增加的趋势. 黄土高原西部半干旱地区现生陆生蜗牛壳体文石比东部半湿润地区更加富集 <sup>13</sup>C 的特征, 与全新世 C<sub>4</sub> 植物相对丰度空间变化趋势<sup>[32]</sup>不一致. 这种不一致合理解释可能有两种: ( ) 蜗牛活动和 C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 植物生长具有显著的季节性造成的. 黄土高原西部只有夏季相对温湿, 其他季节干旱少雨, 其中, 蜗牛样品采集地区 7~8 月份月平均温度在 17~24 范围, 月降水 50~110 mm, 因此, 蜗牛活动可能主要在适宜 C<sub>4</sub> 植物生长的温湿夏季. 黄土高原东部春、秋季节相对于西部温湿, 典型的半湿润地区关中盆地 4~5 和 9~10 月份的温湿条件与高原西部夏季气候相近, 月平均温度 15~21 , 月降水 40~120 mm; 而夏季尽管具有更大的降水, 但 7~8 月份温度平均在 26~27 , 这可能使该地蜗牛活动主要出现在适宜 C<sub>3</sub> 植物生长的春、秋季节, 而在 C<sub>4</sub> 植物生长的夏季处于夏眠状态. ( ) 蜗牛对食物的选择性造成的, 尤其他们可能对鲜嫩 C<sub>3</sub> 植物有特殊的偏好. 黄土高原西部气候干燥, 植被稀疏, 蜗牛可能更多食用富集 <sup>13</sup>C 的易于消化的苔藓、菌类; 东部气候湿润, 植被相对繁茂, 蜗牛可食的鲜嫩 C<sub>3</sub> 植物有较多选择余地. 由此可见, 蜗牛食物与当地 C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 植物丰度可能不是简单的线性关系, 因此, 进一步研究蜗牛食物与当地植被光合作用类型的关系, 对利用黄土沉积物中蜗牛化石碳同位素组成推断蜗牛活动季节当地古植被的光合作用类型, 重建古气候环境变化具重要的意义.

### 3 结论

来自于黄土高原不同地区陆生蜗牛壳体碳酸盐和躯干软体有机组织碳同位素数据说明, 蜗牛壳体碳酸盐碳同位素组成主要取决于其食物的碳同位素组成, 两者之间存在相对恒定的同位素分馏值(Δ<sup>13</sup>C = (14.2 ± 0.8)‰), 壳体富集 <sup>13</sup>C 是生命活动不同阶段代谢呼吸作用产生的 CO<sub>2</sub>/体液 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/壳体文石同位素平衡分馏以及动力分馏的结果, 根据陆生蜗牛壳

体碳酸盐同位素组成可以推断蜗牛生长时期食物的同位素特征。由于黄土高原古  $C_3/C_4$  植物分布具有显著的古气候环境意义<sup>[30]</sup>, 因此, 进一步研究蜗牛食物与当地植被光合作用类型的关系, 对利用黄土沉积物中蜗牛化石碳同位素组成推断蜗牛活动季节当地古植被的光合作用类型, 重建古气候环境变化都有重要的意义。

致谢 中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室张福松工程师协助进行了蜗牛同位素分析工作, 对此表示衷心的感谢。本工作受中国科学院知识创新工程(批准号: KZCX2-SW-133)和国家自然科学基金(批准号: 40373046, 40673072)项目资助。

### 参 考 文 献

- Guo Z T, Ruddiman W F, Hao Q Z, et al. Onset of Asian desertifications by 22 Myr ago inferred from loess deposits in China. *Nature*, 2002, 416: 159—163[DOI]
- 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 143—176
- 吴乃琴, Rousseau D D, 刘东生. 末次冰期晚期黄土蜗牛化石记录的气候不稳定性. *科学通报*, 1998, 43(15): 1654—1658
- Wu N Q, Rousseau D D, Liu T S, et al. Orbital forcing of terrestrial mollusks and climatic changes from the Loess Plateau of China during the past 350 ka. *J Geophys Res*, 2001, 106: 20045—20054[DOI]
- Wu N Q, Liu T S, Liu X P, et al. Mollusk record of millennia climate variability in the Loess Plateau during the Last Glacial Maximum. *Boreas*, 2002, 31: 20—27[DOI]
- 裴云鹏, 吴乃琴, 李丰江. 晚第三纪红黏土成因和沉积环境的生物学证据: 蜗牛化石记录. *科学通报*, 2004, 49(13): 1294—1298
- DeNiro M J, Epstein S. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 495—506
- Magaritz M, Heller J, Volokita M. Land-air boundary environment as recorded by the  $^{18}O/^{16}O$  and  $^{13}C/^{12}C$  isotope ration in the shells of land snails. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 52: 101—106
- Magaritz M, Heller J. A comment on  $^{13}C/^{12}C$  in land snail shells-reply. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 63: 144—145[DOI]
- Goodfriend G A, Stipp J J. Limestone and the problem of radiocarbon dating of land-snail shell carbonate. *Geology*, 1983, 11: 575—577[DOI]
- Goodfriend G A, Hood D J. Carbon isotope analysis of land snail shells implications for carbon sources and radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 1983, 25: 810—830
- Francey R J. A comment on  $^{13}C/^{12}C$  in land snail shells. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 63: 142—143[DOI]
- Stott L D. The influence of diet on the  $\delta^{13}C$  of shell carbon in the pulmonate snail *Helix aspersa*. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 195: 249—259[DOI]
- Balakrishnan M, Yapp C J. Flux balance models for the oxygen and carbon isotope compositions of land snail shells. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 2007—2024[DOI]
- Lajtha K, Michener R H, eds. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1994. 316
- Dörr H, Münnich K O. Carbon-14 and carbon-13 in soil  $CO_2$ . *Radiocarbon*, 1980, 22: 909—918
- Mook W G, Bommerson J C, Staverman W H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet Sci Lett*, 1974, 22: 169—176
- Vogel J C, Grootes P M, Mook W G. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik*, 1970, 230: 235—238
- Romanek C S, Grossman E L, Morse J W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 419—430[DOI]
- Goodfriend G A, Ellis G L. Stable carbon and oxygen isotopic variations in modern *Rabdotus* land snail shells in the southern Great Plains, USA, and their relation to environment. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1987—2002[DOI]
- Magaritz M, Heller J. A desert migration indicator-Oxygen isotopic composition of land snail shells. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1980, 32: 153—162[DOI]
- Cowie R H. The life-cycle and productivity of the land snail *Theba posana* (Mollusca: Helicidae). *J Anim Ecol*, 1984, 53: 311—325[DOI]
- 陈德牛, 张国庆. 中国动物志. 无脊椎动物(第37卷). 软体动物门, 腹足纲, 巴蜗牛科. 北京: 科学出版社, 2004. 20—27
- Scholnick D A, Snyder G K, Spell A R. Acid-base status of a pulmonate land snail (*Helix aspersa*) and a prosobranch amphibious snail (*Pomacea bridgesi*) during dormancy. *J Experiment Zool*, 1994, 268: 293—298[DOI]
- Michaelidis B. Studies on the extra- and intracellular acid-base status and its role on metabolic depression in the land snail *Helix lucorum* (L.) during estivation. *J Comp Phys, B*, 2002, 172: 347—354
- Gat J R. The Isotopes of Hydrogen and Oxygen in Precipitation. In: Fritz P, Fontes J Ch, eds. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 1, The Terrestrial Environment A*. Amsterdam: Elsevier, 1980. 21—48
- Balesdent J, Girardin C, Mariotti A. Site-related  $^{13}C$  of tree leaves and soil organic matter in a temperate forest. *Ecology*, 1993, 74: 1713—1721[DOI]
- Buchmann N, Kao W Y, Ehleringer J. Influence of stand structure on carbon-13 of vegetation, soils, and canopy air within deciduous and evergreen forests in Utah, United States. *Oecologia*, 1997, 110: 109—119[DOI]
- Henn M R, Chapela I H. Differential C isotope discrimination by fungi during decomposition of C3- and C4-derived sucrose. *Appl Environ Microbiol*, 2000, 66: 4180—4186[DOI]
- Henn M R, Gleixner G, Chapela I H. Growth-dependent stable carbon isotope fractionation by basidiomycete fungi:  $^{13}C$  pattern and physiological process. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 4956—4964[DOI]
- Balakrishnan M, Yapp C J, Theler J, et al. Environmental significance of  $^{13}C/^{12}C$  and  $^{18}O/^{16}O$  ratios of modern land-snail shells from the southern great plains of North America. *Quat Res*, 2005, 63: 15—30[DOI]
- 顾兆炎, 刘强, 许冰, 等. 气候变化对黄土高原末次盛冰期以来的  $C_3/C_4$  植物相对丰度的控制. *科学通报*, 2003, 48(13): 1458—1464

(2006-05-18 收稿, 2006-06-27 接受)