

# 东北四龙湾玛珥湖现代硅藻氧同位素组成与水体温度的热力学分馏特征

李东, 汉景泰\*

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

\* 联系人, E-mail: jhan@mail.igcas.ac.cn

2010-04-26 收稿, 2010-07-13 接受

国家自然科学基金(40672114, 40872112)和国家重点基础研究发展计划(2010CB950200)资助项目

**摘要** 硅藻氧同位素已日益成为重要的定量古气候研究手段, 但在我国仍处探索阶段. 选取东北四龙湾玛珥湖进行了为期 2 a 的湖泊监测、样品收集和现代硅藻氧同位素研究, 为该玛珥湖定量古气候记录研究奠定基础. 逐步氟化条件实验表明, 我们已完全具备和掌握了硅藻氧同位素研究的实验设备和技术方法. 现代硅藻样品的氧同位素结果显示, 在 3.6~24℃ 的水体温度区间硅藻氧同位素与生长温度存在着线性分馏关系, 分馏梯度为  $-0.185\text{‰}/\text{°C}$  ~  $-0.238\text{‰}/\text{°C}$ , 与近年来不同水体、不同地区、不同种属以及实验室培养硅藻的研究结果有良好的一致性, 揭示了硅藻壳体氧同位素的分馏效应主要受控于生长温度. 四龙湾表层和底层沉积硅藻氧同位素的对比研究发现, 二者存在一定的差别, 可能与不同深度沉积过程的差异以及硅藻来源差异有关.

## 关键词

硅藻  
氧同位素  
同位素分馏  
四龙湾  
湖泊

硅藻氧同位素作为古气候代用指标在海洋和陆相湖泊古气候沉积记录研究中得到了日益广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 其基本原理与有孔虫壳体氧同位素相似, 硅藻氧同位素组成受控于生长时段环境水体的氧同位素组成和水体温度. 由于硅藻广泛分布于不同纬度、不同气候下的各种水体, 因此, 硅藻氧同位素在定量古气候研究中有着重要的意义和应用潜力. 然而, 此项研究目前在我国基本处于空白.

硅藻氧同位素组成与生长温度的热力学平衡关系是利用硅藻氧同位素重建古气候的基础. 早期具代表性的研究<sup>[4]</sup>认为硅藻氧同位素的温度分馏系数约为  $-0.5\text{‰}/\text{°C}$ , 和非生物硅的分馏系数<sup>[5,6]</sup>相近. 高纬海洋沉积硅藻的研究<sup>[7]</sup>认为上述结论<sup>[4,8]</sup>过高地估计了温度的影响. 硅藻实验室培养研究<sup>[9]</sup>发现, 硅藻氧同位素的温度分馏系数约为  $-0.2\text{‰}/\text{°C}$ , 不同种间基本相同. 德国北部一个天然湖泊硅藻的系统监测研究<sup>[10]</sup>得出的结论与 Brandriss 等人<sup>[9]</sup>十分相近, 温

度分馏系数为  $-0.198\text{‰}/\text{°C}$ , 而且这种关系对于不同大小粒级的硅藻几乎没有差别, 间接说明不同种属的硅藻壳体氧同位素与生长温度存在着确定且一致的热力学分馏. 但总体来说, 此方面的研究不论是实验室培养观测还是天然湖泊监测仍十分有限, 这一定量关系能否适合其他地区的湖泊硅藻有待新的研究验证. 此外, 尽管近年来所获得的硅藻氧同位素-温度分馏系数比较一致, 但建立的定量关系式间还存在着明显的差异, 其原因有赖于更多的实际监测研究和深入探索作出结论.

陆地湖泊水体的氧同位素组成区域性差异巨大, 包括气候和水文条件的差异, 硅藻种类和组合特征也因湖而异, 甚至同一区域的不同湖泊之间也会显著不同. 因此, 不同地区硅藻氧同位素的气候含义会有很大差别, 不能简单套用. 要正确理解湖泊沉积的硅藻氧同位素记录与气候的关系, 必须对具体湖泊进行现代监测研究.

英文版见: Li D, Han J T. Temperature-induced fractionation of oxygen isotopes between diatom frustules and growth water in lake Sihailongwan in Northeast China. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4121-4

位于我国东北地区的四龙湾玛珥湖沉积连续,纹层发育<sup>[11]</sup>,具有高分辨率古气候变化记录研究的巨大潜力,迄今已在湖泊水化学、沉积序列地球化学、有机质同位素和孢粉等方面获得了重要的研究成果<sup>[12-16]</sup>。四龙湾玛珥湖沉积序列含有丰富的硅藻,为开展硅藻氧同位素古气候研究提供了良好的条件。选择四龙湾进行现代硅藻氧同位素研究,不仅为深入认识硅藻氧同位素与生长水体温度的分馏关系提供新的证据,同时也为后续利用硅藻氧同位素定量化古气候重建奠定基础。

## 1 研究区概况

四龙湾玛珥湖位于东北龙岗火山区,吉林靖宇县境内,地理位置为 42°17'N, 126°36'E,湖面海拔高度为 675~680 m,湖周山地与湖面相对高差为 10~119 m。湖泊近乎正圆形,最大水深约 50 m,位于湖泊中心。湖水面积 0.4 km<sup>2</sup>,汇水面积 0.7 km<sup>2</sup>,属典型封闭湖泊,既无外流通道,也无明显的内流通道。

该区地处我国东亚季风区北缘,属中温带气候。夏季温暖多雨,冬季寒冷。据 1960~2008 年气象记录统计,年均温为 2.5℃,年均降水量为 780 mm,其中 5~10 月间降水量达全年降水的 85%。一般情况下,12 月上旬湖面完全封冰,封冰后不久湖面往积雪覆盖,4 月底湖冰融尽,冰封期近 5 个月。由于硅藻生长需要阳光进行光合作用,因此硅藻应主要产于湖面无冰季节。湖区周围植被茂密,为针阔叶混交林,土壤的机械侵蚀作用较弱。

## 2 样品采集与实验方法

为建立现代硅藻壳体氧同位素与生长期湖水温度的关系,该项研究包括 3 项基本工作:野外湖泊监测和沉积样品收集、硅藻样品的分离提纯、硅藻氧同位素实验室分析测定。

(i) 现代湖泊监测和样品收集。作者于 2006 年 5 月~2008 年 5 月对四龙湾玛珥湖进行了为期 2 a 的连续监测和取样。根据 Raubitschek 等人<sup>[17]</sup>的经验和四龙湾湖面的季节性波动情况,在湖中心表层和底层两个深度,即水下 7 m 和距湖底 1 m(水深约 49 m)处放置沉积物捕获器。每个捕获器由 3 个单体 PVC 接样筒(直径 15 cm,高 78 cm)组成,捕获器上端与浮球连接,下端由重物锚定。每个深度各放置 4 套捕获器,共 24 个接样筒。捕获器之间的距离不小于

10 m。每半月取样一次,在 12 月至次年 4 月的冰封时段之间取样一次。在收集捕获器沉积物的同时,收集与沉积物平行的湖水样品,为测定水体氧同位素之用。沉积物样品和湖水样品均密封冷藏,直到实验室处理和测定。

在放置捕获器的同时,在湖中心安置 5 探头自动水温监测记录仪,分别对 0, 2, 5 或 7, 22, 37 或 46 m 水温实时监测,每 2 分钟监测结果 1 次,累计平均获得日均温、旬均温和半月均温等。监测结果见图 1。

(ii) 硅藻的分离提纯。参照 Morley 等人<sup>[18]</sup>提出的方法并加以改进,对定期收集的湖泊沉积样品进行了硅藻的分离和提纯。主要操作步骤包括去有机质和碳酸盐、过 200 目筛去除大颗粒矿屑、重力沉降法抽提掉黏粒级、重液浮选、静水沉降和离心清洗附着于硅藻壳体表面或混于其中的 <5 μm 的细粒矿物杂质。借助显微镜观察,在硅藻纯度达到要求之前重复最后一步操作,直到符合要求。详细操作过程和技术环节见文献[19]。一般来说,硅藻纯度低于 95% 时,则需要测定矿物质的氧同位素值,并根据矿物质含量对测得的硅藻氧同位素值进行校正<sup>[2,20]</sup>。显微镜下统计结果表明,本文供硅藻氧同位素测定样品为 >5 μm 的硅藻,纯度不低于 96%,无需进行氧同位素结果校正。

(iii) 硅藻氧同位素实验方法及湖水氧同位素测定。硅藻壳体属蛋白石类,为非晶质的含自由水的 SiO<sub>2</sub>(分子式为 SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)。硅藻壳体具双层化学结构,其内部为硅氧四面体,即 Si—O—Si 架构,外层为 Si—OH 架构。内层硅氧结构稳定,而外层结构中的氧则可以在常温下与外界水体自由交换<sup>[21]</sup>。要获得硅藻壳体稳定结构氧的同位素(特征氧同位素)组成,必须有效去除表层氧。

目前硅藻氧同位素的常规实验方法为分步氟化法(stepwise fluorination, SWF)制取氧气并转化为 CO<sub>2</sub>供质谱仪测定<sup>[1,2]</sup>。加热-氟化混合法<sup>[22,23]</sup>以及控制同位素交换法(controlled isotope exchange method, CIE)<sup>[21]</sup>也是通过氟化制取硅藻壳体中的氧,但只在样品量较少时采用。近年来德国发展出高温碳还原法(iHTR),该方法通过特制设备控制反应温度和时间实现去除表层氧、在高温下将硅藻中的特征氧还原成 CO,净化后直接与质谱仪连通测定<sup>[24]</sup>,但尚未普遍推广。本文采用常规的逐步氟化法。

该项实验在中国科学院地质与地球物理研究所

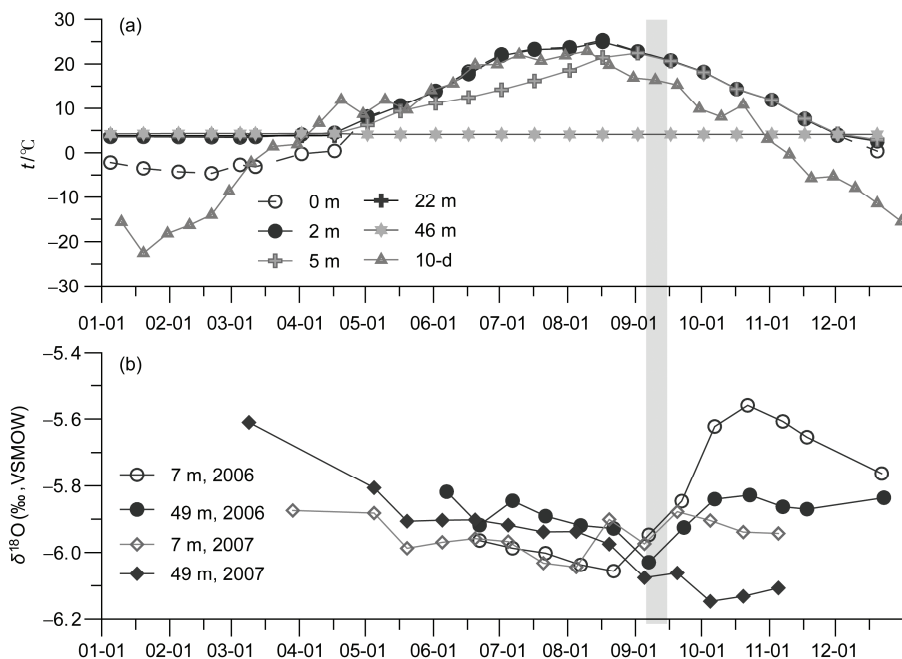


图1 四龙湾湖水温度与湖水氧同位素监测结果

(a) 不同水深湖水温度(半月均温)和气温(10-d表示10日平均)记录, 气温基础日数据来自靖宇气象站; (b) 2006, 2007年7和49 m水深湖水氧同位素记录

硅酸盐同位素实验室完成. 经过计算设计、设备改造和反复实验探索, 以  $\text{BrF}_5$  为氟化剂, 实现了同一样品的逐步氟化和测定结果的稳定性. 在试样基础上, 采用二次氟化法进行正式样品的实验分析测定. 根据样品用量, 确定和控制初次氟化所需的  $\text{BrF}_5$  剂量, 二次氟化采用过量  $\text{BrF}_5$  剂量, 以确保硅藻壳体中的氧被充分释放. 反应生成的  $\text{O}_2$  通过石墨反应灶转化为  $\text{CO}_2$ , 收取后由 MAT-252 质谱仪进行氧同位素测定. 对样品量较大的样品, 采用 15 mg 用量; 样品量在 7~15 mg 的样品采用 7 mg 用量. 初次氟化的  $\text{BrF}_5$  用量按 30% 反应量去除表层氧, 3 倍所需量制取特征氧. 实验前期阶段, 每批样品均加入实验室自备硅藻土标样参与实验全过程, 加入石英标样参与二次氟化流程, 后期实验均加入硅藻土标样, 隔批加入石英标样, 以保证实验过程的可靠性. 测得的氧同位素值按目前通用表达方式, 即  $\delta^{18}\text{O}$  示出, 参照标准为 VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)<sup>[25]</sup>, 其具体表达式为

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}_{\text{样品}} / \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}_{\text{标准样品}} - 1 \right) \times 1000 (\text{‰})$$

硅藻与平行湖水样品(即与硅藻样品同时取自同一捕获器的湖水样品)的氧同位素差用  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diatom-water}}$  (或  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Si-W}}$ ) 表示, 即

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{diatom-water}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$$

样品的重复测量误差一般小于 0.5‰. 个别批次样品的标样误差 > 0.5‰ 时, 数据不予采用或重复实验过程.

湖泊水体氧同位素测定亦由中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室完成. 水体氧同位素值亦采用  $\delta^{18}\text{O}$ -VSMOW 表示, 分析误差小于 0.1‰.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 湖水温度和氧同位素的季节变化特征

为和沉积硅藻样品收集时段准确对应, 我们将不同深度的水体温度按样品采集时间进行整理, 并以此作为相应样品硅藻的平均生长温度, 结果见图 1(a).

从图 1 可以看出, 在湖面无冰时段, 0 和 2 m 深度的湖水半月均温几乎完全一致, 与当地气温均值非常接近, 只是水温滞后气温约 20 d 左右, 每年最高半

月均温值分别在 7 月下旬和 8 月上至中旬. 5 m 水深的温度则长年高于 3℃, 春季升温的起始时间与 0, 2 m 深度一致, 但达到最高值的时间在 9 月上旬, 滞后 1 个月左右. 在 22 m 深度, 湖水基本处于恒温状态. 湖面(0 m)温度指示了湖泊中心自 12 月中下旬至 5 月初低于 0℃, 为封冰时段.

湖水氧同位素值(图 1(b))总体上变化幅度不大. 水体的最大季节性变化幅度 0.5‰左右, 在 5~9 月间的变化幅度仅为 0.2‰, 最强烈变化出现在 9~12 月, 此时段为水体降温到结冰阶段. 自 9 月初水体氧同位素表层相继开始出现升高趋势, 可能反映了自此降水稀释作用小于蒸发作用. 2006 年 10 月下旬表层水氧同位素开始变轻, 表明结冰对表层水造成了显著的同位素分馏, 底层水保持继续升高趋势是由于表层水降温造成的水体环流对底层水体的氧同位素组成的混和作用, 且表层水氧同位素重于底层. 而 2007 年在 9 月上旬出现了上升却很快又转为下降则很可能与当年 9 月下旬至 10 月上旬的降水较强、气温快速下降致使表层湖水较早进入结冰时段有关. 总之, 湖水的氧同位素变化反映了降水的季节分布、湖泊水体对流和结冰凝结作用引起的同位素分馏和混合效应. 2007 年底层样品在 9 月下旬后出现了升高-降低-再缓慢升高的现象, 其原因有待深入研究. 此外, 年际间湖泊水体氧同位素值有可见的变化, 主要反映了年际降水量-蒸发作用的差别, 但变化幅度不大(<0.3‰), 小于硅藻氧同位素测定误差.

### 3.2 硅藻氧同位素逐步氟化条件实验和组成特征

为了解硅藻壳体的氧同位素组成特征和检验实验设备能否实现硅藻氧同位素逐步氟化、获得稳定的特征氧同位素结果, 本文以四龙湾表层沉积岩芯硅藻样品为试样, 进行了逐步氟化条件实验, 共分 8 次将硅藻壳体中的氧全部反应释出. 实验结果如图 2 所示.

从图 2 可知, 3 个平行硅藻试样一次氟化产气的  $\delta^{18}\text{O}$  值较低, 二次氟化值大幅升高, 其中两个样品达到稳定平台值, 另一样品也已接近稳定平台值, 而 3 个平行硅藻样的第 3 次氟化氧同位素值已十分相近, 说明此时壳体的表层氧已全部去除. 由此说明, 四龙湾硅藻样品在氟化掉 25%~30%后即可完全去除表层氧而获得其特征氧同位素值. 3 次氟化后, 硅藻氧同位素值显示出一定的上升趋势, 这种趋势可能说明较轻的氧同位素相对于较重的氧同位素活动性更强、

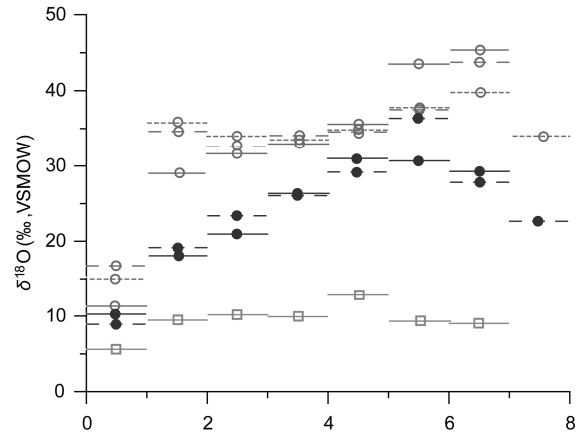


图 2 硅藻氧同位素逐步氟化条件实验结果

空心圆为现代硅藻的 3 个平行样品, 实心圆为硅藻土 2 个平行样品, 方块为石英标样 NBS28

较易释出的属性. 在第 8 次氟化阶段, 即最后一次氟化, 样品的氧同位素值呈下降趋势, 这是因为样品中含有少量含氧矿物杂质<sup>[26]</sup>, 其化学键能高于硅藻中含氧键能而最后释出. 有些样品在第 8 次氟化时由于气量不足而质谱仪不能给出稳定值.

硅藻土标样在逐步氟化过程中主要表现出氧同位素值逐步升高的特征, 仅在最后两步氟化呈现下降. 这一现象很可能说明由于时代久远(古近纪), 硅藻壳体元素发生了扩散和均一化作用, 其中氧的逐步释出主要依赖于同位素活动性的强弱次序. 显微镜下观察表明, 硅藻土已部分转化为石英, 可间接证明这种变化. 而最后阶段氧同位素值的降低说明硅藻土中也含有少量矿物杂质. 石英标样的氧同位素值在逐步氟化过程中表现出由逐渐升高到逐渐降低, 造成这种现象的原因目前尚不清楚.

上述条件实验表明, 现代硅藻氧同位素组成基本表现为开始阶段的低值而后到达一个较稳定的高值平台, 与前人得到的分布形态<sup>[26]</sup>一致, 完全可以通过二次氟化方法获得硅藻壳体的特征氧同位素值. 作为硅藻氧同位素实验室标样的硅藻土样品经过 8 次逐步氟化, 去除初始的两次氟化(约占总产氧量 28%)后获得的加权氧 2 位素值为  $(27.83 \pm 0.4)\text{‰}$ ; 3 个平行湖泊沉积物硅藻样品的测量结果分别为 35.06‰, 34.83‰, 36.04‰, 平均为  $(35.31 \pm 0.4)\text{‰}$ , 而该样品采用二次氟化法独立测定结果为 35.04‰, 二者相差 0.27‰. 这充分证明我们的实验技术和方法可靠、实验稳定, 测量精度已达到或优于目前国外研究的



±0.5‰的重复测量误差<sup>[3]</sup>.

### 3.3 四龙湾现代硅藻样品的氧同位素组成及其温度分馏特征

本文研究获得分离纯化且样品量大于 7 mg 的硅藻样品 31 个, 获得可靠氧同位素数据样品 18 个. 根据样品的氧同位素值和对应的湖水氧同位素值, 获得每个样品的  $\Delta^{18}\text{O}$  值, 并与样品对应采集时的湖水温度进行作图, 由此得到四龙湾硅藻氧同位素与生长温度的分馏关系(图 3). 考虑硅藻主要在透光层生长, 表层和底层样品均以 2 m 水深温度为横坐标.

结果表明, 无论表层还是底层捕获沉积硅藻样品, 都显示出随着温度的增高氧同位素值呈现线性降低的趋势(图 3). 表层沉积硅藻氧同位素值与生长温度的拟合关系为

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{diatom-water}} = -0.238t(\text{°C}) + 41.087.$$

而底层沉积硅藻氧同位素与表层水温度的数学关系为

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{diatom-water}} = -0.185t(\text{°C}) + 38.438.$$

以上结果显示, 硅藻氧同位素的温度分馏梯度为

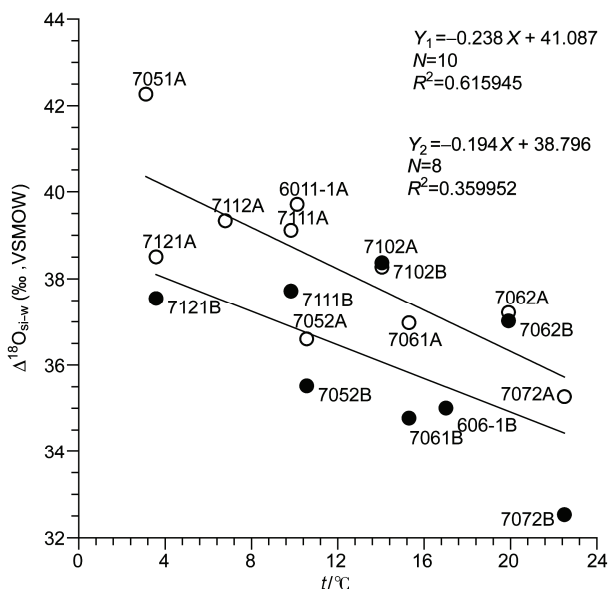


图 3 东北四龙湾玛珥湖现代硅藻氧同位素与表层湖水温度关系图

空心圆为表层(水深 7 m)样品; 实心圆为底层(水深 49 m, 距湖底 1 m)样品;  $Y_1, Y_2$  分别为表层、底层样品的氧同位素值与表层湖水温度的线性回归; 样品代号中“*A*”为表层, “*B*”为底层

-0.185‰/°C~-0.238‰/°C, 大致为-0.2‰/°C.

上述结果说明, 现代四龙湾硅藻氧同位素组成与生长温度的分馏关系非常接近近年来海洋硅藻<sup>[7]</sup>、实验室培养硅藻<sup>[9]</sup>以及欧洲现代湖泊硅藻<sup>[10]</sup>的结论, 尽管这些研究来自不同的水体环境(淡水或海水)、不同种属或种属组合. 因此, 硅藻氧同位素的温度分馏很可能完全服从无机分馏效应, 不支持此外的“生物分馏”效应. 这一点对于硅藻氧同位素作为古气候指标的应用将提供极大的便利.

从定量的角度说, 本研究建立的硅藻氧同位素-温度关系还存在较宽的不确定范围. 深入探讨其中的原因, 才会不断完善硅藻氧同位素作为温度指标的量化意义. 从图 3 中可以看到, 对比表、底层硅藻氧同位素的温度分馏效应, 表层比底层样品较显著, 相关性较高. 底层样品则相关性较低, 数据较分散. 这可能由于四龙湾水深较大, 表层硅藻到达底层经历的沉积过程较长, 在此过程中可能发生了不同时段硅藻的混合作用, 从而使硅藻氧同位素值与取样时段表层水温的回归拟合存在一定偏差. 另外, 湖泊边缘沉积物向湖心的辐聚作用也可能将别处特别是浅水区的底栖硅藻带到湖心, 从而增加了数据的分散性. 这两点实际上均属湖泊硅藻的沉积埋藏学问题, 而对于古温度重建研究, 需给予应有的重视. 在更大水深的海洋中, 沉积、埋藏, 甚至沉积过程中的同位素交换作用等影响都需考虑<sup>[21,27]</sup>.

本文发现的另一个重要现象是同一时期的表、底层硅藻, 表层往往比底层的氧同位素值高. 这一点难以用热力学分馏作出解释, 因为在湖面无冰时段, 大多数时间的湖水表层温度高于底层温度(图 1), 尽管底层硅藻也主要来自表层, 但毕竟会比表层样品含有来自更大水深即温度较低层位的硅藻, 其硅藻样品的综合温度将低于表层, 而这一温度差异造成的同位素差异应该是表层氧同位素值偏低, 而不是相反. 作者认为, 一个可能的原因是表层水体的蒸发作用造成了表层水体  $^{18}\text{O}$  的富集. 从湖水氧同位素监测结果可知, 表层(水深 7 m 处)水体的氧同位素值在冬季低于底层, 在夏季二者相近, 自 8 月中旬至 9 月初开始表层高于底层, 直至湖面封冰之后二者一致(图 1(b)), 这与德国 Holtzmaar 湖的观测<sup>[10]</sup>相吻合. 据此可以推断, 在硅藻主要生长的 0~2 m 的表层, 这种蒸发富集作用会更强烈, 由此造成的水体  $\delta^{18}\text{O}$  的显著升高可能超过了表底层温度差的影响, 从而出现表

层高于底层的硅藻氧同位素值。

由于硅藻个体较小,样品中的细粒杂质的存在以及杂质含量的差异都会影响硅藻的氧同位素值,也会影响定量关系拟合的精度<sup>[19]</sup>。因此,样品提纯方法的改进对提高硅藻氧同位素温标的精度有重要意义。

综上所述,本文建立的硅藻氧同位素与生长水体温度的分馏关系为实现硅藻氧同位素定量古气候研究提供了关键性的依据,但定量关系的误差较大。为深入理解存在的误差并进一步完善这一定量关系,在将来的研究中有必要对表底层样品的硅藻生态组合及其二者间的差异加以关注,并尽可能排除不同条件下生长硅藻的干扰,以提高定量关系的精度,同时也为正确理解硅藻氧同位素的温度含义提供依据。硅藻产率的季节性变化和生态组合的差异可使硅藻氧同位素的气候含义不同。因此,在以年分辨率的古气候研究上,需要研究以年为周期的硅藻通量,并对现代湖泊定期样品的硅藻氧同位素值进行沉积通量的加权平均,以确定现今湖泊的硅藻氧同位素综合年温度参考值。

## 4 结论

硅藻氧同位素的逐步氟化条件实验显示了硅藻氧同位素组成包括两部分:一部分为 $\delta^{18}\text{O}$  较低的易于发生交换的自由氧,含量约为 25%~29%;另一部分则是 $\delta^{18}\text{O}$  较重的稳定结构氧,其逐步氟化曲线呈现出稳定的平台形态,表明硅藻壳体具有稳定的特征值,通过二次氟化方法可以获得硅藻的特征氧同位素值。四龙湾现代硅藻氧同位素组成显示出与生长温度有显著的线性关系。在 3.6~24℃ 温度区间,温度分馏系数约为 $-0.2\text{‰}/\text{℃}$ ,与近年来不同水体、不同地区、不同种属以及实验室培养硅藻的研究结果基本一致,暗示硅藻壳体氧同位素的分馏效应主要受控于生长温度和硅藻氧同位素成为古水体温度指标的巨大潜力。四龙湾表层和底层沉积硅藻氧同位素的对比研究发现二者存在一定的差别,可能与沉积过程有关。要实现硅藻氧同位素的年均温指示功能,还需对全年硅藻通量及其氧同位素组成进行加权统计的监测研究。

**致谢** 同位素实验得到了中国科学院地质与地球物理研究所同位素实验室张福松、李铁军的大力协助,特此致谢。

## 参考文献

- Leng M J, Barker P A. A review of the oxygen isotope composition of lacustrine diatom silica for palaeoclimate reconstruction. *Earth Sci Rev*, 2006, 75: 5—27
- 汉景泰, 陈贺海, 李东, 等. 湖泊硅藻氧同位素: 一种前景广阔的陆相古气候指标. *第四纪研究*, 2006, 26: 634—642
- Swann G E A, Leng M J. A review of diatom  $\delta^{18}\text{O}$  in palaeoceanography. *Quat Sci Rev*, 2009, 28: 384—398
- Labeyrie L. New approach to surface seawater palaeotemperatures using  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in silica of diatom frustules. *Nature*, 1974, 248: 40—42
- Kita I, Taguchi S, Matsubaya O. Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34—93℃. *Nature*, 1985, 314: 83—84
- Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J Geophys Res-Sol Earth*, 1972, 77: 3057—3067
- Shemesh A, Charles C, Fairbanks R. Oxygen isotopes in biogenic silica: Global changes in ocean temperature and isotopic composition. *Science*, 1992, 256: 1434—1436
- Juillet L A, Labeyrie L. Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 84: 69—74
- Brandriss M E, O'Neil J R, Edlund M B, et al. Oxygen isotope fractionation between diatomaceous silica and water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1119—1125
- Moschen R, Lücke A, Schleser G H. Sensitivity of biogenic silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology. *Geophys Res Lett*, 2005, 32: L7708
- Mingram J, Allen J R M, Bruchmann C, et al. Maar and crater lakes of the Long Gang Volcanic Field (NE China)—Overview, laminated sediments, and vegetation history of the last 900 years. *Quat Int*, 2004, 123: 135—147
- Schettler G, Liu Q, Mingram J, et al. Palaeovariations in the East-Asian Monsoon regime geochemically recorded in varved sediments of Lake Sihailongwan (Northeast China, Jilin Province). Part 1: Hydrological conditions and dust flux. *J Paleolimnol*, 2006, 35: 239—270
- Schettler G, Mingram J, Negendank J F W, et al. Palaeovariations in the East-Asian Monsoon regime geochemically recorded in varved

- sediments of Lake Sihailongwan (Northeast China, Jilin Province). Part 2: A 200-year record of atmospheric lead-210 flux variations and its palaeoclimatic implications. *J Paleolimnol*, 2006, 35: 271—288
- 14 Schettler G, Liu Q, Mingram J, et al. East-Asian Monsoon variability between 15000 and 2000 cal yr BP recorded in varved sediments of Lake Sihailongwan (northeastern China, Long Gang Volcanic Field). *Holocene*, 2006, 16: 1043—1057
- 15 Parplies J, Lücke A, Vos H, et al. Late glacial environment and climate development in Northeastern China derived from geochemical and isotopic investigations of the varved sediment record from Lake Sihailongwan (Jilin Province). *J Paleolimnol*, 2008, 40: 471—487
- 16 Stebich M, Mingram J, Han J T, et al. Late Pleistocene spread of (cool-)temperate forests in Northeast China and climate changes synchronous with the north Atlantic region. *Glob Planet Change*, 2009, 65: 56—70
- 17 Raubitschek S, Lücke A, Schleser G H. Sedimentation patterns of diatoms in Lake Holzmaar, Germany—(on the transfer of climate signals to biogenic silica oxygen isotope proxies). *J Paleolimnol*, 1999, 21: 437—448
- 18 Morley D W, Leng M J, Mackay A W, et al. Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. *J Paleolimnol*, 2004, 31: 391—401
- 19 李东, 汉景泰, 孙会国, 等. 硅藻提纯方法新进展: 小个体硅藻纯化的实验技术. *第四纪研究*, 2010, 30: 623—624
- 20 Morley D W, Leng M J, Mackay A W, et al. Late glacial and holocene environmental change in the lake baikal region documented by oxygen isotopes from diatom silica. *Glob Planet Change*, 2005, 46: 221—233
- 21 Labeyrie L D, Juillet A. Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica: Interpretation and consequences for paleoclimatic studies. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46: 967—975
- 22 Schmidt M, Botz R, Stoffers P, et al. Oxygen isotopes in marine diatoms: A comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2275—2280
- 23 Wang C H, Yeh H W. Oxygen isotopic compositions of DSDP Site 480 diatoms: Implications and applications. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 1469—1478
- 24 Lücke A, Moschen R, Schleser G. High-temperature carbon reduction of silica: A novel approach for oxygen isotope analysis of biogenic opal. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 1423—1433
- 25 Coplen T B. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances. *Pur Appl Chem*, 1994, 66: 273—276
- 26 Matheney R K, Knauth L P. Oxygen-isotope fractionation between marine biogenic silica and seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 3207—3214
- 27 Schmidt M, Botz R, Rickert D, et al. Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal—A maturation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 201—211