

doi:10.7515/JEE201604004

青海湖老碳效应的时空变化初步研究

程 鹏^{1,2,3}, 卢雪峰^{1,2,3}, 杜 花^{1,2,3},
BURR G S^{1,2,3,4}, 宋少华^{1,2,3}, 鲜 锋^{1,2,3}

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;
2. 西安加速器质谱中心, 西安 710061; 3. 陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室, 西安 710061; 4. NSF-Arizona
AMS Laboratory, Physics Building, Department of Physics, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, USA)

摘要: 本文通过对青海湖周边的湖水和河流 DOC、DIC 浓度、¹⁴C 浓度, 以及 1F 孔不同深度 13 个碳酸盐的¹⁴C 年代分析, 厘清青海湖老碳效应空间分布情况。研究表明: 在空间上, 青海湖 DIC 和 DOC 的¹⁴C 的老碳各条河流分布极不均匀, 南边的老碳效应明显比北边小, 河流的老碳明显比湖水偏老, 引起青海湖沉积物老碳效应的原因极有可能是由于北边主要河流将流域内的老碳输入湖区引起, 并非由于湖水和大气的交换不畅引起的碳库效应。在时间尺度上, 碳酸盐¹⁴C 的老碳平均值比有机碳的¹⁴C 老碳平均值偏老。由于入湖物质的变化, 在全新世前, 有机碳和碳酸盐的老碳比全新世后偏老。

关键词: 青海湖; 溶解有机碳; 溶解无机碳; ¹⁴C 测年; 碳酸盐

The preliminary study of spatio-temporal change of old carbon effect in Lake Qinghai (NE Tibet-Qinghai Plateau), China

CHENG Peng^{1,2,3}, LU Xuefeng^{1,2,3}, DU Hua^{1,2,3}, BURR G S^{1,2,3,4},
SONG Shaohua^{1,2,3}, XIAN Feng^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment,
Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 2. Xi'an AMS Center, Xi'an 710061, China;
3. Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and
Application, Xi'an 710061, China; 4. NSF-Arizona AMS Laboratory, Physics Building, Department of Physics,
University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, USA)

Abstract: Background, aim, and scope The study of correction of old carbon is key to reliable ¹⁴C chorology in Qinghai Lake. There have been a number of studies in an attempt to estimate the past old carbon effects based on the cores drilled in Qinghai Lake. Various corrective methods have been employed with differing results. However, most of these chronologies were mainly based on a few ¹⁴C measurements on short cores and without considering the ¹⁴C variation of the modern water sample in the drainage basin of Qinghai Lake, which make us lack systemic understanding of the carbon cycle processes occurring in the lake. **Materials and methods** In this paper, river water samples were collected in main rivers such as Daotang, Heima, Buha, Quanji, Shaliu, Haergai, and Lake water samples were collected at the northwestern and southern lakeshores of Qinghai Lake in October 2009. The dissolved

收稿日期: 2016-03-07; 录用日期: 2016-05-05

Received Date: 2016-03-07; Accepted Date: 2016-05-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB955900); 国家自然科学基金项目(41290254)

Foundation Item: National Basic Research Program of China (2013CB955900); National Natural Science Foundation of China
(41290254)

通信作者: 程 鹏, E-mail: chp@ieecas.cn

Corresponding Author: CHENG Peng, E-mail: chp@ieecas.cn

inorganic carbon (DIC) and dissolved organic carbon (DOC) water samples were then processed at Xi'an AMS Laboratory. Firstly, the DIC samples were placed in a container and acidified with H_2PO_3 on a vacuum line while those DOC samples were processed using the method of vacuum freeze extracting. The carbonate sample in the 1F core was acidified with H_2PO_3 . Secondly, the evolved CO_2 could be collected cryogenically transported to the storage for the further graphitization with a Zn/Fe catalytic reduction. Finally, the ^{14}C were measured at Xi'an AMS Laboratory. **Results** Our results indicated that the distribution of old carbon of DIC and DOC in the river were not uniform. No matter concentration or ^{14}C of DIC in the southern lakeshore was lower than that in the northern lakeshore as limestone was widely distributed. However, concentration of DOC in the southern river was higher than that in the northern river due to humic matter oozed from the grassland, but the ^{14}C age was younger in the northern river. In short, for river water sample, the old carbon age was younger in the south than that in the north, for lake water sample, ^{14}C age was modern. Furthermore, ^{14}C age of a living naked carp (*Gymnocypris przewalskii*), algae in Qinghai Lake also were modern, indicated that the older ^{14}C DIC, which is taken by rivers, have exchanged with atmospheric CO_2 quickly, when it entered into the lake. So, the older ^{14}C DIC in the river wasn't main factor that result in the old carbon effect in the modern lake. Based on correction of old carbon method described by Zhou et al (2007, 2014), we attained the distribution of old carbon age with time in the carbonate and TOC of 1F core. After a comparative study, the results show that both old carbon age were changeable with time, and kept on decreasing since 32 ka. Compared with the old carbon age of TOC, the variation range of the old carbon age of carbonate got bigger. The average old carbon age of carbonate is 7000 years older than the average old carbon age of TOC. **Discussion** Before the Holocene period, the old carbon age is older than Holocene period, which indicated material source have changed. Before the Holocene period, the grain size in the core was consistent with that of aeolian loess accumulated in the drainage basin of Qinghai Lake. During this period, a large amount of pollen of cold-resistant and draught-enduring herb plants, especially *Artemisia*, *Riemannian* and *Chenopodiaceae*, were predominated in this region; the aquatic plant pollen and *Lacustrine Ostracodes* don't existed in the sediment. All of these features suggested that it was drought in the drainage basin of Qinghai Lake, the climate was dry and cold, and grain size was coarse, the accumulated loess found in the core. In the Holocene period, the climate became wet and warm, the grain size was fine, most of material source derived from river. **Conclusions** Together with spatial and temporal distribution of the old carbon in the drainage basin of Qinghai Lake, we conclude that, in the space, the old carbon age was younger in the south than that in the north, and was younger in the river than that in the lake. All modern samples in the lake showed ^{14}C age were modern, indicated older matter carried by river was main factor. Atmospheric exchange of ^{14}C was the main process affecting surface dissolved inorganic carbon (DIC) in the lake, but dissolved organic carbon (DOC) can be explained as a combination of sources. The old carbon of carbonate was very intense and changeable in 1F core. In the timescale, before the Holocene period, the old carbon age was older than Holocene period due to the change of source input. For DOC extraction from water sample, it's very possible to be contaminated by carbon from atmosphere during the experiment. It can be avoided by using the method of vacuum freeze extracting when we concentrated water sample and extracted DOC in the river and Lake of Qinghai. **Recommendations and perspectives** Combined the concentration of dissolved organic carbon (DOC), dissolved inorganic carbon (DIC) with ^{14}C age, which enabled us to have a better understanding of the spatio-temporal distribution of old carbon effect in the watershed of Qinghai Lake and shed new insights on the carbon cycle processes occurring in the lake.

Key words: Qinghai Lake; dissolved inorganic carbon (DIC); dissolved organic carbon (DOC); ^{14}C dating; carbonate; old carbon effect

湖泊沉积物具有高分辨、连续性、敏感性、干扰性小的特征, 成为研究过去气候变化的良好载体, 而精确、可靠的年代学是古环境演变研究的基石。湖泊沉积物定年通常使用陆源植物来进行¹⁴C定年, 这是由于陆源植物的光合作用利用当时大气的CO₂, 其¹⁴C浓度和当时大气中的¹⁴C浓度一致, 不受沉积水体以及沉积过程“老碳”和“死碳”的影响, 因而陆源植物残体被认为是较好的¹⁴C测年物质。关于湖相沉积物碳库年龄, 目前大多是通过测定有机质相对于湖泊纹泥或陆生植物残体的年龄偏差来确定, 如德国Holzmaar湖(Hajdas et al, 1995)、瑞士Soppensee湖(Hajdas et al, 1993)、波兰Gosciaz湖(Goslar et al, 1995)、俄罗斯贝加尔湖(Natalia et al, 2004), 日本Suigetsu湖(Kitagawa and van der Plicht, 1998)、玛洱湖(刘嘉琪等, 1996), 但是, 湖相沉积物中通常缺乏这类物质, 尤其是在那些封闭的碱性高盐度湖泊中, 保存了较多的“老”碳, 导致了湖泊沉积物¹⁴C年龄比沉积物形成的实际年龄偏老的现象(吴艳宏等, 2007)。在存在碳库效应的湖泊中, 水体溶解无机碳(DIC)的¹⁴C或有机碳浓度(DOC)的¹⁴C浓度通常低于同时期大气¹⁴C浓度(Deevey et al, 1954; Hatté and Jull 2007; Yu et al, 2007)。湖水中溶解的CO₂是湖泊中自养生物合成有机物质的碳来源。因此, 利用湖泊中的有机碳或者无机碳进行生命活动的生物体, 通常会受到“碳库效应”的影响而使得年代偏老, 为建立高精度的年代框架带来极大困难。在我国干旱、半干旱区的湖泊多为封闭、半封闭湖泊, 湖水多呈碱性且盐度较高, 碳库效应较为明显(Mischke et al, 2013)。

青海湖(36°32'—37°15'N, 99°36'—100°47'E)是我国最大的内陆湖泊, 是我国最大的咸水湖, 盐度为15.18 g·L⁻¹, pH=9.2, 湖区面积4400 km², 位于青藏高原东北隅, 海拔3194 m。青海湖流域(36°15'—38°20'N, 97°50'—101°20'E)是一个四周群山环绕的封闭式内陆盆地, 南傍青海南山, 北依大通山, 东靠日月山、西临阿木尼尼库山, 海拔范围3194—5174 m, 面积29661 km²。地势西北高, 东南低, 形成三级夷平面(4200—4600 m, 3800—4000 m, 3500—3600 m)(中国科学院兰州地质研究所, 1979)。地貌从低到高有湖滨平原、冲积平原和河谷平原; 湖西部和北部河漫滩、三角

洲及河流堆积阶地发育, 东北部分布有大面积风沙堆积; 湖边及低洼地带有沼泽地; 围湖有沙堤阶地。流域土壤母质主要有砂岩、碳酸盐岩、花岗岩、冲洪积物、湖相沉积物及黄土等, 主要的土壤类型有7个土类, 17个亚类(王平等, 2010)。青藏高原东北部的青海湖地处亚洲内陆, 东邻黄土高原, 西北连接沙漠戈壁极端干旱区, 位于东北季风湿润区和内陆干旱区的过渡带上, 对气候和环境变化十分敏感。因此, 连续的湖泊记录可为理解亚洲内陆与全球气候系统演化规律和机制提供重要的科学证据。¹⁴C测年为古气候的研究起到了决定性作用, 但是湖相沉积物缺少可进行碳库校正的纹泥层和陆生植物残体, 导致碳库效应校正的研究难度更大。不同学者从不同角度研究碳库效应并试图构建青海湖古气候研究的¹⁴C年代标尺。目前的研究进展包括:(1)认为青海湖中不存在老碳效应。该观点基于水生植物川蔓藻(*Ruppia maritima* L.)种子进行¹⁴C年代标尺的建立(Kelts et al, 1989; Lister et al, 1991); (2)存在碳库效应, 汪勇等(2007)通过硬水效应曲线得出的年龄为1549 a; (3)Yu et al(2007)根据青海湖放射性碳平衡模型得出的碳库年龄为1550 a; (4)Shen et al(2005)采用简单的深度-年代线性回归分析得出的碳库年龄为1039 a; (5)Jull et al(2014)对青海湖周边河流和湖水的DIC、DOC、POC进行研究发现DIC受控于大气交换, DOC的来源较为复杂; (6)针对湖相沉积物¹⁴C老碳校正问题, Zhou et al(2014)提出的平均值概念成功分段对沉积物老碳进行校正, 并且获得青海湖3.2万年的可靠的年代标尺, 该研究为湖湘沉积物的老碳校正提供了很好的方法。

虽然不同学者从不同角度对老碳效应进行研究, 但是缺乏现代湖区周边的河流和湖水中的DO¹⁴C和DI¹⁴C的老碳的空间分布与沉积物钻孔¹⁴C的老碳的时间分布的研究相结合的研究, 本研究将从湖水和周边河流的DIC和DOC的空间分布入手, 然后利用1F孔的碳酸盐的¹⁴C年代, 初步青海湖沉积物老碳在空间和时间上的变化。

1 样品采集与实验分析

1.1 样品采集

2009年在青海湖周围倒淌河、黑马河、布哈河、泉吉河、沙柳河、哈尔盖河6条主要河流采

集水样品，在西北和南边湖岸采集水样品（图 1），所有的水样经孔径为 0.2 μm Whatman 尼龙滤膜现场过滤到 4 个棕色 500 mL 的玻璃瓶中，密封封装，带回实验室进行 DIC 和 DOC 的提取和¹⁴C 分析。2005 年 7 月，青海湖钻探项目在海心山附近（36°48'40.7"N, 100°08'13.5"E）采集了 18.61 m 的沉积物柱样 1F（图 1），其中 TOC 的¹⁴C 年代已经发表（An et al, 2012; Zhou et al, 2014），本研究主要分析钻孔中的碳酸盐的¹⁴C 年代。

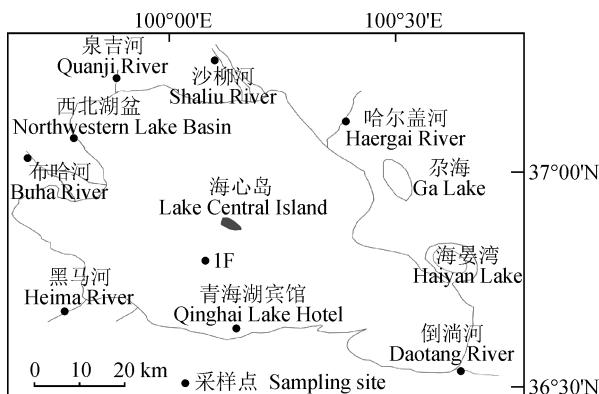


图 1 采样点
Fig.1 Location of sampling site

1.2 实验室分析

1.2.1 DIC 的提取

DIC 的提取主要将水样品中溶解的 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 等在酸性条件下，以 CO₂ 的形式释放出来，从而达到提取 DIC 的目的。

(1) 迅速将 200—300 mL 水样倒入三颈瓶中，将真空调到低真空状态，缓慢打开三颈瓶前阀门，保持压力表数值在 20 torr 以下，此时瓶中的水开始沸腾，关掉三颈瓶前的阀门。

(2) 用注射筒吸取 15 mL 浓磷酸，注入水样中，此时溶解的碳酸根和碳酸氢根离子将以 CO₂ 的形式挥发出来，使用液氮 - 酒精冷阱冷冻 CO₂ 中的水汽和其他杂质，液氮冷阱冷冻收集 CO₂ 气体。

1.2.2 DOC 的提取

DOC 的提取主要采用冷冻抽提浓缩（图 2），提取前先用浓盐酸将石英 DOC 反应器反复清洗，然后用蒸馏水清洗至中性，在 DOC 反应器中加入 800—900 mL 水样品，加入浓磷酸 25 mL；将反应器连接到真空冷凝器上，缓慢抽真空，用加温器在反应器底部保持 60 °C 左右；让真空冷凝器不断抽取反应器中的水（1—2 d）；当反应器

内剩余 5 mL 左右水，打开反应器阀门加入 1.6 g 的 KMnO₄，迅速抽真空，然后关闭反应器阀门，70 °C 水浴反应过夜；使用液氮 - 酒精冷阱冷冻 CO₂ 中的水汽和其他杂质，液氮冷阱冷冻收集 CO₂ 气体。如果收集的气体略带微黄色，在真空系统内反复纯化，将气体转移到 Zn 和 CuO 反应器中纯化一个小时（Burr et al, 2001）。

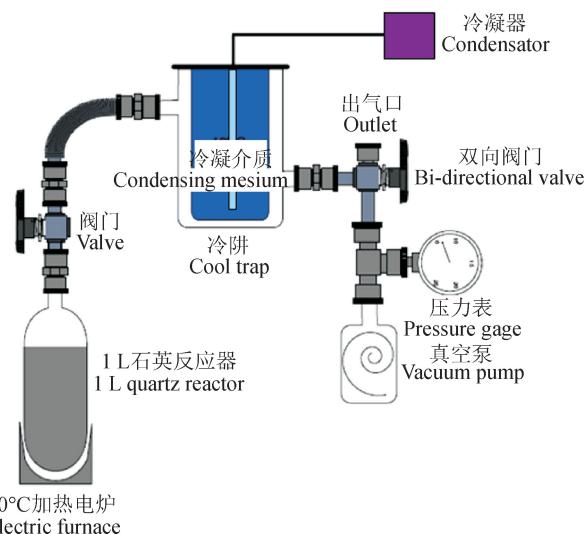


图 2 DOC 冷冻抽提浓缩装置（根据 Burr et al (2001) 修改）
Fig.2 Schematic illustration of the evaporation system
(Modified from Burr et al (2001))

1.2.3 沉积物无机碳酸盐酸解

选用青海湖的无机碳酸盐作为测年物质，其化学前处理步骤如下：

将 70 mg 左右烘干的样品装入特制的酸解叉形指管（图 3）中，加入 85% H₃PO₄ 15 mL，在线抽真空。当真空达到 1×10^{-5} torr 时关闭酸解管并取下，倒入 H₃PO₄，将酸解管放在 70 °C 电热板上反应三个小时，然后，再一次将酸解管套在真空线上抽真空，当真空达到 1×10^{-5} torr 时，酒精 - 液氮冷阱纯化并收集 CO₂ 气体。

1.2.4 石墨靶合成

将收集的 CO₂ 气体在西安加速器质谱中心的 24 靶位半自石墨靶合成系统上采用 Zn/Fe (Slota et al, 1987) 合成石墨：



两种反应循环进行，最后所有的 CO₂ 转化为石墨。

Zn 粉部位和 Fe 粉部位分别使用 400℃ 和 600℃ 反应温度, 以确保最快的反应速度和高产率(周卫健和张洁, 2001)。

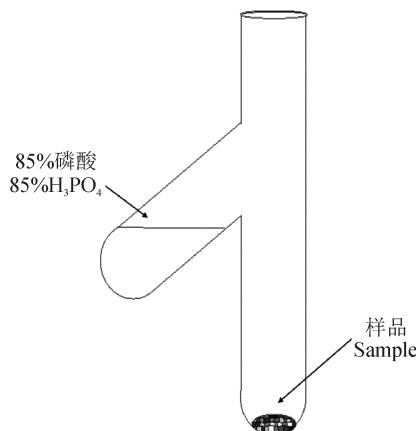


图 3 酸解叉形管示意图

Fig.3 Schematic illustration of the acid hydrolysis unit

1.2.5 样品测量

合成好的石墨在西安加速器质谱中心 3MV 加速器上进行测量 (Zhou et al, 2006), 数据报道采用 Stuiver 建议的格式 (Stuiver and Polach, 1977)。

2 结果和讨论

2.1 青海湖周边的河流和湖水 DIC 分布

河流的 DIC 的平均浓度为 $2.09 \pm 0.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而湖水 DIC 的平均浓度为 $1.74 \pm 0.22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 河流的 DIC 浓度高于湖水, 湖水的 DIC 的 ^{14}C 年代为现代, 而河流除了倒淌河为现代之外, 其余河流 DIC 的 ^{14}C 都较老, 尤其是哈尔盖河 DIC 的 ^{14}C 最老, 达到 $3050 \pm 30 \text{ a BP}$, 从河流的地理位置分布可以看出南边的倒淌河和黑马河 DIC 的浓度和 ^{14}C 的年代都比北边的河流低(表 1)。DIC 变化和 DIC 的 ^{14}C 年代之间并没有明显的相关性。

表 1 青海湖周边的河流和湖水 DIC 浓度和 ^{14}C 结果

Tab.1 Results of concentration and ^{14}C age of DIC in Lake Qinghai and inflowing rivers

采样地点 Sampling site		DIC 浓度 DIC concentration/(mmol·L ⁻¹)	^{14}C Age/(a BP)*	
			^{14}C Age	Error (1 σ)
河流 River				
倒淌河	Daotang River	1.50	Post-bomb	
黑马河	Heima River	2.04	180	30
布哈河	Buha River	2.19	910	30
沙柳河	Shaliu River	2.40	1410	30
泉吉河	Quanji River	2.40	700	30
哈尔盖河	Haergai River	2.01	3050	30
湖水 Lake water				
青海湖宾馆	Qinghai Lake Hotel	1.90	Post-bomb	
西北湖盆	Northwestern Lake Basin	1.59	Post-bomb	

* 部分数据来源于 Jull et al (2014)

* Some data are cited from Jull et al (2014)

2.2 青海湖周边的河流和湖水 DOC 分布

河流的 DOC 的平均浓度为 $0.25 \pm 0.23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 湖水的 DOC 为 $0.20 \pm 0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 河流的 DOC 浓度略高于湖水, 除了倒淌河以外, 河流 DOC 的年代老于湖泊的 DOC。从河流的地理位置分布可知, 南边河流的 DOC 浓度高于北边, 南边河流的 DOC 浓度在 $0.29\text{--}0.70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化, 变化幅度较大, 倒淌河高达 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 北边的河流 DOC 浓度在 $0.09\text{--}0.17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化, 变化幅度较北

边小, 沙柳河浓度最高, 达到 $0.17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。南边河流 DOC 的 ^{14}C 年代较北边年轻, 南边的倒淌河 ^{14}C 年代 $240 \pm 30 \text{ a BP}$ 是最年轻的, 北边的 DOC 的 ^{14}C 年龄最老为哈尔盖河。湖水 DOC 的年代较河水年轻(表 2)。DOC 变化和 DOC 的 ^{14}C 年代之间并没有明显的相关性变化。

2.3 青海湖周边的河流和湖水 DI^{14}C 和 DO^{14}C 分布和老碳来源

青海湖水补给来源是河水, 其次是湖底的泉水

和降水。湖周大小河流有 70 余条，呈明显的不对称分布。湖北岸、西北岸和西南岸河流多，流域面积大，支流多；湖东南岸和南岸河流少，流域面积少，多

为季节性河流，径流量亦小。流入青海湖的河流有 50 多条，主要有布哈河、沙流河、哈尔盖河等，上述河流径流量占青海湖流域径流量的 83%（图 4）。

表 2 青海湖周边的河流和湖水 DOC 浓度和 ^{14}C 结果
Tab.2 The results of concentration and ^{14}C age of DOC in Lake Qinghai and inflowing rivers

采样地点 Sampling site	DOC 浓度 DOC concentration/(mmol·L ⁻¹)	^{14}C 年龄/(a BP) [*]	
		^{14}C 年龄 ^{14}C Age	误差(1 σ) Error (1 σ)
河流 River			
倒淌河 Daotang River	0.70	240	30
黑马河 Heima River	0.29	1140	40
布哈河 Buha River	0.09	1420	30
沙柳河 Shaliu River	0.17	1430	30
泉吉河 Quanji River	0.11	1240	30
哈尔盖河 Haergai River	0.13	2365	30
湖水 Lake water			
青海湖宾馆 Qinghai Lake Hotel	0.17	790	100
西北湖盆 Northwestern Lake Basin	0.23	700	30

* 部分数据来源于 Jull et al (2014)

* Some data are cited from Jull et al (2014)

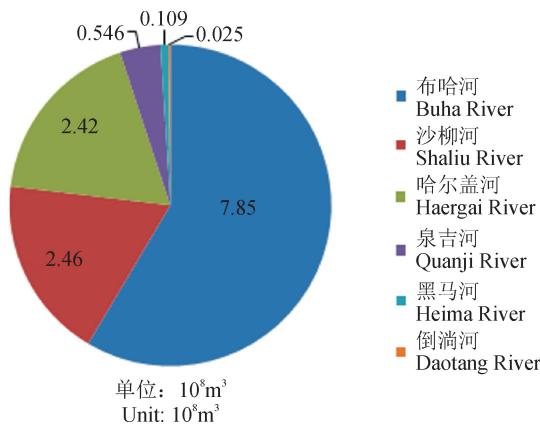


图 4 青海湖流域河流流量（青海省工程咨询中心，2001）

Fig.4 The main rivers discharge in the drainage basin of Qinghai Lake (Engineering Consulting Center of Qinghai Province, 2001)

青海湖南边河流较少，主要为倒淌河和黑马河，河流流量较小，南边区域主要以草场为主，草场下部为泥炭层，泥炭层渗出的腐殖质经河流携带流入湖中，较高浓度的腐殖质使得河流的 DOC 浓度含量较其他高，携带较多年轻的 DOC，由于流经草地，并无石灰岩地质区域，DIC 的含量较低，由于只占河流总流量的 0.2%，对青海湖 DOC 和 DIC 的贡献量有限。

在青海湖北边区域，主要山脉沟谷，分布有

广大的冰川，冰融水补给该区域内的主要河流，使得河流的流量较大，占到 98% 以上，为青海湖主要的水源补给区域，河流携带大量泥沙，DOC 含量较低，但是 DIC 含量较高，表明该区域内有大量的石灰石基岩存在（范璞和马宝林，1996），河流携带较老的 DOC 和 DIC 进入湖区，但是湖水的 DIC 为现代，表明河水汇入湖区之后和大气进行快速交换，北边的较老的 DOC 进入湖区之后，由于快速的交换，也变年轻。

青海湖不同深度的 DIC 中 $\delta^{13}\text{C}$ 研究表明，巨大的青海湖湖水与大气 CO_2 有充足的交换时间，两者碳同位素接近平衡状态。青海湖自然开放的湖水具有均一的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成，主要受控于大气 CO_2 和水体的交换（汪进等，2013），且接近同位素平衡。湖中 DIC、水草和鲤鱼 ^{14}C 年龄和湖水的 ^{14}C 年龄一致也证明大气中 $^{14}\text{CO}_2$ 和水体能进行充分交换，因此引起青海湖沉积物老碳的原因极有可能是由于北边主要河流将流域内的老碳输入湖区引起。

2.4 青海湖 1F 孔无机碳酸 ^{14}C 年代

共获得 1F 孔 13 个碳酸盐的 ^{14}C 年代样品，除了在几个层位出现年龄倒置，其 ^{14}C 年龄随深度变化，有很好序列（表 3）。

无机碳酸盐的 ^{14}C 年代比 TOC 年代偏老，平

均偏老 7000 多年, 其中 605 cm 以下偏老较为严重, 最老达到 21950 a; 605 cm 以上, 老碳较为年轻, 最年轻达到 265 a。

通过 An et al (2012) 和 Zhou et al (2014) 获得青海湖 1F 孔不同深度可靠年代: 在深度 1—499 cm, 可靠年代计算公式为 $y=23.354x+134.5$; 在

深度为 499—901 cm, 计算公式为: $y=(19.973x+2830.8)-1143$; 在深度为 901—1860 cm, 计算公式为: $y=(12.666x+10794)-2523$, 其中 x 为深度。通过以上公式可以计算出 1F 孔不同深度的可靠年代, 碳酸盐的 ^{14}C 与对应深度的可靠年代之差, 即为碳酸盐 ^{14}C 的所受的老碳年代, 见表 4。

表 3 1F 孔碳酸盐的 ^{14}C 年代
Tab.3 The ^{14}C results of carbonate in 1F core

深度 Depth / cm	碳酸盐 Carbonate		有机碳 Organic carbon		碳酸盐和有机碳 ^{14}C 年龄之差 The ^{14}C age difference between carbonate and organic carbon / a
	^{14}C Age	Error (1σ)	^{14}C Age	Error (1σ)	
1	1220	30	30	30	1190
5	1785	30	200	40	1585
9	1990	35	1430	30	560
284	6650	40	5680	40	970
413	9940	100	8560	50	1380
456	10350	55	9410	60	940
477	10020	55	9755	60	265
480	10930	60	9900	45	1030
605	17080	90	12010	60	5070
901	39780	1130	18820	130	20960
1363	39960	1210	23900	90	16060
1550	49200	2000	27250	335	21950
1773	47800	1500	28670	300	19130

* 有机碳数据来源于 Zhou et al (2014)

* Organic carbon data are cited from Zhou et al (2014)

表 4 青海湖 1F 孔碳酸盐在不同深度的可靠年代和老碳值
Tab.4 The reliable ^{14}C age and old carbon age of carbonate at different depth in Qinghai Lake

深度 Depth/cm	测年物质 Dating material	^{14}C Age/(a BP)		校正年代 Calibrated age (cal a BP) Median	通过年代模式获得不同深度 的可靠年代 The reliable age by age model (cal a BP)	碳酸盐的 ^{14}C 年代中的 老碳 Old carbon ^{14}C age in the carbonate/a	
		^{14}C Age	Error (1σ)				
1	碳酸盐	Carbonate	1220	30	1143	23	1120
5	碳酸盐	Carbonate	1785	30	1707	117	1590
9	碳酸盐	Carbonate	1990	35	1939	210	1729
284	碳酸盐	Carbonate	6650	40	7530	6633	897
413	碳酸盐	Carbonate	9940	100	11436	9645	1791
456	碳酸盐	Carbonate	10350	55	12207	10649	1558
477	碳酸盐	Carbonate	10020	55	11514	11140	374
480	碳酸盐	Carbonate	10930	60	12789	11210	1579
605	碳酸盐	Carbonate	17080	90	20603	13772	6831
901	碳酸盐	Carbonate	39780	1130	43563	19684	23879
1363	碳酸盐	Carbonate	39960	1210	43709	25534	18175
1550	碳酸盐	Carbonate	49200	2000	53000	27903	25097
1773	碳酸盐	Carbonate	47800	1500	51000	30727	20273

从图 5 可以看出整个深度内, 碳酸盐老碳并非一个恒定的值, 是随着深度变化的。并且在 1—480 cm 老碳平均值为 990 a, 最低值为 374 a 出现在 477 cm, 480—1773 cm 老碳的突然增加, 平均值为 18851 a, 最高为 25097 a, 出现在 1550 cm。

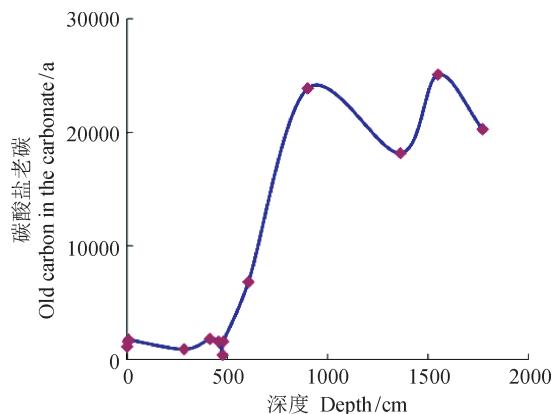


图 5 碳酸盐老碳随深度变化情况

Fig.5 The carbonate of ^{14}C data with depth in 1F core

从图 6 可知, 3.2 万年以来有机碳和碳酸盐的老碳并非一个恒定值, 而是随着时间不断变化, 且不断减小, 并且相对于有机碳, 碳酸盐的变化幅度较大, 全新世以后有机碳的平均老碳为 135 a (Zhou et al., 2014), 而通过计算获得 1F 孔全新世碳酸盐的平均老碳为 990 a, 全新世以前, 有机碳的老碳为 1833 a, 而碳酸盐的平均老碳为 18851 a。在全新世前后, 不论是有机碳和碳酸盐老碳的变化呈现巨大的差异, 是否可以指示其物质来源的变化? 青海湖古气候研究表明, 该地区在全新世以前, 气候整体较为干冷, 粒度较粗, 钻孔中大量黄土的堆积 (An et al., 2012), 末次冰期 (~32—19.8 ka) 期间, 青海湖的沉积物粒度和化学组成与流域风成黄土基本一致, 且十分均一稳定; 更重要的是, 该时段仅发现蒿属 (*Artemisia*)、麻黄属 (*Ephedra*) 和藜科 (*Chenopodiaceae*) 这些沙漠和草原性孢粉, 不存在水生植物孢子和湖相介形类壳体等。这些特征表明, 在末次冰期时, 青海湖流域十分干旱, 主要接收了风尘黄土堆积, 为一干湖盆 (Jin et al., 2015); 全新世以后, 气候整体较为湿暖, 粒度较细, 水成较多, 青海湖才真正成为现今的湖泊, 至今不再干涸过 (Jin et al., 2015), 其物质来源于河流的输入。

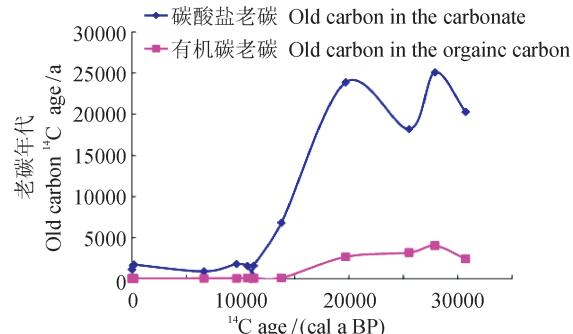


图 6 1F 钻孔有机碳和碳酸盐不同年代的老碳
Fig.6 The old carbon of TOC and carbonate exist in 1F core

3 结论

(1) 水样品在实验过程中多次的转移, 极有可能受到空气中碳的污染。用冷冻抽提浓缩技术对青海湖河流和湖水中的 DOC 进行提取并运用于加速器 ^{14}C 测年, 该方法能更大程度的避免在水样品在转移过程中的受到外来碳的污染。

(2) 在空间上, 青海湖 DIC 和 DOC 的 ^{14}C 的老碳各条河流分布极不均匀, 南边的老碳效应明显比北边小, 河流的老碳明显比湖水偏老, 引起青海湖沉积物老碳效应的原因极有可能是由于北边主要河流将流域内的老碳输入湖区引起; 在时间尺度上, 碳酸盐 ^{14}C 的老碳和有机碳的 ^{14}C 老碳并非一个恒定的值, 而是随着时间变化, 碳酸盐 ^{14}C 的老碳平均值比较有机碳的 ^{14}C 老碳平均值偏老, 并且估计由于入湖物质的变化, 全新世前的有机碳和碳酸盐的老碳比全新世后的偏老。

致谢: 感谢美国亚尼桑那大学 Tim 教授在实验工作中的指导。

参考文献

- 范 璞, 马宝林. 1996. 青海湖和近代环境的演化和预测 [Z].
[Fan P, Ma B L. 1996. The evolution of the Qinghai Lake and modern environment and forecast [Z].]
- 刘嘉琪, 刘东生, 储国强, 等. 1996. 玛珥湖与纹泥年代学 [J].
第四纪研究, (4): 353—358. [Liu J Q, Liu T S, Chu G Q, et al. 1996. Maar lake and varve chronology [J]. Quaternary Science, (4): 353—358.]
- 青海省工程咨询中心. 2001. 青海湖流域生态环境保护及规划 [R]: 15—125. [Engineering Consulting Center of Qinghai Province. 2001. Ecological environment protection and planning in Lake Qinghai Basin [R]: 15—125.]
- 汪 进, 金章东, 张 飞. 2013. 有机质分解对青海湖溶解无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 的影响以及指示意义——来自沉

- 积物捕获器的研究 [J]. 地球环境学报, 4(3): 1322–1327.
- [Wang J, Jin Z D, Zhang F. 2013. Effect of organic-matter degradation on dissolved inorganic stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and its implications in Lake Qinghai: A time-series sediment trap study [J]. *Journal of Earth Environment*, 4(3): 1322–1327.]
- 王 平, 曹军骥, 吴 枫. 2010. 青海湖流域表层土壤环境背景值及其影响因素 [J]. 地球环境学报, 1(3): 189–199.
[Wang P, Cao J J, Wu F. 2010. Environmental background values and its impact factors of topsoil within the Lake Qinghai catchment, Northeast Tibetan Plateau, China [J]. *Journal of Earth Environment*, 1(3): 189–199.]
- 汪 勇, 沈 吉, 吴 建, 等. 2007. 湖泊沉积物 ^{14}C 年龄硬水效应校正初探——以青海湖为例 [J]. 湖泊科学, 19(5): 504–508. [Wang Y, Shen J, Wu J, et al. 2007. Hard water effect correction of lacustrine sediment ages using the relationship between ^{14}C levels in lake waters and in the atmosphere: the case of Lake Qinghai [J]. *Journal of Lake Sciences*, 19(5): 504–508.]
- 吴艳宏, 王苏民, 周力平, 等. 2007. 岱海 ^{14}C 测年的现代碳库效应研究 [J]. 第四纪地质, 27(4): 507–510. [Wu Y H, Wang S M, Zhou L P, et al. 2007. Modern reservoir age for ^{14}C dating in Daihai Lake [J]. *Quaternary Science*, 27(4): 507–510.]
- 中国科学院兰州地质研究所. 1979. 青海湖综合考察报告 [M]. 北京: 科学出版社: 74–76. [Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences. 1979. Qinghai Lake comprehensive inspection report [M]. Beijing: Science Press: 74–76.]
- 周卫健, 张 洁. 2001. 超灵敏小型回旋加速器质谱计 ^{14}C 测年的样品制备和制样系统 [J]. 核技术, 23: 236–243. [Zhou W J, Zhang J. 2001. The sample preparation at AMS ^{14}C dating [J]. *Nuclear Techniques*, 23: 236–243.]
- An Z S, Colman S M, Zhou W J, et al. 2012. Interplay between the westerlies and Asian monsoon recorded in Lake Qinghai sediments since 32 ka [J]. *Scientific Reports*, 2, doi: 10.1038/srep00619.
- Burr G S, Thomas J M, Reines D, et al. 2001. Sample preparation of dissolved organic carbon in groundwater for AMS ^{14}C analysis [J]. *Radiocarbon*, 43(2A): 183–190.
- Deevey E S, Gross M S, Hutchinson G E, et al. 1954. The natural ^{14}C contents of materials from hard-water lakes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America*, 40(5): 285–288.
- Goslar T, Arnold M, Bard E, et al. 1995. High concentration of atmosphere-rich ^{14}C during the Younger Dryas cold episode [J]. *Nature*, 377: 414–417.
- Hajdas I, Ivy S D, Beer J, et al. 1993. AMS radiocarbon dating and varve chronology of lake Soppensee: 6000—12000 ^{14}C years BP [J]. *Climate Dynamics*, 9: 107–116.
- Hajdas I, Zolitschka B, Ivy-Ochs S D, et al. 1995. AMS radiocarbon dating of annually laminated sediments from lake Holzmaar, Germany [J]. *Quaternary Science Reviews*, 14: 37–143.
- Hatté C, Jull A J T. 2007. Radiocarbon dating: plant macrofossils [M]// Elias S A. Encyclopedia of Quaternary science. Oxford: Elsevier: 2958–2965.
- Jin Z D, An Z S, Yu J, et al. 2015. Lake Qinghai sediment geochemistry linked to hydroclimate variability since the last glacial [J]. *Quaternary Science Reviews*, 122: 63–73.
- Jull A T, Burr G S, Zhou W J, et al. 2014. ^{14}C measurements of dissolved inorganic and organic carbon in Qinghai Lake and inflowing rivers (NE Tibet, Qinghai Plateau), China [J]. *Radiocarbon*, 56 (3): 1115–1127.
- Kelts K, Chen K Z, Lister G, et al. 1989. Geological fingerprints of climate history: A cooperative study of Lake Qinghai, China [J]. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 82: 167–182.
- Kitagawa H, van der Plicht J. 1998. A 40,000-year varve chronology from Lake Suigetsu, Japan: extension of the ^{14}C calibration curve [J]. *Radiocarbon*, 40(1): 505–515.
- Lister G, Kelts K, Chen K Z, et al. 1991. Closed-basin lake level and the oxygen isotope record for Ostracoda since the latest Pleistocene [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 84(1/2/3/4): 141–162.
- Mischke S, Weynall M, Zhang C, et al. 2013. Spatial variability of ^{14}C reservoir effects in Tibetan Plateau lakes [J]. *Quaternary International*, 313/314: 147–155.
- Natalia P, Andrzej B, Dieter D, et al. 2004. Extraction and AMS radiocarbon dating of pollen from lake Baikal sediments [J]. *Radiocarbon*, 46(1): 181–187.
- Shen J, Liu X Q, Wu S M, et al. 2005. Palaeoclimatic changes in the Qinghai Lake area during the last 18,000 years [J]. *Quaternary International*, 136: 131–140.
- Slota P J, Jull A J T, Linick T W, et al. 1987. Preparation of small samples for ^{14}C accelerator targets by catalytic reduction of CO_2 [J]. *Radiocarbon*, 29(2): 303–306.
- Stuiver M, Polach H A. 1977. Discussion: reporting of ^{14}C data [J]. *Radiocarbon*, 19(3): 355–363.
- Yu S Y, Shen J, Stenvens M C. 2007. Modeling the Radiocarbon reservoir effect in lacustrine system [J]. *Radiocarbon*, 49(3): 1241–1254.
- Zhou W J, Cheng P, Jull A J T, et al. 2014. ^{14}C chronostratigraphy for Qinghai Lake in China [J]. *Radiocarbon*, 56 (1): 143–155.
- Zhou W J, Zhao X, Lu X F, et al. 2006. The 3MV multi-element AMS in Xi'an, China: unique features and preliminary tests [J]. *Radiocarbon*, 48(2): 285–293.