

黄土碳酸盐的研究

陈 忠¹, 马海州, 曹广超, 周笃珺¹, 张西营¹, 谭红兵, 姚 远²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海西宁 81008;
2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘 要:黄土是过去气候变化研究的重要对象之一。黄土中的碳酸盐则是黄土研究的一个重要内容。黄土碳酸盐的研究涉及了对次生碳酸盐的辨识、碳酸盐的含量、碳酸盐中的碳氧同位素以及碳酸盐的Sr同位素及其它微量元素等内容。对前人在这几个方面的研究作一初步的归纳总结,包括次生碳酸盐的辨识和提取对解释古气候环境有重要意义;碳酸盐的含量可反映出黄土和古土壤之间的不同气候状况;根据碳酸盐中的碳氧同位素则能大体定量得到古温度以及古植被状况进而反映古降水情况;而Sr同位素及其它微量元素则能反映出当时的化学风化程度,指示季风的强弱变化。

关键词:黄土;碳酸盐;钙结核;碳氧同位素;Sr同位素

中图分类号:P595 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2006)04—0066—07

已有的研究^[1]证实,黄土是风积而成的。黄土源区的细颗粒物被风吹扬起来,再经风的搬运,在风力减弱的过程中逐步沉积下来,在气候、生物等因素的作用下最终形成黄土。在黄土的组成物质中,碳酸盐是重要的组成部分,它蕴藏了丰富的古气候环境信息,因而,黄土中的碳酸盐已作为古气候研究的一种载体。通过碳酸盐的含量、碳酸盐中碳氧同位素、碳酸盐中的Sr同位素等,能得到反映古气候的信息。本文拟对前人关于碳酸盐所做的研究作一系统的归纳,得到关于黄土碳酸盐的古气候环境信息的总结。

1 黄土碳酸盐的种类和形式

黄土中的碳酸盐有原生和次生之分。黄土中来源于源区的碎屑颗粒,它们中含有碳酸盐,这些碳酸盐即为原生碳酸盐;而次生碳酸盐(也可称为自生碳酸盐)则是在黄土堆积过程中,受

到后期降水的淋滤作用以及生物作用而形成的碳酸盐。特别是在黄土中的古土壤部分,由于水分条件较好而受到水的淋滤以及生物作用,在古土壤底部可形成一层钙积层。一般来说,原生碳酸盐是在源区的气候环境作用下形成的,它不能指示黄土区的气候环境,因而少有对原生碳酸盐进行的研究。次生碳酸盐则是在黄土区的气候环境作用下形成的,它的特征包含了黄土形成时的气候环境信息,提取出次生碳酸盐里的信息,对反映当时的古气候环境具有重要的意义。

黄土地层中碳酸盐的存在形式主要有薄膜、斑点、假菌丝、结核、结核层和钙板层。在黄土和古土壤中,碳酸盐存在形式有明显差别,前者中主要以薄膜、斑点和假菌丝的形式存在,后者主要以结核、结核层和钙板层的形式出现。在黄土高原西部的干冷气候区,黄土和古土壤中次生碳酸盐均以薄膜、斑点等非结核形式出现,东南部温湿区的古土壤次生碳酸盐主要以

结核的形式出现^[2]。

2 黄土中的次生碳酸盐

由于黄土中的次生碳酸盐所包含的古气候环境信息,因此提取出次生碳酸盐显得比较重要。就黄土中次生碳酸盐的识别,文启忠等^[3]曾在显微镜下根据矿物形态差异进行概率统计和面积比计算,获得了黄土中原生和次生碳酸盐相对含量的第一批数据。陈骏等^[4]对陕西洛川黄土—古土壤剖面中不同形态的土壤碳酸盐进行了 Sr 同位素和部分微量元素的研究。发现从黄土亚层→弱发育古土壤→古土壤→纯次生碳酸盐 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值依次升高。由于黄土碳酸盐是原生碎屑碳酸盐和次生碳酸盐的混合物,原生碳酸盐来源于黄土源区的古海相碳酸盐地层,这类碳酸盐的 Sr 同位素组成一般较轻。次生碳酸盐中 Sr 同位素则相对偏重,因此,黄土碳酸盐中 Sr 同位素组成主要取决于黄土中两种碳酸盐的比例。利用公式:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{M}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{P}} \cdot (1 - X) + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{S}} \cdot X$$

式中 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_M, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_P 和 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_S 分别为样品中总碳酸盐、原生碳酸盐和次生碳酸盐的 Sr 同位素组成, X 为次生碳酸盐占总碳酸盐百分比;即可求出黄土中原生和次生碳酸盐的相对含量。此外,他还发现黄土碳酸盐中部分微量元素的分布具有与 Sr 同位素组成相反的变化规律。从黄土→弱发育古土壤→纯次生碳酸盐, Sr、Ms 含量逐步降低。他认为这是黄土中原生碳酸盐可能含有较多的文石和白云石组分,因而具有相对富 Mg 高 Sr 的特点,在淋溶淀积为次生方解石过程中,多余的 Sr、Mg 流失造成次生碳酸盐中 Sr、Mg 含量降低;因而,他认为利用黄土碳酸盐 Sr 同位素组成和微量元素分布特征,可以综合判别原生和次生碳酸盐的比例,从而能够识别较为可靠的次生碳酸盐样品,保证黄土碳酸盐稳定同位素的研究质量。盛雪芬^[5]等则通过采用分粒级的方法对碳酸盐碳、氧同位素进行测定,发现黄土—古土壤中 < 2 μm 粒级中的碳酸盐的 δ¹³C 和 δ¹⁸O 值与次生的根状结核和蜗牛壳的接近,因而认为 < 2 μm 粒级中的碳酸盐可代表次生碳酸盐,其碳氧同

位素可用来重建黄土区古气候环境条件。

3 黄土碳酸盐的气候环境指示意义

3.1 黄土碳酸盐含量的气候指示意义

利用黄土中的碳酸盐含量来研究古气候环境已应用得比较广泛。一般而言,在黄土层中,碳酸盐含量较高,而在古土壤层,碳酸盐含量较低。这是因为在黄土形成阶段,古气候较为干冷,相应化学风化作用较弱,黄土中的原生碳酸盐保存较好,因而碳酸盐含量相对较高;而在古土壤形成期,伴随较为暖湿的气候是较强的化学风化作用,此时的成壤作用较强,原生碳酸盐受到淋滤而淀积在土壤层的下部,因而古土壤层碳酸盐的含量相对较低。赵景波对黄土碳酸盐中 CaCO₃ 含量与环境的关系作了系统的研究^[2]。在应用 CaCO₃ 含量研究古气候,首先要区分不同类别的 CaCO₃,在黄土地层中,除后期淋溶残余 CaCO₃ 外,其它各种含量和不同形式的 CaCO₃ 都可用于古气候研究。在黄土—古土壤序列中,黄土层中含少量原生碎屑 CaCO₃ 和 5%~30% 的次生淀积 CaCO₃,反映黄土沉积时气候冷干;在古土壤中不含或很少含原生碎屑 CaCO₃,粘化层中同期淋溶残余 CaCO₃ 含量少,淀积钙板层和结核层中 CaCO₃ 则大量聚集,反映古土壤发育时气候温湿。刘丛强^[6]在对洛川黑木沟黄土剖面进行研究时,应用了碳酸盐含量指标。剖面中 CaCO₃ 的含量从下部向上出现逐渐增长的趋势,表明黄土堆积形成过程中气候条件向干冷、利于碳酸盐保存的气候环境变化,得到的碳酸盐含量变化曲线和 Sr 同位素变化曲线一致,揭示出存在 100 ka 的变化周期。刁桂仪^[7]在对渭南阳郭镇剖面研究时发现,剖面中 CaCO₃ 的分布随着地层的变化而有明显的变化。马兰黄土富含碳酸盐,一般在 10% 以上,各层平均值都比全剖面平均值高。各土壤层的平均值都在全剖面平均值以下,均为淋滤,但其间也有差异,主要与古土壤的成壤程度有关。L₂。虽然是离石黄土,但实际上是黄土和古土

壤的过渡层,因为这种在冷期末期堆积的黄土往往被暖期的成土作用所改变,碳酸盐已遭强烈淋溶,甚至几乎淋滤殆尽,所以其碳酸盐含量很低。管东红^[8]在对临夏盆地的北塬剖面进行研究时发现,北塬剖面的 CaCO_3 含量完全可以和 GRIP $\delta^{18}\text{O}$ 曲线对比。但同时发现北塬剖面 CaCO_3 记录从 127~122 kaBP (相当于 5e₄ 段) CaCO_3 含量增多,指示气候逐渐变干冷,而在 GRIP $\delta^{18}\text{O}$ 记录中 $\delta^{18}\text{O}$ 含量却指示气候逐渐变暖,他认为产生这种差异的原因是古土壤中 CaCO_3 淋溶形成的钙积层指示温度变化的一种假象,是一种超前现象。在每个古土壤层的下部都会出现这种现象,只是成壤作用越强,钙积层越靠下,超前越早。从这些实例可看出,虽然应用碳酸盐含量指标还不能定量表示古气候环境,但它仍是反映古气候环境的重要手段之一。

3.2 黄土次生碳酸盐的碳氧同位素的气候指示意义

碳酸盐是黄土的重要组分。碳酸盐的地球化学行为特征决定了它是地表环境中极易移动的物质^[9]。在黄土上发育古土壤的过程中,原生碳酸盐在土壤 CO_2 分压较高时会溶解,生成易溶的重碳酸盐。重碳酸盐在土壤水的作用下移动,当土壤 CO_2 分压减小时,重碳酸盐会重新结晶,形成次生碳酸盐。在溶解一再结晶的过程中,碳酸盐实现了与外界环境的同位素交换,这样,同位素的组分就记录了气候环境的相关信息。就黄土中碳酸盐碳氧同位素所代表的气候环境意义,Salomons 认为土壤碳酸盐的氧同位素组分与大气降水的氧同位素组分有关。Cerling 测定了亚洲、非洲、美洲和欧洲等世界各地现代土壤样品的氧同位素,并把土壤碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与当地大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行了相关分析,发现二者具有良好的线性关系。据来自 Dansgaard 的研究结果,大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与年均温呈正相关关系^[10]。所以,土壤或古土壤碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值是气候温度的标志^[11]。较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值表明碳酸盐形成时气候较为温和,较低 $\delta^{18}\text{O}$ 值表明气候较为寒冷。

黄土中次生碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要决定于其形成时土壤溶液中¹³C 的含量和温度。在同位素分馏平衡条件下,土壤溶液¹³C 的含量主要与土壤 CO_2 碳同位素组成和温度有关,而土壤 CO_2 主要来源于土壤生物作用(植物根系的呼吸作用和有机物微生物的降解作用等)产生的 CO_2 和大气 CO_2 ,由于土壤 CO_2 的分压远远大于大气 CO_2 的分压,因此土壤 CO_2 的碳同位素主要决定于土壤生物作用产生的 CO_2 。土壤生物作用产生的 CO_2 的¹³C 含量与植物的种类有关。植物种类大体上可分为 C₄ 植物和 C₃ 植物,C₄ 植物具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,平均为 -13 ‰,C₃ 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低,平均为 -27 ‰。C₄ 植物以草本植物为主,主要分布于干旱、半干旱地区;C₃ 植物则主要分布于相对湿润的地区。因此,C₄ 植物与 C₃ 植物的比例决定了碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[12],较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映 C₄ 植物占的比例较高,反映的是一种较为干旱的气候环境,反之,则是 C₃ 植物所占的比例较高,反映一种较为湿润的气候环境。

顾兆炎等^[10]较早研究了黄土中的碳酸盐的碳氧同位素,通过对宝鸡晚更新世以来的黄土—古土壤序列碳酸盐同位素的研究,发现碳酸盐碳氧同位素与粒度、磁化率所暗示的气候变化在总体上一致,并与 V₂₁₋₁₄₆ $\delta^{18}\text{O}$ 和 SPEC-MAP $\delta^{18}\text{O}$ 记录的气候变化总体上也是一致的。由此说明,黄土、古土壤碳酸盐碳氧同位素组成是反映古气候、古生态环境变化的标志。

韩家懋^[13,14]系统地研究了黄土中的次生碳酸盐的碳氧同位素。钙结核是黄土中次生碳酸盐存在的一种形式,它是在土壤中的重碳酸盐重新结晶形成次生碳酸盐后,在剖面的一定深度相对富集而成。利用钙结核的碳氧同位素来反映古气候环境时,一般要满足三个条件,即:(1)钙结核中的碳酸盐必须是自生的,即不包括碎屑碳酸盐在里面;(2)必须与形成时的环境水达到同位素平衡;(3)碳酸盐形成后处于封闭系统,其同位素组分在钙结核形成后没有改变。Zheng 等^[15]认为,黄土中致密坚硬的钙结核符合上述三个条件,表明钙结核在形成之后处于一个封闭的系统,没有进一步的同位素交换。

基于以上的情况,韩家懋选用了钙结核作为研究对象,探讨了钙结核 $\delta^{18}\text{O}$ 值转化为古土壤形成时古温度的途径,以及钙结核碳同位素变化所反映的古土壤形成时的植被状况,并推算各土壤形成时的年平均降水量。他采集洛川离石黄土中各层古土壤(S_1-S_{14})中的钙结核。在测定了钙结核中的氧同位素值后,求得了各层古土壤的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值。根据 Cerling 测定世界各洲现代土壤样品的氧同位素与当地降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 相关分析,得到的二者良好线性关系,即:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1.361 + 0.955 \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} \quad (r = 0.98)$$

($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ 分别是大气降水和土壤碳酸盐的氧同位素组分; $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 以 SMOW 为标准表示; $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ 以 PDB 为标准表示),以及韩家懋自己早些年前得到的中国北方黄土高原地区大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与当地地表年平均温度的线性关系: $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.31T - 12.96$,得到碳酸钙结核的氧同位素组分每改变 0.3 ‰ 代表了环境温度约 1 °C 的变化。由此得到洛川地区土壤最为发育阶段 S_5 形成时地表年平均温度约为 14.6 °C,比现在高出 5 °C 多,而土壤最不发育 S_{2-1} 形成时仅为 9.8 °C,比现在只高出 0.5 °C。在测定各层古土壤中钙结核的碳同位素值后,通过 Wang 和 Zheng^[12] 给出的土壤碳酸盐值计算地表植被中 C_3 和 C_4 植物相对生物量的方法,即通过转化得到的计算 C_4 植物相对生物量的公式: $Mc_4 = (11.9 + 6^{13}C_{\text{carb}})/14.0$ (Mc_4 代表 C_4 植物的相对生物量, $\delta^{13}C_{\text{carb}}$ 代表土壤碳酸盐的碳同位素值),将求得的各层土壤钙结核的 $\delta^{13}C$ 值代入上式,得到各层古土壤中 C_4 植物相对生物量约在 1/3—2/3 之间变动。发育最好的古土壤 S_5 ,其形成时的 C_4 植物相对生物量仅占 1/3,以 C_3 植物占优势;发育较差的古土壤 S_{2-1} ,其形成时 C_4 植物的相对生物量高达 2/3,以 C_4 植物占优势;其余各层古土壤形成时, C_3 和 C_4 植物相对量相差无几,约各占一半。由此确定,洛川地区离石黄土各层古土壤形成时并不是茂密的森林植被,而主要是草原植被,因为以 C_4 植被所表示的干旱的草本植被在大多数古土壤层中都能占到一半。此外,他利用现代土壤层 $\delta^{13}C$ 值与

当地的温度以及降水量的值关系,定义了一种“干燥度”,即年平均温度与年平均降水量的比值,将 Cerling 和 Quade 系统收集、整理的世界各地现代土壤碳酸盐的碳、氧同位素资料和土壤形成时的年平均温度和年平均降水量数据,用数学模型进行回归分析,得到方程: $Y = 0.096 - 0.032X - 0.002X^2$ (Y 代表土壤碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值; X 代表土壤形成环境的“干燥度”),将各层土壤中的 $\delta^{13}C$ 值代入上式求出“干燥度”,进而利用定义的“干燥度”求出各土壤期的降水量。其中土壤最发育期的 S_{5-2} 形成时的年平均降水量达 800 mm 左右,超过洛川现在多年平均降水量约 200 mm;发育较差的古土壤形成时年平均降水量仅为 600 mm。

韩家懋^[13] 在对洛川离石黄土剖面研究中还发现,单一成土过程中形成的古土壤, $\delta^{18}\text{O}$ 值比较一致,而多元成土过程形成的古土壤 $\delta^{18}\text{O}$ 值比较分散,如 S_5 的钙结核中曾见到有生长层,各个不同生长层具有不同的同位素组分,他认为这可能与这些古土壤经历的环境变化较复杂有关。后来,他在对西峰各土壤层中钙结核的同位素测量结果^[16] 也表明,单一过程形成的古土壤的同位素数据集中在一个比较小的范围,而多元成土过程形成的古土壤,其钙结核的同位素数据比较分散,这进一步印证了前面对洛川离石黄土的研究结果。在对洛川剖面 L_1 和 S_1 中筛选得到的小结核的碳氧同位素测定结果中发现,它们的碳氧同位素组分区别很大, S_1 中结核 $\delta^{13}C$ 平均为 -8.0 ‰,比 L_1 中的 -4.1 ‰ 明显偏负, $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化正好相反。他认为这些小结核由于形成过程相对比较单一,移动距离小而且形成之后几乎没有经历后期的变化,可能含有非常重要的古气候信息。

盛雪芬^[5] 等在通过采用分粒级的方法对黄土中 $>45 \mu\text{m}$ 、 $2\sim45 \mu\text{m}$ 、 $<2 \mu\text{m}$ 三种粒级以及 $>45 \mu\text{m}$ 粒级中的根状结核与蜗牛壳化石碎片的碳氧同位素测定研究中发现,洛川剖面 $<2 \mu\text{m}$ 粒级中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -6.4‰~ -9.2‰,较据 Zheng 等^[15] 对洛川剖面的古土壤 S_1 底部钙结核 $\delta^{18}\text{O}$ 值 -8.3‰~ -10.3‰ 要高 1‰~2‰ 左右,她认为形成钙结核时的降水量比其

它黄土层和古土壤层要大，因而氧同位素组成也要比其它层位偏负一些。最后，她得到：黄土和古土壤中不同粒级组分所含的碳酸盐具有不同的碳氧同位素组成，代表不同的成因和来源， $<2\ \mu\text{m}$ 粒级组分代表成壤期形成的碳酸盐， $>45\ \mu\text{m}$ 粒级组分代表碎屑成因碳酸盐。

陈骏^[17]对次生碳酸盐的另一种类型——碳酸盐胶膜进行了碳氧同位素的测定，其样品采自洛川、西峰和段家坡剖面的 S₁ 古土壤层。3 个剖面样品的碳氧同位素分析结果表明，每个采样点内部古土壤碳氧同位素组成都十分均匀，3 条剖面中次生碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的标准方差均小于 0.5 ‰，认为可能和淋溶淀积过程中 C、O 同位素的均匀化作用有关，同时也说明这些碳酸盐可能是在同一成因机制支配下形成的，反映了一种稳定的古气候条件。由此可以看出，古土壤次生碳酸盐的同位素组成提供的环境气候信息是整个古土壤形成时的平均状态，难以反映剖面上的气候环境波动。根据土壤碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，估算出该区是一个以 C₃ 植物略显优势的混合植被群落。此外，在对比三个剖面的同位素值，发现西峰剖面古土壤碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对偏高，由于古土壤碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值与降水量的线性关系，说明末次间冰期西峰雨水约比洛川和段家坡偏重。陈骏认为造成西峰雨水同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重的原因是降水量效应，即雨水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和平均降水量存在的负相关关系，西峰大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重可能指示了降水量偏少的气候特征，这主要可能和古季风强度从东南向西北方向的逐渐减少有关，因为位置偏西的西峰古季风强度弱于位置偏东的洛川和段家坡。

姜文英等^[18]专门探讨了解释影响黄土碳酸盐碳同位素组成变化的原因，究竟是人气 CO₂ 浓度的变化决定还是气候的干湿状况决定。通过对渭南、吉县、长武和会宁四个剖面末次间冰期以来土壤碳酸盐的碳同位素分析，她认为气候的干湿程度是影响黄土地区成土碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值的主要原因。在黄土高原地区末次冰期的气候状况(干冷)有利于 C₄ 植物的生长，末次间冰期(暖湿)的植被环境以 C₃ 植物占优

势。

3.3 黄土碳酸盐中 Sr 同位素的气候环境指示意义

刘丛强等较早对黄土碳酸盐中的 Sr 同位素进行了研究^[19]，得到黄土碳酸盐中 Sr 同位素组成可以指示化学风化程度的变化。之后，朱洪兵等^[20]对黄土碳酸盐中的 Sr 同位素进行了系统的测定，他采自的是陕西洛川黑木沟剖面末次间冰期以来的样品，测出末次间冰期期间 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.711 36，末次冰期期间 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.710 79，古土壤碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值明显高于黄土碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值，证实黄土碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的高低主要是因为化学风化作用的强弱造成。由于绝大多数黄土和古土壤碳酸盐都是在风化和成壤过程个形成的次生碳酸盐，在间冰期期间、平均气温较高。降雨量大，化学风化作用较强，古土壤发育，从粘土矿物和长石中风化淋滤出较多的放射成因同位素 Sr 进入次生碳酸盐，因而古土壤碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高。反之，在冰期期间，平均气温较低，气候偏干，化学风比作用较弱，从粘土矿物和长石中分化淋滤出的放射成因同位素 Sr 少，因而黄土碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值低。刘丛强^[6]等在 1999 年发表的文章也对洛川黑木沟黄土剖面碳酸盐中的 Sr 同位素的研究，他进一步得到黄土—古土壤碳酸盐含量及其 Sr 同位素组成的变化可以与全球冰期循环变化相对应，并显示出近 100 ka 周期的古气候变化。在仔细研究 Sr 同位素变化曲线后发现，500 kaB.P. 存在较宽的谱峰可能与此时大陆出现的较长间冰期有关，因为此时大陆地壳的风化作用增强。700 kaB.P 左右 Sr 同位素曲线变化频率增高可能与地磁倒转和地球外来客体对地球的撞击导致气候产生的异常变化有关。而 800~900 kaB.P Sr 同位素曲线出现的较宽低谷可能和当时大陆处于长期的干冷气候环境有关，这一低谷与海水 Sr 同位素曲线在 800~900 kaB.P 间存在的低谷相一致。最后，他还讨论了引起海水 Sr 同位素组成在冰期—间冰期的变化，由于海水 Sr 同位素组成的变化取决于大陆风化来源并经河流输入海洋中的 Sr 的通

量和同位素变化,二者关系密切。他认为黄土碳酸盐中的Sr同位素组成的变化较好地代表了海水中不同时代陆源Sr同位素组成的变化。

4 黄土碳酸盐的其它研究

我们已经知道,利用黄土碳酸盐的碳氧同位素来研究古气候环境,选用次生(或叫自生)的碳酸盐,如钙结核、碳酸盐胶膜和菌丝体或小颗粒($<2\ \mu\text{m}$)等,测定的效果比较好,在解释古气候的意义时更具说服力。但顾兆炎^[10]对宝鸡剖面碳酸盐碳氧同位素的研究以及姜文英^[18]等对渭南、吉县、长武、会宁和西峰剖面碳酸盐的研究,都采用了全岩碳酸盐样品进行测定。顾兆炎认为,黄土和古土壤中次生碳酸盐占到90%以上,而且随碳酸盐总含量的降低而增加,古土壤中更是几乎不含原生的碳酸盐^[3],因此在黄土或古土壤中碳酸盐同位素组成基本代表了次生碳酸盐的同位素组成。韩家懋^[16]对渭南黄土剖面上部大部分全岩样品的同位素测定结果表明,原生碳酸盐的影响也不十分明显,因为得到的全岩碳酸盐碳氧同位素曲线能与磁化率和 CaCO_3 含量进行很好的对比,还可与深海沉积的同位素曲线对比。他认为原生碳酸盐的影响不明显可能是由于渭南处于黄土高原的南部边缘,即使在发生黄土化的干冷期,也具备形成次生碳酸盐的条件,因而这些次生碳酸盐的碳氧同位素同样记录了当时的环境情况。

李春园等^[21]还对测定黄土碳酸盐碳氧同位素的方法进行了探讨,他认为采用磷酸法测定全岩碳酸盐样品误差很大,不能得到准确的次生碳酸盐碳氧同位素值,采用逐段加热法,在 $700\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 温度区间分解释放的 CO_2 的方解石含有更多的次生方解石,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值比用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能更敏感地反映古气候的变化,因而认为采用逐段加热法才能得到准确的次生碳酸盐的碳氧同位素值。

对黄土碳酸盐的研究,还存在着许多值得进一步研究的问题。如 CaCO_3 的来源,赵景波^[22]认为黄土中的 CaCO_3 大部分来自大气降水。在成壤过程中大气降水中的 CaCO_3 通过蒸

发淀积在黄土层中,经过漫长成壤过程中 CaCO_3 的淀积聚集就形成了黄土富含 CaCO_3 的特征。还有如利用钙结核作为研究对象,并不能从每一层位都能找到足够的钙结核,这使得难以研究完整的长序列的古气候变化。韩家懋^[13]在研究钙结核时提到,用钙结核的同位素组分恢复古环境,单靠一个或少数几个测点的结果在多数情况下是不可靠的,必须进行大量的测试并进行统计分析才能得出比较可靠的结果。对多元成土过程的古土壤,采用 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值不能反映出复杂的气候变化,这需要在以后进一步细分每一次成土过程,以期得到更高分辨率的气候变化。利用碳酸盐胶膜来研究古气候变化也存在不连续的问题。这些都需要对黄土碳酸盐的每一方面进行细化的研究,提高实验手段或者采用新的研究方法,得到更为详实的古气候信息。

参考文献:

- [1] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] 赵景波. 黄土地层中的 CaCO_3 与环境[J]. 沉积学报, 1993, 11(1): 136—142.
- [3] 文启忠. 中国黄土地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [4] 陈骏, 仇纲, 等. 黄土碳酸盐Sr同位素组成与原生和次生碳酸盐[J]. 自然科学进展, 1997, 7(6): 731—734.
- [5] 盛雪芬, 陈骏, 等. 不同粒级黄土—古土壤中碳酸盐碳氧稳定同位素组成及其古环境意义[J]. 地球化学, 2002, 31(2): 105—112.
- [6] 刘丛强, 张劲, 等. 黄土中碳酸钙及其Sr同位素组成变化与古气候波动记录[J]. 科学通报, 1999, 44(10): 1088—1092.
- [7] 刁桂仪, 文启忠. 渭南黄土剖面碳酸盐和铁变化的古气候记录[J]. 地球化学, 1995, 24(增刊): 75—82.
- [8] 管东红, 奚晓霞, 等. 北塬剖面碳酸钙记录的末次间冰期气候不稳定性[J]. 冰川冻土, 1996, 18(2): 119—124.
- [9] 顾兆炎, 韩家懋, 刘东生. 中国第四纪黄土地球化学研究进展[J]. 第四纪研究, 2000, 20(1): 41—55.
- [10] 顾兆炎. 黄土—古土壤序列碳酸盐同位素组成与古气候变化[J]. 科学通报, 1991(10): 767—770.
- [11] Cerling, T. E. The stable isotopes composition of modern soil carbonate and its relationship to climate[J]. Earth Planet Science Letter, 1984(71): 229—240.
- [12] Wang, Y., Zheng, S. H. Paleosol nodules as Pleistocene paleoclimatic indicators, Luochuan, P. R. China[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1989(76): 39—44.

[13] 韩家懋,姜文英,等.黄土中钙结核的碳氧同位素研究 (一)氧同位素及其古环境意义[J].第四纪研究,1995, 15(2):130—138.

[14] 韩家懋,姜文英,等.黄土中钙结核的碳氧同位素研究 (二)碳同位素及其古环境意义[J].第四纪研究,1995, 15(4):367—377.

[15] Zheng,S·H,Wang Y,Chen C·Y·Study On stable isotopes in carbonates in Luochuan loess section: Applicabilty Of the Cadadues as paleoclimate indicators[A]·// Liu T S ·Aspects of the Loess Research[C]·Beijing:China Ocean Press, 1987, 281—290.

[16] 韩家懋,姜文英,等.黄土碳酸盐中古气候变化的同位素记录[J].中国科学,1996,26(5):399—404.

[17] 陈骏,安芷生,等.黄土高原中部 S₁ 古土壤次生碳酸盐稳定同位素组成与成因初探[J].科学通报,1996, 41 (14):1297—1300.

[18] 姜文英,韩家懋,等.干旱化对成土碳酸盐碳同位素组成的影响[J].第四纪研究,2001,21(5):427—435.

[19] Liu C·Q,Li C·L,Ouyang Z·Y,et al·Linkage between climate change and carbonate strontium isotopic composition of Loess—paleosol deposits in China Abstr[A]·30th Int Geol Congr·August of 1996[C]·1—78.

[20] 朱洪兵,杨杰东,等.东亚夏季风变迁的灵敏的指标:黄土碳酸盐的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值[J].南京大学学报(自然科学),1998,34(6):671—676.

[21] 李春园,王先彬,等.黄土沉积物中碳酸盐同位素组成的研究方法[J].沉积学报,1995,13(1):69—74.

[22] 赵景波.黄土的本质与形成模式[J].沉积学报,2003,21 (2):198—204.

Study on Carbonates in Loess: A Review

CHEN Zhong¹, MA Hai-zhou¹, CAO Guang-chao¹, ZHOU Du-jun¹,
YAO Yuan², ZHANG Xi-ying¹, TAN Hong-bing¹

- (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract:Carbonates in loess is used to extract information for palaeoclimate investigations· This subject covers the distinction of secondary carbonates, weight percent of carbonates, carbon and oxygen isotopes, and strontium in carbonates, etc· Based on former investigations, a brief review was given· It summarizes on how to distinct secondary carbonates, the significances of carbonate contents, the relation of oxygen isotopes in carbonates with palaeotemperature, the relation of carbon isotopes in carbonates with flora and humidity in loess area, the relation of strontium isotopes with palaeomonsoon, etc·

Key words:Loess; Carbonate; Calcium nodule; Carbon isotope; Oxygen isotope; Strontium isotope