

DOI:10.12119/j.yhyj.202104010

黄土碳酸盐古气候意义及其研究展望

苗甜,金雅琪,王磊,吴高阳,陈忠

(昆明理工大学国土资源工程学院,云南昆明 650093)

摘要:碳酸盐是黄土中的主要矿物,是黄土—古土壤序列中含量变化最显著的矿物之一,其在表生环境下极易移动,并且它的迁移变化受大气降水、温度等古气候因素制约,在黄土高原风尘堆积序列的古气候研究中具有极其重要的意义,其变化能够较好地反映古季风的演变规律。黄土—古土壤中碳酸盐的含量变化和东亚夏季风降水的强度密切相关,碳酸盐矿物中白云石和方解石的存在与否及淋失深度对夏季风演变同样有很好的指示意义。稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 可以作为夏季风的代用指标,指示成壤时期环境中的古温度; $\delta^{13}\text{C}$ 值表现出在黄土层中高,而在古土壤层中低,因此碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能更多反映了植被发育程度。碳酸盐中Sr同位素能够反映风化作用的强弱,而去除碳酸盐后的Sr同位素则能更好地反映成壤作用的强度和判别风尘物质的来源。与其它季风气候替代性指标相比,酸溶相中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化与降水有直接关系,可以很好地作为夏季风降水指标。非传统稳定同位素Li、Ba和Fe有应用于黄土研究中,但目前的研究表明它们对气候环境暂无较好的指示意义。

关键词:黄土;碳酸盐;白云石;碳氧稳定同位素;Sr同位素

中图分类号:P595

文献标识码:

文章编号:1008-858X(2021)04-0090-10

黄土在世界范围内分布广泛,覆盖着约10%的地球陆地表面,主要分布在北半球的中纬度干旱及半干旱地带。中国黄土大致沿昆仑山、秦岭以北,阿尔泰山、阿拉善和大兴安岭一线以南分布,连续分布面积约 $44 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[1]。黄土高原上发育的厚度不等的黄土—古土壤—红粘土序列,是晚新生代以来保留最完整的陆相地层剖面,记录了晚新生代以来东亚古气候、古环境变化及其它地质事件信息。新构造运动是影响黄土高原形成和发展的主要因素,青藏高原的强烈隆升,导致周边地区构造运动方式、速度和方向发生变化,黄土高原随周围强烈上升作阶段性抬升。由于断裂活动发育,黄土高原内部形成了许多断陷盆地,如西峰盆地、洛川盆地等,成为黄土的厚层堆积场所^[2]。

在黄土剖面中,有两类颜色、结构区别很大的地层单元,一种为灰黄色,质地较均一,无明显结构的黄土层;另一种为红色,有明显土壤结构和土

壤发生层次的古土壤层^[3]。在黄土层中又有弱风化的成壤亚层,而古土壤层中也有黄土亚层的存在。组成黄土的主要矿物是石英、长石和方解石等。在表生环境中,这三种矿物有不同的地球化学行为。石英坚硬、稳定、难风化。长石不太稳定,较易风化。方解石则是水溶性的,易受风化、淋溶。

东亚季风环境在相当程度上控制了中国古气候和古环境的变迁,而中国的黄土—古土壤沉积序列是东亚古季风的直接产物,完整地记录了2.6 Ma以来的气候变化和生态演化历史,体现了全球气候变化在东亚地区区域性的响应。碳酸盐作为黄土沉积中环境变化敏感的矿物、古环境演变的信息载体被广泛加以研究。基于对黄土中碳酸盐系统、全面的概括,将黄土碳酸盐的含量、碳酸盐矿物组成和碳酸盐稳定同位素与气候环境的关系等方面进行系统总结。

收稿日期:2021-01-27;修回日期:2021-03-10

基金项目:国家自然科学基金“长尺度风尘沉积物Sr-Nd-Hf同位素记录的环境意义研究”(41561001)

作者简介:苗甜(1994-),女,硕士,主要研究方向地球化学。Email:1023690709@qq.com。

通信作者:陈忠(1970-),男,博士,副教授,研究生导师,主要从事第四纪环境研究。Email:qwchenzhong@163.com。

1 碳酸盐含量对古气候变化的指示意义

我国黄土沉积物中含有丰富的碳酸盐类矿物,碳酸盐因其易于溶解,在土壤风化、分类和古气候研究中具有极其重要的意义,是土壤划分的重要标志和主要的气候代用指标^[5-9]。黄土地层中碳酸盐的研究表明,黄土和古土壤中碳酸盐的含量、存在形式、迁移深度以及淀积深度都指示着风化成土作用的强度及其所反映的气候环境的变迁^[1,10-12]。在黄土地层中,碳酸盐含量在黄土层中高,古土壤层中较低。气候干冷时,降水量少,物理风化作用较强,黄土中的碳酸盐淋溶弱,碳酸盐含量高;温湿期由于降水丰富,化学风化强,碳酸盐淋溶作用强,含量低。碳酸盐含量与淋失程度相关,而淋失程度与降水量相对应,因此碳酸盐含量变化是区域降水量的替代性指标,可通过碳酸盐含量与降水量和年均温度之间关系建立模型,讨论东亚夏季风气候的空间演化规律并预测将来气候的演化趋势。最早黄土高原中晚更新世的古气候旋回,就是以碳酸盐含量为依据建立起来的,约70万年以来黄土高原的气候变迁具有周期性,具备一个主频率、两个次要频率迭加构成 $n \times 10^4$ 年旋回的性质,与海洋第四纪沉积物记录反映出来的气候长期变迁模式相似^[5]。

在同一个冰期内,黄土高原西北部的剖面中碳酸盐含量变化较小,说明该地区气候干冷,降雨量少,碳酸盐保留更多,受到冬季风的影响大;东南部剖面碳酸盐含量变化较大,说明气候温湿,降雨量多,碳酸盐淋失得更多,受到夏季风的影响大^[13]。夏季风的强度与替代性指标有着必然联系,在沉积物中碳酸盐被认为对磁化率起到减弱作用。磁化率的大小主要由磁铁矿、磁赤铁矿及其它铁磁性矿物含量所决定,反映沉积物堆积时游离态铁(Fe_d)与磁化率呈显著的正相关性,一定程度上记录了生物化学风化作用程度,可以作为指示古气候的有效指标^[14]。吕厚远等^[15]通过磁化率值来模拟降水量和年均温之间的关系,发现黄土高原及周边地区的土壤磁化率随年均温、年均降水量的增高而升高。相同层位的黄土—古土壤序列中碳酸盐的含量与磁化率的变化趋势呈

负相关关系,因此磁化率的高低同碳酸盐含量一样,可作为化学风化作用程度的指标,反映夏季风的强度,只是碳酸盐含量与磁化率的变化正好呈现反相关关系。在古土壤中磁化率值较大,碳酸盐含量降低;而在黄土层位中磁化率值降低,碳酸盐的含量较高。

彭红霞等^[16]发现兰州红咀寺剖面沉积物中磁化率和有机碳质量分数的变化趋势一致, $CaCO_3$ 的变化与它们的相关性较明显。磁化率和有机碳总量高时, $CaCO_3$ 含量较低,反映了温湿气候环境;磁化率和有机碳总量低时, $CaCO_3$ 含量较高,反映了干冷气候环境。西峰赵家坡剖面碳酸盐含量与磁化率也呈负相关关系, S_5 以上相关关系达到显著水平^[17]。灵台朝那剖面方解石和磁化率记录的交叉谱分析进一步揭示, 8.1 Ma 以来,同样也可以 2.8 和 1.5 Ma 为界明显分成三大阶段,方解石含量变化与磁化率变化的相关系数依次增大,相关类型也有相应变化,从 8.1 ~ 2.8 Ma 的微弱的正相关($Co = 0.222$),到 2.8 Ma 以后的负相关($Co = -0.415$),尤其 1.5 Ma 后的显著负相关($Co = -0.687$),反映出方解石和磁化率夏季风代用指标记录的逐步趋同,可能同样揭示了夏季风的逐步增强过程,导致夏季风可以通过古土壤的强烈发生而留下各方面明显的记录^[18]。

2 碳酸盐的矿物组成特征与古气候意义

碳酸盐是黄土中的主要矿物,也是黄土—古土壤序列中含量变化最显著的矿物之一,是探讨环境变化的重要对象。根据矿物含量及矿物组合的变化可反映环境的演变和物源的变化^[19]。黄土中的碳酸盐矿物主要由方解石和白云石组成,也含有少量的文石和其它金属元素与碳酸根离子结合而成的碳酸盐矿物。方解石和白云石的指示意义差别较大,一般认为方解石来源于风尘源区以及在黄土堆积后发生的淋溶淀积作用,而白云石来自于风尘源区含白云石的地层中^[20]。在黄土环境中,方解石易发生溶解—重结晶作用形成次生方解石,而白云石抗化学风化的能力相对较强,黄土环境中不可能形成次生白云石,黄土地层中的白云石都是碎屑成因。已知在表生条件下

(如盐湖、沼泽、沙漠等)形成的白云石比正常的白云石更富 Ca, 称为原白云石, 原白云石不稳定, 埋藏时间越长化学组成越接近正常白云石^[21~23]。

对于黄土中碳酸盐矿物的成分, 通常采用 X 射线衍射(XRD)方法半定量分析, 但这种方法仅能半定量计算矿物的相对含量, 很难分析无定形化合物。傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法利用红外光中间波长区域($2.5 \sim 40 \mu\text{m}$)的矿物吸收光谱及其与矿物标准光谱的对比, 可以计算出大多数矿物成分的绝对百分含量, 比 XRD 方法在定量矿物学应用中有更强的优势。刘志飞等^[24]通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法在碳酸盐矿物种类和含量分析的定量研究中得到成功应用, 方解石和白云石有明显不同的红外光谱特征, 白云石具有典型的 3020 cm^{-1} 、 2626 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 红外光谱吸收峰, 而方解石具有典型的 713 cm^{-1} 和 728 cm^{-1} 红外光谱吸收峰^[25~27], 因此利用红外光谱可以得到方解石和白云石的绝对含量。

2.1 原生碳酸盐和次生碳酸盐对气候的指示意义

土壤碳酸盐是重要的气候代用指标, 为了更好地指示气候变化, 按照碳酸盐成因及其与气候的关系, 常把黄土中碳酸盐划分为原生碳酸盐和次生碳酸盐^[1]。原生碳酸盐是从沙漠、戈壁区随风尘搬运沉积而来的粉砂粒级碎屑物质; 次生碳酸盐是在黄土沉积后风化成壤过程中发生淋溶淀积结晶重新形成的, 受大气降水、地下水和生物活动等影响形成于黄土中, 主要有钙结核、生物矿化作用形成的胶膜状碳酸盐或有机质诱导矿化作用形成的根管化石和蜗牛壳碳酸盐等多种存在形式^[28]。

黄土中碳酸盐易被淋滤, 原生碳酸盐的含量较低, 多以次生碳酸盐为主, 特别是在黄土高原南部, 其含量能反映黄土化学风化强度、淋滤程度和降雨量大小等气候环境特征。黄土次生碳酸盐的存在形式主要有薄膜、斑点、假菌丝、结核等。次生碳酸盐的存在形式与含量之间有密切关系, 黄土层中以非结核形式散布的次生碳酸盐(薄膜、斑点和假菌丝)含量较少。古土壤中的次生碳酸盐胶结黄土而成结核、钙板层, 次生碳酸盐聚集量

高。结核、结核层发育的黄土地层分布在相对温湿区, 以薄膜、斑点等非结核形式发育的黄土地层分布在相对冷干地区^[29]。

黄土中碳酸盐无论原生还是次生, 方解石都是其主要的组分。实验中常以纯 CaCO_3 作为标准物质测定碳酸盐含量, 为了便于计算, 碳酸盐含量常被 CaCO_3 含量所替代应用于气候研究^[30]。目前, 测量样品中碳酸盐含量的方法较多, 常用的有容量法(中和滴定法)、气量法、扩散法、差减法、重量法、快速定量分析法等。

中国黄土沉积中提取古环境演化信息已取得许多重要进展, 有效识别原生和次生碳酸盐即为其主要内容之一, 而原生、次生碳酸盐对重建古季风的演化非常关键。早期利用光学显微镜, 根据矿物形态可以判断黄土中的碳酸盐为原生还是次生^[31]。后来研究发现, 不同碳酸盐其存在的粒级有明显的不同^[32]。 $<2 \mu\text{m}$ 粒级组分代表的是成壤时期形成的次生碳酸盐; 而 $>45 \mu\text{m}$ 粒级组分则总体代表了碎屑成因碳酸盐, 或者两者的混合。除此之外, 同位素比值或微量元素比值也可以对原生和次生碳酸盐进行辨别。陈骏等^[33]对黄土的 Sr 同位素进行了系统研究, Sr 含量多少及 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值的高低可作为区分原生或次生碳酸盐的依据, 原生碳酸盐在气候干旱、雨量偏少的时期, 其矿物风化程度和淋滤程度较弱, Sr 含量高, 且原生碳酸盐中的 Sr 较轻, $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 偏低; 次生碳酸盐在气候湿润, 化学风化和淋滤作用增强情况下, Sr 容易从矿物中流失, 形成的次生碳酸盐中 Sr 含量低, 但次生碳酸盐中 Sr 同位素值偏重(硅酸盐相中的 Sr 同位素较高)。陈旸等^[34]认为全碳酸盐 Mn/Ca 比值与 Mg/Ca 比值可以快速定量原生碳酸盐和次生碳酸盐相对含量。全碳酸盐 Mn/Ca 比与 Mg/Ca 比高指示碳酸盐结合态的 Mg 和 Mn 主要来自原生碳酸盐, 次生碳酸盐形成过程中 Mn 和 Mg 几乎不能进入矿物中, 全碳酸盐 Mn/Ca 比值与 Mg/Ca 比值表现出强烈正相关; Mn/Ca 比与 Mg/Ca 比低表明主要为次生碳酸盐。

2.2 白云石对古气候指示意义

在黄土物源研究中, 白云石被用来指示黄土物质的来源, 黄土高原黄土中普遍含有白云石。在黄土潜在源区中, 只有塔里木干旱区、柴达木盆

地、祁连山两麓干旱区和阿拉善干旱区的白云石含量满足黄土物源的要求,即这些地区可能是黄土的物源区^[35]。在对黄土高原环县剖面的研究中发现,S_i以来白云石在各个层位中都存在,表明原始粉尘中普遍存在白云石。在其它剖面有的层位中未见到白云石,则是由于风化成壤作用导致了白云石的淋失,因此白云石在黄土中的存在及含量反映了风化成壤的发育程度,白云石可以作为夏季风强度的代用指标。在对宝鸡、灵台、旬邑、洛川、西峰、平凉、镇原和环县八个剖面白云石的变化特征进行研究时发现,MIS5阶段,夏季风到达了西峰至洛川一带,而在MIS4和MIS2阶段,夏季风只到达了宝鸡一带,MIS3阶段夏季风则位于灵台和旬邑一带。新的研究中^[36-37]首次使用了联合白云石和方解石含量去定量恢复夏季风强度和古降雨量,采用FTIR对黄土样品中白云石和方解石含量进行了定量分析。基于方解石和白云石的相对丰度,划分出4个与碳酸盐矿物溶解阶段相联系的夏季风强度变化。第一阶段,白云石与方解石共存,指示非常弱的夏季风强度,年降水量(MAP)小于610 mm;第二阶段,含方解石但无白云石(此时的方解石为次生),指示较弱的夏季风强度,610 < MAP < 690 mm;第三阶段,均无方解石和白云石,没有向下淋溶作用,指示较强的夏季风,690 < MAP < 725 mm;第四阶段,均无方解石和白云石,在下伏黄土层中有淋溶作用,指示非常强的夏季风,MAP > 725 mm。

3 黄土碳酸盐中同位素对古气候的指示意义

碳酸盐含量变化指示第四纪以来气候的干湿、冷暖波动,其可用来半定量恢复古气候演化信息。不过,黄土中的碳酸盐矿物既有原始粉尘中的碎屑碳酸盐,也有风化成壤中形成的次生碳酸盐。严格地说,碳酸盐的含量与气候并不存在完全的对应关系,在风化成壤作用较强的第一纪红粘土和午城黄土中,都有相当含量的碳酸盐存在,说明高成壤发育度和高碳酸盐含量实为两个不同气候过程的产物^[38]。同时,由于许多碳酸盐矿物是成壤作用中淀积的产物,其赋存的层位与实际发生时代有差别,这也影响了其在恢复古气候上

的应用。近几十年来,更多的研究者进行了有关土壤碳酸盐的C、O同位素研究^[39-44],并获得了大量的古气候信息。在C、O同位素研究中,一般都选用成壤作用形成的次生碳酸盐作为测试对象,因为次生碳酸盐的C、O同位素才能反映沉积期后的气候环境特征。

3.1 碳酸盐中碳氧稳定同位素对环境变化的指示意义

不同地区的气候环境条件不同,在黄土高原南部地区,黄土成壤作用更好,西北部地区成壤作用一般,在古土壤中原生碳酸盐几乎全部被淋滤。对土壤次生碳酸盐的碳、氧同位素的研究表明,土壤碳酸盐的氧同位素与大气降水的氧同位素有关,而碳同位素与土壤CO₂的碳同位素相关^[45-47]。土壤中碳酸盐δ¹⁸O值反映了大气降水的δ¹⁸O值,而大气降水δ¹⁸O值与年平均温度成正相关,因此古土壤碳酸盐δ¹⁸O值指示气候温度高低,较高δ¹⁸O值表明碳酸盐形成时气候较为温暖,较低δ¹⁸O值则表明气候较为寒冷。在古土壤中CO₂主要源于土壤生物作用产生的CO₂和大气CO₂,在一定深度的土壤中,次生碳酸盐δ¹³C值又受到C₃植物和C₄植物比例的控制。然而,更多对黄土碳酸盐碳同位素的研究结果表明,在黄土层中δ¹³C值更高,而古土壤中δ¹³C偏低。结合黄土有机碳δ¹³C值的研究结果,古土壤有机碳δ¹³C值高于黄土,古土壤中C₄植物丰度高于C₃植物,因此黄土碳酸盐的δ¹³C值可能更多反映的是植物丰度,而非C₄植物和C₃植物的比例。前人对黄土沉积物中碳酸盐碳、氧同位素的研究表明,碳、氧同位素的组成很好地揭示了气候环境的演化。张虎才等^[51]利用磷酸法测定兰州九州台黄土—古土壤中δ¹⁸O和δ¹³C,使CaCO₃与100%的磷酸反应以获得待测的CO₂,发现其剖面的碳、氧同位素变化与深海同位素变化相一致,表明兰州黄土沉积过程中,气候特征以干冷为主。李春园等^[52]对黄土碳酸盐碳氧同位素的测试方法进行了深入的研究,认识到黄土沉积物中的碳酸盐溶解与沉淀过程中发生的同位素分馏可以直接影响到最终保留下来的次生碳酸盐的碳、氧同位素组成,因此采用逐段加热法分析了黄土沉积物中碳酸盐的碳同位素,认为在700~800℃之间的δ¹³C值是灵

敏的古气候指标,它对古气候变化的指示优于用磷酸法获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。韩家懋等^[42-43]通过对洛川离石黄土古土壤中钙结核的大量氧同位素组分分析,认为古土壤钙结核的氧同位素组分有可能是古土壤形成时环境温度的良好记录。钙结核碳同位素组成则记录了古土壤形成时的植被类型,可知洛川黄土中各层古土壤形成时主要是草原植被。陈骏等^[41]通过对西峰、洛川、段家坡剖面 S₁ 古土壤中碳氧同位素的研究发现,东部洛川和段家坡样品中碳同位素组成比较接近,而西部的西峰剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重,指示西峰剖面 C₄ 植物比例偏高。西峰剖面古土壤碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值比洛川和段家坡的偏重 0.5‰,可能指示了雨量效应,末次间冰期夏季风从东南向西北逐渐减弱,西峰的降水量低于洛川和段家坡,导致了西峰剖面 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高。随后的研究认识到黄土和古土壤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。盛雪芬等^[53]将黄土高原中部洛川和环县两个剖面的黄土和古土壤样品分为三种粒级,测定它们 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。洛川剖面的根状结核和蜗牛壳体碳酸盐与 <2 μm 粒级组分中碳酸盐的 ^{13}C 和 ^{18}O 值最为接近,而 >45 μm 粒级中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其它样品有差别,因此 <2 μm 粒级中碳酸盐氧同位素能反应古降水与古气候信息。董吉宝等^[54]为探讨末次间冰期气候状况,对发育晚期的 S₁ 古土壤进行碳氧同位素测试,氧同位素值与前人研究结果类似,碳同位素则相对偏负,表明 C₄ 植被比例减少。MIS5a 时期土壤碳酸盐形成温度与洛川现今对应深度夏季土壤温度相近。土壤水氧同位素组成也与黄土高原现今夏季降水氧同位素一致,MIS5a 晚期总体气候状况较现今更为湿润。

3.2 黄土碳酸盐中的 Sr 同位素对环境变化的指示意义

风尘物质中 Sr 主要分散在含 Ca 矿物中,赋存于硅酸盐矿物(云母、长石、粘土矿物)和碳酸盐矿物。由于硅酸盐相对于碳酸盐难风化,其中的 Sr 在风化成壤过程中相对稳定。碳酸盐中的 Sr 是活性元素,会随着碳酸盐的分解而淋失^[55]。Sr 元素作为气候替代指标对气候变化比较敏感,其含量的高低可以反映黄土成土过程中

的化学风化强度。从黄土→弱发育古土壤→古土壤→纯次生碳酸盐,Sr 含量逐渐降低。在气候冷干,风化成土作用较弱的条件下,Sr 可以在黄土中稳定存在,其含量表现为相对高值;而气候温湿,风化成土作用较强时,Sr 含量相对较低^[56]。

黄土碳酸盐中原生碳酸盐以高 Sr 含量低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为特点,次生碳酸盐则以低 Sr 含量高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为标志^[33]。如前所述,黄土碳酸盐是原生碎屑碳酸盐和次生碳酸盐的混合物,来源于黄土源区的原生碳酸盐中的 Sr 同位素组成一般较轻,次生碳酸盐中 Sr 来源较复杂,至少包括了原生碳酸盐溶解 Sr 和钙铝硅酸盐矿物风化释放的 Sr,其中钙铝硅酸盐中的 Sr 同位素组成较重。

黄土中 Sr 同位素的组成,是否对样品进行酸溶处理,对 Sr 同位素的组成的影响非常大,酸溶部分一般主要为碳酸盐,碳酸盐含量的高低、性质都会对 Sr 同位素组成产生影响。杨杰东等^[57]的研究指出黄土和古土壤酸不溶物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 一般高于酸溶相。在气候干冷的冰期,雨量偏少,物理风化作用加强,化学风化作用减弱的环境下形成的黄土中,从粘土矿物和长石中风化淋滤出的放射成因 Sr 少,黄土的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值低;相反,在气候温暖的间冰期,雨量偏多,物理风化作用减弱,化学风化作用增强,从粘土矿物和长石中风化淋滤出较多的放射成因 Sr,因而古土壤的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值高。黄土层是冬季风环境效应突出的冰期气候的产物,古土壤层是在夏季风环境效应突出的间冰期气候中发育的^[58],所以黄土碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值是反映化学风化作用强弱和古气候变化的指示剂。除此之外,黄土—古土壤序列中 Rb/Sr 值的变化已被证实是东亚夏季风强度的替代指标^[59],而酸不溶物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Rb/Sr 比值和磁化率呈同相变化,更进一步反映了酸不溶物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是化学风化强度和东亚夏季风强度的替代指标^[60]。

3.3 黄土碳酸盐中的 B 同位素对环境变化的指示意义

目前的研究中,指示季风降水的替代指标如磁化率变化机制复杂,其机制和定量化一直受到争议,Rb/Sr 或 CaCO₃ 含量等含有部分源区信息。

因此,能找到一种反映夏季风降水特征的指标对黄土古气候演化研究具有重要意义。

自然界硼同位素组成在不同地质体中的变化很大,一般可达 $-30\text{\textperthousand} \sim 40\text{\textperthousand}$ ^[61],最低可达 $-70\text{\textperthousand}$ ^[62],最高 $75\text{\textperthousand}$ ^[63]。海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较高($39.5\text{\textperthousand}$)^[64],陆相沉积物平均 $-10 \pm 2\text{\textperthousand}$,但变化较大。硼在黄土中是一种微量元素,前人对黄土中的硼有过研究。其在黄土中的赋存形式有以下几种:1)以硼矿物形式赋存(例如电气石等);2)以类质同相形式存在于长石、云母类硅酸盐矿物中;3)在风化过程中由吸附作用进入粘土矿物^[7]。前人还专门对黄土中碳酸盐的硼有过研究^[65],洛川黄土中酸溶相的硼含量在 $0.8 \sim 2.7 \mu\text{gg}^{-1}$,硼同位素 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 $-2.1\text{\textperthousand} \sim 18.6\text{\textperthousand}$ 之间。刘丛强等测定洛川黄土—古土壤酸溶相硼含量以及硼同位素组成,发现古土壤层中硼同位素比黄土层偏正,尤其 S_1 最明显。因此,认为气候变化引起的风化强度变化可能是酸溶相硼含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化的原因。后来有研究者专门针对黄土高原南部黄土中酸溶相的硼同位素进行了研究^[66],雷昉等的研究认为黄土—古土壤酸溶相硼主要来源于吸附相的硼,包括碳酸盐溶解的硼、降水中积累的硼,硅酸盐风化产生的硼,源于碳酸盐相的硼贡献较小。降水的增加引起流体—固体比值增加,形成了更多可以吸附的粘土矿物,增强了硼同位素的吸附分馏过程,成为 $\delta^{11}\text{B}$ 值增加的直接因素, $\delta^{11}\text{B}$ 值可以作为亚洲季风降水较好的替代性指标,在黄土—古土壤剖面中, $\delta^{11}\text{B}$ 值和磁化率、古降雨量及Sr含量对应良好,所以 $\delta^{11}\text{B}$ 可作为亚洲季风区降水较好的替代性指标。

3.4 黄土碳酸盐中非传统稳定同位素

非传统稳定同位素地球化学是近十几年建立并迅速蓬勃发展起来的一个新的分支学科。由于早期实验技术和分析方法的限制,人们只能精确测量C、H、O、N和S等几个轻元素的同位素组成。到20世纪末期,随着同位素质谱技术的革命性发展,尤其是多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的应用,使得更多的元素同位素得以被精确地测定,例如Mg、Ca、Fe、Si和Hg等,这些统称为“非传统稳定同位素”。非传统稳定同位素为研究土壤过程提供了一个新的研究手

段^[67-68]。黄土—古土壤中的传统稳定同位素具有明显的差异性,其变化可以较好反映过去气候环境的变化,而对黄土中非传统稳定同位素的研究有助于理解黄土形成过程中元素的地球化学行为,通过对比可以理解黄土形成过程中不同同位素体系的分馏规律,进而可能发现其与环境变化之间的联系。黄土高原黄土形成过程中最显著的地球化学变化是碳酸盐矿物的溶解和丢失,当黄土—古土壤的风化过程导致与碳酸盐相联系的同位素发生分馏时,便会产生同位素组成的差异,这种差异可能会记录气候环境的变化,从而产生指示意义。目前对黄土碳酸盐中已开展过Li、Ba和Fe等同位素的研究。

Li具有中等不相容的性质,Li⁺半径为 0.68\AA ,与Mg²⁺(0.66\AA)、Al³⁺(0.51\AA)和Fe²⁺(0.74\AA)的半径比较接近,因此Li⁺可以部分替代铁镁质岩石中的Mg、Fe^[69]。自然界中Li一般以Li⁺离子形式存在。无化合价变化,氧化还原条件对其分馏也可能没有影响,同时Li不是生命元素,生物作用对其分馏可能没有影响,所有地质过程中Li同位素的最大分馏发生在大陆风化作用过程中。

黄土中Li同位素的研究较少,更主要是通过锂同位素指示硅酸盐风化的有效性。黄土溶解的实验表明^[70],溶液中锂同位素除受硅酸盐风化影响外,还受控于可溶盐的溶解以及后期的吸附作用。黄河河水的Li同位素组成是黄土风化和后期矿物吸附作用的综合反映。在Li同位素运用于黄土地层的研究方面未见报道,而专门针对碳酸盐矿物中Li同位素更是没有相关的研究。原则上古土壤风化强度高,锂同位素在古土壤层和黄土中是否有变化,能否指示气候环境的演化,还有待于相关研究证实。

黄土中Ba的存在形式有交换态、碳酸盐相和硅酸盐相。黄土形成过程中,主要的变化是碳酸盐矿物的变化,大量的原生碳酸盐溶解,一部分转变成次生碳酸盐矿物,还有一部分被淋失,此外还有少量的易受风化的硅酸盐矿物遭受风化后形成次生碳酸盐。次生碳酸盐化过程中,被释放的Ba会被重新结合在碳酸盐中或者被次生矿物吸附^[71-72]。虽然黄土形成过程中会发生碳酸盐的溶解和沉淀,但其过程对黄土全岩Ba同位素没

有造成明显影响,碳酸盐相 Ba 同位素组成和硅酸盐 Ba 同位素组成一致,因此黄土和古土壤中 Ba 同位素组成一致。也即是说黄土中 Ba 同位素对环境变化的指示意义不大^[73]。

铁是地球上丰度最高的变价金属元素,广泛分布于地球各储库并参与各种生物化学过程。高精度的 Fe 同位素数据使得 Fe 同位素广泛应用于研究古环境演化等地质过程,并在示踪成矿作用、岩石圈与生物圈、水圈的演化和相互作用等方面具有重要潜力。黄土和古土壤之间 Fe 含量的明显差异可能是由于黄土和古土壤碳酸盐含量明显不同造成的。在古土壤层,由于所遭受风化作用较强,碳酸盐的强烈丢失使得样品中 Fe 含量相对较高^[74]。而在黄土层,碳酸盐很少丢失,所以 Fe 含量相对较低,风化过程中会造成轻的 Fe 同位素更容易迁移^[75]。然而,黄土—古土壤序列中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 却具有很好的均一性,这表明黄土形成过程中 Fe 元素没有发生迁移或者迁移很少,Fe 同位素分馏不明显^[73],因此运用铁同位素研究黄土气候环境变化意义不大。

4 结论及展望

在过去几十年的黄土研究中,对碳酸盐的认识已经非常深入,也有很多文献对黄土碳酸盐进行了不同程度的总结。黄土碳酸盐的研究从黄土物质的组成开始,此后将碳酸盐含量作为反映古环境演化的指标在黄土第四纪研究中进行了广泛的应用。事实上,碳酸盐含量的变化只是与黄土揭示的环境变化有较好的对应关系,而认识到碳酸盐矿物的原生和次生,原生碳酸盐矿物的淋滤和次生碳酸盐的形成,在黄土地层中的保存形式,在古土壤底部的淀积以及淀积的深度,形成钙结核及钙板等,都加深了对黄土形成过程的理解,这对反映黄土高原第四纪以来的气候环境变化有更重要的作用。可以说,碳酸盐的研究为揭示黄土第四纪气候环境变化提供了大量的证据。

黄土—古土壤中碳酸盐矿物不仅有易风化的方解石,还有抗风化能力较强的白云石。由于黄土中白云石不具有次生成因特征,是从黄土源区搬运而来的碎屑白云石,在成壤过程中没有被土壤溶液全部淋滤风化的残余颗粒。因此,白云石

含量多少可以反映风化成壤作用的强弱,对环境和气候变化有更好的指示性。使用傅里叶红外光谱法可以得到碳酸盐矿物中方解石和白云石的绝对含量,通过黄土—古土壤中方解石和白云石的含量特征以及是否存在向下的淋溶作用的研究,可以定量估计黄土高原夏季风降水的多少。

黄土碳酸盐氧同位素主要来自于大气降水,大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的可以反映不同的气候条件,在水汽来源确定的情况下,大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值大小与大气温度正相关。而碳酸盐的碳同位素,主要受到土壤 CO_2 和大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的控制,但多受控于土壤 CO_2 的同位素组成。黄土碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值表现为黄土中的高,而古土壤中低,这与黄土有机碳同位素结果正好相反,表明碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能不是单纯反映了 C_3 和 C_4 植物的相对比例。从本质上讲,碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映的是当时土壤中 CO_2 的碳同位素组成,而当时土壤 CO_2 的碳同位素组成受控于大气 CO_2 与土壤 CO_2 的交换速率、植被的发育程度以及植被的类型(C_3 或 C_4 植物及其相对比例)等因素。

黄土中非传统稳定同位素的研究还相对较少,黄土地层中的 Li 同位素变化特征并无系统的研究结果。黄土风化过程中碳酸盐和硅酸盐的 Ba 同位素也没有明显变化,表明 Ba 同位素对黄土的气候环境变化无明显的指示意义。黄土—古土壤序列中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 表现出很好的均一性,铁同位素也不宜用于黄土古气候环境的变化研究中。

对黄土碳酸盐的研究虽然已经非常深入,但仍然有值得进一步探究的内容。运用傅里叶红外光谱法对碳酸盐矿物能够做到定量研究,但有必要将这一方法运用到黄土高原以外的黄土沉积区域,比如针对新疆的黄土、长江中下游地区的下蜀黄土,可能对这些有别于黄土高原的区域过去气候环境特征解析有更好的效果和意义。此外,碳酸盐的碳氧同位素还有待于进一步的研究,氧同位素虽然可指示降水,但水汽来源、雨量效应、温度以及水汽运移过程中雨滴和水蒸气之间的分馏程度等都会对氧同位素产生影响;而碳同位素亦更加复杂,在不同环境中形成碳酸盐的碳同位素组成都存在差异,在哪种环境中何种因素对碳同位素组成起决定作用,也值得进一步厘定。非传统稳定同位素方面,虽然开展了一些工作,也初步

认识到它们对环境的指示意义效果不太好,但仍然有待于做进一步的研究,发现其在揭示环境变化方面新的意义。

参考文献:

- [1] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京:科学出版社,1985.
- [2] 朱照宇,丁仲礼,汉景泰,等. 新构造活化与气候恶化[J]. 第四纪研究,1994,(1):56–66.
- [3] 刘东生,谭明,秦小光,等. 洞穴碳酸钙微层理在中国的首次发现及其对全球变化研究的意义[J]. 第四纪研究,1997,(1):41–51,97–98.
- [4] 孙建中. 黄土高原第四纪[M]. 北京:科学出版社,1991.
- [5] 卢演伟. 黄土地层中 CaCO_3 含量变化与更新世气候旋迴[J]. 地质科学,1981,(2):122–131.
- [6] 文启忠,孙福庆,刁桂仪,等. 黄土剖面中氧化物的比值和相对淋溶、积聚值在地质上的意义[J]. 地球化学,1981,(4):381–387.
- [7] 文启忠. 中国黄土地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989.
- [8] Fang X, Li J, Derbyshire E, et al. Micromorphology of the Beiyuan loess-paleosol sequence in Gansu Province, China: geomorphological and paleoenvironmental significance[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1994, 111(3–4): 289–303.
- [9] 钟巍,李吉均,方小敏,等. 青藏高原东北边缘临夏盆地近30MaB.P. 以来古气候环境演变特征—沉积物地球化学元素记录[J]. 地理研究,1998,17(3):35–41.
- [10] 赵景波. 关中平原黄土中古土壤 CaCO_3 淀积深度研究[J]. 科学通报,1991,36(18):1397–1397.
- [11] 赵景波. 黄土地层中的 CaCO_3 与环境[J]. 沉积学报,1993,11(1):136–142.
- [12] 赵景波. 黄土地层化学成分迁移深度与含量研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),1991,27(3):103–107.
- [13] 盛雪芬. 黄土碳酸盐的环境地球化学研究[D]. 南京:南京大学,2004.
- [14] 张文翔,史正涛,刘勇,等. 西风区黄土—古土壤的碳酸盐含量对磁化率影响研究[J]. 地球环境学报,2014,(2):155–162.
- [15] 吕厚远,韩家懋,吴乃琴,等. 中国现代土壤磁化率分析及其古气候意义[J]. 中国科学 B 辑,1994,(12):1290–1298.
- [16] 彭红霞,李长安,杨桂芳,等. 黄土中碳酸盐含量变化及其古气候记录—以兰州红咀寺剖面为例[J]. 地质科技情报,2003,(1):53–55.
- [17] 孙玉兵,陈天虎,谢巧勤. 西峰剖面碳酸盐含量的变化及其古气候恢复[J]. 矿物岩石地球化学通报,2007,26(z1):213–217.
- [18] 陈秀玲,方小敏,安芷生,等. 黄土高原 8.1 Ma 以来方解石记录的夏季风演化[J]. 中国科学 D 辑,2007,37(1):61.
- [19] 刘连文. 3.6 Ma 来黄土高原东亚季风演化的矿物与元素地球化学研究[D]. 南京:南京大学,2002.
- [20] Yang J D, Chen J, An Z S, et al. Variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of calcites in Chinese loess: A proxy for chemical weathering associated with the East Asian summer monsoon[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2000, 157(1): 151–159.
- [21] Pye K. Formation of quartz silt during humid tropical weathering of dune sands[J]. Sedimentary Geology, 1983, 34(4): 267–282.
- [22] Machel H G, Mountjoy E W. Chemistry and Environments of Dolomitization-A Reappraisal [J]. Earth Science Reviews, 1986, 23(3): 175–222.
- [23] Tribble J S, Arvidson R S, Iii M L, et al. , Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica; applications to petrologic problems [J]. Sedimentary Geology, 1995, 95(1–2): 11–37.
- [24] 刘志飞,Christophe Colin,Alain Trentesaux. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法在南海定量矿物学研究中的应用:以MD01–2393孔为例[J]. 地球科学,2005,(1):27–31.
- [25] He T, Chen Y, Balsam W, et al. , Distribution and origin of protodolomite from the late Miocene-Pliocene Red Clay Formation, Chinese Loess Plateau[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2012, 13, Q06004.
- [26] Ji J, Ge Y, Balsam W, et al. , Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer(FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308 [J]. Marine Geology, 2009, 258(1–4): 60–68.
- [27] Bertraux F. Multicomponent analysis of FTIR spectra; quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments[J]. Journal of Sedimentary Research, 1998, 68(3): 440–447.
- [28] 孙玉兵,谢巧勤. 黄土高原风尘序列的碳酸盐成因及其风化过程[J]. 矿物岩石地球化学通报,2007,(02):170–175.
- [29] 赵景波. 黄土地层中的碳酸钙与环境[J]. 沉积学报,1993:136–142.
- [30] 黄代宽,李心清,江伟,等. 中东亚地区表土碳酸盐含量和PH值的空间变化及其气候代用指标意义[J]. 地球化学,2008,37(2):129–138.
- [31] Khademi, H. Submicroscopy and stable isotope geochemistry of carbonates and associated palygorskite in Iranian Aridisols[J]. European Journal of Soilence, 2010, 50(2): 207–216.
- [32] 盛雪芬,陈骏,杨杰东,等. 不同成因黄土碳酸盐的识别及古气候意义[C]//高分辨记录与同位素技术在环境变化研究中的应用全国学术讨论会,桂林,2004.
- [33] 陈骏,仇纲,杨杰东. 黄土碳酸盐 Sr 同位素组成与原生和次生碳酸盐识别[J]. 自然科学进展:国家重点实验室通讯,1997,7(6):731–734.
- [34] 陈旸,李高军. 黄土中原生与次生碳酸盐的微量元素识别

- 及其对风尘物源和古气候记录的指示意义 [C]//中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会,南京:2013.
- [35] Li G J, Chen J, Chen Y, et al., Dolomite as a tracer for the source regions of Asian dust [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112, D17201.
- [36] 孟先强,季峻峰,何同,等. 使用黄土中白云石和方解石含量变化重建古降雨量 [C]//全国第四纪学术大会,贵阳:2014.
- [37] Meng X Q, Liu L W, Balsam W, et al., Dolomite abundance in Chinese loess deposits: A new proxy of monsoon precipitation intensity [J]. Geophysical Research Letters, 2015, 42 (23): 10391 – 10398.
- [38] 丁仲礼,孙继敏,杨石岭,等. 灵台黄土—红粘土序列的磁性地层及粒度记录 [J]. 第四纪研究, 1998, 18 (1): 86 – 94.
- [39] Frakes L A, Jianzhong S. A carbon isotope record of the upper Chinese loess sequence: Estimates of plant types during stadials and interstadials [J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1994, 108 (1 – 2): 183 – 189.
- [40] 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.
- [41] 陈骏,王洪涛,高燕,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, (14): 1297 – 1300.
- [42] 韩家懋,姜文英,吴乃琴,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, (2): 130 – 138.
- [43] 韩家懋,姜文英,吕厚远,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, (4): 367 – 377.
- [44] Ding Z L, Yang S L. C₃/C₄ vegetation evolution over the last 7.0 Myr in the Chinese Loess Plateau: Evidence from pedogenic carbonate δ¹³ C [J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2000, 160 (3): 291 – 299.
- [45] 曾方明. 青海湖地区晚第四纪黄土的物质来源 [J]. 地球科学, 2016, (1): 131 – 138.
- [46] Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate [J]. Earth & Planetary Science Letters, 1984, 71 (2): 229 – 240.
- [47] Cerling T E, Wang Y, Quade J. Expansion of C₄ ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene [J]. Nature, 1993, 361 (6410): 344 – 345.
- [48] 韩家懋,王国安,刘东生. C₄ 植物的出现与全球环境变化 [J]. 地学前缘, 2002, (1): 234 – 244.
- [49] 姜文英,韩家懋,刘东生. 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, (5): 427 – 435.
- [50] 李玉梅,刘东生. 大荔黄土—古土壤序列 δ¹³C_{SC} 值及其古环境意义 [J]. 科学通报, (5): 486 – 490.
- [51] 张虎才,张林源. 兰州九州台黄土剖面碳氧同位素及黄土沉积环境研究 [J]. 兰州大学学报, (3): 117 – 126.
- [52] 李春园,王先彬. 黄土沉积物中碳酸盐的碳、氧同位素组成特征与古气候 [J]. 中国科学, (3): 318 – 323.
- [53] 盛雪芬,陈骏,杨杰东,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.
- [54] 董吉宝, Eiler J, 蔡演军. 黄土高原土壤碳酸盐耦合同位素记录的 MISS 晚期气候状况 [C]//中国地球物理学会, 中国地质学会, 中国地震学会, 中国力学学会, 中国岩石力学与工程学会. 中国地球科学联合学术年会论文摘要集, 北京: 2017.
- [55] 陈骏,汪永进,陈旸,等. 中国黄土地层 Rb 和 Sr 地球化学特征及其古季风气候意义 [J]. 地质学报, 2001, (2): 259 – 266.
- [56] 周笃琨,马海州,等. 青海湖南岸全新世黄土地球化学特征及气候环境意义 [J]. 中国沙漠, 2004, (2): 32 – 36.
- [57] 杨杰东,陈骏,刘连文,等. 2.5 Ma 以来黄土高原灵台剖面黄土—古土壤 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的变化 [J]. 南京大学学报(自然科学), 2003, 39 (6): 731 – 738.
- [58] 安芷生, Porter S, Kukla G, 等. 最近 13 万年黄土高原季风变迁的磁化率证据 [J]. 科学通报, 1990, 35 (7): 529 – 532.
- [59] 陈骏,汪永进,季峻峰,等. 陕西洛川黄土剖面的 Rb/Sr 值及其气候地层学意义 [J]. 第四纪研究, 1999, (4): 350 – 356.
- [60] An Z S, Kukla G J, Porter S C, et al., Magnetic susceptibility evidence of monsoon variation on the Loess Plateau of central China during the last 130,000 years [J]. Quaternary Research, 1991, 36 (1): 29 – 36.
- [61] Palmer M R, Swihart G H. Boron isotope geochemistry; an overview [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1996, 33 (1): 709 – 744.
- [62] Williams L B, Richard L. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19 (10): 1625 – 1630.
- [63] Hogan J F, Joel H, Blum D. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18 (4): 615 – 627.
- [64] Nomura M, Okamoto M, Kakihana H. Determination of boron content and boron isotopic ratio of seawater samples [J]. Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 1984, 38 (1): 28 – 33.
- [65] 刘丛强,赵志琦,肖应凯. 黄土中硼的同位素组成变化及其气候示踪意义研究 [J]. 第四纪研究, 2000, 20 (4): 394 – 394.
- [66] 雷昉. 黄土高原南部黄土—古土壤酸溶相硼同位素组成及其对末次间冰期以来季风降水变化的指示 [D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [67] Halliday A N, Lee D C, et al., Applications of Multiple Collector-ICPMS to Cosmochemistry, Geochemistry, and Paleoceanography [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62 (6): 919 – 940.

- [68] Fry B. Stable Isotope Ecology [M]. New York: Springer, 2006.
- [69] 刘英俊. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [70] 刘纯瑶. 黄土溶解过程中锂同位素地球化学行为: 对锂同位素示踪大陆风化的启示 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [71] Price R C, Gray C M, Wilson R E, et al. , The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia [J]. Chemical Geology, 1991, 93(3-4): 245-265.
- [72] Zhang G L, Pan J H. Geochemical features of a soil chronosequence developed on basalt in Hainan Island, China [J]. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 2007, 24(2): 261-269.
- [73] 宫迎增. 黄土和砖红壤的 Ba 同位素地球化学 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [74] Diao G Y, Wen Q Z. The Paleoclimatic Variation Records of Carbonate and Iron Oxides in the Weinan Loess Section [J]. Acta Geochimica, 1997, 16(1): 62-68.
- [75] 黄方, 南晓云. 土壤中非传统稳定同位素研究进展 [J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(2): 87-100.

Research Progress on the Paleoclimate Significance of Loess Carbonate

MIAO Tian, JIN Ya-qi, WANG Lei, WU Gao-yang, CHEN Zhong

(College of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China)

Abstract: Carbonate is the main mineral in loess, with the most significant content changes in the loess-palaeosoil sequence. It is easy to migration in the superficial environment, and its migration is restricted by paleoclimatic factors such as atmospheric precipitation and temperature. Carbonate plays an important role in the study of palaeoclimate, and the content variation is closely related to the intensity of East Asian summer monsoon. The existence of dolomite and calcite in carbonate minerals and the leaching depth are also very important indicators for the evolution of summer monsoon. Stable isotope $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values can be used as proxy indexes of summer monsoon, indicating the evolution of palaeo-temperature and palaeo-vegetation types in the loess area. When the climate is warm and humid with large rainfall and prosperous vegetation, the value of $\delta^{13}\text{C}$ is light, and the value of $\delta^{18}\text{O}$ is high; When the climate is dry and cold, with low rainfall and sparse vegetation, the value of $\delta^{13}\text{C}$ is heavy and the value of $\delta^{18}\text{O}$ is low. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in carbonate can reflect the intensity of weathering, while the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of acid-insoluble residues (removal of carbonate) reflects the intensity of pedogenesis and act as a tracer for dust origin. Compared with other monsoon climate substitution indexes, the change of $\delta^{11}\text{B}$ values in the acid-soluble phase is directly related to precipitation, which can be used as an indicator of summer monsoon precipitation. The non-traditional stable isotopes Li, Ba and Fe have been used in loess research, but they have no good indications for the climate and environment.

Key words: Loess; Carbonate; Dolomite; Stable carbon and oxygen isotopes; Sr isotope