

黄土碳酸盐碳同位素环境意义讨论

金雅琪, 苗甜, 路珂珂, 杨雁鹏, 梁孔秋, 宋垠先, 陈忠
(昆明理工大学, 云南昆明 650093)

摘要:黄土碳酸盐碳同位素广泛应用于第四纪气候环境变化的研究中,以往研究中多利用钙结核、次生碳酸盐或成壤碳酸盐,认为其反映了 C_4 植物的丰度。黄土高原碳酸盐碳同位素表现为黄土层高,古土壤层中低,即黄土层中 C_4 植物丰度高于古土壤层。然而,这样的结果和黄土有机碳同位素得到的结果矛盾,有机碳同位素的结果表明温度对 C_4 植物的分布起到了决定性作用。由于有机碳同位素对植物类型的反映更为直接而可靠,因此碳酸盐碳同位素反映 C_4 植物丰度存在疑问。对黄土高原黄土碳酸盐碳同位素的系统概括后认为,第四纪期间黄土碳酸盐碳同位素与 C_4 植物有直接联系,但 C_4 植物丰度不是唯一决定性的因素,碳酸盐碳同位素的指示意义存在复杂性。在黄土高原地区,植被发育程度、与大气 CO_2 交换程度、植被本身的碳同位素值的变化以及原生碳酸盐的影响等因素都会对碳酸盐碳同位素产生影响。由黄土碳酸盐碳同位素的讨论可延伸到不同土壤碳酸盐碳同位素揭示的环境指示意义,不同的土壤环境,其气候条件、植被类型及发育程度、大气 CO_2 的交换情况、微生物的活动及土壤次生碳酸盐受原生碳酸盐溶解的影响等因素都会对碳同位素产生不同程度影响,哪种或哪几种因素产生主要作用,在不同区域土壤环境中是不一样的。具体研究中需确定影响的核心因素,才能确定碳同位素的环境指示意义。

关键词:碳酸盐;碳同位素;钙结核;黄土;古土壤;环境意义

中图分类号:P597

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2022)01-0087-08

在地球表面广大的干旱半干旱地区分布着大量的风尘物质,这些风尘自源区经风力作用进行搬运,在风力减弱或地形条件有利的情况下沉积下来,之后在沉积环境中会经历各种表生作用过程,并将沉积环境的各种信息记录其中。沉积环境中的风尘物质一般都含有碳酸盐矿物,不论是原生或次生,对环境特征都具有指示意义,因而风尘物质中碳酸盐成为沉积环境演化研究的对象之一。

风尘沉积物中碳酸盐的碳氧同位素已成为过去环境变化研究中常采用的指标^[1-14]。在碳同位素的研究中,如果对风尘物质全样碳酸盐同位素进行研究则存在一定的不确定性,原因在于风尘物质中的碳酸盐存在原生(碎屑)和次生碳酸盐之分,原生碳酸盐的碳同位素值相对较高,一般地层中海相碳酸盐为0‰,这会导致全样碳酸盐

碳同位素值偏高。就风尘沉积物而言,如黄土地层中的碳酸盐,若为纯次生碳酸盐,则基本可以反映风尘物质沉积后次生环境的特征;但如果不全为次生,含有碎屑成因碳酸盐,则总碳酸盐的碳同位素值会出现偏高。理论上,碎屑成因的原生碳酸盐含量越高,则全样碳酸盐的碳同位素亦越高,其指示气候环境的效果就会变差。

1 黄土碳酸盐碳同位素讨论

对于影响次生碳酸盐碳同位素值的机制,一般认为土壤中形成的次生碳酸盐,其碳同位素直接决定于土壤溶液中 HCO_3^- 离子的碳同位素组成,决定土壤溶液 HCO_3^- 离子的碳同位素组成的因素主要是土壤中的 CO_2 。土壤中 CO_2 一般主要来自于与大气的交换、土壤中植物呼吸作用产生

收稿日期:2021-03-18;修回日期:2021-03-25

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:金雅琪(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向地球化学。Email: 353486269@qq.com。

通讯作者: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。

的 CO₂ 以及土壤中植物残体被微生物分解产生的 CO₂ 等,但一般情况下植物呼吸作用产生的 CO₂ 又占据土壤 CO₂ 的主体部分,也就是说,土壤中生长植物的呼吸作用产生的 CO₂ 对土壤碳酸盐 δ¹³C 值起主要作用。不同的植物类型,其本身具有不同的碳同位素组成。在黄土—古土壤序列中碳酸盐 δ¹³C 值的研究中,大多数研究者认为其值的高低反映 C₃ 和 C₄ 植物的相对丰度^[4-6,8-10,12,14]。据 Deines 对世界各种植物 δ¹³C 值的总结^[15],C₃ 植物 δ¹³C 值变化于 -22‰ ~ -34‰ 之间,以 -27 ± 2‰ 范围内出现的频度最高;C₄ 植物 δ¹³C 值变化于 -9‰ ~ -19‰ 之间,在 -13 ± 2‰ 出现的频度最高。自晚中新世 C₄ 植物在全球开始出现以来,在黄土高原地区土壤有机质和碳酸盐的 δ¹³C 值就显示出 C₄ 植物的贡献^[16]。黄土高原地区土壤有机质碳同位素可直接反映 C₃ 植物和 C₄ 植物的比例,因为土壤有机碳形成过程中,其与植物本身基

本不存在碳同位素的分馏。而就土壤碳酸盐碳同位素而言,由于¹²CO₂ 相对于¹³CO₂ 的扩散性更强,其扩散系数更高,使得土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值至少要比土壤有机质的 δ¹³C 值相对富集 4.4‰,而土壤 CO₂ 与碳酸盐交换反应时的分馏系数为 10.7 (20℃),这样在纯 C₃ 和 C₄ 植被条件下土壤中形成的碳酸盐 δ¹³C 值分别达到了 -11.9‰ (-27‰ + 4.4‰ + 10.7‰) 和 +2.1‰ (-13‰ + 4.4‰ + 10.7‰)^[17]。在第四纪期间,黄土高原黄土中的碳酸盐 δ¹³C 值分布于 -10.9‰ ~ -0.2‰^[1,5,7-11,17] (见表 1);理论上,该数据值的范围正好是不同比例 C₃ 植物和 C₄ 植物混合后的区间。而 Cerling 较早对土壤碳酸盐 δ¹³C 值的系统研究认为,它反映的就是 C₃ 和 C₄ 植物的相对丰度^[18],因此后来很多的研究都认为黄土中碳酸盐的 δ¹³C 值反映了 C₃ 和 C₄ 植物的相对丰度。

表 1 黄土高原不同剖面各种碳酸盐的 δ¹³C 值

Table 1 The δ¹³C value of various carbonates in the different sections of the Loess Plateau

剖面地点	δ ¹³ C /‰	平均 δ ¹³ C /‰	碳酸盐属性及层位	文献
九州台	-6.948 ~ -0.542	-2.768		[1]
宝鸡	-9.9 ~ -5.4			[2]
洛川		-7.19	钙结核	[17]
	-8.3 ~ -3.2		大钙结核(古土壤中)	[5]
西峰	-6.3 ~ -3.2		L ₁	
	-8.5 ~ -7.8		S ₁	
	-8.6 ~ -4.9		全岩	
渭南	S ₀ : < -8.0			渭南剖面数据由图估计
	L ₁ : > -7.0			[7]
西峰	-7.1 ~ -6.3	-6.7	S ₁ 碳酸盐胶膜	
洛川	-8.9 ~ -8.4	-8.6	S ₁ 碳酸盐胶膜	
段家坡	-8.9 ~ -8.0	-8.4	S ₁ 碳酸盐胶膜	
洛川	-7.24 ~ -4.84	-5.79	钙结核	
洛川	-9.7 ~ -6.9(蜗牛壳)	-8.3(根状结核)		[10]
	-8.8 ~ -4.4(根状结核)			
		-9.525(<2 μm)	S ₁	
		-8.83(根状结核)		
		-8.46(<2 μm)	L ₁ LL ₂	
		-7.69(蜗牛)		
		-6.9(<2 μm)	L ₁ SS ₁	
		-7.9(蜗牛)		
		-5.94(根状结核)		
		-5.6(<2 μm)	L ₁ LL ₁	
		-4.78(根状结核)		

续表 1:

剖面地点	$\delta^{13}\text{C} / \text{‰}$	平均 $\delta^{13}\text{C} / \text{‰}$	碳酸盐属性及层位	文献
环县	-5.64 ~ -2.86	-4.23	L ₁ LL ₁	[10]
	-6.81 ~ -6.36	-6.51	L ₁ SS ₁	
	-5.79 ~ -3.01	-4.75	L ₁ LL ₂	
	-6.9 ~ -5.49	-6.38	S ₁	
渭南	-8.6 ~ -4.0		S ₁ 以来成土碳酸盐	[16]
长武	-10.0 ~ -4.6			
吉县	-10.9 ~ -2.2			
会宁	-6.8 ~ -0.2			
大荔甜水沟	-6.3 ~ -4.0	-5.5 左右	L ₁	[11]
	-7.6 ~ -5.8	-7.2 左右	S ₁	
	-8.0 ~ -3.0	-4.1 左右	L ₂	
	-6.5 ~ -4.6	-6.0 左右	S ₂	
大荔垣雷	-6.5 ~ -3.4	-5.8 左右	L ₁	作者只给出了甜水沟和垣雷剖面 L ₁ 至 S ₂ 的变化范围,平均值是由图中估计得到,误差相对较大
	-7.8 ~ -6.2	-7.2 左右	S ₁	
	-7.8 ~ -2.8	-4.0 左右	L ₂	
	-7.2 ~ -4.1	-5.9 左右	S ₂	

然而,随着研究的不断深入,不同研究者在对黄土碳酸盐碳同位素的研究中得到的结果有所差异,且对这些差异的解释也开始有所不同,甚至有矛盾之处。客观而言,这其实反映出影响碳酸盐碳同位素组成因素的复杂性。前述已提及,Cerling 最早开展了对现代土壤碳酸盐碳同位素的系统研究^[18],提出土壤碳酸盐碳同位素可以揭示古环境的生态特征,即可反映 C₄ 植物丰度。随后 Quade 等^[19]对巴基斯坦 Siwalik 群中的古土壤碳同位素进行了研究,揭示出在 7.4 ~ 7.0Ma 洪泛平原上古生态发生了重大变化,由 C₃ 植物转向 C₄ 植物。Frakes 等^[4]认为碳同位素的变化与大气 CO₂ 浓度有关。在国内,最早开展黄土中碳酸盐碳氧同位素研究的是针对兰州九州台剖面^[1]和陕西宝鸡剖面^[2]。张虎才对兰州九州台黄土的碳同位素研究认为^[1],气候条件好有利于生物的发展,大量有机质的分解导致富¹²C 的 CO₂ 产生,使重碳酸盐中富含¹²C,结果导致碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的低值,因此古土壤层中 $\delta^{13}\text{C}$ 值低,黄土层中 $\delta^{13}\text{C}$

值高。顾兆炎等^[2]对宝鸡剖面黄土 130ka 以来的成土碳酸盐碳氧同位素研究后,认为植被覆盖密度以及 C₄ 植物比例是影响土壤碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值的主要因素。而韩家懋^[17]在对洛川剖面土壤钙结核的碳同位素进行研究时,认为碳同位素值反映的是 C₃ 和 C₄ 植物的相对丰度,不同古土壤 C₄ 植物相对生物量大约变化于 1/3 到 2/3 之间,在古土壤中发育较好的碳同位素值低于相对干旱的古土壤。需要强调的是,虽然洛川剖面钙结核的研究主要针对古土壤,并未对黄土层(黄土中一般不发育钙结核),但认为钙结核的结果也是揭示了 C₃ 和 C₄ 植物的相对丰度。姜文英等^[9]对渭南、吉县、长武和会宁黄土剖面自 S₁ 以来的成土碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了测试,同时也测试了西峰剖面红粘土的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,综合后认为干旱化是影响成土碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值高低的主要原因。实际上,从渭南、吉县、长武和会宁黄土剖面的 $\delta^{13}\text{C}$ 值来看,黄土层(L₁)期间的值是高于古土壤层(S₁和 S₀)的,这个结果和其他很多研究者对黄土次生碳酸盐的碳

同位素得到的结果一致^[2,6,7,9-11]。如渭南剖面, S_0 和 S_1 全岩碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值均在 $-8‰$ 以下, L_1 中一般在 $-7‰$ 以上, 最高达 $-4.9‰$, L_1 中的古土壤层 L_{1-2} 亦低到接近 $-8‰$ ^[5] (见表1)。盛雪芬等^[10] 得到洛川剖面 S_1 以来的 $<2\ \mu m$ 组分(代表次生碳酸盐)、蜗牛壳和根状结核 $\delta^{13}C$ 值, 整体上也表现出黄土层高, 古土壤层的低。根状结核的 $\delta^{13}C$ 值: S_0 为 $-5.19‰$, $L_1 LL_1$ 为 $-4.78‰$, $L_1 SS_1$ 为 $-5.96‰$, S_1 为 $-8.83‰$ 。位置靠北的环县剖面 S_1 以来的 $<2\ \mu m$ 组分的 $\delta^{13}C$ 值: $L_1 LL_1$ 为 $-4.23‰$, $L_1 SS_1$ 为 $-6.51‰$, $L_1 LL_2$ 为 $-4.75‰$; S_1 为 $-6.38‰$, 也是在黄土层高, 古土壤层低的特征。李玉梅获得的在黄土高原东部大荔两剖面^[11] 自 S_2 以来的 $\delta^{13}C_{sc}$ (Soil Carbonate) 值, 甜水沟剖面: S_2 , $-6.5‰ \sim -4.6‰$; L_2 , $-8.0 \sim -3.0‰$; S_1 , $-7.6 \sim -5.8‰$; L_1 , $-6.3 \sim -4.0‰$ 。垣雷剖面: S_2 , $-7.2‰ \sim -4.1‰$; L_2 , $-7.8‰ \sim -2.8‰$; S_1 , $-7.8‰ \sim -6.2‰$; L_1 , $-6.5‰ \sim -3.4‰$ 。庞奖励等^[7] 给出了黄土高原洛川、段家坡和西峰 S_1 古土壤次生碳酸盐胶膜的 $\delta^{13}C$ 值, 西峰在 $-7.1‰ \sim -6.3‰$ 间, 洛川在 $-8.9‰ \sim -8.4‰$ 间, 而段家坡的在 $-8.6‰ \sim -8.0‰$ 之间, 略为遗憾的是没有得到黄土层中的碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值, 不过古土壤的 $\delta^{13}C$ 值与其他研究者得到的古土壤 $\delta^{13}C$ 值对应较好, 表明得到的碳酸盐 $\delta^{13}C$ 数据比较可靠, 因此可以估计黄土层碳酸盐(非碎屑成因)的 $\delta^{13}C$ 值应该高于古土壤层的。对于黄土高原黄土层中碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值高, 古土壤层中低的结果, 姜文英等^[9] 认为 $\delta^{13}C$ 值指示的是 C_4 植物丰度, 在末次冰期中 C_4 植物丰度相对增高(超过了间冰期的 C_4 相对丰度)所致, 由于黄土高原末次冰期相对干冷, 因此干旱作为首要影响因素导致了 $\delta^{13}C$ 值的升高, 也即是说黄土次生碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值反映了 C_3 和 C_4 植物的相对丰度, 冰期时干旱的环境导致 C_4 植物丰度增加, 温度并非导致 C_4 植物丰度变化的主因。而李玉梅^[11] 在解释古土壤层 $\delta^{13}C$ 值低于黄土层时, 则强调古土壤层中 $\delta^{13}C$ 值的低值, 认为是植被发育程度和湿度偏低的原因。当然两者解释的最终结果都是一致的, 即黄土层碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值高, 古土壤层 $\delta^{13}C$ 值低, 但两者在解释的机理上还是不同的, 姜文英

等^[9] 强调干旱化对 C_4 植物的影响, 冰期中的干旱使得 C_4 植物的增加, 导致 $\delta^{13}C$ 值的升高; 而李玉梅^[11] 强调的是在间冰期植被发育好, 湿度大导致 $\delta^{13}C$ 值减小。

按照前述对土壤碳酸盐碳同位素形成的机制, 土壤中植被类型决定了土壤 CO_2 的碳同位素组成, 由植物呼吸作用产生土壤中的 CO_2 , 再形成次生碳酸盐, 其中碳同位素分馏值在 $14‰ \sim 17‰$ 左右, 亦即成壤碳酸盐与地表植被的 $\delta^{13}C$ 值之间相差 $14‰ \sim 17‰$ 左右^[18-19]。而黄土中次生碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值基本都分布于 C_3 或 C_4 植物本身的 $\delta^{13}C$ 值加上分馏值($14‰ \sim 17‰$)的范围内。黄土层的 $\delta^{13}C$ 高值指示了 C_4 植物的丰度偏高, 古土壤层偏低的 $\delta^{13}C$ 值指示 C_4 丰度降低, C_3 植物丰度升高, 暖湿的间冰期对 C_3 植物生长更为有利。然而, 从黄土有机质碳同位素的研究中得到的结论却完全相反。由于有机碳同位素相对于碳酸盐碳同位素更能直接反映不同植物类型的相对丰度, 土壤中植物本身和最终分解形成有机质的碳同位素之间存在很小的分馏值, 研究认为二者的分馏值在 $1‰$ 之内^[20], 黄土和古土壤有机碳同位素分布在 $-29‰$ 到 $-14.6‰$ 之间, 位于 C_3 和 C_4 植物 $\delta^{13}C$ 值之间(C_3 植物 $\delta^{13}C$ 在 $-22‰ \sim 34‰$ 之间, 平均值在 $-27 \pm 2‰$; C_4 植物在 $-9‰ \sim -19‰$, 平均值 $-13 \pm 2‰$), 表明其来源于 C_3 和 C_4 植物不同比例的混合。Zhang 等^[21] 对黄土高原中部两个剖面的正构烷烃化合物有机碳同位素进行了研究, 认为在 CO_2 、温度和干旱度三个因素中温度是控制 C_4 植物丰度的主要因素, 因为在冰期时 $\delta^{13}C$ 更加偏负。随后国内外学者对不同黄土剖面有机碳的 $\delta^{13}C$ 又进行了深入研究^[7,20,22-25], 在黄土高原中部交道剖面, 古土壤层的 $\delta^{13}C_{org}$ 值高于相邻的黄土层^[25]; 顾兆炎等^[22] 对黄土高原中南部末次盛冰期至全新世有机碳同位素的研究, 得到古土壤层 $\delta^{13}C_{org}$ 值都是高于黄土层, 而且在空间上也体现出靠东和南的 $\delta^{13}C_{org}$ 值都高于靠西和北的 $\delta^{13}C_{org}$ 值, 亦认为温度是影响 $\delta^{13}C$ 值高低的主要因素; 塬堡剖面全新世有机碳同位素的结果表明^[24], 在温暖湿润期 $\delta^{13}C$ 为高值, 而在干燥寒冷期表现为低值, 与西安和旬邑剖面土壤有机质的 $\delta^{13}C$ 值对比, 西安和旬邑剖面的 $\delta^{13}C$ 值要高于塬

堡剖面5‰左右^[26]。刘卫国等^[20]对黄土高原C₃和C₄植物以及现代土壤有机碳同位素的测试表明,现代土壤的有机碳同位素与现代植被的分布是一致的,这表明利用土壤有机碳同位素来反映当地的植被类型是可靠的。黄土高原旬邑剖面有机碳同位素在古土壤中高,而在黄土层中低(旬邑剖面的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, S_0 在-21‰左右, S_1 在-22‰左右,而 L_1 在-24‰左右,其中 L_1 中的古土壤 LSS_1 在-23‰),也证实温度可能是影响土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值的首要因素。由此,有机碳同位素在间冰期时高,对应的C₄植物丰度增加,和次生碳酸盐反映的冰期 $\delta^{13}\text{C}$ 值高,C₄植物丰度增加的观点直接相矛盾。

从碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值和有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映C₄植物丰度的机制来看,显然有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值与不同植物类型联系更加直接且可靠。研究认为,植物体死亡、埋藏过程中只具有很小的或者几乎没有碳同位素的分馏^[27],在黄土高原这样的中纬度地区,其植被类型正好是C₃和C₄植物在冰期间冰期发生不同比例变化的区域,有机碳同位素正是直接反映植被类型的证据。而直接影响碳酸盐碳同位素的是土壤中的CO₂,尽管学者们研究认为土壤中生长的植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值与成壤碳酸盐存在14‰~17‰的差值,即土壤中CO₂与土壤有机质存在4.4‰的分馏,土壤CO₂又与最终沉淀的碳酸盐存在约10.7的分馏值,然而从植被、土壤到碳酸盐这个碳转化过程中仍存在一定的不确定性,这可能是碳酸盐碳同位素并不能完全反映植被类型的原因所在。刘卫国和宁有丰等^[20,28]认为黄土中碳酸盐混有原生碳酸盐部分,导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高,从而得到冰期时C₄植物丰度增加的结果。李玉梅等^[11]认为大荔黄土中古土壤的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ 值反映土壤CO₂的碳同位素,而黄土堆积期, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ 与原生碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近。Rao等^[29]更是直接指出土壤碳酸盐不能反映C₃/C₄植物的相对比例,有机碳和无机碳具有不同的碳源。因此,在综合众多研究者的结果和观点基础上,我们认为黄土中次生碳酸盐仍然具有指示环境意义的作用,但不能一概而论,整体而言次生碳酸盐碳同位素指示环境的意义存在复杂性,在不同的具体环境中,其指示意义应该不尽相同。就黄土高原来看,

在高原南部,无论是间冰期还是冰期C₄植物都是存在的,有机碳同位素值证明了这一点,只是冰期中C₄植物丰度降低。对于次生碳酸盐而言,它在一定条件下是能够反映C₄/C₃相对丰度的,只是在间冰期除了C₄植物丰度增加外,由于当时气候条件好,植被发育程度增加,导致土壤中CO₂呼吸速率增大,大气CO₂分压降低,大气CO₂混入较少,相对土壤碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏低;在冰期里C₄植物丰度降低了,但同时气候条件变差,植被发育相对减少,土壤CO₂呼吸速率相对减小,大气CO₂进入土壤相对较多,分压增大,导致土壤碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高。在黄土高原中部,间冰期中仍然存在C₄植物(有机碳同位素的证据),只是较南部比例降低,整个C₃植物比例增大,土壤碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较低,但较南部要稍高一些(段家坡 S_1 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为-8.4‰,西峰 S_1 为-6.7‰);而在冰期,仍然存在少量的C₄植物(有机碳同位素证据),C₃植物占据主导地位,但在相对冷干条件下,C₃植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有所升高(现代C₃植物的研究^[30-31]表明,C₃植物碳同位素在冷、干气候条件下偏正),同时冰期中大气CO₂对土壤CO₂的影响也较大,因此至少二个方面方面的原因导致黄土高原中部土壤次生碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍然表现为间冰期中相对较低,冰期中较高的情况。而在黄土高原北部以及荒漠过渡地带,间冰期中仍有植被发育,但发育程度较低,基本缺乏C₄植物(温度限制了C₄植物的存在),而在冰期中植被发育很差,荒漠过渡地带甚至不怎么发育植物,因此在这样的条件下,土壤中CO₂主要来自于大气CO₂,土壤中碳酸盐也有来源于原生碳酸盐或硅酸盐矿物的分解,因此 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高。不同研究者得到的黄土高原北部或西部黄土中的次生碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值都比较高,如九州台剖面黄土层 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为-1.724‰^[1],环县剖面 L_1LL_1 为-4.23‰, L_1LL_2 为-4.75‰^[10],这些可能都说明黄土高原北部和靠近沙漠边缘地带相对高原南部而言,其环境差异较大,特别是在冰期期间, $\delta^{13}\text{C}$ 值正好能充分反映出这种环境之间的差异。最后仍需说明的是碳酸盐碳同位素特征整体表现为黄土层中高,古土壤层中低,体现最好的是在相邻的黄土—古土壤层中,层位相差较大的黄土并非一定高过古土壤,这也再次证实影响碳酸盐碳同位素组成因素的复杂性。

实际上在对黄土中次生碳酸盐碳同位素的研究中,钙结核的研究也较多,而且为了避免全岩样品中可能含有原生碳酸盐组分,很多研究者在研究中都采用了钙结核^[5,7,10,17],因为一般情况下钙结核都是黄土堆积下来后在次生环境中受到淋滤作用后形成,可以代表次生碳酸盐。但钙结核的生长有一个过程,特别是较大一些的钙结核,其可能是不同时期逐步生长而成,因此针对钙结核的碳同位素是否会受到不同生长期所处环境的影响,早先的研究对取自洛川 S₅ 古土壤中的钙结核,发现其明显的生长层,不同生长层具有不同的同位素组分。韩家懋等^[5]后来对西峰剖面的 S₄ 钙结核剖开后进行 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试,发现无论是碳还是氧同位素,都显示出很高的均一性,其它不同古土壤中的钙结核都显示出相同的结果,因此钙结核的稳定同位素组成相对是均一的。后来有研究者专门针对黄土成壤钙结核是否含有原生碳酸盐进行了实验研究^[32],钙结核基质(B)和孔隙(A)碳酸盐同位素差值(用 $\delta^{13}\text{C}_{(\text{B}-\text{A})}$ 表示)变化在 $-0.16\text{‰} \sim 0.44\text{‰}$ 之间,含有原生碳酸盐的钙结核的 $\delta^{13}\text{C}_{(\text{B}-\text{A})}$ 变化在 $0.27\text{‰} \sim 0.44\text{‰}$,不含原生碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{(\text{B}-\text{A})}$ 则在 $-0.16\text{‰} \sim 0.13\text{‰}$,由此得到判断钙结核是否含有原生碳酸盐的方法。其实从含有和不含有原生碳酸盐钙结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值都能看出钙结核碳同位素组成一般都是均一的。在对西峰、洛川古土壤钙结核同位素的系统研究中,得到单一成土过程形成的古土壤钙结核同位素组成比较一致,而多元成土过程钙结核的同位素组成就比较分散^[5],这又从另一个侧面反映出钙结核同位素可以很好反映形成环境的气候特征,运用钙结核得到的结果是比较可靠的。

2 结 语

概括来说,黄土中次生碳酸盐碳同位素在黄土气候环境变化的研究中得到了广泛的应用。碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与黄土高原第四纪期间 C₃ 与 C₄ 植被有密切的关系,黄土高原在第四纪期间就是一个 C₃ 与 C₄ 植被丰度不断变化的区域。但碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值并不是单一反映 C₃/C₄ 的相对丰度的指标,因为碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值还和其它因素有关,如植物丰度、土壤 CO₂ 与大气 CO₂ 交换速率、原生碳酸

盐含量等。在黄土高原不同位置,再叠加冰期和间冰期的影响,使得碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的原因颇为复杂,在不同环境条件下,对碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生影响的因素是不同的。虽然黄土—古土壤序列中碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值几乎都表现出黄土层中高,古土壤层中低,但其中导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的原因并非是单一因素,植被发育程度、与大气 CO₂ 交换速率、C₃ 植物本身随气候条件变化而导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化等因素是主要原因,C₃/C₄ 植物的变化不是主要原因,因此不直接反映 C₃/C₄ 植物的变化。此外,黄土中钙结核是次生成因,其碳同位素一般情况下是均一的, $\delta^{13}\text{C}$ 值可以较好反映气候环境的变化,但仍需结合影响碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值的主要因素进行分析。

参考文献:

- [1] 张虎才,张林源,张维信. 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(自然科学版), 1990,26(8):117-128.
- [2] 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,1991,36(10):767-770.
- [3] 孙继敏. 土壤碳酸盐的稳定同位素组成及其古气候指示意义[J]. 矿物岩石地球化学通报,1992,2:108-109.
- [4] Frakes L A, Sun J Z. A carbon isotope record of the upper Chinese loess sequence: Estimates of plant types during stadials and interstadials [J]. Palaeogeol., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 1994,108(1-2):183-189.
- [5] 韩家懋,姜文英,刘东生,等. 黄土碳酸盐中古气候变化的同位素记录[J]. 中国科学 D 辑(地球科学),1996,26(5):399-404.
- [6] 陈明扬,赵惠敏. 7.3~1.9Ma 期间中国黄土高原碳同位素记录与古季风气候[J]. 科学通报,1997,42(2):174-177.
- [7] 庞奖励. 黄土高原黄土稳定同位素与古季风研究进展[J]. 中国沙漠,1998,18(3):273-282.
- [8] 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 $\delta^{13}\text{C}$ [J]. Palaeogeol., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 2000, 160:291-299.
- [9] 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,2001,24(5):427-435.
- [10] 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.
- [11] 李玉梅,刘东生. 大荔黄土—古土壤序列 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SC}}$ 值及其古环境意义[J]. 科学通报,2003,48(5):486-490.
- [12] 张瑜. 中新世以来六盘山邻区黄土—红粘土成土碳酸盐碳

- 氧同位素记录及其对 C_4 植物早期扩张的指示[J]. 第四纪研究, 2012, 31(5): 800–811
- [13] 谢远云, 康春国, 孟杰, 等. 不同粒级组分碳酸盐与碳同位素分布特征及其对风尘生物源的指示意义[J]. 沉积学报, 2013, 31(3): 468–477.
- [14] 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]//中国地球科学联合学术年会, 2017.
- [15] Deines P. The isotopic composition of reduced organic carbon. //Fritz P, Fontes J. Handbook of Environmental Isotopic Geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 1980: 329–406.
- [16] 姜文英, 彭淑贞, 郝青振, 等. 上新世红黏土的碳同位素记录与青藏高原隆升的关系[J]. 科学通报, 2001, 46(24): 2065–2068.
- [17] 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, 15(4): 367–377.
- [18] Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate[J]. Earth and Plane Sci Lett, 1984, 71(2): 229–240.
- [19] Quade J, Cerling T E, Bowman J R. Development of Asian monsoon revealed by marked ecological shift during the latest Miocene in northern Pakistan[J]. Nature, 1989, 342(6246): 163–166.
- [20] 刘卫国, 宁有丰, 吴振海, 等. 黄土高原现代土壤和古土壤有机碳同位素对植被的响应[J]. 中国科学(地球科学), 2002, 32(10): 830–836.
- [21] Zhang Z H, Zhao M X, Lu H Y, et al. Lower temperature as the main cause of C_4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau[J]. Earth Planet Lett., 2003, 214, 467–481.
- [22] 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[J]. 科学通报, 2003, 49(13): 1458–1464.
- [23] 张崧. 黄土高原中部 60 万年来黄土—古土壤序列有机碳同位素研究[D]. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 2008.
- [24] 何勇, 秦大河, 任贾文, 等. 塬堡黄土剖面末次间冰期古土壤有机质碳同位素记录的夏季风演化历史[J]. 科学通报, 2002, 47(12): 943–945.
- [25] Vidic N J, Montanez I P. Climatically driven glacial-interglacial variations in C_3 and C_4 plant proportions on the Chinese Loess Plateau[J]. Geology, 2004, 32(4): 337–340.
- [26] 何勇, 秦大河, 任贾文, 等. 塬堡全新世黄土剖面有机质碳同位素的气候记录[J]. 地球化学, 2004, 33(2): 178–184.
- [27] 饶志国, 朱照宇, 陈发虎, 等. 黄土有机质稳定碳同位素研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(1): 62–69.
- [28] 宁有丰, 刘卫国, 安芷生. 甘肃西峰黄土—古土壤剖面的碳酸盐与有机碳的碳同位素差值($\delta^{13}C$)的变化及其古环境意义[J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1828–1832.
- [29] Rao Z G. Does $\delta^{13}C_{carb}$ of the Chinese loess indicate past C_3/C_4 abundance? A review of research on stable carbon isotopes of the Chinese loess[J]. Quaternary Science Reviews, 2006, 25(17): 2251–2257.
- [30] 王国安, 韩家懋, 刘东生. 中国北方黄土区 C_3 草本植物碳同位素组成研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2003, 33(6): 550–556.
- [31] 王国安, 韩家懋, 周力平. 中国北方 C_3 植物碳同位素组成与年均温度关系[J]. 中国地质, 2002, 29(1): 55–57.
- [32] 刘恋, 尹秋珍, 吴海斌, 等. 成壤钙结核孔隙和基质碳酸盐碳同位素对比及其对碳酸盐成因的指示意义[J]. 科学通报, 2010, 55(26): 2647–2650.

Discussion on Environmental Implications of Carbon Isotope of Carbonate in Loess

JIN Ya-qi, MIAO Tian, LU Ke-ke, YANG Yan-peng, LIANG Kong-qiu, SONG Yin-xian, CHEN Zhong
(*Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China*)

Abstract: Carbon isotopic composition of carbonate in Loess is widely applied in researches on Quaternary climatic-environmental change. Carbon isotopic composition, whatever in calcium nodule, secondary carbonate or pedogenic carbonate, reflects C_4 plant abundance in most researches on past climate change. In Loess Plateau, the carbon isotopic composition of carbonate is high in loess and low in paleosol, which means C_4 plant abundance is higher in loess than that in paleosol. However, this result contradicts with the result from organic carbon isotopic composition in loess. The result of organic carbon isotopic composition in Loess shows that temperature is decisive on the distribution of C_4 plant. As the organic carbon isotopic composition reflects plant type much directly and reliably, it becomes doubt that the carbon isotopic composition of carbonate reflects the abundance of C_4 plant. Based on systematically generalizing carbon isotopic compositions of carbonate in Loess Plateau, we believe that the carbon isotopic composition of carbonate in Loess Plateau during Quaternary is related to C_4 plant, but it is not the only and decisive factor. The implication of carbon isotopic composition of carbonate in loess is very complicated. On Loess Plateau, the degree of vegetation development, the exchange degree of soil CO_2 with CO_2 in atmosphere, the change of carbon isotopic composition of vegetation itself and impact of primary carbonate, all these factors will affect the carbon isotopic compositions of carbonate in loess. Thus we can conclude that in different soil environment, such as climatic conditions, vegetation type and degree of vegetation development, soil CO_2 exchange with atmospheric CO_2 , microbial activity and the effect of dissolution of primary carbonate, have impacted on carbon isotopic composition of carbonate. In different climatic region, which factors is more important in soil environment is not the same. It needs to make sure the decisive factor on carbon isotopic composition of carbonate, then one can understand the implications of carbon isotopic composition.

Key words: Carbonate; Carbon isotope Composition; Calcium nodule; Loess-paleosol; Environmental implication