

次生碳酸盐结核的物质组成及元素富集特点

黄传琴 董博文 谭文峰

华中农业大学农业部长江中下游耕地保育重点实验, 武汉 430070

摘要 以黄土高原南缘武功次生碳酸盐结核为研究对象, 通过分析各级结核中有机质和碳酸盐的分布特征、粒度及矿物组成, 结合酸溶性元素分析, 明确次生碳酸盐结核的形成过程及元素富集特点。结果表明, 黄土高原南缘武功全新世古土壤发育期间形成的碳酸盐结核主要由粒径 $>250 \mu\text{m}$ 结核和粒径 $<50 \mu\text{m}$ 结核相互胶结而成。次生碳酸盐首先在粘粒及细粉粒表面淀积, 土壤颗粒间的孔隙随着淀积的进行逐渐被次生碳酸盐填充, 碳酸盐结核逐渐形成并不断生长。随着结核的生长, 碳酸盐含量大幅增加, 从而稀释降低了有机质含量; 同时, 其颗粒组成逐渐变粗, 粘土矿物含量减少。各级结核中酸溶性元素均以钙 ($61.03 \sim 207.36 \text{ g/kg}$) 为主, 且与碳酸盐含量呈正相关, 因此, CaCO_3 是结核中碳酸盐的主要形式。此外, 酸溶性元素中含有一定量的次生无定形硅 ($8.90 \sim 10.70 \text{ g/kg}$) 和铝 ($2.78 \sim 5.06 \text{ g/kg}$) 以及粘土矿物中的钾 ($3.34 \sim 4.32 \text{ g/kg}$) 和镁 ($2.22 \sim 3.64 \text{ g/kg}$); 同时含有少量可溶性盐中的钠 ($0.70 \sim 0.85 \text{ g/kg}$)。

关键词 黄土高原; 次生碳酸盐; 碳酸盐结核; 元素组成; 矿物组成

中图分类号 S 153 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)02-0064-07

中国黄土高原是由东亚冬季风从中国西北干旱区传输而来的富钙风尘物质沉积而成^[1]。完整的黄土序列包括 30 余个黄土-古土壤层; 其中, 黄色的黄土层沉积于干冷的冰期, 而棕色或红色土壤发育于暖湿的间冰期^[2]。由冰期到间冰期, 冬季风减弱, 而夏季风增强^[3], 气候由干冷向暖湿转变。因此, 我国黄土高原黄土-古土壤序列记录了黄土高原乃至欧亚大陆第四纪多旋回的生物气候环境变迁^[1]。

黄土沉积物的化学风化强度被广泛用作东亚夏季风变化的指标, 常用一系列的元素比如 Ba/Sr ^[4]、 Th/U ^[5]、 Rb/Sr ^[6]、 Na/Al ^[7]、 $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})/\text{TiO}_2$ ^[8] 和 CIA (chemical index of alteration)^[9] 来定量表示。但是, 这些指标所反映的化学风化强度是黄土风尘源区和沉积区化学风化的综合结果。事实上仅有风尘沉积后的风化与夏季风强度有关。在这一点上, 成土过程的产物——次生粘土矿物和次生碳酸盐是用于重建夏季风历史、记录成土过程与环境的理想材料。

在黄土的沉积与成土过程中, 含钙矿物(主要是碎屑方解石)溶解过程释放的 Ca^{2+} 随降水向下淋

溶, 并最终在土层深处再沉淀形成次生碳酸盐。因此, 次生碳酸盐的含量及其矿物与元素组成能反映黄土的化学风化强度、淋滤程度^[10-11], 可记录当地气候条件^[7]。碳酸盐结核是常见的次生碳酸盐形式, 在多数间冰期发育古土壤下部均有分布。碳酸盐结核作为土壤重要的新生体, 其同位素分析常用于研究植被和古季风的历史^[12-13]。Yang 等^[7] 利用次生碳酸盐结核中酸溶性元素的空间组成解译古气候的空间变异。然而, 对于碳酸盐结核中的物质组成、矿物组分知之甚少。因此, 本研究以黄土高原南缘武功全新世古土壤中的碳酸盐结核为研究对象, 分析各级结核中有机质和碳酸盐的分布特征、粒度及矿物组成, 结合酸溶性元素分析, 揭示次生碳酸盐结核的形成过程及元素富集特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分级

本研究供试次生碳酸盐结核收集自黄土高原南缘武功 ($\text{N } 34^\circ 19' 17''$, $\text{E } 108^\circ 07' 07''$, 海拔 500 m) 黄土塬 4~5 m 自然剖面。样点所属区域年均气温

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671234, 41201230)

黄传琴, 博士, 讲师. 研究方向: 土壤与环境. E-mail: hcq@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 谭文峰, 博士, 教授. 研究方向: 土壤与环境. E-mail: tanwf@mail.hzau.edu.cn

12~14 °C, 年均降雨量 650~750 mm, 植被类型为落叶阔叶林, 地带性土壤为土垫旱耕人为土^[14]。剖面中 50~180 cm 土层对应于全新世古土壤层(S₀)；180~250 cm 土层为碳酸盐淀积层, 属于马兰黄土(L₁)上部^[15]。小于 1.5 cm 灰白色碳酸盐结核分布于 S₀底部及 L₁上部, 即剖面的 100~200 cm 土层内。本研究以 20 cm 间距逐层收集 100~200 cm 土层内碳酸盐结核样品。用蒸馏水洗净碳酸盐结核后浸泡 12 h, 超声分散 4 min 后分别过孔径 0.25、0.05 mm 筛, 将其分为粒径 >250 μm、50~250 μm、<50 μm 3 个级别。收集各级碳酸盐结核样品并烘干称质量, 计算其相对含量, %。

1.2 指标测定与分析

取各级碳酸盐结核样品适量, 用 10% H₂O₂、10% HCl 分别去除其中的有机质、碳酸盐后, 利用马尔文 Mastersizer3000 激光粒度仪分析土壤粒度组成。此外, 取各级碳酸盐结核适量磨细过 0.15 mm 筛, 分别用于有机质与碳酸盐含量测定、矿物鉴定及酸溶性元素组成分析。用总碳测定仪分别测定 0.1 mol/L HCl 处理前后样品的总碳(total carbone, TC)和总有机碳含量(total organic carbone, TOC), 重复 3 次。根据公式 TIC(total inorganic carbone)=TC-TOC 计算碳酸盐含量。取适量样品制成粉末片, 利用 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD; 德国, Bruker D8)进行矿物鉴定。测试条件: Cu 靶辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA; 扫描范围(2θ)5°~60°, 扫描速度(2θ)1°/min。酸溶性元素组成分析中, 先用 pH=8.2、0.2 mol/L 醋酸铵处理结核样品 4 h 以消除吸附态阳离子的影响; 然后用 0.2 mol/L 醋酸处理 12 h 以溶解碳酸盐, 离心收集清液, 重复上述步骤一遍; 洗涤残余固体样品至电导率小于 18 MΩ, 合并收集洗涤液; 将清液于电炉上蒸干, 用 1.5% 硝酸重新溶解后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP)测定 Ca²⁺、Al³⁺、Si⁴⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺ 含量。每个样品重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 碳酸盐结核分级特征及其有机质、碳酸盐含量

黄土中的碳酸盐通过溶解再沉淀过程形成次生碳酸盐^[16], 并在土壤矿物和有机物间起胶结作用^[17]。粒径 <50 μm、50~250 μm、>250 μm 碳酸盐结核的含量如图 1 所示。由图可以看出, 粒径 >250 μm 碳酸盐结核含量最高(84%); 其次是粒径 <

50 μm 碳酸盐结核(14%); 粒径 50~250 μm 碳酸盐结核含量仅占 2%。这表明武功郑家坡全新世古土壤发育过程形成的碳酸盐结核主要由粒径 >250 μm 和 <50 μm 的结核进一步胶结而成。

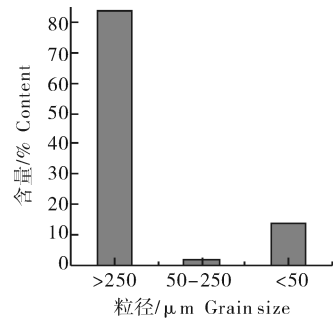


图1 粒径 <50 μm、50~250 μm、>250 μm 碳酸盐结核的百分含量

Fig.1 The percentage of <50 μm,

50~250 μm, >250 μm fractions of carbonate nodules

各级碳酸盐结核中有机质含量以及碳酸盐含量结果列于表 1。各级碳酸盐结核中碳酸盐的含量在 13.3%~64.2% 之间变化, 且随着结核尺寸的增大而大幅度增加(表 1), 远高于未风化或者弱风化黄土中碳酸盐的含量(约为 10%)^[1], 说明随着次生碳酸盐的淀积, 结核逐步生长, 其中的碳酸盐含量逐渐增加。各级碳酸盐结核中有机质含量较低, 在 2.1~7.4 g/kg 之间变化。其中, 粒径 <50 μm 碳酸盐结核中有机质含量最高, 约为 7.5 g/kg, 与风沉黄土中的有机质含量相当^[15]; 随着结核尺寸逐渐增大, 其有机质含量逐渐减少(表 1)。

表 1 各级碳酸盐结核的有机质含量和碳酸盐含量

Table 1 Organic matter content and carbonate content of each size fraction of carbonate nodules

项目 Item	>250 μm	50~250 μm	<50 μm
有机质含量/(g/kg) Organic matter content	2.1	2.9	7.4
碳酸盐含量/% Carbonate content	64.2	59.5	13.3

2.2 碳酸盐结核的粒度组成特征

碳酸盐结核的粒度组成特征如图 2 所示。各级碳酸盐结核的颗粒均呈非正态分布, 且各级结核间存在明显差异。其中, 粒径 <50 μm 碳酸盐结核的颗粒主要分布于 10 μm, 并在 2 μm 处呈明显的肩台峰; 粒径 50~250 μm 碳酸盐结核的颗粒主要分布于 90 μm, 同时在 4 μm 附近出现微弱的肩台峰; 粒径 >250 μm 碳酸盐结核的颗粒大小呈双峰分布, 分

别在 $16\ \mu\text{m}$ 和 $400\ \mu\text{m}$ 处出现明显的峰值,且波峰值明显低于粒径 $<50\ \mu\text{m}$ 和 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核(图 2A)。粒径 $<50\ \mu\text{m}$ 和 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐

结核的颗粒累计曲线呈典型的“S”型,且随结核尺寸的增大而向右推移;粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核的颗粒累计曲线则呈阶梯式上升(图 2B)。

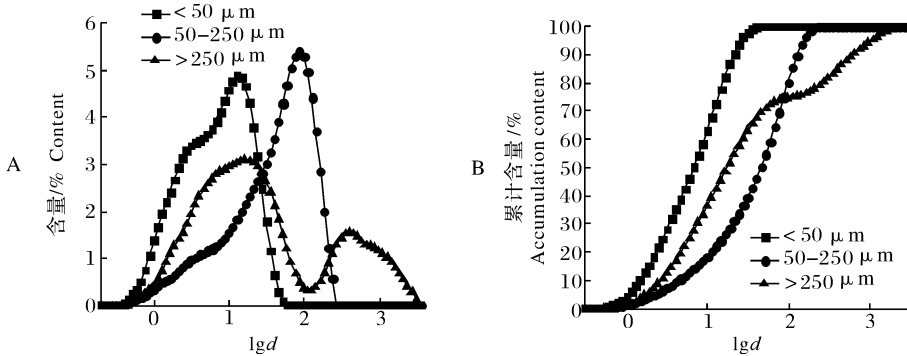


图 2 粒径 $<50\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 、 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中土壤颗粒分布曲线及累计曲线

Fig.2 Soil particle size distribution curves and cumulative curves of $<50\ \mu\text{m}$, $500\sim 250\ \mu\text{m}$, $>250\ \mu\text{m}$ fractions of carbonate nodules

各级碳酸盐结核的粘粒、粉粒和砂粒的百分含量以及 D_{50} 、 D_{90} 值列于表 2。粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中的颗粒以粉粒为主(63.5%),其次为砂粒(29.0%),同时含有少量的粘粒(7.5%);粒径 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中的颗粒以粉粒(49.8%)和砂粒(45.4%)为主,同时含有极少量的粘粒(4.8%);粒径 $<50\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中的颗粒以粉粒为主(81.6%),其次是粘粒(18.4%)。相对于 $50\sim 250$

μm 碳酸盐结核,粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中细粉粒含量较高(图 2A),使得其粉粒相对含量增加,而砂粒相对含量减少(表 2)。粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 、 $<50\ \mu\text{m}$ 3 个粒级碳酸盐结核的 D_{50} 、 D_{90} 值分别为 18、45、7 μm 和 640、130、21 μm (表 2)。因粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 与 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核的颗粒累计曲线在 75% 左右发生交错(图 2B),使得二者颗粒的 D_{50} 、 D_{90} 值大小顺序相反。

表 2 各级碳酸盐结核的粒度组成特征

Table 2 Particle size distribution characteristics of each size fraction of carbonate nodules

粒径/ μm Size fraction	粒度组成/% [†] Grain composition			$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
	粘粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand		
>250	7.5	63.5	29.0	18	640
$50\sim 250$	4.8	49.8	45.4	45	130
<50	18.4	81.6	0.0	7	21

注:[†]美国制粒度分级;粘粒 $<2\ \mu\text{m}$;粉粒 $2\sim 50\ \mu\text{m}$;砂粒 $>50\ \mu\text{m}$ 。Note:[†] shows U.S. grain size classification; Clay $<2\ \mu\text{m}$; Silt $2\sim 50\ \mu\text{m}$; Sand $>50\ \mu\text{m}$ 。

2.3 碳酸盐结核的矿物组成

各级碳酸盐结核($>250\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 、 $>50\ \mu\text{m}$)的 XRD 图谱如图 3 所示。粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核的 XRD 图谱中以方解石(CaCO_3)、石英以及长石的衍射峰为主,且方解石的衍射峰最强,并含有微弱的伊利石、高岭石衍射峰;粒径 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核的 XRD 图谱与粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核一致,说明二者矿物组成相似,均以方解石为主,并含有一定量的石英和长石及少量的粘土矿物。随着结核尺寸的减小,XRD 图谱中方解石的衍射峰逐渐减弱(图 3),这与各粒级结核中碳酸盐的含量一致(表 1)。粒径 $<50\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核的 XRD 图谱中

除了方解石、石英及长石的衍射峰,绿泥石、伊利石及高岭石的衍射峰显著增强,说明该级碳酸盐结核中绿泥石、伊利石及高岭石等硅酸盐粘土矿物含量明显增加。

2.4 各级碳酸盐结核中醋酸溶性元素组成

各级碳酸盐结核中酸溶性元素组成如图 4 所示。其中,钙是含量最丰富的元素(61.03~207.36 g/kg);其次是硅(8.90~10.70 g/kg);含有一定量的铝(2.78~5.06 g/kg)、钾(3.34~4.32 g/kg)、镁(2.22~3.64 g/kg);而钠含量最少(0.70~0.85 g/kg)。各元素在粒径 $>250\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ 、 $>50\ \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中的分布规律不同(图 4)。其中,钙

含量随着碳酸盐结核尺寸的减小而显著降低(图 4A); 粒径 50~250 μm、>50 μm 碳酸盐结核中硅、铝及钾的含量均显著高于粒径 >250 μm 碳酸盐结核(图 4B-D); 粒径 50~250 μm 碳酸盐结核中钠的含量显著高于粒径 >250 μm、>50 μm 碳酸盐结核

(图 4F); 粒径 50~250 μm 碳酸盐结核中镁的含量显著高于粒径 >250 μm 碳酸盐结核, 而粒径 >50 μm 碳酸盐结核中的的镁元素含量介于粒径 >250 μm、>50 μm 碳酸盐结核之间, 且差异不显著(图 4E)。

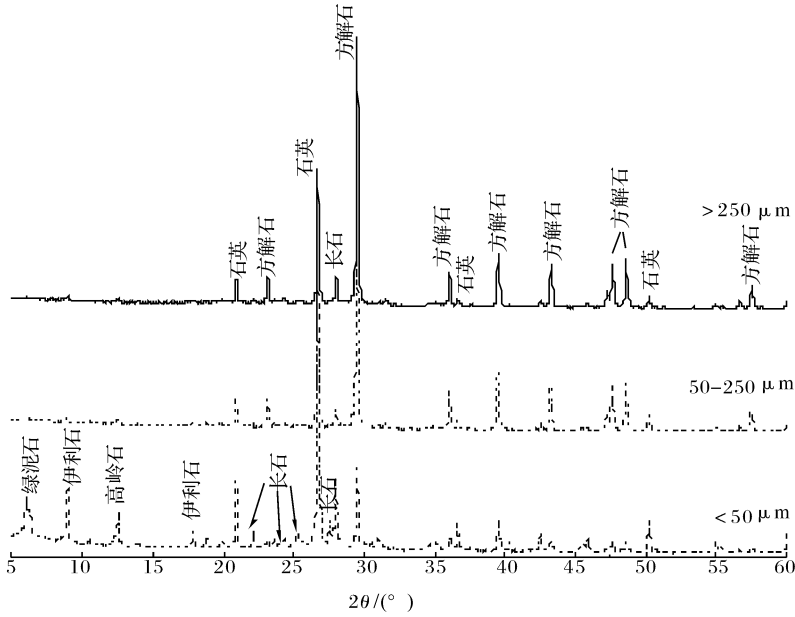


图 3 粒径 <50 μm、50~250 μm、>250 μm 碳酸盐结核的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of <50 μm, 50-250 μm, >250 μm fractions of carbonate nodules

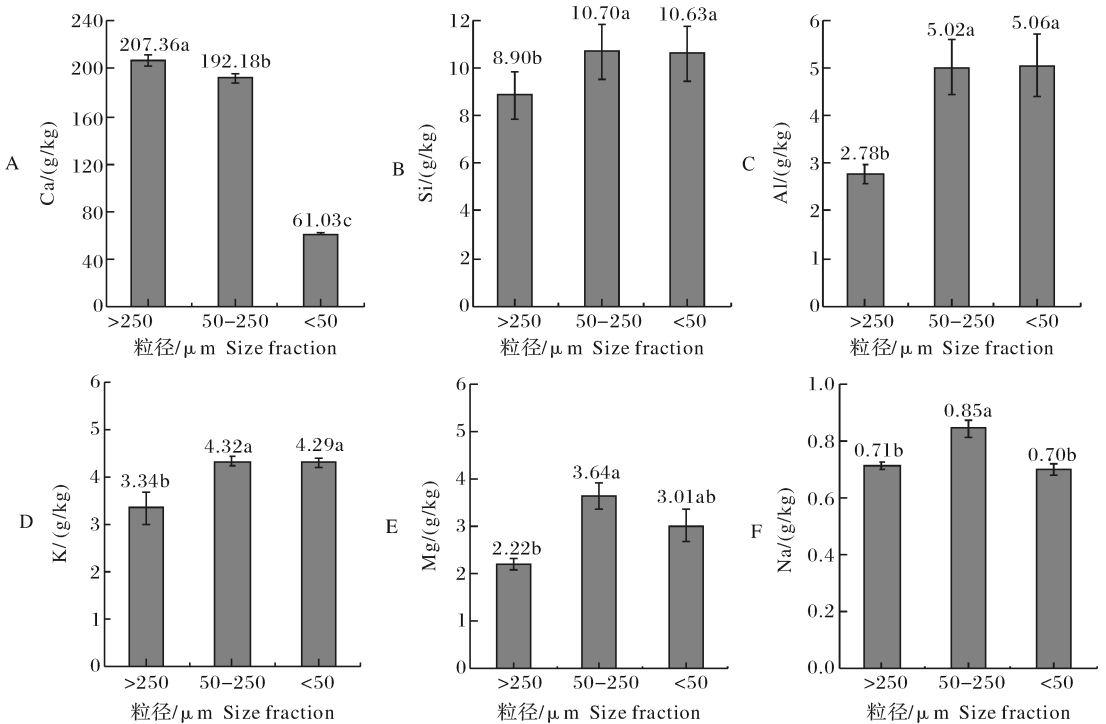


图 4 粒径 <50 μm、50~250 μm、>250 μm 碳酸盐结核的醋酸溶解性元素含量

Fig.4 Contents of acetic acid-leachable elements in <50 μm, 50-250 μm, >250 μm fractions of carbonate nodules

从酸溶性元素含量与碳酸盐含量的散点图(图 5)可以看出,钙含量与结核中碳酸盐的含量呈正相关关系(图 5A),这证实 CaCO_3 对 Ca^{2+} 来源的显著贡献。因此, CaCO_3 是结核中碳酸盐的主要形式。硅、铝、钾、镁和钠含量与碳酸盐含量没有显著相关性(图 5B),说明这些元素来自不依赖碳酸盐稀释效应的源。在土壤中,位于硅铝酸盐矿物结构中的硅和铝没有移动性。因此,碳酸盐结核中酸溶性

硅和铝应来自次生的无定形物质^[7,18]。镁和钾主要来自非碳酸盐相,如结核中的粘土矿物(绿泥石和伊利石,图 3)。中国黄土中的 Na^+ 主要来自可溶性盐类^[19],可随土壤入渗水分向下迁移,最终以钠盐的形式与次生碳酸盐一起再沉淀下来。在土壤环境中, Na^+ 是水溶性高且粘粒吸附性较低的离子,其随土壤水的迁移深度大于其他元素。因此,碳酸盐结核中酸溶性钠的含量远低于其他元素。

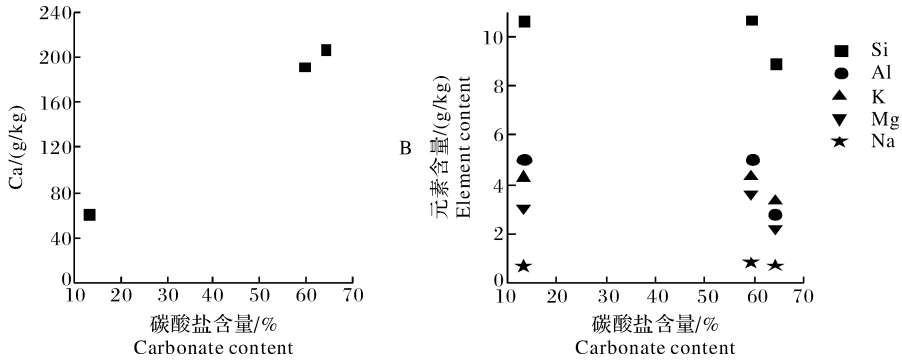


图 5 碳酸盐结核中醋酸溶解性元素含量与碳酸盐含量的散点图

Fig.5 Plots of acetic acid-leachable element content versus carbonate content for the carbonate nodules

3 讨论

富钙的黄土风尘物质沉积后,在相对暖湿的间冰期,碎屑方解石溶解以及含钙矿物风化释放的 Ca^{2+} 随土壤水分入渗向下迁移,当土壤中 CO_2 分压或者含水量降低时又以碳酸钙的形式析出。次生碳酸盐多分布于矿物颗粒表面和矿物颗粒之间^[18-20],从而对黄土颗粒起胶结作用。郭玉文等^[21]发现,次生碳酸盐在黄土中还存第三种胶结方式,即碳酸盐表面附着矿物颗粒。当土壤中的碳酸盐完全淋失后,粘粒可以随土壤水分入渗过程向下迁移,并在下层淀积^[20]。黄土高原南缘武功全新世古土壤中约 90% 的碳酸盐被淋溶淀积于下伏黄土层^[15],说明该土层没有完全脱钙,不会发生粘粒的淋溶与淀积。因此,碳酸盐结核主要是由次生碳酸盐在矿物颗粒表面和矿物颗粒之间胶结而成。碳酸盐结核中粒径 $>250 \mu\text{m}$ 和 $<50 \mu\text{m}$ 的结核分别占 84%、14% (图 1),说明武功全新世古土壤发育期间形成的碳酸盐结核主要是由粒径 $>250 \mu\text{m}$ 和 $<50 \mu\text{m}$ 的结核进一步胶结而成的。

在黄土的堆积与形成过程中,次生碳酸盐与黄土中粘粒物质结合形成微团聚体,这些微团聚体是形成黄土团粒的前身^[1];而微晶态碳酸盐对大量细

粒碎屑和少量粘粒物质的胶结形成团粒^[18]。因此,可以认为碳酸盐结核形成初期主要是碳酸盐在粘粒及细粉粒表面的淀积,从而形成碳酸盐-矿物复合体;随着碳酸盐淀积的进一步进行,土壤颗粒间的孔隙逐渐被填充,碳酸盐结核逐步形成并生长。因此,粒径 $<50 \mu\text{m}$ 碳酸盐结核中碳酸盐含量最低(表 1),颗粒组成较细(图 2,表 2),粘土矿物含量最高(图 3)。随着碳酸盐结核尺寸的增大,其碳酸盐含量大幅增加(表 1),而颗粒组成逐渐变粗(图 2,表 2),并且硅酸盐矿物组成以石英、长石等原生矿物为主(图 3)。该剖面土壤有机质含量最高约为 10 g/kg,且与剖面碳酸盐含量呈相反的变化趋势^[21]。研究表明,土壤有机质作为有机胶体主要富集于细粒级土壤颗粒中^[17]。因此,剔除碳酸盐的影响,粒径 $>250 \mu\text{m}$ 、 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 、 $<50 \mu\text{m}$ 结核中有机质的含量随着结核颗粒粒径逐渐变大(图 2,表 2)而逐渐降低,分别为 8.5、7.2、5.9 g/kg。碳酸盐结核中有机质含量随着碳酸盐含量的增加而急剧降低,且二者之间呈显著的负相关关系($y = -0.101x + 8.764$, $R^2 = 0.994$)(表 1),说明有机质含量随结核尺寸的增大而减小主要是碳酸盐稀释作用^[22]的结果。

土壤溶液的化学组成取决于土壤矿物组成和气候条件。次生碳酸盐是土壤溶液的产物,然而碳酸

盐结核中除了方解石,还含有相当量的石英、长石、粘土矿物等(图3),且粘土矿物组成与中国黄土一致^[23]。因此,在解译碳酸盐结核的形成过程与环境条件之前需充分评估酸溶性元素的组成及来源。理论上,醋酸铵前处理可以去除大部分吸附态阳离子。因此,醋酸浸提液中的元素主要来自嵌入方解石结构中的离子(如 Mg^{2+} 对 Ca^{2+} 的同晶替代)和非碳酸盐物相(如盐和硅酸盐矿物)。

综上所述,黄土高原南缘全新世古土壤发育期间形成的次生碳酸盐结核主要由粒径 $>250\ \mu m$ 和 $<50\ \mu m$ 的结核进一步胶结而成。随着碳酸盐结核的生长,结核中碳酸盐含量大幅增加,从而稀释降低了有机质含量;同时,结核中土壤颗粒粒径逐渐变大,粘土矿物含量减少,而长石、石英等原生矿物含量增加。各级碳酸盐结核中酸溶性元素均以钙为主,且与碳酸盐含量呈正相关,因此, $CaCO_3$ 是结核中碳酸盐的主要形式。此外,酸溶性元素中含有一定量的来自次生的无定形硅和铝以及粘土矿物中的钾和镁;同时含有少量来自可溶性盐中的钠。

参 考 文 献

- [1] 刘东生.黄土与环境[M].北京:科学出版社,1985.
- [2] DING Z L,RUTTER N,LIU T S.Pedostratigraphy of Chinese loess deposits and climatic cycles in the last 2.5 Myr[J].Catena,1993,20:73-91.
- [3] AN Z,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,1991,36:29-36.
- [4] DING Z L,SUN J M,YANF S L,et al.Geochemistry of the Pliocene red clay formation in the Chinese Loess Plateau and implications for its origin, source provenance and paleoclimate change[J].Geochimica et cosmochimica acta,2001,65:901-913.
- [5] GU Z Y,LAL D,LIU T S,et al.Weathering histories of Chinese loess deposits based on uranium and thorium series nuclides and cosmogenic ^{10}Be [J].Geochimica et cosmochimica acta,1997,61:5221-5231.
- [6] CHEN J,AN Z S,HEAD J.Variation of Rb/Sr ratios in the loess - paleosol sequences of central China during the last 130 000 years and their implications for monsoon paleoclimatology[J].Quaternary research,1999,51:215-219.
- [7] YANG S L,DING Z L,GU Z Y.Acetic acid-leachable elements in pedogenic carbonate nodules and links to the East-Asian summer monsoon[J].Catena,2014,117:73-80.
- [8] YANG S L,DING F,DING Z L.Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan[J].Geochimica et cosmochimica acta,2006,70:1695-1709.
- [9] XIONG S F,DING Z L,ZHU Y J,et al.A 6 Ma chemical weathering history, the grain size dependence of chemical weathering intensity, and its implications for provenance change of the Chinese loess-red clay deposit[J].Quaternary science reviews,2010,29:1911-1922.
- [10] 刘丛强,张劲,李春来,等.黄土中 $CaCO_3$ 含量及其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.
- [11] 赵景波.古土壤 $CaCO_3$ 淀积层与大气降水渗入形成研究[J].地理科学,1995,15(4):344-350.
- [12] DING Z L,YANG S L. C_3/C_4 vegetation evolution over the last 7.0 Myr in the Chinese Loess Plateau:evidence from pedogenic carbonate $\delta^{13}C$ [J].Palaeogeography palaeoclimatology palaeoecology,2000,160:291-299.
- [13] YANG S L,DING Z L,WANG X,et al.Negative $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ relationship of pedogenic carbonate from northern China indicates a strong response of C_3/C_4 biomass to the seasonality of Asian monsoon precipitation[J].Palaeogeography palaeoclimatology palaeoecology,2012,317(318):32-40.
- [14] 龚子同.中国土壤系统分类[M].北京:科学出版社,1999.
- [15] HUANG C Q,ZHAO W,LIU F,et al.Environmental significance of mineral weathering and pedogenesis of loess on the southernmost Loess Plateau, China[J].Geoderma,2011,163:219-226.
- [16] RAHEB A,HEIDARI A,MAHMOODI S.Organic and inorganic storage in soils along an arid to dry sub-humid climosequence in northwest of Iran[J].Catena,2017,153:66-74.
- [17] 黄传琴,周琴,谭文峰.不同农业利用条件对黄土胶结物质组成与团聚体特征的影响[J].华中农业大学学报,2017,36(4):43-49.
- [18] BAENETT M O,JARDINE P M,BROOKS S C,et al.Adsorption and transport of uranium(VI) in subsurface media[J].Soil science society of America journal,2000,64:908-917.
- [19] DUVALL R M,MAJESTIC B J,SHAFAER M M,et al.The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils[J].Atmospheric environment,2008,42:5872-5884.
- [20] 王永焱,林在贯.中国黄土的结构特征及物理力学性质[M].北京:科学出版社,1990.
- [21] 郭玉文,加藤诚,宋菲,等.黄土高原黄土团粒组成及其与碳酸钙关系的研究[J].土壤学报,2004,41(3):362-368.
- [22] BIRKELAND P W.Pedology, weathering, and geomorphological research[M].Oxford: Oxford University Press,1974:103-124.
- [23] HUANG C Q,ZHAO W,LIU F,et al.Environmental significance of mineral weathering and pedogenesis of loess on the southernmost Loess Plateau, China[J].Geoderma,2011,163:219-226.
- [24] PORTER S,CHALLET B,WU X H,et al.Dependence of near-

surface magnetic susceptibility on dust accumulation rate and precipitation on the Chinese Loess Plateau[J] Quaternary research, 2001, 55(3): 271-283. [25] GYLESJÖ S, AMOLDE E. Clay mineralogy of a red clay-loess sequence from Lingtai, the Chinese Loess Plateau[J]. Global and planetary change, 2006, 51: 181-194.

Substance composing and elements enrichment characteristics of pedogenic carbonate nodules

HUANG Chuanqin DONG Bowen TAN Wenfeng

Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The pedogenic carbonate nodules formed during the Holocene in the Wugong section on southernmost Loess Plateau were selected to study the mineralogical and acid-leachable elemental composition of carbonate nodules together with the specific properties including grain size and distribution of organic matter and carbonate in $>250\ \mu\text{m}$, $50\text{-}250\ \mu\text{m}$ and $<50\ \mu\text{m}$ nodules, to understand the formation of carbonate nodule and assess its elemental enrichment characteristics. The results showed that the pedogenic carbonate nodules were cemented by mainly $>250\ \mu\text{m}$ and $<50\ \mu\text{m}$ nodules. Pedogenic carbonate first deposited on the surface of clay and fine silt and then soil pores between the grains were gradually filled by pedogenic carbonate along with the deposition resulted in the formation of carbonate nodules and continued growing. The carbonate content in the nodules increased sharply with the increasing size of nodules and consequently diluted and decreased the organic matter content. The grain composition became coarse and the content of clay minerals decreased with increasing size of carbonate nodules. Elemental composition of the acetic acid-leachable fraction in each size of carbonate nodules was characterized by extremely high Ca concentration (61.03-207.36 g/kg) directly related with carbonate content. It is indicated that calcium carbonate was the dominant form of carbonate in the nodules. The acetic acid-leachable fraction is composed of certain amounts of Si (8.90-10.70 g/kg) and Al (2.78-5.06 g/kg) from amorphous phases of pedogenic origin, K (3.34-4.32 g/kg) and Mg (2.22-3.64 g/kg) from clay minerals, and a small amount of Na (0.70-0.85 g/kg) from highly soluble salts.

Keywords Loess Plateau; pedogenic carbonate; carbonate nodule; element composition; mineral composition

(责任编辑:陆文昌)