



地球科学

Earth Science

ISSN 1000-2383, CN 42-1874/P

《地球科学》网络首发论文

题目：陕西石川河二叠纪晚期古土壤成土白云石的特征及成因
作者：贾富文，洪汉烈，王朝文，赵安迪，邓安贝，方谦，赵璐璐
收稿日期：2025-06-19
网络首发日期：2025-09-10
引用格式：贾富文，洪汉烈，王朝文，赵安迪，邓安贝，方谦，赵璐璐. 陕西石川河二叠纪晚期古土壤成土白云石的特征及成因[J/OL]. 地球科学.
<https://link.cnki.net/urlid/42.1874.p.20250910.1042.004>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

doi:10.3799/dqkx.2025.181

陕西石川河二叠纪晚期古土壤成土白云石的特征及成因

贾富文¹, 洪汉烈^{1,2*}, 王朝文³, 赵安迪¹, 邓安贝¹, 方 谦², 赵璐璐¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质微生物与环境全国重点实验室, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学珠宝学院, 湖北武汉 430074

摘 要:古土壤中的碳酸盐矿物一般为方解石, 而白云石则十分罕见、且被归因于碎屑来源。近来作者在陕西石川河二叠纪晚期古土壤中发现了以白云石矿物为主的成土碳酸盐, 为厘清古土壤中白云石的成因, 本文系统地研究了古土壤中碳酸盐的微观结构特征、以及同位素组成特征, 揭示了其形成机制。结合光学显微镜分析、X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)、及电子探针(EPMA)分析方法, 获取矿物相、晶体形貌与元素空间分布, 并采用 MAT253 质谱仪测定碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素组成。古土壤剖面中发育白色网纹状碳酸盐、结核状碳酸盐、以及薄板状碳酸盐等, 白色网纹状碳酸盐主要由白云石 (~49%)和石英(~47%)组成, 碳酸盐结核含有方解石(~40%)、白云石(~19%)、以及较多的石英(~41%), 而薄板状碳酸盐则主要为方解石(~93%)组成。白色网纹状和结核状碳酸盐均具有自形菱面体形貌的微晶-微亮晶结构, 其中碎屑石英颗粒边缘溶蚀与碳酸盐沉积而发育特征的冠状结构。白色网纹状和结核状碳酸盐中矿物分布于土壤基质的内部与边缘、以及以填充孔隙的他形钙质胶结物的产出, 而薄板状碳酸盐中方解石发育于土壤团聚体间隙与层理裂隙中, 边界清晰。网纹状碳酸盐的微晶-微亮晶 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为-6.07‰~-5.71‰和-5.85‰~-5.13‰, 结核状微晶-微亮晶碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为-9.18‰和-7.35‰, 而碳酸盐结核内部填充的细脉状方解石胶结物的碳和氧同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ ~-11.39‰, $\delta^{18}\text{O}$ ~-8.29‰)更加负偏。薄板状碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为-6.08‰~-6.34‰和-11.79‰~-11.60‰, 反映其形成环境不同于网纹状与结核状碳酸盐。石川河二叠纪晚期孙家沟组古土壤剖面中白色网纹状碳酸盐与结核状碳酸盐的白云石为成土阶段自生沉积的产物, 其与土壤基质的空间关系、微晶-微亮晶形态、以及同位素特征等, 均不同于成岩方解石, 薄板状碳酸盐为成土期后地下水活动导致的钙质胶结所形成。古土壤剖面

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 42472064, 42172045)

作者简介: 贾富文(2002-), 男, 硕士研究生, 从事土壤碳酸盐相关研究. ORCID: 0009-0009-3050-350X. E-mail: jfw021103@163.com

*通讯作者: 洪汉烈(1964-), 男, 教授, 主要从事黏土矿物学研究. ORCID: 0000-0003-3569-448X. E-mail: honghl8311@aliyun.com

不同产状的碳酸盐共同记录了干旱-半干旱环境下土壤剖面中碳酸盐矿物在成土-成岩过程中的演化, 这些结果为古土壤的陆相古气候重建提供了重要的依据.

关键词: 古土壤; 二叠纪晚期; 成土碳酸盐; 白云石; 方解石.

中图分类号: P588

收稿日期: 2025-06-19

Genesis of Pedogenic Dolomite in the Late Permian Paleosols in Shichuanhe, Shaanxi

Jia Fuwen¹, Hong Hanlie^{1,2*}, Wang Chaowen³, Zhao Andi¹, Deng Anbei¹, Fang Qian²,
Zhao Lulu¹

1.School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3.Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract: Pedogenic carbonates in paleosols are typically dominated by calcite, whereas dolomite is rare and often attributed to detrital inputs. This paper reports the pedogenic dolomite in the Late Permian paleosols of the Shichuanhe section, Shaanxi, with aims to elucidate its origin by using optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalysis (EPMA), and carbon and oxygen isotopes analyses methods. Pedogenic carbonates in paleosols were observed in white reticulate veins, concretions, and laminates. The white reticulate carbonates contain mainly ~49% dolomite and ~47% quartz, with trace calcite. The carbonate concretions are consisted of ~19% dolomite, ~40% calcite, and ~41% quartz, while the carbonate laminates comprise dominantly calcite (~93%) and trace quartz and dolomite. Dolomite of reticulate vein and concretion displays euhedral rhombohedra morphology and exhibit microcrystalline to micro-sparry textures. Detrital quartz in these samples forms characteristic corona rims due to dissolution and precipitation of carbonates on the surfaces. Calcite in laminates occurs as pore-filling materials cement between the paleosol matrixes and exhibits usually well-crystallized rhombohedra morphology. Carbonate of reticulated has $\delta^{13}\text{C}$ of -6.07‰~-5.71‰ and $\delta^{18}\text{O}$ of -5.85‰~-5.13‰. Concreted samples has $\delta^{13}\text{C}$ of -9.18‰ and $\delta^{18}\text{O}$ of -7.35‰. However, those of cemented veins in the concretions are much more depleted in light C and O,

with a $\delta^{13}\text{C}$ of -11.39‰ and $\delta^{18}\text{O}$ of -8.29‰. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of carbonate laminates are -6.08‰~ -6.34‰ and -11.79‰~ -11.60‰, respectively. Based on the textural, spatial, and isotopic composition, the dolomite in white reticulate veins and concretions precipitated in situ from pore-water solution of soil during pedogenesis, while laminated carbonate as well as the cemented veins in the concretions formed from groundwater during post-pedogenesis to early diagenesis. Our findings unravel the formation of pedogenetic dolomite and provide a robust framework for reconstructing paleoclimate by using carbonate records.

Keywords: paleosols; the Late Permian; pedogenic carbonates; dolomite; calcite.

0 引言

古土壤是指形成于地质历史时期地貌景观并保存于沉积地层中的土壤,它蕴含了成土时期的古气候、古环境、古植被与古水文信息,是重建古气候环境条件的良好载体,因此被广泛地应用于地球演化历史研究(黄成敏和王成善, 2006; Sheldon and Tabor, 2009; Tabor and Myers, 2015; 杨江海等, 2021; Gong et al., 2023). 通过土壤颜色、微观结构、粘土矿物、地球化学元素及微生物分布等特征,可以重建成土时期陆地的气候环境演变过程(Hong et al., 2014; Hong et al., 2023; 吕大纬等, 2023; 郭雪等, 2024; 赵光帅等, 2024; Deng et al., 2025); 特别是成土作用过程中形成的碳酸盐,其同位素已被广泛地应用于成土时期年平均温度和降雨量条件的定量估算 (Tabor and Poulsen, 2008; Sheldon and Tabor, 2009). 所有古土壤的古气候环境代用指标,都假定原始土壤成分在埋藏过程中很少或没有发生变化.实际上,古土壤在埋藏过程中往往或多或少地发生与碳酸盐胶结有关的钙质富集作用,而得出的结果大多难以真实地反映古降水的水平(Nettleton et al., 2000; Michel et al., 2022).

古土壤中自生碳酸盐矿物组分多为方解石,而白云石的产出则十分罕见,并常常将其归因于碎屑来源(Arvidson and Mackenzie, 1999; Narkiewicz and Retallack, 2014; Meng et al., 2015, 2018). Alonso-Zarza and Wright(2010)甚至质疑土壤中存在自生成因的白云石,因为表生环境中难以直接沉淀出白云石(Botha and Hughes, 1992). 此外,由于古土壤往往经历了埋藏作用,因此古土壤中的白云石也常被视为成岩作用过程的产物(Gile et al., 1966; Michel et al., 2016). 但近年来的一些研究发现,富镁风尘输入、生物体代谢、Mg/Ca 比增加、高盐卤水与淡水混合及地下水的波动等,均有可能促进土壤中白云石的沉积,从而导致成土作用过程中形成自生白云石(Pimentel et al., 1996; Bowen et al., 2008; Díaz-Hernández et al., 2013; Díaz-

Hernández et al., 2018). 比如: Velde et al.(2013)的研究认为, 富镁风尘输入抑制方解石的沉积并进而促进白云石的结晶, 而 Mouraviev et al.(2015)在俄罗斯伏尔加地区中-上二叠统古土壤剖面中, 发现富镁溶液可能在微生物的协同作用下形成白云质结核.

成土白云石对气候条件 (温度、降水、CO₂浓度等)极为敏感, 仅在 Mg 高、蒸发强的干旱-半干旱环境下显著沉淀(谢巧勤等, 2016; 苗甜等, 2021; Kearsey et al., 2012). 在黄土-红黏土序列中, 白云石与坡缕石共生指示季节性干旱导致的高 Mg 土壤环境(He et al., 2012), 而白云石的含量及其碳氧同位素组成则直接反映了古气候条件, 从而有助于更加精准地重建陆相古环境与气候演化(Retallack, 2009; Retallack and Bindeman, 2024). 二叠-三叠纪界线(P-Tr)附近沉积物保存了显生宙最严重的生物与环境危机记录(Cui and Cao., 2021; Chu et al., 2025; Ma et al., 2025), 尽管大量海相沉积剖面的气候环境演化研究已为构筑 P-Tr 之交生物大灭绝期间重大全球气候变化框架提供了关键证据, 但对于陆地环境古土壤的古气候环境重建研究, 却仍然十分匮乏(Dal Corso et al., 2022; Haserbek et al., 2025; Peng et al., 2025; Ragon et al., 2025). 近年来在中国陕西石川河剖面的 P-Tr 界线附近, 发现了发育完好的连续古土壤序列, 并且利用古土壤中碳酸盐的碳氧同位素组成特征, 探究成土时期的古气候条件(Cao et al., 2019; Yu et al., 2022). 但最近我们的研究发现, 石川河剖面古土壤中的自生碳酸盐矿物主要为白云石, 并且形成于成土-埋藏阶段的多个阶段. 论文采用光学显微镜、XRD、SEM、EDS、EPMA 及 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 等分析方法, 揭示了古土壤中碳酸盐矿物的特征, 厘清古土壤中碳酸盐矿物的成因来源, 为古土壤中碳酸盐的古气候解析提供了可靠的依据.

1 地质背景及样品采集

在二叠纪-三叠纪的过渡时期, 华北克拉通位于约 20° N 的中低古纬度地区(Muttoni et al., 2009). 华北克拉通内部接受到来自秦岭洋和古特提斯洋的水汽减少, 因此在这段时期华北克拉通内部的气候变得更加干旱. 石川河剖面(35°1'10"N, 108°53'39"E)地处华北克拉通的南部, 位于陕西省铜川市北部的桃曲坡水库旁 (图 1), 剖面发育连续沉积的孙家沟组、刘家沟组、和尚沟组和二马营组等地层, 各组地层之间为整合接触, 发育三角洲相、滨湖相等沉积相(图 1B; Yu et al., 2022).

二叠纪末地层主要为孙家沟组, 岩性为一套以粉砂岩、泥岩为主的陆相碎屑岩, 其中夹杂薄厚不一的细粒砂岩, 为洪泛平原微相. 该地层发育了稳定、连续的古土壤序列, 含有大量碳酸盐矿物. 碳酸盐样品分别采自孙家沟组下部地层中的上部古土壤 (图 2A) 和下部古土壤

(图 2B). 孙家沟组上部古土壤剖面发育程度较弱, 整体出露厚度约 1 m, 未形成完整的土壤发生层结构, 呈现薄厚互层旋回沉积特征(图 2A), 可识别出两类交替单元: 厚层单元的单层厚度约 10 cm, 以黏土质粉砂为主, 发育典型淀积特征. 其中可见红褐色铁锰胶膜(厚度 0.1~0.3 mm)沿裂隙面分布, 局部富集形成斑块状构造. 薄层单元的单层厚度 1~2 cm, 平行于残余层理, 孔隙度显著高于厚层单元. 在沿薄层层理或横切薄层的裂隙中, 可见薄板状(厚度 1-4 mm)碳酸盐发育, 呈层状或网状分布, 滴加盐酸剧烈起泡.

孙家沟组下部古土壤剖面出露良好, 厚度约 10 m. 古土壤剖面的下部仅发育少量的白云质结核, 而古土壤剖面上部土壤层发育完整, 且剖面底部发育较多的白云质结核(图 2D). 粒径 1~2 cm, 多呈椭球状或次棱角状, 沿垂向自下而上结核丰度逐渐增加. 淀积层厚度较大, 可见根痕分布, 且发育白色网纹状碳酸盐脉, 宽度 10~15 cm, 呈不规则网状或树枝状分布(图 2C). 白色网纹滴盐酸起泡缓慢. 剖面顶部则发育铁锰质膜, 也见根痕发育.

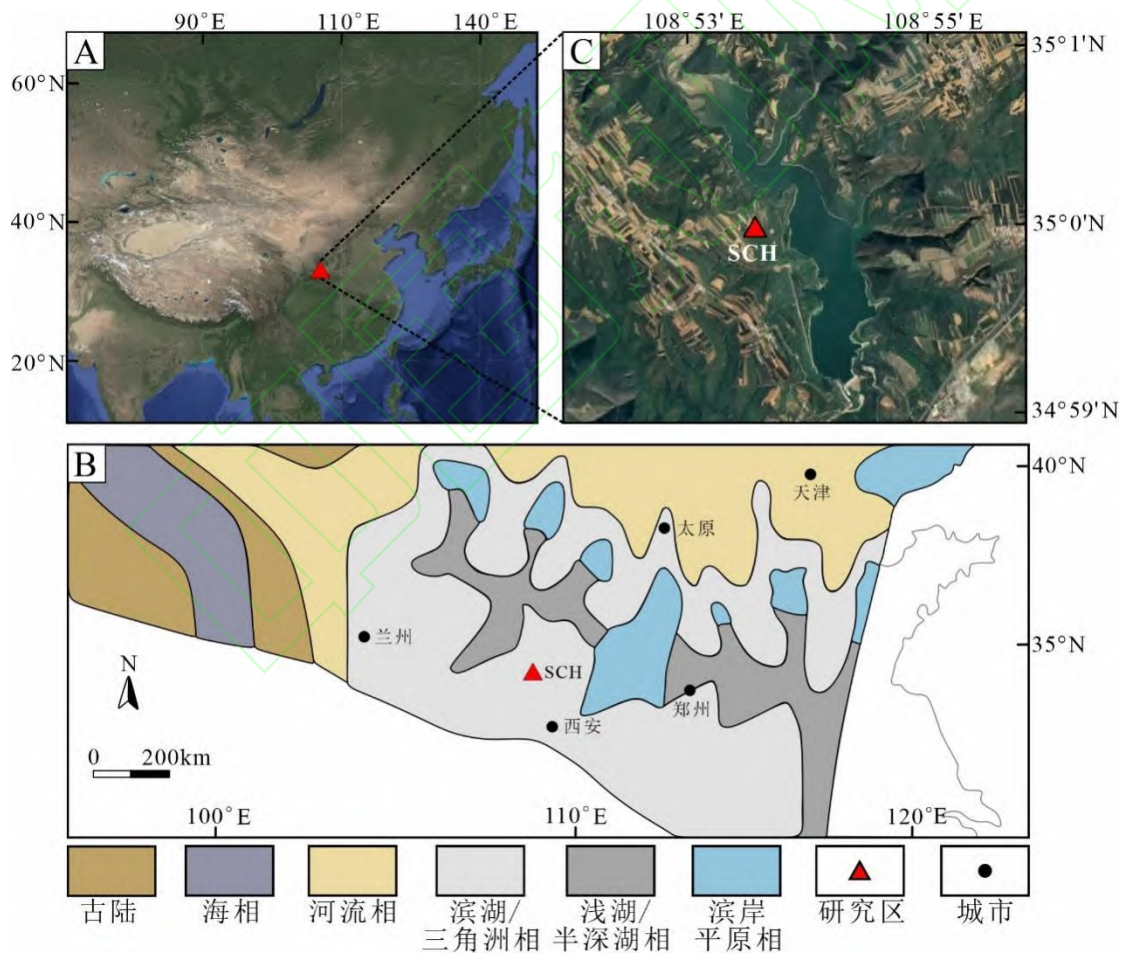


图 1: 研究剖面位置图和晚二叠世-早三叠世华北古地理图

Fig. 1 Location of the study section and the paleogeographic map of North China during the Late Permian to Early Triassic

A. 研究区地理位置图; B. 华北二叠纪—三叠纪之交岩相古地理及研究剖面位置图(修改自 Yu et al., 2021). C. 研究剖面位置;

本次研究共采集三类代表性的碳酸盐样品, 其产状分别为: (1) 白色网纹状碳酸盐, 采自孙家沟组下部古土壤剖面; (2) 结核状碳酸盐, 采自孙家沟组下部古土壤剖面; (3) 薄板状碳酸盐, 采自孙家沟组上部古土壤剖面中沿土壤层理或切割土壤层理的薄板状碳酸盐沉积物.

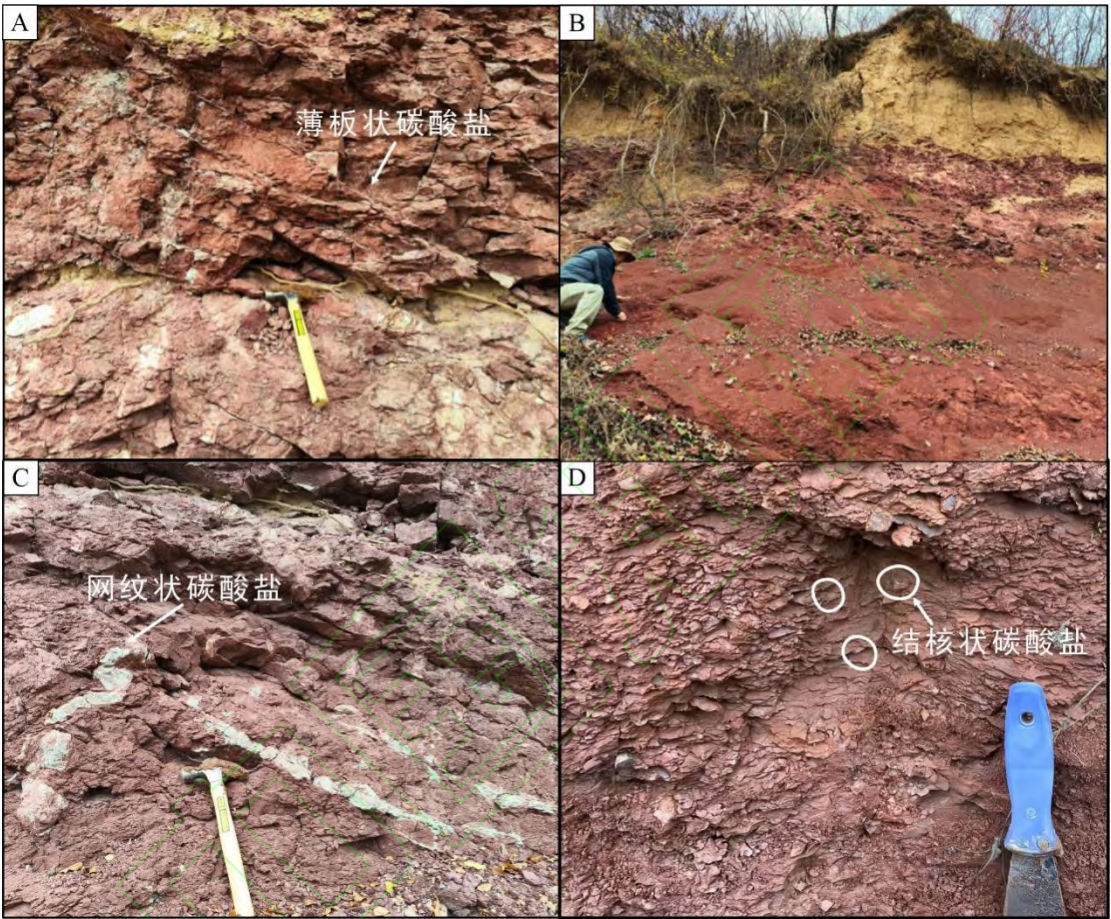


图 2: 研究区古土壤剖面示意图和剖面野外照片图

Fig. 2 Schematic diagram of the paleosol section and field photos of the section

A. 孙家沟组上部古土壤剖面野外照片; B. 孙家沟组下部古土壤剖面野外照片; C. 白色网纹状碳酸盐样品采样点; D. 孙家沟组下部古土壤剖面结核状碳酸盐样品采样点.

2 实验方法

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

将采集的部分样品烘干后置于玛瑙研钵中研磨至 200 目($<75\ \mu\text{m}$), 在 X 射线粉晶衍射分析仪(X'pert Pro MPD dy 2198)上进行测试, 仪器工作条件为 40 kV 的电压和 40 mA, 扫描速

度为每分钟 10°, 扫描角度范围为 3°至 65°, 2θ 分辨率为 0.02°. 各种矿物的相对百分含量采用矿物强度因子法(Mineral Intensity Factors, 简称 MIF)计算, 本研究采用 Kahle et al. (2002)提出的“100%归一化方法”:

$$W_{\alpha} = (I_{\alpha}/MIF_{\alpha}) / \sum_{i=1}^N (I_i/MIF_i)$$

W_{α} 表示某种矿物的相对含量百分数, I_{α} 代表某种矿物特征峰的峰强, MIF_{α} 为某种矿物特征峰的强度因子, N 表示需要计算相对含量的 N 种矿物. 其中方解石的强度因子为 2.99, 白云石为 2.66, 石英为 4.22. 分别对三种产状碳酸盐中的方解石、白云石、石英的相对含量进行估算, 本方法的相对误差一般<10%.

2.2 光学显微镜分析

选取新鲜的碳酸盐样品进行切割, 其中一半经环氧树脂灌胶后加盖玻片, 制成厚度约 30 μm 的光学薄片(可能由于土壤硬度的差异性导致矿物光性有轻微改变), 光学显微镜观察在蔡司 Axioskop 40 型偏光显微镜上进行, 重点识别白云石内部微晶、微亮晶过渡带及亮晶方解石的共生关系, 图像采集采用 Axio Cam 相机进行拍照.

2.3 扫描电子显微分析

选取小块状的碳酸盐样品, 在磁控离子溅射仪(IXRF MSP-2S)上进行喷碳处理. 扫描电子显微镜观察在日立 8010 电子显微镜上进行, 仪器工作条件为 25 kV 与 20 nA. 获取样品表面形貌的二次电子信号成像(SE), 同步开展微观形态学解析. 结合能谱分析系统(EDS)对目标区域实施元素面分布扫描, 实现矿物相鉴定与元素空间分布的同步表征.

2.4 电子探针分析

选取碳酸盐样品进行注胶、切割、抛光, 制成 60 μm 的探针片, 利用 JEOL JXA-8230 型电子探针系统, 对镀碳处理后的碳酸盐样品开展主微量元素(Ca、Mg、O、Al、Si、Fe、Mn)定量分析. 仪器工作参数为加速电压 15 kV、探针电流 20 nA. 采用波谱法(WDS)进行微区点分析, 同步配合能谱系统(EDS)完成线扫描与面扫描检测, 通过伪彩色图谱表征元素空间分布特征. 定量数据经 ZAF 校正法消除基体效应, 确保元素含量计算误差小于 $\pm 0.1 \text{ wt}\%$.

2.5 碳酸盐碳、氧同位素分析

将制作岩石薄片的古土壤样品切割后所余下的另一半样品保存拍照, 以便进行原位微钻钻取碳酸盐粉末样, 用于碳、氧同位素的测试. 不同产状的碳酸盐样品粉末(200 目), 经真空热脱气(150 $^{\circ}\text{C}$, 24 h)去除吸附水后, 采用磷酸溶解法(McCrea, 1950)提取 CO_2 气体. $\delta^{13}\text{C}$ 与

$\delta^{18}\text{O}$ 的数据在 MAT253 气体同位素质谱仪上测定, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值以 VPDB 为标准, 分析精度分别为 $\pm 0.1\text{‰}$ 与 $\pm 0.2\text{‰}$ (1σ). 每批次测试包含国际标样 NBS-19($\delta^{13}\text{C}=1.95\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=-2.20\text{‰}$)监控数据质量.

3 实验结果

3.1 三种产状碳酸盐样品的矿物组成

白色网纹状碳酸盐、结核状碳酸盐、薄板状碳酸盐样品的粉末 X 射线衍射结果如图 3 所示, 其主要矿物组份分别为石英(4.26 Å、3.34 Å、1.82 Å 等特征峰)、方解石(3.03 Å、2.29 Å、2.09 Å 等特征峰)和白云石(2.89 Å、2.67 Å、1.78 Å 等特征峰), 其他矿物含量甚微. 矿物含量计算结果显示, 白色网纹碳酸盐样品主要为白云石(~49%)和石英(~47%), 含少量的方解石(~4%). 碳酸盐结核样品主要含有中方解石(~40%)和白云石(~19%), 并伴有较多的石英(~41%). 碳酸盐薄板样品则主要为方解石(~93%), 发育极少量的石英(~5%)和白云石(~2%).

英颗粒的边缘发育典型的冠状结构(图 4D); (2)微晶碳酸盐: 碳酸盐晶体颗粒的粒径稍大于泥晶碳酸盐颗粒, 因而其光性特征也更加明显, 在单偏光下的亮度略高泥晶碳酸盐, 但仍无明显光性特征; (3)亮晶碳酸盐: 在单偏光下亮晶碳酸盐颗粒明亮、透明, 发育清晰且相互交错的菱面体解理(夹角约 75°), 而在正交偏光下则显示明显的高级白干涉色, 闪突起显著. 这些特征表明泥晶碳酸盐和微晶碳酸盐为白云石, 而亮晶碳酸盐则为方解石.

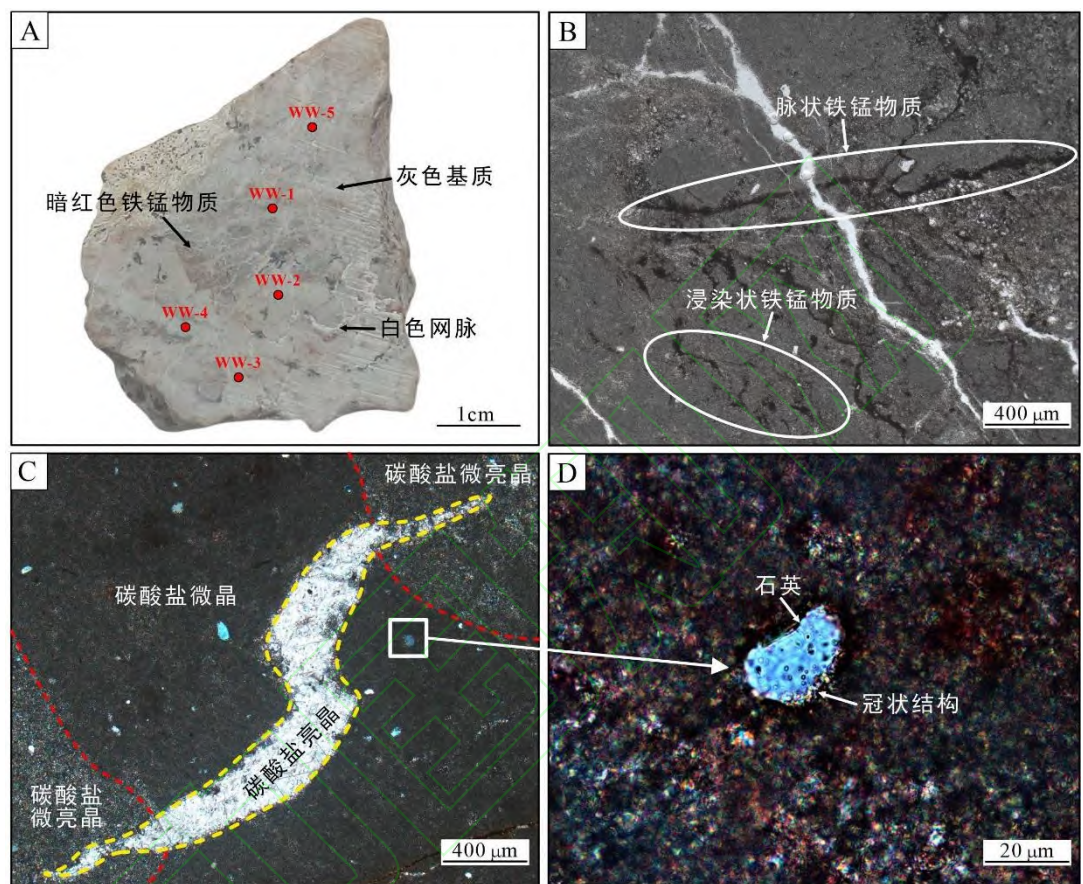


图 4: 白色网纹的手标本与光学显微镜照片

Fig. 4 Hand specimens and optical microscope photos of white reticulate

A.白色网纹的手标本照片, 标本由灰色基质、白色网脉和暗红色铁锰物质组成, 红色点代表 C、O 同位素的取样位置; B.暗红色铁锰物质的镜下照片, 可见铁锰物质以脉状和浸染状的形态分布于碳酸盐基质中, 20 $\times$, 单偏光; C.微晶、微亮晶、亮晶碳酸盐的镜下照片, 红色虚线内部为碳酸盐微晶, 外部为碳酸盐微亮晶, 黄色虚线内部为他形填充的碳酸盐亮晶, 20 $\times$, 单偏光; D.C 的局部放大图, 可见微晶碳酸盐中漂浮状的石英颗粒, 石英边缘发育碳酸盐微晶, 构成冠状结构, 400 $\times$, 单偏光.

结核状碳酸盐样品整体上呈红褐色(图 5A), 其中可见红褐色土壤团块被碳酸盐网脉胶结. 因此, 土壤团块自内向外依次发育土壤块体、碳酸盐包壳、以及钙质胶结物(图 5B, 5C). 根据其光学和化学性质推断碳酸盐包壳主要由白云石. 偏光显微镜观察显示, 土壤团块发育

红棕色的土壤基质以及棱角状至次棱角状石英碎屑, 石英颗粒的边缘可见碳酸盐晶体的环带状增生, 形成典型的碳酸盐反应边结构. 土壤团块之间的网脉状钙质胶结物可能为成土期后的成岩阶段形成, 其中的碳酸盐晶体形态良好, 具菱面体解理, 在正交偏光下呈现高级白干涉色的光性特征. 此外, 胶结物中也可见破碎状的石英颗粒(图 5D).

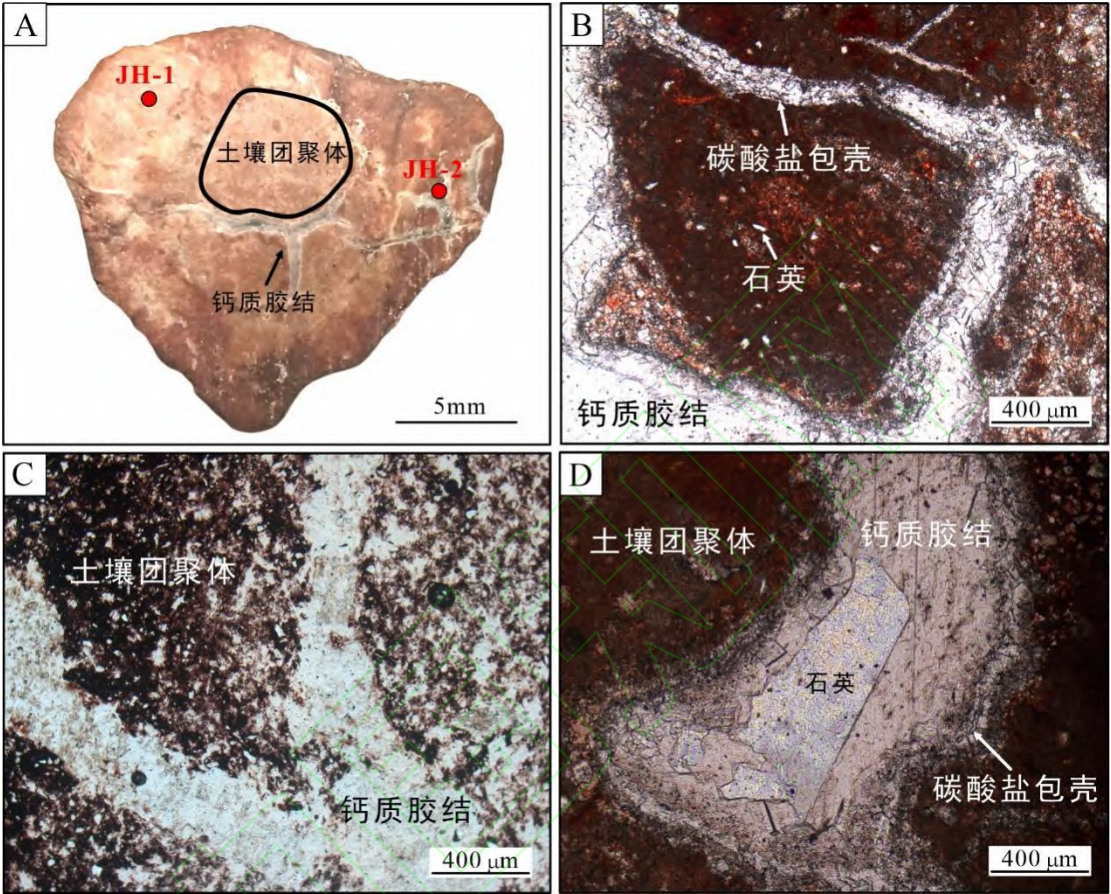


图 5: 结核的手标本与光学显微镜照片

Fig. 5 Hand specimens and optical microscope photos of nodules

A. 结核的手标本照片, 可见结核由椭圆状土壤团聚体组成, 边缘填充有钙质胶结, 红色点代表 C、O 同位素的取样位置; B. 完整的土壤团聚体照片, 团聚体内部分布有漂浮状的石英颗粒, 外侧包裹有自形碳酸盐包壳, 团聚体之间为他形钙质填充, 20×, 单偏光; C. 脉状钙质胶结填充土壤基质之间的缝隙, 20×, 单偏光; D. 钙质胶结中散落的石英颗粒, 10×, 单偏光.

薄板状碳酸盐样品呈紫红色, 为红褐色土壤基质与大量的白色碳酸盐细脉(宽度多在 1-2 mm)组成(图 6A). 细脉种矿物颗粒以自形至半自形的方解石菱面体为主(图 6B), 晶体发育明显的菱面体解理(夹角约 75°), 在正交偏光下呈高级白干涉色, 与周围土壤基质团块之间接触界线清晰. 土壤基质边缘发育有铁锰质的皮壳, 其中也见次棱角状的石英碎屑及硅质岩屑(图 6C). 细脉状碳酸盐在土壤中具有明显网状展布特征, 主脉沿层理面穿插展布, 而细脉边缘的

次级脉体常常穿插周围基质的裂隙(图 6D).

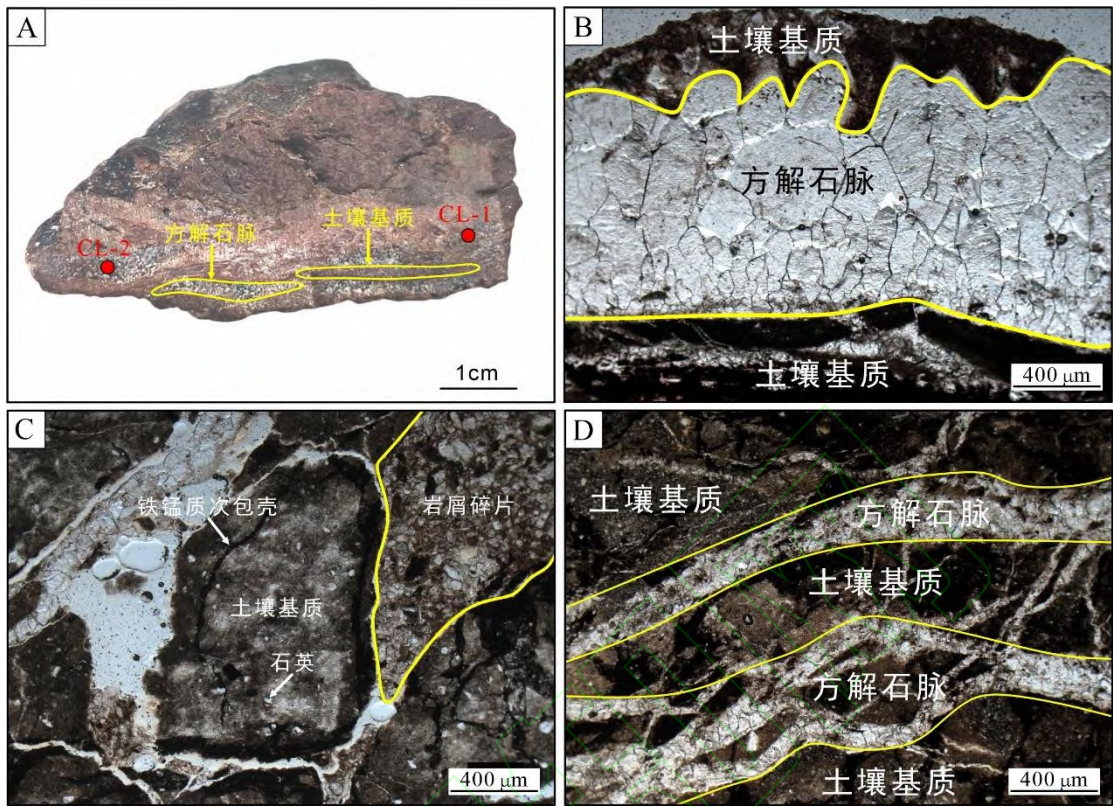


图 6: 薄板状碳酸盐的手标本与光学显微镜照片

Fig. 6 Hand specimens and optical microscope photos of tabular carbonate

A.薄板状碳酸盐的手标本照片, 薄板状碳酸盐由土壤基质和方解石脉两部分组成, 二者成互层状展布, 红色点代表 C、O 同位素的取样位置; B. 薄板状碳酸盐中的方解石脉, 脉体中方解石多呈菱形, 晶型良好, 排列紧密, 与土壤基质平行排列, 20×, 单偏光; C.土壤基质的镜下照片, 可见土壤基质中分布的漂浮状石英颗粒, 基质边缘发育铁锰质次包壳, 黄线框选的范围为岩屑碎片, 内部含有大量石英、长石等碎屑矿物, 20×, 单偏光; D.方解石脉与土壤基质的互层, 可见二者平行排列, 部分细小的方解石脉贯穿土壤基质缝隙, 连接上下两层脉体, 20×, 单偏光.

3.3 碳酸盐样品的微观晶体形态与元素组成

白色网纹状样品可见典型菱面体晶形的自生白云石微晶, 晶粒大小为 5-10 μm , 常与他形硅酸盐碎屑矿物颗粒紧密共生(图 7A, 7B). 其中碎屑状的石英颗粒较为常见, 而且在碎屑石英颗粒的边缘, 形成典型的冠状结构(图 8A). 选取基质中 Mg 异常富集区域进行元素组成点分析可知(图 7E), 这些颗粒的 $\text{Mg}/\text{Ca}\approx 1:1$ (图 7F), 结合其菱面体晶形的特征证实其为自生白云石.

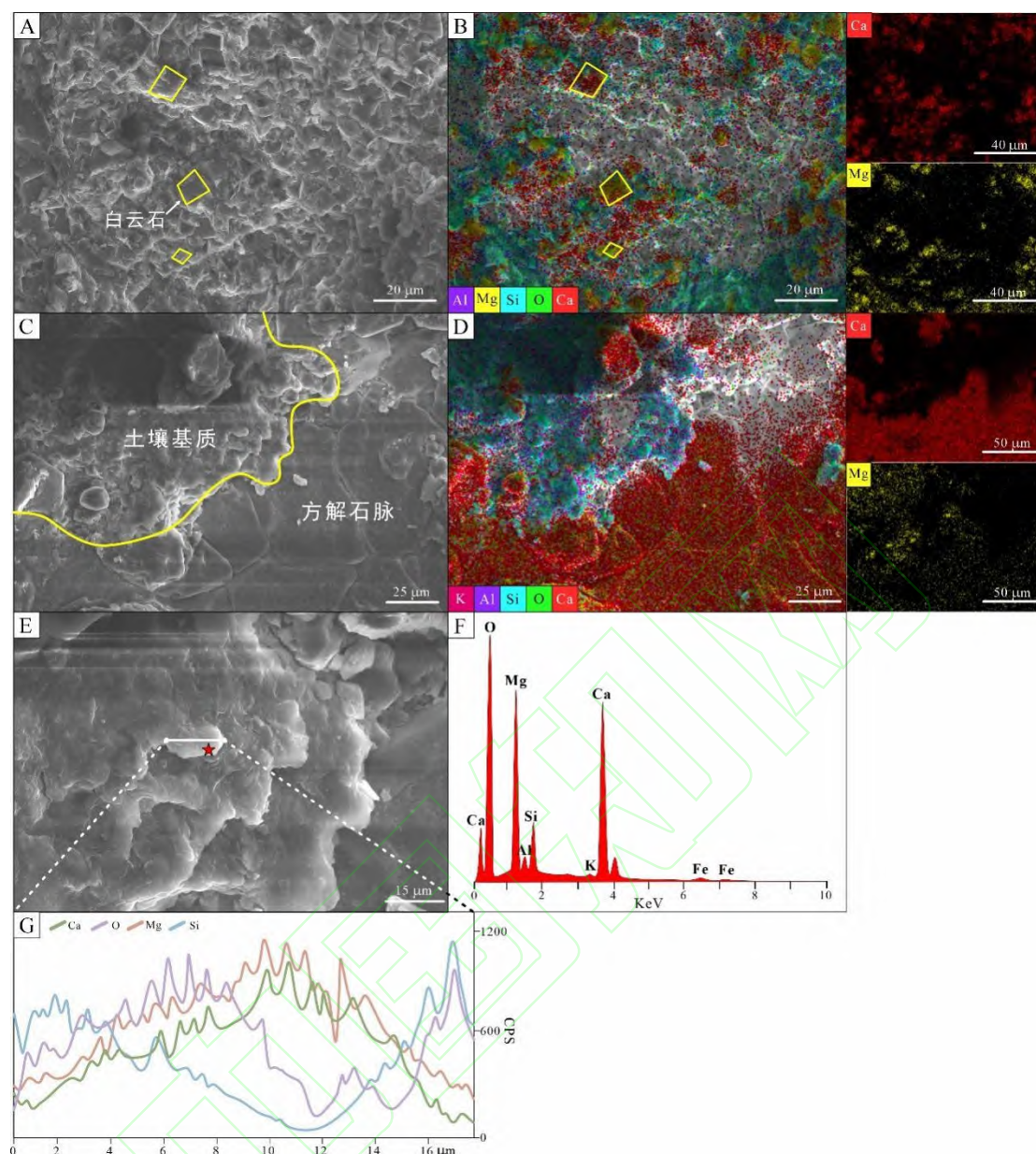


图 7: 扫描电镜照片及能谱分析

Fig. 7 Scanning electron microscope images and Energy Dispersive Spectroscopy analysis

A.白色网纹的扫描电镜照片,可见大量菱面体形态的自生白云石(黄色框内部);B.A 的能谱面扫结果,红色(Ca)、黄色(Mg)叠加的区域为自生白云石,蓝色(Si)、紫色(Al)叠加的区域为硅酸盐物质,白云石分布于硅酸盐物质之间(黄色框内部),右侧为Ca(红色)、Mg(黄色)的单元元素面扫图;C.薄板状碳酸盐中土壤基质与亮晶方解石脉之间的清晰界线(黄色实线),脉体中的方解石发育良好,晶型完整;D.C 的能谱面扫结果,红色区域为方解石脉,蓝色区域为大量硅酸盐组成的土壤基质,右侧为Ca(红色)、Mg(黄色)的单元元素面扫图;E.薄板状碳酸盐中土壤基质发育的白云石,白色实线为能谱线扫区域,红色星号为能谱打点位置;F.E 中星号位置的能谱打点结果,可见Ca、Mg的峰值相当;G.E 中白色实线的能谱线扫结果,可见Ca、Mg含量的变化与Si、O相反。

对碳酸盐结核样品碳酸盐包壳和钙质胶结物的矿物组成及元素分布特征分析结果表明,碳酸盐包壳的矿物组成为白云石,而填充孔隙的他形钙质胶结物则为方解石,这些微观分析结果与光学显微观察结果一致(图 8D).此外,在土壤基质中还可观察到自生白云石包裹石英颗粒的现象(图 8C),进一步说明白云石的形成与成土过程密切相关.对碳酸盐结核进行元素线扫描分析(图 8D),结果显示在方解石与白云石的接触区域, Ca、Mg、O 元素含量出现陡崖式突变(图 8E),而 Si 元素仅分布于两端区域,说明两种碳酸盐矿物间未发生显著的交代作用或相变过程.

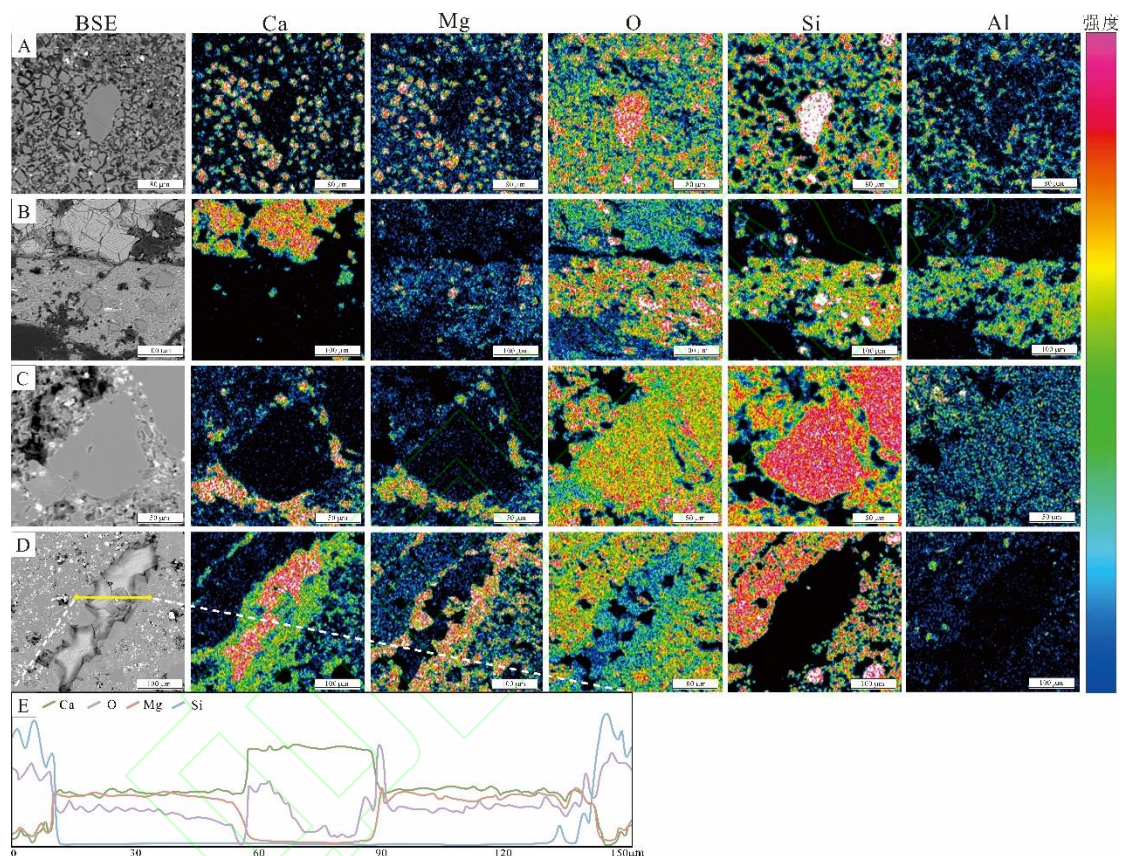


图 8: 电子探针及能谱示意图

Fig. 8 Schematic diagram of electron probe and energy spectrum

A.白色网纹中石英与白云石的电子探针照片,石英边缘呈锯齿状,白云石呈自形菱面体分布于石英周围,构成冠状结构; B.薄板状碳酸盐中土壤基质和亮晶方解石脉的电子探针照片,二者之间具有清晰的界线; C.结核中石英与白云石的电子探针照片,白云石围绕石英边缘,构成冠状结构; D.结核中土壤基质和边缘碳酸盐的电子探针照片,结核内部为硅酸盐物质方解石填充于孔隙之间,边缘发育白云石包壳,空隙间为他形的钙质填充,黄色实线为能谱线扫范围; E.D 中白色线段的能谱线扫数据,可见土壤团聚体之间的孔隙分界处 Ca 迅速上升,而 Mg 发生了断崖式的下跌; 探针图右侧分别为元素 Ca、Mg、O、Si、Al 的能谱面扫结果,元素越富集的区域面扫信号越强.

对薄板状碳酸盐样品的扫描观察表明, 方解石脉与周围土壤基质之间存在清晰的接触边界, 且方解石呈自形晶体、排列紧密, 粒径在 40-70 μm , 明显大于土壤基质中的硅酸盐矿物和自生白云石颗粒(小于 20 μm ; 图 7C). 元素面扫描进一步佐证了方解石细脉与土壤基质之间的清晰界线(图 8B). 在土壤基质中, Mg 和 Ca 元素富集区叠加且其 Mg/Ca 值为~1.0, 证明土壤基质中发育白云石(图 8B). 对土壤基质中白云石颗粒的元素线扫描分析进一步揭示了元素分布的线性变化规律, Ca、Mg 含量自中心向边缘同步递减, 而 Al 与 Si 则呈现相反趋势(图 7E, 7G).

3.4 碳酸盐样品的碳、氧同位素组成

分别对结核状碳酸盐样品、白色网纹状碳酸盐样品和薄板状碳酸盐样品进行取样, 结核状碳酸盐样品的取样点位为成土白云石(JH-1)、钙质胶结(JH-2); 白色网纹状碳酸盐样品的取样点位为成土白云石(WW-1、WW-2、WW-3、WW-4)、钙质胶结(WW-5); 薄板状碳酸盐样品的取样点位为白色细脉(CL-1、CL-2). 三类碳酸盐样品原位粉末的碳、氧同位素测试结果表明, 不同产状碳酸盐的碳氧同位素有较明显的差异(表 1). 结核与网纹中成土白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-9.19‰~-5.71‰(平均值-6.55‰); $\delta^{18}\text{O}$ 为-7.35‰~-5.13‰(平均值-5.89‰). 结核与网纹中钙质胶结的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-12.54‰~-10.24‰(平均值-11.39‰); $\delta^{18}\text{O}$ 为-8.75‰~-7.83‰(平均值-8.29‰). 薄板状碳酸盐样品中白色细脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-5.81‰~-6.34‰(平均值-6.08‰); $\delta^{18}\text{O}$ 为-11.79‰~-11.60‰(平均值-11.70‰).

表 1 不同产状碳酸盐的碳-氧同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotope compositions of different types of carbonate

样品编号	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB,‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB,‰)	数据来源
JH-1	-9.19	-7.35	本研究
JH-2	-12.54	-7.83	本研究
WW-1	-5.79	-5.53	本研究
WW-2	-6.00	-5.85	本研究
WW-3	-6.07	-5.61	本研究
WW-4	-5.71	-5.13	本研究
WW-5	-10.24	-8.75	本研究
CL-1	-5.81	-11.79	本研究
CL-2	-6.34	-11.60	本研究
CT1-1	-4.07	-5.18	Yu et al. (2022)
CT1-2	-6.56	-7.83	Yu et al. (2022)
CT1-3	-6.9	-7.39	Yu et al. (2022)

CT1-4	-5.26	-7.13	Yu et al. (2022)
CT1-5	-5.66	-7.11	Yu et al. (2022)
CT1-6	-5.29	-7.43	Yu et al. (2022)
CT1-7	-7.36	-7.66	Yu et al. (2022)
CT1-8	-7.1	-7.45	Yu et al. (2022)
CT1-9	-6.31	-6.55	Yu et al. (2022)
CT1-10	-6.6	-6.66	Yu et al. (2022)
CT1-11	-5.19	-7.9	Yu et al. (2022)
CT1-12	-4.76	-6.94	Yu et al. (2022)
CT1-13	-6.43	-7.02	Yu et al. (2022)
CT1-14	-6.16	-7.33	Yu et al. (2022)
CT1-15	-4.92	-7.01	Yu et al. (2022)
CT1-16	-4.23	-5.57	Yu et al. (2022)
CY-1	-10	-8.32	Yu et al. (2022)
CY-2	-10.03	-8.04	Yu et al. (2022)
CT2-1	-8.10	-5.60	Naiman et al. (2000)
CT2-2	-6.30	-5.30	Naiman et al. (2000)
CT2-3	-6.20	-4.40	Naiman et al. (2000)
CT2-4	-7.10	-3.50	Naiman et al. (2000)
CT2-5	-6.20	-5.80	Naiman et al. (2000)
CT2-6	-6.20	-6.90	Naiman et al. (2000)
CT2-7	-6.40	-5.60	Naiman et al. (2000)
CT2-8	-6.50	-5.40	Naiman et al. (2000)
DXS-1	-9.55	-10.83	Raigemborn et al. (2018)
DXS-2	-13.76	-13.36	Raigemborn et al. (2018)
DXS-3	-11.68	-12.54	Raigemborn et al. (2018)
DXS-4	-12.15	-13.02	Raigemborn et al. (2018)
DXS-5	-10.02	-12.14	Raigemborn et al. (2018)
DXS-6	-11.19	-11.77	Raigemborn et al. (2018)

4 讨论

4.1 成土作用过程中白云石的形成与转化

二叠纪末期, 华北板块南部经历了长时间的干旱-半干旱气候, 蒸发作用强烈且降水稀

少(Cao et al., 2019), 导致土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱土金属离子的累积显著, 有利于成土过程中自生碳酸盐矿物的沉淀(Gile et al., 1966; Alonso-Zarza & Wright, 2010; Yu et al., 2022). 在古土壤剖面发育的白色网纹、结核中, 均存在白云石、方解石及石英的矿物组合, 但其相对含量呈现显著的差别. 孙家沟组下部古土壤中发育的成土白云石, 发育微晶、微亮晶结构、且分散于土壤基质之中(图 4C, 8A), 表明其未经历显著成岩改造. 因为成土碳酸盐通常以微晶形式分布于土壤孔隙系统内, 并通过与黏土矿物、有机质的相互作用构成团聚体(Baumhardt and Lascano, 1993). 微亮晶结构则可能源自微晶碳酸盐的局部重结晶作用(Folk, 1964). 而亮晶方解石作为成岩作用的典型产物, 常以胶结物形式充填并固结土壤孔隙, 形成致密块状构造.

白色网纹中的微晶白云石呈弥散状分布于土壤基质中, 粒径多小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ (图 4C), 并与铁锰氧化物及黏土矿物伴生, 指示其原生沉淀的属性. 微亮晶白云石晶体边界清晰(图 8C), 晶体颗粒大小介于 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 部分可见微晶残余包裹体, 显示其重结晶的微观特征. 亮晶方解石胶结物发育于土壤团聚体的裂隙(图 6B), 晶形完整且无杂质包裹, 反映其为后期成岩流体充填沉积的过程. 方解石与白云石之间的元素面扫描、线扫描结果显示, 二者在接触边界处的 Ca 、 Mg 元素呈现断崖式的突变(图 8A, 8E), 而非矿物交代相变的元素连续性分布特征. 这种矿物边界分明、且无相互转化的共生关系, 体现了二者之间在形成时间上的明显不同(Kearsey et al., 2011). 在微观结构上, 这种元素分布的突变区域实际上为土壤团聚体边缘的次生白云石与裂隙后期填充的钙质胶结之间清晰的边界(图 5D). 这些现象表明, 古土壤剖面中发育的微晶、微亮晶白云石更可能为成土过程中形成的自生碳酸盐, 而亮晶方解石则为后期成岩的产物.

白云石颗粒及其周边元素线扫描分析结果也同样显示了白云石具有成土碳酸盐的特征(图 7G), Ca 、 Mg 元素与 Si 、 Al 元素呈此消彼长的关系, 说明古土壤基质中分散状的白云石晶粒是从土壤孔隙溶液中沉积而成(Mohammednoor et al., 2025). 此外, 白云石与方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素的明显差异进一步证明了这种成因来源(表 1). 白云石晶体颗粒 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的负偏程度更轻, 反映其形成过程中受到土壤有机质分解释放的 CO_2 影响较弱, 且结晶温度相对较低的表生环境(Velde et al., 2013; Retallack, 2023). 而方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的负偏程度高于白云石, 说明其与白云石的形成环境存在明显差异, 因为更明显负偏的 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素值往往记录了成岩作用对土壤中 $\delta^{13}\text{C}$ 的改造(Hartig et al., 2011). 显然, 这种同位素组成的系统性差异进一步佐证了方解石与白云石在成土过程中具有独立的地球化学演化路径(Drummond et al., 2024). 美国西南部图森盆地土壤剖面中硬化的碳酸盐层的分析表明, 土壤碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 、

$\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-6.9‰~-3.5‰(平均值-5.31‰)和-8.1‰~-6.2‰(平均值-6.63‰),与过去约 50 万年来一直处于干旱-半干旱的环境相对应(Naiman et al., 2000). 对石川河剖面钙结核中的方解石微晶、微亮晶、亮晶的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素分析结果表明,亮晶及部分微亮晶方解石受到了一定成岩作用的影响,而微晶方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值多大于-9.80‰(表 1),指示这些碳酸盐样品几乎未受成岩作用的改造(Bera et al., 2010; Yu et al., 2022). 值得注意的是,结核状碳酸盐样品中钙质胶结(JH-2)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-12.54‰)负偏较为明显,而成土白云石(JH-1)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-9.19‰)负偏则相对较小,反映了微晶白云石在重结晶过程中可能在一定程度上也受到成岩作用的影响(Pendall et al., 1994).

碳酸盐结核中石英含量为 41%,而白色网纹中石英含量高达 47%;相反,碳酸盐结核中白云石含量仅占 19%,而白色网纹中白云石则为 49%(图 3). 石英作为陆源碎屑沉积物的重要组份,其地球化学行为对土壤发育过程具有重要指示意义,因为石英可能通过硅酸盐风化的途径向碳酸盐矿物转化,可以作为指示土壤剖面发育的有效标志表征土壤化学风化的强度(Bera et al., 2010; Zamanian et al., 2016). 相反,成土碳酸盐矿物(如方解石、白云石)在土壤剖面中的积累程度,则与成土作用的阶段性和环境条件密切相关. 因此,石英与碳酸盐矿物之间的动态转化关系反映了土壤的发育过程和程度(Gile et al., 1966). 在石川河古土壤的碳酸盐结核和白色网纹中,石英与白云石的含量变化,可能归因于成土过程中石英的持续溶解与成土碳酸盐的沉淀. 白色网纹和碳酸盐结核中石英颗粒的边缘均出现溶蚀、破碎(图 4D, 8A, 8C),并且发育特殊的碳酸盐矿物反应边. 这些石英颗粒表面被碳酸盐矿物交代,形成特殊的冠状结构,反映了土壤风化过程中石英不断溶解消失与白云石矿物沉积的化学反应机制(Bera et al., 2010). 元素分布的面扫描分析显示,石英边缘存在显著的 Ca、Mg 元素富集现象(图 8C),证实在成土作用过程中,石英在碱性环境下经过溶蚀破碎形成微孔隙(Mather et al., 2023),进而促进土壤溶液的渗透并在孔隙中形成次生碳酸盐沉积. 因此,根据形态特征、元素富集、同位素组成等综合证据认为,网纹状碳酸盐与结核状碳酸盐为成土期沉积的土壤碳酸盐,而团聚体孔隙填充的钙质胶结为成岩作用的产物.

4.2 成土期后碳酸盐的沉积

在古土壤剖面的碳酸盐结核中,土壤团聚体孔隙间的亮晶方解石为成岩后期的产物,填充于土壤团聚体的裂隙(图 5C). 而薄板状碳酸盐呈现穿插土壤层和沿土壤的层理方向分布(图 6D). 微观分析结果表明,薄板状碳酸盐中除了发育微亮晶白云石和亮晶方解石这两种形态的碳酸盐,也存在大量的土壤基质,并且白云石仅分布于土壤基质中,而亮晶方解石则以脉状的形式填充于土壤基质间隙(图 8B). 大量的研究表明,古土壤中的亮晶方解石通常为

成岩期钙质胶结作用的产物, 其形成与埋藏成岩流体的渗滤交代过程密切相关(Wright, 1995; Durand et al., 2010). 但在特定水文地质条件下(如稳定地下水活动), 方解石亦可直接从饱和溶液中析出形成亮晶结构, 沿潜水面平行方向呈细脉状延伸(图 6B). 强烈地下水作用区域可形成厚层状、板状或块状集合体(Pimentel et al., 1996); 相反, 在形态上通常不见根管模、弯月形胶结等垂直方向上的成土组构发育, 与成土碳酸盐的产状形成显著的区别(Wright, 1995; Mack et al., 2000). 明显地, 石川河古土壤剖面中的薄板状碳酸盐, 在宏观上受层理或节理控制, 而在微观上未见垂向的成壤标志, 表明其形成为成土期后地下水参与的钙质胶结过程.

薄板状碳酸盐样品中方解石的含量占据主导地位(93%), 石英与白云石之和仅占 7%左右(图 3), 显著高于结核状碳酸盐中(40%)白色网纹状碳酸盐(4%)样品中的方解石含量. 不同产状碳酸盐样品的这种矿物组成差异, 反映了埋藏成岩过程中钙质胶结的 Ca^{2+} 供给受限性, 因为稳定地下水系统的持续溶蚀-迁移作用, 有利于为方解石沉淀提供充足的钙源 (Hill et al., 2017). 石川河古土壤剖面中平行层理分布的薄板状方解石的发育, 反映了地下水充足的 Ca^{2+} 供给 (图 6D). 此外, 元素面扫描分析结果显示, 石英与白云石主要分布于方解石脉两侧的土壤基质中 (图 8B), 且方解石脉几乎由单一方解石矿物组成, 未见其他共生矿物, 尤其是方解石脉与土壤基质之间存在明显的界线, 这些现象均表明薄板状方解石的形成要晚于成土作用时期, 可能形成于早成岩阶段的地下水作用(Jarraya et al., 2024).

古土壤中不同产状碳酸盐之间 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 也具有明显差异(图 9), 薄板状亮晶方解石显示出显著的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏(平均值-11.39‰), 可能反映了成岩过程中有机质降解碳源的加入 (Davidson and Janssens, 2006). 本研究未进行微生物群落或甲烷同位素追踪实验, 具体的反应降解机制有待进一步的研究(Semenov et al., 2023). 而结核状碳酸盐样品中白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与白色网纹中白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(平均值-6.08‰)较为接近, 仅呈现出轻度负偏, 说明其碳源和沉积环境也存在一定的差别, 这种差异表明二者具有不同的形成环境. 地表的蒸腾作用往往导致轻的 ^{16}O 水分子优先进入大气, 因此较轻的 $\delta^{16}\text{O}$ 多集中于大气降水中(Sha et al., 2024). Raigemborn et al. (2018) 对阿根廷南部巴塔哥尼亚地区圣克鲁斯组的钙结层碳、氧同位素分析表明, 碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{16}\text{O}$ 分别为-13.76‰~-9.55‰(平均值-11.39‰)和-13.36‰~-10.83‰(平均值-12.28‰), 并结合岩相学观察, 推断碳酸盐的形成与大气补给的浅层地下水及微生物作用有关. 石川河剖面中, 亮晶方解石脉的 $\delta^{18}\text{O}$ 表现出较为强烈的负偏 (平均值-11.70‰), 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值与阿根廷南部巴塔哥尼亚地区圣克鲁斯组钙结层的 $\delta^{18}\text{O}$ 值十分类似, 说明薄板状碳酸盐中亮晶方解石的沉积, 同样主要受到大气降水的影响, 是由于大气降水导致 ^{16}O 在浅层地下水中富集所致, 说明参与薄板状碳酸盐沉积的流体主要来自大气降水.但 $\delta^{13}\text{C}$

表现出一定程度的差异,可能由于巴塔哥尼亚地区长期处于干湿交替的半湿润气候,导致碳酸盐中的碳同位素值变得更加负偏的缘故(Retallack, 2005). 因此,我们认为二者的形成机制具有一定相似性,成土期后的地下水作用导致了石川河剖面中薄板状碳酸盐的形成,晚于成土期网纹状碳酸盐与结核状碳酸盐的发育. 此外,微生物介导白云石通常在矿物晶体表面或边缘直接观测到微生物残体或菌膜痕迹(例如菌丝状附着物等)(Mouraviev et al., 2015; Díaz-Hernández et al., 2018). 但在石川河剖面的白云石晶体附近,均未见任何生物形态或菌膜覆盖的特征(图 7A, 8A),且能谱(EDS)分析中也未检测到与有机质相关的元素异常集聚(图 7F),由此不考虑微生物直接参与白云石沉淀的可能性.

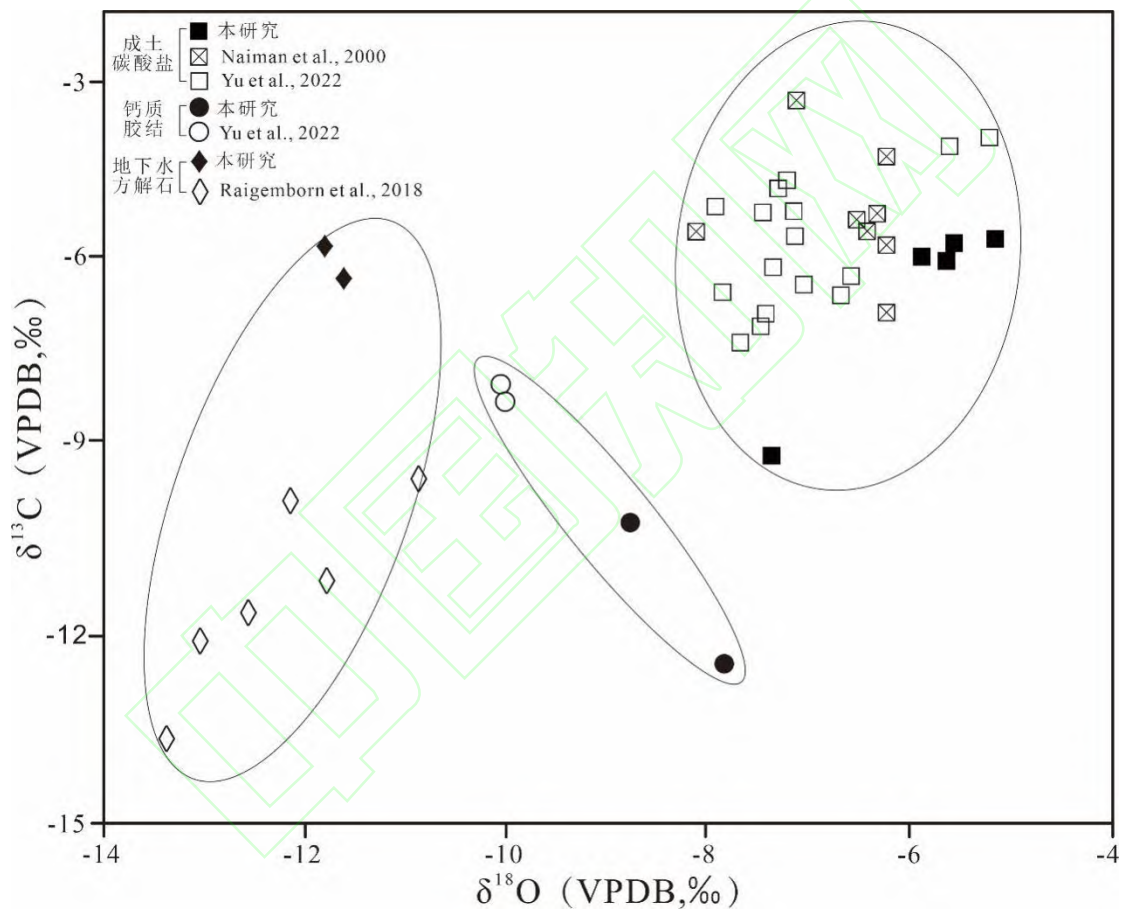


图 9: 成土碳酸盐、钙质胶结、地下水方解石的无机碳、氧同位素组成

Fig. 9 Inorganic carbon and oxygen isotope compositions of pedogenic carbonate, calcite cement, and groundwater calcite

部分数据来源于: Naiman et al. (2020);Raigemborn et al. (2018);Yu et al. (2022)

5 结论

本研究基于矿物形态学、元素分布及碳氧同位素特征,系统解析了干旱-半干旱气候区

土壤剖面中三类自生碳酸盐矿物的成因与演替,得到了以下三条结论:

(1)陕西石川河剖面晚二叠世古土壤中发育三种不同产状的碳酸盐,即:白色网纹状碳酸盐、结核状碳酸盐、以及薄板状碳酸盐.白色网纹状碳酸盐的矿物组成主要以白云石与石英为主,方解石含量较少.碳酸盐结核主要含有方解石和白云石,并伴有较多得石英.而薄板状碳酸盐则主要为方解石、以及极少量的白云石和石英.

(2)白色网纹状和结核状碳酸盐均发育白云石,且具有自形菱面体形貌的微晶-微亮晶结构、以及与冠状结构石英颗粒共生等特征.根据碳酸盐矿物分布于土壤基质的内部与边缘、以及以填充孔隙的他形钙质胶结物的产出特征,并结合扫描电镜、能谱、同位素分析结果可以推断,白云石是成土发育阶段自生沉淀的碳酸盐矿物,而薄板状碳酸盐中方解石发育于土壤团聚体间隙与层理裂隙中,成分纯净、边界清晰,为成土期后地下水作用的产物.

(3)网纹状与结核状微晶-微亮晶碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较重,反映其结晶沉积过程的温度相对较低,为土壤孔隙溶液中直接析出的表生环境,且未受到后期成岩作用的干扰;然而,碳酸盐结核内部填充的钙质胶结物同位素及薄板状碳酸盐的同位素表现出更负偏的特征,反映其为成土期后地下水作用所形成.

References

- Alonso-Zarza, A. M., Wright, V. P., 2010. Calcretes. *Developments in Sedimentology*, 61: 225-267. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(09\)06105-6](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(09)06105-6).
- Arvidson R S, Mackenzie F T. The dolomite problem; control of precipitation kinetics by temperature and saturation state[J]. *American Journal of Science*, 1999, 299(4): 257-288. <https://doi.org/10.2475/ajs.299.4.257>.
- Baumhardt, R. L., Lascano, R. J., 1993. Physical and hydraulic properties of a calcic horizon. *Soil Science*, 155: 368-375.
- Bera, M. K., Sarkar, A., Tandon, S. K., et al., 2010. Does burial diagenesis reset pristine isotopic compositions in paleosol carbonates? *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1-2): 85-100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.040>.
- Botha, G. A., Hughes, J. C., 1992. Pedogenic palygorskite and dolomite in a late Neogene sedimentary succession, northwestern Transvaal, South Africa. *Geoderma*, 53(1-2): 139-154. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90027-5).
- Bowen, G. J., Daniels, A. L., Bowen, B. B., 2008. Paleoenvironmental isotope geochemistry and paragenesis of lacustrine and palustrine carbonates, Flagstaff Formation, Central Utah, USA. *Journal of Sedimentary Research*, 78(3): 162-174. <https://doi.org/10.2110/jsr.2008.021>.
- Cao, Y., Song, H.Y., Algeo, T. J., et al., 2019. Intensified chemical weathering during the Permian-Triassic transition recorded in terrestrial and marine successions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 519: 166-177. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.012>.
- Chu, D.L., Song, H.Y., Dal Corso, J., et al., 2025. Diachronous end-Permian terrestrial crises in North and South China. *Geology*, 53(1): 55-60. <https://doi.org/10.1130/G52655.1>.
- Cui, C., Cao, C.Q., 2021. Increased aridity across the Permian-Triassic transition in the mid-latitude NE Pangea. *Geological Journal*, 56(12): 6162-6175. <https://doi.org/10.1002/gj.4123>.
- Dal Corso, J., Song, H.Y., Callegaro, S., et al., 2022. Environmental crises at the Permian-Triassic mass extinction. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(3): 197-214. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00259-4>.
- Davidson, E., Janssens, I., 2022. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and

- feedbacks to climate change. *Nature*, 440, 165-173. <https://doi.org/10.1038/nature04514>.
- Deng, A., Fang, Q., Geng, Q., et al., 2025. Clay mineralogical and geochemical responses to weathering of intrusive vs. extrusive rocks under a subtropical climate. *Applied Clay Science*, 264: 107644. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107644>.
- Díaz-Hernández, J. L., Sánchez-Navas, A., Delgado, A., Yepes, J., et al., 2018. Textural and isotopic evidence for Ca-Mg carbonate pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 485-507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.006>.
- Díaz-Hernández, J. L., Sánchez-Navas, A., Reyes, E., 2013. Isotopic evidence for dolomite formation in soils. *Chemical Geology*, 347: 20-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.018>.
- Drummond, J. B. R., Pufahl, P. K., James, N. P., et al., 2024. Sedimentary dolomite in Western Australia and the dolomite problem: Genesis of channel and playa uranium deposits. *Sedimentology*, 71(7): 2248-2289. <https://doi.org/10.1111/sed.13214>.
- Durand, N., Monger, H. C., Canti, M. G., 2010. Calcium carbonate features. In: *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 149-194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53156-8.00009-X>.
- Folk, R. L., 1964. Some aspects of recrystallization of ancient limestones. *AAPG Bulletin*, 48: 525-525. <https://doi.org/10.1306/525/1964.00014>.
- Gile, L. H., Peterson, F. F., Grossman, R. B. 1966. Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. *Soil Science*, 101: 267-273. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-196605000-00001>.
- Gong, Z., Zhang, M., Li, J., et al., 2023. Late Permian~6 My cooling induced by basaltic weathering of the Emeishan large igneous province: Evidence from interbasaltic paleosols. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 609: 111305. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111305>.
- Guo X., Shen J.X., Liu L., et al., 2024. Characterization of Minerals and Elements in Surface Soils from Mars-like Qaidam Landforms through Multi-Spectroscopic Techniques. *Earth Science*, 49(7): 2526-2538 (in Chinese with English abstract).
- Hartig, K. A., Soreghan, G. S., Goldstein, R. H., Sundell, C. A., et al., 2011. Dolomite in Permian paleosols of the Bravo Dome CO₂ Field, USA: Permian reflux followed by late

- recrystallization at elevated temperature. *Journal of Sedimentary Research*, 81(4): 248-265.
<https://doi.org/10.2110/jsr.2011.24>.
- Haserbek, T., Tian, L., Huang, J., et al., 2025. High latitude terrestrial carbon isotope and mercury perturbations across the Late Triassic Carnian Pluvial Episode in Northwestern China. *Scientific Reports*, 15(1): 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-98455-5>.
- He, T., Chen, Y., Balsam, W., et al., 2012. Distribution and origin of protodolomite from the late Miocene-Pliocene red clay formation, Chinese Loess Plateau. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(6). <https://doi.org/10.1029/2012GC004039>.
- Hill, C. A., Polyak, V. J., Nash, D. J., et al., 2017. The West Water Formation (Hualapai Plateau, Arizona, USA) as a calcrete-paleosol sequence, and its implications for the Paleogene-Neogene evolution of the southwestern Colorado Plateau. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 479: 146-163.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.05.003>.
- Hong, H.L., Churchman, G. J., Yin, K., et al., 2014. Randomly interstratified illite-vermiculite from weathering of illite in red earth sediments in Xuancheng, southeastern China. *Geoderma*, 214: 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.004>.
- Hong, H.L., Ji, K., Hei, H.T., et al., 2023. Clay mineral evolution and formation of intermediate phases during pedogenesis on picrite basalt bedrock under temperate conditions (Yunnan, southwestern China). *Catena*, 220: 106677. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106677>.
- Huang, C.M., Wang, C.S., 2006. Identification, Classification of Paleosols Formed Before the Late Tertiary and Their Application in Paleoenvironmental Studies. *Advances in Earth Science*, 21(9): 911-917(in Chinese with English abstract).
- Jarraya, F., Rogerson, M., Kallel, N., et al., 2024. Environmental and climatic significance of the Pliocene-Pleistocene calcretes in North Africa. *Catena*, 244: 108236.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2024.108236>.
- Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R., 2002. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. *Geoderma*, 109(3-4): 191-205.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00175-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00175-1).
- Kearsey, T., Twitchett, R. J., Newell, A. J., 2012. The origin and significance of pedogenic dolomite from the Upper Permian of the South Urals of Russia. *Geological Magazine*, 149:

291-307. <https://doi.org/10.1017/S0016756811000926>.

- Lv, D.W., Zhang, A.C., Zhang, Z.H., et al., 2023. Paleosol Hydration Characteristics Indicating Late Paleozoic Climate Evolution. *Geological Review*, 69(2): 551-562+1-11(in Chinese with English abstract).
- Ma, R.Y., Liu, Y., Chen, J.B., et al. 2025. High-resolution environmental magnetic study of a paleosol from the upper Permian in Southwest China, and its paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 667: 112839. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2025.112839>.
- Mack, G. H., Cole, D. R., Treviño, L., 2000. The distribution and discrimination of shallow, authigenic carbonate in the Pliocene-Pleistocene Palomas Basin, southern Rio Grande rift. *Geological Society of America Bulletin*, 112(5): 643-656. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2000\)112](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2000)112).
- Mather, C. C., Lampinen, H. M., Tucker, M., et al., 2023. Microbial influence on dolomite and authigenic clay mineralisation in dolocrete profiles of NW Australia. *Geobiology*, 21(5): 644-670. <https://doi.org/10.1111/gbi.12555>.
- McCrea, J. M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849-857. <https://doi.org/10.1063/1.1747785>.
- Meng X, Liu L, Balsam W, et al., 2015. Dolomite abundance in Chinese loess deposits: A new proxy of monsoon precipitation intensity[J]. *Geophysical Research Letters*, 42(23): 10,391-10,398. <https://doi.org/10.1002/2015GL066681>.
- Meng X, Liu L, Wang X T, et al., 2018. Mineralogical evidence of reduced East Asian summer monsoon rainfall on the Chinese loess plateau during the early Pleistocene interglacials[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 486: 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.048>.
- Miao, T., Jin, Y.Q., Wang, L., et al., 2021. Paleoclimate Significance and Research Outlook of Loess Carbonates. *Journal of Salt Lake Research*, 29(4): 90-99(in Chinese with English abstract).
- Michel, L. A., Tabor, N. J., Montañez, I. P., 2016. Paleosol diagenesis and its deep-time paleoenvironmental implications, Pennsylvanian-Permian Lodève Basin, France. *Journal of Sedimentary Research*, 86(8): 813-829. <https://doi.org/10.2110/jsr.2016.41>.
- Michel, L. A., Sheldon, N. D., Myers, T. S., et al. 2022. Assessment of pretreatment methods on

- CIA-K and CALMAG indices and the effects on paleoprecipitation estimates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 601: 111102. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111102>.
- Mohammednoor, M., Bibi, F., Struck, U., et al., 2025. Pleistocene pedogenic carbonates from alluvial paleosols in eastern Sudan reveal a semi-arid and seasonal climate, similar to today. *Catena*, 248: 108583. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2024.108583>.
- Mouraviev, F.A., Arefiev, M.P., Silantiev, V.V. et al., 2015. Red paleosols in the key sections of the Middle and Upper Permian of the Kazan Volga region and their paleoclimatic significance. *Paleontol. J.* 49, 1150-1159. <https://doi.org/10.1134/S0031030115110064>.
- Muttoni, G., Gaetani, M., Kent, D. V., et al., 2009. Opening of the Neo-Tethys Ocean and the Pangea B to Pangea A transformation during the Permian. *GeoArabia*, 14: 17-48. <https://doi.org/10.2113/geoarabia140417>.
- Naiman, Z., Quade, J., Patchett, P. J., 2000. Isotopic evidence for eolian recycling of pedogenic carbonate and variations in carbonate dust sources throughout the southwest United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(18): 3099-3109. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00410-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00410-5).
- Narkiewicz M, Retallack G J., 2014. Dolomitic paleosols in the lagoonal tetrapod track-bearing succession of the Holy Cross Mountains (Middle Devonian, Poland)[J]. *Sedimentary Geology*, 299: 74-87. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2013.10.008>.
- Nettleton, W. D., Olson, C. G., Wysocki, D. A., 2000. Paleosol classification: problems and solutions. *Catena*, 41: 61-92. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(00\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00109-0).
- Pendall, E. G., Harden, J. W., Trumbore, S. E., et al., 1994. Isotopic approach to soil carbonate dynamics and implications for paleoclimatic interpretations. *Quaternary Research*, 42: 60-71. <https://doi.org/10.1006/qres.1994.1054>.
- Pimentel, N. L., Wright, V. P., Azevedo, T. M., 1996. Distinguishing early groundwater alteration effects from pedogenesis in ancient alluvial basins: examples from the Palaeogene of southern Portugal. *Sedimentary Geology*, 105(1-2): 1-10. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(96\)00034-6](https://doi.org/10.1016/0037-0738(96)00034-6).
- Ragon, C., V  rard, C., Kasparian, J., et al., 2025. Comparison between plant fossil assemblages and simulated biomes across the Permian-Triassic Boundary. *Frontiers in Earth Science*, 13:

1520846. <https://doi.org/10.3389/feart.2025.1520846>.

- Raigemborn, M. S., Krapovickas, V., Beilinson, E., et al., 2018. Multiproxy studies of Early Miocene pedogenic calcretes in the Santa Cruz Formation of southern Patagonia, Argentina indicate the existence of a temperate warm vegetation adapted to a fluctuating water table. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 500: 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.03.037>.
- Retallack, G. J., 2005. Pedogenic carbonate proxies for amount and seasonality of precipitation in paleosols. *Geology*, 33(4): 333-336. <https://doi.org/10.1130/G21263.1>.
- Retallack, G. J., 2009. Refining a pedogenic-carbonate CO₂ paleobarometer to quantify a middle Miocene greenhouse spike. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281: 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.07.011>.
- Retallack, G. J., 2023. Mesoproterozoic calcareous paleosols from Montana. *Precambrian Research*, 395: 107134. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2023.107134>.
- Retallack, G. J., Bindeman, I. N., 2024. Stable isotopic evidence for increased terrestrial productivity through geological time. *Scientific Reports*, 14(1): 27438. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-78838-w>.
- Peng, H.P., Yang, W., Wan, M.L., et al., 2025. Refugium amidst ruins: Unearthing the lost flora that escaped the end-Permian mass extinction. *Science Advances*, 11(11). <https://doi.org/10.1126/sciadv.ads5614>.
- Semenov M., Li H., Luo Y., et al., 2023. Editorial: Microbial regulation of soil carbon cycling in terrestrial ecosystems. *Front. Microbiol.* 14: 1295624. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1295624>.
- Sheldon, N. D., Tabor, N. J., 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews*, 95: 1-52. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.004>.
- Tabor, N. J., Myers, T. S., 2015. Paleosols as indicators of paleoenvironment and paleoclimate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43: 333-361. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060614-105355>.
- Tabor, N. J., Poulsen, C. J., 2008. Palaeoclimate across the Late Pennsylvanian-Early Permian tropical palaeolatitudes: a review of climate indicators, their distribution, and relation to

- palaeophysiographic climate factors. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 268(3-4): 293-310. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.052>.
- Van De Velde, J. H., Bowen, G. J., Passey, B. H., et al., 2013. Climatic and diagenetic signals in the stable isotope geochemistry of dolomitic paleosols spanning the Paleocene-Eocene boundary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109: 254-267. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.005>.
- Wright, V. P., Platt, N. H., Marriott, S. B., et al., 1995. A classification of rhizogenic (root-formed) calcretes, with examples from the Upper Jurassic-Lower Cretaceous of Spain and Upper Cretaceous of southern France. *Sedimentary Geology*, 100(1-4): 143-158. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00105-0](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00105-0).
- Xie, Q.Q., Zhang, X., Chen, T.H., 2016. Nano-minerals in Loess Dust Deposits on the Loess Plateau. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 56-63+1-2(in Chinese with English abstract).
- Yang, J.H., Wang, Y., Liu, J., et al., 2021. Early Permian Mudstone Deposition in South China and Deep-time Continental Paleotemperature Reconstruction. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39(3): 540-549(in Chinese with English abstract).
- Yu, Y.Y., Tian, L., Chu, D.L., et al. 2022. Latest Permian-Early Triassic paleoclimatic reconstruction by sedimentary and isotopic analyses of paleosols from the Shichuanhe section in central North China Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 585: 110726. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110726>.
- Zamanian, K., Pustovoytov, K., Kuzyakov, Y., 2016. Pedogenic carbonates: Forms and formation processes. *Earth-Science Reviews*, 157: 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.03.003>.
- Zhao G.S., Pu Z.G., Huang Q.B., et al., 2024. A Review of Influence of Warming and Precipitation Changes on Soil CO₂ Release. *Earth Science*, 49(12): 4608-4621(in Chinese with English abstract).
- Zhu, Z.C., Kuang, H.W., Liu, Y.Q., et al., 2020. Intensifying aeolian activity following the end-Permian mass extinction: Evidence from the Late Permian-Early Triassic terrestrial sedimentary record of the Ordos Basin, North China. *Sedimentology*, 67: 2691-2720. <https://doi.org/10.1111/sed.12716>.

中文参考文献

- 郭雪, 申建勋, 刘立, 黄诚祥, 陈妍, 林红磊, 林巍, 2024. 柴达木盆地典型类火星地貌表层土壤的矿物与元素多谱学表征. 地球科学, 49(7): 2526-2538.
- 黄成敏, 王成善, 2006. 晚第三纪以前形成古土壤的鉴别、分类及其在古环境研究中的应用. 地球科学进展, 21(9): 911-917.
- 吕大伟, 张奥聪, 张之辉, 等, 2023. 古土壤干湿特征指示晚古生代气候演化. 地质论评, 69(2): 551-562+1-11.
- 苗甜, 金雅琪, 王磊, 等, 2021. 黄土碳酸盐古气候意义及其研究展望. 盐湖研究, 29(4): 90-99.
- 谢巧勤, 张勋, 陈天虎, 2016. 黄土高原风尘沉积物中纳米矿物. 矿物岩石地球化学通报, 35(1): 56-63+1-2.
- 杨江海, 王圆, 刘佳, 等, 2021. 南华北早二叠世泥岩沉积与深时陆地古温度重建. 沉积学报, 39(3): 540-549.
- 赵光帅, 普政功, 黄奇波, 朱义年, 吴华英, 2024. 增温和降水改变对土壤 CO₂ 释放影响研究进展. 地球科学, 49(12): 4608-4621.