

黄土沉积中蜗牛壳体矿物相转变现象

盛雪芬 陈骏 蔡元峰 陈旻 季峻峰

(河海大学科学研究院同位素水文研究所, 南京 210098; 南京大学成矿作用国家重点实验室、地球科学系表生地球化学研究所, 南京 210093. E-mail: shenxuer@yahoo.com.cn; shenxuer@263.net)

摘要 利用粉晶 X 射线衍射(XRD)和等离子体直读光谱(ICP-AES)分析技术, 对黄土高原洛川和西峰剖面黄土层位蜗牛壳体进行研究. 结果表明现代蜗牛壳矿物成分为文石, 而在一定层位中部分蜗牛壳体文石转变为方解石. 洛川剖面和西峰剖面的蜗牛壳体文石向方解石转变的地层界线出现在 L_5 和 L_6 间. 地表条件下, 温度只在很长时间尺度内对蜗牛壳文石相变起作用, 压力不是造成蜗牛壳文石相变的因素, 形成时间可能是相变的首要因素; 在此基础上, 相变的程度可能还受蜗牛壳中微量元素所控制, 微量元素含量较高使蜗牛壳文石的稳定性提高, 阻碍其向方解石转变, 而微量元素较低的蜗牛壳相变程度较高.

关键词 黄土 蜗牛壳 文石 方解石 相变

方解石、文石和六方球方解石是碳酸钙矿物 3 种同质多象变体^[1,2], 六方球方解石最不稳定, 最终转变为方解石^[3,4]; 由六方球方解石转变来的文石为亚稳态, 通常也转化为方解石^[1,5-8]. 碳酸盐矿物相之间的转变是自然界一种普遍现象, 一些学者已对其进行相关研究^[1,5,9-11]. 生物壳体碳酸盐(包括陆生蜗牛壳体)在其形成初期矿物成分均为文石^[1,12]. 以往对生物壳文石研究较多, 集中于化学性质和微结构研究^[13]、测年和古环境恢复^[14,15]以及环境分析和碳酸盐成岩成因的探讨^[12,16].

黄土高原风成沉积是一种良好的古环境研究对象, 其古气候信息已被大量的研究所诠释^[17-21]. 黄土含有大量的陆生腹足类化石^[22-24], 是成壤时期形成的典型次生碳酸盐, 可用于古环境和古生态的重建^[23-25], 并取得了一些重要成果^[24,26,27]. 但在矿物学方面的研究未见报道. 本文对洛川、西峰剖面的蜗牛壳体文石相变现象进行了研究, 初步提出蜗牛壳文石向方解石转变的地层界线. 第四纪沉积地层年龄的确定是个难题, 本文对是否可以根据蜗牛壳体文石的相变情况的存在来进行地层对比、地层相对年龄界定的可能性等方面进行探讨性的研究, 同时为蜗牛壳的古气候重建(稳定同位素、EPR)及碳酸盐矿物相变的研究提供基础资料.

1 实验方法和条件实验

1.1 样品和测试方法

蜗牛化石样品取自黄土高原的洛川剖面(109°25' E, 35°45' N) L_1 ~ L_9 和西峰剖面(107°27' E, 35°53' N) L_1 ~

L_{10} 黄土层位, 从全样中挑出. 首先用超声波清洗仪去除表面杂质, 在 55 °C 下烘干, 磨成 200 目粉末. 所有样品在南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室进行测试, 其中 XRD 谱图用 D/max- A 衍射仪测定, 采用步进扫描方式、CuK α 辐射、石墨弯晶单色器, 散射狭缝为 1°(DS, SS), 扫描步长为 0.02°/步, 预置时间为 0.35 s, 工作电压为 35 kV 和电流为 20 mA; 微量元素含量用单道扫描高频电感耦合等离子体直读光谱仪(ICP-AES)测得, 工作功率为 0.9 kW, 频率为 40.68 MHz, 检测下限为 0.01~0.1 mg/L.

1.2 条件实验

为了验证蜗牛壳不同种属对文石相变的影响, 先进行了两个条件实验:

(1) 在洛川地区采集了现代蜗牛壳样品, 据相关文献^[28,29]进行种属鉴定. 部分现代样品置室温下晾干, 其余在 55 °C 下烘干. 图 1 是洛川地区 3 种现代蜗牛壳 XRD 谱图, a, c 和 e 在室温下晾干, b, d 和 f 在 55 °C 下烘干. 从图 1 可得: 不同种类蜗牛壳的谱图一致, 扫描范围内均为文石不同面网族衍射峰, 无方解石的衍射峰, 说明现代样品无相变发生; 据文献记载, 较低温度(50~100 °C)会影响文石的相变过程^[1], 图 1 说明短暂的低温(55 °C)烘干不会引起蜗牛文石发生相变, 因此所采用的实验条件不会影响结果的真实性.

(2) 成壤过程中 *Pupilla cf. cryptodo*(Mollendorff) 只有口唇部分遗留下来, 因而是一种比较理想的研究对象(图 2). 由于各层位黄土经历的淋滤作用和蜗牛种群组成不同, 造成 *Pupilla cf. cryptodo* 含量差别,

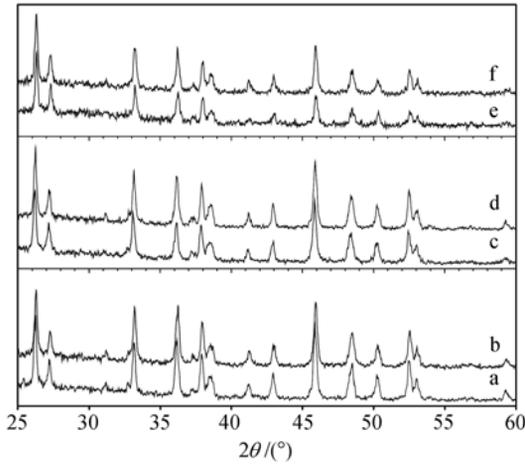


图1 洛川地区现代蜗牛壳样品在低温(55)烘干与室温晾干条件下的XRD谱图

a, b 为 *Cathaica cf. ivchthofeni* (Martens); c, d 为 *Platypatus cf. aAndersoni*; e, f 为 *Bradybaena sp.* a, c 和 e 在室温条件晾干; b, d 和 f 则在 55 左右的温度下烘干

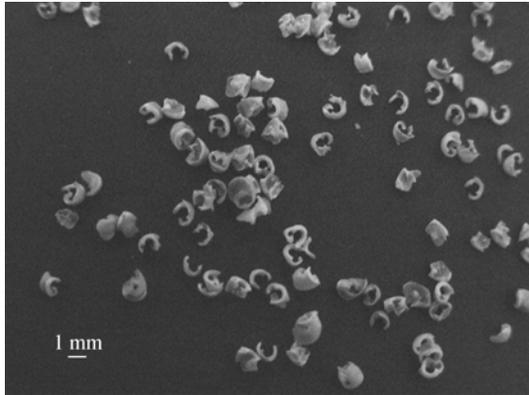


图2 洛川剖面 *Pupilla cf. cryptodo* (Mollendorff) (隐齿蝓螺比较种)化石照片

在含量较少层位则以混合样代替. 为了对比相同层位的 *Pupilla cf. cryptodo* 和混合样品, 对洛川剖面 L_5 和 L_8 层位这两种蜗牛壳体样品进行测试(图 3), 发现相变程度差别很小, 可忽略不计; 除文石特征衍射峰外, 同时出现方解石的 104 面网(2θ 值为 29.40°), 说明蜗牛壳体文石发生相变时, 首先出现的是 104 面信号, 与文献记载的情况相一致^[4,1].

2 结果及讨论

洛川剖面 $L_1 \sim L_9$ 蜗牛化石样品的测试结果见图 4, 在 2θ 值为 $25 \sim 55^\circ$ 范围内, 每个样品都出现文石晶体

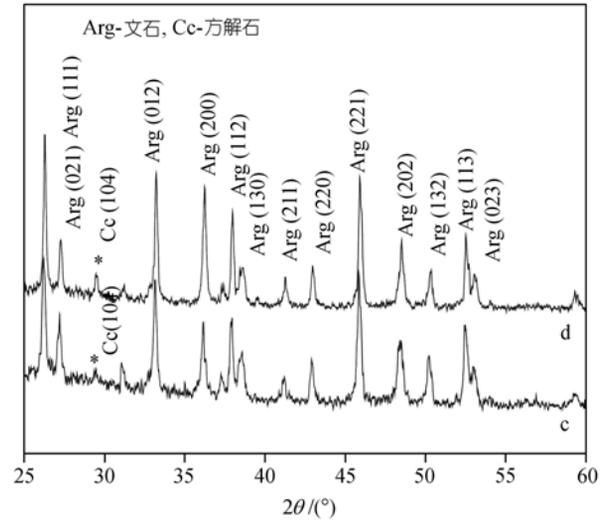
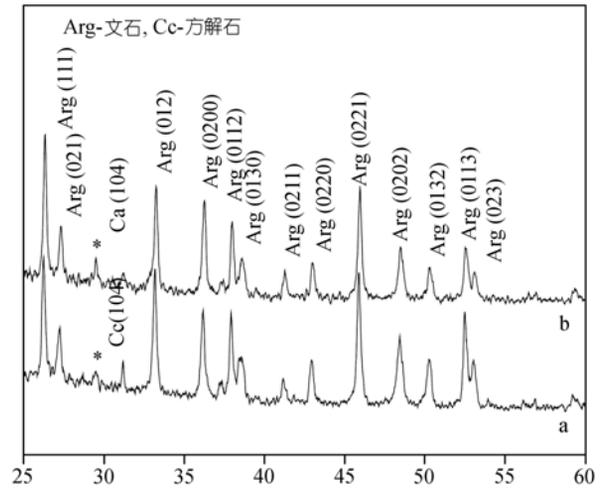


图3 洛川剖面 L_5, L_8 碎屑蜗牛壳混合样与 *Pupilla cf. cryptodo* 的XRD谱图对比

a 为 L_5 层位隐齿蝓螺比较种(*Pupilla cf. cryptodo*); b 为 L_5 层位混合样; c 为 L_8 层位隐齿蝓螺比较种(*Pupilla cf. cryptodo*); d 为 L_8 层位混合样

的特征衍射峰, 相对方解石的衍射峰, 其信号强度较强(个别除外), 即多数样品的主要成分是文石. 在 L_4 和 L_4 以上的层位中, 只有文石衍射峰信号, 没有方解石的信号, 样品中不存在方解石, 说明相变没有发生; 从 $L_5 \sim L_9$ 出现了 104 面衍射峰, 说明文石的相变已发生, 但 L_5 层位的相变很微弱, 较明显的相变发生在 L_6 层位. 在整个剖面上方解石的信号强度并不随着深度而增加, 说明两者不存在线性关系: L_6 和 L_7 层位 104 衍射峰相对其他样品最强, 说明这两个层位的相变作用最强.

1) 周根陶. 碳酸钙同质多象变体低温化学合成及其氧同位素分馏试验研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 1999. 36~65

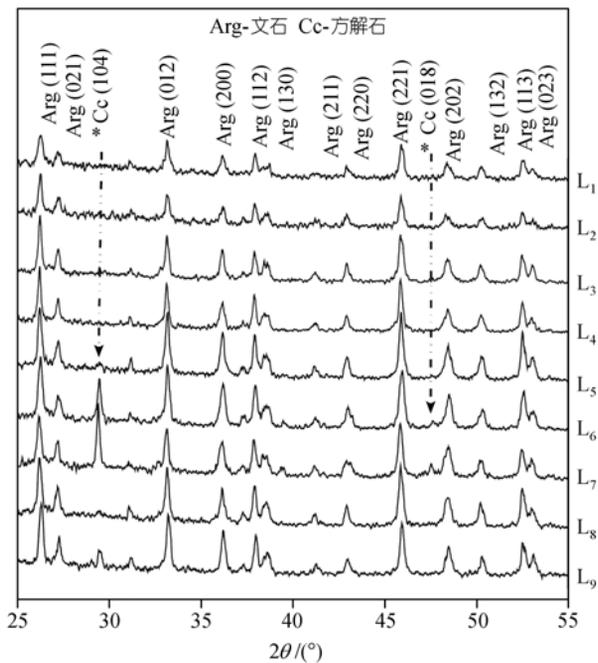


图4 洛川剖面 L1~L9 层位 *Pupilla cf. cryptodo* 的 XRD 测试结果

L₅ 形成以后的 472 ka 以来黄土地层中蜗牛壳体文石没有发生相变或者相变不明显, 而 L₆ 层位相变明显发生, 矿物成分的突变发生在 L₅ 和 L₆ 两个层位之间, 称突变明显发生的层位为蜗牛壳体文石向方解石转变的地层界线, 在洛川剖面, 该地层界线在 658~471 kaBP 之间^[30].

黄土沉积是在干旱-半干旱气候下形成^[31,32], 蜗牛壳体埋藏的环境比较干燥. 而在干态情况下文石相变速度相当缓慢¹⁾, 只有经过一定时间的积累才得以显示. 因此, 时间可能是相变一个主导因素, 但相变的程度与时间不成正相关关系, 那么相变除了受时间因素影响外, 可能还受其他因素的影响.

温度常被当作影响文石相变的主导因素^[1], 极端的高温能大大缩短实验时间, 因此常被用来测试一些相变的参数^[1,9,11,33]. 而黄土高原地表温度与实验温度^[1,9,33]有很大差别, 所以在较短的时间内难以显著地改变相变速度. 黄土中蜗牛壳体矿物相变以极缓慢的速度进行, 到一定年龄才表现出来, 因此地表温度只是在很长时间内对蜗牛文石相变起作用. 文石是高压稳定相的矿物^[7,8]. 随着深度的增加, 黄土中蜗牛壳体所受的静压力增加, 那么蜗牛壳体文石

就越稳定. 理论上随着深度增大相变越不会发生; 同时在相变发生的情况下, 地层中方解石所占的份额随着深度的加深应该慢慢减少, 但结果显示两者并无相关性, 因此压力不是相变的因素.

温度稳定的条件下合成文石、方解石的实验结果显示, 微量元素(Mg²⁺, Sr²⁺等)含量高低对结晶过程起着影响作用, 随着溶液中 Mg²⁺ 浓度的增大, 进入碳酸钙晶体的 Mg²⁺ 越多, 越有利于文石的形成¹⁾. 同时微量元素的含量也会影响文石的相变过程, 研究表明微量元素是控制文石向方解石转化的主要原因之一^[34~36], 随着微量元素的增加文石晶体越稳定, 阻碍了向方解石相变^{[5,37~39].1)}.

对洛川剖面发生相变的蜗牛壳体样品的微量元素测试结果见表 1, 由表可见, Mg²⁺ 含量与相变程度关系密切, 在相变程度较高的 L₆, L₇ 及 L₉, Mg²⁺ 含量较低, 分别是 0.047%, 0.035% 和 0.024%; 而在相变程度较低的 L₅ 和 L₈, Mg²⁺ 含量较高, 分别为 0.065% 和 0.094%. 相对 Mg²⁺, Sr²⁺ 的含量较高, 但变化较小, 处于 0.090%~0.117% 间. Mg²⁺ 和 Sr²⁺ 具有与 Ca²⁺ 相似的地球化学性质, 在蜗牛壳形成时以类质同象方式占据文石 Ca²⁺ 的晶格位置. 其存在使文石的晶格稳定性增加而阻碍或减慢相变发生, 影响到蜗牛壳体文石的相变程度. 含有较高含量的 Mg²⁺ (Sr²⁺) 蜗牛壳体文石的相变程度较低; 而 Mg²⁺ 含量较低的样品相变程度较高. 该结论与前人从实验室获得的结果相一致^{[34,39].1)}.

表1 洛川剖面 L5~L9 黄土层位中蜗牛壳样品的微量元素含量(%)

元素/层位	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈	L ₉
Sr ²⁺	0.108	0.094	0.090	0.093	0.117
Mg ²⁺	0.067	0.047	0.035	0.094	0.024

为了验证蜗牛壳体文石在一定层位发生相变的现象是否存在偶然性, 对西峰剖面 L₁~L₁₀ 黄土层位中蜗牛化石样品也进行了 XRD 测试, 结果见图 5. 蜗牛壳体文石向方解石转化的现象也同样存在. 除了 L₂ 层位存在异常, 西峰剖面的蜗牛壳体文石向方解石转化的地层界线出现在 L₅~L₆ 间. 这一结果与洛川剖面的结果相吻合. 但根据年龄较小的 L₂ 层位出现方解石的异常情况, 可以推断 L₂ 层位样品在沉积时还受到其他偶然性因素的影响, 导致一部分文石在

1) 见 699 页脚注

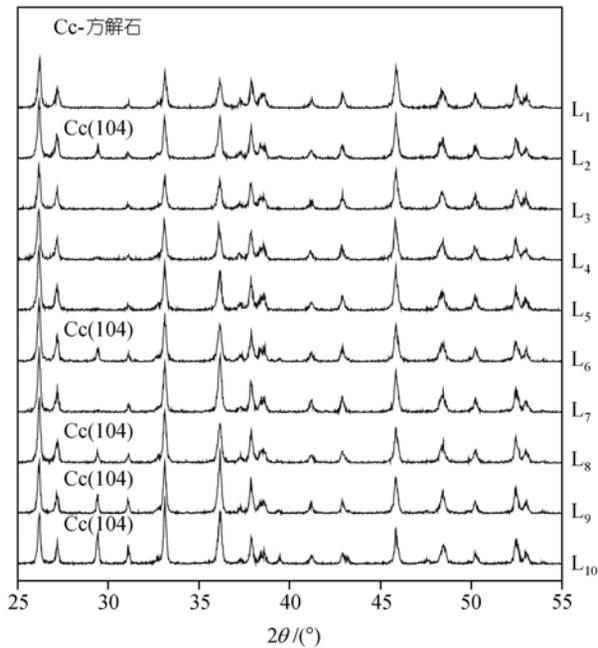


图 5 西峰剖面 L1~L10 层位化石蜗牛壳混合样品的 XRD 测试结果

较短的时间内转化为方解石。

对比两个剖面的研究结果,可初步断定黄土中蜗牛壳体文石向方解石转化的可能受形成时间控制。在 L₅~L₆ 层位形成的时间段内,蜗牛壳体文石有较大的份额转化为方解石。因此可以初步认定洛川剖面 and 西峰剖面的蜗牛壳体矿物相转变的地层界线出现在 658~471 kaBP 间。考虑到洛川剖面 L₅ 层位已经有微弱的相变存在,可以确定两个剖面相变的时间先后存在一定的差异性,需要做进一步的研究。

3 结论及研究意义

目前,关于黄土沉积中蜗牛壳体文石向方解石转变的原因和机理仍然有待进一步研究,我们初步认为时间可能是一个重要因素,温度只能在长时间尺度内对该过程起作用,在此基础上,还受到微量元素如 Mg²⁺ 含量影响,而与压力无关。

蜗牛壳体是广泛存在的次生成因碳酸盐^[22-24]。目前黄土高原的蜗牛壳体研究尚处于初始阶段,本文对洛川和西峰剖面的黄土层位中的蜗牛壳进行研究,可为稳定同位素和其他相关方面的古气候重建提供一些原始的资料和研究方法。文石-方解石相变过程中稳

定同位素会产生一定的分馏效应,因此查清黄土-古土壤中蜗牛壳的矿物组成有助于其稳定同位素在古气候研究中的合理应用,同时为自然界条件下的碳酸盐相变理论的研究提供一些基础的例证。

研究结果初步确定洛川和西峰剖面蜗牛壳体文石向方解石明显转变发生在 L₅~L₆ 之间,该地层界线的存在黄土高原甚至更广阔的地区是否具有普遍性,及该地层界线具体年龄的确立还需进一步研究。第四纪沉积地层年龄的确定和对比是个难题,如南京地区的下蜀黄土,到现在还没有确切的年龄论断。因此可否根据蜗牛壳文石向方解石转变的地层界线的存在与否来进行地层对比,至少在相变发生的那一段前后进行地层界定,还需做深入的研究。

致谢 感谢鹿化煜博士、王洪涛博士、赵良博士、韦丽佳、吴涛在野外采样时的帮助,感谢孙有斌在成文过程中的帮助。本工作受科学技术部基础研究重大项目前期专项项目(2001CCB00100)、国家自然科学基金重点项目(批准号:40331001)、国家重点基础研究发展规划项目(2004CB720204)资助。

参 考 文 献

- 1 Kunzler R H, Goodell H G. The Aragonite-Calcite transformation: a problem in the kinetics of a solid-solid reaction. *American Journal of Science*, 1970, 269: 360 ~ 191
- 2 Potter P E. An annotated bibliography on carbonate rocks. *Canadian Petroleum Geologists Bull*, 1968, 16: 87 ~ 103
- 3 Carlson W D. The polymorphs of CaCO₃ and the calcite-aragonite transformation. In: *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 1983, 11: 1 ~ 191
- 4 Turnbull A G. A thermochemical study of vaterite. *Geochim, Cosmochim, Acta*, 1973, 37: 1593 ~ 1601
- 5 Bischoff J L, Fyfe W S. Catalysis, Inhibition, and The Calcite-Aragonite problem. *The aragonite-calcite transformation. American Journal of Science*, 1968, 266: 65 ~ 79
- 6 Jamieson J C. Phase equilibria in the system calcite-aragonite. *Journal Physical Chemistry*, 1953, 21: 1385 ~ 1390
- 7 Boettcher A L, Wyllie P J. The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO₂-H₂O. *Journal Geology*, 1968, 76: 314 ~ 330
- 8 Johnnes W, Puhon D. The calcite-aragonite transition reinvestigated. *Contrib Mineral Petrol*, 1971, 31: 28 ~ 38
- 9 Berndt M E, Seyfried W E Jr. Rates of aragonite conversion to calcite in the dilute aqueous fluids at 50 to 100 °C: experimental calibration using Ca-isotope attenuation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 373 ~ 381 [DOI](#)

- 10 Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 148: 297 ~ 304[DOI]
- 11 Peric J, Vucak M, Krstulovic R, et al Phase transformation of calcium carbonate polymorphs *Thermochimica Acta*, 1996, 277: 175 ~ 186[DOI]
- 12 Davies T T, Hooper P R. The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by X-ray diffraction. *Mineralog Mag*, 1963, 33: 608 ~ 612
- 13 Narasimhulu K V, Rao J L. EPR and IR spectral studies of the sea water mussel *mytilus conradinus* shells. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, 56: 1345 ~ 1353[DOI]
- 14 Azougagh M, Choukri A, Lferde M, et al. Mollusc shell dating by uranium series method on quaternary material at Moroccan sea level. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, 61: 713 ~ 715[DOI]
- 15 Molodkov A. ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cave-site in the Northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shells. *Quaternary Science Reviews*, 2001, 20: 1051 ~ 1055[DOI]
- 16 Maliva R G, Missimer T M, Dickson J A D. Skeletal aragonite neomorphism in Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Floride, USA. *Sedimentary Geology*, 2000, 136: 147 ~ 154[DOI]
- 17 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 1 ~ 358
- 18 Ji J F, Balsam W, Chen J. Mineralogic and climatic interpretations of the Luochuan loess section (China) based on diffuse reflectance spectrophotometry. *Quaternary Research*, 2001, 56: 23 ~ 30[DOI]
- 19 Chen J, An Z S, John H. 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. *Quaternary Research*, 1999, 51: 215 ~ 219[DOI]
- 20 Kukla G, An Z S. Loess stratigraphy in central China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1989, 72: 203 ~ 225[DOI]
- 21 Kukla G, Heller F, Liu X M, et al. Pleistocene climate in China dated by magnetic susceptibility. *Geology*, 1988, 16: 811 ~ 814[DOI]
- 22 Fink J, Kukla G. Pleistocene climate in Central Europe: at least 17 interglacials after the Olduvai event. *Quaternary Research*, 1977, 7: 363 ~ 371
- 23 Heller J, Tchervov E. Pleistocene landsnails from the Coastal Plain of Israel. *Isr J Zool*, 1978, 27(1): 1 ~ 10
- 24 Rousseau D D, Wu N Q. A new molluscan record of the monsoon variability over the past 130,000 yr in the Luochuan loess sequence. *China Geology*, 1997, 25: 275 ~ 278 [DOI]
- 25 Yapp C J. Oxygen and carbon isotope measurements of land snail shell carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 43: 629 ~ 633
- 26 吴乃琴, Rousseau D D, 刘秀平. 25 万年来黄土蜗牛的生态演替对地球轨道变化的响应. *科学通报*, 2000, 45(4): 765~770[PDF]
- 27 盛雪芬, 陈骏, 季峻峰, 等. 黄土中蜗牛壳 Mn^{2+} 的 EPR 研究及其古气候意义. *高校地质学报*, 2002, 8: 40 ~ 45
- 28 Yen T C. Die chinesischen land-und Süßwasser-Gastropoden des Nature-Museums Senckenburg. *Abh Senckenberg Naturf Ges*, 1939, 444: 1 ~ 233
- 29 余汶等. 中国腹足类化石. 北京: 科学出版社. 1962, 1 ~ 362
- 30 Lu H Y, Liu X D, Zhang F Q, et al. Astronomical calibration of loess-paleosol deposits at Luochuan, central Chinese Loess Plateau. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1999, 154: 237 ~ 246[DOI]
- 31 卢演涛. 黄土地层中 $CaCO_3$ 含量变化与更新世气候旋回. *地质科学*, 1981, 2: 122 ~ 131
- 32 Birkeland P W. *Soils and Geomorphology* [M]. New York: Oxford Univ Press, 1984. 1 ~ 372
- 33 McTigue J W, Wenk H R. Microstructures and orientation relationships in the dry-state aragonite-calcite and calcite-lime phase transformations. *American Mineralogist*, 1985, 70: 1253 ~ 1260
- 34 Berner R A. The role of Magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite in seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1975, 39: 189 ~ 504
- 35 Dromgoole E L, Walter L M. Inhibition of calcite growth rates by Mn^{2+} in $CaCl_2$ solutions at 10, 25, and 50 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2991 ~ 3000[DOI]
- 36 Dromgoole E L, Walter L M. Iron and Manganese incorporation into calcite: Effects of precipitation rate, temperature, and solution composition. *Chem Geol*, 1990, 81: 311 ~ 336[DOI]
- 37 Kitano Y. The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bull Chem Soc Japan*, 1962, 35: 1973 ~ 1980
- 38 Yashioka S. Transformation of aragonite to calcite in aqueous solution. *J Earth Sci Nagoya Univ*, 1987, 35: 147 ~ 166
- 39 Deleuze M, Brantley S. Inhibition of calcite crystal growth by Mg^{2+} at 100 and 1000 bars: Influence of growth regime. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 1475 ~ 1485[DOI]

(2004-08-02 收稿, 2005-01-10 收修改稿)