

# 钙质结核放射性碳断代的研究\*

刘良梧 茅昂江

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文运用放射性碳方法对钙质结核进行了断代研究,阐明了钙质结核的化学组成及其与年龄的关系,进而对影响钙质结核形成的地下水、石灰岩碎屑物质和人为活动几个主要因子进行了探讨。

钙质结核又称石灰结核或砂姜,它是一种土壤新生体,不仅常见于某些土壤类型中,而且也常出现在某些第四纪沉积物中。砂姜黑土与石灰化水稻土均以此特征而命名。在黄土、下蜀黄土和成都粘土中也常把钙质结核作为一种特有的标志。钙质结核具有不同的大小与形态。一般可分为锥形、完形和硬盘三种,其中以完形钙质结核分布最为广泛。钙质结核或零星散布于土层中,或呈层状聚集于土壤或沉积物中。在剖面中有的仅见一层,有的数层间隔分布,甚或数层连续分布。钙质结核作为一种新生体虽然早已引起土壤学者的注意,但对其成因意见颇不一致。

道库恰耶夫认为钙质结核的发生是洪积土表层石灰淋洗的结果,威廉斯则认为它是石灰与阿波克连酸钙的混合物,是森林成土作用下的产物<sup>[7]</sup>。

早在1936年,砂姜黑土以其含姜状钙质结核,而命名为“砂姜土”。肖氏认为石灰并非全自表土而来,亦有来自地下水之沉积者,因砂姜位于地下水变动线下,故其中之石灰可由水中而沉淀<sup>[8]</sup>。七十年代张俊民等就归纳了三种形态砂姜的碳酸钙来源<sup>[3]</sup>。

石灰化水稻土分布零星,但范围遍及桂、粤、湘、赣等地。石华等认为土壤石灰化是人为施用石灰、地下水和侧流水作用的结果<sup>[2]</sup>。龚子同等则认为石灰结核层是人为长期过量施用石灰的结果,并从土壤中的碳酸钙含量计算出形成该结核层约需340—540年的时间<sup>[6]</sup>。

钙质结核是地层和土层划分的重要依据。宋达泉曾根据下蜀黄土中有无钙质结核的分布以及钙质结核中空与否把下蜀黄土划分为上、中、下三层<sup>[4]</sup>。钙质结核还是气候、水文等自然因素变迁的历史见证,它有助于阐明土壤的生成发育历史。土壤钙质结核层出现部位浅者只有20厘米左右,这已成为农业高产的土壤限制因子。此外,钙质结核尚可作为工业、工程建设的原材料。研究钙质结核的生成发育和年龄有它一定的理论和实践意义。

本文研究的土壤类型,其有机碳含量除个别较高外,一般只有0.1—0.8%,并且随着深度的增加有所减少。这为有机碳断代,尤其是心土层和底土层的有机碳断代造成许多

\* 本工作得到龚子同、张俊民副研究员的大力支持和帮助,特此致谢。

困难。相反,钙质结核里的无机碳含量却高达 3.1—8.3%(表 1),显然它是放射性碳断代的良好对象。

表 1 钙质结核及其相应土壤的碳素分布情况

Table 1 Carbon content of calcareous concretion in various soils

编 号 No.	地 点 Locality	土壤类型 Soil type	采集深度 (cm) Sampling depth	有机碳 (%) Organic carbon	无机碳(%) Inorganic carbon	
					分散碳酸盐 Dispersed carbonate	钙质结核 Calcareous concretion
R83-2	安徽,濉溪	砂姜黑土	0—15	0.70	0.31	—
			15—50	0.51	0.33	6.25
			50—90	0.24	1.50	3.83
			90—170	0.17	0.65	7.66
			170—250	0.12	0.51	7.50
			330—355	0.13	3.50	8.26
R83-9	安徽,蒙城	砂姜黑土	10—16	0.63	0.40	—
			25—56	0.39	0.47	—
			76—106	0.21	0.82	7.47
			106—155	0.16	0.32	7.26
			260→	—	—	5.19
R82-2	安徽,宿县	碱化砂姜黑土	0.5—23	0.23	0.38	—
			44—100	0.18	0.42	4.47
R82-4	新疆,哈密	草甸盐土	6—22	0.11	3.89	—
			50—75	—	—	7.40
			75—110	0.05	0.06	—
R82-8	广西,临桂	石灰化水稻土	0—20	2.32	0.46	—
			20—30	0.67	1.20	3.14
			55—85	0.30	0.02	—

## 一、钙质结核的化学组成和放射性碳年龄

### (一) 钙质结核的化学组成

钙质结核的全量化学组成和碳酸盐含量变化幅度较大,最大值可为最小值的两倍,甚至更多些。钙质结核的这种差异性是其的碳酸盐、吸附性物质(硅酸、二、三氧化物、钛和锰等)和侵入体(石英、长石等碎屑的物质)三大组成部分不尽相同的表现。有的钙质结核肉眼即可分辨出石英、长石等颗粒的存在,有的钙质结核从表面到内部均可见有铁锰结核或斑点,在薄片观察中显示为锰质花斑和铁质浓聚体斑点、斑纹等;还有的钙质结核含有 5%左右的碳酸镁,从而反映出钙质结核的碳酸盐矿物组成除以方解石为主外,尚有白云石的存在。另外,钙质结核包括锥形、完形和硬盘三个不同发育程度的类型,显然加大了差异性。在具有锥形、完形和硬盘的砂姜黑土典型剖面中,锥形钙质结核碳酸盐含量较低,仅有 31.39%,二氧化硅含量较高,达 47.44%(见表 2)。这与锥形钙质结核里嵌埋有

较多的土粒有关。钙质硬盘一方面有地下水的不断补给,另一方面随着发育程度的增加表现出碳酸盐富集(68.30%),二氧化硅贫乏(18.46%)的现象。当然,不同地区地下水类型和土壤环境条件的不同也是导致钙质结核元素含量分异的因素。

表 2 砂姜黑土典型剖面中钙质结核的发育程度、化学成分与年龄之间的关系

Table 2 Relation between age and development degree, chemical composition for calcareous concretion in a typical profile of lime concretion soil(Sajong black soil)

钙质结核形态 Form of calcareous concretion	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	<sup>14</sup> C 年龄 (年,距今) <sup>14</sup> C age (years, B. P.)
雏形 Embryonic	47.44	0.48	16.54	31.39	28.64	6,221
完形 Mature	24.33—31.53	0.24—0.32	20.50—34.62	51.91—63.31	50.69—60.35	6,892—18,194
硬盘 Hardpan	18.46	0.22	36.73	68.30	65.55	>40,000

尽管钙质结核的全量化学组成和碳酸盐含量差异性很大,但它们作为一个整体与土壤相比亦存在着共性。其一,钙质结核富含碳酸盐,尤其是碳酸钙。其中碳酸钙占碳酸盐总量的90%以上。据统计(“i”测验)钙质结核和相应土壤的碳酸钙、氧化钙含量差异极为显著(表3)。其二,钙质结核的二氧化硅和二氧化钛含量相对较为贫乏,平均只有土壤的一半。“i”测验同样表明二者含量差异极为显著。综上所述,钙质结核富含碳酸钙,这是放射性碳断代的重要基础。

表 3 钙质结核及其相应土壤化学成分的比较

Table 3 Comparison on chemical composition of calcareous concretion in various soils

化学成分(%) Chemical composition	钙质结核 Calcareous concretion		土 壤 soil		二者平均值之差 Difference between mean values
	平均值和标准差 Mean value and standard variation	样品数(个) Number of samples	平均值和标准差 Mean value and standard variation	样品数(个) Number of samples	
SiO <sub>2</sub>	31.48±9.38	13	63.21±6.29	11	31.73
TiO <sub>2</sub>	0.29±0.08	13	0.67±0.06	11	0.38
CaO	28.78±6.56	13	4.08±4.00	11	24.71
CaCO <sub>3</sub>	53.40±11.34	13	5.82±6.86	13	47.58

## (二) 钙质结核的发育和放射性碳年龄

最初,土壤聚集有少量粉末状(细针状结晶)的分散碳酸盐,随着时间的推移,碳酸盐逐渐增多,在硅酸、二、三氧化物、钛和锰等吸附性物质的参与下同土壤胶结成土块状的雏形钙质结核,俗称面砂姜。此阶段的钙质结核与土壤无明显界线,呈渐次过渡,且质脆易碎,形状和大小可随外力挤压而发生变化。年轻的雏形钙质结核距今 $1,730 \pm 115$ 年(树轮校正后为 $1,675 \pm 115$ 年 B. P.),年老的为 $6,221 \pm 230$ 年(树轮校正后为 $6,870 \pm 230$ 年 B. P.)(表4)。

表 4 钙质结核放射性碳年龄

Table 4 Age of calcareous concretion determined by  $^{14}\text{C}$  dating method

编 号 No. of sample	经纬度 Latitude (N) & longitude (E)	地形部位 Position of relief	采集深度 (cm) Sampling depth	钙质结核形态 Form of calcareous concretion	$^{14}\text{C}$ 年龄(年、距今) $^{14}\text{C}$ age (years, B. P.)
R83-2	北纬 33°55' 东经 116°45'	河间平原	15—50	完形	6,984±76
			50—90	雏形	6,221±203
			90—170	完形	17,282±384
			170—250	完形	18,104±382
			330—350	硬盘	>40,000
R83-9	北纬 33°15' 东经 116°30'	河间平原	76—106	完形	6,892±170
			106—155	完形	15,250±645
			260—	完形	27,851±180
R83-7	北纬 33°15' 东经 116°30'	河间平原	38—59	完形	4,865±138
R83-4	北纬 33°30' 东经 116°15'	河间平原	16—65	完形	5,441±230
R82-5	北纬 33°5' 东经 118°20'	冲积平原洼地	82—120	完形	29,500±700
R82-3	北纬 33°35' 东经 117°	湖地边缘	70—100	完形	14,250±500
R82-2	北纬 33°35' 东经 117°	湖洼地	44—100	完形	840±100
R82-10	北纬 42°15' 东经 93°	洪积扇中下部	50—75	完形	18,300±150
R82-8	北纬 25°15' 东经 110°20'	溶蚀谷地	20—30	雏形	1,730±115
R82-11	北纬 36°35' 东经 117°	丘陵地	800	完形	17,400±150

结核不断增大、变厚,除含隐晶质和微晶质碳酸盐基质外,还有凝团出现,包裹有石英、长石等颗粒及方解石晶体、集晶体。孔洞附近出现再结晶的方解石。由于压力的作用,钙质结核变紧、变密,固化为具有一定外形的完形钙质结核。某些这种类型的钙质结核里尚包裹有动物的化石,如下蜀黄土钙质结核里的斑鹿、轴鹿和牛化石等<sup>[5]</sup>。虽然这些化石的成分与结核中的碳酸盐已有交换,但其组织和外形清晰可辨。可见,动物的化石也可成为钙质结核形成的核心,以后在碳酸盐聚集过程中逐渐被包裹起来。在砂姜黑土的完形钙质结核里常伴有铁锰结核,而在成都粘土的完形钙质结核中则有铁锰斑块伴存。这类钙质结核小者体积为  $1 \times 1 \times 0.5 - 4 \times 3 \times 2.5$  厘米<sup>3</sup>,重 2—5 克;大者为  $20 \times 10 \times 5$  厘米<sup>3</sup>,重达 1000 克。我们测定的完形钙质结核  $^{14}\text{C}$  年龄主要集中在距今 4,000—7,000 年和 14,000—30,000 年两个时期。其中砂姜黑土剖面下部黄灰色、灰黄色或土黄色土层的完形钙质结核 (14,250—29,500 年 B.P.) 同下蜀黄土中上部 (16,620—30,900 年 B. P.<sup>[5]</sup>)、成都粘土 (11,390—30,390 年 B.P.<sup>[1]</sup>)、草甸盐土 (18,300 年 B.P.) 以及山东黄土 (17,400 年

1) 黎兴国等, 1982 年: 成都粘土及其地质时代。

B.P.)的完形钙质结核同系晚更新世末期的产物。

位于含水流砂层之上的土层在富含  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Mg}^{++}$  地下水的长期作用下聚集有大量碳酸盐或钙质结核,它们与土、砂或某种动物化石(如砂姜黑土中的鹿和诺氏古菱齿象化石<sup>[1]</sup>)胶结成层,固化为水平分布的钙质硬盘。在沂沐河平原的微地貌中,硬盘常分布在洼底中心位置,而完形钙质结核则出现在洼地边缘。钙质硬盘出现的深度浅者2米左右,深者3—4米。薄层硬盘只有20—25厘米厚,厚层的可达1.5米。根据化石资料,钙质硬盘形成于距今16,000—40,000年之间<sup>[1]</sup>。<sup>14</sup>C测定的3.3米深度出现厚约20厘米的钙质硬盘为距今40,000多年。

从表2中看出,钙质结核的年龄随着结核的发育程度以及碳酸盐、碳酸钙和氧化钙含量的增加而递增。下蜀黄土钙质结核的资料(表5),从另一个角度证明放射性碳年龄随着钙质结核由里往外的增长和碳酸钙、氧化钙含量的相应减少。无论是在砂姜黑土剖面中,还是在下蜀黄土断面中随着钙质结核年龄的增长,结核里的二氧化硅和二氧化钛含量均有减少趋势。

表5 下蜀黄土钙质结核年龄与化学成分之间的关系\*

Table 5 Relation between age and chemical composition of calcareous concretion in Xia-shu loess

钙质结核部位 Position of calcareous concretion	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (%)	<sup>14</sup> C年龄(年、距今) <sup>14</sup> C age (years, B. P.)
外层 Outer	21.17	0.22	38.89	52.53	30,900
中心 Inner	16.32	0.13	44.64	73.19	>40,000

\* 根据李立文和作者资料整理综合的。

## 二、钙质结核中碳酸盐的来源

某些土壤或母质中碳酸盐含量不高,而在土壤剖面中却可出现不少钙质结核或数层钙质结核。这可能与地下水、石灰岩碎屑物质、人为活动等因素的影响有关。

1. 地下水 黄淮海平原是地下水资源的宝库。它不仅拥有广泛的浅层地下水,而且还有大量的中、深层地下水,仅安徽淮北地区地下水储量就达550亿立方米。在数层冲积性粉砂、细砂质承压孔隙地下水层之间往往无明显的连续隔水层,故各间层水彼此相通。钙质硬盘位于第一含水层之上,且地下水系 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Mg}^{++}$ 型(表6)。这种含水结构层次和特性无疑是钙质硬盘形成的原因。在干燥的气候条件下,水分蒸发强烈,地下水与毛管水相连,水分源源不断向上运行。在气候温和、海水入侵时期,地下水位被抬高。随着地下水埋深变浅,地下水蒸发量变大。在地下水上升过程中二氧化碳分压减少,溶液浓度增大,重碳酸钙溶液迅速转变为碳酸钙沉淀下来。日积月累形成了砂姜黑土剖面中的诸层钙质结核。由于全新世中期温暖潮湿与温和干燥气候的波动,干湿季节水分的变化以及碳酸盐的部分淋淀作用形成了雏形钙质结核,甚或在以完形钙质结核为主的

土层中掺杂有少量的锥形钙质结核(如 R83-2 剖面 15—50 厘米的土层中)。

表 6 地下水组成

Table 6 Composition of ground water

土壤类型 Soil type	占阴离子 m. e.(%) Based on anion m.e.(%)				占阳离子 m.e.(%) Based on cation m.e.(%)			地下水埋深(米) Buried depth of ground water (m)
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	
砂姜黑土	90.70	—	—	9.30	70.20	29.80	—	2.5
碱化砂姜黑土	76.29	—	—	23.70	4.65	19.10	76.34	1

碱化砂姜黑土分布零星,多位于河间平原低洼地,其钙质结核年龄异常年轻。这与近期地表水汇集,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>型地下水(见表 6)水位上升和强碱性环境中(pH9.0 左右)钙盐迅速淀积剖面下部,钠盐聚积地表有关。

草甸盐土位于洪积扇中下部,紧临地下水溢出带,显然钙质结核中的碳酸盐亦来自于地下水。

2. 石灰岩碎屑物质 某些钙质结核的形成除受地下水和母质碳酸盐的影响外,还受到周围山地石灰岩的影响,为此钙质结核里包含有石灰岩碎屑物质成分。由于“死碳”影响,在应用这些钙质结核的放射性碳年龄时需特别小心。

3. 人为活动 石灰化水稻土断代样品采自广西岩溶地区,这里农田长期过量地施用石灰,其石灰来源于当地上古生代泥盆纪——下石炭纪时代的石灰岩。我们知道,宇宙射线通过地球表面 1 公斤/厘米<sup>2</sup>空气厚度的大气层后,本身能量几乎耗尽。加之 <sup>14</sup>C 的半衰期(5730 年)与地质历史相比仅是短暂的一瞬间。因此,地球表面的岩石里不存在原始的 <sup>14</sup>C。古老的石灰岩经高温烧制成石灰,原有不含有 <sup>14</sup>C 的碳素以二氧化碳形式逸出

(Ca+CO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{高温}}$  CaO + C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>↑)。石灰本身不含有碳素,更不存在放射性碳。施入水田中的石灰只有在当时环境条件下的水和二氧化碳参与下重新生成的碳酸钙才具备可供放射性碳断代的成分(CaO  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  Ca(OH)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{CO}_2}$  CaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub>↓)。水的来源无外乎是大气降水、地表水和岩溶侧渗水等等。标本采集地地下水较深,尚未能影响到土体范围,岩溶侧渗水的作用前人基本上也予以排除。为此,只有含 <sup>14</sup>C 的地表水和大气降水在起作用。土壤有机物质的分解,作物根际生物体的呼吸作用及其水稻田长期淹水条件致使土壤富含二氧化碳。由于 <sup>14</sup>C 的三个交换储存库处于动态平衡,石灰化水稻土钙质结核的放射性碳断代成为可能。需指出,此钙质结核经鉴定未见有石灰岩的风化碎屑物质,故“死碳”影响估计较小。距今 1730 年(树轮校正后为 1675 年)的断代结果基本上可代表它形成的年龄。

1) 不含 <sup>14</sup>C 的碳素; 2) 含 <sup>14</sup>C 的碳素。

## 参 考 文 献

- [1] 王天中、赵清友、李令英,1981: 砂姜黑土的形成过程及其分类。土壤通报,第6期,38—40页。
- [2] 石华、侯传庆,1961: 广西锅巴田的形成及其改良。土壤通报,第3期,5—10页。
- [3] 安徽省水利勘测设计院、中国科学院南京土壤研究所,1976: 安徽淮北平原土壤。上海人民出版社。
- [4] 宋达泉,1950: 南京地区下蜀系古土壤学研究。中国土壤学会会志,第3—4期,141—154页。
- [5] 李立文、方邨森,1985: 南京老虎山“下蜀组”钙质结核的成因与时代的探讨。地层学杂志,第1期,53—56页。
- [6] 龚子同、陈志诚,1963: 华南石灰化水稻土的特性及其形成过程。土壤学报,第11卷3期,92—98页。
- [7] 帕帕佐夫,1958: 论不同土壤中石灰结核的发生。土壤学译报,第1期,54页。
- [8] 梭颇,1936: 中国之土壤。实业部地质调查所和国立北平研究院地质学研究所印行。

## RADIOCARBON DATING OF CALCAREOUS CONCRETIONS

Liu Liangwu, Mao Angjiang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

## Summary

The present paper deals with the ages of calcareous concretions in soils using radiocarbon dating method and the relationship between the age and chemical composition of the calcareous concretions. The factors effecting the genesis of the calcareous concretions, such as ground water, elastic material weathered from limestone and human activities are discussed.