

李成龙,盛雪芬,鲍睿,等. 陆生蜗牛文石方解石化过程及其碳同位素组成变化高温实验[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(3): 275-284.

LI Cheng-long, SHENG Xue-fen, BAO Rui, et al. High-temperature Experiment on Transformation from Aragonite to Calcite in Land Snail Shells and Its Impact on Carbon Isotope Composition Variations[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2018, 40(3): 275-284.

陆生蜗牛文石方解石化过程及其碳同位素组成变化高温实验

李成龙^{1,2}, 盛雪芬^{1,2*}, 鲍睿^{1,2}, 罗铃^{1,2}, 季峻峰^{1,2}

(1. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023;

2. 南京大学 表生地球化学教育部重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 在过去全球气候变化研究中, 生物 CaCO_3 壳体的稳定同位素组成是常见的古气候替代性指标, 被用来重建古气候变化历史, 而生物成因文石质矿物的方解石化则是自然界较为常见的现象, 该过程会导致生物壳体稳定同位素组成发生改变, 从而影响古气候重建的准确性。利用陆生蜗牛 *Achatina fulica* 的文石壳体在空气背景下进行高温加热实验, 来揭示加热前后样品中方解石含量和碳同位素组成的变化。结果表明: 随着温度的升高, 方解石含量增高; 文石方解石化过程受壳体有机质含量的影响, 相同加热温度和时间条件下, 未采用双氧水处理的方解石含量比采用双氧水处理的方解石含量低; 高温加热的壳体样品比原始样品碳同位素组成偏负; 较短时间实验条件下, 温度对文石方解石化过程起主导作用, 并且双氧水处理也会对文石方解石化有所影响; 造成样品碳同位素组成偏负可能是因为加热过程中样品与空气 CO_2 发生了碳同位素交换反应, 而不是因为矿物相变。因此, 在利用蜗牛壳体碳同位素组成进行古环境重建时, 需考虑文石方解石化过程对壳体碳同位素组成变化的影响。

关键词: 生物地球化学; 蜗牛; 高温加热; 文石; 方解石化; 双氧水处理; 碳同位素组成; 古气候重建
中图分类号: P593 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2018)03-0275-10

High-temperature Experiment on Transformation from Aragonite to Calcite in Land Snail Shells and Its Impact on Carbon Isotope Composition Variations

LI Cheng-long^{1,2}, SHENG Xue-fen^{1,2*}, BAO Rui^{1,2}, LUO Ling^{1,2}, JI Jun-feng^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China;

2. Key Laboratory of Surficial Geochemistry of Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: The stable isotope compositions of biogenic calcium carbonate are often used as an important proxy for the studies of past global climate change; however, a significant isotope bias during the transformation from aragonite to calcite would affect the quantitative reconstruction of paleoclimate. The experiments were conducted under the air conditions by high-temperature

收稿日期: 2017-12-26; 修回日期: 2018-03-19

投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373091, 41073065); 国家自然科学基金创新研究群体项目(41321062)

作者简介: 李成龙(1992-), 男, 吉林松原人, 理学硕士研究生, E-mail: 771494349@qq.com。

* 通讯作者: 盛雪芬(1970-), 女, 浙江黄岩人, 副教授, 理学博士, E-mail: shenxuer@nju.edu.cn。

heating the aragonite shells of land snail *Achatina fulica*, and the various of contents of calcite and carbon isotope compositions before and after heating were revealed. The results show that the contents of calcite increase with the temperature increasing; the transformation from aragonite to calcite is affected by the content of organic matter of the shells; the contents of calcite are lower in the samples without H_2O_2 treatment than those in the samples with H_2O_2 treatment under the condition of the same heating temperature and time; the heating process can cause the samples with lower carbon isotope compositions than the original samples; the temperature in the short-time heating plays an important role in the transformation from aragonite to calcite, and the H_2O_2 could play a role in the transformation; the lower carbon isotope compositions in the heated samples could be due to the carbon isotope exchange reaction between the samples and CO_2 in the air, not due to the phase transformation. Hence, the isotope bias induced by phase transformation and isotope exchange should be taken into consideration when the carbon isotope compositions of land snail shells are used to reconstruct paleoclimatic history.

Key words: biogeochemistry; snail; high-temperature heating; aragonite; calcilization; H_2O_2 treatment; carbon isotope composition; paleoclimate reconstruction

0 引言

陆生蜗牛种类丰富,广泛分布于全球不同气候带和不同地形地貌区。蜗牛活动范围小,主要以植物或土壤腐殖质为食,因此,其壳体碳酸盐同位素可以记录当地环境信息^[1-6]。蜗牛壳体可以在陆地沉积物中保存几万甚至数百万年,多见于黄土分布区^[7-13]、石灰岩地区^[14]以及许多考古遗址区^[5,15],故常被用于古环境和古气候的重建。

相较于氧同位素组成影响因素的复杂性,蜗牛壳体碳同位素组成来源则较为简单。一般情况下,蜗牛壳体碳同位素组成主要受控于所食用有机碳同位素组成^[16-17],因此,蜗牛壳体碳同位素组成常被用于重建当地植被类型(C_3 、CAM、 C_4)的组成^[1-5],进而能够反映古环境的干旱程度^[18-19]。然而,在陆生蜗牛化石大量保存的黄土沉积序列中,蜗牛壳体文石会在一定层位开始部分转变为方解石^[20],该过程会导致其稳定同位素组成发生变化^[21],进而影响古气候重建。

国内外对于文石方解石化过程的研究多集中于样品研磨过程中文石方解石含量变化、溶液中矿物沉积后水体和矿物的稳定同位素分馏、高温高压下文石方解石化重建 P (压力)- T (温度)- t (时间)界线等方面^[22-27],而对于文石方解石固相转变中碳同位素组成变化的机理还不清晰。文石是高压稳定相矿物,方解石是高温稳定相矿物^[22],因此,温度升高会促使文石方解石化;理论上,在蜗牛壳体沉积过程中,随着埋藏深度的增加,压力会逐渐上升,导致壳体文石方解石化不易发生^[28]。然而在陕西洛川地区和甘肃西峰地

区黄土剖面研究中发现^[20],蜗牛壳体文石方解石化出现在 L5 层和 L6 层之间。干态沉积环境条件下,文石方解石化的速率相当缓慢,因此,时间可能是导致文石相变的主要因素,同时温度也是影响文石相变的主要因素^[29]。由于蜗牛壳体文石方解石化现象比较常见,所以对利用壳体碳同位素重建古环境有着明显影响。基于此,本文对陆生蜗牛 *Achatina fulica* 壳体文石进行不同温度的高温实验,同时通过不同加热时间的设定来探讨生物成因文石方解石化过程及其对碳同位素组成的影响,从而为利用蜗牛壳体碳同位素组成进行古环境重建提供基础数据。

1 实验步骤与分析方法

实验采用陆生腹足类褐云玛瑙螺 *Achatina fulica* (图 1) 的壳体矿物为研究对象。将选定样品用去离子水清洗后,用酒精浸泡 12 h,然后用超声波清洗 0.5 h,去除附着有机质和一些残留肉体,在 40 °C 的烘箱中烘干;进而将整个壳体置于玛瑙研钵



图 1 陆生蜗牛 *Achatina fulica*

Fig. 1 *Achatina Fulica* Land Snail

中磨碎,通过 100 目(孔径为 0.150 mm)筛筛分样品,取一半粉末样品放入玻璃试管密封后,置于干燥皿中待用,另一半样品在室温下加入 10% 的双氧水浸泡约 48 h,以彻底除去壳体附着的有机质,40 °C 烘干后置于干燥皿中待用。

高温实验在温控箱式马弗炉(上海精宏 SXL-1016 型温控箱式马弗炉)中进行,温度设置从 200 °C 到 600 °C,时间设置从 1 h 到 8 h,升温速率为 10 °C · min⁻¹。室温时,放入样品,升温至设定温度(仪器温度波动为 ±3 °C),按照设定时长加热运行。降温时,所有实验都采用仪器预设速率,降温到室温后打开舱门,取出样品。

矿物含量(质量分数,下同)利用 X 射线衍射进行确定,采用日本理学 Rigaku Dmax-Rapid II 型点光源面探测器 X 射线衍射仪进行测试。仪器的工作条件为:靶材为 Mo(Mo-K_α 波长为 0.71 Å),功率为 4 500 W,准直管入射线束斑直径为 0.1 mm,样品管直径为 0.5 mm,无背景样品管,曝光时间为 9 min。利用 Jade 6.0 软件计算文石和方解石特征峰的峰面积比值,从而得到矿物含量。其表达式为

$$F_c = I_c / (I_A + I_c) \times 100\% \quad (1)$$

式中: F_c 为方解石在样品中所占的相对含量; I_A 和 I_c 分别为文石和方解石特征峰的峰面积,其中文石选取 111 面,方解石选取 104 面^[30];方解石和文石含量之和为 100%。

最新研究表明,生物碳酸盐上有机质的存在对矿物鉴定没有影响^[31],因此,矿物定量数据不会受到有机质的影响。

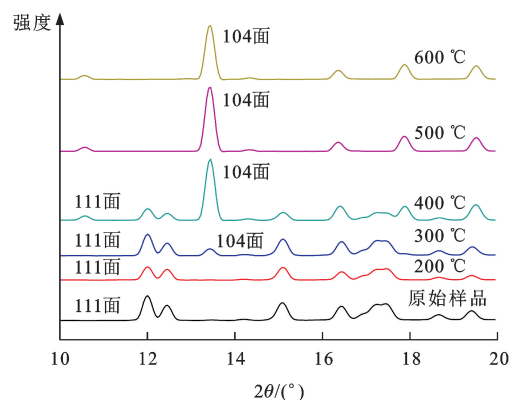
所有样品的碳同位素组成均由 Picarro G2131-i CO₂ 碳同位素分析仪通过磷酸法反应而测得,仪器的工作原理为激光光谱扫描光腔衰荡技术(WSC-RDS),其中原始样品测试 3 次,蜗牛壳体重、轻同位素丰度比值(¹³C/¹²C)用相对于国际标准物质 PDB 的千分偏差表示。其中,实验室采用的标准样品为 NBS-18,仪器碳同位素组成的测试精度优于 0.3‰。

2 结果分析与讨论

2.1 文石方解石化过程中方解石含量变化

X 射线衍射图谱(图 2)显示,随着温度从 200 °C 升高到 600 °C,文石 111 面特征峰的峰强和峰高相对减少,而新生成的方解石 104 面特征峰的峰强和峰高相对增加。其中,300 °C 开始出现方解石的特征峰,进而得出方解石含量随着温度升高而增加。

根据实验结果(表 1),温度在 200 °C 时,加热



104 面为方解石特征峰;111 面为文石特征峰;2θ 为衍射角

图 2 不同加热温度下蜗牛壳体 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD Patterns of Snail Shell in Different Heating Temperatures

300 min 后,无论是否采用双氧水处理的样品方解石含量均为 0,表明即使加热时间较长,壳体文石仍未发生方解石化。但从 300 °C 开始,方解石含量随着温度的变化如下:300 °C 时,从 60 min 到 300 min,文石均没有向方解石转变,但 360 min 以后,有少量的文石向方解石转变[图 3(a)];400 °C 时,60 min 开始,未采用双氧水处理的样品中就有 69.8% 的文石开始转变成方解石,并且大体上随着时间增加,方解石含量也有所增加[图 3(b)];500 °C 和 600 °C 时,从 60 min 开始,文石就可以完全转变成方解石[图 3(c)、(d)]。由此可见,生物成因的文石方解石化在 300 °C 就已经开始,这与无机成因的文石方解石化所需要的 450 °C 相比^[32],相变温度有所降低,这种差异性可能是生物成因的文石具有明显的晶体取向,以及有机质和无机 CaCO₃ 结合等引起矿物结构上的差异造成的^[33]。

通过对比图 3(a)、(b)以及图 4 中温度为 300 °C 和 400 °C 的数据,可以发现是否采用双氧水处理对方解石含量产生一定的影响。未采用双氧水处理的样品方解石含量比采用双氧水处理的样品普遍要低。双氧水处理会减少或去除壳体有机质,因此,有机质的存在阻碍文石方解石化过程。

从图 3、4 可以看出,温度是蜗牛壳体发生文石方解石化的主导因素,时间也会影响矿物相转变。结果表明,加热形成的方解石含量随着加热时间增加而增加,但矿物含量的定量方法存在 5% 的误差,导致部分样品中的方解石含量并没有出现随着时间的增加呈现线性增加的趋势(图 3)。由此可见,短时间条件下文石方解石化过程中,温度起着更为重要的作用(图 4)。200 °C 时,温度较低,很难达到有

表 1 不同加热温度和时间下碳同位素组成

Tab. 1 Carbon Isotope Compositions in Different Heating Temperatures and Time

样品编号	T/℃	t/min	方解石含量/%	δ ¹³ C 值/‰	样品编号	T/℃	t/min	方解石含量/%	δ ¹³ C 值/‰
A-1	200	300	0.0	−6.81	B-1	200	300	0.0	−6.89
A-2	300	60	0.0	−6.82	B-2	300	60	0.0	−6.98
A-3	300	120	0.0	−6.46	B-3	300	120	0.0	−6.61
A-4	300	180	0.0	−6.39	B-4	300	180	0.0	−6.68
A-5	300	240	0.0	−6.81	B-5	300	240	0.0	−6.82
A-6	300	300	0.0	−6.77	B-6	300	300	0.0	−6.89
A-7	300	330	2.1	−6.73	B-7	300	330	5.0	−6.61
A-8	300	360	3.5	−6.43	B-8	300	360	7.4	−6.73
A-9	300	390	4.1	−6.61	B-9	300	390	6.8	−6.60
A-10	300	420	2.0	−6.61	B-10	300	420	8.0	−6.74
A-11	300	480	4.0	−6.64	B-11	300	480	10.0	−6.70
A-12	400	60	69.9	−6.92	B-12	400	60	79.8	−7.04
A-13	400	120	74.2	−6.98	B-13	400	120	78.9	−6.93
A-14	400	180	81.0	−7.07	B-14	400	180	82.0	−6.95
A-15	400	240	85.3	−7.13	B-15	400	240	86.4	−7.07
A-16	400	300	81.3	−7.07	B-16	400	300	84.9	−6.81
A-17	400	360	79.2	−6.76	B-17	400	360	74.8	−6.77
A-18	400	420	79.6	−7.00	B-18	400	420	72.8	−6.82
A-19	400	480	70.4	−6.82	B-19	400	480	86.2	−6.75
A-20	500	60	100.0	−7.24	B-20	500	60	100.0	−7.35
A-21	500	120	100.0	−7.30	B-21	500	120	100.0	−7.22
A-22	500	180	100.0	−7.21	B-22	500	180	100.0	−7.38
A-23	500	240	100.0	−7.45	B-23	500	240	100.0	−7.40
A-24	500	300	100.0	−7.38	B-24	500	300	100.0	−7.34
A-25	500	480	100.0	−7.55	B-25	500	480	100.0	−7.37
A-26	600	60	100.0	−7.31	B-26	600	60	100.0	−7.35
A-27	600	120	100.0	−7.44	B-27	600	120	100.0	−7.64
A-28	600	180	100.0	−7.62	B-28	600	180	100.0	−7.33
A-29	600	240	100.0	−7.54	B-29	600	240	100.0	−7.45
A-30	600	360	100.0	−7.44	B-30	600	360	100.0	−7.13
A-31	600	480	100.0	−7.78	B-31	600	480	100.0	−7.68

注:编号以 A 开头的为未采用双氧水处理的样品,编号以 B 开头的为采用双氧水处理的样品。

机质分解和文石方解石化所需要的能量,从而导致矿物的生长速率和成核速率都较低;500℃和600℃时,文石方解石化过程中缺少成核过程^[23]。其次,相对温度而言,时间对方解石含量变化影响不大(图4)。结合张刚生等的差热数据^[34],合浦珠母贝的有机质分解温度峰值为315℃~433℃;根据本次实验也可以发现,该温度范围内刚好是蜗牛文石方解石化明显阶段。由此可以推断,有机质在矿物发生相变的过程中优先分解并吸收能量,从而使得

矿物吸收的能量降低,进而文石方解石化过程减弱,在这个过程中有机质起到保护作用^[35]。同时,由于生物碳酸盐常常存在微量元素(Mg、Sr等),其含量也会影响文石方解石化。微量元素含量越高,越会抑制文石方解石化^[36],从而提高蜗牛壳体文石方解石化过程的温度并延迟所需时间。

2.2 高温加热后碳同位素组成变化规律

原始的和通过双氧水处理的样品碳同位素组成均为−6.7‰(表2),表明有机质存在与否,对于测试

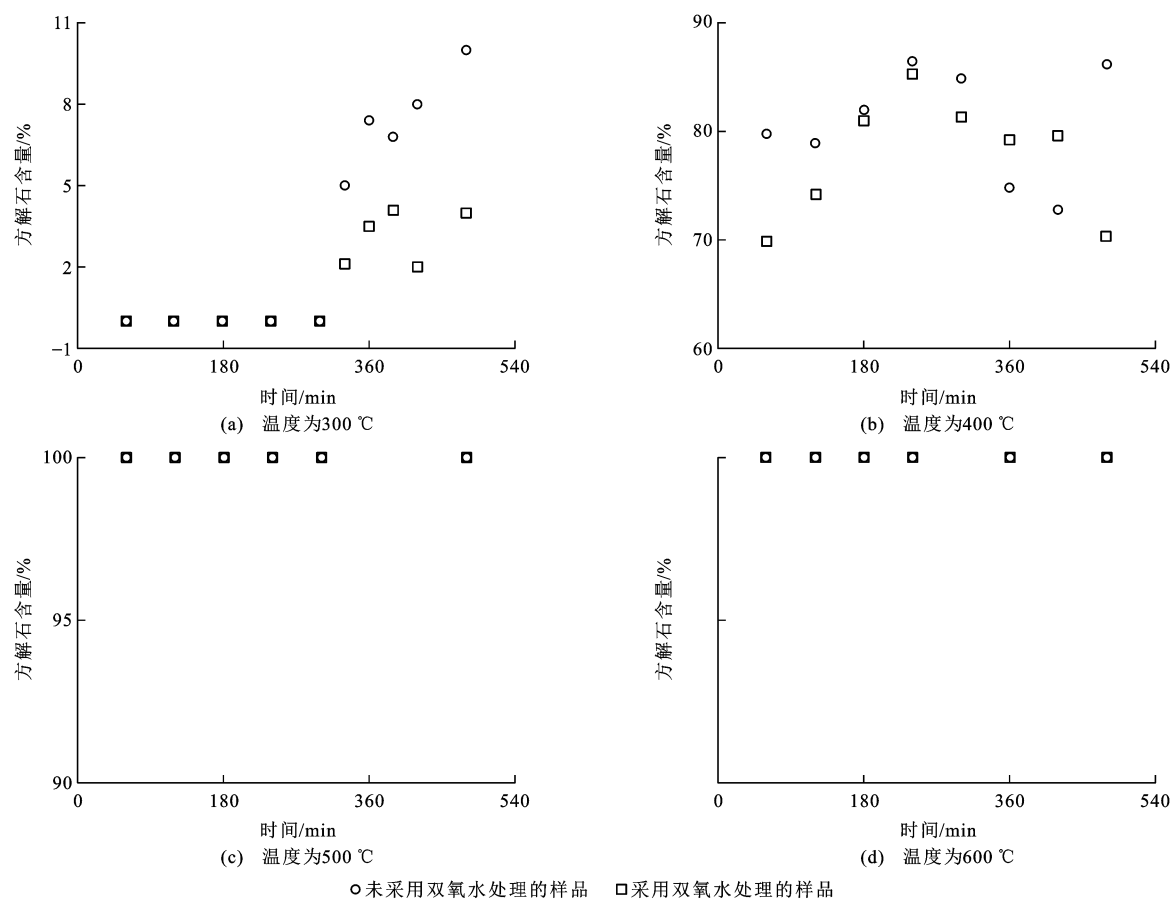


图 3 方解石含量随加热时间的变化趋势

Fig. 3 Variation Trends of Contents of Calcite with Heating Time

表 2 原始样品碳同位素组成

Tab. 2 Carbon Isotope Compositions of Original Samples

样品编号	$\delta^{13}\text{C}$ 值/ ‰	$\delta^{13}\text{C}$ 平均值/ ‰	标准差
A-1	-6.66	-6.7	0.09
A-2	-6.75		
A-3	-6.69		
B-1	-6.73	-6.7	0.07
B-2	-6.70		
B-3	-6.66		

原始壳体碳酸盐的碳同位素组成没有影响。从图 5、6 可以看出:200 ℃时,样品碳同位素组成相较于原始样品偏负 0.2‰;300 ℃时,样品碳同位素组成相较于原始样品变化为-0.3‰~0.3‰;400 ℃时,样品碳同位素组成相较于原始样品变化为-0.4‰~-0.1‰;500 ℃时,样品碳同位素组成相较于原始样品变化为-0.9‰~-0.5‰;600 ℃时,样品碳同位素组成相较于原始样品变化为-1.1‰~-0.4‰。由此可见,随着温度增加,加热样品的碳同位素组成偏负更明显。另外,有机质也会对碳同位素组成产生较小的影响(图 6、7),引起碳同位素分馏值变化规

律不一致。随着温度的升高,加热后样品的碳同位素分馏值呈现偏负的趋势。

样品碳同位素组成与方解石含量无关。虽然整体上方解石含量的增加会导致碳同位素组成偏负,然而温度在 500 ℃和 600 ℃时(图 5、6),即便文石已完全转变为方解石,碳同位素组成随着加热时间的变化仍在继续下降,说明碳同位素组成与方解石含量无关,此时碳同位素组成变化并不是矿物相变过程导致的,可能是壳体 CaCO_3 与空气中其他碳源发生碳同位素交换有关。根据 Staudigel 等的研究^[21],真空条件下对文石质的石笋进行加热,转变成方解石的样品碳同位素组成相比较于原始样品碳同位素组成的变化在仪器误差范围内,进一步说明矿物相变过程不会发生碳同位素分馏。

2.3 高温条件下碳同位素组成变化机制

在空气条件下蜗牛壳体高温实验中,无论是否采用双氧水处理,加热后样品碳同位素组成与原始样品的分馏值为-1.1‰~0.3‰(图 7),远大于测试仪器的精度(0.3‰)。由此推断,蜗牛壳体碳同位素在实验过程中发生了碳同位素交换反应。根据

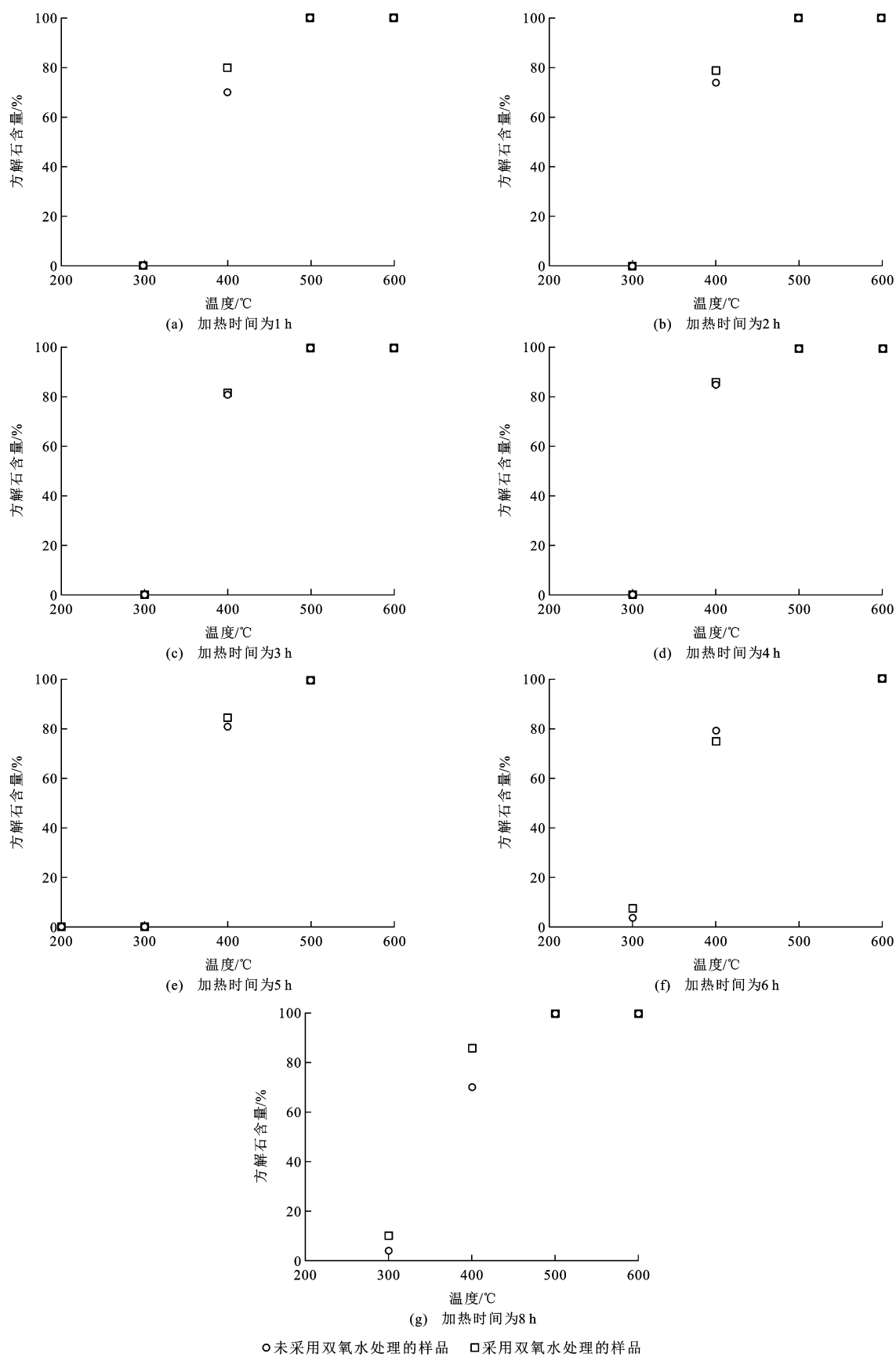
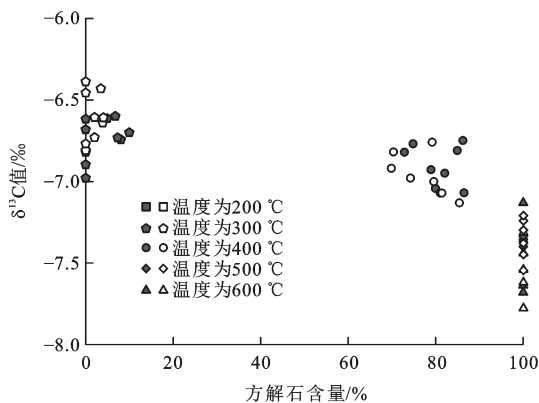


图4 方解石含量随加热温度的变化趋势

Fig. 4 Variation Trends of Contents of Calcite with Heating Temperatures



空心图例为未采用双氧水处理的样品,实心图例为采用双氧水处理的样品

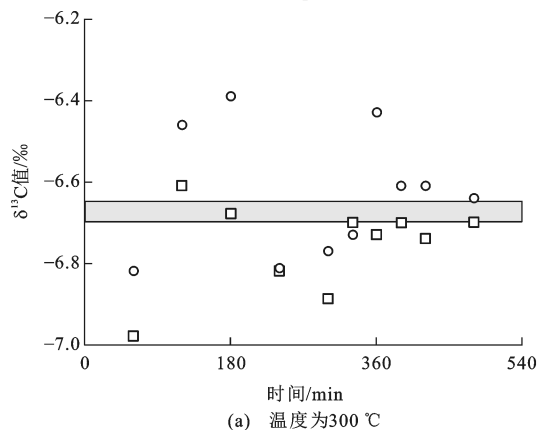
图5 碳同位素组成随方解石含量的变化趋势

Fig. 5 Variation Trends of Carbon Isotope Compositions with Contents of Calcite

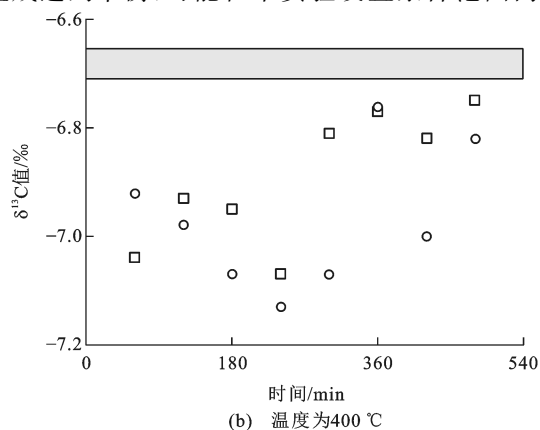
Staudigel 等的研究^[21],在 CO₂ 气体的背景(大气 CO₂ 碳同位素组成相比文石碳同位素组成偏负)下,对文石进行加热,在方解石化过程中造成样品碳同位素组成偏负。Xu 等提取出实验期间(10 月至 12 月)江苏南京地区大气 CO₂ 碳同位素组成,发现

空气中的 CO₂ 碳同位素组成一天之内变化较为明显(-10‰~-8‰),同时对两年(2013 年和 2014 年)数据取平均值,大气 CO₂ 碳同位素组成为 -8.8‰^[37]。将 -8.8‰ 作为本次实验时大气 CO₂ 碳同位素组成,相比原始蜗牛壳体 CaCO₃ 碳同位素组成(-6.7‰)偏负,证实造成加热后的样品碳同位素组成偏负原因是矿物样品与空气中的 CO₂ 发生碳同位素交换反应。

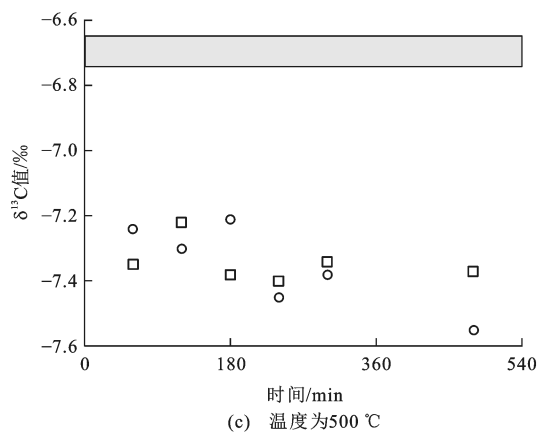
CaCO₃ 与 CO₂ 碳同位素交换反应的过程为:当空气中的 CO₂ 受热,内部的 C—O 键断裂,断裂的 C 与壳体 CaCO₃ 同样断裂的 C—O 键中 C 发生了交换重组,同时各自断裂的 O 也会发生交换重组。由于 CO₂ 碳同位素组成相比原始样品偏负,所以新生的方解石碳同位素组成相比原始样品偏负。同时,化学键的断裂过程是吸热反应,当温度升高时,蜗牛壳体 CaCO₃ 和空气成分 CO₂ 的 C—O 键断裂速度加快,交换速率随之增大,交换程度就会增加,导致 CaCO₃ 碳同位素组成负偏移随温度升高而加强。理论上,CaCO₃ 应该最终与空气 CO₂ 的碳氧同位素组成达到平衡,可能在本实验设置条件范围内未达



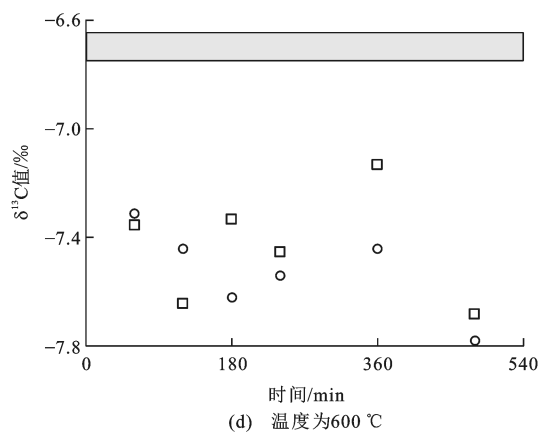
(a) 温度为300 °C



(b) 温度为400 °C



(c) 温度为500 °C

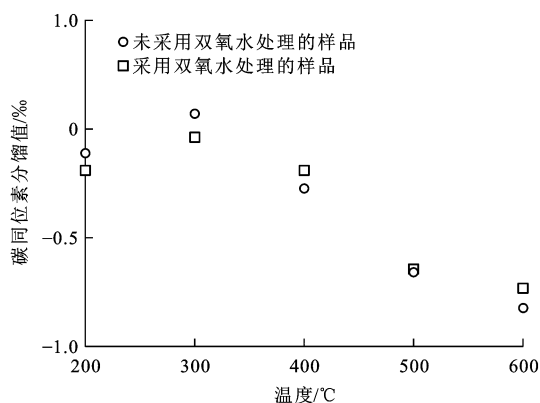


(d) 温度为600 °C

○未采用双氧水处理的样品 □采用双氧水处理的样品 原始样品采用双氧水处理和未采用双氧水处理的测试结果分布范围

图6 碳同位素组成随加热时间的变化趋势

Fig. 6 Variation Trends of Carbon Isotope Compositions with Heating Time



对每组温度下的样品碳同位素组成进行平均,计算
其与原始样品的碳同位素分馏值

图7 加热前后碳同位素分馏值与温度之间的关系
Fig. 7 Relationship Between the Fractionation of Carbon
Isotope Compositions and Temperature Before
and After Heating

到平衡,因而未观测到。而存在反应后 CaCO_3 碳同位素组成比原始样品偏正的现象,可能是因为个别样品在空气中加热时 CO_2 碳同位素组成出现偏正的波动。

由此可见,在没有外来碳源的条件(例如真空条件)下,蜗牛壳体 CaCO_3 碳同位素组成不会随加热温度和时间的变化而变化,也不受文石同质多象转变程度的影响,但在空气条件下加热,与大气 CO_2 存在碳同位素交换反应,会受到空气中 CO_2 碳同位素组成的影响。因此,在利用文石类生物碳酸盐稳定同位素组成进行古气候重建时,需要进行矿物相的鉴定,同时考虑 CaCO_3 矿物在保存过程中可能存在的同位素交换现象,避免碳同位素组成偏差导致的结果不准确。同时,对于地质埋藏的文石质样品来说,如果样品出现部分方解石化,也表明样品在埋藏过程中经历明显的烘烤加热事件,对于恢复地质上热事件也有所借鉴。

3 结 语

空气背景高温加热实验条件下,加热温度和时间均影响陆生蜗牛壳体文石方解石化过程。其中,温度是主要影响因素;双氧水处理也会对文石方解石化产生一定作用;同时,实验后样品碳同位素组成发生改变,随着温度上升和加热时间延长,加热后样品碳同位素组成降低,可能与空气中 CO_2 进行了碳同位素交换反应。

南京大学潘宇观老师对于样品 X 射线衍射数据测试进行了指导,蔡元峰老师在 X 射线衍射数据

处理上进行了指导,在此一并致谢。

参考文献:

References :

- [1] STOTT L D. The Influence of Diet on the $\delta^{13}\text{C}$ of Shell Carbon in the Pulmonate Snail *Helix Aspersa* [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 195 (3/4): 249-259.
- [2] METREF S, ROUSSEAU D D, BENTALEB I, et al. Study of the Diet Effect on $\delta^{13}\text{C}$ of Shell Carbonate of the Land Snail *Helix Aspersa* in Experimental Conditions [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 211(3/4): 381-393.
- [3] BALAKRISHNAN M, YAPP C J, THELER J L, et al. Environmental Significance of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Ratios of Modern Land-snail Shells from the Southern Great Plains of North America [J]. Quaternary Research, 2005, 63(1): 15-30.
- [4] YANES Y, ROMANEK C S, DELGADO A, et al. Oxygen and Carbon Stable Isotopes of Modern Land Snail Shells as Environmental Indicators from a Low-latitude Oceanic Island [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(14): 4077-4099.
- [5] PRENDERGAST A L, STEVENS R E, HILL E A, et al. Carbon Isotope Signatures from Land Snail Shells: Implications for Palaeovegetation Reconstruction in the Eastern Mediterranean [J]. Quaternary International, 2017, 432: 48-57.
- [6] BAO R, SHENG X F, TENG H H, et al. Reliability of Shell Carbon Isotope Composition of Different Land Snail Species as a Climate Proxy: A Case Study in the Monsoon Region of China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 228: 42-61.
- [7] 刘东生. 黄土与环境 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
LIU Dong-sheng. Loess and Environment [M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [8] ROUSSEAU D D. Statistical Analyses of Loess Molluscs for Paleocological Reconstructions [J]. Quaternary International, 1990, 7/8: 81-89.
- [9] WU N Q, ROUSSEAU D D, LIU T S, et al. Orbital Forcing of Terrestrial Mollusks and Climatic Changes from the Loess Plateau of China During the Past 350 ka [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, 106(D17): 20045-20054.
- [10] MARCOLINI F, BIGAZZI G, BONADONNA F P, et al. Tephrochronology and Tephrostratigraphy of Two Pleistocene Continental Fossiliferous Successions from Central Italy [J]. Journal of Quaternary Science, 2003, 18

- (6):545-556.
- [11] LI F J, WU N Q, PEI Y P, et al. Wind-blown Origin of Dongwan Late Miocene-Pliocene Dust Sequence Documented by Land Snail Record in Western Chinese Loess Plateau[J]. *Geology*, 2006, 34(5):405-408.
- [12] WU N Q, CHEN X Y, ROUSSEAU D D, et al. Climatic Conditions Recorded by Terrestrial Mollusc Assemblages in the Chinese Loess Plateau During Marine Oxygen Isotope Stages 12-10[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2007, 26(13/14):1884-1896.
- [13] LI F J, ROUSSEAU D D, WU N Q, et al. Late Neogene Evolution of the East Asian Monsoon Revealed by Terrestrial Mollusk Record in Western Chinese Loess Plateau: From Winter to Summer Dominated Sub-regime[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(3/4):439-447.
- [14] PREECE R C, DAY S P. Special Paper: Comparison of Post-glacial Molluscan and Vegetational Successions from a Radiocarbon-dated Tufa Sequence in Oxfordshire[J]. *Journal of Biogeography*, 1994, 21(5):463-478.
- [15] EVANS J G. Land Snails in Archaeology[M]. Seminar Press, 1972.
- [16] 刘宗秀, 顾兆炎, 吴乃琴, 等. 食物控制的陆生蜗牛碳同位素组成[J]. *科学通报*, 2006, 51(20):2410-2416.
LIU Zong-xiu, GU Zhao-yan, WU Nai-qin, et al. Diet Control on Carbon Isotopic Composition of Land Snail Shell Carbonate[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(20):2410-2416.
- [17] 朱莉莉, 鲍睿, 盛雪芬. 环境因素对蜗牛 *Achatina fulica* 壳体碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 组成影响的实验研究[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(2):357-364.
ZHU Li-li, BAO Rui, SHENG Xue-fen. Experimental Study on the Effect of Environmental Factors on the Carbon Stable Isotope Composition of the Snail *Achatina Fulica* Shell Carbonate[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(2):357-364.
- [18] GOODFRIEND G A, MAGARITZ M. Palaeosols and Late Pleistocene Rainfall Fluctuations in the Negev Desert[J]. *Nature*, 1988, 332:144-146.
- [19] GOODFRIEND G A. Rainfall in the Negev Desert During the Middle Holocene, Based on ^{13}C of Organic Matter in Land Snail Shells[J]. *Quaternary Research*, 1990, 34(2):186-197.
- [20] 盛雪芬, 陈骏, 蔡元峰, 等. 黄土沉积中蜗牛壳体矿物相转变现象[J]. *科学通报*, 2005, 50(7):698-702.
SHENG Xue-fen, CHEN Jun, CAI Yuan-feng, et al. Aragonite-calcite Transformation in Fossil Snail Shells of Loess Sequences in Loess Plateau, Central China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(7):698-702.
- [21] STAUDIGEL P T, SWART P K. Isotopic Behavior During the Aragonite-calcite Transition: Implications for Sample Preparation and Proxy Interpretation[J]. *Chemical Geology*, 2016, 442:130-138.
- [22] 周根陶, 郑永飞. 碳酸钙同质多象转变过程中氧同位素分馏的实验研究[J]. *地质学报*, 2001, 75(2):267-276.
ZHOU Gen-tao, ZHENG Yong-fei. Experimental Studies of Oxygen Isotope Fractionation in the Polymorphic Transformation of CaCO_3 Minerals[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2001, 75(2):267-276.
- [23] HUANG W L. Synthetic Polycrystalline Aragonite to Calcite Transformation Kinetics: Experiments at Pressures Close to the Equilibrium Boundary[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2003, 79(3/4):243-258.
- [24] ZHOU G T, ZHENG Y F. An Experimental Study of Oxygen Isotope Fractionation Between Inorganically Precipitated Aragonite and Water at Low Temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(3):387-399.
- [25] 付培歌, 郑海飞. 高温高压下文石和方解石的拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6):1557-1561.
FU Pei-ge, ZHENG Hai-fei. Raman Spectra of Aragonite and Calcite at High Temperature and High Pressure[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6):1557-1561.
- [26] LI T T, SUN F F, LI F C, et al. Effects of Dry Grinding on the Structure and Granularity of Calcite and Its Polymorphic Transformation into Aragonite[J]. *Powder Technology*, 2014, 254:338-343.
- [27] 万国坤, 张刚生. 机械力研磨引起的生物成因文石和方解石的低温可逆相变[J]. *矿物岩石*, 2014, 34(2):8-12.
WAN Guo-kun, ZHANG Gang-sheng. Reversible Transformation Between Aragonite and Calcite Induced by Mechanical Milling at Low Temperature[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2014, 34(2):8-12.
- [28] HACKER B R, RUBIE D C, KIRBY S H, et al. The Calcite \rightarrow Aragonite Transformation in Low-Mg Marble: Equilibrium Relations, Transformation Mechanisms, and Rates[J]. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, 2005, DOI:10.1029/2004JB003302.
- [29] LIN S J, HUANG W L. Polycrystalline Calcite to Aragonite Transformation Kinetics: Experiments in Synthetic Systems[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, DOI:10.1007/s00147-005-0033-0.

- trology, 2004, 147(5): 604-614.
- [30] SWART P K, JAMES N P, MALLINSON D, et al. 10. Data Report: Carbonate Mineralogy of Sites Drilled During Leg 182[C]// HINE A C, FEARY D A, MALONE M J. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. College Station: Ocean Drilling Program, 1998: 1-14.
- [31] SMITH A M, KEY J M M, HENDERSON Z E, et al. Pretreatment for Removal of Organic Material Is Not Necessary for X-ray-diffraction Determination of Mineralogy in Temperate Skeletal Carbonate[J]. Journal of Sedimentary Research, 2016, 86(12): 1425-1433.
- [32] WARDECKI D, PRZENIOSLO R, BRUNELLI M. Internal Pressure in Annealed Biogenic Aragonite[J]. CrystEngComm, 2008, 10(10): 1450-1453.
- [33] REN F Z, WAN X D, MA Z H, et al. Study on Microstructure and Thermodynamics of Nacre in Mussel Shell[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 367-370.
- [34] 张刚生, 贾太轩, 丁世磊, 等. 合浦珠母贝珍珠层的差示扫描量热分析[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7(3): 20-22.
- ZHANG Gang-sheng, JIA Tai-xuan, DING Shi-lei, et al. Differential Scanning Calorimetry Analysis of Nacreous Layer from Bivalve Shells of *Pinctada Martensii* [J]. Journal of Gems and Gemology, 2005, 7(3): 20-22.
- [35] ANDRUS C F T, CROWE D E. Alteration of Otolith Aragonite: Effects of Prehistoric Cooking Methods on Otolith Chemistry[J]. Journal of Archaeological Science, 2002, 29(3): 291-299.
- [36] LIU M, YUND R A. Transformation Kinetics of Polycrystalline Aragonite to Calcite: New Experimental Data, Modelling, and Implications[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, 114(4): 465-478.
- [37] XU J P, LEE X H, XIAO W, et al. Interpreting the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratio of Carbon Dioxide in an Urban Airshed in the Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(5): 3385-3399.

鄂尔多斯盆地南缘构造特征及演化学术研讨会纪要

2018 年 4 月 28 日至 29 日,由中国石油学会石油地质专业委员会盆地分析学组、构造学组及陕西省石油学会石油地质专业委员会主办,西北大学地质学系承办的“鄂尔多斯盆地南缘构造特征及演化学术研讨会”在西安顺利召开。

本次会议由中国石油学会石油地质专业委员会盆地分析学组副组长兼秘书长西北大学任战利研究员和中国石油学会石油地质专业委员会构造学组组长中国地质大学(北京)何登发教授共同发起和召集,来自中国石油学会、陕西省石油学会、中国地质大学(北京)、西北大学、浙江大学、成都理工大学、中国石油勘探开发研究院、中国石油长庆油田勘探开发研究院、中国石油集团东方地球物理公司研究院长庆分院、中国石化勘探开发研究院、中国石化华北油气分公司、中国地质调查局西安地质调查中心等 10 余家单位的 60 余位代表参加了会议。

本次会议聚焦鄂尔多斯盆地南缘构造特征及演化,17 位代表紧密围绕鄂尔多斯盆地南缘基底结构、盆地演化-改造、秦岭造山带演化及盆山关系等议题进行了报告,交流了鄂尔多斯盆地南缘最新研究进展,总结了存在的主要问题,与会代表畅所欲言,讨论热烈,学术氛围浓厚。会后,参会代表针对鄂尔多斯盆地南缘构造变形样式、“唐王陵”砾岩特征及时代等科学问题开展了野外实地考察及深入讨论,进一步加深了对鄂尔多斯盆地南缘构造变形及演化的认识。

本次会议主题明确、特色鲜明,产、学、研多部门结合共同参与,沉积盆地与造山带研究密切结合,对推动盆地动力学、盆山关系理论研究的不断深入及油气等矿产勘探进程具有重要意义。