

“巫山黄土”氧化物地球化学特征与古气候记录

张玉芬¹ 李长安^{2,3} 熊德强¹ 周 耀¹ 孙习林³

(1. 中国地质大学地球物理与空间信息学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 根据 73 个“巫山黄土”样品的氧化物测试结果, 对“巫山黄土”氧化物地球化学特征和记录的古气候特征进行了分析和讨论, 结果表明: (1) “巫山黄土”主要的化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 , ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 的平均含量大于洛川黄土和甘孜黄土, 与洛川古土壤接近, 小于安徽宣城风积红土和镇江下蜀土; (2) “巫山黄土” SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量具有随深度逐渐减少, 而 FeO 、 CaO 、 Na_2O 、 P_2O_5 含量则呈现逐渐增多的特点; (3) 巫山剖面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值变化曲线与全铁含量曲线显示明显的正相关, 而与 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 曲线呈反相关; (4) “巫山黄土”的残积系数和风化指数由老到新其量值逐渐变小, 而退碱系数的量值却是逐渐变大的; (5) “巫山黄土”堆积时该区古气候总体上较北方黄土堆积时要偏暖湿, 沉积物遭受的淋溶及氧化作用强度与洛川古土壤相当, 明显强于北方洛川黄土和川西的甘孜黄土, 但较安徽的宣城风积红土和镇江下蜀土要弱。剖面中沉积介质的酸度由下向上逐渐减弱, 碱度加强, 表生带所遭受的风化作用强度愈来愈弱, 风尘堆积的沉积环境则由开始的较为偏湿润逐渐向偏干凉方向发展。(6) “巫山黄土”堆积时期古气候演变还具有阶段性特点, 以剖面 6~6.5 m 为界可分为上下两段, 下段古气候总体较上段偏温湿, 气候冷(干)暖(湿)波动频繁、波动幅度较大, 而上段古气候相对较为干冷, 气候比较稳定, 波动幅度也较小。

关键词: “巫山黄土”; 氧化物地球化学; 古气候特征; 长江上游

中图分类号: P534.63; P532

文献标志码: A

文章编号: 1000-3657(2013)01-0352-09

第四纪沉积物记录和保存了它们形成时的气候环境信息, 不同的气候环境条件决定了沉积物中化学元素和同位素的分布规律和特征。研究沉积物中与气候环境有关的元素和同位素的地球化学特征, 揭示它们在环境演变过程中的地球化学行为, 可为重建第四纪以来的古气候演化序列和环境演变过程提供重要依据^[1]。尤其是风尘堆积的地球化学特征与古气候变化密切相关^[2-9], 因此, 地球化学分析是风尘堆积沉积物研究中提取古环境信息的重要途径。近年来笔者在长江上游的三峡地区野外考察发现, 在长江三峡地区的沟谷及坡地上零星分布着厚度 1~10 多米不等的黄土堆积。笔者重点对分布在巫山县境内的巫山剖面地理坐标 $\text{N}31^\circ 4' 38.8''$, $\text{E}109^\circ 12' 46.6''$)^[10-11]进行了系统的采样和测试, 并已对其粒

度、磁化率特征及成因进行了初步研究^[10-11]。光释光(OSL)年龄测试表明该剖面底部年代大约是晚更新世早期, 其年龄为 100 kaB.P. 左右。本文作为该项研究的一部分, 拟通过该剖面的氧化物地球化学特征分析结果, 来揭示“巫山黄土”堆积过程中的化学风化作用, 探讨和分析长江上游巫山地区的气候环境演变规律。

1 实验样品的采集和测试

采样时剥去剖面上表层土, 向剖面内挖 0.15 m 深的竖槽, 从剖面顶部开始, 在槽内壁自上而下以 10 cm 间隔连续取样, 共采集地球化学样品 146 件^[1]。并对每组样品都分开密封保存, 并按取样点位置进行分类。为之后样品测量及数据处理做准备。室内根据

收稿日期: 2012-11-09; 改回日期: 2013-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(40971008 和 40771213)及中国地质调查局项目(1212010814057 和 1212011121142)联合资助。

作者简介: 张玉芬, 女, 1957 年生, 博士, 教授, 主要从事环境地球物理等方面的教学与研究; E-mail: zhyfcug@163.com。

岩性变化特征不等间距送测了 73 件样品用于地球化学分析。

地球化学样品测试是在国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成,使用仪器为 X 射线荧光光谱仪。首先将样品在常温下自然风干,然后将每件约 5 g 重的样品置于玛瑙研钵中研磨,再用 200 目分析筛筛选后供测试。共测试了 12 种主量元素(氧化物形式,如:SiO₂、Al₂O₃、TF₂O₃、Fe₂O₃、FeO、K₂O、Na₂O、CaO、MgO、MnO、TiO₂、P₂O₅)和烧失量(LOI)。根据多个空白样、重复样及国家标准样(GSS)的分析来监控测试精度与准确度,得出分析的相对偏差,除 FeO 误差>10%外,其他氧化物误差均小于 2.5%。表 1 是“巫山黄土”部分样品氧化物测试统计结果。

2 “巫山黄土”氧化物地球化学特征分析

2.1 氧化物地球化学标志的气候指示意义

根据地球化学理论,表生地球环境下化学元素在淋溶、迁移和积聚过程中,不同的氧化物具有不同的活动性和活动规律。并且沉积物中化学元素的迁移与聚集能力和规律不仅与其本身的理化性质有关,还与其所处的气候环境有着密切的关系^[1,12]。一般氧化物地球化学特征对气候环境有如下的指示意义^[13-15]。

铝元素:铝元素的化学性质稳定,多以 Al₂O₃ 的形式保留在地层中,在温暖潮湿的气候条件下,水介质为酸性,沉积物中易溶元素溶解迁移,Al₂O₃ 相对富集,在干旱气候条件下相对含量则降低。铁元素:铁是变价元素,多以 Fe₂O₃ 与 FeO 形式出现,表生带风化过程中氧化作用越强,地层中 Fe₂O₃ 相对含量越高。全氧化铁含量的变化能成为气候的灵敏反应指标,铁的迁移系数比较低,强烈的淋溶、成壤作用导致了易溶组分的迁移,因此全氧化铁含量的高低反映了土壤化程度的强弱,风成黄土及古土壤中全氧化铁的富集程度是当时植被生长茂密程度、气候状况特别是水分状况的反映^[16]。硅元素:硅在地层中含量最多,并以 SiO₂ 形式保留在沉积层中,易在湿热条件下富集。钙镁元素:钙镁元素是活动性中等或较强的元素,只要是在半干旱—半湿润的气候环境下,CaO 与 MgO 就可以较多地被溶解和迁移。钾钠元素:钾钠元素属碱金属元素,化学性质最活跃,

在干旱气候环境下 K₂O 和 Na₂O 最易富集。

由此可见,我们可以通过分析不同氧化物、氧化物分子比值特征来说明地层所反映的氧化—还原条件、古气候的冷(暖)—干(湿)变化情况。

2.2 “巫山黄土”氧化物地球化学特征分析

由“巫山黄土”主要氧化物测试结果(表 1)可见,“巫山黄土”主要的化学成分为 SiO₂ (平均 66.20%)、Al₂O₃ (平均为 13.35%)、Fe₂O₃ (平均为 4.60%),其次为 CaO、K₂O、MgO、Na₂O、TiO₂、FeO、P₂O₅、MnO₂, 平均含量分别为 3.66%、2.32%、1.60%、1.23%、0.84%、0.69%、0.13%、0.09%。其中“巫山黄土”的 73 件样品中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 三者的平均含量之和为 84.15%,变化于 75.27%~91.58%,其平均值大于洛川黄土(平均值 75.41%)^[9]和甘孜黄土(平均值 76.79%)^[17],与洛川古土壤(平均值 84.04%)^[9]接近,小于安徽宣城风积红土(平均值 88.72%)^[15]和镇江下蜀土(平均值 86.24%)^[13]。“巫山黄土”这种较富硅铝铁现象表明了“在巫山黄土”堆积时期该区气候较北方黄土堆积时要湿润,与洛川古土壤形成时的气候环境较为接近,而较皖南风尘红土堆积时的气候干凉。

从“巫山黄土”氧化物含量及烧失量(LOI)随深度变化情况(图 1)可以看出,巫山剖面化学组成具有以下特点:(1)SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 含量由老到新逐渐减少,而 FeO、CaO、Na₂O、P₂O₅ 含量则呈现由老到新逐渐增多的趋势,MnO、K₂O、MgO 含量由老到新呈现不明显的逐渐增加的趋势;(2)氧化物 SiO₂、Al₂O₃、TF₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 含量在 6 m 以下表现为高值,在 6 m 以上表现为低值,并且在 6.5~10.5 m 段为本剖面的最高值段,且曲线波动幅度也比较大;(3)在整个剖面中各个氧化物组分都有一定程度的变化和波动,其中变化较大的氧化物主要有 CaO、P₂O₅、FeO, 变异系数分别为 0.89、0.24、0.34;(4)SiO₂ 含量和 TiO₂ 含量呈现高度正相关(相关系数 0.93),而与 CaO 含量却呈现高度负相关(相关系数-0.95);(4)Al₂O₃ 含量与 Fe₂O₃ 含量也表现为高度正相关(相关系数 0.93)。通常被作为反映有机质含量的代用指标的烧失量(LOI)曲线变化却与 CaO 含量呈高度正相关,这点与甘孜黄土变化规律一样^[18],而与皖南风尘堆积的却不相同^[15]。产生上述差异的原因有待进一步研究。

表 1 “巫山黄土”部分代表样品氧化物含量(%)
Table 1 Oxide content (%) of typical samples of “Wushan loess”

sample	深度/m	Al ₂ O ₃	TFeO ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	MnO	LOI
WS-LD-9	0.4	12.71	5.00	0.90	4.10	1.29	1.64	7.72	63.23	0.17	2.37	0.81	0.08	7.50
WS-LD-21	1	11.83	4.85	0.90	3.95	1.26	1.59	11.23	61.10	0.17	2.26	0.80	0.08	10.24
WS-LD-29	1.4	12.24	4.96	0.84	4.12	1.27	1.62	8.98	62.63	0.17	2.30	0.80	0.08	8.36
WS-LD-41	2	12.21	4.85	1.03	3.82	1.23	1.71	12.20	59.62	0.20	2.26	0.79	0.07	10.76
WS-LD-49	2.4	12.96	5.08	1.04	4.04	1.21	1.73	7.41	63.11	0.17	2.37	0.81	0.09	7.80
WS-LD-61	3	12.58	5.12	0.86	4.25	1.29	1.62	5.62	65.28	0.15	2.32	0.82	0.08	6.72
WS-LD-69	3.4	12.55	5.14	0.92	4.22	1.35	1.64	4.42	66.40	0.16	2.29	0.82	0.09	6.14
WS-LD-81	4	12.89	5.30	0.99	4.31	1.29	1.68	4.33	65.77	0.16	2.39	0.82	0.09	5.82
WS-LD-89	4.4	13.06	5.29	0.96	4.33	1.32	1.69	4.42	65.43	0.17	2.40	0.83	0.09	5.68
WS-LD-101	5	12.99	5.20	0.88	4.32	1.32	1.64	5.48	64.78	0.16	2.33	0.83	0.08	6.64
WS-LD-109	5.4	13.49	5.28	0.77	4.52	1.31	1.63	2.81	66.76	0.15	2.36	0.84	0.09	5.28
WS-LD-121	6	13.19	5.22	0.85	4.37	1.29	1.55	3.11	67.07	0.14	2.27	0.84	0.09	4.92
WS-LD-129	6.4	14.17	5.41	0.57	4.84	1.14	1.57	1.52	67.35	0.11	2.36	0.86	0.10	4.64
WS-LD-141	7	14.24	5.47	0.49	4.98	1.11	1.55	1.33	67.38	0.10	2.38	0.87	0.10	4.38
WS-LD-149	7.4	14.43	5.66	0.44	5.22	0.92	1.52	1.25	67.13	0.10	2.36	0.89	0.09	6.64
WS-LD-161	8	14.41	5.68	0.44	5.24	1.07	1.51	1.32	67.05	0.08	2.25	0.87	0.07	4.88
WS-LD-169	8.4	14.40	5.82	0.37	5.45	1.08	1.58	1.83	66.16	0.09	2.29	0.86	0.08	5.36
WS-LD-181	9	14.24	5.48	0.44	5.05	1.16	1.56	1.04	67.66	0.11	2.32	0.87	0.08	4.62
WS-LD-189	9.4	14.35	5.86	0.40	5.46	1.16	1.64	1.33	66.45	0.12	2.31	0.84	0.07	5.18
WS-LD-201	10	15.28	6.15	0.36	5.80	1.06	1.73	1.24	64.97	0.12	2.38	0.83	0.08	5.48
WS-LD-209	10.4	15.07	6.03	0.44	5.59	1.09	1.83	1.44	65.06	0.14	2.40	0.84	0.08	5.40
WS-LD-221	11	13.50	5.18	0.62	4.55	1.29	1.57	1.36	68.49	0.12	2.34	0.86	0.11	4.74
WS-LD-228	11.4	13.55	5.20	0.58	4.62	1.26	1.58	1.62	68.13	0.12	2.35	0.87	0.12	4.56
WS-LD-240	12	13.16	5.14	0.48	4.66	1.27	1.48	1.41	69.02	0.10	2.28	0.87	0.12	4.46
WS-LD-248	12.4	12.92	5.04	0.75	4.29	1.37	1.57	3.08	67.55	0.15	2.33	0.83	0.11	5.12
WS-LD-260	13	13.09	5.08	0.53	4.55	1.30	1.50	1.12	69.44	0.11	2.30	0.86	0.12	4.04
WS-LD-269	13.4	13.23	5.04	0.64	4.40	1.24	1.48	1.94	68.68	0.10	2.26	0.87	0.12	4.14
WS-LD-281	14	12.75	4.99	0.36	4.63	1.23	1.37	0.93	70.49	0.08	2.20	0.87	0.09	3.40
WS-LD-289	14.4	13.67	5.45	0.35	5.11	1.19	1.56	0.98	68.35	0.09	2.32	0.86	0.09	3.92
平均值		13.35	5.29	0.69	4.60	1.23	1.60	3.66	66.20	0.13	2.32	0.84	0.09	5.78
最大值		15.28	6.15	1.30	5.80	1.38	1.83	12.20	70.49	0.20	2.40	0.89	0.13	10.90
最小值		11.83	4.85	0.35	3.82	0.84	1.37	0.93	59.62	0.08	2.17	0.78	0.07	3.40
变异系数		0.06	0.06	0.34	0.11	0.091	0.055	0.89	0.04	0.24	0.021	0.03	0.18	

3 “巫山黄土”氧化物在时间序列上的变化特征及其古气候意义

在岩石和沉积物常量元素研究中,元素氧化物和元素氧化物的分子比常被用来作为风化程度的度量。它们包括常用的硅铝率($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、硅铝铁率($\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$)、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 和化学风化指数(CIA)等。

3.1 全氧化铁(TFe_2O_3)指标反映的相对古降水量变化

据孙建中、李徐生等研究表明^[19,15],全氧化铁含量的变化能成为气候的灵敏反应指标,铁的迁移系数比较低,强烈的淋溶、成壤作用导致了易溶组分的迁移,因此全氧化铁含量的高低反映了土壤化程度的强弱,风成黄土及古土壤中全氧化铁的富集程度是当时植被生长茂密程度、气候状况特别是水分状况的反映^[15]。由此可见,风尘堆积序列的全氧化铁含量主要反映的亦是淋溶作用的强弱,淋溶越强,易溶

组分迁移越多,全氧化铁相对富集越甚,含量越高;反之,则含量越低。因此,利用“巫山黄土”全氧化铁在剖面中的变化规律,可以分析研究该区古降水量的相对变化。

由图 1 中 TFe_2O_3 含量随深度变化曲线我们可以看到,“巫山黄土”全氧化铁在剖面中有如下的变化特点和规律:(1)全氧化铁含量值由老到新有逐渐变小的趋势,明显地指示了“巫山黄土”堆积以来该区气候总的发展趋势是湿润程度逐渐降低,干燥程度逐渐加强,这与粒度参数粒径是逐渐变粗的变化趋势是一致的^①;(2)以 6.5 m 为界,可将曲线明显分为上、下两段。下段全氧化铁含量及变化幅度均明显高于上半段,表明剖面下部气候干-湿的波动要比上部剧烈。其中 6.5~10.5 m 段为本剖面的最高值段和波动幅度最强的段。通过与野外剖面岩性特征描述对比,发现剖面中全氧化铁的高值段(波峰段)主要对应于土壤化程度相对较高的堆积层段,指示了较湿润的气候条件和环境,而全氧化铁的低值段(波

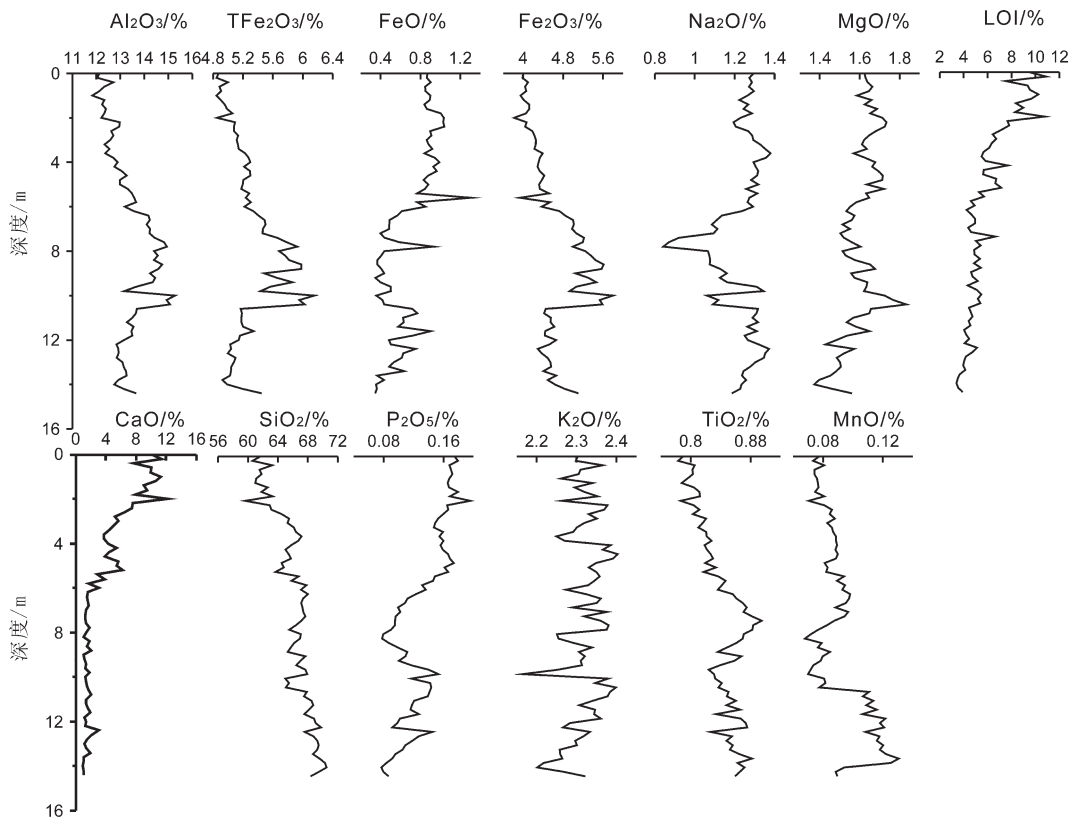


图 1 “巫山黄土”氧化物含量及烧失量(LOI)随深度变化
Fig.1 Variations of major chemical and LOI compositions (%) with the depth of “Wushan loess”

① 罗昊,“巫山黄土”磁性特征及古气候环境意义,中国地质大学(武汉)硕士论文,2011.

谷段)多出现于棕黄色堆积层段,反映了较偏干燥的气候环境。

3.2 硅铝铁率($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$)指示的风化强度变化

风尘堆积物属于冷气候条件下风力作用的产物,其化学成分主要与物源区母岩的化学成分和原始物质在搬运、堆积中的物理分异有关。在气候条件相对湿热、植被较为茂密、风尘堆积作用十分缓慢或堆积间断时期,就有利于风化作用的进行,这就是古土壤的发育时期。一般后期的风化作用会对其化学组分有所改造,但程度远不如古土壤形成时期严重,因此剖面样品的化学成分(组分的)变化特点大体可以代表其堆积时期的表生地球化学环境和古气候状况。这也是利用地球化学元素特征进行古气候古环境重建的基础^[12,15]。

在表生带的风化过程中,各种铝硅酸盐矿物都可转变为粘土矿物,使 Al_2O_3 含量大大提高, SiO_2 含量相对降低。同时,表生带的风化过程中氧化作用越强,地层中 Fe_2O_3 含量越高。因此, $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的比值可以衡量剖面地层遭受风化作用强度的变化。比值越小,指示遭受的风化强度越强;反之,风化强度越弱^[15]。

图 2 给出了巫山剖面硅铝铁率 ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$) 比值随深度变化曲线,从中可以看出:(1) $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值与全铁含量曲线呈明显负向相关,具有反向同步变化的特点;(2) $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值在剖面上表现出一定的趋势性

变化规律,即曲线值自下而上(由老到新)呈现逐渐缓慢增加的特点,反映风化强度总体上是逐渐减弱的。(3)在剖面 6.5~10.5 m 段 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值为全剖面的最低值,反映该堆积时段为该地区气候相对较为湿润,风化作用相对较强的时段。这些均与全铁含量揭示的降水量变化情况相吻合。

3.3 氧化度($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)指示古温度变化

高、低价铁的消长关系在很大程度上反映了古气候的演化史,一些学者已利用地层中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值变化规律来推算第四纪时期古温度的变化^[20-21],地层中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的增减都与氧有关。在间冰期,气候相对湿热,植物增多,游离氧多,氧化能力强,高价铁增多;而在冰期,生物活动和植物减少,游离氧减少,还原能力强,低价铁增多。随着冰期和间冰期的交替变化, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 也相应变化。文启忠等^[1]对北方黄土进行地化研究时指出,风化作用中,二价铁矿物受到风化时 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,最后以 Fe_2O_3 的形式保存下来(变为针铁矿和赤铁矿等),这种作用往往是在土壤要经过一种胶体状态再老化而成,在老化的影响因素中,温度是最主要的;同时,气温高还有利于有机质的分解,也促进 Fe_2O_3 的形成。因此,地层中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值可作为相对温度变化的替代性指标,并将其定义为“氧化度”。它的值越高,反映气候越趋于温热,反之则趋于寒冷^[15]。分析“巫山黄土”剖面的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 比值图(图 2)可见:巫山剖面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 变化曲线与全铁含量曲线形态相似(图 1),变化同步,趋势一致,明显正相关,而与 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 曲

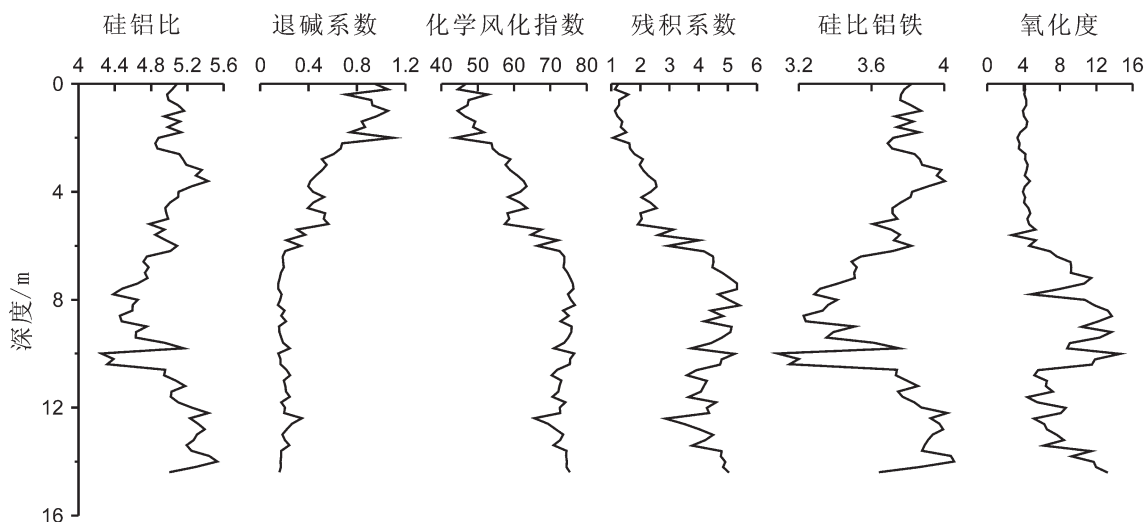


图 2 “巫山黄土”部分氧化物比值及风化参数随深度变化曲线

Fig.2 Variations of major chemical ratios and weathering parameters with the depth of “Wushan loess”

线呈反相关关系(图2)。基本反映了剖面发展过程中水热配置状况一直是雨(干)热(凉)同期,即高温期为湿润期,低温期为干旱期^[15]。在剖面6.5~10 m段(古土壤发育程度相对较高的层段)氧化度($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)比值达到剖面最高值,其值在6~14变化,平均值在10左右,说明该时段气候条件总体上为该剖面堆积时期气候相对比较湿润的时段。向剖面上部铁的氧化度明显降低(平均值在4.5左右),变化幅度也小,反映古温度的降低,气候向偏干凉的方向发展。从氧化度的变化幅度来看,其反映的剖面下部层段(6~6.5 m以下)温度的变幅也要较上部层段大,这一点与全氧化铁揭示的干湿波动情况相一致。从氧化度量值的大小来看,巫山剖面的氧化度均未超过20,反映总体该区的气候环境为比较干冷的环境,只是在不同时段气温有所波动回暖。

3.4 部分风化参数特征对古气候变化的指示

一般常用的风化参数主要有:①残积系数:是指 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O})$,一般规律是残积系数的数值减少,说明风化淋溶作用较弱、气候干旱;反之,说明Al、Fe残积较多,气候暖湿。②化学风化指数(CIA):也称为化学蚀变指数,其量值可用 $\text{CIA}=[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})]\times 100$ 计算^[23],它作为一个判断化学风化程度的地化指标已被广泛应用^[15,23-25]。在上部陆壳遭受化学风化过程中,长石矿物是最重要的母岩矿物,风化作用的地球化学过程在很大程度上受长石蚀变作用的控制。长石蚀变过程中,同时形成粘土矿物,风化产物中的主要成分 Al_2O_3 的摩尔分数将随化学风化的强度而变化^[26]。其特点是化学风化越强,CIA参数值就越高。③硅铝率($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)反映了黄土-古土壤形成的氧化还原条件和风化作用。一般来说,比值随气候温湿程度加剧、风化程度加深而减小,即比值降低,土壤化学风化作用加强。根据地球化学理论,就沉积物而言, SiO_2 在碱性条件下才能溶解迁移。而两性氧化物 Al_2O_3 只有在强碱条件下才能溶解迁移。一般当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3>2$ 时,反映偏碱性环境,此时 SiO_2 大量转化迁移, Al_2O_3 值相应增加。④退碱系数 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$:虽然 Al_2O_3 在风化过程中淋失较少、相对稳定,但是它的化学性质较活泼,容易发生淋溶和积聚。某地层单位该值增大时,表明沉积气候环境处于干旱阶段。

从“巫山黄土”部分风化参数随深度变化曲线图

(图2)可知,(1)“巫山黄土”的残积系数和风化指数由老到新其量值逐渐变小,说明剖面的化学风化强度从底部到顶部呈现一种减弱的趋势;(2)剖面73个样品的硅铝比都大于4,说明剖面所处的环境属于偏碱性;(3)退碱系数 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出来的变化特点与风化指数相反,其量值由老到新为整体持续增大,局部有小的波动。一般来说退碱系数的增大,表明沉积时气候环境趋于干旱;(4)“巫山黄土”样品的风化指数和残积系数随深度同步变化,显示出高度的正相关;而与退碱系数却表现出高度负相关;(5)上述参数在剖面6~6.5 m其值均发生了较大的变化,变化规律是退碱系数增大,残积系数、风化指数减小,说明在此时段该区古气候曾发生过较大的改变,其特点是由较温湿的气候环境转向为较干旱(冷)的气候环境。

根据上述风化参数的特点,我们不难推断在巫山剖面堆积时该区古气候特点是总体上为干旱(冷)的气候,但在早期气候较为温湿,然后逐渐变得较为干旱(冷)。

4 结 论

通过对“巫山黄土”73个样品氧化物和不同氧化物比值地球化学分析,得到如下结论。

(1)“巫山黄土”主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,其次为 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO 、 FeO 、 P_2O_5 、 MnO_2 。 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的平均含量大于洛川黄土和甘孜黄土,与洛川古土壤接近,小于安徽宣城风积红土和镇江下蜀土。表明在“巫山黄土”堆积时期该区的气候比北方黄土堆积时的要偏温湿,与洛川古土壤形成时的气候环境较为接近,而比皖南风尘红土堆积时的气候较为偏干凉。

(2)“巫山黄土”氧化物含量及烧失量(LOI)随深度(由剖面底部向顶部)变化规律为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量逐渐减少, MnO 、 K_2O 、 MgO 含量变化不明显,而 FeO 、 CaO 、 Na_2O 、 P_2O_5 含量则呈现逐渐增多的趋势。氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 百分含量在6 m以下表现为相对高值,在6 m以上表现为相对低值,并且在6.5~10.5 m段为本剖面的最高值段,且曲线波动幅度也比较大。

(3)巫山剖面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值变化曲线与全铁含量曲线形态相似,具有相同的变化规律,显示明显的正相关,而与 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 曲线呈反相关关

系。两者均表现为其含量值由老到新逐渐变小的趋势,明显地指示了“巫山黄土”堆积期间该区气候总的变化趋势和特点是湿润化程度逐渐降低,干燥化程度逐渐加强。以 6~6.5 m 为界,可将曲线明显分为上、下两段。下段 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值、全氧化铁含量及变化幅度均明显高于上半段,表明剖面下部气候干—湿的波动要比上部剧烈。

(4)“巫山黄土” $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值在剖面中自下而上(由老到新)呈现为逐渐缓慢增加的趋势,在剖面 6.5~10.5 m 段 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值为全剖面的最低值,并与全铁含量曲线呈明显负相关。反映风化强度从老到新总体上是逐渐减弱的,但在剖面 6.5~10.5 m 堆积时段为该地区气候相对较为湿润,风化作用相对较强的时段。这些均与全铁含量揭示的降水量变化情况相吻合。

(5)“巫山黄土”的残积系数和风化指数由老到新其量值逐渐变小,退碱系数却表现为由老到新其量值逐渐变大的特点。剖面 73 个样品的硅铝比都大于 4,说明剖面所处的环境属于偏碱性,剖面的化学风化强度从底部到顶部呈现一种减弱的趋势。

综上分析,可知“巫山黄土”堆积时段的该区古气候总体上以偏干凉气候环境为主,沉积物遭受的淋溶及氧化作用强度与洛川古土壤相当,明显强于北方洛川黄土和川西的甘孜黄土,但较安徽宣城风尘红土和镇江下蜀土要弱。“巫山黄土”堆积时段该区气候演变的趋势比较明显,剖面中沉积介质的酸度由下向上逐渐减弱,碱度加强,表生带所遭受的风化作用强度愈来愈弱,风尘堆积的沉积环境则由开始的较偏湿润逐渐向偏干凉方向发展。这与黄河中游地区黄土所反映的气候变化规律是一致的^[15]。“巫山黄土”堆积时期古气候演变还具有阶段性特点,以剖面 6~6.5 m 左右为界可分为上下两段,下段古气候总体较上段要偏湿润些,气候冷(干)暖(湿)波动频繁、波动幅度较大,而上段古气候相对较为干冷,气候比较稳定,波动幅度也较小。

致谢: 研究生邵磊、王节涛、罗昊、江华军、田单、赵举兴参与了野外样品的采集,刘引迪、何禹、周稠、许应石等参与了样品的整理,在此一并表示感谢。

参考文献 (References):

[1] 文启忠,刁桂仪,贾蓉芬,等.黄土剖面中古气候变化的地球化学记录[J].第四纪研究,1995,(3):223-231.

Wen Qizhong, Diao Guiyi, Jia Rongfen, et al. Geochemical records of paleoclimate change in loess sections [J]. Quaternary Sciences, 1995, 3:223-231(in Chinese with English abstract).

[2] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京:科学出版社,1985:238-255.

Liu Dongsheng. Loess and Environment [M]. Beijing: Science Press, 1985:238-255(in Chinese).

[3] 陈骏,安芷生,刘连文,等.最近 2.5 Ma 以来黄土高原风尘化学组成的变化与亚洲内陆的化学风化 [J]. 中国科学 (D 辑), 2001, 31: 136-145.

Chen Jun, An Zhisheng, Liu Lianwen, et al. Changes of chemical composition in Eolian and the chemical weathering of the Asian inland Since 2.5 Ma[J]. Science in China(Series D), 2001, 31:136-145(in Chinese).

[4] Gu Z Y, Lal D, Liu T S, et al. Five million year ^{10}Be record in Chinese loess and red-clay: Climate and weathering relationships[J]. Earth Planet Sci. Lett., 1996, 12:701-709.

[5] Guo Z T, Liu T S, Fedoroff N, et al. Climate extremes in loess of China coupled with the strength of deep-water formation in the North Atlantic[J]. Glob Planet Chang, 1998, 18: 113-128.

[6] Gallet S, Jahn B M, Torii M. Geochemical characterization of the Luochuan loess -paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications[J]. Chem. Geol., 1996, 133:67-88.

[7] 顾兆炎,丁仲礼,熊尚发,等.灵台红粘土和黄土-古土壤序列的地球化学演化[J].第四纪研究,1999,4:357-363.

Gu Zhaoyan, Ding Zhongli, Xiong Shangfa, et al. A seven million geochemical record from Chinese red-clay and loess -paleosol sequence: weathering and erosion in Northwestern China [J]. Quaternary Sciences, 1999, 4:357-363 (in Chinese with English abstract).

[8] Han J T, Fyfe W S, Longstaffe F T. Climatic implications of S5 paleosol complex on the Southernmost Chinese Loess Plateau [J]. Quat. Res., 1998, 50: 21-33.

[9] 陈骏,李峻峰,仇纲,等.陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究[J].中国科学(D 辑),1997,27: 531-536.

Chen Jun, Ji Junfeng, Chou Gang, et al. Geochemical research of chemical weathering degree in the Luochuan loess [J]. Science in China(Series D), 1997, 27: 531-536(in Chinese).

[10] 李长安,张玉芬,袁胜元,等.“巫山黄土”粒度特征及其对成因的指示[J].地球科学——中国地质大学学报,2010,35(5):879-884.

Li Chang'an, Zhang Yufen, Yuan Shengyuan, et al. Grain size characteristics and origin of the “Wushan Loess” at Wushan area[J]. Earth Science——Journal of China University of Geosciences, 2010, 35(5):879-884(in Chinese with English abstract).

[11] 张玉芬,李长安,邵磊,等.“巫山黄土”的磁组构特征及成因[J].地球科学——中国地质大学学报,2010,35(5):885-890.

Zhang Yufen, Li Chang'an, Shao Lei, et al. Magnetic fabric characteristics and implications for its origin of “Wushan Loess”[J]. Earth Science——Journal of China University of Geosciences, 2010, 35(5):885-890(in Chinese with English abstract).

[12] 高尚玉,董光荣,李保生.陕西榆林地区古风成沙地层中化学元

- 素含量变化与气候环境[J]. 中国沙漠, 1985, 5(3):25-30.
- Gao Shangyu, Dong Guangrong, Li Baosheng. The content changes of chemical elements in the loess section of eolian sands and the climatic environments in Yulin region Shaanxi Province[J]. Journal of Desert Research, 1985, 5 (3):25-30 (in Chinese with English abstract).
- [13] 李徐生, 韩志勇, 杨守业. 等. 镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征[J]. 地理学报, 2007, 62 (11):1174-1183.
- Li Xusheng, Han Zhiyong, Yang Shouye, et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang [J]. Acta Geographica Sinica, 2007, 62 (11):1174-1183(in Chinese with English abstract).
- [14] 李徐生, 杨达源, 韩辉友. 皖南风尘堆积——古土壤序列磁化率初步研究[J]. 安徽师大学报(自然科学版), 1998, 21(1):64-69.
- Li Xusheng, Yang Dayuan, Han Huiyou. A preliminary study on the magnetic susceptibility of aeolian dust deposition paleosol sequence in the south of Anhui Province [J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science), 1998, 21 (1):64 -69 (in Chinese with English abstract).
- [15] 李徐生, 杨达源, 鹿化煜, 等. 皖南风尘堆积序列氧化物地球化学特征与古气候记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19(4):75-82.
- Li Xusheng, Yang Dayuan, Lu Huayu, et al. Oxide-Geochemistry features and paleoclimatic record of the aeolian-dust depositional sequence in southern Anhui [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1999, 19(4):75-82(in Chinese with English abstract).
- [16] 刁桂仪, 文启忠. 黄土风化成土过程中主要元素迁移序列 [J]. 地质地球化学, 1999, 27(1):21-26.
- Diao Guiyi, Wen Qizhong. The migration series of major elements during loess pedogenesis [J]. Geology-Geochemistry, 1999, 27(1):21-26(in Chinese).
- [17] 王玲, 刘冬雁, 刘明. 等. 川西高原甘孜黄土 A 剖面常量元素地球化学特征初步研究[J]. 中国海洋大学学报, 2010, 40(增刊):221-225.
- Wang Ling, Liu Dongyan, Liu Ming, et al. Geochemical characteristics of major elements of Ganzi loess in the western Sichuan Province [J]. Journal of Ocean University of China, 2010, 40(supp.):221-225(in Chinese with English abstract).
- [18] 乔彦松, 赵志中, 王燕, 等. 川西甘孜黄土-古土壤序列的地球化学演化特征及其古气候意义[J]. 科学通报, 2010, 55(3):255-260.
- Qiao Yansong, Zhao Zhizhong, Wang Yan, et al. Variations of geochemical compositions and the paleoclimatics significance of loess-soil sequence from Ganzi county of western Sichuan province [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(3):255-260(in Chinese).
- [19] 孙建中, 赵景波. 黄土高原第四纪[M]. 北京:科学出版社, 1991:113-123.
- Sun Jianzhong, Zhao Jinbo. Loess Plateau Quaternary[M]. Beijing: Science Press, 1991:113-123(in Chinese).
- [20] 朱诚. 对用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 探讨庐山地区第四纪古温度的讨论[J]. 地质论评, 1994, 40(3):216-220.
- Zhu Cheng. The application of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in probing into the Quaternary paleotemperatures of Lushan mountain [J]. Geological Review, 1994, 40(3):216-220(in Chinese with English abstract).
- [21] 周延兴. 论沧州沿海地区第四纪沉积物的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 垂直变化周期性及其应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1984, 4(2):103-110.
- Zhou Yanxing. The periodicity of vertical variation of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in the Quaternary sediments and its application in the Cangzhou coastal area, Hebei Province [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1984, 4(2):103-110(in Chinese with English abstract).
- [22] Nesbitt H W, Young G M. Early proterozoic climates and plate motions inferrel from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 1982, 299:715-717.
- [23] Taylor S R, Mclennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. London: Blackwell, 1985:312.
- [24] 杨守业, 李从先, 李徐生, 等. 长江下游下蜀黄土化学风化的地球化学研究[J]. 地球化学, 2001, 30 (4):402-406.
- Yang Shouye, Li Congxian, Li Xusheng, et al. Geochemical records of chemical weathering of the Xiashu loess in the lower reaches of the Changjiang River[J]. Geochimica, 2001, 30(4):402-406(in Chinese with English abstract).
- [25] Sawyer E W. The influence of source rock type, chemical weathering and sorting on the geochemisty of elastic sediments from the Quetico metasedimentary belt, Superior Province, Canada [J]. Chem. Geol., 1986, 55:77-95.
- [26] 冯连君, 储雪蕾, 张启锐. 等. 化学蚀变指数(CIA)及其在新元古代碎屑岩中的应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(4):539-544.
- Feng Lianjun, Chu Xuele, Zhang Qirui, et al. CIA (Chemical Index of Alteration) and its applications in the Neoproterozoic clastic rocks [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10 (4):539-544(in Chinese with English abstract).

Oxide geochemical characteristics and paleoclimate records of "Wushan loess"

ZHANG Yu-fen¹, LI Chang-an^{2,3}, XIONG De-qiang¹, ZHOU Yao¹, SUN Xi-lin³

(1. Institute of Geophysics and Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Biogeochemical and Environmental Geology, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: In this paper, based on analytical results of 73 oxide samples of "Wushan loess", the authors analyzed and discussed oxide geochemical characteristics of "Wushan loess" and their recorded paleoclimate characteristics. In the average content of the main chemical compositions in "Wushan loess", SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , are higher than those in Luochuan loess and Ganzi loess. The values are close to the values of Luochuan paleosols but lower than those in Xuancheng aeolian red clay in Anhui and Xiashu loess profile in Zhenjiang. The values of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 in "Wushan loess" gradually decrease with depth, whereas those of FeO , CaO , Na_2O and P_2O_5 gradually increase. In Wushan section, the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio curve shows a significant positive correlation with the total iron content curve but a negative correlation with the curve of $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. From old to young, values of residual coefficients and weathering indexes become smaller and smaller, but de-alkali coefficients become larger. In the period of accumulation of "Wushan loess", the ancient climate in this area was partially warm and partially humid in general. The intensity of leaching and oxidation that sediments experienced was equivalent to Luochuan paleosols, it was significantly stronger than the north Luochuan loess and Ganzi loess of western Sichuan but weaker than the eolian red clay in Xuancheng of Anhui and Xiasu loess in Zhenjiang. In this profile, from bottom upward, the acidity in the deposition was moderately weakened, the alkalinity was enhanced, the weathering intensity that the supergene band suffered became weaker and weaker. Eolian depositional environment changed from the beginning of partially hot and partially humid gradually to dry and cold. In the period of accumulation of "Wushan loess", paleoclimate evolution showed stage characteristics. The section was divided into upper and lower parts with 6–6.5 m as the boundary; the paleoclimate in the lower part was partially hot and humid, and partially cold (dry) and warm (wet), with frequent fluctuation, whereas the upper part was relatively dry and cold, its climate was relatively stable, and the fluctuation was relatively small.

Key words: "Wushan loess"; geochemistry of oxides; paleoclimate; upper reaches of the Yangtze River

About the first author: ZHANG Yu-fen, female, born in 1957, professor, doctor, mainly engages in teaching and research of environmental geophysics; E-mail: zhyfcug@163.com.