

文章编号:1000-0550(2020)03-0518-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2019.059

# 长江三角洲东部岛屿风尘堆积赤铁矿和针铁矿含量及古气候意义

刘力,程婷,吴超,任少芳,周立旻,郑祥民

华东师范大学地理科学学院地理信息科学教育部重点实验室,上海 200241

**摘要** 长江三角洲东延海域嵊山岛屿风尘堆积地层是记录晚更新世晚期东亚季风演变的重要载体。采用漫反射光谱(DRS)法、柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠(CBD)浸提法结合标准赤铁矿、针铁矿建立标准铁氧化物含量与反射率之间的校准方程,定量重建了东部岛屿风尘堆积的赤铁矿、针铁矿含量的变化特征。结果显示,东海嵊山岛风尘堆积中赤铁矿的含量为0.18%~0.40%,平均值为0.31%,针铁矿的含量为0.7%~1.19%,平均值为1.11%。根据赤铁矿、针铁矿含量特征结合地球化学和环境磁学参数,分析其记录的古环境信息:54~46 ka B.P.时期内气候相对干燥,季风降水减弱,46~39 ka B.P.时期内气候相对潮湿,季风降水增强;46±4 ka B.P.时期的高值可能指示了一个冷事件。

**关键词** 嵊山岛;风尘堆积;漫反射光谱;赤铁矿与针铁矿

**第一作者简介** 刘力,女,1996年出生,硕士研究生,第四纪环境演变,E-mail: liuli19961234@163.com

**通信作者** 郑祥民,男,教授,E-mail: xmzheng@re.ecnu.edu.cn

**中图分类号** P532 **文献标志码** A

## 0 引言

中国北方黄土、长江下游地区的下蜀黄土和东海岛屿黄土等风尘堆积,是区域或全球古环境、古气候信息的重要载体<sup>[1-9]</sup>。前人从粒度、元素地球化学、环境磁学、年代学、微体古生物学等角度,对东部黄土开展了成因、物源和古气候信息等方面的研究,并取得了一系列的成果<sup>[10-14]</sup>。然而,针对长江三角洲东部岛屿的黄土研究显得相对薄弱,其中蕴含的东亚季风演变的信息值得进行深入的探索。

赤铁矿和针铁矿是碎屑沉积物中的重要铁氧化物,也是成土过程中的重要次生矿物,对于温度、降水量等气候因子的响应更为直接<sup>[15-17]</sup>。黄土中的赤铁矿和针铁矿含量较少,难以用常规方法,如X射线衍射法(XRD)和穆斯堡尔谱进行定量测定。当前漫反射光谱(DRS)已经成为一种定性和半定量分析土壤、沉积物中的铁氧化物矿物的重要方法<sup>[18-21]</sup>。利用DRS进行赤铁矿和针铁矿定量分析的方法主要包括两种:一是一阶导数和K-M转换二阶导数的特征峰

值或特征面积法<sup>[22-26]</sup>;二是利用光谱参数建立校准方程法<sup>[27-28]</sup>。其中, Ji *et al.*<sup>[27]</sup>利用柠檬酸盐-重碳酸盐-连二亚硫酸盐(CBD)去除黄土/古土壤中的游离铁,获得自然基体,并在自然基体中加入不同含量的赤铁矿针铁矿标样,获得定量计算针铁矿和赤铁矿的校准方程。前人已经利用这种方法获得了黄土高原黄土和南方黄土的部分剖面的赤铁矿针铁矿含量<sup>[27-32]</sup>。

嵊山岛属于东亚季风区的东缘,嵊山岛风尘堆积伴随强烈的淋溶作用和次生作用,是记录晚更新世晚期,我国东部沿海地区气候变化与东亚季风演变的良好载体<sup>[33-34]</sup>。本文选取我国东部嵊山岛风尘堆积序列,利用漫反射光谱对剖面中的赤铁矿和针铁矿进行鉴定和定量分析,探讨了嵊山岛风尘堆积中蕴含的古气候意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

研究区位于浙江省东部的嵊山岛,隶属舟山市

收稿日期:2019-02-27; 收修改稿日期:2019-06-19

基金项目:国家基础科学人才培养基金(J1310028);国家自然科学基金项目(41871015,41671003)[**Foundation:** National Fund for Talent Training in Basic Science, No. J1310028; National Natural Science Foundation of China, No. 41871015, 41671003]

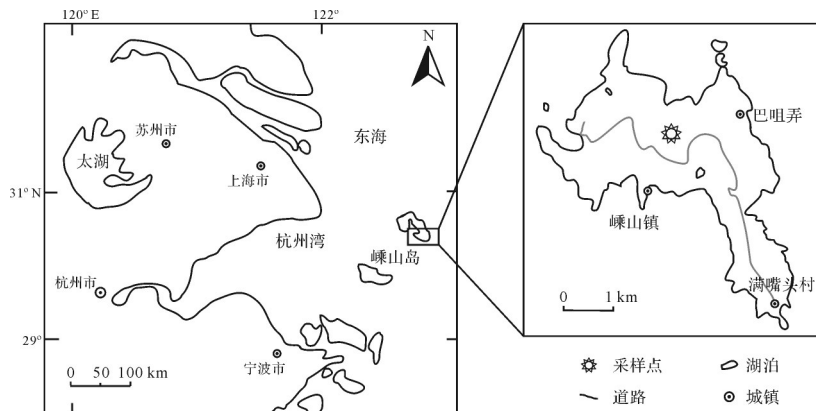


图1 嵊山岛黄土剖面地理位置图(据文献[35]改绘)

Fig.1 Location map of study area on Shengshan Island (modified from reference [35])

嵊泗县。该岛位于东海海域内,属于北亚热带季风气候,受海洋气流作用明显,冬季盛行西北风,夏季盛行东南风,多年平均气温为16.4℃,平均降水为1072mm。

本文采样剖面位于嵊山岛(SSD)最高峰陈钱山东北坡处(30°44'N, 122°49'E)(图1),海拔150m。剖面总厚度270cm,上部约30cm为人类活动干扰层,30cm以下为典型的风尘堆积。从5~270cm的地层按照1cm的间隔取得样品,共计265个样品。

## 1.2 实验方法

考虑到实际样品中一阶导数的峰位会随着峰值的变化发生偏移,可能会对定量分析产生影响,而李香钰等<sup>[23]</sup>对特征峰面积的选取不够客观。因此,本文选用光谱参数建立校准方程法,定量分析赤铁矿和针铁矿。实验等间距选取20个剖面样品,充分混合后利用CBD去除游离铁组分,得到自然基体,在自然基体中加入不同含量的赤铁矿针铁矿,获得20个标样。其中加入的赤铁矿为Bayferrox公司生产的R4399标准纳米级赤铁矿,针铁矿矿物为Hover Color公司生产的SY610标准纳米级针铁矿,添加含量均为0~1.5%。

将样品用玛瑙研钵研磨至200目以下,取少量粉末样品放置到载玻片中,加少量蒸馏水使样品成泥浆状,均匀涂平后静置,使其自然干燥。测试仪器为美国PerkinElmer公司生产的LAMBDA 950紫外分光光度计,测试前仪器预测半小时以上,测量波段为可见光400~700nm,每隔1nm测试一次。测试前用“标准白板”对仪器进行校正,使得400~700nm的漫反射光谱测量误差在±0.5%以内。根据Judd<sup>[36]</sup>将可见光分为6个子波段,依次为:紫色=400~450nm,

蓝色=450~490nm,绿色=490~560nm,黄色=560~590nm,橙色=590~630nm,红色=630~700nm,各个波段的反射率为该波段的反射率和占总可见光波段的反射率的比例。漫反射光谱测试在华东师范大学河口海岸学国家重点实验室完成。

## 2 校准方程建立

计算添加了不同含量赤铁矿和针铁矿的标样中400~700nm可见光内不同波段的反射率(表1),根据加入的标准赤铁矿针铁矿含量,和不同波段反射率之间利用逐步多元线性回归,建立校准方程:

赤铁矿(Hm)=2.758-0.206×绿度+0.168×紫度,  
 $R^2=0.935$ ,标准偏差=0.111, $n=16$

针铁矿(Gt)=6.197-0.509×蓝度, $R^2=0.818$ ,标准偏差=0.214, $n=16$

在赤铁矿的校准方程中,赤铁矿的含量和紫度(紫色波段反射率,以下类推)呈正相关,和绿度呈反相关;在针铁矿的校准方程中,针铁矿的含量只和蓝度呈反相关关系。

将标样代入拟校准方程中进行自检验(图2),其中,加入赤铁矿含量为0~1.5%,序列 $n=16$ , $R^2=0.90$ ,标准偏差=0.081,加入针铁矿含量为0~1.6%,序列 $n=16$ , $R^2=0.88$ ,标准偏差=0.072。

针铁矿和赤铁矿是土壤和沉积物中游离铁的主要形式,因此游离铁含量与经校准方程计算的针铁矿与赤铁矿的总量应接近<sup>[37]</sup>。游离铁含量的测定采用土壤学常用的邻菲罗啉分光光度法。比较CBD提取游离铁含量和校准方程定量的赤铁矿和针铁矿含量(表2)发现,游离铁含量始终略大于定量计算出的

表1 不同含量的针铁矿和赤铁矿标准样品  
各颜色波段反射率(%)

Table 1 Reflectance of each color band for different samples of different added content (%) of goethite and hematite

标样编号	紫色	蓝色	绿色	黄色	橙色	红色	Hm	Gt
0-0	13.22	12.56	24.49	10.66	14.19	24.89	0	0
1-1	13.17	12.01	23.14	10.74	14.82	26.11	0.1	0
1-2	11.27	9.91	22.04	11.95	16.37	28.45	0.2	0
1-3	10.81	9.15	17.91	10.91	18.03	33.2	0.8	0
1-4	9.56	7.87	15.48	10.7	19.49	36.89	1	0
1-5	8.93	7.17	13.97	10.27	20.23	39.43	1.5	0
2-1	13.99	12.36	23.98	10.69	14.19	24.8	0	0.1
2-2	12.67	11.46	23.89	11.19	14.86	25.93	0	0.2
2-3	11.77	10.47	23.36	11.84	15.61	26.95	0	0.8
2-4	11.47	10.25	23.25	11.98	15.79	27.25	0	1
2-5	10.99	9.6	22.36	12.41	16.39	28.24	0	1.5
3-1	11.98	10.68	22.79	11.51	15.67	27.37	0.1	0.5
3-2	12.79	11.15	22.46	11.16	15.43	27.02	0.2	0.4
3-3	12.32	10.57	21.31	11.2	16.11	28.5	0.4	0.6
3-4	11.94	10.12	20.64	11.31	16.58	29.41	0.4	0.8
3-5	11.89	10.3	21.35	11.4	16.31	28.75	0.4	1
3-6	11.56	9.9	20.96	11.62	16.66	29.3	0.4	1.6
3-7	11.69	9.89	20.28	11.34	16.84	29.95	0.6	1.4
3-8	12.24	10.26	20.37	11.08	16.53	29.51	0.6	0.8
3-9	12.07	10.06	19.94	11.03	16.79	30.11	0.8	1.2
3-10	12.08	9.98	19.42	10.81	16.95	30.76	1	1

赤铁矿和针铁矿含量。因为CBD可以有效去除成壤成因的亚铁磁性矿物,包括赤铁矿,针铁矿和磁赤铁矿等。两者含量接近(表2),说明校准方程定量得到的赤铁矿针铁矿含量是可靠的。

表2 测定的游离铁含量与计算的针铁矿和赤铁矿总量(%)的对比

Table 2 Comparison of measured free iron content with calculated total content (%) of goethite and hematite

样品编号	CBD提取游离铁/%	DRS测定(Hm+Gt)/%
T1	1.69	1.52
T2	1.64	1.43
T3	1.58	1.45
T4	1.55	1.47
T5	1.54	1.50
T6	1.58	1.54
T7	1.61	1.52
T8	1.60	1.51
T9	1.58	1.41

### 3 结果

#### 3.1 崂山岛黄土漫反射光谱特征

前人研究发现,漫反射光谱的一阶导数曲线能够鉴定针铁矿和赤铁矿<sup>[18,27]</sup>。崂山岛黄土漫反射光谱的一阶导数主要有三个峰,指示了赤铁矿和针铁矿的存在。其中赤铁矿的特征峰在550 nm左右,针铁矿有两个峰,主峰在430 nm,次峰在500 nm(图2a)。北方黄土赤铁矿的特征峰在565~575 nm;针铁矿主峰在535 nm,次峰在435 nm附近,整体峰位比黄土高原黄土偏低。赤铁矿针铁矿的一阶导数特征峰的峰值和峰位不完全取决于含量的多少,还受其他矿物的影响<sup>[27]</sup>。崂山岛黄土漫反射光谱的一阶导数特征峰和北方黄土的差异,可能是二者基体不完全相同,受基体效应影响所致。

自然基体中加入标准矿物(0.1%~2.0%)后,其一阶导数曲线变化有两点:一是特征峰峰值随加入的

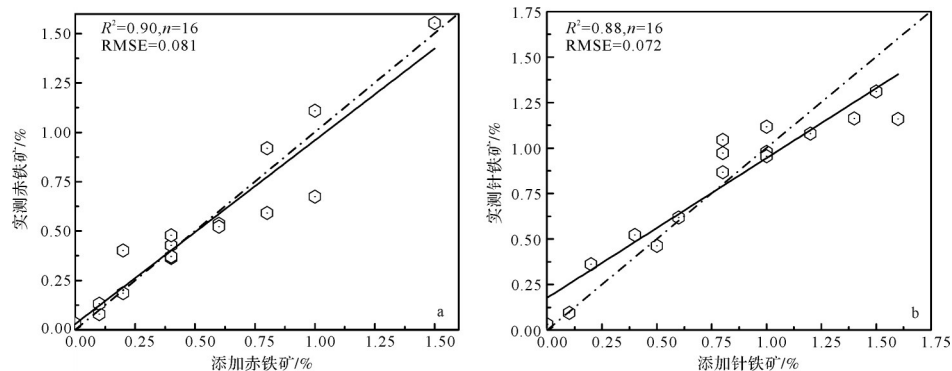


图2 赤铁矿(a)和针铁矿(b)校准方程计算结果(实线)与实际加入拟合结果(虚线)的对比

Fig.2 Comparison of calculated content (active line) of hematite (a) and goethite (b) with actual addition content (dotted line)

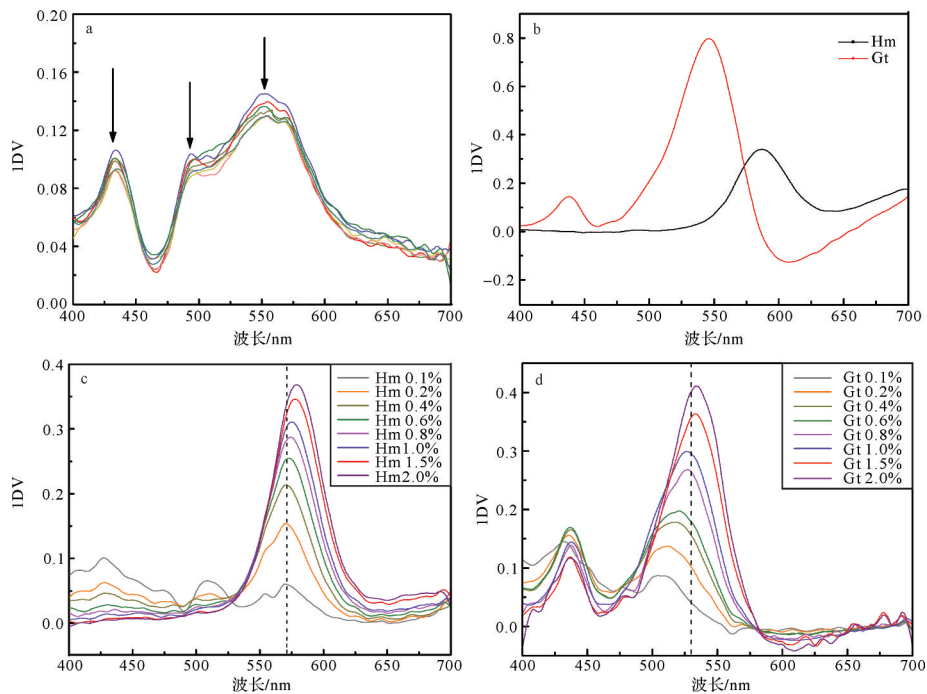


图3 SSD样品漫反射光谱一阶导数曲线

(a)原始样品;(b)赤铁矿针铁矿标准矿物;(c)添加赤铁矿;(d)添加针铁矿

Fig.3 First derivative curve of diffuse reflectance spectrum from SSD sample matrix

(a)original samples; (b) standard sample of hematite and goethite; (c) added hematite with matrix; (d) added goethite with matrix

标准矿物含量的增加而增大,二是特征峰峰位向长波方向偏移。其中,赤铁矿序列的一阶导数谱峰位从570 nm增长到580 nm,峰高从0.052增加到0.322。针铁矿序列的一阶导数谱峰位从510 nm增长到535 nm,峰高从0.101增加到0.411(图3c,d)。

### 3.2 赤铁矿和针铁矿含量

利用漫反射光谱定量获得的校准方程,对嵊山岛黄土剖面进行分析测试,得到嵊山岛黄土中赤铁矿和针铁矿的百分含量。赤铁矿的含量为0.18%~0.40%,平均值为0.31%,针铁矿的含量为0.77%~1.19%,平均值为1.11%,赤铁矿/针铁矿的值为0.18~0.38,平均值为0.28。

将其与北方黄土和下蜀黄土进行比较(表3)发现,不同剖面中针铁矿含量总是大于赤铁矿含量。嵊山岛风尘堆积中除了赤铁矿/针铁矿(Hm/Gt)的含量的最大值(0.38%)略大于下蜀黄土(0.33%)外,赤铁矿和针铁矿平均含量小于下蜀黄土,大于北方黄土。其中嵊山岛针铁矿的含量除在30~50 cm内明显上升以外,其余深度变化不大;与针铁矿相比,赤铁矿的含量变化幅度较大,最大值出现在深度40~45 cm范围内,为0.18%,最小值出现在深度180~200 cm范围内,为0.4%;剖面上Hm/Gt的最大值出现在深度

表3 不同剖面样品中赤铁矿和针铁矿含量(%)

Table 3 Comparison of the hematite and goethite contents (%) in different sections

样品	Hm		Gt		Hm/Gt	
嵊山岛黄土	0.18	0.40	0.77	1.19	0.18	0.38
镇江下蜀黄土 <sup>[31]</sup>	0.29	0.75	1.35	2.21	0.21	0.33
CLP-环县 <sup>[29]</sup>	0.12	0.23	0.40	1.00	0.18	0.32
CLP-灵台 <sup>[30]</sup>	0.10	0.40	0.40	1.40	0.18	0.27
CLP-延长 <sup>[29]</sup>	0.11	0.25	0.50	1.16	0.20	0.26

200 cm处,为0.38%,最小值出现在深度40 cm处,为0.18%。嵊山岛风尘堆积赤铁矿和针铁矿含量总体大于黄土高原黄土,小于下蜀黄土,一定程度反映了三者所经历的成土作用的强度的差异。

## 4 讨论

赤铁矿、针铁矿是自然界中普遍存在的铁氧化物,其在室温下热力学性质稳定,所以一般是成土过程中的最终产物。研究表明,干燥环境中易形成赤铁矿,而潮湿环境有利于针铁矿发育<sup>[17]</sup>。水、温度等环境因素控制着它们的形成速度,同时也决定着赤铁矿和针铁矿的生成比例。从热力学角度看,在水活度相同的情况下,温度越高,则促进针铁矿转变成

赤铁矿;而在温度相同时,湿度越高,则促进赤铁矿转变成针铁矿<sup>[38-39]</sup>。Kämpf *et al.*<sup>[40]</sup>的研究指出赤铁矿/针铁矿的值和年平均温度呈正比,针铁矿的比例和相对湿度呈正比。故赤铁矿、针铁矿以及它们的比值可以作为成土过程中干湿的指标,与降雨量、温度以及夏季风的变化相联系,指示气候的变化。类似的,Torrent *et al.*<sup>[41]</sup>使用  $Hm/(Hm+Gt)$  的比值来推断古气候变化。

为了解嵊山岛风尘堆积序列蕴含的气候信息,本文分析针铁矿、赤铁矿和赤铁矿/针铁矿记录的铁磁性矿物含量变化,并结合前人的磁化率和化学风化指数(CIA、Rb/Sr、 $Al_2O_3/Na_2O$ 、 $K_2O/Na_2O$ )等气候代用指标。磁化率和频率磁化率对成土细颗粒的亚铁磁性磁铁矿和磁赤铁矿十分敏感,长期以来一直用作成土的强度和气候代用指标<sup>[42-44]</sup>。在嵊山岛风尘堆积中,赤铁矿和针铁矿含量以及  $Hm/Gt$  同磁化率曲线变化趋势接近,即  $Hm/Gt$  达到最大时磁化率也达到最值,但 109~125 cm 范围内,较高的  $Hm/Gt$  对应于较低的磁化率值(图4)。赤铁矿和  $Hm/Gt$  与磁化率均呈显著正相关(图5a,b)。这种关系在北方黄土剖面<sup>[41]</sup>中也很显著,可能表明中国南方和北方黄土剖面中这些矿物均与成土过程有关。 $Al_2O_3/Na_2O$  和  $Hm/Gt$ 、磁化率也有一定相关性(图5c,d)。

综合各指标随着深度变化的特点,将嵊山岛黄土剖面曲线自下而上可以分为3个变化阶段:D1, D2, D3, 剖面深度范围依次为 270~155 cm、155~90 cm、90~30 cm(图4)。

D1段(剖面深度 270~155 cm)  $H/G$  平均值为 0.31,最大值出现在 200 cm 处,270~200 cm 段  $H/G$  逐渐升高,可能指示季风降水变弱的过程。赤铁矿含量平均值为 0.35%,说明形成的环境较为干燥,剖面磁化率( $\chi$ )平均值为  $98.12 \times 10^{-8} m^3 \cdot kg^{-1}$ ,指示剖面亚铁磁性矿物含量达到最大,Rb/Sr、 $Al_2O_3/Na_2O$ 、 $K_2O/Na_2O$  整体值较高,且 CIA 值较大,说明风化成壤作用较强,导致亚铁磁性矿物含量增加。

D2段(剖面深度 155~90 cm)  $H/G$  平均值为 0.27,最小值出现在 130 cm 处,200~130 cm 段  $H/G$  逐渐降低,可能指示季风降水变强的过程。赤铁矿含量平均值为 0.31%,说明形成的环境相对于 D1 较为潮湿,磁化率( $\chi$ )平均值为  $71.08 \times 10^{-8} m^3 \cdot kg^{-1}$ 。

D3段(剖面深度 90~30 cm)  $H/G$  平均值为 0.20,赤铁矿含量平均值为 0.23%,说明形成的环境相对于 D2

明显转湿。磁化率( $\chi$ )平均值为  $42.43 \times 10^{-8} m^3 \cdot kg^{-1}$ ,显著低于 D2。Rb/Sr、 $Al_2O_3/Na_2O$ 、 $K_2O/Na_2O$  平均值也低于 D2。根据 Dearing *et al.*<sup>[45]</sup>的研究成果表明次生磁性矿物由含铁矿物风化产生,而降水能加速水解和风化作用,故降水量和土壤磁性存在正相关关系。但这种正相关关系存在一个界限值,即降水量过多超过界限值时,磁性矿物会在这种由滞水而产生还原环境中溶解。因而推测 D3 段磁化率值明显低于 D2,可能是降水较多导致局部滞水,形成还原环境,导致磁性矿物的溶解。

根据任少芳等<sup>[35]</sup>OSL 测年数据,100 cm,150 cm,250 cm 处的光释光年龄分布是  $35 \pm 3$  ka B.P.、 $42 \pm 4$  ka B.P. 和  $51 \pm 4$  ka B.P.,即嵊山岛黄土地层形成于晚更新世末次冰期,是一典型的快速风尘沉积<sup>[35]</sup>。根据地层的沉积速率结合以上分析,推断 54~42 ka B.P. 时期(D1 段)内气候偏干燥,42~35 ka B.P. 时期内气候偏潮湿。54~46 ka B.P. 时期内  $Hm/Gt$  值升高,可能指示季风降水减弱,46~39 ka B.P. 时期内  $Hm/Gt$  值降低,可能指示季风降水增强。

以上显示嵊山岛地区对于东亚季风气候变化的响应,这种气候变化响应在其他研究中也有体现。天山北麓乌鲁木齐河 T7 阶地上覆黄土堆积的粒度特征表明,研究剖面 5.8 m 以下(大约 39 ka 之前),粒度参数显示柴窝堡盆地南缘的黄土呈现增粗的趋势,表明风力搬运增强,干旱化程度相应增强。并且这一增强的干旱化过程在大约 41 ka 时结束,气候开始呈现相对暖湿的特征<sup>[47]</sup>。除此以外,Balsam *et al.*<sup>[30]</sup>研究发现, $Hm/Gt$  的比值记录可以反映一系列的干湿事件,即  $Hm/Gt$  的高值代表最干旱的环境,能够反映 Heinrich 事件;而  $Hm/Gt$  的低值代表湿润时期,能够和间冰段或 D/O 循环相对应。中国南部葫芦洞石笋氧同位素记录提供了末次冰期中国东部夏季风活动区气候变化的实证<sup>[48]</sup>,通过与 GRIP 的对比研究发现,氧同位素的高值指示了一系列冷事件(即 Hienrioh 事件),说明了东亚季风区短尺度气候变化与全球气候变化的响应关系。将嵊山岛剖面赤铁矿/针铁矿比值与磁化率( $\chi$ )、 $Al_2O_3/Na_2O$  随深度的变化曲线和中国南部葫芦洞石笋氧同位素记录对比发现(图6), $H/G$  的变化在一定程度上可以反映季风区气候变化,在嵊山岛剖面 200 cm 处,约  $46 \pm 4$  ka B.P. 时期  $H/G$  的高值可能是一个重要的冷事件的响应。

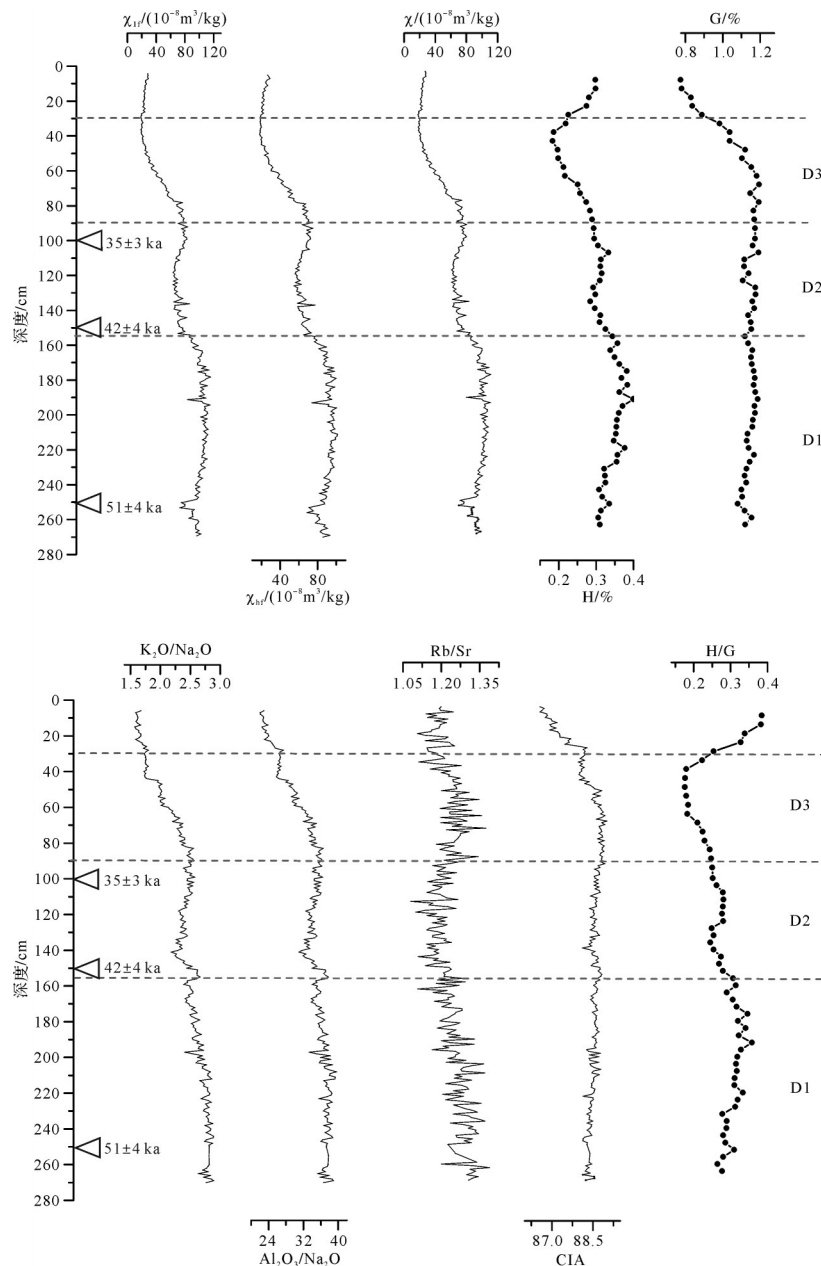


图4 嵯山岛剖面中赤铁矿、针铁矿含量,赤铁矿/针铁矿比值,磁化率( $\chi$ 、 $\chi_{f}$ 、 $\chi_{h}$ )和化学风化指标(CIA、Rb/Sr、 $Al_2O_3/Na_2O$ 、 $K_2O/Na_2O$ )随深度变化曲线(年代数据来自文献[35];磁化率和化学风化数据来自文献[45-46])

Fig.4 Depth variations of DRS derived hematite (Hm) and goethite (Gt) concentrations and their ratio (Hm/Gt) for the SSD section. Dating taken from reference [35]; Selected magnetic susceptibility and geochemical weathering indicators (CIA, Rb/Sr,  $Al_2O_3/Na_2O$ ,  $K_2O/Na_2O$ ), taken from references [45-46] are included

### 5 结论

(1) 利用漫反射光谱定量分析东海嵯山岛风尘堆积剖面中赤铁矿与针铁矿含量,赤铁矿的含量为0.18%~0.40%,平均值为0.31%,针铁矿的含量为0.77%~1.19%,平均值为1.11%,赤铁矿/针铁矿为

0.18%~0.38%,平均值为0.28%。除了赤铁矿/针铁矿(Hm/Gt)最大值(0.38%)略大于下蜀黄土(0.33%)以外,赤铁矿和针铁矿含量总体小于下蜀黄土,大于黄土高原黄土。

(2) 研究发现赤铁矿、Hm/Gt与磁化率均呈显著正相关,这种关系在CLP的黄土剖面中也存在,且

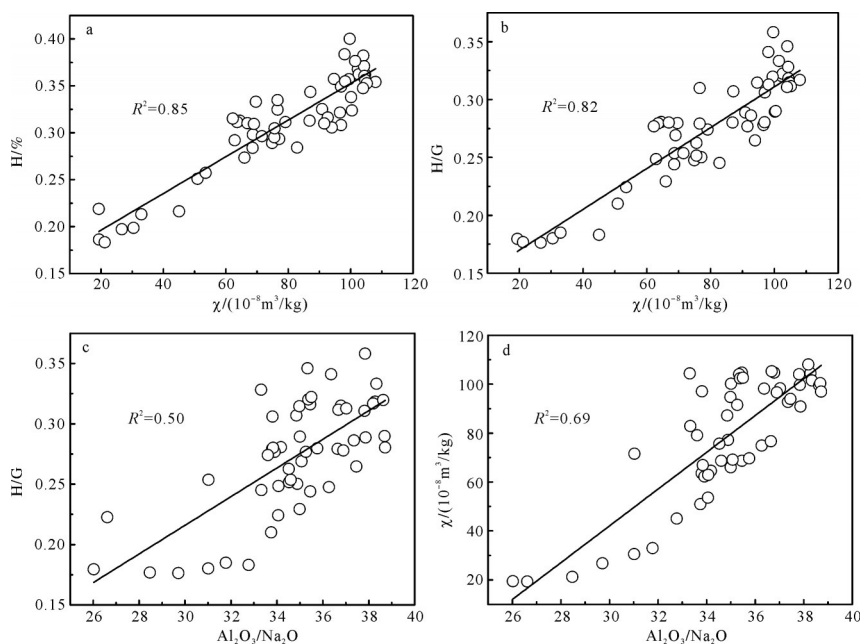


图5 嵯山岛剖面赤铁矿、赤铁矿/针铁矿比值与磁化率( $\chi$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 相关性分析  
Fig.5 Correlation analysis between hematite, hematite to goethite ratio (Hm/Gt), and MS,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  in the SSD section

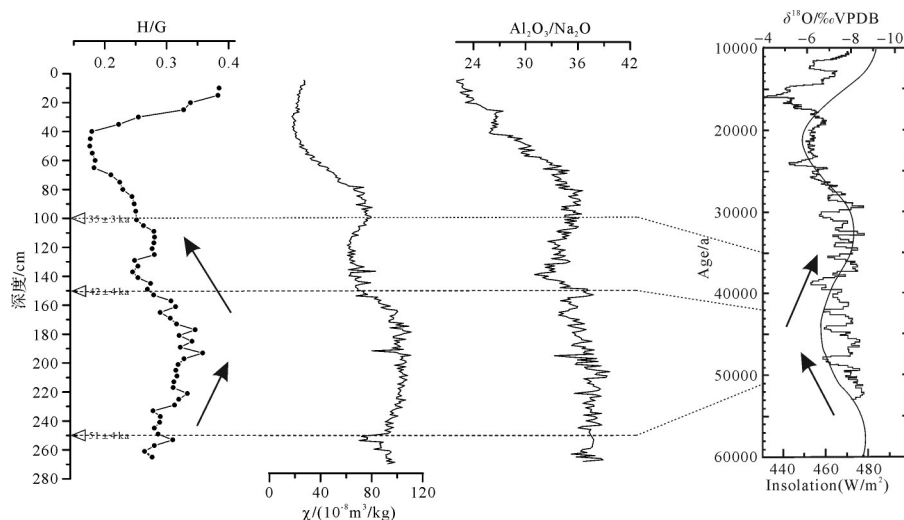


图6 嵯山岛剖面中赤铁矿/针铁矿比值、磁化率( $\chi$ )和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  变化曲线及其与葫芦洞石笋氧同位素记录的对比(引自文献[48])

Fig.6 Variation of Hm/Gt ratio and MS,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  in the SSD and the comparison with  $\delta^{18}\text{O}$  in the Hulu cave record (after reference [48])

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  和 Hm/Gt、磁化率也有一定相关性,可能表明中国南方和北方黄土剖面中这些矿物与成土作用有关。

(3) 嵯山岛风尘堆积地层形成于末次冰期,综合 Hm/Gt、磁化率和元素,可推断 54~42 ka B.P. 时期气候偏干燥,42~35 ka B.P. 时期气候偏潮湿。54~46 ka B.P. 时期 Hm/Gt 值升高,可能指示季风降水减弱,46~39 ka B.P. 时期 Hm/Gt 值降低,可能指示季风降水增

强。46±4 ka B.P. 时期 H/G 的高值可能是一个重要的冷事件的响应。

致谢 感谢审稿专家宝贵的审稿意见;感谢编辑部老师的辛勤工作;感谢南京大学李徐生老师提供的赤铁矿标样;感谢华东师范大学河口海岸张卫国老师提供的针铁矿标样;感谢赵璇琪,成沁梓同学在漫反射光谱测试中给予的帮助;感谢同组师姐和师弟师妹们的支持。

## 参考文献(References)

- [1] 刘东生,安芷生,袁宝印. 中国的黄土与风尘堆积[J]. 第四纪研究, 1985, 6(1): 113-125. [Liu Tungsheng, An Zhisheng, Yuan Baoyin. Eolian process and dust mantle (loess) in China [J]. Quaternary Research, 1985, 6(1): 113-125. ]
- [2] An Z S, Liu T, Lu Y C, et al. The long-term paleomonsoon variation recorded by the loess-paleosol sequence in Central China[J]. Quaternary International, 1990, 7(7/8): 91-95.
- [3] Zhao G Y, Liu X M, Chen Q, et al. Paleoclimatic evolution of Holocene loess and discussion of the sensitivity of magnetic susceptibility and median diameter[J]. Quaternary International, 2013, 296: 160-167.
- [4] 杨达源. 中国东部的第四纪风尘堆积与季风变迁[J]. 第四纪研究, 1991, 11(4): 354-360. [Yang Dayuan. The Quaternary dust-fall accumulation and the monsoon variability in eastern China[J]. Quaternary Sciences, 1991, 11(4): 354-360. ]
- [5] 于振江,黄多成. 安徽省沿江地区网纹红土和下蜀土的形成环境及其年龄[J]. 安徽地质, 1996, 6(3): 48-56. [Yu Zhenjiang, Huang Duo Cheng. Formation environment of net-veined laterite and Xiashu loess and their ages in the area along the Yangtze River, Anhui province [J]. Geology of Anhui, 1996, 6(3): 48-56. ]
- [6] 李徐生,韩志勇,杨达源,等. 镇江下蜀黄土的稀土元素地球化学特征研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 1-7. [Li Xusheng, Han Zhiyong, Yang Dayuan, et al. Geochemistry of Xiashu loess in Zhenjiang, Jiangsu province[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(1): 1-7. ]
- [7] Hu X F, Wei J, Xu L F, et al. Magnetic susceptibility of the Quaternary Red Clay in subtropical China and its paleoenvironmental implications[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2009, 279(3/4): 216-232.
- [8] Chen Y Y, Li X S, Han Z Y, et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang, Jiangsu province[J]. Journal of Geographical Sciences, 2008, 18(3): 341-352.
- [9] Qiao Y S, Hao Q Z, Peng S S, et al. Geochemical characteristics of the eolian deposits in southern China, and their implications for provenance and weathering intensity[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2011, 308(3/4): 513-523.
- [10] Zhou L P, Oldfield F, Wintle A G, et al. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess [J]. Nature, 1990, 346(6286): 737-739.
- [11] Gallet S, Jahn B M, Torii M. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications[J]. Chemical Geology, 1996, 133(1/2/3/4): 67-88.
- [12] Guo Z T, Biscaye P, Wei L Y, et al. Summer monsoon variations over the last 1. 2 Ma from the weathering of loess-soil sequences in China[J]. Geophysical Research Letters, 2000, 27(12): 1751-1754.
- [13] Gallet S, Jahn B M, van Vliet Lanoë B, et al. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 156(3/4): 157-172.
- [14] Hao Q Z, Guo Z T. Spatial variations of magnetic susceptibility of Chinese loess for the last 600 kyr: Implications for monsoon evolution [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2005, 110(B12): B12101.
- [15] Deaton B C, Balsam W L. Visible spectroscopy; a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials [J]. Journal of Sedimentary Research, 1991, 61(4): 628-632.
- [16] Claudio C, Iorio E D, Liu Q S, et al. Iron oxide nanoparticles in soils: Environmental and agronomic importance [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(7): 4449-4460.
- [17] Bowles J F W. The iron oxides: Structure, properties reactions occurrence and uses [J]. Mineralogical Magazine, 1997, 61(408): 740-741.
- [18] Cudahy T J, Ramanaidou E R. Measurement of the hematite: Goethite ratio using field visible and near-infrared reflectance spectrometry in channel iron deposits, western Australia [J]. Journal of the Geological Society of Australia, 1997, 44(4): 411-420.
- [19] Scheinost A C, Chavernas A, Barron V, et al. Use and Limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils [J]. Clays and Clay Minerals, 1998, 46(5): 528-536.
- [20] Malengreau N, Muller J P, Calas G. Fe-Speciation in Kaolins: A diffuse reflectance study [J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(2): 137-147.
- [21] Barranco F T, Balsam W L, Deaton B C. Quantitative reassessment of brick red lutites: Evidence from reflectance spectrophotometry [J]. Marine Geology, 1989, 89(3/4): 299-314
- [22] Torrent S, Barrón V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite [J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(3): 309-317.
- [23] 李香钰,方小敏,杨一博,等. 3Ma以来黄土高原朝那黄土—红粘土序列赤铁矿记录及其古气候意义[J]. 第四纪研究, 2012, 32(4): 700-708. [Li Xiangyu, Fang Xiaomin, Yang Yibo, et al. Hematite record of 3Ma loess-red clay sequences in the central Chinese loess plateau 3Ma and its paleoclimatic significance [J]. Quaternary Sciences, 2012, 32(4): 700-708. ]
- [24] Grygar T, Dědeček J, Kruiver P P, et al. Iron oxide mineralogy in Late Miocene red beds from La Gloria, Spain: Rock-magnetic, voltammetric and Vis spectroscopy analyses [J].



- Catena, 2003, 53(2): 115-132.
- [25] Hao Q Z, Oldfield F, Bloemendal J, et al. The record of changing hematite and goethite accumulation over the past 22 Myr on the Chinese Loess Plateau from magnetic measurements and diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, 114(B12): B12101.
- [26] Yin K, Hong H L, Algeo T J, et al. Fe-oxide mineralogy of the Jiujiang red earth sediments and implications for Quaternary climate change, southern China [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3610.
- [27] Ji J F, Chen J, Balsam W, et al. High resolution hematite/goethite records from Chinese loess sequences for the last glacial-interglacial cycle: Rapid climatic response of the East Asian Monsoon to the tropical Pacific [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(3): L03207.
- [28] Zhang Y G, Ji J F, Balsam W L, et al. High resolution hematite and goethite records from ODP 1143, South China Sea: Co-evolution of monsoonal precipitation and El Nino over the past 600, 000 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 264(1/2): 136-150.
- [29] Ji J F, Balsam W, Chen J, et al. Rapid and quantitative measurement of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequence by diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50(2): 208-216.
- [30] Balsam W, Ji J F, Chen J. Climatic interpretation of the Luochuan and Lingtai loess sections, China, based on changing iron oxide mineralogy and magnetic susceptibility [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 223(3/4): 335-348.
- [31] Zhang W G, Yu L Z, Min L, et al. East Asian summer monsoon intensity inferred from iron oxide mineralogy in the Xiashu Loess in southern China [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(3/4): 345-353.
- [32] 周玮, 季峻峰, William B, 等. 利用漫反射光谱鉴定红粘土中针铁矿和赤铁矿 [J]. *高校地质学报*, 2007, 13(4): 730-736. [Zhou Wei, Ji Junfeng, William B, et al. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2007, 13(4): 730-736. ]
- [33] 郑祥民. 长江三角洲及海域风尘沉积与环境 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1999. [Zheng Xiangmin. *Aeolian deposition and environment in Changjiang delta and extending sea areas* [M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1999. ]
- [34] 郑祥民, 刘飞. 长江三角洲与东海岛屿黄土研究综述 [J]. *华东师范大学学报 (自然科学版)*, 2006(6): 9-24. [Zheng Xiangmin, Liu Fei. Review of research on loess in the Yangtze River delta and the East China Sea islands [J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2006(6): 9-24. ]
- [35] 任少芳, 郑祥民, 周立旻, 等. 基于光释光测年的东海嵎山岛风尘黄土环境敏感粒度组分研究 [J]. *第四纪研究*, 2018, 38(3): 646-658. [Ren Shaofang, Zheng Xiangmin, Zhou Limin, et al. Analysis of environmentally sensitive grain-size component of loess on the Shengshan Island in East China Sea based on optically stimulated luminescence dating [J]. *Quaternary Research*, 2018, 38(3): 646-658. ]
- [36] Judd D B. Color in business, science and industry [J]. *Physics Today*, 1953, 6(2): 18.
- [37] 季峻峰, 陈骏, Balsam W, 等. 黄土剖面中赤铁矿和针铁矿的定量分析与气候干湿变化研究 [J]. *第四纪研究*, 2007, 27(2): 221-229. [Ji Junfeng, Chen Jun, Balsam W, et al. Quantitative analysis of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequences and its implication for dry and humid variability [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(2): 221-229. ]
- [38] Trolard F, Tardy Y. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(4): 945-957.
- [39] Majzlan J, Navrotsky A, Schwertmann U. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), schwertmannite ( $\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(5): 1049-1059.
- [40] Kämpf N, Schwertmann U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils [J]. *Geoderma*, 1983, 29(1): 27-39.
- [41] Torrent J, Liu Q S, Bloemendal J, et al. Magnetic enhancement and Iron oxides in the Upper Luochuan loess-paleosol sequence, Chinese Loess Plateau [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(5): 1570-1578.
- [42] Liu Q S, Deng C L, Torrent J, et al. Review of recent developments in mineral magnetism of the Chinese loess [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2007, 26(3/4): 368-385.
- [43] Guo B, Zhu R X, Roberts A P, et al. Lack of correlation between paleoprecipitation and magnetic susceptibility of Chinese Loess/Paleosol Sequences [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(22): 4259-4262.
- [44] Geiss C E, Zanner C W. Sediment magnetic signature of climate in modern loessic soils from the Great Plains [J]. *Quaternary International*, 2007, 162-163: 97-110.
- [45] Dearing J A, Livingstone I P, Bateman M D, et al. Palaeoclimate records from OIS 8.0-5.4 recorded in loess-palaeosol sequences on the Matmata Plateau, southern Tunisia, based on mineral magnetism and new luminescence dating [J]. *Quaternary International*, 2001, 76-77: 43-56.
- [46] 张岩. 嵎山岛黄土地层古环境信息研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2014: 13-29. [Zhang Yan. *The paleoenvironmental information research of loess from the Sheng Shan Island* [D].

- Shanghai: East China Normal University, 2014: 13-29. ]
- [47] 邱思静,陈一凡,王振,等. 天山北麓乌鲁木齐河阶地晚更新世黄土磁学特征及古气候意义[J]. 第四纪研究, 2016, 36(5): 1319-1330. [Qiu Sijing, Chen Yifan, Wang Zhen, et al. Rock magnetic properties and paleoclimatic implications of Late Pleistocene loess in the range front of the Ürümqi River, Xinjiang, NW China [J]. Quaternary Sciences, 2016, 36(5): 1319-1330. ]
- [48] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. Science, 2001, 294(5550): 2345-2348.

## Hematite and Goethite Content in the Dust Deposition from the Eastern Islands of the Yangtze River Delta and Its Paleoclimatic Significance

LIU Li, CHENG Ting, WU Chao, REN ShaoFang, ZHOU LiMin, ZHENG XiangMin

Key Laboratory of Geo-information Science of Ministry of Education, School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China

**Abstract:** The dust deposition in Shengshan Island, East China Sea is an important aeolian archive, which can provide information on the East China monsoon during the Late Quaternary. In this paper, the sodium citrate-sodium bicarbonate-sodium dithionite (CBD) method was used to remove free iron, different proportions of hematite and goethite were added to the matrix, and the standard was established by the multiple linear regression method. The results show that the hematite content in Shengshan Island is 0.18%-0.40% with an average value of 0.31%, and the content of goethite is 0.77%-1.19% with an average value of 1.11%. According to the content characteristics of hematite and goethite combined with geochemical and environmental magnetic parameters, we conclude that the monsoon precipitation decreased from 54 ka to 46 ka, and the monsoon precipitation increased from 46 ka to 39 ka. High values at  $46\pm 4$  ka may indicate a cold event.

**Key words:** Shengshan Island; dust deposition; diffuse reflectance spectroscopy; hematite and goethite