

doi:10.3799/dqkx.2010.092

西藏吉隆盆地沃马剖面元素地球化学 特征及环境指示意义

邱海鸥¹, 孙文¹, 汤志勇¹, 张克信^{2,3,4}, 宋虎跃^{1,2}

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 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

4. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

摘要: 通过对西藏吉隆盆地沃马剖面上变价元素 Fe、Mn 的赋存形态分析, 根据变价元素不同赋存形态含量与古气候的关系, 探讨青藏高原隆升过程中的环境变迁历程. 应用元素地球化学原理, 参考常规常量元素指标和测年资料, 确定了该剖面 10.0~1.7 Ma 来地球化学元素的分布规律. 研究表明: 该剖面地层沉积时的地球化学环境历经强还原状态到弱氧化状态再到还原状态的变化过程, 其对应古气候呈现由干冷转向暖湿再到干冷的变化.

关键词: 西藏吉隆盆地沃马剖面; 变价元素; Fe、Mn; 示踪指标; 地球化学.

中图分类号: X142

文章编号: 1000-2383(2010)05-0789-14

收稿日期: 2010-05-31

Geochemical Characteristics of the Oma Section in the Tibetan Gyirong Basin and Its Implications on Environment Change

QIU Hai-ou¹, SUN Wen¹, TANG Zhi-yong¹, ZHANG Ke-xin^{2,3,4}, SONG Hu-yue^{1,2}

1. Faculty of Material Science and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

4. Geological Survey of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Based on the study of the combining forms of the valence-variable elements such as Fe and Mn at the Oma section in the Gyirong basin, Tibet, and on the relation of the contents of the various forms of the valence-variable elements with climate conditions, the environmental change during the rising of the Qinghai-Tibet plateau is discussed. The distribution rules of the geochemical elements during 10.0–1.7 Ma of the Oma section were ascertained with element geochemistry principles applied and dating data as well as indexes of the conventional and major elements analyzed. The results show that in the sedimentary period of the profile, while the geochemical environment changed from strong reduction state through weak oxidation state to reduction state, the paleoclimate varied from dry-cold through warm-wet to dry-cold accordingly.

Key words: Oma section in the Tibetan Gyirong basin; valence-variable elements; iron and manganese; tracing index; geochemistry.

地球化学元素的分布、分配、聚集和迁移规律与沉积环境、气候条件及其演化有很大关系, 其地球化学特征是判别沉积形成环境的重要标志之一 (Condie, 1993; 韩吟文等, 1999; 罗立强等, 2002; Hunts-

man-Mapila *et al.*, 2006; Parker *et al.*, 2006). 地壳中变价元素在沉积物中对环境的干湿、冷暖尤为敏感 (刘炳璋等, 2007), 对其赋存价态进行研究, 并结合常量、微量元素地球化学特征可为推断沉积环

境及演化提供依据。

本文选取西藏吉隆盆地沃玛剖面为研究对象,通过各层位 Fe(II)、总铁(TFe)、Mn(II)、总锰(TMn)含量的测定,结合常量元素 Na、Mg、Al、Si、K 和 Ca 的分布特征,推断其沉积环境和气候变化特征。

1 研究区域概况

1.1 地质背景

吉隆盆地位于青藏高原西南部、喜马拉雅山系北坡的吉隆河上游,平均海拔 3 900~4 300 m,出露面积 284 km²。其地理位置如图 1 所示。该盆地的形成与高原隆升同步发生,盆地接受了山体剥蚀的风化物,在沉积物中保存着高原隆升与环境变迁的大量信息,因而成为从北坡研究喜马拉雅山上升历史和环境变迁的重要材料。

沃马剖面位于西藏吉隆县城南约 14 km 处的沃马村。剖面的起点位置:经度 85° 17. 94'; 纬度 28° 45. 01'; 高程: 3 952 m; 剖面的终点位置:经度 85° 19. 15'; 纬度 28° 44. 93'; 高程 4 427 m。

1.2 样品测定

沃马剖面各层位 117 个样品经玛瑙研钵研磨过筛后,按照徐德兰等(2005)的分析方法经进一步优化和改进,对其中的 Fe(II)、总铁(TFe)、Mn(II)、总锰(TMn)进行测定。样品处理、测定过程中同时进行空白样和平行样实验,并插入国家一级标准物质同时进行检测(以元素各价态总量作为质量控制指标),以符合《地质矿产实验室质量管理规范》DZ0130-94 的要求。分析时每 10 个样品加入 1 个平行样和 1 个空白样;每 20 个样品中加入 1 个标准样。SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 和 K₂O 等氧化物含量委托国土资源部武汉矿产资源监督检测中心检测。

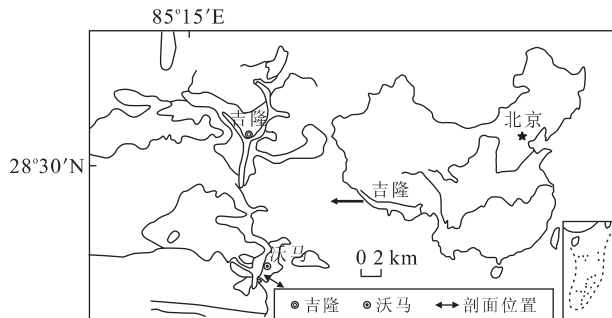


图 1 研究区域地理位置

Fig. 1 Location of the study area

2 沃马剖面沉积物变价化学元素分布规律

2.1 变价元素及其形态分布

根据样品的分析测定结果,表 1 列出变价元素 Fe、Mn 各形态含量分布特征以及由各元素不同形态含量计算出的变异系数,以说明变价元素不同形态的活性大小和对地球化学环境变化的灵敏程度,进而反映其所在地层沉积过程中的地质环境及气候变化。

表 1 数据表明,Fe、Mn 总量及其还原态 Fe(II)、Mn(II)的变异系数较大,说明本文选取的变价元素可作为其所在剖面的氧化还原敏感性元素,以指示氧化—还原环境和气候变化。为进一步寻求变价元素及其各形态含量在剖面上的变化规律,绘制各取样点 Fe、Mn、Fe(II)及 Mn(II)含量随深度变化曲线,如图 2 所示。

2.2 变价元素分量比值及其变化规律

为进一步通过变价元素形态分析寻求剖面沉积环境的分带规律,将相关的元素含量相比构成相应的比值指标,以突出元素沉积时的环境信息。本文通过所测得变价元素 Fe、Mn 总量与各自还原态含量的差减法得到 Fe(III)、高价态锰 Mn(OX),得到了 Fe(III)/Fe(II)、Mn(OX)/Mn(II)比值指标,其随深度的变化趋势如图 3 所示,具有很好的对应性。

2.3 变价元素衬度系数及其变化规律

不同层位的衬度系数可以更清楚地反映不同时期地质样品中元素的迁移和富集的相对程度(李丰江,2002)。依据衬度系数是大于 1 或小于 1,可判断各测点乃至整个剖面的各段典型元素的相对集中与分散,进而判断它们富集和迁移规律。本文计算衬度系数时,选用算术平均值法确定元素的地质背景值。本剖面总铁(TFe)、总锰(TMn)及 Fe(II)、Mn(II)的衬度系数随深度的变化曲线如图 4 所示。

表 1 吉隆沃马剖面变价元素及其形态分布(%)

Table 1 Distribution of the valence-variable elements of the Oma section in the Gyrong basin

分布	TFe	Fe(II)	Fe(III)	TMn	Mn(II)	Mn(OX)
平均值	4.10	0.420	3.68	0.07	0.026 0	0.044 0
极大值	22.84	1.090	22.62	0.36	0.087 0	0.320 0
极小值	0.58	0.093	0.17	0.01	0.003 7	0.000 3
变异系数	1.04	0.500	1.17	0.81	0.580 0	1.120 0

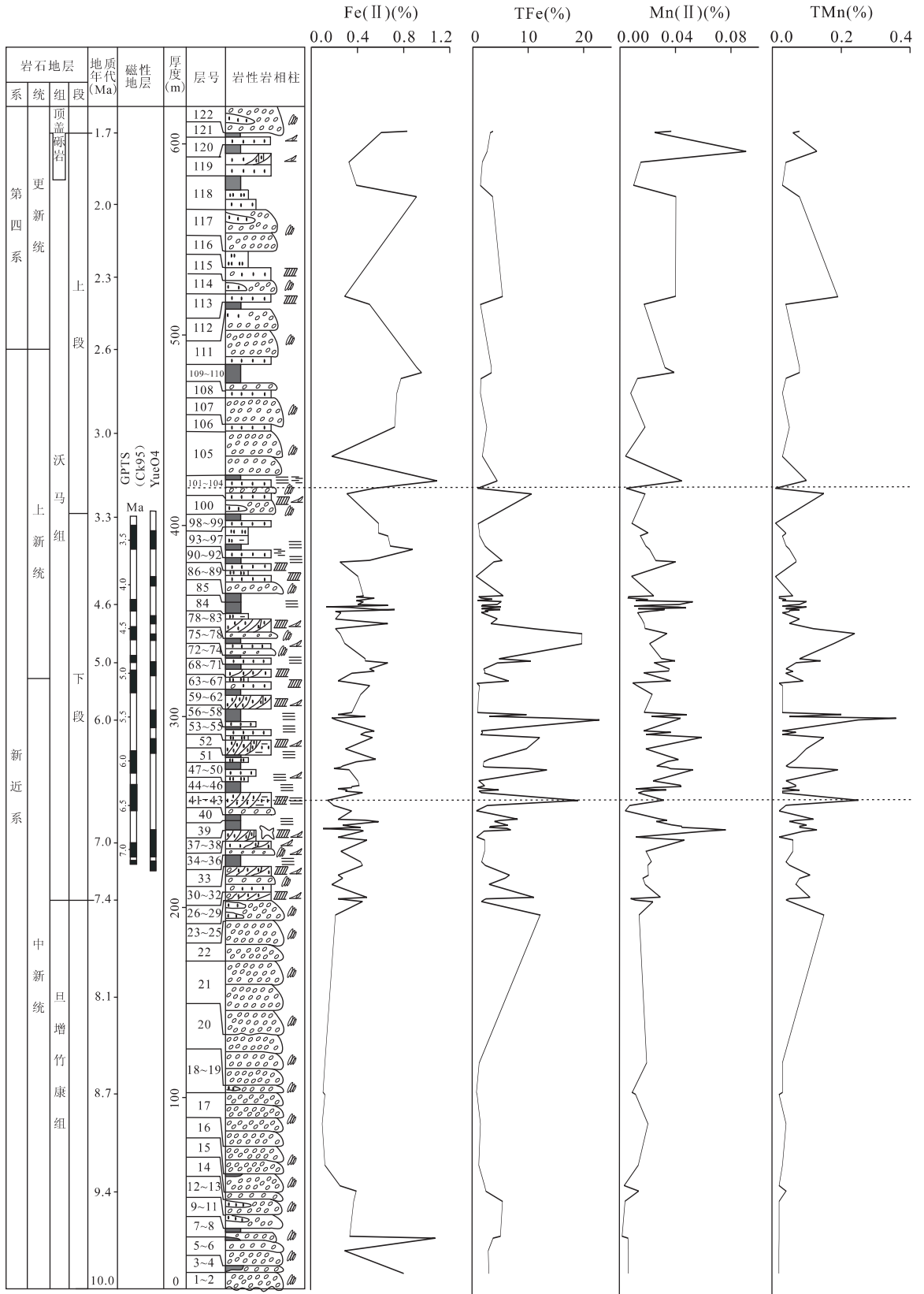


图 2 TFe、TMn 及其还原态含量随剖面高度变化曲线

Fig. 2 Variations of TFe, TMn and the reduce state of Fe and Mn with the depth of the section

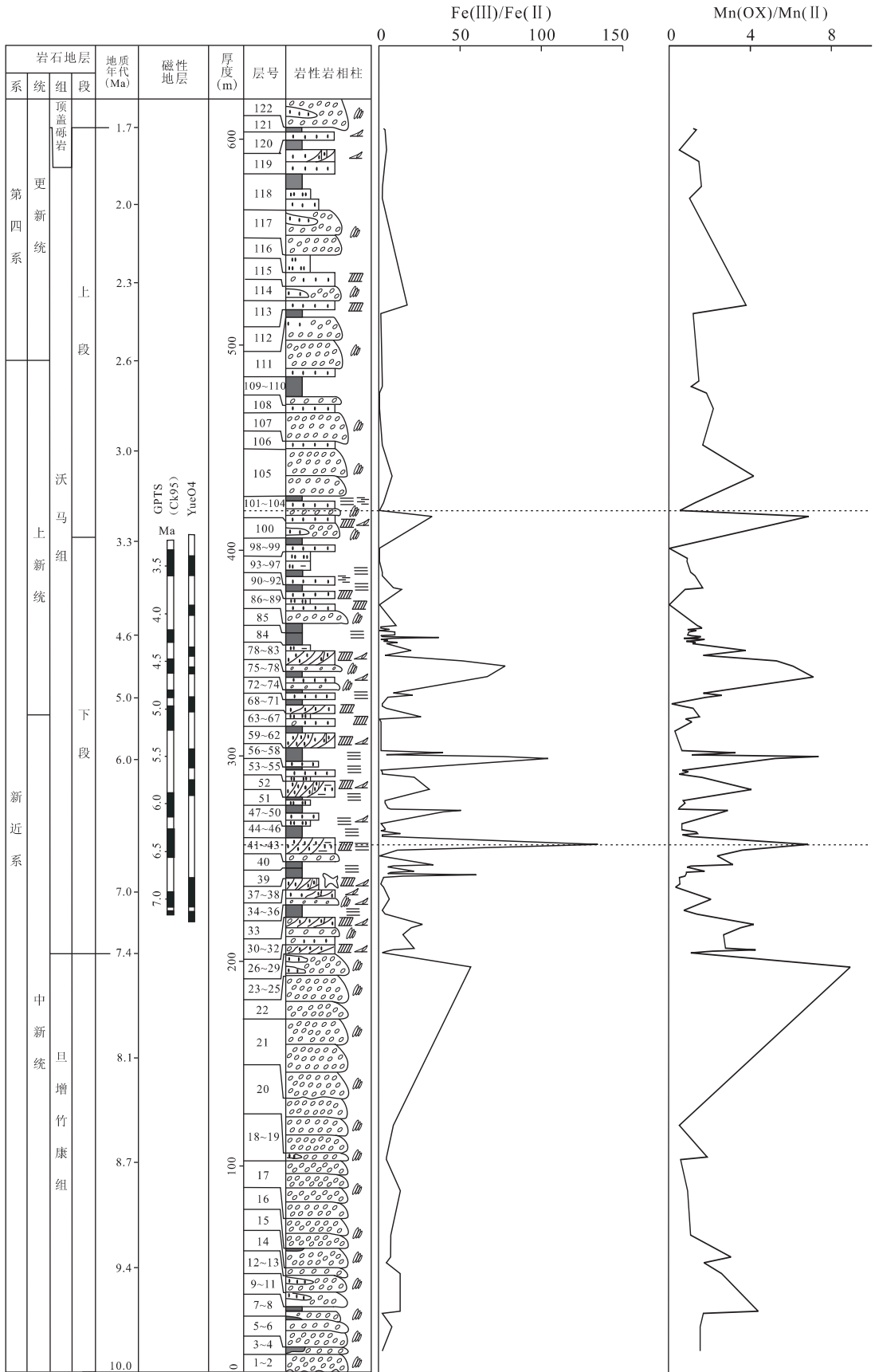


图 3 变价元素 Fe、Mn 氧化/还原形态比值曲线

Fig. 3 Variations of ratio Fe(III)/Fe(II) and Mn(OX)/Mn(II)

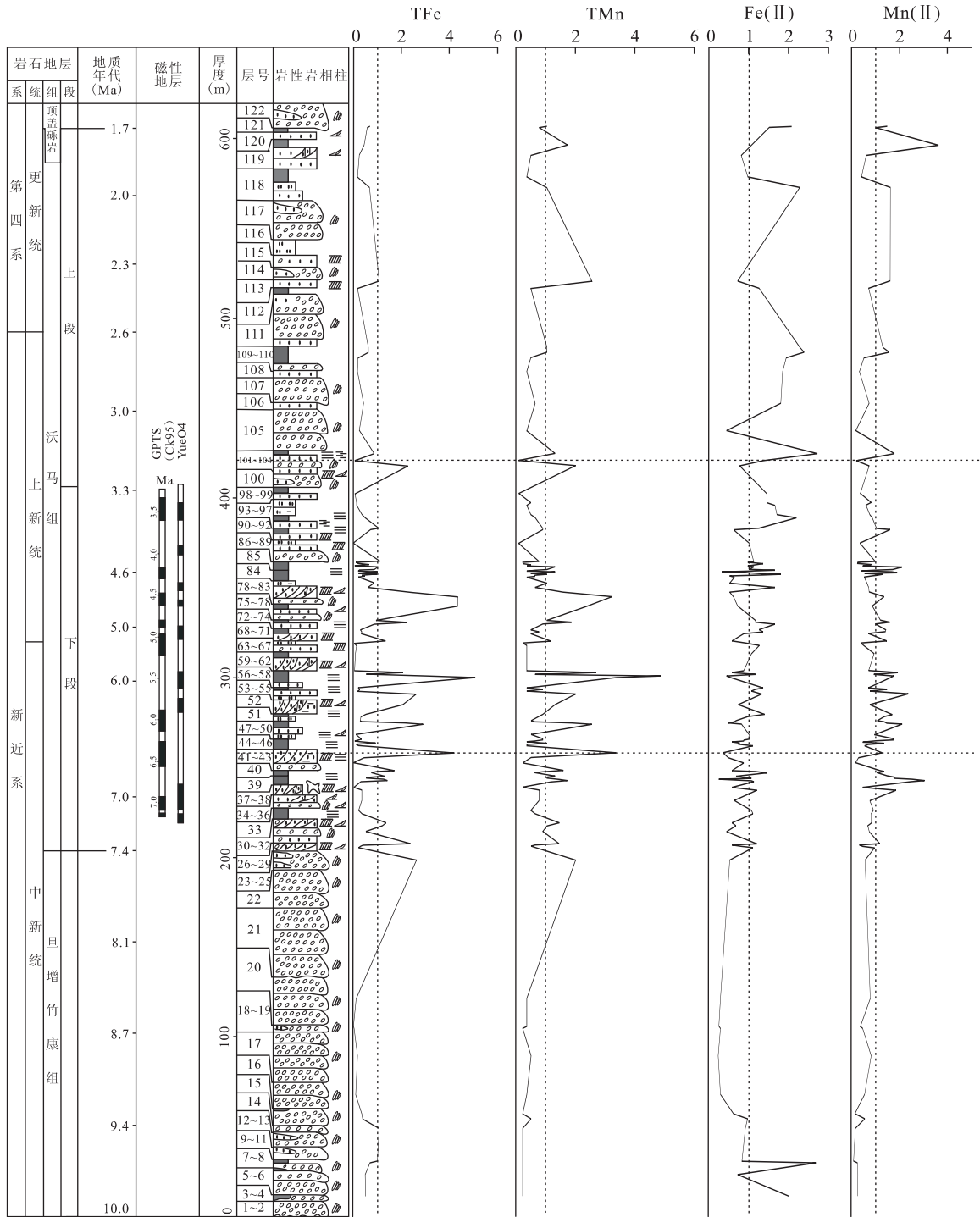


图 4 总铁(TFe)、总锰(TMn)及 Fe(II)、Mn(II) 衬度系数曲线

Fig. 4 Total concentrations of Fe, Mn and wealthy coefficient curves of Fe(II), Mn(II)

(1) Fe(III)/Fe(II) 比值变化曲线. 铁是地壳中的常量元素, 其性质与铝相似, 比较稳定而不易迁移. 其含量变化与气候干湿、降水增减以及化学、生物作用有关(张虎才等, 1991; Smith *et al.*, 2002; 刘奇等, 2007). 同时, 铁的两种不同价态是对气候比较敏感的指标(周恩恩等, 2007), 其含量变化是判断

沉积环境和气候演化较可靠的标志之一. 含 Fe(II) 矿物在风化作用下是不稳定的. 当风化作用主要营力之一的氧气充足时, Fe(II) 易被氧化为 Fe(III), 最后以较稳定的 Fe₂O₃ 保存下来(变为针铁矿和赤铁矿等); 而含有 Fe(III) 的矿物在氧气不充足时或在酸性条件下和其他还原剂充足的条件下, 易还原

为 Fe(II)。这样不同价态铁的含量就与气候变化密切相关。Fe(III) 的富集代表了沉积时的氧化环境, Fe(II) 的富集代表了还原环境(文启忠等, 1995; 宋金明和李鹏程, 1997; 迟振卿等, 2002; 崔王等, 2007)。

Fe(III)/Fe(II) 比值的变化可综合反映 FeO、Fe₂O₃ 含量的相对变化, 更清晰地反映氧化还原条件和气候变化(周延兴, 1984; 朱诚, 1994; 宋金明和李鹏程, 1997; 余素华等, 1997; 迟振卿等, 2002; 薛祥熙等, 2002; 李学刚等, 2004)。比值增加表明风化作用加强, 有利于氧化反应的发生, 应是受温暖湿润气候影响所致; 反之, 比值减小表明风化作用减弱, 有利于还原反应的发生, 反映气候干凉。

(2) Mn(OX)/Mn(II) 比值变化曲线。Mn 在化合物中可呈现 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(VI) 和 Mn(VII) 等不同价态(刘英俊和曹励明, 1987)。地表沉积物中, Mn(II) 含量变化与氧化还原环境和降雨量密切相关。Mn(II) 含量减少说明外界环境有利于氧化, 且风化作用强烈, 气候温暖; 反之, Mn(II) 含量增加, 说明外界环境有利于还原, 风化作用减弱, 气候干冷(韦刚健等, 2005; 孙荣涛等, 2007; 王成等, 2007; 许淑梅等, 2007a, 2007b; 周恩恩等, 2007; 叶玮等, 2008)。同时, 由于各种价态锰形成的离子中, Mn(II) 的可溶性、迁移性最强(刘英俊和曹励明, 1987), 能从沉积物中扩散到缺氧的水体中, 其含量变化可指示降水量的多少。此外, 降水量的增加可为沉积物中电子转移提供电解质溶液, 促使氧化还原反应发生, 使 Mn(II) 进一步减少。因此, Mn(II) 含量增加, 降水量较少; Mn(II) 含量减小, 降水量偏大。

锰是变价较复杂的元素, 本文将除 Mn(II) 以外的其他价态认定为氧化态, 通过比值反映氧化还原条件。Mn(OX)/Mn(II) 比值增加表明氧化条件增强, 应是受温暖湿润气候影响所致; 反之, 当比值减小时表明还原条件增强, 反映气候干凉。

图 4 中还原态 Fe(II)、Mn(II) 衬度系数曲线表明, 其含量随剖面高度由高到低呈现递减趋势, 反映了该地层沉积环境总的变化趋势从还原型向氧化型变化; 元素 Fe、Mn 衬度系数曲线变化趋势表明, Fe、Mn 含量在剖面中部出现迁移、富集的现象较为突出, 体现出明显的分带规律。

3 沃马剖面沉积物常量化学元素分布

元素氧化物含量在古气候研究中的应用已经较

表 2 吉隆沃玛剖面常量元素分布 (%)

Table 2 Distribution of common elements of the Oma section in the Gyirong basin

分布	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
平均值	1.10	0.75	11.88	54.56	2.33	11.17
极大值	1.91	1.62	18.27	75.62	4.68	47.69
极小值	0.17	0.33	1.49	9.44	0.23	0.26
变异系数	0.38	0.36	0.26	0.25	0.27	0.76

为广泛和成熟。用于反映环境变化的常用的氧化物有 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 和 K₂O 等。本文利用这些常见指示指标和 Fe、Mn 两种变价元素构成指标进行气候意义多指标体系对比验证。

3.1 常量元素分布特征

常量元素 Na、Mg、Al、Si、K 和 Ca 在各层含量分布特征列于表 2。从表 2 数据可看出, 各元素含量分布除具备一般特征外, 在剖面上也呈现明显的规律性, 其中 Na₂O、MgO 和 CaO 3 种元素变异系数大于 0.35, 活性较强。本文选择这 3 种元素绘制其含量随深度变化曲线, 如图 5 所示。通过分析曲线的变化幅度, 可寻求这 3 种常量元素剖面分布的变化规律。

3.2 常量元素比值及其变化规律

(1) Na₂O/K₂O 比值曲线。K⁺ 的吸附能力大于 Na⁺, 因此, 水溶液中 K⁺ 更易于被粘土吸附而保留下来, 而 Na⁺ 则易溶于水而迁移。因此, 钾含量的增加在一定程度上反映了沉积物中粘土矿物成分的增多, 进而指示影响风化程度的温度、降水等。气候温暖湿润, 风化作用加强, 粘土矿物成分增多, 比值减小; 反之, 气候干冷, 比值增大。此外, 钾是植物生长发育所必需的元素之一, 钾含量的增加所反映的植被发育指示了气候较温暖湿润, 同样可揭示该比值的气候意义(Sinha *et al.*, 2003; 崔王等, 2007; 钟巍等, 2007)。

(2) (K₂O+Na₂O+CaO)/Al₂O₃ 比值曲线。Al 是稳定元素, 温暖湿润气候条件下, 风化作用强烈使之富集; K₂O、Na₂O 和 CaO 化学性质活泼, 沉积物形成时期干燥气候环境有利于 3 者的富集。3 者加和后对气候变化反映更充分。因此 (K₂O+Na₂O+CaO)/Al₂O₃ 比值是反映气候变化最为敏感的替代指标之一。气候干旱, 比值增大; 反之, 气候暖湿, 风化加强, 比值减小(文启忠等, 1995; 崔王等, 2007; 钟巍等, 2007)。

(3) CaO/MgO 比值曲线。钙、镁主要以氧化钙和氧化镁的形式存在于沉积物中, 一定的气候环境中均可被溶解迁移。Ca²⁺ 离子半径较大, 其迁移能力也较大。因此, 富集 Ca²⁺ 的环境应比富集 Mg²⁺ 的环境相对更干。CaO/MgO 比值增加反映气候变干,

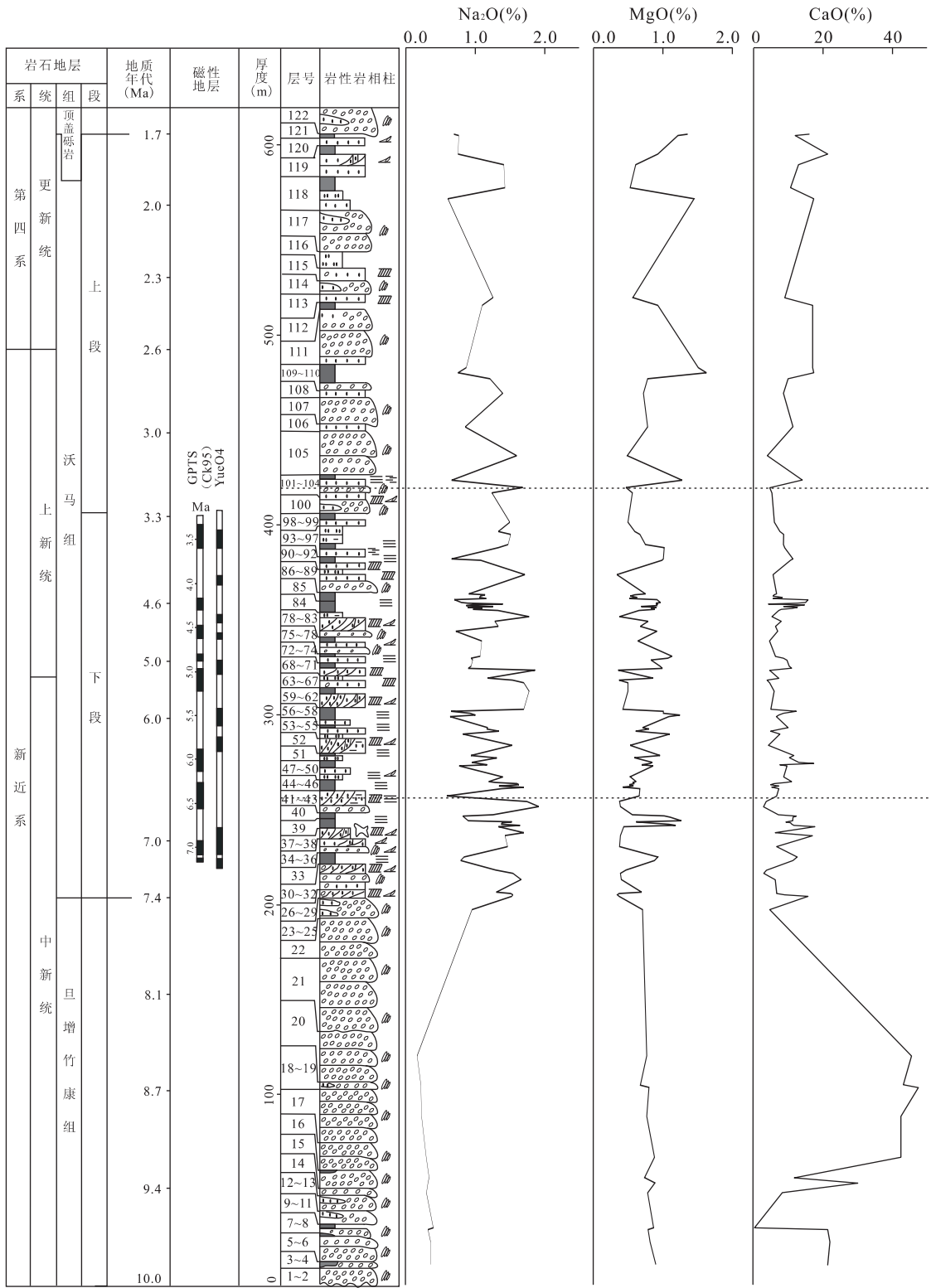


图 5 Na₂O、MgO、CaO 含量随剖面高度变化曲线

Fig. 5 Content variation of Na₂O, MgO and CaO with the depth of the section

比值减小表明气候相对较湿润(崔王等,2007)。

(4)SiO₂/Al₂O₃ 比值曲线. 沉积物中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量反映了源区的风化程度和水动力条件, 进而指示古气候的暖湿、干冷变化. 气候湿热, 原岩

受风化作用强烈, 导致 Al 形成了最终的风化产物. 同时, 强烈彻底的风化作用使硅酸盐形成最终的粘土矿物, 导致 SiO₂ 含量降低. 因此, 比值降低, 风化作用强烈彻底, 气候暖湿(高尚玉等, 1985; Julia

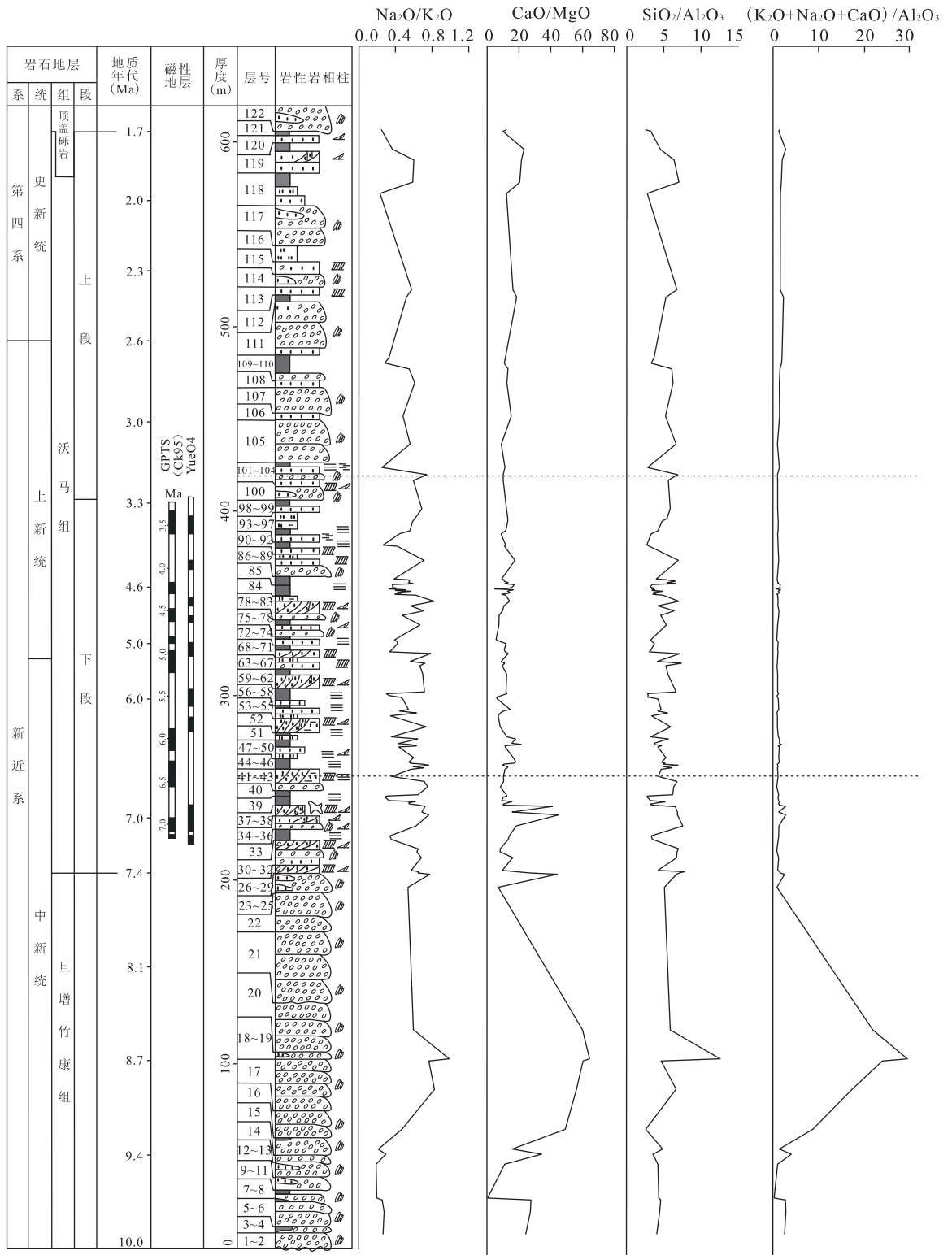


图 6 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 构成的比值指标随剖面高度变化曲线

Fig. 6 Variations of ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, CaO/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ with the depth of the section and Luque, 2006; 钟巍等, 2007).

本文利用常量元素数据绘制 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 、 CaO/MgO 和 $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值随剖面深度变化曲线, 其变化趋势相似,

表明各阶段气候变化特征具有一致性, 如图 6 所示。

3.3 常量元素衬度系数及其变化规律

图 7 中曲线表明, 剖面各取样点典型常量元素衬度系数 CaO 呈现底部偏大、中部偏小; Na_2O 、

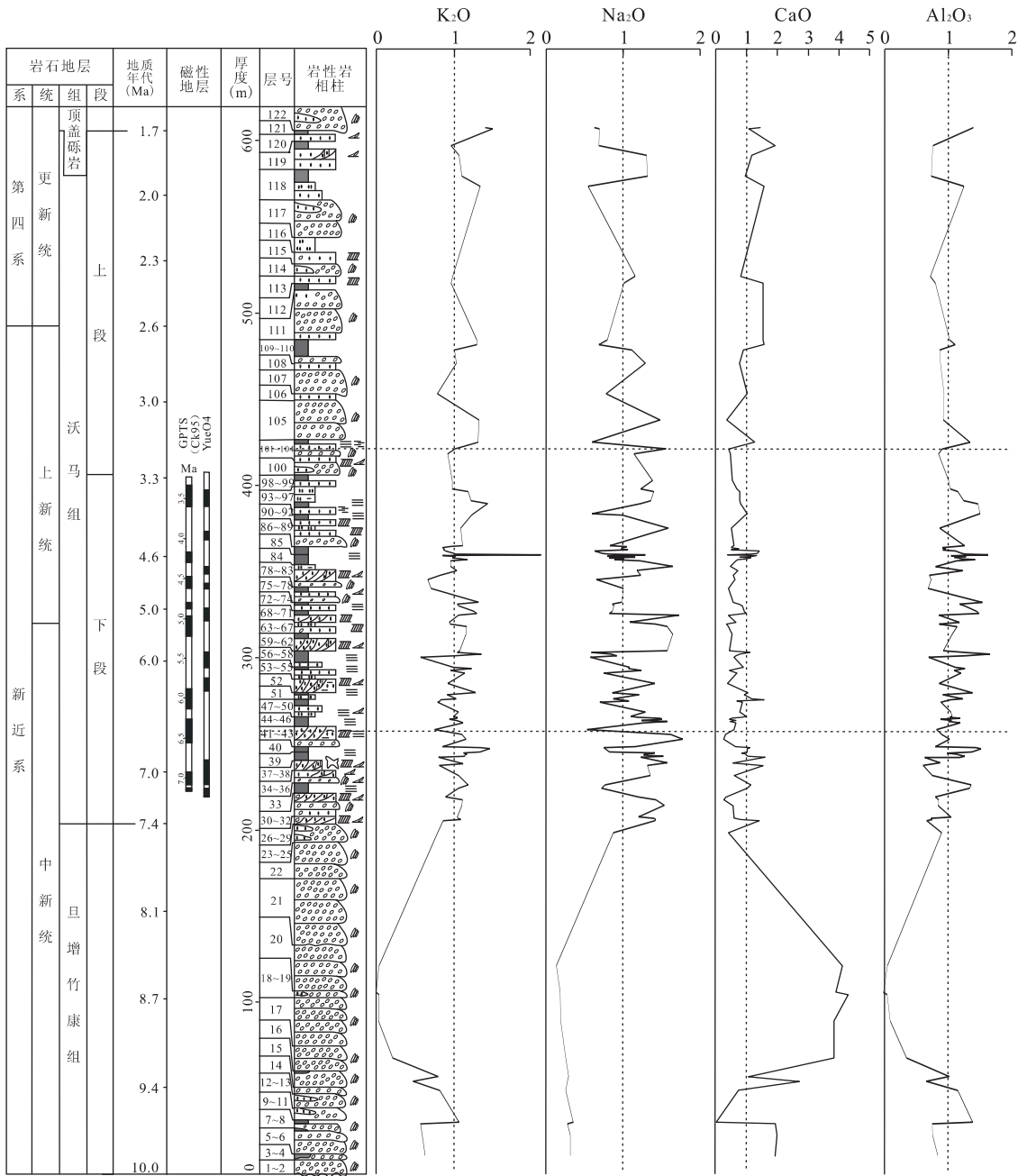


图 7 K₂O、Na₂O、CaO 和 Al₂O₃ 衬度系数曲线

Fig. 7 Wealthy coefficient curves of K₂O, Na₂O, CaO, Al₂O₃

Al₂O₃ 呈现上部、底部偏小,中部偏大;K₂O 呈现上、中部偏大,底部偏小的变化规律.这一规律为该剖面的元素分带提供了较好的参考依据.

4 沃马剖面地球化学元素分布趋势的阶段划分

4.1 元素分布趋势的阶段划分方法

在分析西藏吉隆盆地沃马新生代剖面变价元素

Fe、Mn 及常量元素 Na、Mg、Al、Si、K 和 Ca 含量、衬度系数及其构成的比值指标随剖面深度变化曲线的基础上,将 Fe(III)/Fe(II)、Mn(OX)/Mn(II) 两种变价元素价态比值指标、Fe(II)、Mn(II) 两种还原态的衬度系数指标作为该剖面地球化学元素分布趋势划分的主要定量参考依据,具体步骤如下:

(1)Fe(III)/Fe(II)、Mn(OX)/Mn(II) 比值是对沉积对环境变化的综合反映,其变化规律用另一种量化形式反映了沉积环境的变化,且能弥补衬度系数的不足.在划分元素分带时将该比值作为主要

表 3 吉隆沃玛剖面变价元素及其构成指标分布特征

Table 3 Distribution of valence-variable element and its indicators of the Oma section in the Gyirong basin

类别	指示指标	阶段	I	II	III	整个剖面
		年代(Ma)	约 3.3~1.7	约 6.7~3.3	约 10.0~6.7	约 1.7~10.0
		剖面高度(m)	602.9~420.0	420.0~265.0	265.0~12.3	602.9~12.3
变价元素比值	Fe(III)/Fe(II)	范围	0.53~17.49	0.81~134.50	0.74~59.87	0.53~134.50
		均值	3.88	16.18	11.86	13.40
变价元素比值	Mn(OX)/Mn(II)	范围	0.50~4.16	0.13~7.40	0.32~4.38	0.13~7.40
		均值	1.64	1.82	1.67	1.84
变价元素衬度系数	Fe(II)	范围	0.42~2.60	0.32~2.10	0.22~2.57	0.22~2.57
		均值	1.53	0.99	0.83	1.00
变价元素衬度系数	Mn(II)	范围	0.23~3.37	0.30~2.22	0.14~2.83	0.14~3.37
		均值	1.08	1.08	0.91	1.01
变价元素绝对含量(%)	TFe	范围	1.32~5.32	0.58~22.84	0.63~5.33	0.58~22.84
		均值	2.64	4.53	2.40	4.10
变价元素绝对含量(%)	Fe(II)	范围	0.29~0.96	0.10~1.09	0.093~1.07	0.093~1.09
		均值	0.65	0.40	0.34	0.42
变价元素绝对含量(%)	Mn(II)	范围	0.0094~0.0870	0.0058~0.0730	0.0037~0.0210	0.0038~0.0086
		均值	0.030	0.027	0.011	0.026

表 4 吉隆沃玛剖面常量元素及其构成指标分布特征

Table 4 Distribution of constant element and its indicators of the Oma section in the Gyirong basin

类别	指示指标	阶段	I	II	III	整个剖面
		年代(Ma)	约 3.3~1.7	约 6.7~3.3	约 10.0~6.7	约 1.7~10.0
		剖面高度(m)	602.9~420.0	420.0~265.0	265.0~12.3	602.9~12.3
常量元素比值	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	范围	2.55~6.99	2.70~7.31	2.58~12.53	2.55~12.53
		均值	4.95	4.61	5.32	4.30
常量元素比值	CaO/MgO	范围	8.71~23.27	4.73~21.43	0.30~64.33	0.30~64.33
		均值	14.15	11.69	22.96	11.76
常量元素比值	(K ₂ O+Na ₂ O+CaO)/Al ₂ O ₃	范围	0.80~2.62	0.58~1.69	0.20~29.23	0.20~29.23
		均值	1.46	0.94	3.94	0.96
常量元素衬度系数	CaO	范围	0.37~1.92	0.36~1.55	0.02~4.27	0.02~4.27
		均值	1.14	0.75	1.39	0.74
常量元素衬度系数	K ₂ O	范围	0.81~1.45	0.61~2.01	0.10~1.42	0.10~2.01
		均值	1.13	1.03	0.88	0.94
常量元素衬度系数	Al ₂ O ₃	范围	0.75~1.32	0.72~1.54	0.13~1.42	0.13~1.54
		均值	0.97	1.08	0.86	0.93

参考依据。

(2)依据 Fe(II)、Mn(II)的衬度系数大于 1 或小于 1 为标准,划分出两种变价元素还原态在剖面上的富集层段和迁移层段。其相对富集层是地层沉积时还原环境的典型标志,而相对迁移层是地层沉积时氧化环境的典型标志。

(3)以变价元素衬度系数的绝对值 0.20 作为进一步划分环境变化强弱程度的区间值。在富集层段,衬度系数每增大 0.20,还原程度增加一级;在迁移层段,衬度系数每减小 0.20,氧化程度增加一级(刘平贵等,2000)。按照这一原则,本剖面可划分为强还原环境(衬度系数>1.20)、弱氧化-还原环境(衬度系数 1.00~1.20)、氧化-弱还原环境(衬度系数为

1.00~0.80)和强氧化环境(衬度系数<0.80)4 个级别,并与比值划分方法相互补充。

(4)以总铁(TFe)、Fe(II)、Mn(II)绝对含量指标、CaO、K₂O 和 Al₂O₃ 衬度系数变化指标及 SiO₂/Al₂O₃、CaO/MgO 和 (K₂O+Na₂O+CaO)/Al₂O₃ 等常用常量元素比值变化指标等作为对所得结论进行验证、对比,确保对古气候演变推断的合理性和准确性。

4.2 元素分布趋势的阶段特征

根据上述划分方法,综合考虑所选取的各指示指标,结合所研究剖面柱状图及年代约束,将西藏吉隆盆地沃玛剖面自上而下划分为 3 个阶段,其变价元素及常见常量元素分布特征列于表 3、表 4。

表3变价元素价态含量比值指标数据表明,Fe的相关形态比值变化趋势最为明显,Mn的形态比值在各阶段变化不大,对氧化—还原环境和气候的指示作用有限。第I阶段(602.9~420.0 m,约3.3~1.7 Ma): $Fe(III)/Fe(II)$ 、 $Mn(OX)/Mn(II)$ 比值指标平均值分别为3.88、1.64,均低于整个剖面各自比值的平均值13.40、1.84,结合上文2.2中的分析可知该阶段表现为不利于氧化的气候环境,推断该阶段风化作用减弱,气候干冷;第II阶段(420.0~265.0 m,约6.7~3.3 Ma):两种元素不同价态含量比值指标的平均值为16.18、1.82,较第I阶段增大,均达到或超过剖面平均值,尤其是 $Fe(III)/Fe(II)$ 比值变化的幅度最为显著,表明该阶段整体上气候由干冷转向暖湿,风化作用增强,有利于氧化反应的发生;第III阶段(265.0~12.3 m,约10.0~6.7 Ma):两种元素不同价态含量比值的平均值11.86、1.67,较第II阶段有一定幅度减小,表现为气候环境向有利于还原的方向转变,推断该阶段气候较第II阶段干冷。

表3中 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$ 两种还原态衬度系数数据同样表明Mn元素构成的指示指标在各阶段变化幅度不大,指示作用有限。在第I阶段, $Fe(II)$ 的衬度系数远大于1.2,富集程度大,指示强还原环境,表明风化作用减弱,气候干冷;在第II阶段 $Fe(II)$ 衬度系数接近整个剖面的平均值,分别为0.99、1.11,虽然仍代表富集阶段,但较在第I阶段已明显降低,指示弱氧化—还原环境,气候没有前一阶段干冷,有转向暖湿的趋势;第III阶段 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$ 两种还原态的衬度系数进一步减小,所推断得到的结论与变价元素比值指标所得结论不能完全吻合,需要通过其他指示指标进行判断。

表4中常量元素比值数据表明, CaO/MgO 各阶段比值的平均值由14.15~11.69~22.96变化,分别低于、接近、高于整个剖面平均值,说明气候变化经历了干燥—湿润—干燥的过程。 SiO_2/Al_2O_3 比值变化由第I阶段的4.95减小到第II阶段的4.61,说明气候逐渐变为暖湿,在第III阶段比值明显增加,表明气候转变为干燥寒冷。 $(K_2O+Na_2O+CaO)/Al_2O_3$ 比值变化曲线表明,在划分的第I阶段,其比值大致呈递减趋势,但数值在与整个剖面相比较,指示气候干旱。第II阶段其比值的平均值为0.93,小于整个剖面的平均值1.94,指示该阶段气候暖湿。第III阶段出现了比值的突然增加,指示该阶段气候由暖湿变为干冷。结果表明, SiO_2/Al_2O_3 、 $CaO/$

MgO 和 $(K_2O+Na_2O+CaO)/Al_2O_3$ 比值的阶段与通过变价元素 $Fe(III)/Fe(II)$ 、 $Mn(OX)/Mn(II)$ 所划分的气候阶段吻合较好。

表4数据和图7曲线表明, CaO 、 K_2O 在第I阶段衬度系数大于1,在沉积物中发生富集; Al_2O_3 衬度系数小于1,在沉积物中发生迁移。三者均表明气候干冷。随着剖面高度的变化,在第II阶段 CaO 的衬度系数值降到1以下、 K_2O 的衬度系数值在1附近来回波动,说明较前一阶段两种元素在沉积物中由富集变为迁移,推断此阶段气温上升,气候湿润。同样, Al_2O_3 的衬度系数值在1左右变化,但较前一阶段增加,说明气候由干冷转向暖湿。在第III阶段, K_2O 、 Al_2O_3 的衬度系数呈现先减小后增加的趋势,但均小于1,说明两者发生明显迁移,指示气候干冷。 CaO 的衬度系数由小于1逐渐过渡到1以上,说明逐渐发生富集,指示气候变干。三者波动趋势所指示的气候变化一致并且与通过变价元素 $Fe(III)/Fe(II)$ 、 $Mn(OX)/Mn(II)$ 所划分的气候阶段吻合较好。

5 结论

在分析西藏吉隆盆地沃玛新生代剖面变价元素Fe、Mn及常量元素Na、Mg、Al、Si、K和Ca含量、衬度系数及其构成的比值指标随剖面深度变化曲线的基础上,将 $Fe(III)/Fe(II)$ 、 $Mn(OX)/Mn(II)$ 两种变价元素价态比值指标和 SiO_2/Al_2O_3 、 CaO/MgO 和 $(K_2O+Na_2O+CaO)/Al_2O_3$ 等常用常量元素比值变化指标为地球化学元素分布趋势划分的主要定量参考依据,并对 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$ 各自含量的衬度系数指标和 CaO 、 K_2O 和 Al_2O_3 衬度系数变化指标进行补充,结合总铁、 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$ 绝对含量指标进行验证,推断出吉隆盆地古气候演化的3个阶段:

第I阶段(602.9~420.0 m):地层厚182.9 m,沉积年代约3.3~1.7 Ma。该阶段以强还原环境为主,风化作用较弱,气候处于干冷环境。

第II阶段(420.0~265.0 m):地层厚155.0 m,沉积年代约6.7~3.3 Ma。该阶段以弱氧化—还原环境为主,风化作用加强,气候处于湿润环境。

第III阶段(265.0~12.3 m):地层厚242.7 m,沉积年代约10.0~6.7 Ma。该阶段相对第II阶段处于还原环境,风化作用减弱,气候处于干旱环境。

References

- Chi, Z. Q., Min, L. R., Wu, Z. J., 2002. Paleoenvironmental records of iron oxides variations in drill core from Jing'erwa, Yangyuan basin, Hebei Province. *Geological Bulletin of China*, 21(10): 632–637 (in Chinese with English abstract).
- Condie, K. C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust; contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104(1–4): 1–37. doi:10.1016/0009–2541(93)90140–E
- Cui, W., Song, C. Z., Liu, Q., et al., 2007. Geochemical and morphological characteristics of the loess-paleosol on the northern slope of the Dabie Mountain and their implications to paleoenvironmental change. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 31(3): 256–260 (in Chinese with English abstract).
- Gao, S. Y., Dong, G. R., Li, B. S., 1985. The content changes of chemical elements in the loess section of eolian sands and the climatic environments in Yulin region, Shaanxi Province. *Journal of Desert Research*, 5(3): 25–30 (in Chinese with English abstract).
- Han, Y. W., Chen, B. Y., Liu, J. H., et al., 1999. Nature and evolution of Late Paleozoic basaltic magmas along western margin of Yangtze craton; geochemical study of REE and trace elements. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 24(3): 234–239 (in Chinese with English abstract).
- Huntsman-Mapila, H. P., Ringrose, S., Mackay, A. W., et al., 2006. Use of the geochemical and biological sedimentary record in establishing palaeo-environments and climate change in the Lake Ngami basin, NW Botswana. *Quaternary International*, 148(1): 51–64. doi:10.1016/j.quaint.2005.11.029
- Julia, R., Luque, J. A., 2006. Climatic changes vs. catastrophic events in lacustrine systems; a geochemical approach. *Quaternary International*, 158(1): 162–171. doi:10.1016/j.quaint.2006.05.018
- Li, F. J., 2002. The research of loess sedimentary environment in Songliao plain between 1.69–0.14 MaBP. Jilin University, Changchun, 7–70 (in Chinese).
- Li, F. J., Deng, J. X., Wen, Q. B., et al., 2004. Study on paleotemperature of aeolian sediments in Shuangliao area of Jilin. *Scientia Geographica Sinica*, 24(5): 616–619 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. G., Song, J. M., Lü, X. X., et al., 2004. The expression of redox environments in sediments outside of the Yellow River estuary. *Marine Science Bulletin*, 23(4): 25–31 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B. Z., Yang, Z. X., Wang, X. J., 2007. Significance and indication of elements with electrovalence change in ore prospecting. *Geology and Prospecting*, 43(6): 98–102 (in Chinese with English abstract).
- Liu, P. G., Fan, S. X., Li, X. J., 2000. The geochemical element characteristics and paleosedimentary environment of the Quaternary deposits in Yinchuan basin. *Journal of Geomechanics*, 6(4): 43–50, 94 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Q., Song, C. Z., Cui, W., et al., 2007. Geochemical changes in source area of Huaihe River and its implications for variations of paleoclimate in Middle Pleistocene. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 29(4): 356–361 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. J., Cao, L. M., 1987. Introduction of the geochemistry of elements. Geological Publishing House, Beijing, 113–118 (in Chinese).
- Luo, L. Q., Ma, G. Z., Zhan, X. C., 2002. Geochemical analysis. *Chinese Journal of Analytical Laboratory*, 21(2): 97–108 (in Chinese with English abstract).
- Parker, A. G., Goudie, A. S., Stokes, S., et al., 2006. A record of Holocene climate change from lake geochemical analyses in southeastern Arabia. *Quaternary Research*, 66(3): 465–476. doi:10.1016/j.yqres.2006.07.001
- Sinha, R., Kloss, W. S., Stueben, D., et al., 2003. Quaternary palaeoclimatic reconstruction from mineralogy and geochemistry of the Sambhar Lake playa sediments, Thar desert, India. *Congress of the International Union for Quaternary Research*, 16: 128.
- Smith, A. J., Donovan, J. J., Ito, E., et al., 2002. Climate-driven hydrologic transients in lake sediment records; multiproxy record of mid-Holocene drought. *Quaternary Science Reviews*, 21(4–6): 625–646. doi:10.1016/S0277–3791(01)00041–5
- Song, J. M., Li, P. C., 1997. Active iron and redox environment of sediments in the southern Bohai Sea. *Marine Science*, (4): 32–37 (in Chinese with English abstract).
- Sun, R. T., Li, T. G., Zhang, D. Y., et al., 2007. Carbon isotope record and its environment implication in the Okinawa Trough during the last 48 kys. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 38(4): 314–321 (in Chinese with English abstract).
- Wang, C., Gong, Q. J., Shi, X. F., et al., 2007. Geochemical characteristics of core S08-57 in South China Sea and their paleoceanographic significance. *Journal of Tropical Oceanography*, 26(3): 37–42 (in Chinese with English abstract).
- Wei, G. J., Li, X. H., Liu, Y., et al., 2005. Transfer patterns of

- Mn, Cd and Mo in sediments during early diagenesis: evidences from sediment cores at ODP Site 1148. *Geochimica*, 34(2): 129—135 (in Chinese with English abstract).
- Wen, Q. Z., Diao, G. Y., Jia, R. F., et al., 1995. Geochemical records of paleoclimate change in loess sections. *Quaternary Sciences*, (3): 223—231 (in Chinese with English abstract).
- Xu, D. L., Liu, Z. W., Zeng, Y., et al., 2005. Effect of phragmites communis on the sediment of Taihu Lake. *Journal of China University of Mining & Technology*, 34(2): 148—151 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. M., Zhai, S. K., Zhang, A. B., et al., 2007a. Distribution and environment significance of redox sensitive trace elements of the Changjiang estuary hypoxia zone and its contiguous sea area. *Acta Sedimentologica Sinica*, 25(5): 759—766 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. M., Zhai, S. K., Zhang, A. B., et al., 2007b. Redox environment effect on the redox sensitive elements in surface sediments from the Yangtze estuary hypoxia zone. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27(3): 1—8 (in Chinese with English abstract).
- Xue, X. X., Yue, L. P., Zhang, Y. X., et al., 2002. The Neogene chemical stratigraphy and environmental changes of Xunyi, Shaanxi Province. *Journal of Stratigraphy*, 26(2): 81—86 (in Chinese with English abstract).
- Ye, W., Zhu, L. D., Li, F. Q., et al., 2008. Sedimentary environment of vermicular red earth in mid-subtropical China. *Acta Pedologica Sinica*, 45(3): 385—391 (in Chinese with English abstract).
- Yu, S. H., Zhu, Z. Y., Li, S. J., et al., 1997. Environmental records of variation of iron oxides in drill core from Tianshuihai Lake on the southern flank of West Kunlun Mountains. *Geochimica*, 26(6): 88—98 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H. C., Zhang, L. Y., Mahaney, W. C., 1991. Element geochemistry of the Jiuzhoutai Loess Section, Lanzhou. *Geochimica*, 20(1): 79—86 (in Chinese with English abstract).
- Zhong, W., Wang, L. G., Xiong, H. G., et al., 2007. Climate-environment changes and possible human activity effect since Mid-Holocene in Hetian oasis, southern margin of Tarim basin. *Journal of Desert Research*, 27(2): 171—176 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, K. K., Yi, H. S., Lin, J. H., 2007. Petrology and sedimentary environments of the lacustrine carbonate rocks from the Miocene Wudaoliang Group in the Hoh Xil basin, Qinghai. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 27(1): 25—31 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y. X., 1984. The periodicity of vertical variation of the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in the Quaternary sediments and its application in the Cangzhou coastal area, Hebei Province. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 4(2): 103—110 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, C., 1994. The application of Fe^{3+}/Fe^{2+} in probing into the Quaternary paleotemperatures of Lushan Mountain. *Geological Review*, 40(3): 216—220 (in Chinese with English abstract).

附中中文参考文献

- 迟振卿, 闵隆瑞, 武志军, 2002. 河北阳原盆地井儿洼钻孔岩心氧化铁变化的古环境记录. *地质通报*, 21(10): 632—637.
- 崔王, 宋传中, 刘奇, 等, 2007. 大别山北麓黄土地球化学特征及其古气候意义. *物探与化探*, 31(3): 256—260.
- 高尚玉, 董光荣, 李保生, 1985. 陕西榆林地区古风成沙层中化学元素含量变化与气候环境. *中国沙漠*, 5(3): 25—30.
- 韩吟文, 陈北岳, 柳建华, 等, 1999. 扬子陆块西缘晚古生代玄武岩浆的性质和演化——玄武岩、辉绿玢岩稀土元素、微量元素地球化学研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 24(3): 234—239.
- 李丰江, 2002. 松辽平原 1.69~0.14 MaBP 期间黄土沉积环境研究. 长春: 吉林大学, 7—70.
- 李丰江, 邓金宪, 温泉波, 等, 2004. 吉林双辽地区风沙堆积古温度研究. *地理科学*, 24(5): 616—619.
- 李学刚, 宋金明, 吕晓霞, 等, 2004. 黄河口外沉积物氧化还原环境的表征. *海洋通报*, 23(4): 25—31.
- 刘炳璋, 杨泽湘, 王秀京, 2007. 变价元素在找矿评价工作中的意义和指示作用. *地质与勘探*, 43(6): 98—102.
- 刘平贵, 范淑贤, 李雪菊, 2000. 银川盆地第四纪地球化学元素特征及沉积环境. *地质力学学报*, 6(4): 43—50, 94.
- 刘奇, 宋传中, 崔王, 等, 2007. 淮源地区中更新世黄土堆积的元素地球化学特征及其古气候意义. *地球科学与环境学报*, 29(4): 356—361.
- 刘英俊, 曹励明, 1987. *元素地球化学导论*. 北京: 地质出版社, 113—118.
- 罗立强, 马光祖, 詹秀春, 2002. *地球化学分析*. 分析试验室, 21(2): 97—108.
- 宋金明, 李鹏程, 1997. 渤海南部沉积物中的活性铁及氧化还原环境. *海洋科学*, (4): 32—37.
- 孙荣涛, 李铁刚, 张德玉, 等, 2007. 冲绳海槽 48 ka 以来的碳同位素记录及其环境指示意义. *海洋与湖沼*, 38(4): 314—321.
- 王成, 龚庆杰, 石学法, 等, 2007. 南海 S08-57 站柱样岩心地球化学特征及古海洋学意义. *热带海洋学报*, 26(3): 37—42.

- 韦刚健,李献华,刘颖,等,2005. 沉积物成岩蚀变过程中的 Mn、Cd 和 Mo 元素活动特征:以 ODP 1148 站钻孔沉积物记录为例. 地球化学,34(2): 129—135.
- 文启忠,刁桂仪,贾蓉芬,等,1995. 黄土剖面中古气候变化的地球化学记录. 第四纪研究,(3): 223—231.
- 徐德兰,刘正文,曾勇,等,2005. 芦苇对太湖沉积物的影响. 中国矿业大学学报,34(2): 148—151.
- 许淑梅,翟世奎,张爱滨,等,2007a. 长江口及其邻近海域表层沉积物中氧化还原敏感性微量元素的环境指示意义. 沉积学报,25(5): 759—766.
- 许淑梅,翟世奎,张爱滨,等,2007b. 长江口外缺氧区沉积物中元素分布的氧化还原环境效应. 海洋地质与第四纪地质,27(3): 1—8.
- 薛祥煦,岳乐平,张云翔,等,2002. 陕西旬邑新近系化学地层与环境变迁. 地层学杂志,26(2): 81—86.
- 叶玮,朱丽东,李凤全,等,2008. 中国中亚热带网纹红土的地球化学特征与沉积环境. 土壤学报,45(3): 385—391.
- 余素华,朱照宇,李世杰,等,1997. 西昆仑山南侧甜水海湖岩芯铁变化的环境记录. 地球化学,26(6): 88—98.
- 张虎才,张林源, Mahaney, W. C., 1991. 兰州九州台黄土剖面元素地球化学研究. 地球化学,20(1): 79—86.
- 钟巍,王立国,熊黑钢,等,2007. 塔里木盆地南缘和田绿洲中全新世以来气候环境变化与人类活动. 中国沙漠,27(2): 171—176.
- 周恩恩,伊海生,林金辉,2007. 可可西里盆地中新统五道梁群湖相碳酸盐岩岩石学特征与沉积环境分析. 沉积与特提斯地质,27(1): 25—31.
- 周延兴,1984. 论沧州沿海地区第四纪沉积物的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 垂直变化周期性及其应用. 海洋地质与第四纪地质,4(2): 103—110.
- 朱诚,1994. 对用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 探讨庐山地区第四纪古温度的讨论. 地质论评,40(3): 216—220.