

doi:10.3799/dqkx.2012.S1.002

长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的漫反射光谱分析

李超¹, 杨守业²

1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092

2. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 赤铁矿和针铁矿是自然界常见的风化产物, 对气候环境具有灵敏的指示作用. 本文利用漫反射光谱技术, 分析了长江干流及其主要支流悬浮颗粒物及河漫滩沉积物中赤铁矿和针铁矿的分布特征. 结果表明, 长江沉积物中可见光漫反射光谱一阶导数赤铁矿特征峰出现在 565 nm 处, 针铁矿一阶导数主峰出现在 505 nm 处, 次峰出现在 435 nm 处. 与以往在黄土研究中的结果不同, 长江沉积物中针铁矿一阶导数主峰的峰高普遍低于针铁矿次峰的一阶导数峰高. 在长江流域内, 干流样品赤铁矿和针铁矿含量变化不大, 而上游支流赤铁矿和针铁矿含量总体较低, 反映了它们的来源不同和水动力作用影响. 长江与黄河沉积物、黄土及粉尘的漫反射光谱数据对比发现, 不同环境下赤铁矿和针铁矿含量差别明显, 具有一定的气候环境与源区指示意义.

关键词: 赤铁矿; 针铁矿; 漫反射光谱; 长江; 沉积物; 物源示踪; 矿物学.

中图分类号: P575.4

文章编号: 1000-2383(2012)S1-0011-09

收稿日期: 2011-10-01

Hematite and Goethite Distribution in the Yangtze River Sediments by Using Diffused Reflectance Spectroscopy

LI Chao¹, YANG Shou-ye²

1. School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: As two common weathering minerals, hematite and goethite are generally regarded as sensitive indicators for environment. In this paper, suspended particle matter and floodplain sediments from the main stream and major tributaries of the Yangtze River are systemically studied by diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The result reveals that the first derivative curve peak for hematite in the Yangtze River sediments occurs at 565 nm, while the first derivative curve main peak for goethite occurs at 505 nm and secondary peak for goethite occurs at 435 nm. It is different from previous studies on loess that the height of goethite's main peak in the Yangtze River sediments is overall higher than its secondary peak. In the Yangtze River catchment, both hematite and goethite are quite homogeneous in the Yangtze River main stream due to the hydrodynamic mixing, while variations in hematite and goethite contents are larger in the tributaries. Clear differences in DRS are observed between the Yangtze River and Huanghe sediments, loess and dust, which implies that the DRS method may shed new light on discriminating sediment provenances.

Key words: hematite; goethite; diffuse reflectance spectroscopy; Yangtze River; sediments; source tracer; mineralogy.

赤铁矿和针铁矿是自然界常见的 2 种含铁氧化物, 广泛存在于黄土—古土壤、水系沉积物及大气粉尘颗粒中. 赤铁矿容易形成于干燥温暖的环境, 而湿润的环境更有利于针铁矿形成 (Schwertmann, 1988; Balsam *et al.*, 2004). 因此, 自然环境中赤铁

矿和针铁矿的含量及相对比例, 具有良好的气候环境指示意义 (Schwertmann, 1971; Ji *et al.*, 2004; 季峻峰等, 2007). 由于自然岩石和沉积物中赤铁矿和针铁矿的含量很低, 一般方法很难准确地检测二者的含量. 传统检测方法包括重矿物鉴定、全岩化学

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 41076018); 长江水环境教育部重点实验室课题 (No. YRWEY1009); “教育部博士研究生学术新人奖”资助.

作者简介: 李超 (1983—), 男, 海洋地质专业博士生, 主要从事河流颗粒物地球化学研究. E-mail: oulichao@gmail.com

分析和 X 射线衍射 (XRD) 等. 重矿物鉴定过程耗时, 且人为误差较大; 全岩化学分析方法难以直接测试矿物的相对含量; XRD 方法虽然快速, 但测试成本较高, 且要求样品中含铁氧化物含量不低于 2% (Deaton and Balsam, 1991). 除此之外, 自然样品中复杂的“基体效应”, 也增加了赤铁矿和针铁矿的检测难度 (季峻峰等, 2007). 相比传统方法, 可见光漫反射光谱分析方法在识别自然样品中赤铁矿和针铁矿含量过程中, 具有快速、准确、操作简单的优势 (Deaton and Balsam, 1991; Ji *et al.*, 2002), 近几年在古气候和现代环境研究中取得较好效果 (Arimoto *et al.*, 2002; Ji *et al.*, 2004; 沈振兴等, 2004; Balsam *et al.*, 2005, 2007; 刘连文等, 2005; Shen *et al.*, 2006; 周玮等, 2007; 季峻峰等, 2007; Zhang *et al.*, 2007, 2009; Zhou *et al.*, 2010).

相比深海钻孔沉积物、黄土及粉尘方面的研究, 漫反射光谱分析方法在河流沉积物研究中还鲜有报道 (茅昌平, 2009). 本文系统调查了长江流域干、支流悬浮颗粒物及河漫滩沉积物的漫反射光谱特征, 初步讨论了赤铁矿与针铁矿在流域空间上的分布规律和影响因素. 同时选择黄河沉积物、黄土及粉尘样品作对比, 探讨了不同环境下自然样品中赤铁矿和针铁矿的组成特征.

1 样品来源与分析方法讨论

1.1 样品采集

2003 年 4 月至 2009 年 9 月, 通过长江流域的多次野外地质考察, 系统采集了云南石鼓金沙江至

河口地区长江主要水系的沉积物样品, 包括 10 个悬浮物和 14 个细粒级河漫滩样品. 为了使样品更具代表性, 样品一般采集于主要支流汇入干流的河口地区, 但尽量避免城市污染及其他可能的污染源. 悬浮物样品尽量选择在河道中央采集, 现场用预先处理的 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜真空抽滤. 样品采集地点分布见图 1.

1.2 检测方法

干燥后的待测样品首先用玛瑙研钵研磨至 200 目以下, 取小部分研磨好的沉积物粉末样品放在干净的薄片上, 加蒸馏水分散并涂平, 在低温下 ($<40^\circ\text{C}$) 烘干. 沉积物漫反射光谱的分析仪器为 Perkin-Elmer Lambda 900 分光光度计 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), 其扫描范围为 $190\sim 2500 \text{ nm}$, 扫描间隔为 5 nm . 其中 $400\sim 700 \text{ nm}$ 为可见光部分. 本文漫反射光谱实验在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成.

计算反射光谱的一阶导数, 来定量表示反射光谱曲线倾斜变化, 即曲线的斜率. 具体计算方法是将相邻两光谱值之差除以光谱间隔值 5 nm , 即为第一点的一阶导数值. 由于漫反射光谱图相对平缓, 一般通过计算反射光谱的一阶导数来指示样品中不同的含铁矿物的组成和含量 (Deaton and Balsam, 1991; Ji *et al.*, 2002).

2 长江沉积物的漫反射光谱分析结果

长江沉积物赤铁矿一阶导数特征峰主要出现在 565 nm 处 (图 2), 个别支流样品特征峰出现在

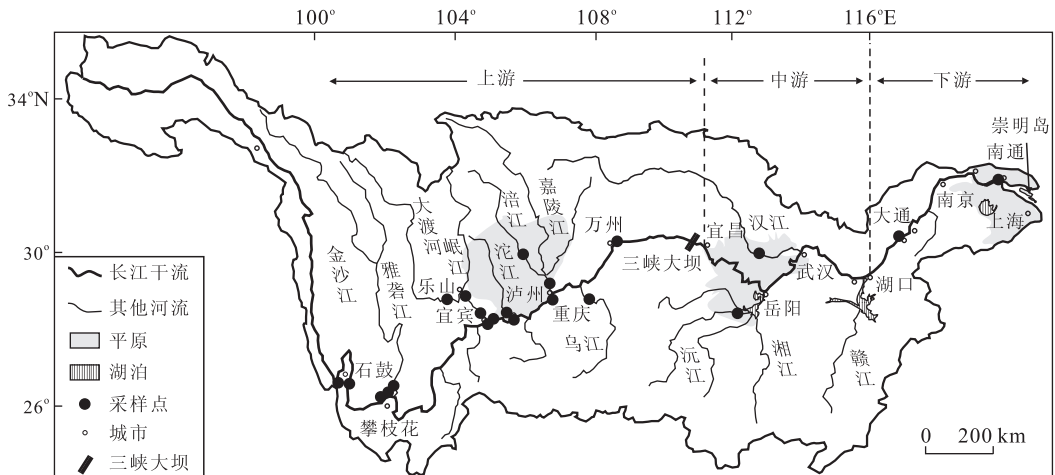


图 1 长江流域示意与沉积物采样点分布

Fig. 1 Sketch map showing the Yangtze River catchment and the sampling localities

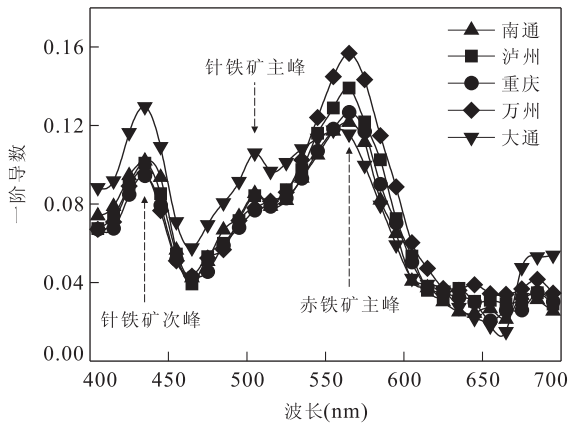


图2 长江悬浮物漫反射一阶导数图谱

Fig. 2 First derivative curve of DRS for the Yangtze River suspended sediments

555 nm或者545 nm处.受基体效应及赤铁矿一阶导数特征峰的影响,长江样品针铁矿一阶导数特征峰并不明显,特征峰主峰的位置基本位于505 nm处(图2),个别样品出现在495 nm或515 nm处;针铁矿一阶导数特征次峰主要出现在435 nm处.

长江悬浮物针铁矿一阶导数次峰的平均峰高为0.106,变异系数为17%,其主峰的平均峰高为0.089,变异系数为17%;赤铁矿一阶导数平均峰高为0.128,变异系数为10%.河漫滩沉积物针铁矿一阶导数次峰的平均峰高为0.093,变异系数为26%,而其主峰峰高为0.076,变异系数为27%;赤铁矿一阶导数主峰的平均峰高为0.105,变异系数为34%.总的来看,相同或邻近采样点悬浮物中针铁矿和赤铁矿的一阶导数主峰和次峰均略高于相应的河漫滩沉积物;同时,河漫滩沉积物的变化范围也比悬浮物样大(图3).

长江干流样品中赤铁矿一阶导数特征峰在流域内波动不大,最大值出现在万州段长江悬浮物中,最小值出现在宜宾段长江河漫滩样品中.其中宜宾段长江干流样品和邻近的泸州段干流样品差别很大;自泸州以下,长江沉积物一阶导数特征峰没有太大变化.相比干流沉积物,支流沉积物样品赤铁矿一阶导数特征峰波动较大,尤其是大渡河、岷江和雅砻江样品,明显低于流域样品的平均值(图3).

长江干流样品针铁矿一阶导数特征峰主峰在流域内也没有太大波动,最大值出现在大通段长江悬浮物中,最小值出现在宜宾段河漫滩样品中.与赤铁矿的变化类似,支流样品中针铁矿一阶导数特征峰的主峰波动也较大,最低值同样出现在大渡河、岷江和雅砻江样品中.但与赤铁矿一阶导数分布略有不同,

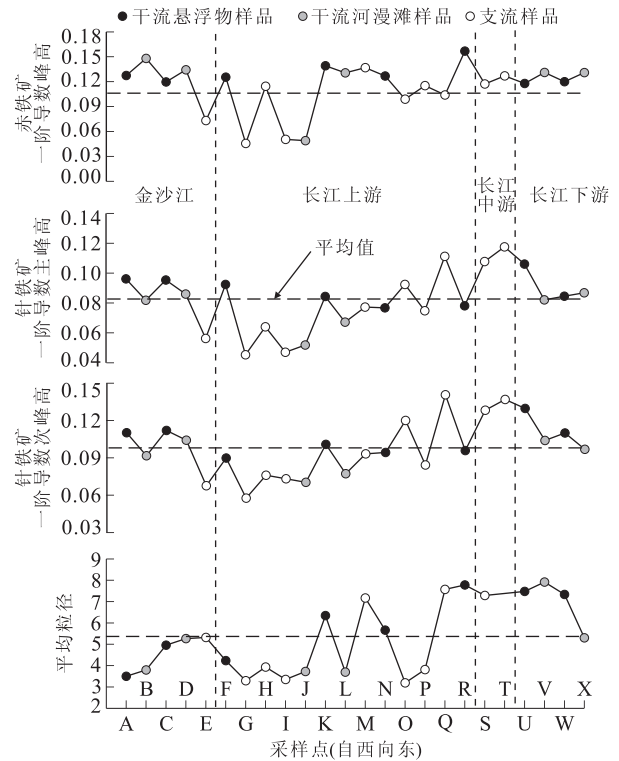


图3 长江干、支流赤铁矿和针铁矿一阶导数特征峰值分布
Fig. 3 Distribution of hematite and goethite in Yangtze River sediments

A. 金沙江—石鼓; B. 金沙江—金安桥; C. 金沙江—攀枝花; D. 金沙江—攀枝花; E. 雅砻江—攀枝花; F. 金沙江—宜宾; G. 大渡河—乐山; H. 大渡河—乐山; I. 岷江—宜宾; J. 长江—宜宾; K. 长江—泸州; L. 长江—泸州; M. 沱江—泸州; N. 长江—重庆; O. 涪江—合川; P. 嘉陵江—合川; Q. 乌江—涪陵; R. 长江—万州; S. 沅江—常德; T. 汉江—仙桃; U. 长江—大通; V. 长江—大通; W. 长江—南通; X. 长江—崇明岛

同,中下游支流样品的针铁矿一阶导数峰略高于中下游干流样品(图3).尽管赤铁矿和针铁矿组成在长江干流差别并不明显,但总体上,长江上游沉积物中赤铁矿和针铁矿含量还是较中下游略低.

针铁矿一阶导数次峰峰高值,普遍高于针铁矿一阶导数主峰的峰高值.二者相关性分析显示(图4a),主峰峰高和次峰峰高较显著相关,相关系数 R^2 高达0.90(显著性检验, $p=0.01$).相比之下,悬浮物针铁矿一阶导数主峰高与赤铁矿一阶导数峰高之间没有明显相关性,河漫滩样品针铁矿一阶导数主峰高与赤铁矿一阶导数峰高有较弱的相关性($R^2=0.43$, $p=0.01$)(图4b).悬浮物及河漫滩沉积物样品中赤铁矿和针铁矿一阶导数峰高与平均粒径的相关性都比较差(图5).

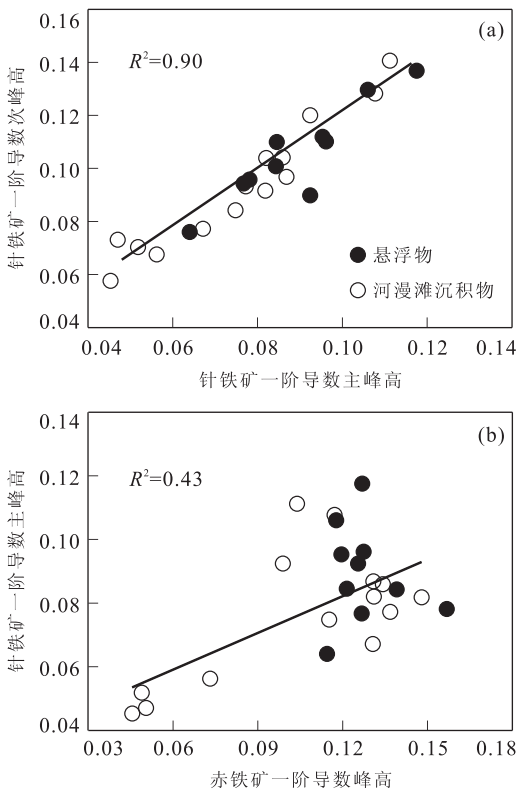


图 4 长江沉积物漫反射光谱一阶导数特征峰之间的关系
Fig. 4 Correlation between hematite and goethite based on first derivative curve of DRS in the Yangtze River sediments

3 讨论

根据晶体场理论,铁元素的d轨道电子在不同的晶体场中会发生不同的能量分裂,从而吸收特定波长的光(Burns, 1993),使得不同的铁氧化物矿物有各自的特征反射光谱(Sherman and Waite, 1985).因此,对自然样品进行反射光谱的测量,可以鉴定各类铁氧化物矿物,特别是针铁矿和赤铁矿的含量(Ji *et al.*, 2002; 季峻峰等, 2007). Deaton and Balsam(1991)通过人工配制不同赤铁矿或针铁

矿浓度的合成矿物样品发现,样品中赤铁矿或针铁矿的含量与漫反射光谱一阶导数图谱特征峰的峰高有密切关系,认为该特征峰的峰高对赤铁矿或针铁矿具有有效的指示作用.但如何建立标准曲线定量描述漫反射光谱检测结果与矿物含量之间的关系,是制约该方法广泛应用的一个难题.常规方法通过将已知含量的人造赤铁矿和针铁矿按一定比例混合,检测其漫反射光谱响应信号,可以建立一套矿物含量与漫反射光谱强度的标准曲线(Deaton and Balsam, 1991).但自然样品中矿物构成复杂,很多矿物,例如粘土矿物中的伊利石和绿泥石,在440 nm处也有特征峰存在(Ji *et al.*, 2006),很容易与针铁矿在435 nm处的特征峰叠加,从而干扰正常的检测(Balsam and Damuth, 2000),这种现象称为基体效应(Deaton and Balsam, 1991).为此,季俊峰等学者在黄土研究过程中,将选定的黄土和古土壤样品中的赤铁矿和针铁矿用柠檬酸盐-重碳酸盐-连二亚硫酸盐(CBD)方法除去,获得自然基体.然后,在该基体中加入不同含量的赤铁矿和针铁矿,制成标准样品,在自然基体下建立标准曲线,从而实现了定量计算样品中赤铁矿和针铁矿含量(Ji *et al.*, 2002; 季峻峰等, 2007).然而,受悬浮物样品量及实验条件限制,本文没有建立长江样品的标准曲线,目前还无法定量计算长江沉积物漫反射光谱数据.本文根据一阶导数峰高值定性(半定量)讨论赤铁矿和针铁矿在长江沉积物中的分布规律,为进一步了解长江矿物组成和环境演化提供了基础资料,仍然具有重要意义.

在漫反射光谱一阶导数图谱中,赤铁矿仅在565~575 nm处有特征峰,但针铁矿在435 nm和535 nm处有2个特征峰存在.对于选择不同的特征峰来反映针铁矿含量,不同学者有不同见解. Deaton and Balsam(1991)的研究显示,针铁矿主峰的峰高

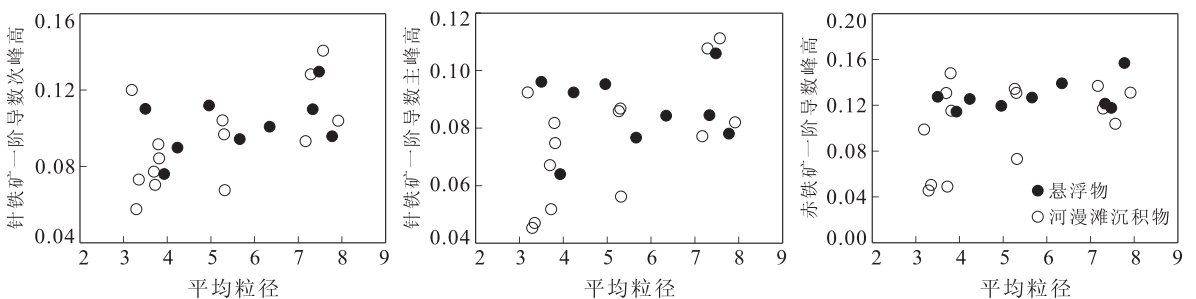


图 5 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿一阶导数特征峰与平均粒径的关系

Fig. 5 Correlation between first derivative curve of DRS and mean grain size in the Yangtze River sediments

对针铁矿含量的响应更加敏感.但在赤铁矿存在的样品中,针铁矿 535 nm 的峰很容易被赤铁矿的特征峰掩盖,因此也有学者提出以 435 nm 处的次峰峰高来讨论针铁矿含量变化(沈振兴等,2004; Shen *et al.*, 2006).

3.1 长江沉积物的漫反射光谱一阶导数图谱特征

Deaton and Balsam(1991)研究结果表明样品中赤铁矿和针铁矿的含量,与漫反射光谱一阶导数特征峰的高度和位置密切相关.在人工合成样品或基体较简单的样品中,赤铁矿一阶导数特征峰一般出现在 565 nm 或 575 nm 处.针铁矿一阶导数特征峰主峰出现在 535 nm 处,次峰出现在 435 nm 处.当矿物含量高的时候,相应的峰位置会向长波方向移动(Deaton and Balsam, 1991; Balsam and Dammuth, 2000; Ji *et al.*, 2002).在本文研究中,长江沉积物样品赤铁矿一阶导数特征峰主要集中在 565 nm 处(图 2),与前人对长江沉积物的调查结果一致(茅昌平, 2009).

相比赤铁矿,针铁矿漫反射光谱更容易受到干扰.本文结果显示,针铁矿一阶导数特征峰主峰普遍位于 505 nm,次峰位于 435 nm.其中针铁矿次峰位置与前人结果类似,但主峰位置与前人报道(Deaton and Balsam, 1991)的 535 nm 处有较大差别.茅昌平(2009)在对南京长江悬浮物的调查中,针铁矿主峰也出现在 505 nm 处.长江沉积物针铁矿一阶导数特征峰的位置与前人报道差别较大,推测有以下 2 个原因:(1)长江沉积物针铁矿含量太低,一般认为,随着矿物含量的增加,特征峰会向长波方向移动,而本文研究结果显示针铁矿特征峰主峰位置显著偏向短波方向,则暗示样品中针铁矿含量较低;(2)强烈的基体效应,长江沉积物矿物组成复杂(王中波等, 2006; Yang *et al.*, 2009),而且长江沉积物中含铁矿物又经常发生元素的替换和交代作用(杨守业等, 2000; 王中波等, 2007; Yang *et al.*, 2009),使得其漫反射光谱的基体效应比其他样品更为复杂.前人研究结果普遍显示针铁矿一阶导数特征峰主峰要高于次峰(Balsam and Deaton, 1996; Ji *et al.*, 2004; 季峻峰等, 2007);但本文研究和茅昌平(2009)数据都显示,长江沉积物针铁矿一阶导数次峰要高于主峰,推测主要是由于长江沉积物中粘土矿物普遍存在且含量较高造成的.茅昌平(2009)系统采集长江流域冬季和夏季不同位置的长江悬浮物样品,发现粘土含量较高,且以伊利石为主;夏季悬浮物中粘土矿物含量在 30%~60%,冬季悬浮物中

粘土矿物含量为 18%~77%.因此,较高的伊利石含量导致长江沉积物样品一阶导数图上 435 nm 处的特征峰异常显著(图 2).

长江干、支流沉积物样品中针铁矿一阶导数特征峰主峰和次峰的峰高相关性系数高达 0.90(图 4a),表明主峰和次峰变化基本一致,均可指示针铁矿的含量变化.赤铁矿一阶导数特征峰高与针铁矿一阶导数特征峰主峰没有明显关系(图 4b),表明长江沉积物中赤铁矿和针铁矿含量并不相关,暗示了 2 种矿物可能有不同的形成机制或不同的来源.赤铁矿和针铁矿的含量与平均粒径相关性不高(图 5),说明粒度对赤铁矿和针铁矿含量影响不大.

3.2 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿在流域内的分布规律

根据一阶导数峰高的变化情况得知,赤铁矿在整个长江干流样品(含金沙江样品)中含量变化不大,特征峰峰高平均为 0.126 ± 0.025 ,变异系数只有 20%(图 3).相比干流,不同支流样品的赤铁矿含量差异较大,所有支流样品特征峰峰高平均为 0.098 ± 0.032 ,变异系数为 32%.其中,中下游支流样品赤铁矿含量与干流含量相近,而上游支流,例如雅砻江、大渡河和岷江样品赤铁矿含量较低.由于宜宾段长江采样点位于岷江汇入长江入口处,受岷江的影响,宜宾段干流长江样品赤铁矿含量也较低.

与赤铁矿类似,长江干流沉积物针铁矿变化也较小,针铁矿一阶导数主峰峰高平均为 0.083 ± 0.013 ,变异系数只有 16%.支流样品针铁矿主峰峰高平均为 0.079 ± 0.027 ,低于干流样品,但变异系数为 34%,明显高于干流样品.针铁矿一阶导数次峰的变化与主峰类似,上游的雅砻江、岷江和大渡河样品针铁矿含量明显低于附近长江干流,而中下游支流的针铁矿含量则高于上游支流和邻近的干流.

无论赤铁矿还是针铁矿,在长江支流的变化都大于干流,河漫滩样品大于悬浮物样品,推测这与河流沉积物的来源及混合性有关.由于长江干流样品来自不同支流的混合,强烈混合导致矿物组成平均化,因此赤铁矿与针铁矿在上游和中下游干流没有太大差异;而长江支流样品由于受局部流域地质条件和源岩类型等影响更明显,含铁矿物组成差异较明显.而较粗的河漫滩样品赤铁矿和针铁矿变化比细粒级悬浮物样品要大,更直接地说明了样品混合性对 2 种矿物的影响.

赤铁矿是广泛分布在各种岩石当中的副矿物,它以细分散粒状出现在许多火成岩中,在特殊的情

况下,在区域变质岩中形成巨大的块体;针铁矿形成于氧化条件下,是含低价铁矿物风化的典型产物。上游地区支流例如雅砻江、大渡河、岷江等主要流经花岗岩、基性岩和超基性岩地区(长江流域岩石类型图,1998),而且水流速度快、河道落差大、剥蚀速率高,含铁矿物主要以硅酸盐形式赋存,风化形成的赤铁矿和针铁矿较少。王中波等(2006)的重矿物研究显示,岷江、大渡河和雅砻江的赤—褐铁矿含量明显低于干流和其他支流;而乌江和沅江,流域盆地内以松散沉积岩为主,同时这些地区主要发育黄壤或黄棕壤(长江流域岩石类型图,1998)。在高温多雨的环境下,富铝化作用和氧化铁的水化作用使成土过程中难移动的铁、铝在土壤中相对增多;土壤终年处于相对湿度大的环境中,土体中大量氧化铁发生水化作用而形成针铁矿(Schwertmann, 1971)。

3.3 长江、黄河沉积物及黄土中赤铁矿和针铁矿比较

为了更好地说明长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的组成特征,本文选择了长江典型的干流、支流沉积物(包括南通长江、岷江、乌江),黄河悬浮物(山东垦利)和黄土(邙山)样品的漫反射一阶导数图谱进行对比(图6)。结果显示,长江干流(南通)和支流(岷江、乌江)样品一阶导数图谱有很大的差别。南通段长江干流样品赤铁矿特征峰明显,出现在565 nm处;针铁矿主峰出现在505 nm处,次峰出现在435 nm处,次峰高于主峰。岷江样品的赤铁矿和针铁矿特征峰非常不明显,几乎无法识别赤铁矿特征峰和针铁矿主峰。针铁矿次峰相比其他样品明显较低,且出峰位置在425 nm处。乌江样品的赤铁矿特征峰也不明显,而且出峰位置偏向短波方向,约在535 nm处。针铁矿主峰出现在505 nm处,次峰出现

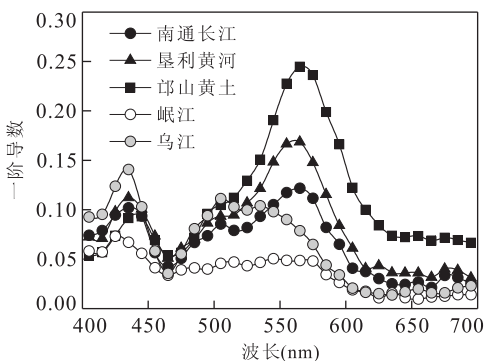


图6 长江、黄河和黄土样品的漫反射光谱一阶导数

Fig. 6 First derivative curve of DRS for riverine sediments and loess

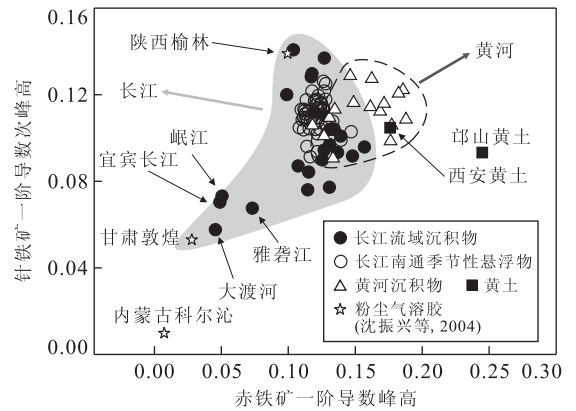


图7 长江、黄河、黄土与粉尘样品中赤铁矿和针铁矿组成特征比较

Fig. 7 Comparisons of hematite and goethite compositions in the riverine sediments, loess and dust

在435 nm处,次峰明显高于其他样品针铁矿次峰。长江干流、支流一阶导数图谱的差异,反映了干流、支流赤铁矿和针铁矿组成的明显不同。

黄河样品来自下游山东垦利,具有良好的代表性。相比长江下游干流悬浮物样品(南通),黄河样品赤铁矿和针铁矿特征峰的位置是一样的,但其赤铁矿特征峰明显高于长江样品,针铁矿特征峰峰高近似,反映了黄河沉积物赤铁矿含量高于长江沉积物,针铁矿含量差别不大。黄土(邙山)样品赤铁矿、针铁矿特征峰与长江黄河样品基本一致,但赤铁矿特征峰比黄河样品更高,反映了赤铁矿在黄土中更加富集。

由于各种样品针铁矿特征峰差别不大,本文选择赤铁矿一阶导数特征峰高和针铁矿一阶导数特征峰次峰绘制二元图解,进一步讨论不同样品赤铁矿和针铁矿的含量特征(图7)。结果显示,长江沉积物赤铁矿和针铁矿变化范围较大,雅砻江、岷江和大渡河显示出极低的赤铁矿和针铁矿含量。与长江沉积物相比,黄河沉积物的赤铁矿含量普遍较高。黄土样品,尤其是西安黄土,显示出极高的赤铁矿含量。粉尘气溶胶样品中针铁矿含量差别很大,陕西榆林样品针铁矿一阶导数特征峰次峰高达0.139,而内蒙古科尔沁样品只有0.010左右(沈振兴等,2004)。

一般认为,湿润的环境有利于针铁矿的形成,而干燥温暖的环境更利于赤铁矿的形成(Schwertmann, 1971, 1988; Cornell and Schwertmann, 2003; Balsam *et al.*, 2004),因此,这2种矿物含量可指示不同的环境信息。地处中国西部的黄土高原地区,气候干燥(Liu, 1985),黄土中普遍存在磁铁矿的低温氧化作用,使大量磁铁矿氧化成赤铁矿

(Liu *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2010),因而黄土样品中赤铁矿含量显著. 黄河流经黄土高原地区, 强烈的水土流失使黄土成为黄河沉积物的主要来源 (Ren and Shi, 1986). 黄河沉积物在矿物组成上与黄土十分相似 (林晓彤等, 2003), 也表现出较高的赤铁矿含量. 通过赤铁矿一阶导数特征峰高和针铁矿一阶导数次峰绘制二元图解, 不同环境样品显示出赤铁矿和针铁矿组成差异, 说明了应用漫反射光谱发研究沉积物赤铁矿和针铁矿组成, 具有一定的源区指示意义 (沈振兴等, 2004; Balsam *et al.*, 2007).

4 结论

通过系统研究长江干、支流悬浮物和河漫滩沉积物漫反射可见光图谱, 得到以下主要结论: (1) 长江沉积物可见光漫反射光谱一阶导数赤铁矿主峰主要出现在 565 nm 处, 个别支流样品特征峰出现在 555 nm 或者 545 nm; 针铁矿一阶导数主峰并不明显, 基本位于 505 nm; 针铁矿一阶导数次峰主要出现在 435 nm 附近, 且主峰峰高普遍低于次峰. (2) 赤铁矿和针铁矿含量在长江干流样品中变化不大, 在支流样品中差异较大, 尤其在上游支流如雅砻江、大渡河、岷江中含量较低; 支流中下游与干流赤铁矿含量差别不大, 但针铁矿明显较干流高. 支流样品中赤铁矿和针铁矿的差异主要与当地的流域地质和土壤类型有关. (3) 长江与黄河沉积物及黄土中赤铁矿和针铁矿含量差别明显, 而粉尘样品基本落在长江沉积物的变化范围内; 不同沉积物中赤铁矿和针铁矿含量差别具有一定的源区示踪意义.

致谢: 感谢南京大学季俊峰教授在本文实验过程和后期数据讨论方面给予指导.

References

Arimoto, R., Balsam, W., Schloesslin, C., 2002. Visible spectroscopy of aerosol particles collected on filters; iron-oxide minerals. *Atmospheric Environment*, 36(1): 89–96. doi:10.1016/S1352-2310(01)00465-4

Balsam, W. L., Damuth, J. E., 2000. Further investigations of shipboard vs. shore-based spectral data; implications for interpreting leg 164 sediment composition. In: Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J., eds., Proceedings of the ocean drilling program, Sci. Results, College Station, Texas (Ocean Drilling Program), 164: 313–324.

Balsam, W. L., Deaton, B. C., 1996. Determining the compo-

sition of Late Quaternary marine sediments from NUV, VIS, and NIR diffuse reflectance spectra. *Marine Geology*, 134(1–2): 31–55. doi:10.1016/0025-3227(96)00037-0

Balsam, W., Damuth, J. E., Deaton, B., 2007. Marine sediment components; identification and dispersal assessed by diffuse reflectance spectrophotometry. *International Journal of Environment and Health*, 1(3): 403–426. doi:10.1504/IJENVH.2007.017869

Balsam, W., Ellwood, B., Ji, J. F., 2005. Direct correlation of the marine oxygen isotope record with the Chinese Loess plateau iron oxide and magnetic susceptibility records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 221(1–2): 141–152. doi:10.1016/j.palaeo.2005.02.009

Balsam, W., Ji, J. F., Chen, J., 2004. Climatic interpretation of the Luochuan and Lingtai loess sections, China, based on changing iron oxide mineralogy and magnetic susceptibility. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3–4): 335–348. doi:10.1016/j.epsl.2004.04.023

Burns, R. G., 1993. Mineralogical applications of crystal field theory. In: Putnis, A., Lieberman, R. C., eds., Cambridge topics in mineral physics and chemistry. Cambridge University Press, London, 551. doi:10.2277/0521430771

Chen, T. H., Xie, Q. Q., Xu, H. F., et al., 2010. Characteristics and formation mechanism of pedogenic hematite in Quaternary Chinese loess and paleosols. *Catena*, 81(3): 217–225. doi:10.1016/j.catena.2010.04.001

Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Wiley-Vch, Weinheim.

Deaton, B. C., Balsam, W. L., 1991. Visible spectroscopy—a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. *Journal of Sedimentary Research*, 61(4): 628–632. doi:10.1306/D4267794-2B26-11D7-8648000102C1865D

Ji, J. F., Balsam, W., Chen, J., et al., 2002. Rapid and quantitative measurement of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequence by diffuse reflectance spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 50(2): 208–216. doi:10.1346/000986002760832801

Ji, J. F., Chen, J., Balsam, W., 2007. Quantitative analysis of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequences and its implication for dry and humid variability. *Quaternary Sciences*, 27(2): 221–229 (in Chinese with English abstract).

Ji, J. F., Chen, J., Balsam, W., et al., 2004. 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. *Geophysical Research Letters*, 31(3): L03207. doi: 10.1029/2003GL018975
- Ji, J. F., Zhao, L., Balsam, W., et al., 2006. Detecting chlorite in the Chinese loess sequence by diffuse reflectance spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 54(2): 266—273. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540211
- Liu, L. W., Zheng, H. B., Jian, Z. M., 2005. Visible reflectance record of South China Sea sediments during the past 220 ka and its implications for East Asian monsoon variation. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(5): 543—549 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Q. S., Banerjee, S. K., Jackson, M. J., et al., 2004. New insights into partial oxidation model of magnetites and thermal alteration of magnetic mineralogy of the Chinese loess in air. *Geophysical Journal International*, 158(2): 506—514. doi: 10.1111/j.1365-246X.2004.02348.x
- Liu, T. S., 1985. Loess and the environment. China Ocean Press, Beijing.
- Lin, X. T., Li, W. R., Shi, Z. B., 2003. Characteristics of mineralogy in the clastic sediments from the Yellow River provenance, China. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 23(3): 17—21 (in Chinese with English abstract).
- Mao, C. P., 2009. Geochemical and mineralogical studies of the sediment (suspended sediment) in Changjiang River Drainage basin (Dissertation). Nanjing University, Nanjing (in Chinese with English abstract).
- Ren, M. E., Shi, Y. L., 1986. Sediment discharge of the Yellow River (China) and its effect on the sedimentation of the Bohai and the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, 6(6): 785—810. doi: 10.1016/0278-4343(86)90037-3
- Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, 1998. Atlas of study on background value of aquatic environment of the Yangtze River valley. Science Press, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Schwertmann, U., 1971. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature*, 232: 624—625. doi: 10.1038/232624a0
- Schwertmann, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J. W., Goodman, B. A., Schwertmann, U., eds., Iron in soils and clay minerals. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 267—308.
- Shen, Z. X., Cao, J. J., Zhang, X. Y., et al., 2006. Spectroscopic analysis of iron-oxide minerals in aerosol particles from northern China. *Science of the Total Environment*, 367(2—3): 899—907. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.01.003
- Shen, Z. X., Zhang, X. Y., Ji, J. F., et al., 2004. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides in North China dust aerosol. *Progress in Natural Science*, 14(8): 910—916 (in Chinese with English abstract).
- Sherman, D. M., Waite, T. D., 1985. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, 70: 1262—1269.
- Wang, Z. B., Yang, S. Y., Li, P., et al., 2006. Detrital mineral compositions of the Changjiang River sediments and their tracing implications. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006(4): 570—578 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. B., Yang, S. Y., Wang, R. C., et al., 2007. Magnetite compositions of Changjiang River sediments and their tracing implications. *Geochimica*, 36(2): 176—184 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. Y., Li, C. X., Zhu, J. C., et al., 2000. Provenance indicator of chemical fingerprint of magnetite from the Yangtze River and the Yellow River sediments. *Geochimica*, 29(5): 480—484 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. Y., Wang, Z. B., Guo, Y., et al., 2009. Heavy mineral compositions of the Changjiang (Yangtze River) sediments and their provenance-tracing implication. *Journal of Asian Earth Science*, 35(1): 56—65. doi: 10.1016/j.jseaes.2008.12.002
- Zhang, Y. G., Ji, J. F., Balsam, W. L., et al., 2007. High resolution hematite and goethite records from ODP 1143, South China Sea: co-evolution of monsoonal precipitation and El Niño over the past 600 000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 264: 136—150. doi: 10.1016/j.epsl.2007.09.022
- Zhang, Y. G., Ji, J. F., Balsam, W., et al., 2009. Mid-Pliocene Asian monsoon intensification and the onset of northern hemisphere glaciation. *Geology*, 37(7): 599—602. doi: 10.1130/G25670A.1
- Zhou, W., Chen, L. X., Zhou, M., et al., 2010. Thermal identification of goethite in soils and sediments by diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 155(3—4): 419—425. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.01.001
- Zhou, W., Ji, J. F., Balsam, W., et al., 2007. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy. *Geological Journal of China Uni-*

versities, 13(4): 730—736 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

长春地理研究所, 1998. 长江流域水体环境背景值研究图集. 北京: 科学出版社.

季峻峰, 陈骏, Balsam, W., 等, 2007. 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. 第四纪研究, 27(2): 221—229.

林晓彤, 李巍然, 时振波, 2003. 黄河物源碎屑沉积物的重矿物特征. 海洋地质与第四纪地质, 23(3): 17—21.

刘连文, 郑洪波, 翦知潜, 2005. 南海沉积物漫反射光谱反映的 220 ka 以来东亚夏季风变迁. 地球科学——中国地质大学学报, 30(5): 543—549.

茅昌平, 2009. 长江流域沉积物(悬浮物)的地球化学(博士学位论文). 南京: 南京大学.

沈振兴, 张小曳, 季峻峰, 等, 2004. 中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物矿物的光谱分析. 自然科学进展, 14(8): 910—916.

王中波, 杨守业, 李萍, 等, 2006. 长江水系沉积物碎屑矿物组成及其示踪意义. 沉积学报, 24(4): 570—578.

王中波, 杨守业, 王汝成, 等, 2007. 长江河流沉积物磁铁矿化学组成及其物源示踪. 地球化学, 36(2): 176—184.

杨守业, 李从先, 朱金初, 等, 2000. 长江与黄河沉积物中磁铁矿成分标型意义. 地球化学, 29(5): 480—484.

周玮, 季峻峰, William, B., 等, 2007. 利用漫反射光谱鉴定红粘土中针铁矿和赤铁矿. 高校地质学报, 13(4): 730—736.