

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

对用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 探讨庐山地区 第四纪古温度的讨论

朱 诚

(南京大学大地海洋科学系)



本文认为用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值推算庐山地区第四纪古温度是可行的, 但认为在推算方法上必须严谨合理。文中论证了用 Fe_2O_3/FeO 值代替 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值推算古温度、且用少量样品的实验分析结果来划分庐山地区第四纪冰期和间冰期地层是欠妥的, 其计算结果误差达 0.41—4.35。据笔者采用容量法对庐山大校场剖面 10 个样品 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量的测试, 发现这些样品反映的第四纪古温度值未有低达 $0^{\circ}C$ 者, 其最低年均气温为 $2.82^{\circ}C$, 最高者为 $19.60^{\circ}C$ 。

关键词 Fe^{3+}/Fe^{2+} 庐山地区 第四纪地层 古温度

1989 年何培元先生在《中国地质科学院地质力学研究所所刊》(第 13 号) 上刊登了“从庐山第四纪地层中高价铁与低价铁的比值关系探讨古温度变化”一文^[1] (下称文献[1])。笔者在近年从事博士后课题“庐山与黄山和天目山地区第四纪沉积环境比较研究”中发现, 用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值推算庐山地区第四纪古温度虽然还有许多问题需要探索, 但作为一种简要的方法还是可行的, 同时认为文献[1]中推算的庐山地区第四纪古温度值有值得商榷之处。现讨论如下。

1 商榷的问题

文献[1]中, 主要根据 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值得出“庐山地区有四次冰川流行, 年平均气温比现在庐山气温低 $7-14^{\circ}C$, 当时山上的气温低于或在 $0^{\circ}C$ 左右, 只要第四纪时期庐山有足够的降水, 就有发育冰川的条件。因此, 庐山第四纪曾有过冰川流行是毋庸置疑的”结论。笔者根据论证, 认为上述结论至少从其推算古温度的主要依据—— Fe^{3+}/Fe^{2+} 值的统计方法上似乎存有疑问。

1.1 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量的统计

用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值推算第四纪地层古温度首先是用实验分析手段获取地层中各取样点的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值, 然后再求出地层中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平均值, 最后, 将各测点所求得的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值与地层中的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平均值相比较, 小于其平均值的测点则表明此点沉积时的年平均气温比现代年平均气温要低, 即比现今气候偏冷, 相反则反映该测点沉积时的平均气温比现今年均气温偏高。此推算公式如下^[2]:

$$t = T + \frac{TM}{\bar{x}}$$

注: 本文为国家博士后科学基金资助项目成果之一。
本文 1993 年 1 月收到, 4 月改回, 张力编辑。

式中, t 为推算的古温度值; T 为某地区现今年平均气温; M 为某样品 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值与平均值之差; \bar{x} 为各样品 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平均值。

姑且不论用这个公式推算古温度是否合理, 文献〔1〕中, Fe^{3+}/Fe^{2+} 值是通过该文表 3 测得的氧化物含量 Fe_2O_3 和 FeO 而求出的〔1〕。但 Fe_2O_3 的含量并不等于 Fe^{3+} 的含量, FeO 的含量也不等于 Fe^{2+} 的含量, 故 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值并不就等于 Fe_2O_3/FeO 值。因为 Fe 的原子量是 55.847, O 的原子量是 15.9994 (通常采用 16)。 Fe_2O_3 的总原子量是 $2 \times 55.847 + 3 \times 16 = 159.694$, FeO 的总原子量是 $55.847 + 16 = 71.847$ 。已知 Fe_2O_3 含量后, 要求 Fe^{3+} 的含量必须求出: x (Fe^{3+} 含量) = $\frac{2 \text{ 倍 } Fe \text{ 的原子量}(111.694) \times Fe_2O_3 \text{ 含量}}{Fe_2O_3 \text{ 总原子量}(159.694)}$ 。已知 FeO 含量时, 要求 Fe^{2+} 含量必须求出 x (Fe^{2+} 含量) = $\frac{Fe \text{ 的原子量}(55.847) \times FeO \text{ 含量}}{FeO \text{ 的总原子量}(71.847)}$ 。文献〔1〕中没有分别求出各样品 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量, 只是将 Fe_2O_3 和 FeO 的含量当作 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量相除。这样推算出的古温度值就产生较大误差。

表 1 是笔者根据文献〔1〕中表 3 所列的 Fe_2O_3 和 FeO 含量, 用正确方法统计出的结果, 与原

表 1 用正确方法统计所得的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值

Table 1 Statistical values of Fe^{3+}/Fe^{2+} from correct method

样品编号	Fe_2O_3	FeO	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$	T ($^{\circ}C$)	\bar{X}	推算的古 年平均气温 ($^{\circ}C$)		
d-2	5.83	0.51	4.08	0.40	10.20	12.00	8.69	14.09		
d-3	4.20	0.53	2.94	0.41	7.17			9.90		
Y-2	5.98	0.18	4.18	0.14	29.86	17.00	32.01	15.86		
Y-3	6.05	0.16	4.23	0.12	35.25			18.72		
Y-4	5.33	0.14	3.73	0.11	33.91			18.05		
Y-5	6.23	0.19	4.36	0.15	29.07			15.44		
Y-6	5.93	0.18	4.15	0.14	29.64			15.74		
Y-7	4.92	0.16	3.44	0.12	28.67			15.23		
Y-9	6.46	0.16	4.52	0.12	37.67			20.01		
B-2	4.23	0.40	2.96	0.31	9.55			17.00	8.33	19.49
B-1	5.58	0.42	3.90	0.33	11.82					24.12
ZK 503-12	3.83	0.95	2.68	0.74	3.62	3.39				
ZK 503-11	6.91	0.23	4.83	0.18	26.83	17.00	16.96	26.89		
ZK 503-10	6.08	0.77	4.25	0.60	7.08			7.10		
ZK 503-9	5.69	0.90	3.98	0.70	5.69	17.00	14.71	6.58		
ZK 503-8	6.11	0.23	4.27	0.18	23.72			27.41		
ZK 503-7	6.32	0.24	4.42	0.19	23.26	17.00	18.73	21.11		
ZK 503-6	5.56	0.14	3.89	0.11	35.36			32.09		
ZK 503-5	3.50	0.58	2.45	0.45	5.44			4.94		
ZK 503-4	5.06	0.32	3.54	0.25	14.16			12.85		
ZK 503-3	4.92	0.35	3.44	0.27	12.74			11.56		
ZK 503-2	4.26	0.71	2.98	0.55	5.42			4.92		
ZK 503-1	5.96	0.16	4.17	0.12	34.75			31.54		
D-2	2.57	0.42	1.80	0.33	5.45			17.00	6.41	14.45
D-1	3.47	0.42	2.43	0.33	7.36					19.52

表^[1]对比, 可见 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值的误差在0.41—4.35之间, 平均每个值误差0.49。

1.2 古温度的推算

周延兴^[2]曾利用 $t = T + \frac{TM}{\bar{x}}$ 公式推算了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。文献[1]用该公式分别推算大排、鄱阳、大姑、庐山四个冰期和三个间冰期的古温度时, 每个冰期只用了2—3个样品分析结果做为依据, 间冰期只用了2—7个样品分析结果, 况且在未说明确切的 T 值和 \bar{x} 值的情况下就提出了古温度推算的结论。笔者经反复验证, 认为其推算的结果是不确切的。例如, 仍采用文献[1]中提供的 Fe_2O_3 和 FeO 含量资料, 对于 T 值, 庐山山下按九江市现今年平均气温约 $17^\circ C$ 计算; 庐山海拔1164m的牯岭现今年均气温为 $11.4^\circ C$, 大校场剖面处按 $0.6^\circ C/100m$ 气温递减率计算约为 $12^\circ C$; 对于 \bar{x} 值, 无论采用文献[1]的资料还是采用经笔者修正过的资料, 所得出的古温度值(见表1)与文献[1]推算出的古温度值相差甚远。采用正确方法对文献[1]所列各测点 Fe_2O_3 和 FeO 进行古温度值推算结果表明, 庐山地区第四纪地层各测点古温度值并未低达 $0^\circ C$ 。其最低年均气温是编号为ZK503-12的样品为 $3.39^\circ C$, 最高为编号ZK503-6的样品为 $32.09^\circ C$ 。

2 容量法测试的验证

笔者在近年的庐山地区第四纪沉积环境研究中, 对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 推算古温度亦做了尝试。为保证测试精度, 特采用在经典化学成分分析中最常用的容量法(又称滴定法或氧化还原滴定法)。该法操作方便、分析准确度高(相对误差仅为 $\pm 0.2\%$)。具体方法是以 $C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$ (二

柱状剖面	颜色	深度(m)	岩性和构造特征描述	样品编号	采样深度(m)	现今年均气温($^\circ C$)	Fe^{3+} (%)	Fe^{2+} (%)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ (\bar{X})	各样品推算的古温度(°C)	各样品推算的古平均气温(°C)	
褐色	暗灰	1	表土层, 多根系, 含腐质	L10	1.00	12.00	4.75	0.54	8.80	-28.69	2.82	
			残坡积层, 砾石次棱角状, 砾径多为30cm, 大者1m, AB面倾向上游, 砾石占40%左右	L9	2.30		4.19	0.09	46.56	9.07	14.90	
暗灰	2	粗大砾石和泥质混杂层, 砾石次圆状, 砾径10—30cm, AB面多倾向上游, 有铁锰结核条带	L8	2.80	6.08		0.12	50.67	13.18	16.22		
			L7	3.50	2.45		0.09	27.22	-10.27	8.71		
暗灰	红色	3	红黄细砂相间的透镜体, 长约2.2m, 厚40cm, 四周为砾石	L6	3.80		5.51	0.09	61.22	28.73	19.60	
			中砂砾和泥质混杂层, 砾石次圆至次棱, 砾径5—20cm, AB面近乎水平, 有铁锰条带	L5	4.10		3.89	0.07	55.57	18.08	17.79	
暗灰	棕黄	4	粗砂砾和泥质混杂层, 砾石多为次圆状, 砾径10—30cm为多, AB面多倾向上游, 砾石占剖面70%, 有铁锰条带	L4	5.20		3.03	0.13	23.31	-14.18	7.46	
				L3	5.60		2.60	0.15	17.33	-20.16	5.55	
暗灰	土黄	5	细砂透镜体, 长1.8m, 厚20cm	L2	6.00		2.22	0.05	44.40	6.91	14.21	
			细砂透镜体, 长1.5m, 厚20—30cm, 四周为磨圆好的砾石	L1	6.20		2.39	0.06	39.83	2.34	12.75	
暗灰	棕色	6	松软, 风化度极高的女儿城泥页岩, 出露地表厚度1.6m									

图1 容量法测试大校场剖面沉积物 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值

Fig. 1 Fe^{3+}/Fe^{2+} values of the sediments of Dajiaochang profile tested by volumetric analysis method

注: 1—样品以充填物为主, 未采铁锰结核物; 2—样品由南京大学现代分析中心毛惠新负责测试

苯胺磺酸钠)为指示剂,利用氧化还原反应测定总铁($Fe^{3+} + Fe^{2+}$)和亚铁(Fe^{2+}),再从总铁中减去亚铁,得三价铁(Fe^{3+})。该过程和反应式如下:

(1) 用 $HNO_3 + HCl + HF$ 溶样,由产生的 $HClO_4$ 除去 HF ;

(2) $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ (还原 Fe^{3+})

(3) $2Hg^{2+} + 2Cl^- + Sn^{2+} \longrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + Sn^{4+}$ (氧化多余的 Sn^{2+})

(4) $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (滴定)

笔者以此法测试了在庐山大校场剖面采集的沉积物样品10个,剖面特征和各项测试统计结果见图1和图2(统计中大校场现今年均气温 T 仍以 $12^\circ C$ 为计)。从图1可知,该10个样品反映的第四纪古温度值未发现低达 $0^\circ C$ 者,其最低年均气温为 $2.82^\circ C$,最高者为 $19.60^\circ C$ 。笔者认为,这一测试和统计结果较文献〔1〕所推算的结果更为切合实际。还应该指出的是,庐山地区第四纪古环境研究是国内外地学界较敏感的重大学术问题,该地区此项研究由于至今仍无可靠的古地磁或其它方法的确切断代资料,孢粉的贫乏又给古环境的定性定量分析带来很大麻烦,所以在目前仍然存在着年代学和孢粉学两大问题。沉积学、地球化学等方法的综合分析固然是解决上述问题比较有效的手段,但在没有取得足够和系统的实验数据情况下,笔者认为文献〔1〕凭少量样品的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值来划分庐山地区第四纪冰期和间冰期地层是欠妥的。

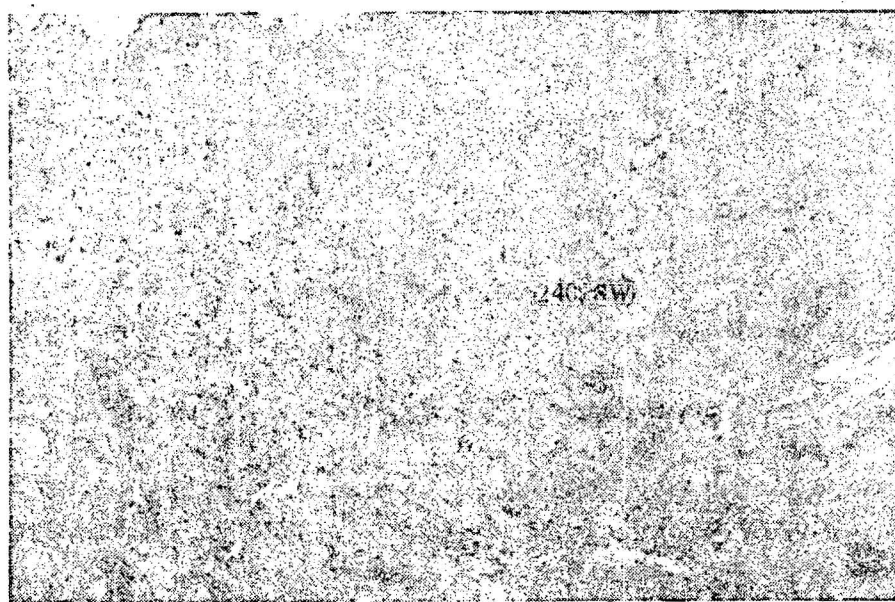


图2 庐山大校场剖面(剖面走向 $240^\circ SW$,与冲沟流向一致),朱诚摄于1991年7月
Fig. 2 Dajiaochang profile of Lushan (its strike $240^\circ SW$, concordant with the current direction of the gully). Photographed in July 1991 by the author

参 考 文 献

- 1 何培元. 从庐山第四纪地层中高价铁与低价铁的比值关系探讨古温度变化. 中国地质科学院地质力学研究所刊, 1989, 第13号, 61—69.
- 2 周延兴. 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, 1984, 4(2), 103—110.

THE APPLICATION OF Fe^{3+}/Fe^{2+} IN PROBING INTO THE QUATERNARY PALEOTEMPERATURES OF LUSHAN MOUNTAIN

Zhu Cheng

(Department of Geo & Ocean, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu)

Abstract

He peiyuan (1989) drew a conclusion that there were four glacial stages in the Lushan area in the Quaternary based on his tests on Fe_2O_3 and FeO . On the contrary, the present author considers that the above conclusion, at least the statistical method of using Fe^{3+}/Fe^{2+} to infer paleotemperatures, is open to question. Because he used Fe_2O_3/FeO rather than Fe^{3+}/Fe^{2+} for inferring the paleotemperatures, there is an error of 0.41—4.35 between his calculating results and the correct results; therefore, his paleotemperature values are unbelievable. Besides, it is also improper for him to use only the date of 25 samples and incorrect statistical results to distinguish the strata of the Quaternary glacial and interglacial stages in the Lushan area.

The author considers that in using the Fe_2O_3 and FeO contents to infer Quaternary paleotemperatures, after getting the oxide contents, it is necessary to calculate the contents of Fe^{3+} and Fe^{2+} and then compare the Fe^{3+}/Fe^{2+} value obtained at each measuring point with the average Fe^{3+}/Fe^{2+} value of the strata. Only this way, can the paleotemperature regime be determined.

By using the volumetric method to measure the Fe^{3+} and Fe^{2+} contents of 10 samples from the Dajiaochang section of Lushan, the author found that no Quaternary paleotemperature values given by these samples were below $0^{\circ}C$; in fact, the lowest annual air temperature was $2.82^{\circ}C$, and the highest was $19.60^{\circ}C$.

Key word: Fe^{3+}/Fe^{2+} , Lushan area, Quaternary strata, paleotemperature

作者简介

朱诚, 安徽省歙县人, 生于1954年12月。1990年毕业于北京大学地理系地貌与第四纪地质专业, 获博士学位, 后为华东师范大学比较沉积研究所博士后, 现为南京大学大地海洋科学系第四纪环境与环境预测研究室副教授。通讯地址: 南京大学大地海洋科学系, 邮政编码: 210008, 电话: 304651—2681。