

砂岩网纹化元素地球化学微区分析及指示意义

郭忠雪, 王天阳, 李凤全, 蒋旭霞, 朱丽东, 叶玮

浙江师范大学地理与环境科学学院, 浙江金华 321004

摘要 【目的】中国南方网纹红土是第四纪环境变化的良好地质载体, 但目前对砂岩网纹化的微观研究尚显薄弱。【方法】通过微区分析技术、地统计、因子分析等方法, 对郎溪剖面砂岩层网纹和网纹红土层网纹进行元素地球化学分析。【结果】(1) 砂岩层 Fe_2O_3 (1.14%~13.29%), Mn (87×10^{-6} ~ 3230×10^{-6}) 等铁族元素含量呈现自网纹中心向外围增加的趋势, 而其他常量元素及 Ti (1294×10^{-6} ~ 2454×10^{-6})、 Zr (171×10^{-6} ~ 197×10^{-6}) 等稳定性元素含量的分布趋势与之相反。网纹红土层的结果基本一致。(2) 聚类分析和散点图将 Ti/Zr (砂岩层: 7.23~12.89; 网纹红土层: 12.82~21.84) 和 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (砂岩层: 0.013~0.018; 网纹红土层: 0.044~0.062) 划分为两个组群, 二者具有不同的物源;(3) 砂岩层 Al_2O_3 (17.3%)、 Fe_2O_3 (73.91%)、 MnO (76.68%) 等元素和网纹红土层 Al_2O_3 (15.78%)、 Fe_2O_3 (70.39%) 和 MnO (74.84%) 等元素淋溶强度均呈现从网纹中心向外围降低的趋势;(4) 砂岩层和网纹红土层的主因子表征了铁族元素的淋溶迁移, 以及 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 等常量元素和 Ti 、 Zr 等稳定性元素的相对富集过程。【结论】网纹化以铁元素的淋溶为主导但其他元素也存在一定的迁出, 且具有网纹中心淋溶强而外围淋溶较弱的空间特征; 受局部环境差异影响, 网纹发育是从网纹中心向外围扩展的空间过程, 网纹内部的物质组成是非空间均质的; 砂岩层与网纹红土层网纹发育的物质基础不同, 砂岩层中较为粗大的网纹指示了其发育期间经历了较为湿热的气候。

关键词 砂岩层; 网纹红土层; 微区分析; 网纹化机制

第一作者简讯 郭忠雪, 女, 2000年出生, 硕士研究生, 自然地理学, E-mail: guozhongxue124@qq.com

通信作者 王天阳, 女, 副教授, E-mail: lyg159@zjnu.cn

中图分类号 P595 P534.63 **文献标志码** A

0 引言

中国南方网纹红土的发育不受成土母质的约束, 是特殊气候条件下形成的产物^[1], 它记录了第四纪环境演变的重要信息, 对指示古环境具有重要意义^[2]。南方网纹红土类型较为多样^[3-6], 其中加积型网纹红土广泛分布于中亚热带地势平缓的丘陵盆地^[7], 具有堆积与风化同时进行的特征^[8-9], 典型的地层结构自下而上一般可分为基岩、砾石层、网纹红土层、均质红土和黄棕色土等^[10]。其中, 网纹红土层以棕红色或褐红色土为基质, 夹杂有灰蠕虫状、斑点状、网状或条带状等形态各异的白、灰黄或灰褐色网纹^[11-12]。网纹发育引起了广泛关注, 相关研究主要是通过理化性质和网纹形态等方法来揭示网纹年代、成因、物源及环境意义, 如红白网纹化学元素分异与网纹化机制、风化特征^[13-16], 主要磁性矿物、磁性特征及其环境

信息^[17-19], 粒度指标变化特征及端元分析^[2,20], 色度指标变化特征及环境意义^[21], 网纹形态的定量研究及环境指示意义^[22-23]等, 一般认为网纹发育可能指示了成土期的气候变化^[14,24]。开展网纹研究有助于提取网纹记录的信息, 进一步厘清网纹的形成过程, 对重建和全面认识第四纪气候变化过程有重要意义^[25-26]。

当前有关网纹的研究较为关注网纹红土层, 实际上在砾石层之下的基岩或基岩风化物中也往往会有网纹化作用发生^[4,27-29]。相对于网纹红土层研究而言, 至今有关砂岩网纹化的研究较少, 对其网纹内部化学元素含量分布特征的认识显得更为薄弱。微区 XRF 分析技术是通过 X 荧光光束对固体样品的一个微小区域样品直接进行成分分析技术, 它能够通过扫描样品来获取化学元素的时序信息^[30], 具有原位、准确、速度快和灵敏度高等优点^[31-32], 广泛应用于地学领域, 为获取关键区域内各种元素含量分布及变化特征提供了技术支持^[26,31]。为此, 本文利用微区 XRF 分析方法对安徽郎溪剖面砂岩层和网纹红土层中的网纹开展二维微区分析, 阐明砂岩网纹内部化学元素的空间分布特征及迁移特点, 进一步丰富和加深对网纹化作用与过程的认知。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

采样点位于安徽郎溪十字镇宣州农产品加工园 (30°58'33" N, 119°0'37" E) 附近, 后续简称为郎溪剖面, 海拔约 24 m。该地区为北亚热带季风湿润气候区, 年均温 15.4 °C~15.9 °C, 年降水量 1 143~1 503 mm。郎溪剖面属于较为典型的加积型网纹红土剖面, 剖面高度为 5.5 m, 剖面结构较为完整, 自下而上依次可分为基岩 (红色砂岩)、风化砾石层、网纹红土层、均质红土和黄棕色土等沉积地层, 砂岩层与上覆地层不整合接触。网纹红土层和砂岩层的质地不同, 前者的质地紧实黏重、不含砾, 后者的质地相对松散, 发育有较为粗大的白色条纹, 中心多见植物根系或根孔 (图 1, 2)。为开展二维微区分析, 在该剖面的网纹红土层和砂岩层 (基岩) 中, 选择白色网纹发育较显著的区域, 对表土清理后, 使用地质锤、铲刀等工具在不改变红、白网纹原始分布状态前提下, 将 PVC 管 (直径 33 mm, 厚度 20 mm) 覆盖原位采样。网纹红土层和砂岩层中各采集了一个白色网纹微区样品 (图 1), 图 1c 为网纹红土层白色网纹微区样品, 图 1d 为砂岩白色网纹微区样品。

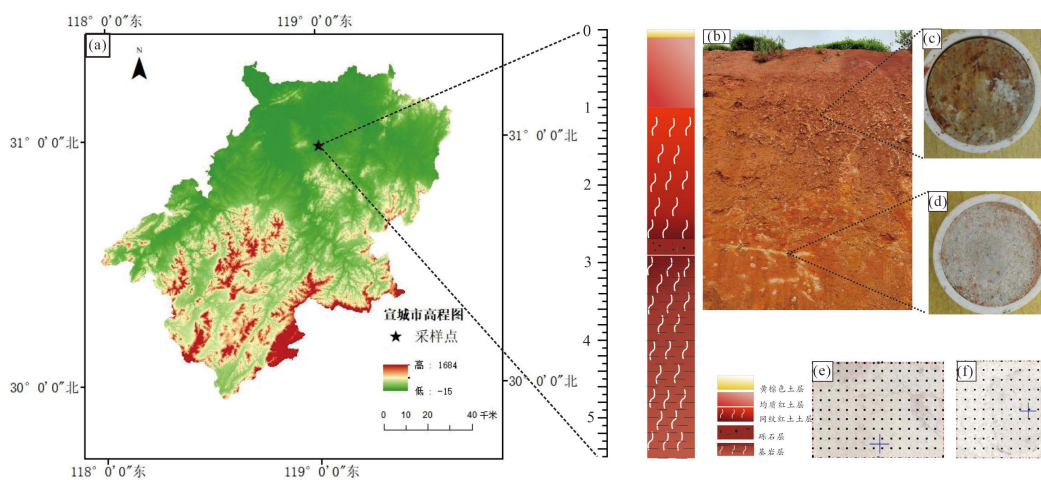


图 1 观测点位置示意图

(a) 宣城市地形图；(b) 剖面特征图；(c) 网纹红土层白色网纹微区样品图；(d) 砂岩白色网纹微区样品图；(e) 网纹红土层白色网纹微区测试图 (17 mm×15 mm)；(f) 砂岩白色网纹微区测试图 (16 mm×14 mm)

Fig.1 Schematic diagram of the observation sites

(a) topographic map of Xuancheng; (b) sectional feature map; (c) sample map of white vein micro-area in reticular red clay; (d) sample map of white vein micro-area in sandstone; (e) test map of white vein micro-area in reticular red clay (17 mm×15 mm); (f) test map of white vein micro-area in sandstone (16 mm×14 mm)



图2 红色砂岩（基岩）中的网纹

Fig.2 Reticulation in red sandstone (bedrock)

1.2 研究方法

采用原位微区 XRF 分析技术，对微区样品中主量元素的氧化物质量分数和部分微量元素含量进行分析。在开展元素测试前，首先用砂纸将所采集的样品表面进行粗磨合精磨，以保证待测样品表面光滑且没有缝隙；然后将打磨好的样品放置在 60 °C 烘箱内进行烘干，最后将烘干好的样品放入日本理学公司生产的 Rigaku ZSX PrimusII 型长色散 X 射线荧光光谱仪中进行元素分析，测试精度为 10⁻⁶ 级别，测试含量范围为 10⁻⁶~100%，测试过程中采用中国国家标准土壤样品 GSS-3 和 GSS-6 进行监控，使用微型计算机进行程序控制、谱图识别、背景扣除、干扰矫正及数据处理等^[26]，主量元素的分析误差控制在 ±2%，结果较为准确可靠^[33]。为获取微区内地球化学元素含量的空间分布特征，在砂岩层微区样品中 (16 mm×14 mm) 设置了 121 个样点，在网纹红土层的微区样品中 (17 mm×15 mm) 设置了 176 个样点。测

试元素主要包括： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 和 Na_2O 等常量元素氧化物，以及 Mn、Ti 和 Zr 等部分微量元素。

通过迁移率的计算揭示元素迁出富集情况，该方法一般以某种稳定性元素作为参照来获取其他元素的变化率，如 Ti 或 Al 等^[34]，计算公式为：

$$\delta (\%) = [(X_s/I_s)/(X_p/I_p) - 1] \times 100\%$$

式中： X_s 与 I_s 分别代表了样品中元素 X 和参比元素 I 的含量， X_p 和 I_p 则分别为原始母质中元素 X 和参比元素 I 的含量。若 $\delta > 0$ ，则表示元素 X 相对参比元素富集；若 $\delta < 0$ ，则表明元素相对迁出^[35-36]。

利用 ArcGIS 软件中的 Kriging 插值法揭示地球化学元素含量的空间分布特征，以及元素迁移率的空间变化特征；计算了两个微区样品的 CIA 和硅铝系数等常用地球化学风化指数^[9,36]，以便分析化学风化特征；利用 R 语言进行了 R 型因子分析，其可通过少量的综合因子将复杂的变量相互关系呈现出来^[37]，是研究元素共生组合与内在的成因联系的有效手段^[38]；两步聚类作为新型的分层聚类算法，可同时处理连续变量和分类变量，使聚类结果更准确^[39]，本文选取该方法对所有样点的 Ti/Zr 和 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行分析，对比网纹红土层和砂岩层的物源信息。

2 研究结果

2.1 微区内元素含量的分布特征

化学元素含量的测试结果分别见表 1 和表 2。砂岩层网纹和网纹红土层网纹的地球化学元素含量均以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等为主，其次为 K_2O 、 CaO 、 Na_2O 、Ti 和 Mn 等元素。砂岩层难溶组分（ SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ）含量的平均值分别为 40.9%、12.97%、4.95%，变异系数分别为 6.68%、7.21%、63.69%；易溶组分（ K_2O 、 CaO 、 Na_2O ）含量的平均值分别为 1.06%、0.92%、0.23%，变异系数分别为 12.55%、11.24%、2.39%；而 Mn、Co、Ni 等铁族元素的变异系数分别为 76.84%、77.45%、83.98%。在网纹红土层的网纹中，难溶组分（ SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ）含量的平均值分别为 53.06%、11.73%、6.01%，变异系数 CV 值则分别为 9.42%、6.27%、52.06%；易溶组分（ K_2O 、 CaO 、 Na_2O 等）含量的平均值分别为 1.21%、0.6%、0.2%，变异系数分别为 13.14%、38.9%和 4.58%；Mn、Co 和 Ni 等铁族元素的变异系数分别为 71.01%、69.2%、78.11%。变异系数越大则说明数据的离散性和变异性越强并表现出显著的空间差异性^[41]。因此砂岩层网纹与网纹红土层网纹的化学元素含量均存在一定空间分异。其中，砂岩层网纹中铁和铁族元素的变异系数介于 63.69%~83.98%，明显要高于

其他元素的变异系数，同时也要略高于网纹红土层中网纹相应元素的变异系数。

统计结果（图 3，4）显示，砂岩层网纹和网纹红土层网纹内部元素含量的空间分布趋势较为相似，主要存在两种不同的分布模式。铁族元素以及 Cu、Zn 等元素含量的空间分布趋势均呈现出自网纹中心向外围区域逐渐增加的趋势，而 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、CaO、Rb、Ti 和 Zr 等元素含量则主要表现为自网纹中心向外围区域逐渐降低的空间分布特征。

表 1 常量元素组成 (%)

Table 1 Chemical composition (%) of constant elements

样品 (数量)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
网纹红土层白色网纹微区样品 (n=176)						
平均值	53.06	11.73	6.01	0.6	0.2	1.21
最小值	40.31	9.15	1.88	0.39	0.19	0.77
最大值	60.98	12.78	14.49	1.34	0.23	1.45
变异系数	9.42	6.27	52.06	38.9	4.58	13.14
砂岩白色网纹微区样品 (n=121)						
平均值	40.9	12.97	4.95	0.92	0.23	1.06
最小值	33.65	9.92	1.14	0.71	0.22	0.7
最大值	44.84	14.21	13.29	1.26	0.25	1.25
变异系数	6.68	7.21	63.69	11.24	2.39	12.55
UCC ^[40]	66.00	15.20	5.00	4.20	3.90	3.40

表 2 微量元素组成 (×10⁻⁶)

Table 2 Composition of trace elements (×10⁻⁶)

样品 (数量)	Cu	Co	Zn	Mn	Ni	Rb	Ti	Zr
网纹红土层白色网纹微区样品 (n=176)								
平均值	127	75	75	1 151	1 589	114	6 527	341
最小值	29	5	64	97	30	101	4 243	327
最大值	361	207	95	3 347	5 142	120	7 826	359
变异系数	62.41	69.2	9.89	71.01	78.11	3.06	13.34	2.4
砂岩白色网纹微区样品 (n=121)								
平均值	101	67	38	1 056	1 499	67	2 066	183
最小值	10	3	30	87	10	71	1 294	171
最大值	335	199	47	3230	4926	58	2 454	197
变异系数	78.54	77.45	10.57	76.84	83.98	3.68	13.45	3.54
UCC ^[40]	25	10	71	700	20	112	5 000	190

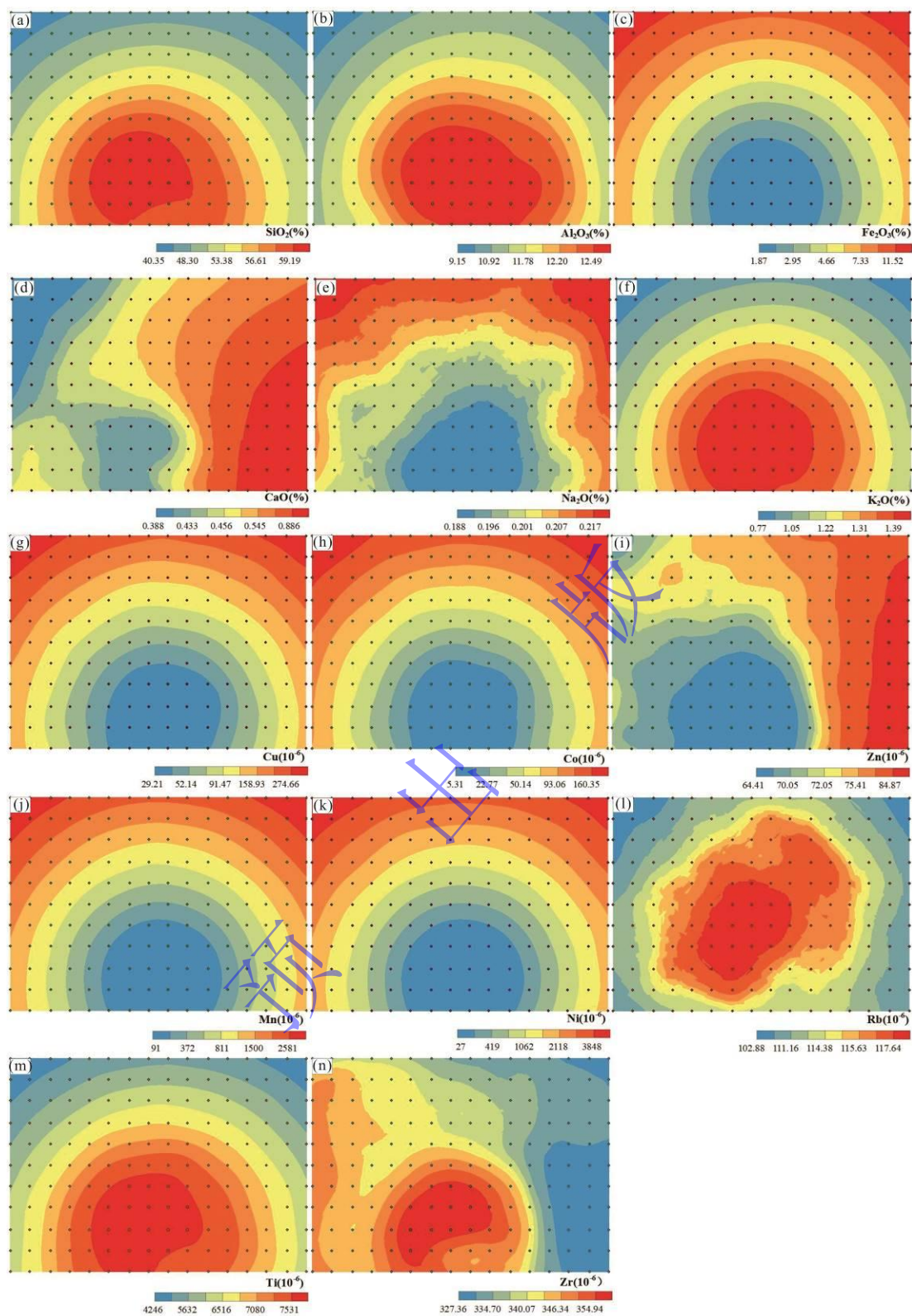


图3 网纹红土层白色网纹微区元素变化

(a) SiO_2 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Fe_2O_3 ; (d) CaO ; (e) Na_2O ; (f) K_2O ; (g) Cu ; (h) Co ; (i) Zn ; (j) Mn ; (k) Ni ; (l) Rb ; (m) Ti ;
(n) Zr

Fig.3 Elemental changes of the white vein micro-area in reticular red clay

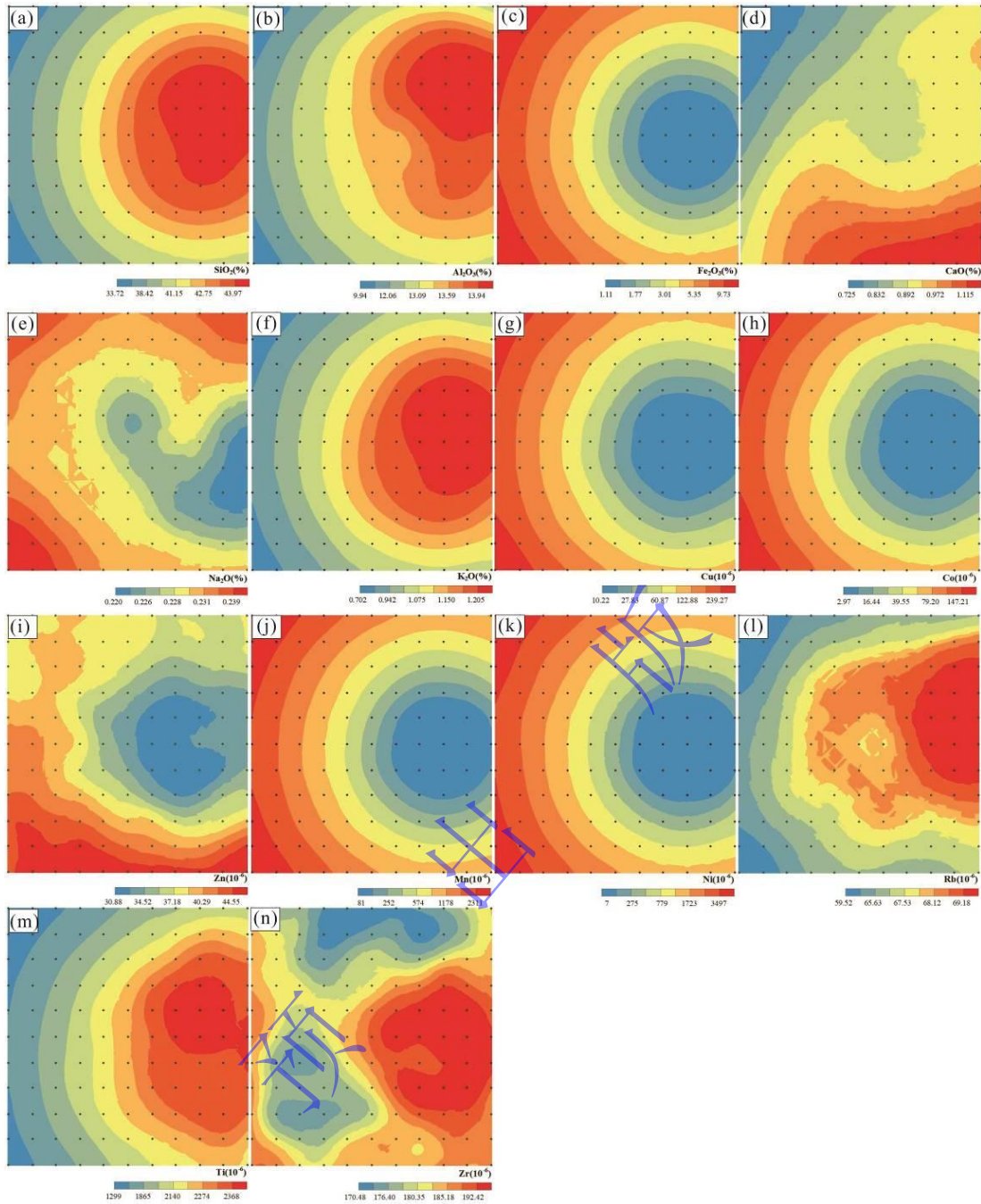


图4 砂岩白色网纹微区元素变化

(a) SiO₂; (b) Al₂O₃; (c) Fe₂O₃; (d) CaO; (e) Na₂O; (f) K₂O; (g) Cu; (h) Co; (i) Zn; (j) Mn; (k) Ni;
(l) Rb; (m) Ti; (n) Zr

Fig.4 Elemental changes of the white vein micro-area in sandstone

2.2 稳定元素比值

网纹红土层中网纹 Ti/Zr 比值介于 12.82~21.84, Ti/Al₂O₃ 比值则介于 0.044~0.062; 而砂岩层中网纹 Ti/Zr 值则主要介于 7.23~12.89, Ti/Al₂O₃ 值介于 0.013~0.018。Al 和 Ti 元素在风化过程中较难发生迁移^[42], Zr 元素主要赋存于锆石中, 在风化淋溶作用强烈的红土环境中仍可保持稳定^[43]。上述元素的化学性质相对稳定, 抗风化能力也较强^[44], Ti/Zr 和 Ti/Al₂O₃

比值一般不受沉积分选的影响^[45-46]，常用于追踪沉积物的物源。若剖面的物源相对稳定，则不同层位样品的稳定性元素比值一般不会发生较大变化^[47-48]。郎溪剖面的网纹红土层网纹和砂岩层网纹的 Ti/Zr 和 Ti/Al_2O_3 比值的散点之间具有较为清晰的界限（图 5a），砂岩层网纹的稳定元素比值要远低于网纹红土层网纹。聚类分析结果则进一步表明，所有样点的比值大致上可分为两个群组（图 5b），指示了网纹红土层和砂岩层中发育的网纹具有不同的物质来源。

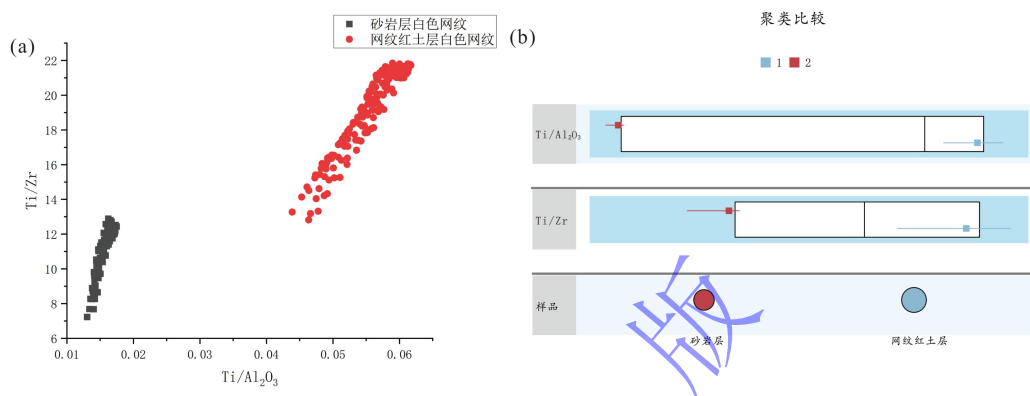


图 5 稳定元素比值与聚类比较

Fig.5 Stable element ratio and Comparison of clustering

2.3 微区内元素的风化淋溶迁移

砂岩层白色网纹的 CIA、SA 和 SAF 均值分别为 87.18%、5.35、4.34，网纹红土层的 CIA、SA 和 SAF 均值分别为 85.54%、7.66、5.89，二者均经历了较强的化学风化淋溶作用。土体中元素的含量较难反映其真实的地球化学行为，一般采用元素变化率来判定元素的迁移或相对富集情况^[49]。鉴于钛元素的化学性质较为稳定，选取 Ti 作为参比元素计算迁移率，其含量最低的网格点代表了微区内物质淋出最弱的空间位置。由于郎溪剖面的原始母质尚存在争议，本文以钛含量最低的网格点替代公式中的原始母质，用来计算白色网纹微区内相较于该参照点的相对迁移率，结果见图 6 和图 7。无论是网纹红土层还是砂岩层，元素均主要表现为具有一定迁出的特点。其中砂岩层的 SiO₂、Al₂O₃、Na₂O 和 CaO 等元素均是相对迁出的，其迁出率的均值分别为 23.05%、17.3%、38.31%和 17.96%，迁出率相对略低；铁族元素具有较高的相对迁出率，Fe₂O₃ 迁出率的均值达 73.91%，Co、Mn、Ni 等迁出率的均值分别为 75.98%、76.69%、78.1%。网纹红土层元素迁出特征总体上与砂岩层相似并无明显差异。砂岩层网纹元素相对迁移率的空间分布特征与网纹红土层的分布趋势大致相同（图 6，7），均主要呈现出网纹中心迁出程度剧烈，外围淋失程度较弱的空间趋势。

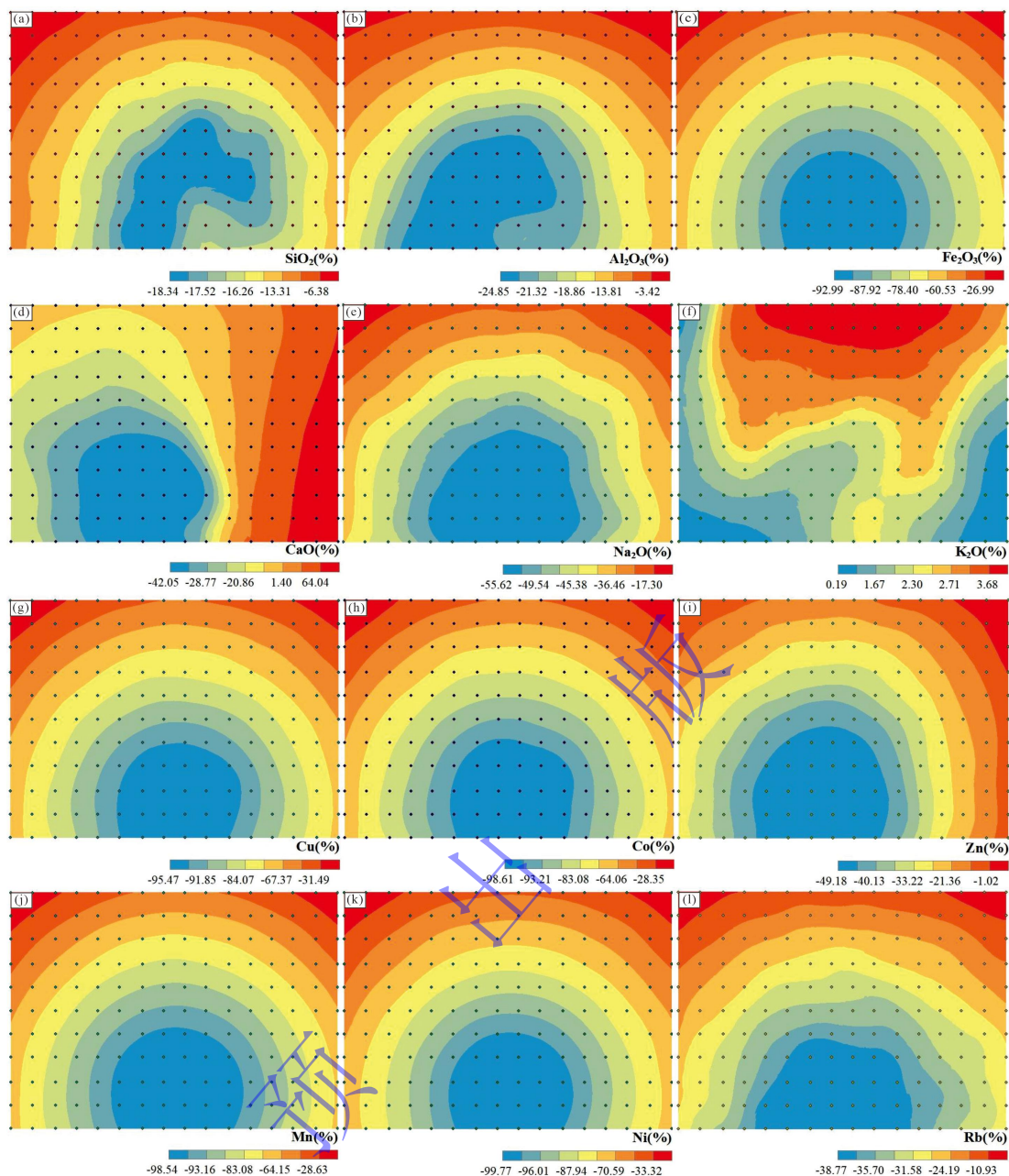


图6 网纹红土层白色网纹微区元素迁移分布

(a) SiO_2 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Fe_2O_3 ; (d) CaO ; (e) Na_2O ; (f) K_2O ; (g) Cu ; (h) Co ; (i) Zn ; (j) Mn ; (k) Ni ; (l) Rb

Fig.6 Elemental migration of the white vein micro-area in reticular red clay

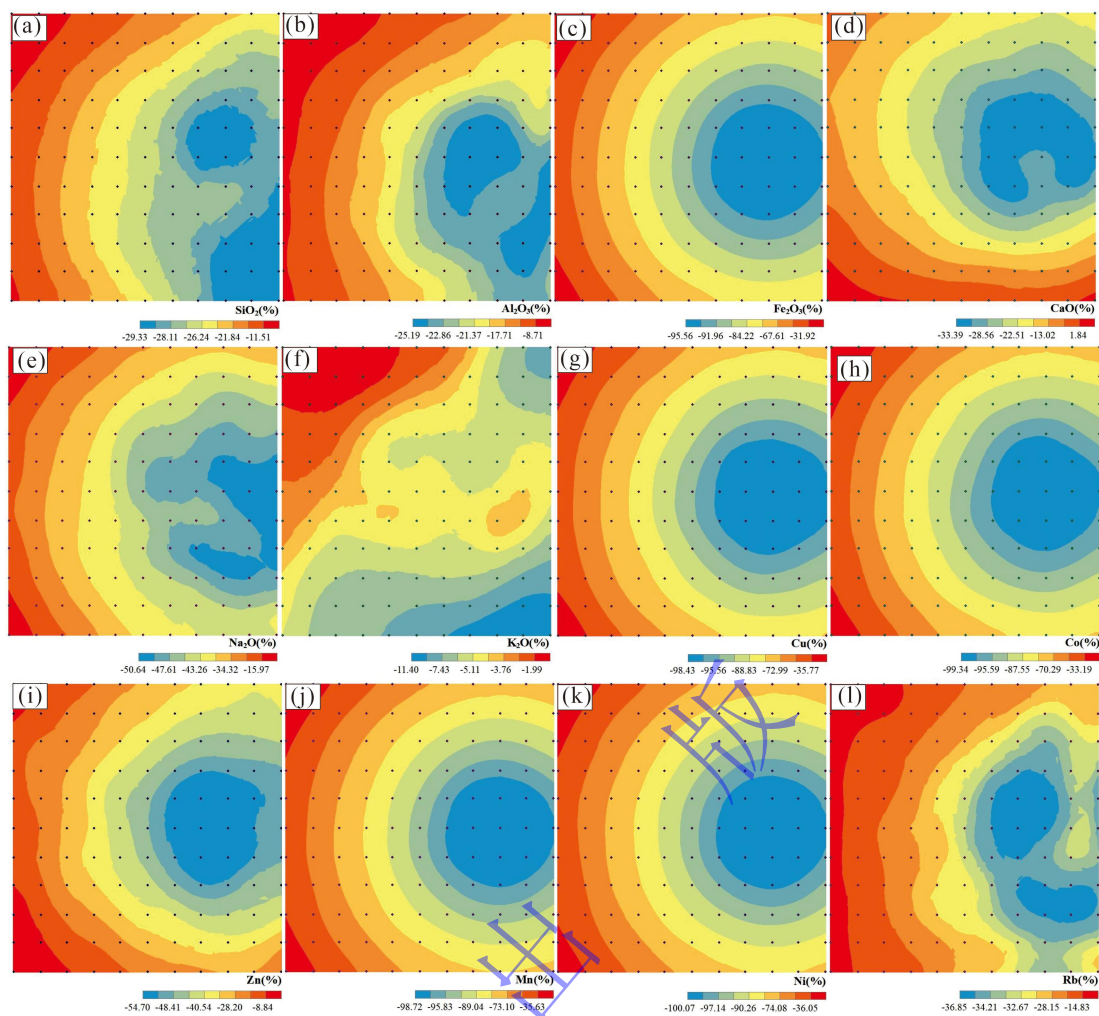


图7 砂岩白色网纹微区元素迁移分布

(a) SiO₂; (b) Al₂O₃; (c) Fe₂O₃; (d) CaO; (e) Na₂O; (f) K₂O; (g) Cu; (h) Co; (i) Zn; (j) Mn; (k) Ni; (l) Rb;

Fig.7 Elemental migration of the white vein micro-area in sandstone

2.4 R型因子分析结果

R型因子分析要求原变量之间存在较强的相关性。网纹红土层和砂岩层网纹的KMO分别为0.89和0.90, Bartlett球形检验显著性均为 $P < 0.005$, 适合开展因子分析。按特征值大于1的原则, 在网纹红土层和砂岩层中分别提取了主因子。其中, 砂岩层主因子方差贡献率为77.92%, 网纹红土层主因子方差贡献率为74.26%, 所提取的主因子均可以体现微区元素地球化学含量的空间分异情况, 结果如表3所示。砂岩层因子1载荷的基本特征为SiO₂、Al₂O₃、K₂O等常量元素和稳定元素Zr、Ti具有较高的载荷, 而Fe₂O₃和Mn、Co、Ni等铁族元素具有较高的正载荷, Cu、Zn等元素同样具有较高的正载荷。网纹红土层的因子载荷特征与砂岩层因子载荷特征基本一致。

表 3 微区样品数据的因子分析结果

Table 3 Factor analysis results of the sample data in the micro-area

元素	因子 1 (砂岩层微区样品)	因子 1 (网纹红土层微区样品)
Co	0.997	0.988
Cu	0.995	0.993
Mn	0.997	0.989
Ni	0.996	0.992
Rb	-0.898	-0.765
Ti	-0.983	-0.986
Zn	0.601	0.25
Zr	-0.477	-0.383
SiO ₂	-0.994	-0.968
Al ₂ O ₃	-0.975	-0.991
Fe ₂ O ₃	0.997	0.993
CaO	-0.345	-0.148
Na ₂ O	0.729	0.898
K ₂ O	-0.997	-0.985

3 讨论

3.1 网纹元素的空间分异

因子分析常用于推测变量共生组合与内在的成因联系^[13]，在砂岩层网纹的因子 1 中，Fe、Mn 和 Co 等铁族元素具有较高的正载荷，而 Al₂O₃、SiO₂、K₂O 等常量元素以及 Zr 和 Ti 等稳定元素则具有较高的负载荷，结合元素含量的微区分布特征，因子 1 指示了砂岩层网纹化主要表现为铁族元素的淋溶迁出，以及因其所导致的 Al₂O₃、SiO₂、K₂O 和 Zr 等其他元素的相对富集过程。然而上述结果实际上是基于元素含量信息获取的，可能会掩盖风化成土过程中元素自身真实的地球化学行为^[49-50]，为此有必要结合元素迁出率开展综合分析。元素迁出结果表明砂岩层网纹化以铁族元素的迁出为主，其他元素虽然一般也存在淋失，但其迁出率相对较低。因此砂岩层网纹化表征为铁族元素存在较为明显的淋出，Al₂O₃、SiO₂、K₂O 和 Zr 等元素因自身淋失程度弱于铁族元素最终表现为含量上的相对聚集。网纹红土层的网纹化也与此类似。

变异系数是衡量元素分布均匀程度的一个重要指标^[51]，砂岩层 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等常量元素，以及 Co 和 Cu 等微量元素的变异系数介于 2.4%~84%，均存在一定程度的变异，指示了砂岩层网纹内部的物质组成并非空间均质的，且主要呈现出 Fe₂O₃、Mn 和 Co 等自网纹中心向外增加的空间趋势，而 SiO₂、Al₂O₃ 等其他常量元素及 Ti、Zr 等稳定元素的空间趋势则与之相异。元素迁出率的计算结果则进一步表明网纹内部物质的淋溶迁出程度在空间上

也并非均质的,且一般具有网纹中心强而外围弱的特点。综合考虑元素含量与相对迁出率的结果,实际上 SiO_2 、 Al_2O_3 等常量元素以及 Ti、Zr 等稳定元素含量所呈现出的空间分布特征为网纹化过程中元素自身的淋出程度弱于铁元素淋溶程度的结果,上述元素含量的分布特征掩盖了这些元素的实际行为。因此砂岩层网纹发育是一个自网纹中心向外围逐渐扩展的空间过程,在该过程中网纹内部的物质经历了由空间均质向空间非均质的演变,网纹红土层的网纹发育与此类似。该结果丰富了对网纹发育的空间过程以及元素行为的认识。

3.2 网纹化机制

从郎溪剖面网纹红土层与砂岩层的 Ti/Zr、Ti/ Al_2O_3 可辨识出两个截然不同的群组,意味着二者的物源存在差异。长江流域北纬 $29^\circ\sim 31^\circ$ 区域的第四纪红土具有风积成因特性,其物源与下蜀黄土相似^[52],且具有堆积与风化同时进行的特征^[8-9]。另外郎溪剖面的砂岩层与其上覆地层呈不整合接触关系。因此网纹红土层是与砂岩层无继承关系的覆盖沉积物风化的产物,网纹红土层是与砂岩层发育的物质基础不同,为相对独立风化成土过程的结果。

砂岩层网纹中偶见的红色残留(图2)指示了白色网纹为铁迁出并脱色的结果,在适宜的气候背景下,土体当满足水饱和、氧耗竭、有机物赋存以及微生物利用除 O_2 之外的电子受体等环境条件时,在有机物来源周围通常会产生铁迁出^[53]。砂岩层网纹中心发育常见有根组织或根孔(图2),可为网纹形成提供了所需的有机物来源,在土体饱水期间根系周围易形成局部还原环境,从而促进了铁淋出的发生和网纹发育。砂岩层网纹内部铁元素含量的中心低而外围高,相对迁移率中心高而外围低的分布特征与上述机制非常吻合,可视为对该网纹化过程的空间响应。

网纹是一定气候条件下的产物,其发育受气候的干湿、冷暖控制,湿热促进网纹发育^[11,14],网纹红土层甚至被视为夏季风异常强盛期的产物^[54]。网纹形态与气候变化趋势之存在一定对应性^[14,22],砂岩层网纹较网纹红土层网纹相对粗大,二者的化学风化淋溶程度相近,且铁元素乃至较为稳定的铝元素存在一定淋出,至少说明砂岩层网纹发育期的气候是较为湿热的。然而,网纹发育会受到物质基础等因素的影响^[22],由于砂岩层与网纹红土层的物质基础不同,不宜直接依据网纹尺寸推测砂岩层网纹发育时期的气候更为湿热。

4 结论

(1) 网纹内部的物质组成具有空间非均质性,铁族元素的空间变异度高于易溶组分(K_2O 、 Na_2O 、 CaO)和 Ti、Zr 等稳定元素。网纹内元素含量主要存在两种分布模式:铁族元素呈现自白色网纹中心向边缘增加的趋势,其他常量元素及 Ti、Zr 等稳定元素的分布

趋势一般与之相异。

(2) 砂岩层网纹发育期经历了较为湿热的气候，其网纹化主要表现为铁族元素迁出较为强烈， SiO_2 、 Al_2O_3 等常量元素以及部分微量元素的迁出较弱，但该过程并非仅是铁淋出而其他元素相对富集的过程。网纹发育是一个自网纹中心向外围逐渐扩展的空间过程，淋溶程度一般呈现出网纹中心淋溶强烈而外围淋溶弱的空间特征。

(3) 砂岩层网纹和网纹红土层网纹的物质基础不同，其会影响二者的网纹发育及铁元素的空间变异程度。

致谢 感谢李凤全老师、王天阳老师、杨立辉老师、蒋旭霞师姐、张咏琪学妹等对本文指导修正和技术支持，感谢评审专家及编辑部同志的修改建议，使本文得以完善！

参考文献 (References)

- [1] 袁双. 网纹红土铁形态特征与网纹红土形成环境[D]. 金华: 浙江师范大学, 2010: 24-62. [Yuan Shuang. Iron features and formation environment of vermicular red earth[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2010: 24-62.]
- [2] 胡雪峰, 沈铭能, 方圣琼. 皖南网纹红土的粒度分布特征及古环境意义[J]. 第四纪研究, 2004, 24(2): 160-166. [Hu Xuefeng, Shen Mingneng, Fang Shengqiong. Grain-size distribution of the reticulate red clay in southern Anhui province and its paleo-environmental significance[J]. Quaternary Sciences, 2004, 24(2): 160-166.]
- [3] 胡雪峰, 朱煜, 沈铭能. 南方网纹红土多元成因的粒度证据[J]. 科学通报, 2005, 50(9): 918-925. [Hu Xuefeng, Zhu Yu, Shen Mingneng. Grain-size evidence for multiple origins of the reticulate red clay in southern China[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(9): 910-918.]
- [4] 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿, 等. 中国南方红色风化壳[M]. 北京: 海洋出版社, 1996: 138-151, 178-199. [Huang Zhengu, Zhang Weiqiang, Chen Junhong, et al. Red residuum in South China[M]. Beijing: China Ocean Press, 1996: 138-151, 178-199.]
- [5] 李凤全, 叶玮, 朱丽东, 等. 第四纪网纹红土的类型与网纹化作用[J]. 沉积学报, 2010, 28(2): 346-355. [Li Fengquan, Ye Wei, Zhu Lidong, et al. The types and formation of Quaternary plinthitic red earth[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(2): 346-355.]
- [6] 蒋复初, 吴锡浩, 肖华国, 等. 九江地区网纹红土的时代[J]. 地质力学学报, 1997, 3(4): 27-32. [Jiang Fuchu, Wu Xihao, Xiao Huaguo, et al. Age of the vermiculated red soil in Jiujiang areas, central China[J]. Journal of Geomechanics, 1997, 3(4): 27-32.]
- [7] 朱丽东. 中亚热带加积型红土及其所记录的第四纪环境变化探讨[D]. 兰州: 兰州大学, 2007: 9-54. [Zhu Lidong. Aggradation red earth sediments in mid-subtropics of China and their recorded environmental changes during Quaternary[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2007: 9-54.]
- [8] 朱丽东, 周尚哲, 叶玮, 等. 中国南方红土沉积与环境变化研究[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(2): 206-210. [Zhu Lidong, Zhou Shangzhe, Ye Wei, et al. Study on the red earth sediment and environmental changes in South China[J]. Journal of Zhejiang Normal University (Natural Sciences), 2005, 28(2): 206-210.]
- [9] 熊尚发, 刘东生, 丁仲礼. 南方红土的剖面风化特征[J]. 山地学报, 2000, 18(1): 7-12. [Xiong Shangfa, Liu Dongsheng, Ding Zhongli. The weathering sequence of the red earth over southern China[J]. Mountain Research, 2000, 18(1): 7-12.]
- [10] 黄颖. 中亚热带地区加积型红土稀土元素分馏特征及环境意义[D]. 金华: 浙江师范大学, 2020: 31-37. [Huang Ying. Rare earth elements fractionation characteristics and its environmental significance of aggradation red earth in Middle subtropical[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2020: 31-37.]

- [11] 来红州, 莫多闻, 李新坡. 洞庭盆地红土地层中网纹的成因探讨[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2005, 41(2): 240-248. [Lai Hongzhou, Mo Duowen, Li Xinpo. Genesis of reticulate clay in the laterite of the Dongting Basin[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2005, 41(2): 240-248.]
- [12] 王春林. 湖南第四系蠕虫状网纹红土的成因及其对新构造运动研究的意义[J]. 湖南师范大学(自然科学学报), 1986, 9(1): 100-106. [Wang Chunlin. On the origin of Quaternary worm-like net-veined red (laterite) soil in Hunan province and its Significant in neotectonic studies[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 1986, 9(1): 100-106.]
- [13] 蒋旭霞, 王天阳, 李凤全, 等. 网纹红土微区内元素的分布特征及网纹化过程[J/OL]. 沉积学报, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2023.050. [Jiang Xuxia, Wang Tianyang, Li Fengquan, et al. Distribution characteristics of reticular red clay micro-areas and the formation process of the reticulated mechanism[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2023.050.]
- [14] Hong H L, Gu Y S, Yin K, et al. Red soils with white net-like veins and their climate significance in South China[J]. Geoderma, 2010, 160(2): 197-207.
- [15] 徐传奇, 廖富强, 贾玉莲, 等. 中国南方网纹红土元素地球化学特征及其对网纹化过程的指示意义[J]. 古地理学报, 2016, 18(5): 865-878. [Xu Chuhanqi, Liao Fuqiang, Jia Yulian, et al. Element geochemical characteristics of the reticulate red clay in southern China and its significance for the formation process of reticulated mottles[J]. Journal of Palaeogeography, 2016, 18(5): 865-878.]
- [16] Hong H L, Li Z H, Yang M Z, et al. Kaolin in the net-like horizon of laterite in Hubei, South China[J]. Clay Minerals, 2009, 44(1): 51-66.
- [17] 吴开钦, 李凤全, 王天阳, 等. 浙江金华红土网纹成因的磁学证据[J]. 沉积学报, 2023, 41(3): 706-719. [Wu Kaiqin, Li Fengquan, Wang Tianyang, et al. Magnetic characteristics evident in the formation of the reticulate structure of red paleosol in Jinhua, Zhejiang[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2023, 41(3): 706-719.]
- [18] 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.
- [19] Wang S Y, Lin S, Lu S G. Rock magnetism, iron oxide mineralogy and geochemistry of Quaternary red earth in central China and their paleopedogenic implication[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2013, 379-380: 95-103.
- [20] 许良宇, 杨立辉, 张硕, 等. 宣城向阳剖面网纹红土粒度端元分析及指示意义[J]. 地球与环境, 2021, 49(6): 646-654. [Xu Liangyu, Yang Lihui, Zhang Shuo, et al. End member analysis on grain size of reticulated red clay and its indication significance in Xiangyang section of Xuancheng[J]. Earth and Environment, 2021, 49(6): 646-654.]
- [21] Hu X F, Du Y, Guan C L, et al. Color variations of the Quaternary Red Clay in southern China and its paleoclimatic implications[J]. Sedimentary Geology, 2014, 303: 15-25.
- [22] 汪玲玲, 李凤全, 吴开钦, 等. 九江加积型红土网纹形态特征及其环境意义[J/OL]. 沉积学报, 2022. (2022-08-25). <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2022.097>. [Wang Lingling, Li Fengquan, Wu Kaiqin, et al. Reticulate morphologies and environmental significance of red earth aggradation in Jiujiang[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022. (2022-08-25). <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2022.097>.]
- [23] 吴开钦. 我国南方加积型网纹红土网纹形态特征及其与理化性质的关系[D]. 金华: 浙江师范大学, 2022: 28-31. [Wu Kaiqin. Morphological characteristics of reticulate red earth and their relationship with physicochemical properties in southern China[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2022: 28-31.]
- [24] 熊文婷. 加积型红土地球化学粒级效应及其环境意义[D]. 金华: 浙江师范大学, 2022: 13-38. [Xiong Wenting. Geochemical grain size effect of aggradational red earth and its environmental significance[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2022: 13-38.]
- [25] 朱景郊. 网纹红土的成因及其研究意义[J]. 地理研究, 1988, 7(4): 12-20. [Zhu Jingjiao. Genesis and research significance of the plinthitic horizon[J]. Geographical Research, 1988, 7(4): 12-20.]

- [26] 张硕. 宣城向阳剖面网纹红土微区地球化学特征及网纹成因研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2020: 12-45. [Zhang Shuo. The study of micro-area geochemical characteristics and genesis of reticulated red clay in Xiangyang Xuancheng profile[D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2020: 12-45.]
- [27] 张晓, 朱丽东, 黄颖, 等. 加积型网纹红土网纹化机制及形成环境[J]. 第四纪研究, 2020, 40(1): 214-228. [Zhang Xiao, Zhu Lidong, Huang Ying, et al. The reticulated mechanism and its climatic implication of aggradation red earth[J]. Quaternary Sciences, 2020, 40(1): 214-228.]
- [28] 朱丽东, 周尚哲, 叶玮, 等. 网纹红土稀土元素地球化学特征的初步研究[J]. 中国沙漠, 2007, 27(2): 194-200. [Zhu Lidong, Zhou Shangzhe, Ye Wei, et al. Preliminary study on geochemical behavior of rare earth element of Plinthitic red earth in South China[J]. Journal of Desert Research, 2007, 27(2): 194-200.]
- [29] 叶玮, 郑万乡, 李凤全, 等. 中亚热带红土与水稻土铁锰结核理化特性与形成环境对比[J]. 山地学报, 2008, 26(3): 293-299. [Ye Wei, Zheng Wanxiang, Li Fengquan, et al. The composition and depositing condition of ferro-manganese nodules developed in Quaternary red earth and paddy soil in Mid-subtropica Zonie, China[J]. Mountain Research, 2008, 26(3): 293-299.]
- [30] 王祎亚, 高新华, 王毅民, 等. X 射线荧光光谱原位微区分析的地质应用评介[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 86-98. [Wang Yiya, Gao Xinhua, Wang Yimin, et al. Review on the application of in-situ X-ray fluorescence spectrometry analysis in geosciences[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 86-98.]
- [31] 张启燕, 刘晓, 杨玠, 等. 微区 X 射线荧光成像技术在岩心分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(7): 2200-2206. [Zhang Qiyang, Liu Xiao, Yang Jie, et al. Application of micro X-Ray fluorescence imaging technology in core analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(7): 2200-2206.]
- [32] 林梵宇, 尹希杰, 黄杰超, 等. 利用微区 XRF 技术测定地质样品中元素含量研究[J]. 矿物岩石, 2021, 41(4): 59-67. [Lin Fanyu, Yin Xijie, Huang Jiechao, et al. Determination of element content in geological samples by micro-XRF technique[J]. Mineralogy and Petrology, 2021, 41(4): 59-67.]
- [33] 李宁, 张威, 苏世兵. 辽东半岛碧流河口潮间带表层沉积物中重金属分布规律、环境评价及溯源研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2022, 50(6): 60-70. [Li Ning, Zhang Wei, Su Shibing. Study on the distribution law, environmental assessment and source traceability of heavy metals in the surface sediments of Biliu River intertidal zone in Liaodong Peninsula[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2022, 50(6): 60-70.]
- [34] 陈骏, 季峻峰, 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): 地球科学, 1997, 27(6): 531-536. [Chen Jun, Ji Junfeng, Qiu Gang, et al. Geochemical studies on the intensity of chemical weathering in Luochuan loess-paleosol sequence, China[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 1998, 41(3): 235-241.]
- [35] 凌超豪, 龙进, 贾玉连, 等. 赣北鄱阳湖地区土塘剖面第四纪红土地球化学特征及古气候意义[J]. 古地理学报, 2015, 17(5): 699-708. [Ling Chaohao, Long Jin, Jia Yulian, et al. Geochemical characteristics and palaeoclimate significance of the Quaternary laterite of Tutan section in Poyang Lake region, northern Jiangxi province[J]. Journal of Palaeogeography, 2015, 17(5): 699-708.]
- [36] 李文慧, 胡春生, 田景梅, 等. 安徽宣城向阳剖面第四纪红土常量元素地球化学特征及其古气候意义[J]. 山地学报, 2020, 38(3): 371-383. [Li Wenhui, Hu Chunsheng, Tian Jingmei, et al. Geochemical characteristics and paleoclimate significance of major elements of the Quaternary red clay in the Xiangyang section in Xuancheng, Anhui province, China[J]. Mountain Research, 2020, 38(3): 371-383.]
- [37] 赵振华, 赵学升, 朱琳, 等. 黄河流域(济南段)土壤元素地球化学组合特征研究[J]. 地质与勘探, 2022, 58(6): 1209-1227. [Zhao Zhenhua, Zhao Xuesheng, Zhu Lin, et al. Geochemical combination characteristics of soil elements in the Yellow River Basin (Jinan Section)[J]. Geology and Exploration, 2022, 58(6): 1209-1227.]
- [38] 安乐. R 型因子分析在地球化学数据统计中的应用[J]. 甘肃科技, 2017, 33(16): 46-48. [An Le. Application of R-factor analysis in geochemical data statistics[J]. Gansu Science and Technology, 2017, 33(16): 46-48.]
- [39] 张语轩, 耿秀丽, 潘飞. 基于多源数据的智慧养老服务供需匹配研究[J/OL]. 上海理工大学学报, 2023. (2023-09-20). <https://doi.org/10.13255/j.cnki.jusst.20230315004>. [Zhang Yuxuan, Geng Xiuli, Pan Fei. Supply-demand matching of smart elderly services based on multi-source data[J/OL]. Shanghai University of Science and Technology Journal, 2023. (2023-09-20). <https://doi.org/10.13255/j.cnki.jusst.20230315004>.]

- erly care services based on multi-source data. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2023. (2023-09-20). <https://doi.org/10.13255/j.cnki.jusst.20230315004>.]
- [40] Taylor S R, Mclellan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 1985, 94(4): 57-72.
- [41] 李晓波, 李杭, 杨宝萍, 等. 泰安市旧县水源地水化学特征及成因分析[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(6): 2002-2010. [Li Xiaobo, Li Hang, Yang Baoping, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of water source area in Jiuxian County, Tai'an City[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(6): 2002-2010.]
- [42] Stiles C A, Mora C I, Driese S G. Pedogenic processes and domain boundaries in a Vertisol climosequence: Evidence from titanium and zirconium distribution and morphology[J]. *Geoderma*, 2003, 116(3-4): 279-299.
- [43] Dequincey O, Chabaux F, Clauer N, et al. Chemical mobilizations in laterites: Evidence from trace elements and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(7): 1197-1210.
- [44] 程峰. 中国南方更新世红土沉积物的特征及其物源研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2018: 36-53. [Cheng Feng. Study on characteristics and source provenance of the Pleistocene red earth sediments in southern China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018: 36-53.]
- [45] Cullers R L. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Implications for provenance and metamorphic studies[J]. *Lithos*, 2000, 51(3): 181-203.
- [46] Hao Q Z, Guo Z T, Qiao Y S, et al. Geochemical evidence for the provenance of Middle Pleistocene loess deposits in southern China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(23/24): 3317-3326.
- [47] 杨立辉, 程菲, 陈洁, 等. 南方第四纪红土碎屑锆石 U-Pb 年龄物源示踪的适用性探讨[J]. *地理研究*, 2023, 42(9): 2508-2519. [Yang Lihui, Cheng Fei, Chen Jie, et al. Applicability of detrital zircon U-Pb ages characteristics in southern Quaternary Red Clay for provenance tracing[J]. *Geographical Research*, 2023, 42(9): 2508-2519.]
- [48] 马桢桢. 加积型红土粉砂组分元素地球化学特征及物源解译[D]. 金华: 浙江师范大学, 2022: 29-38. [Ma Zhenzhen. Geochemical characteristics and their provenance implication of the silt fraction from aggradation red earth[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2022: 29-38.]
- [49] 熊平生. 江西赣县花岗岩型红土剖面常量元素地球化学特征[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(3): 553-558. [Xiong Pingsheng. Major elements geochemical characteristics of the Granite-type laterite profile in Gan Xian, Jiangxi province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(3): 553-558.]
- [50] 刘俊余, 查小春, 黄春长, 等. 甘肃天水全新世黄土—古土壤序列化学风化特征及其古气候意义[J]. *沉积学报*, 2018, 36(5): 937-945. [Liu Junyu, Zha Xiaochun, Huang Chunchang, et al. Chemical weathering characteristics and its climate significance of holocene Loess-paleosol sequence in Tianshui of Gansu province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2018, 36(5): 937-945.]
- [51] 刘春生. 基于地球物理地球化学的黑龙江区域地质特征研究[J]. *能源与节能*, 2023, 28(6): 35-40, 191. [Liu Chunsheng. Regional geological features of Heilongjiang based on geophysics and geochemistry[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2023,(6): 35-40, 191.]
- [52] Hu X F, Wei J, Du Y, et al. Regional distribution of the Quaternary Red Clay with aeolian dust characteristics in subtropical China and its paleoclimatic implications. *Geoderma*, 2010, 159(3/4): 317-334.
- [53] Vepraskas M J. Redoximorphic features for identifying aquic conditions[J]. *North Carolina Agricultural Research Service. Technical Bulletin*, 1994, 64: 301.
- [54] 尹秋珍, 郭正堂. 中国南方的网纹红土与东亚季风的异常强盛期[J]. *科学通报*, 2006, 51(2): 186-193. [Yin Qiuzhen, Guo Zhengtang. Mid-Pleistocene vermiculated red soils in southern China as an indication of unusually strengthened East Asian monsoon[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(2): 213-220.]

Element Geochemical Micro-areas Analysis of Sandstone Reticulated and Its Indicative Significance

GUO ZhongXue, WANG TianYang, LI FengQuan, JIANG XuXia, ZHU LiDong, YE Wei

College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China

Abstract: **[Objective]** The reticulated laterite in southern China is a good geological carrier for Quaternary environmental changes, but there is still a weakness in microscopic research on sandstone reticulation. **[Methods]** Through micro-area analysis techniques, geostatistical and factor analysis, and other methods, we conducted elemental geochemical analysis on the white vein micro-area of the sandstone and reticular red clay in the Langxi profile. **[Results]** (1) The content of iron group elements such as Fe_2O_3 (1.14%–13.29%) and Mn (87×10^{-6} – 3230×10^{-6}) in sandstone layers increased from the center of the white veins to the periphery. However, the spatial distribution of other major elements and stable elements such as Ti (1294×10^{-6} – 2454×10^{-6}) and Zr (171×10^{-6} – 197×10^{-6}) showed the opposite trend. The results of the reticulated red soil layer are consistent. (2) Ti/Zr (sandstone layer: 7.23–12.89; reticulated red soil layer: 12.82–21.84) and Ti/ Al_2O_3 (sandstone layer: 0.013–0.018; reticulated red soil layer: 0.044–0.062) were divided into two groups through cluster analysis and scatter plots. The results show that they have different provenances. (3) The leaching intensity of elements such as Al_2O_3 (17.3%), Fe_2O_3 (73.91%), and MnO (76.68%) in the sandstone white vein micro-area and Al_2O_3 (15.78%), Fe_2O_3 (70.39%), and MnO (74.84%) in the reticulated red soil layer white vein micro-area decreased from the center of the white veins to the periphery. (4) The common factors in the white vein micro-area of the sandstone layer and the reticulated red soil layer are that they reflect the leaching migration of iron and iron group elements in the white vein, as well as the relative enrichment process of constant elements such as Al_2O_3 , SiO_2 , and K_2O and stable elements such as Ti and Zr. **[Conclusion]** During reticulation, the leaching of iron group elements dominates, but other elements also have a certain degree of migration. Additionally, it exhibits spatial characteristics of strong leaching at the center of the network pattern and weak leaching at the periphery. Affected by local environmental differences, the development of reticulation is a spatial process that expands from the center of the reticulation to the periphery. The material composition inside the reticulate pattern is non spatially homogeneous. The sandstone and reticulated red soil layers have different material foundations, and the larger reticulation in the sandstone layer indicates that it experienced a relatively humid and hot climate during its development.

Key words: sandstone layer; reticulated red soil layer; micro-area analysis; reticulated mechanism