

吉俊熹, 时硕, 陈莹璐, 等. 珠江三角洲全新世沉积物磁性特征及早期成岩作用分析[J]. 海洋学报, 2022, 44(6): 89–105. doi:10.12284/hyxb2022061

Ji Junxi, Shi Shuo, Chen Yinglu, et al. Magnetic characteristics and early diagenesis of Holocene sediments in the Zhujiang River Delta[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(6): 89–105. doi:10.12284/hyxb2022061

珠江三角洲全新世沉积物磁性特征 及早期成岩作用分析

吉俊熹^{1,2}, 时硕^{1,2}, 陈莹璐^{1,2}, 王孟瑶^{1,2}, 王张华^{1,2*}

(1. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519082)

摘要: 磁性矿物的早期成岩作用是沉积物埋藏后的重要过程, 辨别早期成岩作用, 才能更好地解释地层的矿物磁性变化。本研究对珠江三角洲顺德平原全新世钻孔 MZ 孔进行沉积相和室温磁性分析, 并辅以热磁分析鉴定磁性矿物, 以探讨钻孔不同深度和沉积相的早期成岩作用阶段。结果表明, MZ 孔全新世地层自下而上包括感潮河道、河口湾和三角洲相。室温磁性特征与沉积相缺乏明显关联, 表现出强烈的早期成岩作用。此外, 全新世晚期岩芯磁性特征还受人类活动影响。该孔早期成岩作用以磁性矿物溶解和形成自生黄铁矿为主。在三角洲前缘相的上部和河口湾相底部保存了硫复铁矿。根据矿物组合推测以 4.51~4.56 m 和 30.4~30.5 m 两个深度为代表的硫复铁矿形成机制不同, 即三角洲前缘相中硫复铁矿可能形成于早期成岩作用的硫酸盐还原阶段, 而河口湾相的硫复铁矿形成于甲烷厌氧氧化阶段, 后者的含量随着深度增加逐渐增多。上述现象说明, 沉积环境可以通过影响有机质和硫酸根离子的供应量, 决定磁性矿物所达到的早期成岩作用阶段。

关键词: 磁性矿物溶解; 自生黄铁矿; 硫复铁矿; 硫酸盐还原; 甲烷厌氧氧化; 沉积环境

中图分类号: P736.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)06-0089-17

1 引言

磁性矿物普遍存在于碎屑沉积物中, 能灵敏地响应环境变化, 且磁性测量快速、便捷、经济、不破坏样品^[1-5], 因此, 环境磁学被广泛应用于三角洲古环境重建, 比如, 大量学者已经应用环境磁学对黄河三角洲和长江三角洲的古环境演变进行深入研究^[6-12], 而在珠江三角洲, 则多应用于土壤污染监测、表层沉积物物源分析等领域^[13-15], 全新世沉积物仅有少量应用^[16-18]。前人研究发现, 在有机质含量较高情况下, 海洋、湖泊以及潮滩沉积物中经常观察到磁性矿物

的还原作用, 导致原始沉积物磁信号的叠加或者退化, 使古环境解释变得复杂^[19-26]。因此, 了解和识别早期成岩作用及其导致的磁性变化, 可以使环境磁学得到更好的应用。

在稳态环境下, 早期成岩作用经过有氧呼吸、反硝化、铁锰氧化物还原、硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化, 构成沉积物剖面上理想的氧化还原序列^[26-27]。其中, 对沉积物磁性特征产生重要影响的主要是有机碳硫酸盐还原(OSR)和甲烷厌氧氧化(AOM)作用(图1)。在OSR阶段碎屑磁性矿物会被溶解, 黄铁矿化; 而在甲烷(CH₄)生成并向上扩散后, 与孔隙水中

收稿日期: 2021-06-29; 修订日期: 2021-09-10。

基金项目: 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海)创新团队项目(311021004)。

作者简介: 吉俊熹(1997—), 男, 海南省乐东县人, 主要研究方向为河口海岸带沉积环境演变。E-mail: 1604991523@qq.com

* 通信作者: 王张华(1973—), 教授, 女, 浙江省诸暨市人, 主要研究方向为河口海岸沉积环境演变。E-mail: zhwang@geo.ecnu.edu.cn

残余的硫酸盐发生甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原(SO_4^{2-} -AOM)反应,并且在硫酸盐-甲烷转换带(SMTZ)内生成 H_2S 气体和 HCO_3^- ^[28],进一步利于碎屑磁性矿物的溶

解和黄铁矿化过程。此外,甲烷还可以直接与残留的铁锰氧化物反应,称为甲烷厌氧氧化-铁还原过程(Fe-AOM)^[29]。

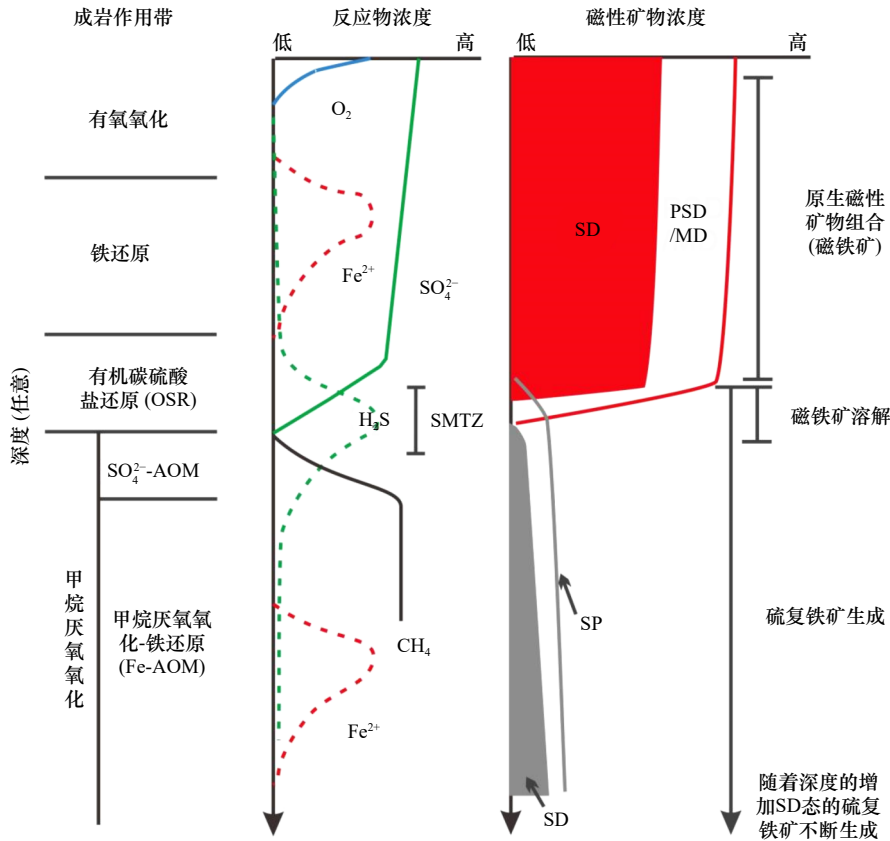


图1 稳态早期成岩作用分带及磁性矿物浓度变化的概念模型图(修改自文献[26-27])

Fig. 1 Steady state redox zones of early diagenesis and associated changes in the concentrations of magnetic minerals (refer to references [26-27])

红色为磁铁矿,灰色为硫复铁矿。SD、PSD、MD、SP分别为单畴态、假单畴态、多畴态以及超顺磁态颗粒;SMTZ为硫酸盐-甲烷转换带 Magnetite is red, greigite is gray. SD, PSD, MD and SP are single-domain, pseudosingle-domain, multi-domain and superparamagnetic particles. SMTZ is sulfate-methane transition zone

对海洋、湖泊以及大陆架沉积物中磁性矿物的早期成岩蚀变研究已经十分丰富,在我国的黄河以及长江三角洲等大型三角洲也多有学者进行相关的研究^[8-9, 30-33]。珠江三角洲地层有机质含量丰富,明显高于黄河与长江三角洲^[34],在钻孔地层中也常见随深度增加磁性快速减弱的现象^[13, 35],但还极为缺少机制方面的研究。综上所述,我们认为有必要对珠江三角洲全新世沉积物磁性矿物的早期成岩作用展开深入研究。

本研究利用在珠江三角洲顺德平原获取的一个全新世钻孔岩芯MZ(图2),进行沉积相、室温磁学和热磁分析,分析其全新世沉积物中磁性矿物组合的垂向变化,探讨早期成岩变化以及自生铁硫矿物的形成机制,分析早期成岩作用与沉积环境之间的可能联

系,从而有助于更好地应用环境磁学手段进行古环境研究。

2 研究区背景

珠江流域地处温暖湿润的亚热带季风气候区,年降水量超过1500 mm,是一个由东江、北江、西江以及几条小河组成的复合河流系统。流域基岩组成复杂,其中,西江上游主要为灰岩,东江上游主要为花岗岩,北江上游基岩有灰岩、页岩、碎屑岩和花岗岩^[36]。

珠江三角洲是一个三面环山,东南接海的半封闭盆地,且向海一面有众多基岩岛屿;三角洲面积达8033 km²,其中平原低地占80.6%,丘陵和山地占13.3%,台地和残丘占6.1%;接纳了西江、北江、东江、流溪河、增江、绥江、潭江等主要河流的水沙输

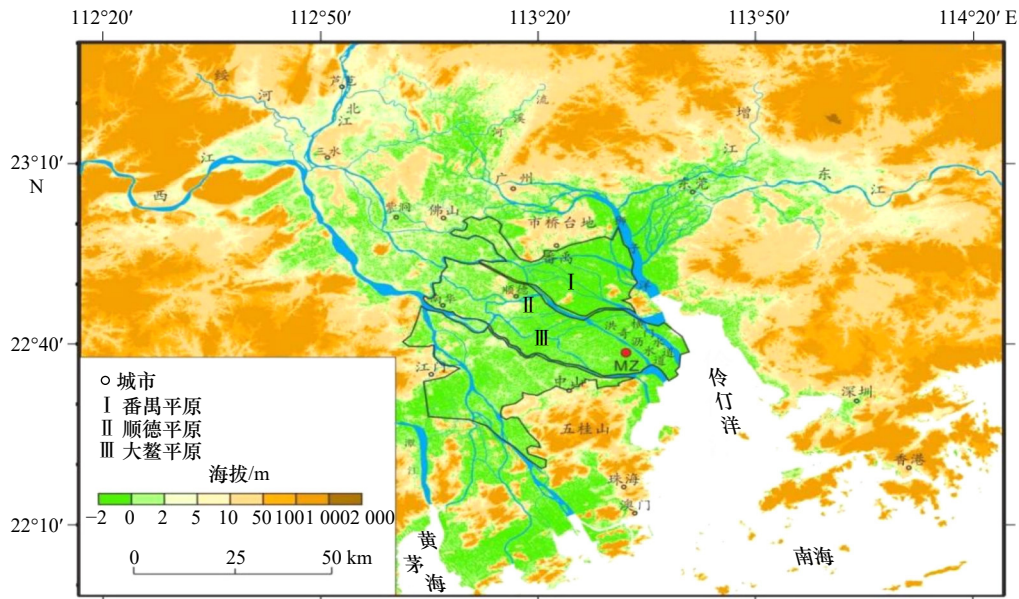


图2 珠江三角洲平原及MZ孔位置

Fig. 2 Zhujiang River Delta plain and location of Core MZ

入,且众多江河汇合后不断分汊,形成复杂的珠江三角洲河网,目前由8个主要的口门(东四门:虎门、蕉门、洪奇沥和横门;西四门:磨刀门、鸡啼门、虎跳门、崖门)注入河口湾(伶仃洋和黄茅海)或直接注入南海。

珠江三角洲平原中部可划分为3个子单元,分别为大鳌平原、番禺平原和顺德平原^[37-38](图2)。番禺平原位于市桥台地以南和东南。东邻狮子洋,南接顺德平原。大鳌平原被西江干流分为东西两部分,南临五桂山(530.5 m)和牛牯岭(397.7 m)北麓,西界江门丘陵,东北与顺德平原相连。顺德平原则位于大鳌平原与番禺平原之间,为今日蕉门、洪奇沥与横门水道出口所在。

珠江三角洲基岩上覆盖晚第四纪地层,厚度大多小于70 m,自下而上依次为:晚更新世海侵和砂砾沉积、早全新世下切古河谷和河口湾沉积以及中晚全新世三角洲沉积^[39]。其中,晚更新世地层较薄,且分布不连续;末次冰期下切古河谷中则发育较厚的全新世地层^[40]。前人研究认为,距今约7500年前,整个三角洲盆地被淹没成一个巨大的河口湾,同时现代珠江三角洲开始建造^[41]。

3 材料与方法

2019年11月于顺德平原洪奇沥口门附近获取钻孔MZ(22°38′9.69″N, 113°32′24.23″E;图2),地面高程0.42 m,取芯起始深度2.40 m,终止深度64.17 m,在孔深63.62 m处钻遇基岩,取芯率达95%。其中63.62~

44.29 m为黄灰色含砾粗砂,推测属于末次冰期河床滞留相和河道相沉积,因此判断钻孔所在位置全新世地层厚度为44.29 m。本研究只分析全新世沉积物。

岩芯获取后,立刻运回实验室进行分割、岩性描述、拍照。在岩性、岩相变化显著的沉积段选取了共13个贝壳、炭屑、植物碎屑等样品,在美国BETA公司完成AMS¹⁴C测年,测年结果使用Calib 8.1软件校正。对于海洋贝壳样品,选择MARINE 20数据集以及本地海洋碳库校正值($\Delta R = -89 \pm 49$)进行海洋碳库校正^[42-43](表1)。此外,根据AMS¹⁴C测年数据,对MZ钻孔地层44.2 m以上地层进行了线性插值计算,计算了各层位的沉积速率。

对孔深45 m以上地层以每10 cm分样。在此基础上,按20 cm间距选取共计163个样品,40℃低温烘干后,在华东师范大学河口海岸学国家重点实验室进行粒度分析和室温磁性测量。粒度分析预处理步骤:首先将烘干后的样品均匀搅拌,选取沉积物约0.2~0.5 g,加入约10%的H₂O₂溶液去除有机质,并在静置24 h后加入10% HCl以去除碳酸盐,最后加入超纯水稀释至pH值到7左右,使用美国Coulter公司生产的LS13320型激光粒度仪进行测试。

室温磁性测量的预处理步骤:将已经低温烘干的样品在玛瑙研钵里将颗粒敲散后,取5 g左右装入体积为10 cm³的样品盒内。测量和计算获得的磁性参数有:(1)使用英国Bartington公司生产的MS2-B双频磁化率仪测量低频(0.47 kHz)磁化率(χ_{lf})和高频(4.7 kHz)磁化率(χ_{hf}),并计算质量磁化率和频率磁化

表 1 珠江三角洲顺德平原 MZ 孔测年结果及校正 (校正年龄取概率大于 0.8 的区间)

Table 1 AMS¹⁴C ages and calibrations for Core MZ in the Shunde Plain of Zhujiang River Delta (the calibrated ages are selected with a probability of more than 0.8)

深度/m	标高/m	测年材料	常规年龄/a BP	校正年龄/cal. a BP			实验室编号
				2 σ	中值	概率	
6.52	-6.1	植物	380±30	318~503	445	1.000	Beta-548917
7.78	-7.36	植物	1 100±30	955~1 063	1 000	0.961	Beta-548918
10.39	-9.97	木头	2 880±30	2 921~3 078	3 010	0.899	Beta-548919
11.80	-11.38	贝壳	2 590±30	1 993~2 388	2 205	1.000	Beta-548920
17.43	-17.01	贝壳	2 690±30	2 117~2 565	2 335	1.000	Beta-548921
18.44	-18.02	贝壳	3 010±30	2 516~2 918	2 730	1.000	Beta-548923
21.74	-21.32	贝壳	5 420±30	5 524~5 891	5 695	1.000	Beta-548924
21.88	-21.46	植物	7 820±30	8 534~8 649	8 595	0.968	Beta-548925
22.14	-21.72	植物	4 950±30	5 598~5 732	5 660	1.000	Beta-548926
30.06	-29.64	植物	8 780±30	9 658~9 908	9 785	0.963	Beta-548927
31.30	-30.88	木头	8 850±30	9 766~10 154	9 970	1.000	Beta-548928
42.73	-42.31	贝壳	10 980±30	12 813~12 998	12 880	0.915	Beta-548929
44.20	-43.78	贝壳	11 180±30	13 081~13 162	13 110	1.000	Beta-548930

率百分数 $\chi_{rd}\% = (\chi_{lr} - \chi_{hr}) / \chi_{lr} \times 100\%$, 下文的质量磁化率 χ 均指低频质量磁化率 χ_{lf} ; (2) 使用 D-Tech2000 交变退磁仪 (直流场 0.04 mT, 交变磁场峰 100 mT) 和 AGICO 旋转磁力仪 (JR6) 测定非磁滞剩磁 (ARM), 并计算得到非磁滞剩磁磁化率 χ_{arm} ; (3) 使用 MMPM10 脉冲磁力仪和 AGICO 旋转磁力仪 (JR6) 测定等温剩磁, 包括 $IRM_{20\text{ mT}}$ 、 $IRM_{40\text{ mT}}$ 、 $IRM_{100\text{ mT}}$ 、 $IRM_{300\text{ mT}}$ 、 $IRM_{1000\text{ mT}}$ (饱和等温剩磁 SIRM); (4) 具有 SIRM 的样品依次在反向磁场强度为 20 mT、40 mT、100 mT、300 mT 环境中退磁后获得等温剩磁 ($IRM_{-20\text{ mT}}$ 、 $IRM_{-40\text{ mT}}$ 、 $IRM_{-100\text{ mT}}$ 、 $IRM_{-300\text{ mT}}$), 并由此计算退磁参数 $S_K = (SIRM - IRM_K) / (2 \times SIRM) \times 100\%$ [3], $K = 20\text{ mT}$, 40 mT , 100 mT , 300 mT ; 计算硬剩磁 $HIRM = (SIRM + IRM_{-300\text{ mT}}) / 2$ [44]; 此外还计算比值参数 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{arm}/SIRM$ 、 $SIRM/\chi$ 。

为了进一步鉴定沉积物磁性矿物组成, 我们使用多功能磁性测量系统 (VFTB) 对不同深度的 13 个样品进行了热磁曲线测定, 磁场强度为 36 mT, 测量过程中, 从室温逐渐加热到约 700°C 后又降至室温, 并记录其磁化强度的变化。

4 研究结果

4.1 MZ 孔地层和沉积相

根据岩性、主要沉积结构及构造, 将 45.00 m 以

上地层划分为 6 段, 各段沉积相判断和测年结果自下向上描述如下 (图 3, 图 4)。

(1) 45.00~44.29 m 末次冰期河道相: 黄灰色含砾粗砂, 砾石直径约 3~5 mm, 块状层理, 无生物扰动 (图 3a)。

(2) 44.29~30.13 m 感潮河道相: 以砂为主, 局部夹细砾, 偶见泥质薄层和泥质条带, 较下部河道相沉积明显变细, 且呈现向上变细的趋势, 中值粒径平均为 219.0 μm , 黏土含量 (粒径小于 4 μm) 约为 11.2%, 粉砂含量 (粒径 4~63 μm) 约为 20.3%, 平均沉积速率为 0.45 cm/a。本段进一步划分为 3 个亚段: a. 44.42~38.99 m, 浅灰色砂夹灰色均质泥薄层, 单个泥层厚度小于 10 cm。下部以中粗砂为主 (图 3b), 上部以中细砂为主 (图 3c), 砂层中偶见泥质条带及撕裂泥块。44.20 m、42.73 m 处淡水河蚬 (*Corbicula fluminea*) 完整单片壳体的 ¹⁴C 测年结果分别为 13 110 cal. a BP、12 880 cal. a BP (表 1)。b. 38.99~36.62 m, 厚层浅灰色细砂与薄层灰色均质泥互层, 上部泥层增厚。厚层细砂中常夹泥质薄层、条带及撕裂泥块 (图 3d), 泥层中夹砂质薄层、纹层、透镜体及团块 (图 3e)。c. 36.62~30.13 m, 浅黄灰色细砂, 偶夹泥质薄层和条带 (图 3f), 中部见直径 2 cm 泥砾。该亚段顶部 30.43~30.13 m 为含砾砂, 向上变为灰色中细砂, 但见较多直径约

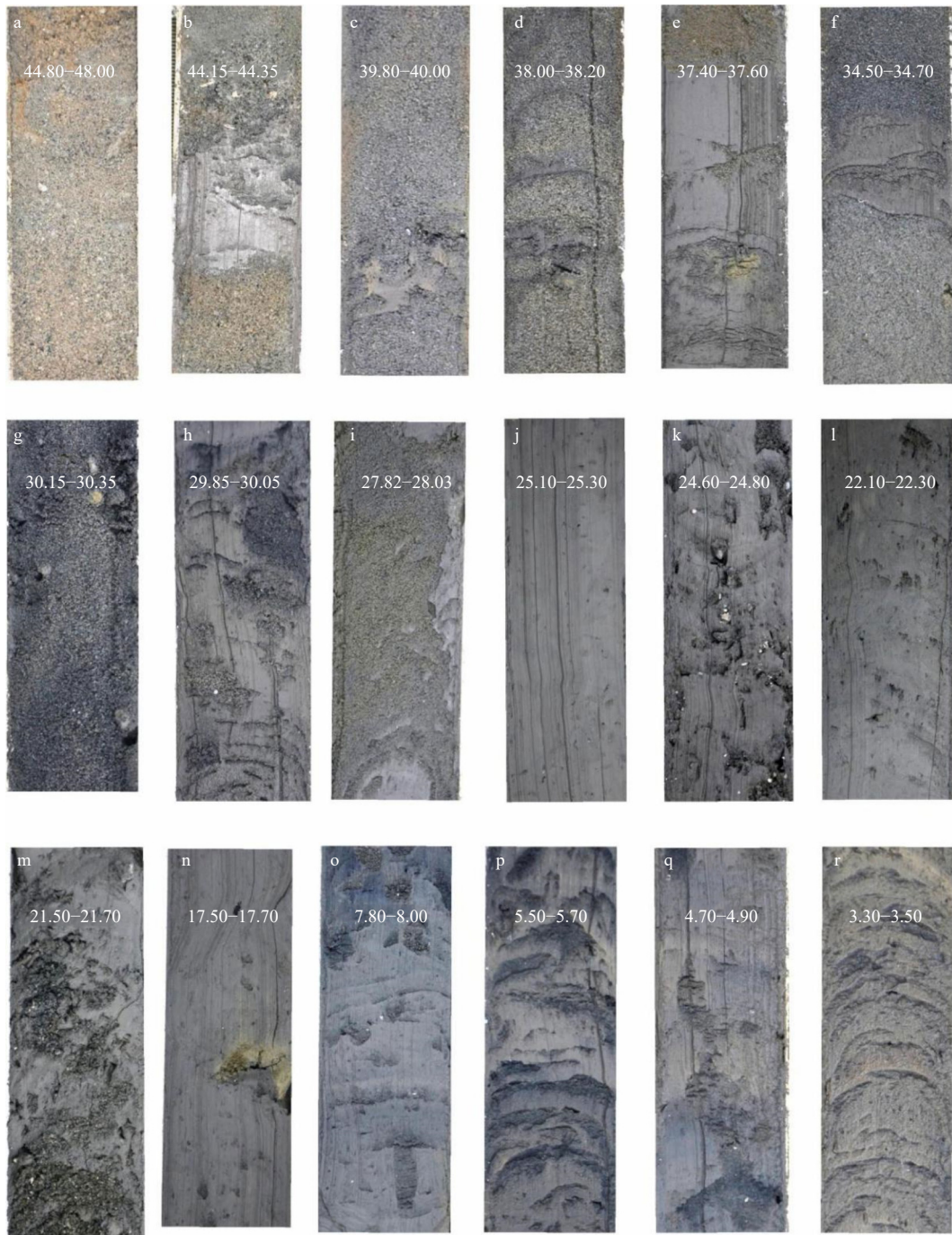


图3 MZ孔主要沉积相的典型岩性照片

Fig. 3 Typical lithologic photos of main sedimentary facies in Core MZ

a.河床; b-g. 感潮河道; h-m. 河口湾; n. 前三角洲; o. 三角洲前缘斜坡; p-r. 三角洲前缘。深度单位: m
a. River bed; b-g. tidal river; h-m. embayment; n. prodelta; o. delta front slope; p-r. delta front. Depth unit: m

0.5~1 cm 砾石(图3g), 推测为河流洪水事件。31.30 m处木块¹⁴C的测年结果为9970 cal. a BP(表1)。

(3) 30.13~18.24 m 河口湾相: 以泥质沉积为主, 含大量贝壳碎屑、生物扰动及被贝壳砂充填的虫穴, 中值粒径平均为15.6 μm, 黏土含量为40.1%, 粉砂含量为38.3%, 平均沉积速率仅0.12 cm/a。本段又可分为3个亚段: a. 30.13~25.50 m为灰色均质泥夹大量

砂质纹层、薄层及团块(图3h), 28.10~27.83 m(图3i)以砂为主, 夹泥质团块。偶见碳酸盐结核、3 cm×2 cm泥砾及有机质条带。30.06 m处植物碎屑¹⁴C测年结果为9785 cal. a BP(表1)。b. 25.50~23.03 m, 灰色均质泥(图3j), 24.83 m以上含贝壳碎屑和砂质团块, 见大量生物扰动痕迹, 虫穴被贝壳砂充填(图3k)。c. 23.03~18.24 m, 灰色均质泥, 再次出现少量砂质纹层(图3l),

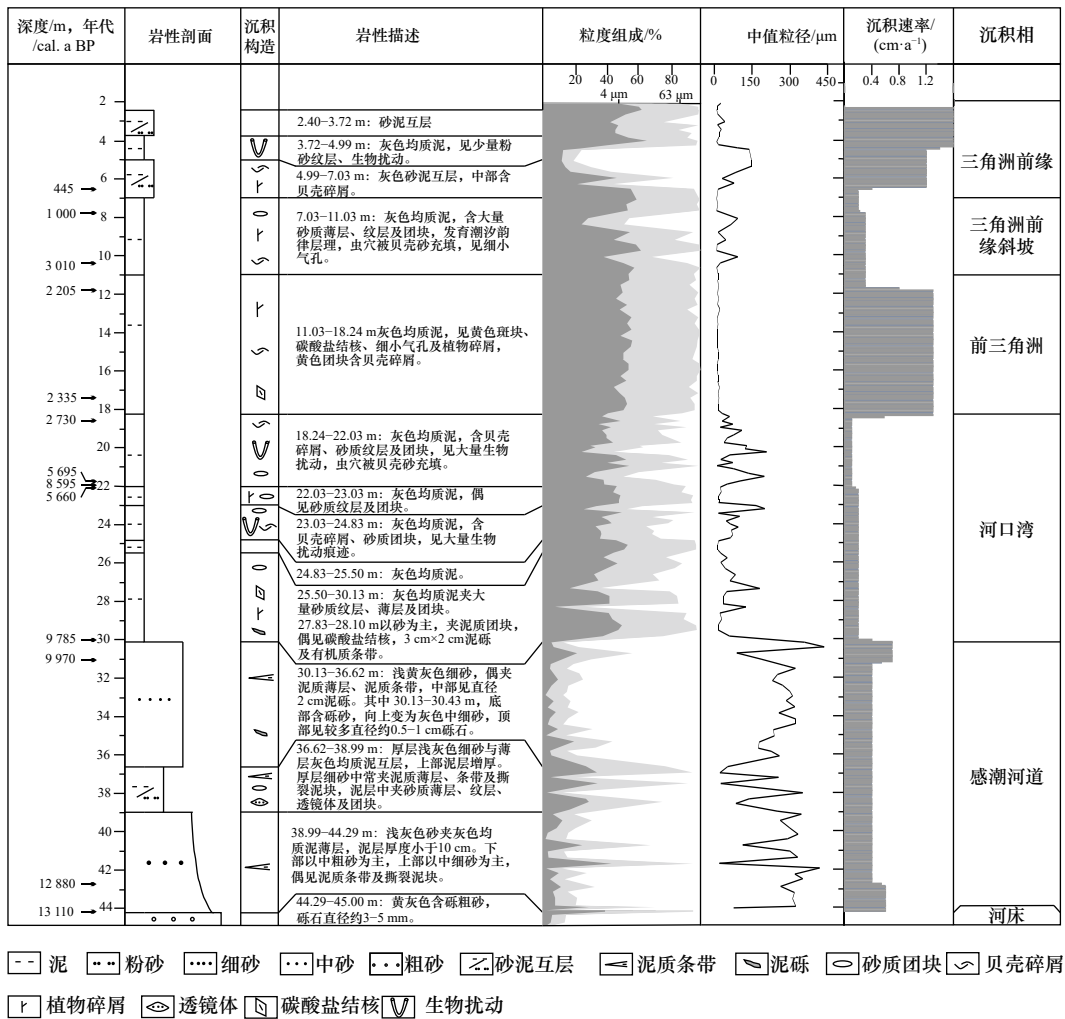


图 4 MZ 孔岩性、沉积构造、粒度组成、 ^{14}C 测年、沉积速率及沉积相判断

Fig. 4 Lithology, sedimentary structure, grain-size composition, deposition rate, AMS ^{14}C ages and interpretation of sedimentary facies in Core MZ

常见贝壳碎屑和砂质团块。22.03 m 以上又见大量生物扰动痕迹, 虫穴被贝壳砂充填(图 3m)。22.14 m 处植物碎屑和 21.74 m 处的泥蚶 (*Tegillarca granosa*) 壳体的 ^{14}C 测年结果分别为 5 660 cal. a BP 和 5 695 cal. a BP, 18.44 m 处彩虹明樱蛤 (*Moerella iridescens*) 完整单片壳体 ^{14}C 测年结果为 2 730 cal. a BP。此外, 21.88 m 处植物碎屑的测年结果为倒置的年龄 8 595 cal. a BP (表 1)。

(4) 18.24~11.03 m 前三三角洲相: 灰色均质泥, 见黄色斑块、碳酸盐结核、细小气孔及植物碎屑, 黄色团块含贝壳碎屑(图 3n), 平均中值粒径为 3.7 μm , 黏土含量为 52.0%, 粉砂含量为 44.9%, 平均沉积速率为 1.19 cm/a。17.43 m、11.80 m 处彩虹明樱蛤 (*Moerella iridescens*) 完整单片壳体 ^{14}C 测年结果分别为 2 335 cal. a BP 和 2 205 cal. a BP(表 1)。

(5) 11.03~7.03 m 三角洲前缘斜坡相: 灰色均质

泥, 含大量砂质薄层、纹层及团块(图 3o), 平均中值粒径为 10.1 μm , 黏土含量为 49.5%, 粉砂含量为 38.13%, 平均沉积速率为 0.28 cm/a。见被贝壳砂充填的虫穴, 见细小气孔。7.78 m 处植物碎屑 ^{14}C 测年结果为 1 000 cal. a BP(表 1)。

(6) 7.03~2.40 m 三角洲前缘相: 灰色泥夹大量砂质薄层、纹层, 平均中值粒径为 43.5 μm , 黏土含量为 39.0%, 粉砂含量为 33.2%, 平均沉积速率为 1.27 cm/a。其中, 下部 7.03~4.99 m 为灰色砂泥互层(图 3p), 含贝壳碎屑; 中部 4.99~3.72 m, 灰色均质泥夹少量粉砂纹层, 见生物扰动(图 3q); 上部 3.72~2.40 m, 砂泥互层, 砂层厚度大多不超过 1 cm(图 3r)。6.52 m 处植物碎屑 ^{14}C 测年结果为 445 cal. a BP(表 1)。

4.2 MZ 孔室温磁性特征及其指示的磁性矿物

我们根据室温磁性参数的变化将 MZ 孔划分为 7 个单元(表 2, 图 5), 自上而下依次如下。

表2 MZ孔磁性单元的磁参数特征值

Table 2 Characteristic values of magnetic parameters in each unit of Core MZ

磁性参数		磁性单元及沉积相类型						
		A单元 (三角洲前缘)	B单元 (三角洲前缘-斜坡)	C单元 (斜坡-前三 角洲)	D单元 (前三角洲)	E单元 (河口湾)	F单元 (河口湾)	G单元 (感潮河道-河床)
$\chi/$ ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	范围	119.7~395.4	11.5~71.2	7.1~26.4	17.5~28.0	13.0~30.4	16.1~93.2	3.9~73.5
	平均值	202.1	52.2	13.8	21.9	20.8	34.1	22.2
	标准差	73.3	15.4	7.6	2.3	3.9	18.0	11.0
SIRM/ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	范围	10 461.3~30 448.1	905.2~28 471.9	341.0~3 542.4	1 636.0~4 355.81	711.9~4 217.11	955.8~18 601.5	1 007.5~27 547.1
	平均值	17 272.3	6 909.8	1 466.5	2 607.6	2 792.0	7 210.8	2 959.0
	标准差	5 966.5	5 625.4	1 295.6	690.5	623.9	5 291.8	3 697.6
$\chi_{\text{fd}}/\%$	范围	5~9.71	0~7.0	0~1.9	0~1.6	0~9.72	0~3.7	0~2.7
	平均值	6.8	4.2	0.3	0.2	0.9	0.7	0.5
	标准差	1.2	2.1	0.7	0.4	2.0	0.9	0.7
$\chi_{\text{arm}}/$ ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	范围	467.3~1 842.4	11.9~1 756.8	1.5~20.9	33.0~404.0	200.6~521.2	60.3~338.2	22.8~266.8
	平均值	940.6	356.9	5.8	145.6	346.1	198.6	83.5
	标准差	320.6	403.5	6.8	101.2	83.5	86.7	49.7
χ_{arm}/χ	范围	3.3~7.2	0.2~67.1	0.1~3.0	1.6~18.5	11.2~21.9	1.1~13.4	1.7~14.0
	平均值	4.8	8.4	0.7	6.6	16.7	6.8	4.0
	标准差	1.0	15.0	1.0	4.5	2.7	3.2	2.3
$(\chi_{\text{arm}}/\text{SIRM})/$ (10^{-5} mA^{-1})	范围	33.1~88.4	2.1~594.3	0.9~61.4	16.1~134.8	85.9~162.6	10.8~70.5	9.7~91.9
	平均值	56.5	74.9	12.5	52.5	124.6	35.3	32.2
	标准差	14.7	133.4	21.9	27.5	15.9	17.3	12.6
SIRM/ χ	范围	7.7~10.0	7.8~50.7	4.8~13.6	9.1~19.2	8.4~14.7	5.0~60.9	6.6~37.5
	平均值	8.6	13.0	8.7	11.9	13.4	24.4	12.7
	标准差	0.8	9.5	3.6	2.7	1.1	16.2	5.8
HIRM/ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	范围	66.1~1 241.4	121.0~698.4	25.9~256.2	129.5~231.5	73.6~236.0	6.5~721.2	9.3~372.1
	平均值	595.6	318.5	129.6	196.2	165.3	195.8	131.7
	标准差	319.5	126.2	84.9	21.0	40.4	155.5	69.8
$S_{-20}/\%$	范围	53.3~75.7	50.8~80.1	61.1~73.8	56.5~81.5	81.1~568.7	59.8~98.8	53.6~97.8
	平均值	58.7	57.1	69.3	62.3	63.0	73.8	66.4
	标准差	7.5	7.8	4.2	6.4	4.2	11.0	8.7
$S_{-40}/\%$	范围	75.1~86.9	50.5~76.7	53.0~68.4	52.6~73.9	59.8~82.8	51.9~98.8	53.5~98.5
	平均值	79.2	70.1	58.1	63.8	64.6	63.6	62.0
	标准差	3.4	5.1	6.0	4.1	4.6	10.4	7.5
$S_{-100}/\%$	范围	90.0~95.3	64.3~91.3	69.0~88.4	80.5~88.6	86.2~95.8	81.1~99.6	75.3~100.0
	平均值	92.2	87.7	77.9	84.4	87.8	88.3	86.3
	标准差	1.4	6.0	7.6	2.1	1.5	3.5	3.5
$S_{-300}/\%$	范围	95.4~99.6	81.7~97.6	83.3~94.1	89.2~95.4	92.5~97.7	91.2~99.9	88.7~99.7
	平均值	96.6	94.2	89.2	92.1	94.0	96.1	94.5
	标准差	1.2	3.3	3.8	1.6	0.9	2.5	2.1

注:磁参数特征值包括最大值、最小值、平均值和标准差。

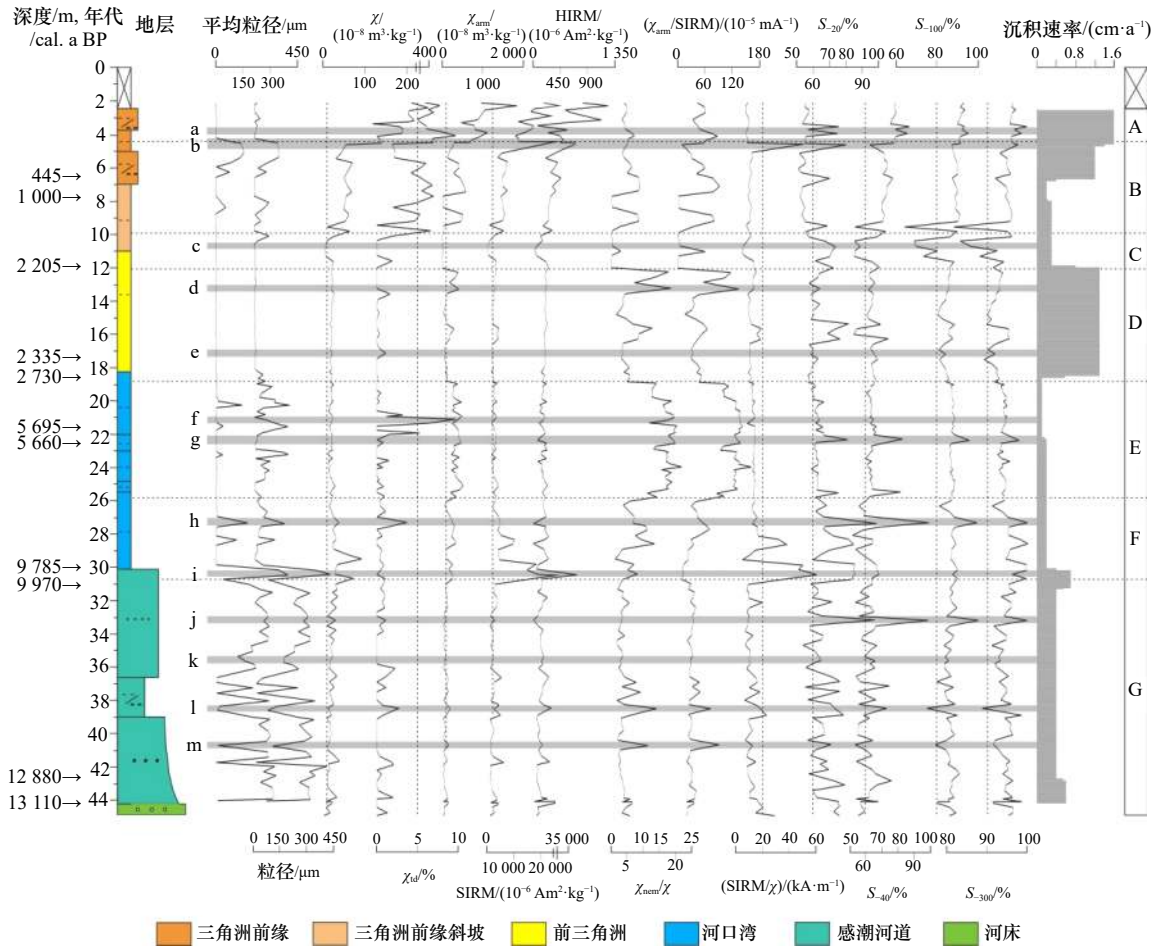


图 5 MZ 孔粒径、室温磁性参数垂向分布及单元划分

Fig. 5 Vertical distributions of mean grain-size and magnetic parameters at room temperature and unit division of Core MZ

灰色条带表示进行热磁分析的样品

The gray strip represents the sample for thermomagnetic analysis

A 单元(2.40~4.50 m): 该单元为 280 cal. a BP 以来的三角洲前缘沉积。 χ 和 $\chi_{fd}\%$ 均为钻孔的最高值, 且 $\chi_{fd}\% > 5\%$, 表明磁性主要由 SP 颗粒贡献^[45], SP 颗粒的富集导致该单元 χ 极大。 χ_{arm} 较高, 表明 SD 亚铁磁性矿物含量也较为可观^[46]。除此之外, SIRM 和 HIRM 同样为钻孔最高值, 表明该单元同时富集亚铁磁性矿物和反铁磁性矿物^[1,45]。

B 单元(4.50~10.13 m): 该单元属于 280~1 665 cal. a BP 的三角洲前缘和前缘斜坡沉积。 χ 、SIRM、 $\chi_{fd}\%$ 、 χ_{arm} 、 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{arm}/SIRM$ 均有所减小, 表明该单元亚铁磁性矿物含量较上层变少^[2,45-48], 但是 SD 和 SP 颗粒仍然占优。HIRM 也有一定程度的减小, 表明反铁磁性矿物绝对含量同样下降。

C 单元(10.13~12.03 m): 该单元为 1 665~2 205 cal. a BP 的三角洲前缘斜坡-前三三角洲沉积。 χ 和 SIRM 达到全孔最低值, 表明亚铁磁性矿物含量极低, $\chi_{fd}\%$ 同样降至极低, 表明几乎没有 SP 颗粒。退磁参

数显著降低, 表明该单元反铁磁性矿物对磁性的相对贡献显著增加^[49]。但 HIRM 值同样降至极低, 说明反铁磁性矿物的绝对含量也较低。 χ_{arm} 和 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{arm}/SIRM$ 均达到全孔最低值, 指示 SD 颗粒含量极低。故该单元载磁矿物可能主要为反铁磁性矿物。

D 单元(12.03~18.90 m): 该单元为大约 2 205~2 730 cal. a BP 的三角洲前缘沉积。 χ 和 SIRM 略有增加但仍为低值, 表明亚铁磁性矿物含量略有增加但含量仍然很少。 χ_{arm} 及 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{arm}/SIRM$ 略有增大, 可能指示了 SD 亚铁磁性矿物的少量增加。HIRM 略有增大但不显著, 而退磁参数的增大指示亚铁磁性矿物对磁性的贡献有所增大。

E 单元(18.90~25.83 m): 该单元为 2 730~7 410 cal. a BP 的河口湾沉积。 χ 和 SIRM 同样极低, 指示亚铁磁性矿物含量仍然较少。HIRM 极低, 表明反铁磁性矿物含量很少; 同时退磁参数增大, 指示以亚铁磁性矿物的贡献为主。值得注意的是, χ_{arm} 和 χ_{arm}/χ 、

$\chi_{\text{arm}}/\text{SIRM}$ 均显著增大, 可能指示 SD 颗粒亚铁磁性矿物对磁性的贡献显著增大。 $\chi_{\text{fd}}\%$ 存在几个异常高值, 可能指示 SP 颗粒。

F 单元 (25.83~30.50 m): 该单元属于大约 7 410~9 785 cal. a BP 的河口湾沉积。其 χ 和 SIRM 均有向下逐渐增大的趋势, 指示亚铁磁性矿物的绝对含量随着深度加大有所增加。SIRM 和 SIRM/ χ 明显增大, 局部甚至有显著高值, 可能指示了硫复铁矿的赋存^[1, 22, 50-51]。 χ_{arm} 和 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{\text{arm}}/\text{SIRM}$ 有所降低, 指示 SD 颗粒的磁性贡献减少。退磁参数较高, 指示磁性偏软、主要为亚铁磁性矿物。

G 单元 (30.50~45.05 m): 该单元为约 9 785~13 110 cal. a BP 期间的感潮河道沉积和末次冰期的河床沉积。本段 χ 、SIRM、HIRM、 $\chi_{\text{fd}}\%$ 均极低, 表明亚铁磁性矿物含量极低。 χ_{arm} 和 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{\text{arm}}/\text{SIRM}$ 同样呈现极低值, 表明亚铁磁性矿物主要为 PSD 或 MD

颗粒。SIRM、HIRM 低值和退磁参数高值均指示磁性主要由亚铁磁性矿物贡献。

4.3 热磁曲线鉴定的磁性矿物组合

A 至 G 各单元典型样品的热磁曲线特征和指示的磁性矿物组合如下。

A 单元 (2.40~4.50 m): 本单元磁性矿物的热磁曲线为类型 I (图 6a)。在加热过程中, 磁化强度在 360~370℃ 开始显著增强, 在 450℃ 处形成明显的高峰, 表明顺磁性矿物如黄铁矿、含铁硅酸盐或黏土矿物等由于受热逐渐生成磁铁矿^[52-53]; 继续加热到 585℃ 后磁化强度骤降为 0, 指示达到磁铁矿居里温度后, 磁铁矿解阻^[54]。冷却曲线显示磁化强度随温度下降而快速增强, 降到室温时磁化强度显著大于加热前的初始强度, 进一步证实了有大量亚铁磁性矿物在加热过程中形成^[1, 55]。上述热磁曲线特征表明磁性矿物组合主要为磁铁矿和顺磁性矿物。

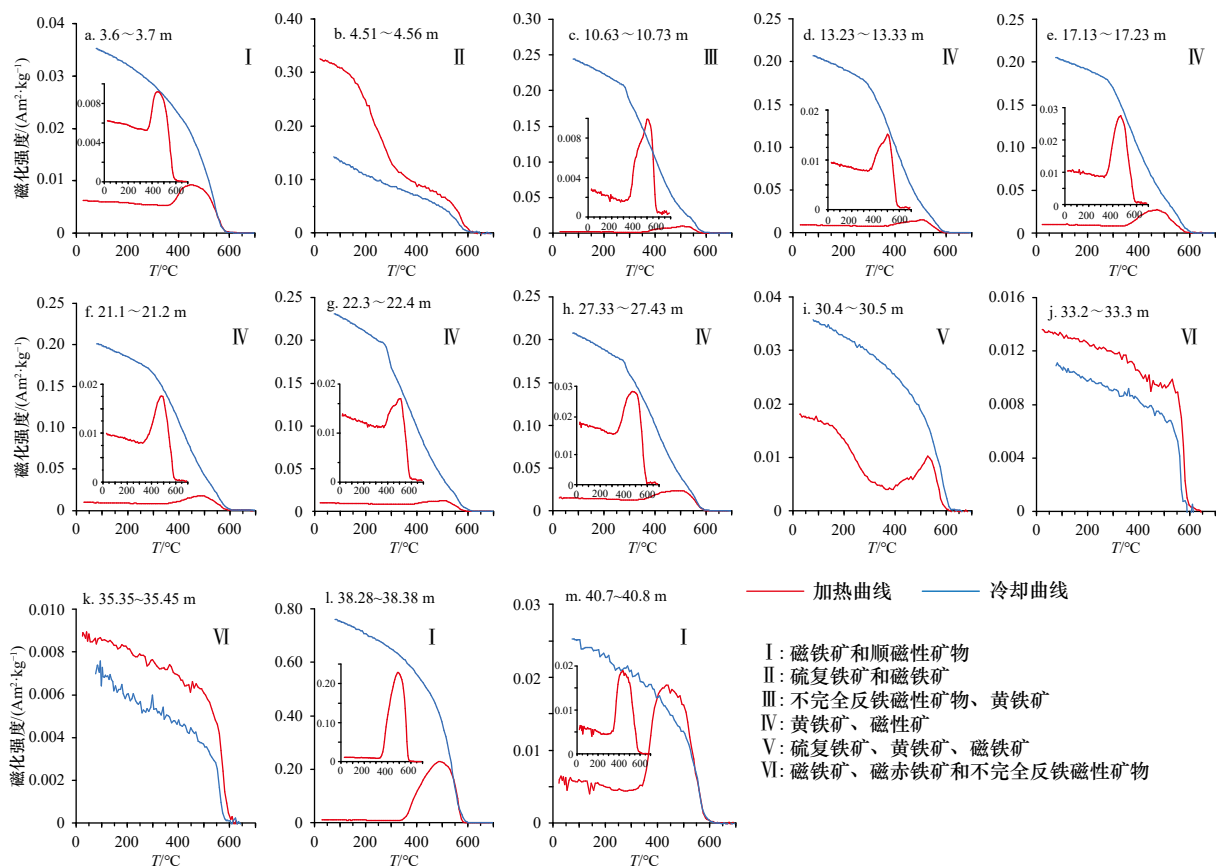


图 6 MZ 孔典型样品热磁曲线图
Fig. 6 Representative thermomagnetic curves in Core MZ

按深度排列, I-VI 表示矿物组合类型
Arranged by depth, I-VI representing the mineral assemblages

B 单元 (4.50~10.13 m): 该单元有典型样品 (4.51~4.56 m), 其热磁曲线为类型 II (图 6b)。该样品在从

室温加热到大约 200℃ 时, 磁化强度急剧降低, 指示了硫复铁矿的热不稳定性, 在 200℃ 开始分解并失去

大量磁性^[20, 56-57]; 加热曲线在 320℃ 趋于平缓, 加热到 400℃ 以后, 磁化强度没有上升, 表明不含顺磁性矿物; 在加热到大约 580℃ 时再次快速减小为 0, 指示磁铁矿的特征; 冷却曲线远低于加热曲线也证实缺乏顺磁性矿物。因此, 该样品磁性矿物组合以硫复铁矿和磁铁矿为主。

C 单元(10.13~12.03 m): 该单元典型样品(10.63~10.73 m)的热磁曲线为类型 III(图 6c)。该样品加热前的磁化强度极低, 说明亚铁磁性矿物含量极低。磁化强度在 200~360℃ 之间下降, 360℃ 左右磁化强度开始上升并在 450℃ 附近出现第一个弱峰, 指示了黄铁矿等顺磁性矿物在加热过程中转变为磁黄铁矿和磁铁矿^[52, 58-59]; 之后继续上升, 在 500℃ 时出现最大峰值, 表明有多种顺磁性矿物受热生成磁铁矿; 放大加热曲线, 发现加热到 600℃ 时再次出现一个微弱的峰, 直到 675℃ 附近才显著降低为 0, 该特征指示反铁磁性矿物^[54]。此外, 该样品的冷却曲线远高于加热曲线, 说明存在较多顺磁性矿物; 而且冷却曲线在 320℃ 处存在明显拐点, 这是由于达到了磁黄铁矿的相变点以及居里点^[58-60], 表明该样品中含有较多黄铁矿, 在加热过程中形成了磁黄铁矿。综上所述, 该单元磁性矿物组合主要为不完全反铁磁性矿物和黄铁矿。

D 单元(12.03~18.90 m)和 E 单元(18.9~25.83 m): 4 个样品的热磁曲线与类型 III 相似, 但缺乏 600℃ 指示反铁磁性矿物的峰值, 因此被划分为类型 IV(图 6d 至图 6g)。冷却曲线同样在 320℃ 出现指示磁黄铁矿的拐点。因此磁性矿物组合以黄铁矿和磁铁矿为主。

F 单元(30.50~25.83 m): 本单元两个样品的热磁曲线显示为两类(图 6h, 图 6i)。其中 27.33~27.43 m 样品(图 6h)属于类型 IV, 指示黄铁矿、磁铁矿组合。30.4~30.5 m 样品的热磁曲线为类型 V(图 6i)。该样品在加热过程中, 磁化强度在 200℃ 左右开始急剧下降, 指示了硫复铁矿的分解和失去大量磁性^[20, 56-57]; 加热曲线在 320℃ 处趋于平缓, 继续加热到 450℃ 时出现峰值, 指示顺磁性矿物的存在; 此外, 其冷却曲线远高于加热曲线, 指示存在较多的顺磁性矿物在加热过程中转化为磁铁矿。因此, 该类型的磁性矿物组合主要为硫复铁矿、黄铁矿和磁铁矿。

G 单元(30.50~45.05 m): 本单元有 4 个样品进行热磁分析, 热磁曲线可分为两种类型(图 6j 至图 6m)。其中上段两个样品的热磁曲线为类型 VI(图 6j, 图 6k): 样品在加热过程中磁化强度逐渐减小, 在 580℃ 即磁铁矿的居里温度处显著下降, 指示磁铁矿为主要矿物, 但在 675℃ 左右才逐渐减小到 0, 指示了不完全反

铁磁性矿物的存在。冷却曲线的磁化强度始终低于加热曲线, 说明在加热的过程中有部分亚铁磁性矿物转变成为磁性稍弱的矿物, 推测为磁赤铁矿受热转变为赤铁矿^[54]。因此, 该类型的磁性矿物组合为磁铁矿、磁赤铁矿和不完全反铁磁性矿物。本单元下段的两个样品(图 6l, 图 6m)为类型 I, 表明磁性矿物组合主要为磁铁矿和顺磁性矿物。

5 讨论

5.1 MZ 孔沉积物磁性特征、矿物组合变化及影响因素

MZ 孔各磁性单元的界面, 大多与沉积相界面接近而不是完全重合, 且部分界面位于同一个沉积相内(图 5), 质量磁化率和沉积物含泥量的散点图分析进一步显示, 磁性矿物的富集程度和粒度变化缺乏明显的关系(图 7)。可见该孔沉积物的磁性特征与沉积环境水动力变化相关性较低, 被其他因素主导。

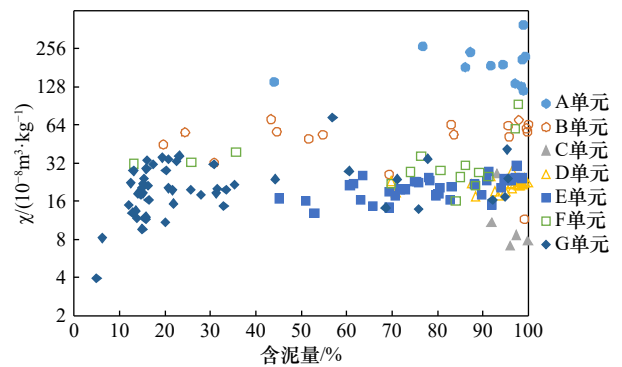


图 7 各磁性单元的含泥量与质量磁化率散点图
Fig. 7 Biplots of sediment content vs magnetic susceptibility of each magnetic unit

A 单元: 三角洲前缘; B 三角洲前缘-斜坡; C 斜坡-前三角洲;
D 单元: 前三角洲; E、F 单元: 河口湾; G 单元: 感潮河道-河床
A: Delta front; B: delta front-slope; C: slope-prodelta; D: prodelta; E and F: embayment; G: tidal river-river bed

钻孔顶部的 A、B 单元即大约 1.6 ka 以来磁性显著增强, 各个磁性参数、尤其是 χ_{fd} 显著增大(图 5), 指示土壤侵蚀加剧^[1, 61-64]和人类活动的增强^[12, 65]。史料记载, 珠江流域的人口在战国时期(公元前 475 年至公元前 221 年)由于来自北方难民的迁入有所增长, 自汉代(公元前 202 年至公元 220 年; 约 8 万人口)开始急剧增加, 至唐朝增长到 22.15 万、元朝为 102.13 万^[66]。前人的元素地球化学和孢粉研究, 也显示珠江流域自大约公元前 200 年开始人口快速增长、森林砍伐引起土壤侵蚀加剧^[39, 64, 67-69]。因此推测 MZ 孔近 1.6 ka 以来的磁性增强现象是流域人类活动加剧的反映。

不过, MZ孔 χ_{rd} % 显著增强的开始时间, 明显晚于汉代, 并且 χ_{rd} % 在钻孔中部(如 E 单元)也出现异常高值(图 5), 较难与土壤侵蚀关联。其他参数在钻孔不同深度也呈现一些高值, 但参数间往往缺乏同步变化(如在 E 单元, χ_{arm} 及比值参数 χ_{arm}/χ 、 $\chi_{arm}/SIRM$ 显著增大, 但 χ 和 SIRM 却呈现为低值; 图 5)。因此我们推测, MZ 孔的磁性特征可能受到早期成岩作用的显著影响, 在钻孔不同深度存在不同的早期成岩作用阶段。

5.2 MZ 孔早期成岩作用阶段的垂向分布

综合室温磁性参数和热磁分析结果(图 5, 图 6), 可判别 MZ 孔从钻孔顶部向下的磁性矿物含量和组合变化, 并据此分析早期成岩作用在不同深度所处的

阶段(图 8)。钻孔顶部, A 单元磁性矿物含量全孔最高, 并以 SP 颗粒为主, 反映原生磁性矿物组合特征, 早期成岩作用微弱, 磁性随深度增加而有所减弱, 说明存在铁还原作用。B 单元磁性矿物含量较明显下降, 说明磁性矿物的溶解加剧, 而且顶部出现较多硫复铁矿, 表明存在硫酸盐还原作用, 因此属于硫酸盐还原阶段。C 单元磁性矿物含量为全新世最低值, 并以不完全反铁磁性矿物和黄铁矿为主, 说明达到了磁性矿物的溶解峰区域^[70-72](即 SMTZ; 图 1, 图 8), 因为按照早期成岩作用中磁性矿物的溶解顺序, 反铁磁性矿物是最难被溶解的矿物^[23, 25, 27, 73]。

值得注意的是, 在 B 单元顶部, 伴随硫复铁矿的出现, 磁化率呈现为一个较明显的低谷, 我们认为该

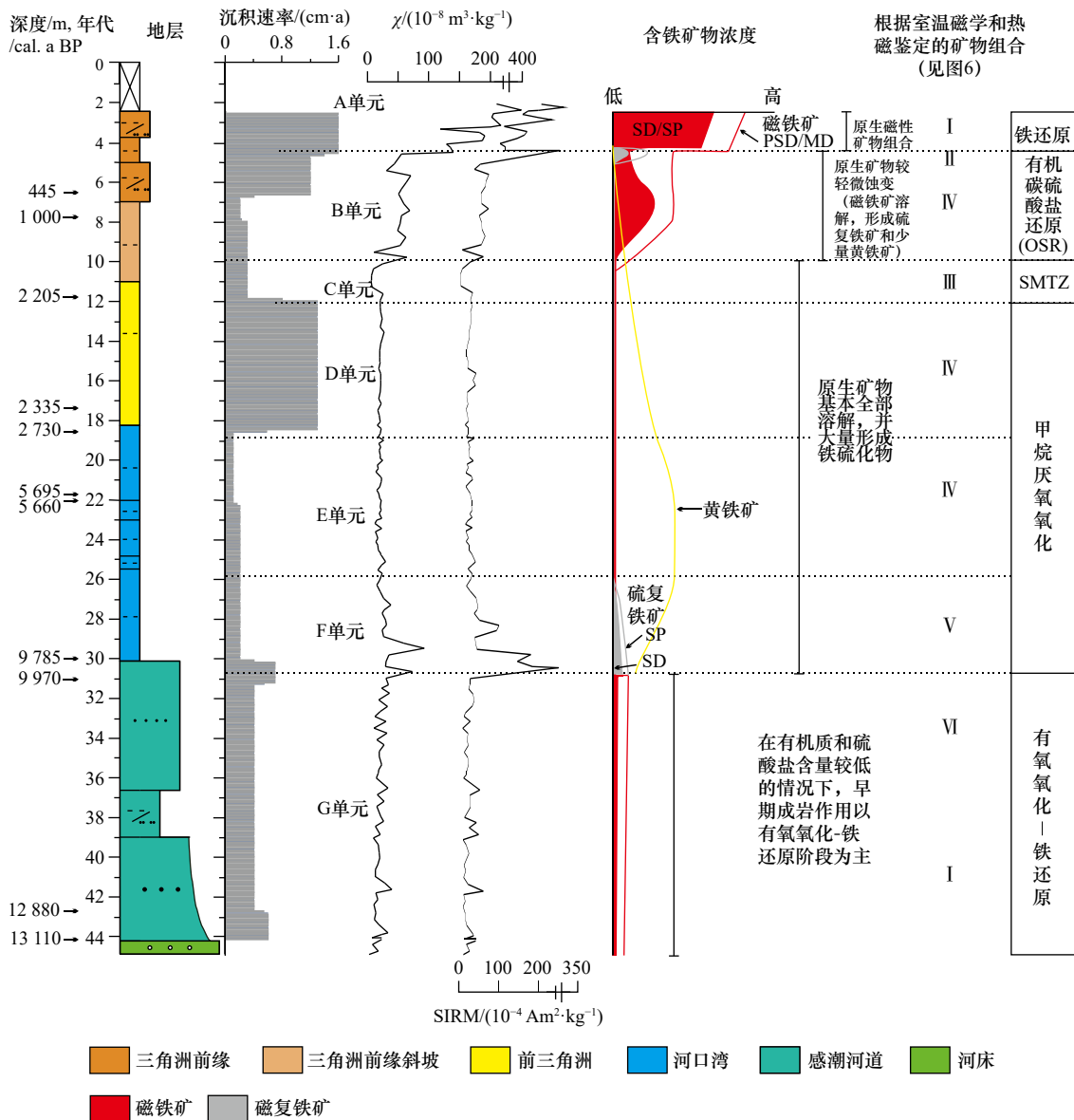


图 8 MZ 孔早期成岩作用阶段垂向分布示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the vertical distribution of early diagenetic zones in Core MZ

层段可以解释为新的磁性矿物溶解峰。在稳态的早期成岩作用模型里,随深度增加早期成岩作用阶段从铁还原依次转变为硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化(图 1)。但是在动态的三角洲环境,随着加积作用的发生,早期成岩作用阶段的各界面也会动态上移。当沉积速率突然加大,有可能导致界面的跃迁,从而在较浅的地层形成新的磁性矿物溶解峰。

SMTZ 以下的地层,应以甲烷厌氧氧化作用为主(图 8),并且生成自生的铁硫矿物^[74]。MZ 孔中部, D 和 E 单元磁性矿物含量略有增加,反映早期成岩作用生成了一定量的自生铁磁性矿物,热磁鉴定得到黄铁矿为主的磁性矿物组合特征证实其黄铁矿化进程充分,说明甲烷厌氧氧化作用强烈。另外,从 D 单元到 E 单元,指示 SD 亚铁磁性矿物贡献的 χ_{am} 及比值参数 χ_{am}/χ 、 $\chi_{\text{am}}/\text{SIRM}$ ^[46] 显著增大,不过指示亚铁磁性矿物绝对含量的 χ 和 SIRM 并没有同步增加。这可能是由于磁铁矿(PSD/MD)在溶解过程中,表面形成了硅质或黄铁矿保护膜^[75],使有残余的 SD、SP 颗粒保留,这些残余的 SD 颗粒使 χ_{am} 增大,而残余的 SP 颗粒导致了个别样品出现异常高的 $\chi_{\text{id}}\%$ 。但另有研究认为,自生黄铁矿的大量形成,会减缓磁性矿物含量、颗粒大小差异对 χ_{am} 的影响,加大 χ_{am} 对残余 SD 磁铁矿的敏感度^[76],因此从 D 单元到 E 单元 χ_{am} 及比值参数 χ_{am}/χ 、 $\chi_{\text{am}}/\text{SIRM}$ 的显著增大可能反映了黄铁矿含量的增加(图 8)。E 单元典型样品的热磁曲线,在降温过程中,320℃ 附近磁化强度的增大特别显著(图 6g),可能正是黄铁矿含量高的证据。F 单元亚铁磁性矿物含量明显上升,且以硫复铁矿为主,同时含较多黄铁矿。上述黄铁矿和硫复铁矿的出现,反映增大的磁化率和剩磁也主要由早期成岩作用形成的自生铁磁性矿物贡献,尤其是自生硫复铁矿的富集导致 F 单元 χ 和 SIRM 的明显增大。

MZ 孔底部的 G 单元磁性矿物含量很低,以 PSD 或 MD 磁铁矿、不完全反铁磁性矿物为主,含少量磁赤铁矿。该组合反映以原生矿物为主,说明感潮河道环境中,有机质和硫酸盐供应受限(图 8),其早期成岩作用以有氧氧化-铁还原作用为主,有限的还原作用仅溶解细颗粒的磁性矿物,较粗粒的磁性矿物得以保存。

5.3 MZ 孔不同沉积相自生硫复铁矿的形成机制对比

MZ 孔的自生铁硫矿物以黄铁矿为主,说明黄铁矿化过程充分。不过在 B 单元(三角洲前缘相)和 F 单元(河口湾相)识别出了黄铁矿的前体矿物硫复铁矿(图 6b,图 6i),这两个单元的矿物组合以及含硫复铁矿的地层厚度不同,可能指示硫复铁矿形成机制的

不同,分析如下。

B 单元顶部硫复铁矿和磁铁矿共为主要矿物,基本不含黄铁矿,而且 SIRM/ χ 异常高值指示含硫复铁矿的地层较薄(图 5,图 6b,图 8)。推测是因为该位置为铁还原和硫酸盐还原带的分界,沉积速率高、活性铁含量丰富,且三角洲前缘环境硫酸盐供应较少,因此不利于黄铁矿化过程充分进行,而利于中间矿物硫复铁矿的形成和保存^[53,77-78]。

F 单元位于 SMTZ 以下,属于甲烷厌氧氧化阶段(图 8),硫复铁矿和黄铁矿共为其典型矿物,而且根据其热磁曲线 200℃ 的解阻幅度小于 B 单元样品可以推测(图 6b,图 6i),F 单元硫复铁矿含量低于 B 单元;SIRM/ χ 则指示 F 单元含硫复铁矿的地层较厚,且相对含量向上逐渐减少(图 5,图 8)。前人研究显示,在甲烷厌氧氧化区,甲烷和地层中残余的硫酸根离子反应,可以产生少量 H_2S 气体,可以促进黄铁矿化;在硫酸根离子被消耗完之后,甲烷进一步与铁的氧化物或氢氧化物反应,生成 Fe^{2+} ^[29,74](图 1)。前人研究还显示,在世界各边缘海沉积物中,随着埋深的加大,硫复铁矿渐进式增长,其颗粒逐渐从 SP 转变为 SD,反映了黄铁矿化过程不断加强^[24,26,70,79-81]。理论上来说,如果有机质供应充分、源源不断生成甲烷,且埋藏时间足够长,甲烷厌氧氧化作用可以使黄铁矿化过程充分完成,地层中以保存黄铁矿为主,这可能解释了 MZ 孔 D、E 单元的优势矿物为黄铁矿的现象(图 8)。但是 F 单元保留了中间矿物硫复铁矿,而且其含量向下增加,说明仍处于黄铁矿化过程中,因此其最大的可能性是甲烷的供应不足。由于甲烷生成之后具有向上部地层运移的能力,D、E 单元可以得到下伏地层 F 单元生成的甲烷的供应,而 F 单元的下伏地层 G 单元,为感潮河流相沉积,沉积物颗粒较粗、有机质含量较低,因此对 F 单元的甲烷贡献有限,这可能是 F 单元的黄铁矿化过程不充分的重要原因。此外,E、F 单元生物扰动强烈,而 D 单元生物扰动较少、细颗粒沉积物较为致密(图 3,图 4),因此对于甲烷的运移可能发挥了盖层的作用,使 E 单元甲烷气体最为富集,这可能正是 E 单元黄铁矿含量最高的原因。

综上所述,B 单元和 F 单元硫复铁矿形成和保存机制的不同,指示了河口地层的早期成岩作用,也会受到沉积环境和地层层序的影响,其本质是沉积环境变化过程决定了活性有机碳(例如甲烷)含量变化与硫酸根离子的供应量,从而使不同机制的还原过程共同发挥作用,影响沉积物自生矿物的形成与保存。

6 结论

本研究分析了珠江三角洲顺德平原MZ孔全新世沉积的沉积学特征、室温磁性和热磁变化以及指示的磁性矿物组合,并由此探讨钻孔不同深度和沉积环境的早期成岩作用阶段,得出以下初步结论。

(1)MZ孔末次盛冰期以来沉积环境自下而上可以分为河床相、感潮河道、河口湾相、前三三角洲、三角洲前缘斜坡、三角洲前缘相。

(2)MZ孔的矿物磁性特征受早期成岩作用影响显著,与沉积相的关系微弱,钻孔顶部约1665 cal. a BP以来的磁性增强现象可能与流域人类活动加剧有关。

(3)MZ孔三角洲相和河口湾相部分地层均出现硫复铁矿,但是共存的矿物组合不同,推测前者生成于早期成岩作用的硫酸盐还原阶段,而后者生成于较晚期的甲烷厌氧氧化阶段,反映了不同的地层因活性有机碳和硫酸根离子供应量的差异,导致早期成岩作用阶段的不同。

参考文献:

- [1] Thompson R, Oldfield F. Environmental Magnetism[M]. London: Allen & Unwin, 1986.
- [2] Oldfield F. Environmental magnetism—a personal perspective[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1991, 10(1): 73–85.
- [3] Bloemendal J, King J W, Hall F R, et al. Rock magnetism of Late Neogene and Pleistocene deep-sea sediments: relationship to sediment source, diagenetic processes, and sediment lithology[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1992, 97(B4): 4361–4375.
- [4] Verosub K L, Roberts A P. Environmental magnetism: past, present, and future[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1995, 100(B2): 2175–2192.
- [5] Liu Qingsong, Roberts A P, Larrasoana J C, et al. Environmental magnetism: principles and applications[J]. *Reviews of Geophysics*, 2012, 50(4): RG4002.
- [6] 张卫国, 贾铁飞, 陆敏, 等. 长江口水下三角洲Y7柱样磁性特征及其影响因素[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(6): 1063–1071.
Zhang Weiguo, Jia Tiefei, Lu Min, et al. Magnetic properties of core Y7 from subaqueous delta of the Changjiang estuary and their influencing factors[J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(6): 1063–1071.
- [7] 马鸿磊, 张卫国, 胡忠行, 等. 长江口外CX21柱样的磁性特征及其影响因素[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2012(3): 120–129, 153.
Ma Honglei, Zhang Weiguo, Hu Zhongxing, et al. Magnetic properties of the core CX21 off the Yangtze Estuary and its influencing factors[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2012(3): 120–129, 153.
- [8] 王永红, 张卫国, 刘修锦, 等. 黄河三角洲不同气候条件下沉积物中胶黄铁矿的形成[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(10): 2193–2201.
Wang Yonghong, Zhang Weiguo, Liu Xiujin, et al. Formation of greigite under different climate conditions in the Yellow River delta[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(10): 2193–2201.
- [9] 刘修锦, 王永红, 李广雪, 等. 基于磁学和粒度参数的黄河三角洲刁口叶瓣地区全新世以来的地层演化[J]. *沉积学报*, 2014, 32(3): 518–526.
Liu Xiujin, Wang Yonghong, Li Guangxue, et al. Stratigraphy evolution of the Diaokou Lobe area in the Huanghe Delta since Holocene: implication from grain size and magnetic properties[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(3): 518–526.
- [10] Chen Ting, Wang Zhanghua, Wu Xuxu, et al. Magnetic properties of tidal flat sediments on the Yangtze coast, China: early diagenetic alteration and implications[J]. *The Holocene*, 2015, 25(5): 832–843.
- [11] 白雪莘, 张卫国, 董艳, 等. 长江三角洲全新世地层中潮滩沉积磁性特征及其古环境意义[J]. *沉积学报*, 2016, 34(6): 1165–1175.
Bai Xuexin, Zhang Weiguo, Dong Yan, et al. Magnetic properties of Holocene tidal flats in the Yangtze Delta and their paleoenvironmental implications[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(6): 1165–1175.
- [12] Pan Dadong, Chen Ting, Zhan Qing, et al. Mineral magnetic properties of Holocene sediments in the subaqueous Yangtze delta and the implications for human activity and early diagenesis[J]. *Quaternary International*, 2017, 459: 133–143.
- [13] Yang Xiaoqiang, Grapes R, Zhou Houyun, et al. Magnetic properties of sediments from the Pearl River Delta, South China: paleoenvironmental implications[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(1): 56–66.
- [14] 欧阳婷萍, 万洪富, 张金兰, 等. 珠江三角洲农业土壤磁化率空间分布特征及其影响因素分析[J]. *第四纪研究*, 2012, 32(6): 1199–1206.
Ouyang Tingping, Wan Hongfu, Zhang Jinlan, et al. Spatial distribution characteristics of magnetic susceptibility of agricultural soils and analysis of its influencing factors for the Pearl River Delta, China[J]. *Quaternary Sciences*, 2012, 32(6): 1199–1206.
- [15] Chu Nanyang, Yang Qingshu, Liu Feng, et al. Distribution of magnetic properties of surface sediment and its implications on sediment provenance and transport in Pearl River Estuary[J]. *Marine Geology*, 2020, 424: 106162.
- [16] 杨小强, 李华梅, 余素华. 从SX97孔分析深圳沿海近3万年来海平面及气候变迁[J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 146–154.
Yang Xiaoqiang, Li Huamei, Yu Suhua. Sea-level fluctuations and paleoclimatic evolution histories from Core SX97 in Shenzhen region of South China during about 30 ka BP[J]. *Geochimica*, 2003, 32(2): 146–154.

- [17] 曹玲珑, 王建华, 王晓静, 等. 珠江口全新世沉积物粒度与磁化率的变化特征及其所反映的气候环境变化[J]. *海洋湖沼通报*, 2012(1): 167–175.
Cao Linglong, Wang Jianhua, Wang Xiaojing, et al. Holocene sediments of the Pearl River Estuary changes in grain size and magnetic susceptibility and as reflected in climate changes[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2012(1): 167–175.
- [18] 彭杰, 杨小强, 黄文娅, 等. 珠江三角洲全新世海平面升降及其对全球变化的响应[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2014, 53(6): 63–72.
Peng Jie, Yang Xiaoqiang, Huang Wenya, et al. Sea-level fluctuations and response to global changes during the Holocene in the Pearl River Delta, South China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2014, 53(6): 63–72.
- [19] Karlin R, Levi S. Diagenesis of magnetic minerals in recent hemipelagic sediments[J]. *Nature*, 1983, 303(5915): 327–330.
- [20] Snowball I, Thompson R. A stable chemical remanence in Holocene sediments[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1990, 95(B4): 4470–4479.
- [21] Roberts A P, Turner G M. Diagenetic formation of ferrimagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 115(1/4): 257–273.
- [22] Roberts A P, Reynolds R L, Verosub K L, et al. Environmental magnetic implications of Greigite (Fe₃S₄) Formation in a 3 m. y. lake sediment record from Butte Valley, northern California[J]. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(20): 2859–2862.
- [23] Robinson S G, Sahota J T S, Oldfield F. Early diagenesis in North Atlantic abyssal plain sediments characterized by rock-magnetic and geochemical indices[J]. *Marine Geology*, 2000, 163(1/4): 77–107.
- [24] Liu Jian, Zhu Rixiang, Roberts A P, et al. High-resolution analysis of early diagenetic effects on magnetic minerals in post-middle-Holocene continental shelf sediments from the Korea Strait[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2004, 109(B3): B03103.
- [25] Demory F, Oberhänsli H, Nowaczyk N R, et al. Detrital input and early diagenesis in sediments from Lake Baikal revealed by rock magnetism[J]. *Global and Planetary Change*, 2005, 46(1/4): 145–166.
- [26] Rowan C J, Roberts A P, Broadbent T. Reductive diagenesis, magnetite dissolution, greigite growth and paleomagnetic smoothing in marine sediments: a new view[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277(1/2): 223–235.
- [27] Roberts A P. Magnetic mineral diagenesis[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 151: 1–47.
- [28] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075–1090.
- [29] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation[J]. *Science*, 2009, 325(5937): 184–187.
- [30] 刘喜婷, 李安春, 马志鑫, 等. 沉积过程对自生黄铁矿硫同位素的约束[J]. *沉积学报*, 2020, 38(1): 124–137.
Liu Xiting, Li Anchun, Ma Zhixin, et al. Constraint of sedimentary processes on the sulfur isotope of authigenic pyrite[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(1): 124–137.
- [31] Liu Xiting, Li Anchun, Fike D A, et al. Environmental evolution of the East China Sea inner shelf and its constraints on pyrite sulfur contents and isotopes since the last deglaciation[J]. *Marine Geology*, 2020, 429: 106307.
- [32] Liu Jianxing, Shi Xuefa, Liu Qingsong, et al. Authigenic iron sulfides indicate sea-level change on the continental shelf: an illustration from the East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2021, 126(3): e2020JB021222.
- [33] Liu Xiting, Zhang Mingyu, Li Anchun, et al. Depositional control on carbon and sulfur preservation onshore and offshore the Oujiang Estuary: implications for the C/S ratio as a salinity indicator[J]. *Continental Shelf Research*, 2021, 227: 104510.
- [34] Ran Yong, Zhang Yulong. Sources, early diagenesis, and structure of organic matter in the Pearl River Delta[M]// He Zhongqi, Wu Fengchang. *Labile Organic Matter-Chemical Compositions, Function, and Significance in Soil and the Environment*. Madison: Soil Science Society of America, 2015: 337–367.
- [35] 王建华, 郑卓, 吴超羽. 潮汕平原晚第四纪沉积相与古环境演变[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1997, 36(1): 95–100.
Wang Jianhua, Zheng Zhuo, Wu Chaoyu. Sedimentary facies and paleoenvironmental evolution of the late Quaternary in the Chao Shan Plain, East Guangdong[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 1997, 36(1): 95–100.
- [36] Zhang Chaosheng, Wang Lijun. Multi-element geochemistry of sediments from the Pearl River system, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(9/10): 1251–1259.
- [37] 吴超羽, 任杰, 包芸, 等. 珠江河口“门”的地貌动力学初探[J]. *地理学报*, 2006, 61(5): 537–548.
Wu Chaoyu, Ren Jie, Bao Yun, et al. A preliminary study on the morphodynamic evolution of the ‘Gate’ of the Pearl River Delta, China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2006, 61(5): 537–548.
- [38] 吴超羽, 何志刚, 任杰, 等. 珠江三角洲中部子平原形成演变机理研究——以大鳌平原为例[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(5): 814–827.
Wu Chaoyu, He Zhigang, Ren Jie, et al. A physical study on the evolution of the sub-deltaic plains in the mid Zhujiang River delta: a case study of Da’ao sub-delta[J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(5): 814–827.
- [39] Zong Y, Yu F, Huang G, et al. Sedimentary evidence of Late Holocene human activity in the Pearl River delta, China[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2010, 35(9): 1095–1102.
- [40] Zong Yongqiang, Huang Kangyou, Yu Fengling, et al. The role of sea-level rise, monsoonal discharge and the palaeo-landscape in the early Holocene evolution of the Pearl River delta, southern China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2012, 54: 77–88.
- [41] Fu Shuqing, Xiong Haixian, Zong Yongqiang, et al. Reasons for the low sedimentation and slow progradation in the Pearl River delta,

- southern China, during the middle Holocene[J]. *Marine Geology*, 2020, 423: 106133.
- [42] Yoneda M, Uno H, Shibata Y, et al. Radiocarbon marine reservoir ages in the western Pacific estimated by pre-bomb molluscan shells[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 259(1): 432–437.
- [43] Southon J, Kashgarian M, Fontugne M, et al. Marine reservoir corrections for the Indian ocean and Southeast Asia[J]. *Radiocarbon*, 2002, 44(1): 167–180.
- [44] Bloemendal J, Lamb B, King L. Paleoenvironmental implications of rock-magnetic properties of Late Quaternary sediment cores from the eastern equatorial Atlantic[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 1988, 3(1): 61–87.
- [45] 张卫国, 俞立中, 许羽. 环境磁学研究的简介[J]. *地球物理学进展*, 1995, 10(3): 95–105.
Zhang Weiguo, Yu Lizhong, Xu Yu. Brief reviews on environmental magnetism[J]. *Progress in Geophysics*, 1995, 10(3): 95–105.
- [46] Maher B A. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites[J]. *Geophysical Journal International*, 1988, 94(1): 83–96.
- [47] Evans M E, Heller F, Bloemendal J, et al. Natural magnetic archives of past global change[J]. *Surveys in Geophysics*, 1997, 18(2): 183–196.
- [48] 谢红霞. 长江口潮滩芦苇与互花米草中重金属累积的比较研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
Xie Hongxia. A comparative study on heavy metal accumulation in *Phragmites australis* and *Spartina alterniflora* in tidal flat of Yangtze Estuary[D]. Shanghai: East China Normal University, 2006.
- [49] Stober J C, Thompson R. An investigation into the source of magnetic minerals in some Finnish lake sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, 45(2): 464–474.
- [50] Snowball I F. Magnetic hysteresis properties of greigite (Fe_3S_4) and a new occurrence in Holocene sediments from Swedish Lapland[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1991, 68(1/2): 32–40.
- [51] Roberts A P. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 134(3/4): 227–236.
- [52] Passier H F, De Lange G J, Dekkers M J. Magnetic properties and geochemistry of the active oxidation front and the youngest sapropel in the eastern Mediterranean Sea[J]. *Geophysical Journal International*, 2001, 145(3): 604–614.
- [53] Roberts A P, Chang Liao, Rowan C J, et al. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): an update[J]. *Reviews of Geophysics*, 2011, 49(1): RG1002.
- [54] Dunlop D, Özdemir Ö, Fuller M D. Rock magnetism: fundamentals and frontiers[J]. *Physics Today*, 1998, 51(9): 64–66.
- [55] Basavaiah N, Babu J L V M, Gawali P B, et al. Late Quaternary environmental and sea level changes from Kolleru Lake, SE India: inferences from mineral magnetic, geochemical and textural analyses[J]. *Quaternary International*, 2015, 371: 197–208.
- [56] Hoffmann V. Greigite (Fe_3S_4): magnetic properties and first domain observations[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1992, 70(3/4): 288–301.
- [57] Torii M, Fukuma K, Horng C S, et al. Magnetic discrimination of pyrrhotite- and greigite-bearing sediment samples[J]. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(14): 1813–1816.
- [58] 李海燕, 张世红. 黄铁矿加热过程中的矿相变化研究——基于磁化率随温度变化特征分析[J]. *地球物理学报*, 2005, 48(6): 1384–1391.
Li Haiyan, Zhang Shihong. Detection of mineralogical changes in pyrite using measurements of temperature-dependence susceptibilities[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2005, 48(6): 1384–1391.
- [59] 王磊, 潘永信, 李金华, 等. 黄铁矿热转化矿物相变过程的岩石磁学研究[J]. *中国科学 D辑: 地球科学*, 2008, 38(9): 1068–1077.
Wang Lei, Pan Yongxin, Li Jinhua, et al. Petro-magnetic study of pyrite thermal transformation mineral transformation process[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2008, 38(9): 1068–1077.
- [60] Ferrow E A, Sjöberg B A. Oxidation of pyrite grains: a mössbauer spectroscopy and mineral magnetism study[J]. *Hyperfine Interactions*, 2005, 163(1/4): 95–108.
- [61] Liu Xiuming, Hesse P, Rolph T, et al. Properties of magnetic mineralogy of Alaskan loess: evidence for pedogenesis[J]. *Quaternary International*, 1999, 62(1): 93–102.
- [62] 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.
- [63] Jia Jia, Xia Dunsheng, Wang Bo, et al. Magnetic investigation of Late Quaternary loess deposition, Ili area, China[J]. *Quaternary International*, 2012, 250: 84–92.
- [64] Chen Huixian, Wang Jianhua, Khan N S, et al. Early and late Holocene paleoenvironmental reconstruction of the Pearl River estuary, South China Sea using foraminiferal assemblages and stable carbon isotopes[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2019, 222: 112–125.
- [65] Liu Yan, He Zhongfa, Wang Zhanghua. Magnetic properties of Holocene core ZK9 in the subaqueous Yangtze delta and their mechanisms and implications[J]. *Frontiers of Earth Science*, 2013, 7(3): 331–340.
- [66] 梁方仲. 中国历代户口、田地、田赋统计: 上册[M]. 北京: 中华书局, 2008.
Liang Fangzhong. Statistics of Registered Residents, Farmlands, Land Tax in Chinese History[M]. Beijing: Zhong Hua Book Company, 2008.
- [67] Hu Dengke, Cliff P D, Böning P, et al. Holocene evolution in weathering and erosion patterns in the Pearl River delta[J]. *Geochemistry*,

- Geophysics, Geosystems*, 2013, 14(7): 2349–2368.
- [68] Yu Fengling, Zong Yongqiang, Lloyd J M, et al. Bulk organic $\delta^{13}\text{C}$ and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 87(4): 618–630.
- [69] Zong Yongqiang, Zheng Zhuo, Huang Kangyou, et al. Changes in sea level, water salinity and wetland habitat linked to the late agricultural development in the Pearl River delta plain of China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2013, 70: 145–157.
- [70] Garming J F L, Bleil U, Riedinger N. Alteration of magnetic mineralogy at the sulfate–methane transition: analysis of sediments from the Argentine continental slope[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2005, 151(3/4): 290–308.
- [71] Riedinger N, Pfeifer K, Kasten S, et al. Diagenetic alteration of magnetic signals by anaerobic oxidation of methane related to a change in sedimentation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(16): 4117–4126.
- [72] März C, Hoffman J, Bleil U, et al. Diagenetic changes of magnetic and geochemical signals by anaerobic methane oxidation in sediments of the Zambezi deep-sea fan (SW Indian Ocean)[J]. *Marine Geology*, 2008, 255(3/4): 118–130.
- [73] Poulton S W, Krom M D, Raiswell R. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr) oxide minerals towards dissolved sulfide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(18): 3703–3715.
- [74] Peng Xiaotong, Guo Zixiao, Chen Shun, et al. Formation of carbonate pipes in the northern Okinawa Trough linked to strong sulfate exhaustion and iron supply[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 205: 1–13.
- [75] Canfield D E, Berner R A. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 645–659.
- [76] 罗伟, 苏新, 蒋少涌, 等. 东太平洋水合物海岭钻井沉积物铁硫化物的磁学特征及其意义[J]. *地学前缘*, 2013, 20(5): 235–247.
Luo Yi, Su Xin, Jiang Shaoyong, et al. The magnetic properties of iron sulfide minerals from Hydrate Ridge cores, East Pacific and their significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(5): 235–247.
- [77] Kao S J, Horng C S, Roberts A P, et al. Carbon-sulfur-iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation[J]. *Chemical Geology*, 2004, 203(1/2): 153–168.
- [78] Aben F M, Dekkers M J, Bakker R R, et al. Untangling inconsistent magnetic polarity records through an integrated rock magnetic analysis: a case study on Neogene sections in East Timor[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(6): 2531–2554.
- [79] Tarduno J A. Temporal trends of magnetic dissolution in the pelagic realm: gauging paleoproductivity?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 123(1/3): 39–48.
- [80] Yamazaki T, Abdeldayem A L, Ikehara K. Rock-magnetic changes with reduction diagenesis in Japan Sea sediments and preservation of geomagnetic secular variation in inclination during the last 30, 000 years[J]. *Earth, Planets and Space*, 2003, 55(6): 327–340.
- [81] Dillon M, Bleil U. Rock magnetic signatures in diagenetically altered sediments from the Niger deep-sea fan[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2006, 111(B3): B03105.

Magnetic characteristics and early diagenesis of Holocene sediments in the Zhujiang River Delta

Ji Junxi^{1,2}, Shi Shuo^{1,2}, Chen Yinglu^{1,2}, Wang Mengyao^{1,2}, Wang Zhanghua^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519082, China)

Abstract: Magnetic mineral diagenesis is an important early diagenetic process after the burial of sediments and its proper identification is the precondition of interpretations for the mineral magnetic properties in the sediments. This study carried out analyses of sedimentary facies, room temperature magnetic and thermomagnetic properties in a Holocene Core MZ collected in the Shunde Plain of the Zhujiang River Delta to identify the vertical changes in the assemblage of magnetic minerals, so as to explore the early diagenetic stages and possible linkage to the sedimentary facies. The results show that the Holocene sedimentary sequence of Core MZ includes tidal channel, embayment, and deltaic successions from bottom upward. The magnetic properties at room temperature lack correlation with sedimentary facies and demonstrate features of strong early diagenesis. In addition, the magnetic properties of the late Holocene sediments were strongly influenced by the human activities. The early diagenesis mainly includes the dissolution of magnetic minerals and the formation of authigenic pyrite. Greigite was also identified in

the upper section of the delta-front succession and the bottom of embayment succession. The concentration of greigite increases with depth in the embayment succession. According to the magnetic mineral assemblages, we infer different formation mechanism of greigite in the two successions. We suggest that the greigite in the delta-front facies was formed in the sulfate reduction stage of early diagenesis, whilst it was formed in the anaerobic oxidation stage of methane in the embayment facies. These phenomena indicate that sedimentary environment has impacts on the early diagenetic stage of magnetic minerals by controlling the availability of organic matter and sulfate.

Key words: magnetic mineral dissolution; authigenic pyrite; greigite; sulfate reduction; anaerobic oxidation of methane; sedimentary environment