

# 北大西洋 ODP1049C 孔 Aptian-Albian 期高频旋回大洋红层的成因:矿物学证据

韩志艳<sup>1)</sup>, 胡修棉<sup>1)</sup>, 季峻峰<sup>1)</sup>, 黄永建<sup>2)</sup>, 黄志诚<sup>1)</sup>

1) 南京大学地球科学系, 南京, 210093;

2) 中国地质大学青藏高原地质研究中心, 北京, 100083

**内容提要:**北大西洋 ODP 171B 航次 1049C 孔 Aptian-Albian 期沉积以出现大洋红层与灰色、白色沉积物高频旋回为特征。为了探讨大洋红层的成因, 本文进行了矿物学、地球化学、沉积学等方面的研究。漫反射光谱、磁化率和活性铁数据表明, 赤铁矿、针铁矿的出现是导致样品由白色向红色转变的矿物学原因。棕色和橙色样品中出现赤铁矿和针铁矿的特征峰,  $Fe_R/Fe_T$  平均值分别为 0.23 和 0.24, 明显区别于其他颜色的样品。磁化率与红层成良好的正相关关系, 说明铁氧化物矿物含量的变化是导致磁化率变化的原因。X 射线衍射结果表明, 不论颜色如何, 样品中均含伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等粘土矿物, 其分布与样品颜色没有直接关系, 很可能反映当时物源区气候稳定。ODP 1049C 孔岩芯沉积物出现橙色、棕色、白色、灰色等颜色的高频变化, 颜色过渡接触界线清晰, 说明导致红色变化的赤铁矿和针铁矿是沉积期低温氧化的产物。棕色样品中  $CaCO_3$  含量最低, 推测红层所对应的氧化条件是由于较低的有机质堆积速率造成的。

**关键词:** 大洋红层; ODP 1049C 孔; 早白垩世; 北大西洋

白垩纪大洋红层的研究自 20 世纪末正式提出后, 在我国科学家领导的国际地球科学计划 IGCP463 项目和 IGCP494 项目的框架内, 已经迅速成为白垩纪研究中的一个新的研究热点(王成善等, 2005; IGCP463/494 秘书处, 2005)。目前, 有关白垩纪大洋红层的研究在国内外已取得了许多重要研究成果: 国际期刊《白垩纪研究》2005 年第 1 期发表了系列研究论文; 美国沉积地质学家协会(SEPM) 也即将以系列出版物的方式系统介绍相关研究成果; 我国《地学前缘》2005 年第 2 期开辟了“白垩纪大洋红层”专栏(胡修棉等, 2007)。然而前人研究多集中于长周期的白垩纪大洋红层, 长期以来忽视了对高频旋回出现的大洋红层的研究。

本文以北大西洋 ODP (Ocean Drilling Program) 171B 航次 1049C 孔 Aptian-Albian 期高频旋回的大洋红层为研究对象, 进行了一系列的测试: 包括漫反射光谱分析、碳酸钙含量测试、磁化率测试、活性铁分析、X 射线衍射分析以及扫描电镜等, 获取了矿物学、地球化学、沉积学等方面的信息,

试图了解红色、黑色以及白色沉积物所对应的古海洋环境, 在此基础上探讨北大西洋 Aptian-Albian 期高频旋回的大洋红层的成因机制。

## 1 地质背景

ODP1049 站(30° 8.53' N, 76° 6.72' W) 是 1997 年 1 月在北大西洋实现的大洋钻探, 位于美国东海岸佛罗里达外海 Blake 陆隆的东部边缘(图 1), 现今水深 2670 m。白垩纪时古纬度约为 23° N, 沉积相主要以远洋斜坡相为主, 位于碳酸盐补偿深度(CCD)之上, 沉积速率为 6 m/Ma。

本文主要研究对象为 IV<sub>A</sub> (Aptian 晚期—Albian 中期)。岩性段: 深 132.4~158.5 m (指海底向下钻孔的深度, 下同), 厚 26.1 m, 主要为分米级高频变化的红色、绿色和灰白色粘土, 以及间或发生的黄绿色板层状粘土, 总有机碳(TOC)含量小于 0.1% (Norris et al., 1998); 还包括一层厚约 46 cm 的黑色页岩, 富含不成熟有机质, TOC 含量 0.5%~12.3%, 相当于大洋缺氧事件 OAE1b

注: 本文为国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号 2006CB701402)和国家自然科学基金项目(编号 40332020、40625012)资助的成果。  
收稿日期: 2007-08-28; 改回日期: 2007-11-02; 责任编辑: 郝梓园。

作者简介: 韩志艳, 女, 硕士, 沉积学专业。Email: zhiyanhan@163.com。通讯作者: 胡修棉, 男, 1974 年生, 副教授。通讯地址: 210093, 南京市汉口路 22 号南京大学地球科学系; 电话: 025-83593002; 传真: 025-83686016; Email: huxm@nju.edu.cn。

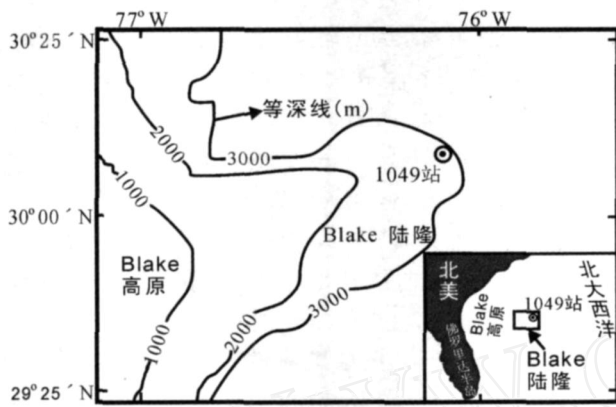


图 1 ODP 171B 航次 1049 站位置图

(据 Norris et al., 1998 修改)

Fig. 1 Location of the ODP Leg 171B Site 1049

(modified from Norris et al., 1998)

(Erbacher et al., 1999)。此岩性段之上,为一硬底建造,厚约 17cm,其时代为 Campanian 晚期(Norris et al., 1998)。

## 2 样品与测试方法

### 2.1 样品

本文采集 ODP171B 航次 1049C 孔 IV<sub>A</sub> 岩芯段中的 12X 岩芯共 74 个样品,样品的采集深度为 139.3 ~ 148.1 m,厚 8.8 m,采样间距 10 ~ 15 cm。沉积物组成以高频变化的绿灰色、橙色、棕色、灰白色、黄灰色白垩和粘土岩互层为特征,且含丰富的浮游有孔虫及钙质超微化石。142.74 ~ 143.20 m 深处是黑色页岩沉积,为早白垩世大洋缺氧事件 OAE1b 的产物。红层旋回出现的频率较高,厚度约 15 cm、20 cm、25 cm、35 cm、130 cm 不等。根据 Bellier et al. (2000)对浮游有孔虫组合的研究,12X 岩芯整体位于 *T. bejaouaensis*, *H. planispira* 和 *H. rischi* 带,确定其时代为 Aptian-Albian。

### 2.2 漫反射光谱测试

漫反射光谱 (Diffuse Reflectance Spectrometry, DRS) 分析技术提供了待测物质对白光的反射和吸收信息,是一种迅速的、无损的物质分析方法,是对 X 射线衍射 (XRD) 分析方法的补充。赤铁矿和针铁矿的含量小于 1% 时, X 射线衍射技术无法完成对它们的测定,而漫反射光谱装置在可见光范围内对赤铁矿和针铁矿特别敏感,铁的氧化物含量在 0.01% 左右时就可以被检测到 (Deaton et al., 1991)。

本次实验在南京大学地球科学系表生地球化学研究所进行。先用玛瑙研钵将烘干的样品研磨至 200 目以下,再将磨好的粉末样品取一小部分放在干净的载玻片上,加蒸馏水使粉末呈泥浆状,并把它修匀、涂平,低温下 (小于 40 °C) 慢慢烘干,然后在美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 分光光度计上进行测试。仪器的测量范围从可见光 (400 ~ 700 nm) 至近红外光 (700 ~ 2500 nm),扫描间隔为 2 nm,得到的结果与已知反射率为 100% 的 spectralon 白板进行对比,获得反射光谱值。本文主要利用 400 ~ 700 nm 之间的数据,即可见光波段进行分析。

由于反射光谱曲线相对较为平缓,而其一阶导数曲线则包含了更多的峰或谷,这些峰或谷的位置已被证实代表了不同的沉积组成和矿物,并且能够指示其相对含量 (Barranco et al., 1989; Balsam et al., 1991, 2000)。因此,我们对测试的光谱结果进行了求一阶导数,相邻光谱值之差除以波长间隔 10 nm,即为第一点的一阶导数值。

### 2.3 CaCO<sub>3</sub> 含量

碳酸钙含量测定在同济大学海洋地质国家重点实验室进行,该方法利用反应式:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  为原理,采用法国 NEP18-508 碳酸钙分析仪,通过测量反应前后 CO<sub>2</sub> 的体积差即气体定量分析技术 (Jones et al., 1983) 来计算样品中 CaCO<sub>3</sub> 的含量,精度为 ±2%。

### 2.4 磁化率

磁化率测量在南京大学地球科学系表生地球化学研究所进行,测量仪器为英国 Bartington 公司生产的 MS2 型双频磁化率仪。称 10 g 样品,在不损伤自然颗粒的前提下将样品磨碎,放进仪器进行测量,测得的数值除以质量即为磁化率。

### 2.5 活性铁

近年来,通过化学连续提取方法分别得到沉积物中的活性铁 (包括碳酸盐结合态铁、氧化物形态铁、黄铁矿形态铁等),在解决古海洋氧化还原演化 (Raiswell et al., 1988, 2001; Canfield, 2007)、铁的低温地球化学循环 (Poulton et al., 2002, 2005) 等方面发挥了重要作用。Poulton (2005) 提出了一个迄今为止针对海洋沉积物最为综合的活性铁分析流程 (Poulton et al., 2005),能够得到沉积物铁的可交换态 (沉积物表面吸附的铁,简称 Fe<sub>Ex</sub>,以下主要用简称)、碳酸盐结合态 (Fe<sub>Carb</sub>)、易还原氧化铁 (铁水氧化物及纤铁矿, FeOx<sub>1</sub>)、可还原态氧化铁

(针铁矿与赤铁矿,  $\text{FeOx}_2$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_M$ )、层状硅酸盐铁( $\text{Fe}_{Pr}$ )、黄铁矿( $\text{Fe}_{Py}$ )、剩余铁(由总铁减去上述各种形态铁的总和,  $\text{Fe}_U$ )。对于年代较老的沉积物,基本不需要分析  $\text{Fe}_{Ex}$  和  $\text{FeOx}_1$ ,而可直接进行其他形态的铁分析。本分析样品共计 15 件,在英国纽卡斯尔大学地质系完成。根据实际需要进行了  $\text{Fe}_{Carb}$ 、 $\text{FeOx}_2$ 、 $\text{Fe}_M$  分析,并由各个分量相加得到活性铁( $\text{Fe}_R$ )含量,分析方法和具体步骤参见 Poulton (2005)。总铁分析运用经典化学分析方法在中国地质大学(北京)完成。

## 2.6 X射线衍射分析

首先,在样品中分别加入适量 1 mol 的醋酸、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,除去碳酸盐和有机质。其次是用 CBD (Citrate-Bicarbonate-Dithionite) 方法 (Mehra et al., 1960) 除去样品中的非晶态铁氧化物:先加入适量  $\text{NaHCO}_3$  和柠檬酸三钠,放入超声波仪器中充分振荡,然后放入水浴加热仪中,待温度升高至 75 并保持恒温时,加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (即保险粉),充分搅拌,此后样品应当为灰白色。

去除了上述成分后,把样品用超声波分散,采用高速离心法和悬浮法进行不同粒径矿物的提取。分别将大于  $2\ \mu\text{m}$  和小于  $2\ \mu\text{m}$  的部分制成定向薄片,进行 X 射线衍射分析。由于蒙脱石的衍射峰不容易出来,影响物相的判断,要将定向片装在乙二醇干燥器中,放入 60 的烘箱,使样品与乙二醇充分饱和,再进行 X 射线衍射分析。本试验在南京大学地球科学系日本理学 DMX-III A 型 X 射线衍射仪上完成,测试条件为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 20 mA, 2 扫描范围  $2^\circ \sim 32^\circ$ ,步宽  $0.01^\circ$ 。

## 3 结果

### 3.1 漫反射光谱

Balsam and Deaton (1991) 利用漫反射光谱技术对深海沉积物进行了研究,结果表明:赤铁矿和针铁矿在可见光范围内都有明显的一阶导数峰,且峰的高度随赤铁矿含量的增加而增加 (Deaton et al., 1991)。其中赤铁矿的特征峰中心在 565 nm; 针铁矿有两个一阶导数峰,一个峰在 535 nm,另一个峰在 435 nm,由于 535 nm 的峰与赤铁矿的峰相混淆,所以 435 nm 的峰能更好的指示针铁矿。

根据漫反射光谱一阶导数曲线特征,将样品分为棕色 (5 YR)、橙色 (10 YR)、灰白色 (N8-N9)、绿灰色 (5 GY)、黄灰色 (5 Y)、黑色 (N2)、杂色 (不同颜色混和的结果) 7 种 (图 2)。棕色样品以

5 YR5/6, 5 YR4/4 为主,一阶导数曲线在 560 nm 处出现一个主峰,为赤铁矿和针铁矿的叠加峰。450 nm 处有一个次峰,为针铁矿的特征峰。橙色样品以 10 YR7/4, 10 YR6/6 为主,一阶导数曲线特征同棕色样品,但 450 nm 处的次峰稍高。灰白色样品以 N8-N9 为主,绿灰色以 5 GY6/1, 5 GY8/1 为主,黄灰色样品以 5 Y8/1, 5 Y6/1 为主,它们的漫反射光谱一阶导数曲线特征相近,都在 520 nm 处有一个宽广的小峰,在 450 nm 处有一个较高的窄峰,整条曲线向右倾斜,既缺乏赤铁矿特征峰,也没有出现针铁矿的两个一阶导数峰,这说明灰白色、绿灰色及黄灰色样品内缺乏高价的赤铁矿和针铁矿。黑色页岩样品颜色以 N2 为主,一阶导数曲线较平直,无明显的峰和谷。

另外,使用漫反射分光光度计,可以精确的定量物体所具有的各种颜色。根据不同波段光谱波长将可见光分为 6 个标准颜色波段,即紫色 400 ~ 450 nm,蓝色 450 ~ 490 nm,绿色 490 ~ 560 nm,黄色 560 ~ 590 nm,橙色 590 ~ 630 nm,红色 630 ~ 700 nm (Judd et al., 1975)。为了得到红色光的反射率,即样品的红度,把位于红色带范围内的 630 nm 到 700 nm 之间的反射光光谱值相加,再除以整个可见光范围 (400 ~ 700 nm) 反射光光谱值之和,乘以 100 即可。同样的方法,可以得到其它颜色光的反射率。

反射率的大小定量反映反射光的强弱,530 ~ 580 nm 为赤铁矿和针铁矿特征峰都出现的波段,在这一波段,每个样品的漫反射光谱一阶导数曲线最大峰值 ( $H_{\max 560}$ ) 与各色光的反射率有良好的线性关系,即与红色光、橙色光、黄色光反射率成正比,线性回归系数  $R^2$  分别为 0.88、0.91、0.87,与紫色光波段、蓝色光波段、绿色光波段的反射率负相关,线性回归系数  $R^2$  分别为 0.86、0.90、0.88。这说明,导致样品呈现红色、橙色、黄色的原因在于样品内含有以出现 530 ~ 580 nm 为特征峰的赤铁矿和针铁矿。由于漫反射光谱无法在 530 ~ 580 nm 波段内区分赤铁矿和针铁矿,因此无法区分两者对于不同颜色的贡献。

### 3.2 $\text{CaCO}_3$ 含量

分析结果见表 1:灰白色样品  $\text{CaCO}_3$  平均含量最高,为 70%,其最小值为 56%,最大值为 84%。其次是橙色样品,平均值为 64%,最小值为 56%,最大值为 73%。黄灰色样品  $\text{CaCO}_3$  平均含量较低,只有 24%,棕色样品  $\text{CaCO}_3$  平均含量最低,为 21%。

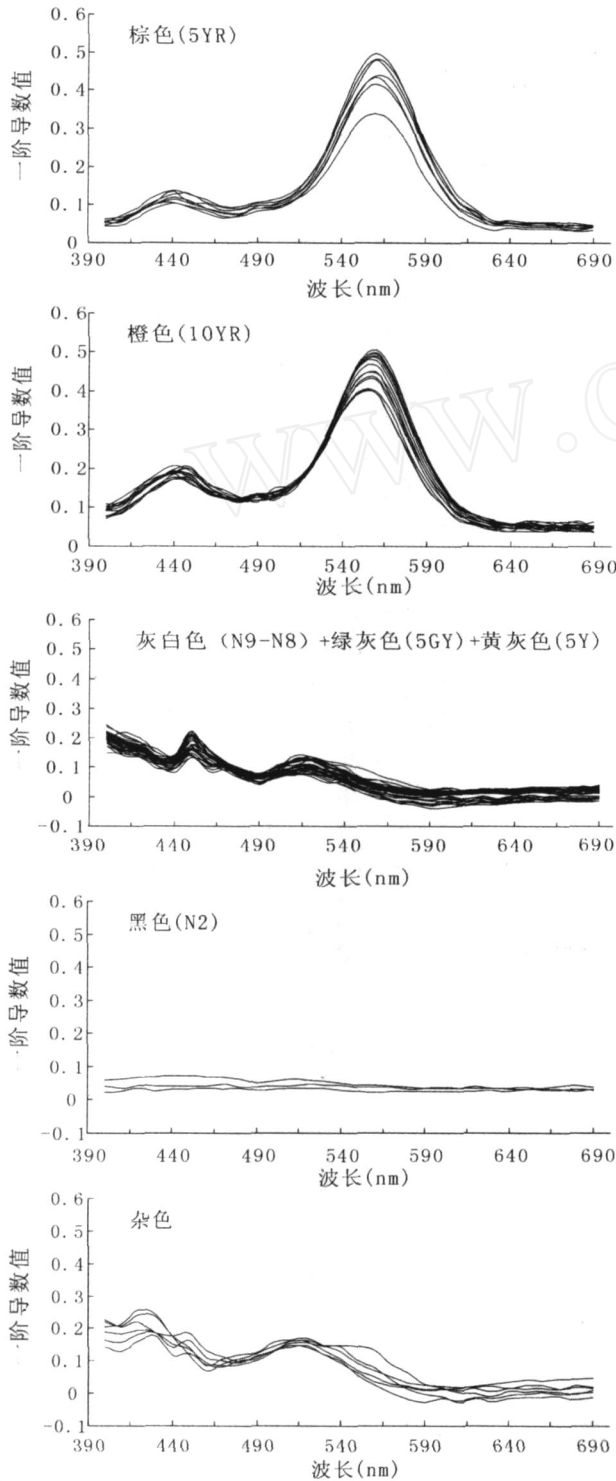


图 2 ODP 1049C 孔样品漫反射光谱一阶导数图

Fig. 2 First derivative curves of diffuse reflectance spectrometry for samples from ODP Hole 1049C

白度 (Brightness), 用来定量描述从样品表面所获得的反射光的强弱。纯白色样品反射光最强, 白度为 100%, 黑色样品反射光最弱, 白度为 0。本

试验样品白度值的变化范围为 18% ~ 81%, 与 CaCO<sub>3</sub> 含量呈弱正相关关系 ( $R^2 = 0.5$ ), 说明 CaCO<sub>3</sub> 对样品的颜色起一定的“稀释”作用, 不改变沉积物的颜色类型, 但影响颜色的亮度。另一方面, 这也说明了 Balsam et al. (1999) 提出的海洋沉积物可以快速通过白度来反演 CaCO<sub>3</sub> 含量并非绝对可行。

表 1 样品的 CaCO<sub>3</sub> 含量、磁化率、< 2 μm 矿物含量及 > 2 μm 矿物含量

Table 1 The carbonate content, magnetic susceptibility, < 2 μm minerals content and > 2 μm minerals content of the samples

	CaCO <sub>3</sub> 含量 (%)	磁化率 (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /kg)	< 2 μm 矿物含量 (%)	> 2 μm 矿物含量 (%)
棕色	3 ~ 41 (21)	18.7 ~ 47.8 (36.8)	15 ~ 31 (25)	17 ~ 21 (20)
橙色	56 ~ 73 (64)	5.6 ~ 27.8 (18.5)	9.3 ~ 12 (10.6)	4.3 ~ 7 (5.7)
绿灰色	15 ~ 63 (33)	4.7 ~ 10.1 (8.0)	36	2
黄灰色	10 ~ 30 (24)	9.2 ~ 12.2 (10.3)	20.3	10.3
灰白色	56 ~ 84 (70)	2.2 ~ 4.8 (3.4)	2 ~ 15 (8)	1 ~ 4.7 (2.8)
黑色	29 ~ 69 (44)	5.3 ~ 6.3 (5.8)	7	4.7

注: 括号内为平均值。

### 3.3 磁化率

棕色样品的平均磁化率最高, 为  $36.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 最小值为  $18.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 最大值为  $47.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。橙色样品其次, 平均值为  $18.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。灰白色样品的磁化率最低, 平均值只有  $3.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 最小值为  $2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 最大值为  $4.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$  (表 1)。根据测得的磁化率值, 建立其与颜色反射率、 $H_{\text{max } 560}$ 、 $H_{\text{max } 430}$  之间的线性关系, 发现磁化率与红色光、橙色光、黄色光反射率大致成正相关, 其线性回归系数  $R^2$  分别为 0.70、0.69、0.55, 与绿色光、蓝色光、紫色光反射率成负相关, 其线性回归系数  $R^2$  分别为 0.72、0.69、0.64。磁化率与  $H_{\text{max } 560}$  基本成正相关关系 ( $R^2 = 0.57$ ), 与  $H_{\text{max } 430}$  之间无相关性 ( $R^2 = 0.21$ )。

### 3.4 活性铁

根据测试结果, 对不同颜色样品的活性铁以及总铁含量的分布范围和平均值进行统计 (表 2), 发现: 棕色样品中 FeOx<sub>2</sub>、Fe<sub>R</sub> 和 Fe<sub>T</sub> 含量明显偏高,

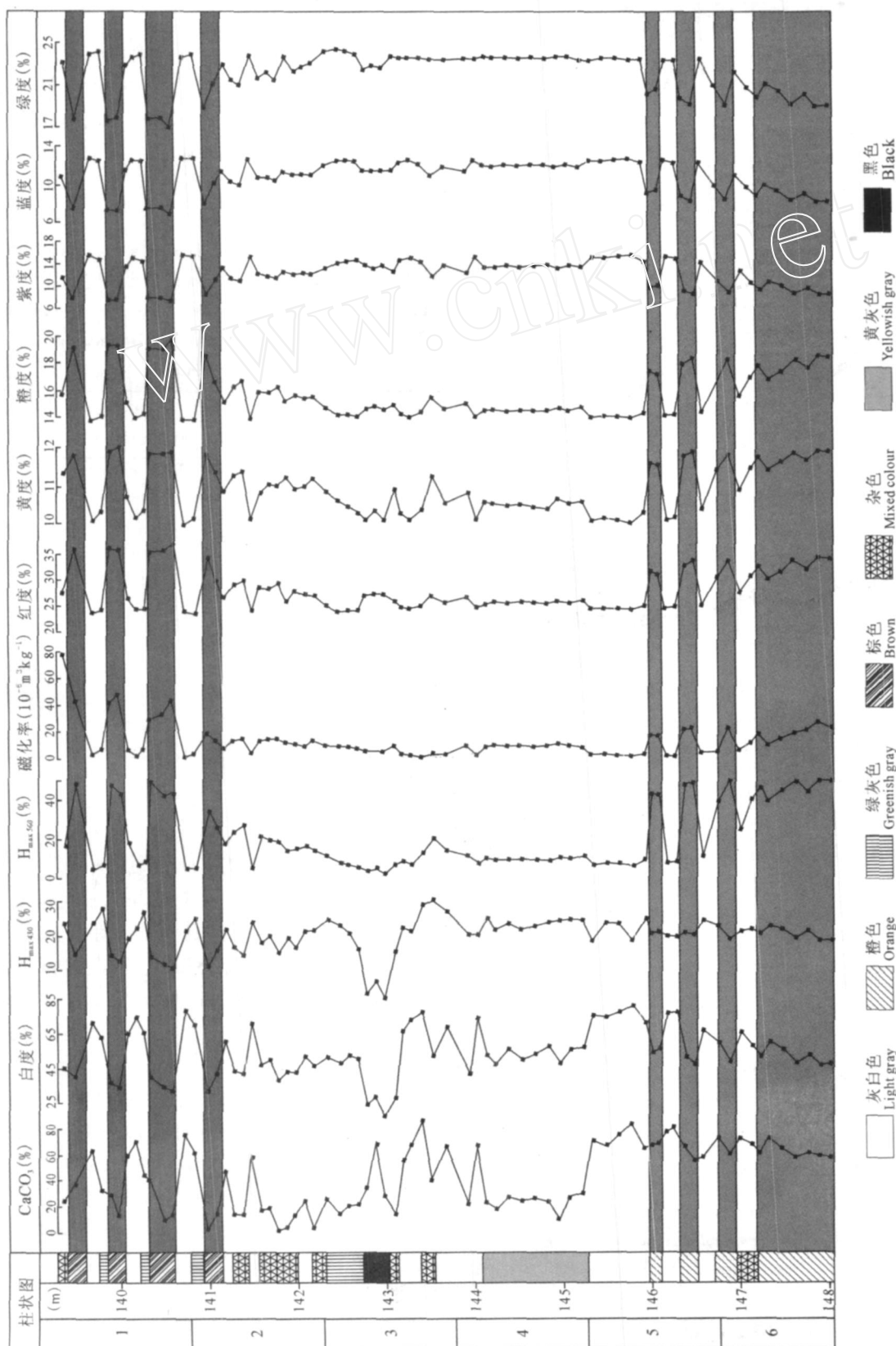


图 3 CaCO<sub>3</sub>含量、白度、H<sub>max 660</sub>、H<sub>max 430</sub>、磁化率以及各色光反射率之间的关系  
 Fig. 3 The relationship of the carbonate content, brightness, H<sub>max 660</sub>, H<sub>max 430</sub>, magnetic susceptibility and reflectivities of the various colors

表 2 活性铁和总铁分布特征统计\*

Table 2 Summarization of the distributing characteristic for reactive iron and Fe<sub>T</sub>

	Fe <sub>Carb</sub>		FeOx <sub>2</sub>		Fe <sub>M</sub>		Fe <sub>R</sub>		Fe <sub>T</sub>	
	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
棕色	0	0	0.96~1.17	1.04	0.15~0.19	0.17	1.14~1.32	1.21	5.07~5.36	5.23
橙色	0~0.02	0.01	0.46~0.53	0.5	0.08~0.09	0.09	0.54~0.64	0.59	2.42~2.54	2.48
灰白色	0~0.03	0.01	0.01~0.03	0.02	0.02~0.04	0.03	0.04~0.06	0.06	0.61~1.59	0.92
绿灰色	0	0	0.04	0.04	0.07	0.07	0.11	0.11	3.39	3.39
黄灰色	0	0	0.09	0.09	0.12	0.12	0.21	0.21	3.37	3.37
黑色	0.14	0.14	0.13	0.13	0.04	0.04	0.31	0.31	1.89	1.89
杂色	0~0.03	0.01	0.09~0.53	0.38	0.03~0.16	0.11	0.15~0.68	0.5	0.6~4.98	3.43

注:各项分析结果均由百分含量表示(%)。Fe<sub>Carb</sub>、FeOx<sub>2</sub>、Fe<sub>M</sub> 分别代表沉积物中铁的碳酸盐结合态、可还原氧化物(针铁矿和赤铁矿)和磁铁矿;Fe<sub>R</sub> 为各项活性铁相加之和;Fe<sub>T</sub> 为总铁含量。

表 3 活性铁与总铁比值特征统计

Table 3 Summarization of the ratio between reactive iron species and total iron

	Fe <sub>Carb</sub> /Fe <sub>T</sub>		FeOx <sub>2</sub> /Fe <sub>T</sub>		Fe <sub>M</sub> /Fe <sub>T</sub>		Fe <sub>R</sub> /Fe <sub>T</sub>	
	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
棕色	0	0	0~0.19	0.13	0.03~0.04	0.03	0.22~0.25	0.23
橙色	0~0.01	0	0.18~0.22	0.2	0.03~0.04	0.03	0.21~0.26	0.24
灰白色	0~0.04	0.01	0.01~0.05	0.02	0.03~0.05	0.04	0.04~0.1	0.07
绿灰色	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
黄灰色	0	0	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.06
黑色	0.07	0.07	0.07	0.07	0.02	0.02	0.16	0.16
杂色	0~0.05	0.02	0.1~0.15	0.12	0.03~0.05	0.04	0.13~0.25	0.18

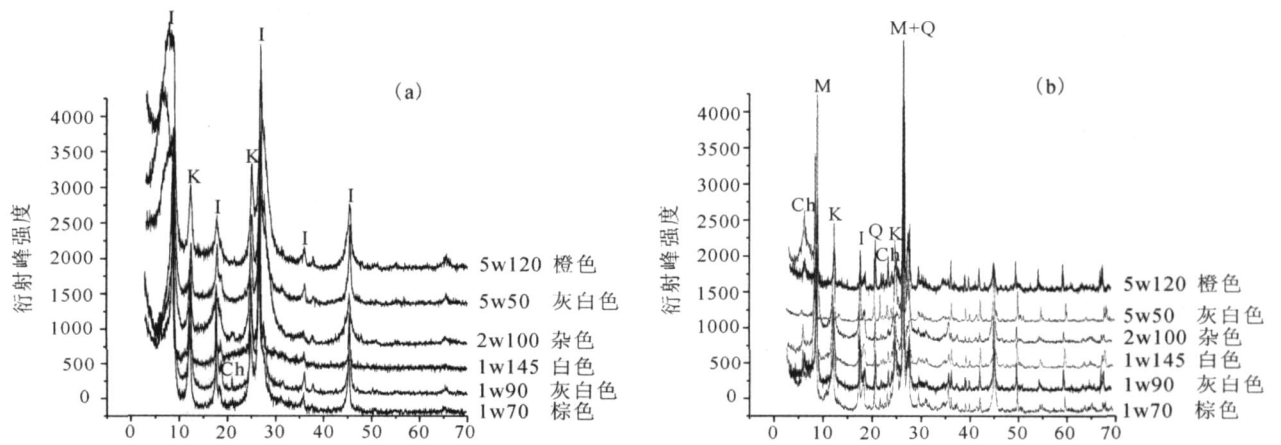


图 4 ODP 1049C 孔 12X 岩芯样品 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern for the samples in the 12X core from ODP Hole 1049C

(a) —小于 2 μm 的样品; (b) —大于 2 μm 的样品; I—伊利石; K—高岭石; Ch—绿泥石; Q—石英; M—云母

(a) —XRD pattern for the samples of the < 2 μm fraction; (B) —XRD diagram for the samples of the > 2 μm fraction;

I—Illite; K—Kaolinite; Ch—Chlorite; Q—Quartz; M—Mica

其平均值分别为 1.04%、1.21%、5.23%，灰白色样品中相对应的含量最低，其 FeOx<sub>2</sub>、Fe<sub>R</sub> 和 Fe<sub>T</sub> 平均值分别为 0.02%、0.06%、0.92%。橙色样品 FeOx<sub>2</sub> 含量次高，平均值为 0.5%。黑色样品所含 Fe<sub>Carb</sub> 最高，其值为 0.14%，而棕色、绿灰色、黄灰色样品均没有铁的碳酸盐结合态检出。Fe<sub>M</sub> 在所有颜

色的样品中含量均较低，在棕色样品中最高(平均为 0.17%)，在灰白色样品中最低(0.03%)。

由于样品中各种活性铁的百分含量显然受到总铁含量的影响，因此利用样品的总铁含量对各种活性铁含量进行标准化，可更为详尽地考证沉积物中活性铁的分布特征，以反映沉积环境的变化

(Poulton et al., 2002)。从标准化结果(表 3)看来,橙色样品的  $FeOx_2/Fe_T$  最高(平均为 0.2),其次是棕色样品,比值为 0.13,黑色样品为 0.07,绿灰色、灰白色、黄灰色样品含量平均值仅 0.01~0.03。 $Fe_M/Fe_T$  则相差不大,平均为 0.02~0.04。棕色和橙色样品  $Fe_R/Fe_T$  平均值分别为 0.23 和 0.24,明显高于其它颜色样品。

### 3.5 粘土矿物

从 74 个 ODP 样品中挑选出 15 个有代表性的不同颜色的样品,根据离心机转速的不同,分别获得小于  $2\mu m$  和大于  $2\mu m$  的两部分矿物: $<2\mu m$  的主要为粘土矿物,质量百分含量最高为 36%(样品号:3w20,绿灰色 5GY 8/1),含量最低的为 2%(样品号:5w50,灰白色 N8)。而棕色样品粘土矿物含量普遍较高(表 1)。

X 射线衍射分析结果如图 4:小于  $2\mu m$  的部分,不管颜色如何,粘土矿物种类多为伊利石和高岭石,另有少量绿泥石。大于  $2\mu m$  的部分,则以云母和高岭石为主,另外绿泥石和石英也出现较多。

概括来讲,样品均含伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等粘土矿物。伊利石含量最高,高岭石其次,而绿泥石在小于  $2\mu m$  的样品中比较少见,在大于  $2\mu m$  的样品中均有出现,但含量很低。以上数据说明粘土矿物的分布与样品颜色没有直接关系,很可能反映当时陆源输入稳定,物源区气候变化不大。

## 4 讨论

### 4.1 红色的矿物学原因

颜色是沉积物最直接的感观特征之一,它是人眼对于波长在可见光范围内的电磁波辐射产生的一种视觉刺激反应。已有的研究显示,许多沉积物的颜色都是由铁氧化物控制的(Ji et al., 2001; Gosan et al., 2002),如黄土、古土壤、大洋沉积物等。沉积物的红颜色,往往被归因于赤铁矿的出现,而黄色,则被归因于针铁矿(Yang et al., 2001)。我们的研究证实,ODP 1049C 孔大洋红层(包括棕色和橙色)的致色矿物确实是赤铁矿和针铁矿,证据有三:漫反射光谱表明,棕色和橙色样品中出现了赤铁矿和针铁矿的特征峰(图 2),而其它颜色的样品均没有赤铁矿和针铁矿的特征峰出现; CBD 试验去除铁氧化物(包括赤铁矿和针铁矿)后,先前棕色和橙色的样品无一例外均变为灰白色;活性铁数据表明,棕色和橙色样品  $Fe_R/Fe_T$  平均值分别为 0.23 和 0.24,明显高于其它颜色样品,与现代大陆边缘和深海沉积物(分别

为 0.25 和 0.28)大体相当(Poulton et al., 2005),略高于侏罗纪和白垩纪其他非红色海相沉积物(0.16)(Poulton et al., 1998),低于现代大洋红色粘土(0.37)(Poulton et al., 2005)和西藏床得组红色页岩(0.296)(Huang et al., 2007)。

磁化率是磁性矿物的种类、含量和颗粒大小的综合反映,其值受源区物质的差异性、成岩期气候条件和降雨量及成岩作用持续的时间等诸多因素的控制和影响。磁化率主要贡献为磁铁矿和磁赤铁矿,赤铁矿为弱磁性矿物(Fine et al., 1993)。从图 3 的磁化率曲线可见,磁化率与红层成良好的正相关关系(磁化率与红色光、橙色光反射率线性回归系数  $R^2$  均为 0.7),而红色主要是由于赤铁矿和针铁矿的存在,因此我们可以进一步推断,导致红色样品中磁化率变化的矿物很可能是赤铁矿(或磁赤铁矿)。

基于以上讨论,红层中赤铁矿、针铁矿的出现是导致样品由白色向红色转变的矿物学原因,而铁氧化物矿物含量的变化是导致磁化率变化的原因。这一点与西藏、意大利陆地剖面的上白垩统大洋红层不同,后者仅出现赤铁矿,而没有针铁矿(Hu et al., 2006)。

### 4.2 大洋红层形成的控制因素

#### 4.2.1 物源区输入

X 射线衍射结果表明,测试的样品,不论颜色如何,均含伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等粘土矿物。伊利石含量最高,高岭石其次,而绿泥石在小于  $2\mu m$  的样品中比较少见,在大于  $2\mu m$  的样品中均有出现,但含量很低。这说明粘土矿物的分布与样品颜色没有直接关系,很可能反映当时物源区输入稳定。

总铁含量在不同颜色的样品中发生变化,说明陆源输入并不稳定。棕色样品中总铁含量达 5.23%,说明陆源输入增加。但有趣的是,橙色样品中总铁含量平均仅 2.46%,略低于灰色样品(3.4%),高于黑色样品(1.9%)和灰白色样品(0.9%)(表 2)。显然,陆源输入这一个因素无法解释红层的形成,古海洋变化同样控制着红层的形成。

#### 4.2.2 古海洋环境

1049C 孔岩芯沉积物出现橙色、棕色、白色、灰色等颜色的高频变化,颜色过渡接触界线清晰,这说明导致红色变化的赤铁矿和针铁矿不可能是成岩作用或陆源输入的结果,后者得到磁性矿物的证实。沉积物中的磁性矿物,按照成因可划分碎屑磁性矿物和自生磁性矿物,一般前者粒度较粗,后者粒度较

细(潘永信等,1996)。本文分析的 1049C 孔 12X 岩芯样品中,铁氧化物粒度极细,在扫描电镜下无法寻找到其踪迹,且分散均一,因此,铁氧化物很可能是自生的,为沉积期低温氧化而成。另外,白垩纪沉积自形成以来没有经历过构造事件,保存极完好的玻璃质浮游和底栖有孔虫壳体、保存完好的壳饰以及壳体内缺乏方解石充填均说明埋深不大,没有经历明显的成岩作用(Norris et al., 1998)。

如果红色样品中赤铁矿和针铁矿是沉积期氧化形成的,这说明沉积物-水界面附近为氧化条件。氧化还原条件主要由有机质堆积速率(生物生产力)和底层水溶解氧含量决定,溶解氧为氧化剂,有机质为还原剂(Morford et al., 1999)。因此,氧化条件的出现,要么是底层水溶解氧含量高,要么是生物生产力低,或者是两者共同作用的结果。目前,我们还无法对溶解氧含量进行约束,现有的数据支持低生产力模式。远洋沉积物中  $\text{CaCO}_3$  含量是反映生物生产力的一个重要指标,原因是前者主要由于钙质生物含量的不同所造成。本文测试的棕色样品  $\text{CaCO}_3$  平均含量最低(21%),灰白色样品  $\text{CaCO}_3$  平均含量为 70%,橙色样品平均值为 64%。很可能生物生产力在棕色样品沉积时期最低,橙色样品沉积时较高,而灰白色沉积时期最高。Macleod 等(2001)通过测试临近的 ODP1050C 孔 Maastrichtian 期沉积物中的有孔虫和全岩的稳定同位素数据,认为红色沉积很可能是低生产力的结果。他们研究发现,当生产力较低时,出现浮游有孔虫  $^{13}\text{C}$  低值和底栖有孔虫  $^{13}\text{C}$  高值,转移到底部的有机碳相对较少,对氧气的需求量减小,使得早期的成岩环境为氧化条件,因此含铁沉积物被氧化成红色。高生产力期间,出现浮游有孔虫  $^{13}\text{C}$  高值和底栖有孔虫  $^{13}\text{C}$  低值,底栖有机碳通量相对较高,导致孔隙水氧气衰竭,成岩环境为还原条件,因此沉积物呈绿色或灰色等。

## 5 主要结论

根据上述的讨论,得出以下几点主要结论:

(1) 漫反射光谱、CBD 试验结果、活性铁数据以及磁化率曲线均表明:红层中赤铁矿、针铁矿的出现是导致样品由白色向红色转变的矿物学原因。磁化率与红层成良好的正相关关系,说明铁氧化物矿物含量的变化是导致磁化率变化的原因。

(2) X 射线衍射结果表明,本试验的样品,不论颜色如何,均含伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等粘

土矿物,这说明粘土矿物的分布与样品颜色没有直接关系,很可能反映当时物源区气候变化不大。但是总铁含量在不同的颜色样品中发生变化,说明陆源输入并不稳定。因此,陆源输入这一个因素无法解释红层的形成。

(3) ODP1049C 孔岩芯沉积物出现橙色、棕色、白色、灰色等颜色的高频变化,颜色过渡接触界线清晰,说明导致红色变化的赤铁矿和针铁矿是沉积期低温氧化的产物。

(4) 棕色样品中  $\text{CaCO}_3$  含量最低,推测红层所对应的氧化条件是由于较低的有机质堆积速率造成的。

致谢:感谢 ODP 提供样品,感谢同济大学刘志飞教授、南京大学蔡元峰博士分别在  $\text{CaCO}_3$  含量和 X 射线衍射方面提供帮助,感谢 B. Huber 博士提供未发表的有孔虫数据作为参考,一并致谢。

## 参 考 文 献

- 胡修棉,王成善. 2007. 白垩纪大洋红层:特征、分布与成因. 高校地质学报, 13(1): 1~13.
- IGCP463/494 秘书处. 2005. “白垩纪大洋红层-海洋/气候响应”研究进展综述. 地学前缘, 12(2): 69~80.
- 潘永信,朱日祥. 1996. 环境磁学研究现状和进展. 地球物理学进展, 11(4): 87~99.
- 王成善,胡修棉. 2005. 白垩纪世界与大洋红层. 地学前缘, 12(2): 11~21.
- Balsam W L, Deaton B C. 1991. Sediment dispersal in the Atlantic Ocean: evaluation by visible light spectral. Reviews in Aquatic Sciences, 4: 411~447.
- Balsam W L, Deaton B C, Damuth J E. 1999. Evaluating optical lightness as a proxy for carbonate content in marine sediment cores[J]. Marine Geology, 161: 141~153.
- Balsam W L, Damuth J E. 2000. Further investigations of shipboard vs shore-based spectral data: implications for interpreting Leg 164 sediment composition. Proceedings ODP Scientific Results 164. Texas: Ocean Drilling Program, Texas A & M University, 313~324.
- Barranco F T, Balsam W L, Deaton B C. 1989. Quantitative reassessment of brick red lutites: evidence from reflectance spectrophotometry. Marine Geology, 89: 299~314.
- Bellier J P, Moullade M, Huber B T. 2000. Mid-Cretaceous planktonic foraminifers from Blake Nose: revised biostratigraphic framework. In Kroon D, Norris, R D, Klaus, A. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 171B, 1~12.
- Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life. Science, 315: 92~95.
- Deaton B C, Balsam W L. 1991. Visible spectroscopy-A rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. Journal of Sedimentary Petrology, 61: 628~632.
- Erbacher J, Hemleben C, Huber B T, Markey M. 1999. Correlating environmental changes during early Albian Oceanic Anoxic Event 1B using benthic foraminiferal palaeoecology. Marine Micropalaeontology, 38: 7~28.
- Erbacher J, Huber B T, Norris R D, Markey M. 2001. Intensified



- thermohaline stratification as a possible cause for an oceanic anoxic event in the Cretaceous period. *Nature*, 409: 325 ~ 327.
- Fine P, Singer M J, Verosub K L. 1993. New evidence for the origin of ferromagnetic minerals in loess from China. *Soil Science Society of America Journal*, 57: 1537 ~ 1542.
- Giosan L, Flood R D, Aller R C. 2002. Paleooceanographic significance of sediment color on western North Atlantic drifts: Origin of color. *Marine Geology*, 189: 25 ~ 41.
- Hu X M, Wang C S, Li X H, Jansa L. 2006. Upper Cretaceous oceanic red beds in southern Tibet: Lithofacies, environments and colour origin. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 49 (8): 785 ~ 795.
- Huang Y J, Wang C S, Hu X M, Chen X. 2007. Burial records of reactive iron in Cretaceous black shales and oceanic red beds from south Tibet. *Acta Geologica Sinica*, 81(3): 463 ~ 469.
- Ji J F, Balsam W, Chen J. 2001. Mineralogic and climatic interpretations of the Luochuan loess section (China) based on diffuse reflectance spectrophotometry. *Quaternary Research*, 56: 23 ~ 30.
- Jones G A, Kaiteris P. 1983. A vacuum gasometric technique for rapid and precise analysis of calcium carbonate in sediments and soils. *Journal of Sedimentary Petrology*, 53: 655 ~ 660.
- Judd D B, Wyszecski G. 1975. *Color in Business, Science, and Industry*. New York: John Wiley and Sons, 553.
- MacLeod K G, Huber B T, Pletsch T, Röhl U, Kucera M. 2001. Maastrichtian foraminiferal and paleoceanographic changes on Milankovitch timescales. *Paleoceanography*, 16(2): 133 ~ 154.
- Mehra O P, Jackson M L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7: 317 ~ 327.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 1735 ~ 1750.
- Norris R D, Kroon D, Klaus A, et al. 1998. *Proceedings of the ODP, Initial Reports*, 171B. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Poulton S W, Bottrell S H, Underwood C J. 1998. Porewater sulfur geochemistry and fossil preservation during phosphate diagenesis in a Lower Cretaceous shelf mudstone. *Sedimentology*, 45: 875 ~ 887.
- Poulton S W, Raiswell R. 2002. The low temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*, 302: 774 ~ 805.
- Poulton S W, Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214: 209 ~ 221.
- Raiswell R, Buckley F, Benner R A. 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58: 812 ~ 819.
- Raiswell R, Newton R, Wignall P B. 2001. An indicator of water-column anoxia: resolution of biofacies variations in the reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54: 149 ~ 155.
- Rock-Color Chart Committee. 1991. *Rock Color Charts*. Geological Society of American.
- Yang S L, Fang X M, Li J J, An Z S, Chen S Y, Fukusawa H. 2001. Transformation functions of soil color and climate. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 44: 218 ~ 226.

## Origin of the Aptian Albian High Cyclic Oceanic Red Beds in the ODP Hole 1049C, North Atlantic :Mineralogical Evidence

HAN Zhiyan<sup>1)</sup>, HU Xiumian<sup>1)</sup>, JI Junfeng<sup>1)</sup>, HUANG Yongjian<sup>2)</sup>, HUANG Zhicheng<sup>1)</sup>

1) Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093;

2) Research Center for Tibetan Plateau Geology, China University of Geosciences (Beijing), 100083

### Abstract

The Aptian-Albian sediments in the ODP Leg 171B Hole 1049C are characterized by a high frequency of cyclothems between oceanic red beds and grey, or white depositions. To better understand the origin of the red beds, research on the mineralogy, geochemistry and sedimentology was carried out by way of Diffuse Reflectance Spectrometry (DRS), magnetic susceptibility and reactive iron analysis. Our data show that hematite and goethite are the minerals responsible for the red color of the red beds. Characteristic peaks of hematite and goethite occur in brown and orange samples, and their averaged  $Fe_R/Fe_T$  values are 0.23 and 0.24 respectively, obviously different from those of other samples. The good positive correlation between magnetic susceptibility and red beds suggest that the magnetic susceptibility changes due to the variety of the hematite or maghemite composition. X-ray Diffraction results reveal that all of the samples, no matter what color they are, contain illite, kaolinite, chlorite and montmorillonite. Their distribution has no correlation with the color, which probably reflects stable climate of the source area at that time when deposited. The samples from Hole 1049C show a high frequency cyclothems in orange, brown, white, gray, and the interface of different colors is clear, which indicates that hematite and goethite are the results of oxygenation at a low temperature. Brown samples with a low carbonate content probably indicates that oxidizing environment to which red beds are corresponding, results from a low rate accumulation of organic materials.

**Key words:** oceanic red beds; ODP Hole 1049C; early Cretaceous; North Atlantic