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1),胡修棉1),季峻峰1),黄永建2),黄志诚1)

1) 南京大学地球科学系,南京,210093;

2) 中国地质大学(北京)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,FeR/FeT 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,说明赤铁矿(或磁赤铁矿)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 CaCO₃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,进行了一系列的试 验: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,是 ODP171B 航次水深最深的一个站位。 白垩纪时古纬度为~23oN,沉积相主要以远洋斜坡 相为主,处于碳酸钙补偿深度(CCD)之上,沉积速率 为 6 m/Ma。根据地层年代,将钻取的白垩纪沉积 自下而上依次划分为四个岩性段(Norris et al., 1998):

IVA(Aptian晚期一Albian中期):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

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

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

括一层厚约 46 cm 的黑色页岩,这一层破坏了原有 的旋回变化,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(Erbacher et al., 1999)。

IIID(Campanian 晚期):深132.0~132.4 m,厚 17 cm,为一硬底建造,主要由白色钙质超微化石软 泥(N7)组成,有孔虫丰度较高,含生物潜穴和铁富 集沉积物。与上下接触层均呈不整合关系。

IIIC(Maastrichtian 期): 深 125.6~132.0 m, 厚 6.4 m,主要由层状浅黄色(10Y8/1)(ROCK-COLOR CHART, 1991,下同)有孔虫钙质超微化 石软泥和淡黄绿色(10GY8/1)有孔虫钙质超微化石 白垩组成,并含有黄铁矿。每一层厚 3-5 cm,且颜 色不一,上部接触层保存最好。

IIIB(古新世早期一Maastrichtian晚期):深 106.1~125.6 m,厚 19.5 m,由绿灰色(5GY6/1)、 浅灰色(5Y7/2)、浅绿色(10GY7/1)粘土状含钙质 超微化石软泥和粘土状含钙质超微化石白垩组成。 这些沉积物为板状,受轻微的生物扰动,上下接触层 之间颜色转变明显。此单元中包含白垩纪-第三纪 (K/T)界线,位于 113.07 m 深处,厚 10 cm。



Fig. 1 Location of the ODP Leg 171B Site 1049 (modified from Norris et al., 1998)

2 样品与测试方法

2.1 样品

本文以 ODP171B 航次 1049C 孔 IVA 岩芯段 中的 12X 岩芯为研究对象,样品的采集深度为 139. 3~148.1 m,厚 8.8 m,采样间距 10~15 cm,共 74 个样品。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(Oceanic Anoxic Event 1b)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℃)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%的硫酸钡白板进行对比,获得反射光光谱值。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 CaCO3含量测试

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: $CaCO_3 + 2HCl = CaC1_2 + CO_2 + H_2O$ 为原理,采用法国 NEP18— 508 碳酸钙分析仪,通过测量反应前后 CO₂的体积 差即气体定量分析技术(Jones et al., 1983)来计算 样品中 CaCO₃的含量,精度为 $\pm 2\%$ 。

2.4 磁化率测量

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 活性铁分析

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 FeEx,以下主 要用简称)、碳酸盐结合态(FeCarb)、易还原氧化铁 (铁水氧合物及纤铁矿,FeOx1)、可还原态氧化铁 (针铁矿与赤铁矿, $FeOx_2$)、磁铁矿(FeM)、层状硅 酸盐铁(FePr)、黄铁矿(FePy)、剩余铁(由总铁减去 上述各种形态铁的总和,FeU)。对于年代较老的沉 积物,基本不需要分析 FeEx 和 FeOx,,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 FeCarb、FeOx2、FeM分析,并由各个分量相加得到 活性铁(FeR)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、 H₂O₂,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 NaHCO₃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 Na₂S₂O₄(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级矿物的提取。分 别将大于 2 μm 和小于 2 μm 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-IIIA 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, 20 扫描范围 20~320,步宽 0.010。

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(5YR)、橙色(10YR)、灰白色(N8-N9)、绿灰 色(5GY)、黄灰色(5Y)、黑色(N2)、杂色(不同颜色 混和的结果)七种(图 2)。棕色样品以 5YR5/6, 5YR4/4 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 10YR7/ 4,10YR6/6 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 5GY6/1, 5GY8/1 为主,黄灰色样品以 5Y8/1,5Y6/1 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,即缺乏赤铁矿特征 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~





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

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 R²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 R²分别为 0.86、0.90、0.88。400~450 nm 为针铁矿次特征峰出现的波段,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_{max430})与各色光的反射率无线性关系,两者之间 的线性回归系数 R²均小于 0.23。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 CaCO3含量

碳酸钙含量主要受大洋表层生产力、深海碳酸 盐溶解和陆源物质的稀释作用三种因素的控制,且 与海水的温度、钙质生物碎屑沉积、海水 CaCO₃ 饱 和度以及酸碱度有关(拓守廷等,2006)。

表 1 样品的 CaCO₃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,

${<}2~\mu m$ minerals content and ${>}2~\mu m$ minerals content

	CaCO₃含量	磁化率	<2 µm 矿物	>2 μm 矿物	
	(%)	$(10^{-6}\mathrm{m^{3}kg^{-1}})$	含量(%)	含量(%)	
控点	3-41	18.7-47.8	15-31	17-21	
你巴	(21)	(36.8)	(25)	(20)	
禄広	56-73	5.6-27.8	9.3-12	4.3-7	
位巴	(64)	(18.5)	(10.6)	(5.7)	
绿灰色	15-63	4.7-10.1	2.6	2	
	(33)	(8.0)	30		
共大な	10-30	9.2-12.2	20.0	10.0	
<u> </u>	(24)	(10.3)	20.3	10.3	
灰白色	56-84	2.2-4.8	2-15	1-4.7	
	(70)	(3.4)	(8)	(2.8)	
黑色	29-69	5.3-6.3	-		
	(44)	(5.8)	1	4.7	

of the samples

注:括号内为平均值。

从表1知:灰白色样品 CaCO₃平均含量最高, 为70%,其最小值为56%,最大值为86%。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 CaCO₃平均含量较低,只有 24%,棕色样品 CaCO₃平均含量最低,为21%。根 据扫描电镜照片观察,样品中除了含有大量粘土矿 物外,还有大量的有孔虫钙质超微化石,以及少量的 硅质生物碎屑。 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%,如图3, CaCO₃含量与白度成正比的关系,说明CaCO₃对样 品的颜色起"稀释"的作用,不改变沉积物的颜色类 型,但决定着颜色的亮度,即CaCO₃含量越高,亮度 越高。另一方面,这也印证了Balsam et al. (1999) 提出的海洋沉积物可以快速通过白度来反演 CaCO₃含量。

3.3 磁化率

棕色样品的平均磁化率最高,为 36.8×10⁻⁶ m³ kg⁻¹,最小值为 18.7×10⁻⁶ m³ kg⁻¹,最大值为 47.8 ×10⁻⁶ m³ kg⁻¹。橙色样品其次,平均值为 18.5× 10^{-6} m³ kg⁻¹。灰白色样品的磁化率最低,平均值只 有 3.3×10⁻⁶ m³ kg⁻¹,最小值为 1.4×10⁻⁶ m³ kg⁻¹, 最大值为 4.8×10⁻⁶ m³ kg⁻¹(表 1)。根据测得的磁 化率值,建立其与颜色反射率、H_{max 560}、H_{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 R²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 R²分别为 0.72、0.69、0. 64。磁化率与 H_{max 560} 基本成正相关关系(R²=0. 57),与 H_{max 430}之间无相关性(R²=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 FeOx₂、FeR 和 FeT 含量明显偏高, 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 FeOx₂、FeR 和 FeT 平 均值分别为 0.02%、0.06%、0.92%。橙色样品 FeOx₂含量次高,平均值为 0.5%。黑色样品所含 FeCarb 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。FeM 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,可更为详尽的考证沉积物中 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FeOx₂/FeT最高(平均为0.2),其次是

表 2 活性铁和总铁分布特征统计*

	FeCarb		$\rm FeOx_2$		FeM		${ m FeR}$		FeT	
	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

Table 2 Summarization of the distributing characteristic for reactive iron and FeT

*注:各项分析结果均由百分含量表示(%)。FeCarb、FeOx2、Fe-M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;FeR为各项活性铁相加之和;FeT为总铁含量。

Table 3 Summarization of the ratio between reactive iron species and total iron										
FeCarb/FeT		$FeOx_2/FeT$		FeM	FeR/Fe1					
范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围				

汞 爻 沽性驮与忌驮比值符征巯

	recur	recurb/rer		10012/101		1 01/1 01		1 010/ 1 0 1	
	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 3 Fig.3

6





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。 FeM/FeT则相差不大,平均为 0.02~0.04。棕色 和橙色样品 FeR/FeT 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 μm 和大于 2 μm 的两部分矿物:<2 μm 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 μm 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 μm 的部分,除了伊利石和高岭石 外,绿泥石的峰也出现较多,另外还出现有石英的峰。 经过乙二醇饱和的样品则出现有蒙脱石的峰。

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 μm 的样品中比较少见,在大于 2 μm 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

颜色是沉积物最直观的形态特征之一,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。漫反射光谱测量技术对铁的氧化 物和氢氧化物非常的敏感。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; Giosan 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,证据有三:1)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; 2)CBD 试验祛除铁氧化物(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; 3)活性铁数据表明,棕色和橙色样品 FeR/FeT 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)。从标准化结果(表 3)看来, 橙色样品的 $FeOx_2/FeT$ 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、黄灰色样品的 FeOx₂/FeT 平均值仅 0.01 ~ 0.03

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 R²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论,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,而赤铁 矿(或磁赤铁矿)的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; Hu and Cheng, in press)。

4.2 大洋红层形成的控制因素

4.2.1 物源区输入

海洋沉积物中粘土矿物组合及其变化不仅记录 了搬运、再沉积和环境演化的重要信息,对研究海区 的沉积物来源和特征以及对探讨陆源物入海后的运 移沉淀规律和沉积过程有意义,而且还反映了源区 气候冷、暖周期性旋回,为古环境再造提供了有力的 证据(陈忠等,2000)。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。伊利石含量最高,高岭石其 次,而绿泥石在小于2μm的样品中比较少见,在大 于2μm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 反映当时物源区气候变化不大。

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、保存稍完好的壳饰以 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,这说明沉积物一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,我们的数据支持低生 产力模式。远洋沉积物中 CaCO₃ 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 CaCO3平均含量最低(21%),灰白色样品 CaCO3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 et al. (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 δ¹³C 低值和底栖有孔虫 δ¹³C 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 δ¹³C 高值和底 栖有孔虫 δ¹³C 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。

ODP 1049C 孔 Aptian-Albian 时期浮游和底栖 有孔虫氧同位素数据(Erbacher et al., 2001; Huber,未发表数据)表明,除了黑色页岩沉积之外, 其它颜色的沉积物沉积时期,底栖有孔虫与浮游有 孔虫 δ¹⁸O 值差异并不明显,这说明该时期海洋垂直 温度梯度小,表层水温度大致在 12℃,而底层水温 度大致在 9℃。在这样的条件下,海水以垂直交换 为主,通常底层水团不发育。

5 主要结论与存在的问题

根据上述的讨论结果,我们得出以下几点主要 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,说明赤铁矿(或磁赤 铁矿)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 CaCO₃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。

同时工作中还存在以下几点问题,需要做进一步的研究:

(1)因赤铁矿和针铁矿颗粒非常细小而且含量 很低,扫描电子显微镜的分辨率难以观察,需要进行 纳米尺度的超微结构(如高分辨率透射电镜)分析, 从而准确鉴别矿物相。

(2)由于缺乏赤铁矿和针铁矿的定量数据,无法 对这两种矿物导致颜色变化进行更细致的研究。需 要进一步对铁氧化物进行定量研究。

(3)磁赤铁矿的存在与否目前尚不清楚,需要进 一步进行磁性矿物学研究。

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 CaCO₃ 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

- 陈忠,颜文. 2000. 海洋沉积粘土矿物与古气候、古环境演化的响应 的研究进展. 海洋科学,24(2):25~27.
- 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.
- 拓守廷,刘志飞,成鑫荣,赵泉鸿. 2006. 南大西洋渐新世初碳酸盐 记录(ODP1263 站). 地球科学进展,21(8):800~805.

- 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. Texa: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 $\sim 632.$
- 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. Paleoceanographic significance of sediment color on western North Atlantic drifts: I-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.
- Hu X M, Cheng W B. 2007. Origin of the Cretaceous Oceanic Red Beds (CORBs) as interpreted by Visible Reflectance and Inorganic Geochemistry from the Vispi Quarry Section, Central Italy. In: Scott R., Hu X., Wang C., Wagreich M., Jansa L., eds. Proceedings of the IGCP463/494: "Cretaceous Oceanic Red Beds: Composition, Chronostratigraphy, Origins, and Palaeoceanographic/Paleoclimatic Significance ", SEPM Special Publication. in press.
- 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 gasometic technique for rapid and precise analysis of calcium carbonate in sediments and soils. Journal of Sedimentary Petrology, 53: 655~660.
- Judd D B, Wyszecki G. 1975. Color in Business, Science, and Industry. New York: John Wiley and Sons, 553.
- MacLeod K G, Huber B T, Pletsch T, R? hl 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. Claya 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, KlausA, 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, Wignal P B. 2001. An indicator of watercolumn 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 evidences

HAN Zhiyan¹⁾, HU Xiumian¹⁾, JI Jun feng¹⁾, HUANG Yong jian¹⁾, HUANG Zhicheng¹⁾

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 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 is 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 which are responsible for the red coulor of the red beds. Characteristic peaks of hematite and goethite occure in brown and orange samples, and their averaged FeR/ FeT values are 0. 23 and 0. 24 respectively, obviously different from 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 colors they are, contain illite, kaolinite, chlorite and montmorillonite. Their distributions have no correlation with the colors, which probably reflects stable climate of the resource area at that time when deposited. The samples from Hole 1049C show 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 low temperature. Brown samples with low carbonate content probably indicates that oxidizing environment to which red beds are corresponding, results from low rate accumulation of organic materials.

Key words: oceanic red beds; ODP Hole1049C; Early Cretaceous; North Atlantic