

# 现代大洋红色粘土与白垩纪大洋红层元素地球化学对比

程文斌<sup>1)</sup>, 顾雪祥<sup>1)</sup>, 胡修棉<sup>2)</sup>, 李有核<sup>1)</sup>, 董树义<sup>1,3)</sup>

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083; 2) 南京大学地球科学系, 南京, 210093;

3) 成都理工大学地球科学学院, 成都, 610059

**内容提要:**现代大洋红色粘土形成于沉积速率和生产力都极低、相对氧化的深海环境(CCD 界面之下), 在元素地球化学上有以下特征: ① 主量元素中 Fe 主要为陆源输入, 低度富集, 但  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  值很高, 主要以  $Fe^{3+}$  为主; Mn 主要以  $MnO_2$  自生沉积, 高度富集; Ca 强烈亏损; ② 微量元素 Co、Cr、Cu、Ni、V、Zn 在红色粘土中基本为低度富集, 个别富集程度异常高者, 可能受到热液的影响; ③ 红色粘土中 Ce 出现强烈的正异常, 这是沉积速率极低的相对氧化条件下, Fe-Mn 氧化物\氢氧化物吸附沉积所致; ④ 红色粘土中有机碳含量极低, 而且反映生产力状况的 Si、P、Ba 均表现为亏损-低富集, 反映了极低的生产力。极低的沉积速率和生产力很可能在红色粘土的形成过程中起主导作用。白垩纪大洋红层元素地球化学特征与现代大洋红色粘土有很大的相似性, Fe 主要以  $Fe^{3+}$  为主, Mn 富集; Co、Cr、Cu、V、Zn 亏损-低度富集; 有机碳含量极低, Si、P、Ba 亏损-低度富集, 但细节上两者又存在一些不同: 大洋红层中 Ca 出现高富集, 反映其沉积在 CCD 界面之上或附近; 大洋红层中 Mn 主要为  $MnCO_3$ , 这是 CCD 界面附近或之上,  $MnO_2$  随埋藏加深被还原所形成; Ce 在红层中出现强烈负异常, 说明底层水中 Ce 亏损, 暗示了 Ce 亏损的氧化洋流。由于白垩纪大洋红层的沉积速率普遍高于现代大洋红色粘土, 其形成主要受氧化的底层洋流控制。这种富氧洋流很可能是 C/T 缺氧事件后大气  $CO_2$  降低、氧含量增加、全球变冷, 使得海水溶解氧浓度相应增加所形成。

**关键词:** 元素地球化学; 现代大洋红色粘土; 白垩纪大洋红层; 富集系数; 生产力

现代大洋红色粘土早在 19 世纪(1872~1875 年)就被科学家所发现(Bryant et al., 1988), 后来进一步研究表明该红色粘土在各大洋中有着广泛的分布, 在大洋沉积物中的比例为: 太平洋 49%, 大西洋 26%, 印度洋 25%(Anderson, 1986)。现代大洋中的红色粘土仅出现在远洋相的深海中, 沉积物主要为风搬运的各种粘土矿物和细粒矿物, 碳酸盐含量极低, 沉积速率极小(Glasby, 1991)。红色粘土其主要成分与标准页岩相当, 但富集一些元素, 如变价元素 Mn、Co、Cu、Ni 和 Ba(Glasby, 1991)。铁多以三价形式出现在沉积物中, 致使沉积物颜色以红色为主。

“白垩纪大洋红层”是我国学者在追踪和研究大洋缺氧事件和黑色页岩的过程中, 发现在缺氧事件的黑色页岩之后, 有一种与之呈鲜明对比的红色大洋沉积物出现, 后确认其在东西特提斯甚至全球范围内广泛分布(Wang et al., 2004)。这里的大洋红

层是指深水远洋、半远洋环境下, 在富氧条件下形成的一套以红色-紫红色为主的沉积物。大洋红层内有机质极低, 岩石类型包括灰岩、泥灰岩、钙质页岩、页岩/泥岩以及硅质岩, 沉积环境主要以大陆斜坡-深水盆地为主(王成善等, 2005)。对西藏白垩纪大洋红层床得组的研究表明, 红层内有机碳含量极低, 平均含量 0.11%;  $Fe^{2+}$  偏低,  $Fe^{3+}$  偏高, 全铁含量基本不变, 镜下观察, 无论是页岩还是灰岩、硅质岩, 基质部分均出现氧化的赤铁矿浸染现象。 $Fe^{3+}$  偏高是造成岩石呈红色的主要原因(Wang et al., 2005)。

鉴于以上两种沉积物 3 价铁含量都相对较高, 本文在普遍收集现代大洋红色粘土和白垩纪大洋红层的元素地球化学数据的基础上, 通过分析现代大洋红色粘土的沉积环境和元素地球化学特征, 并与白垩纪大洋红层的元素地球化学特征对比, 以探索白垩纪大洋红层的沉积环境。

注: 本文为国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号 2006CB701402-05)资助的成果。

收稿日期: 2007-09-28; 改回日期: 2007-12-03; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 程文斌, 男, 1982 年生。硕士。矿物学、岩石学、矿床学专业。

## 1 沉积环境对元素地球化学的制约

现代大洋研究表明,沉积物的氧化还原性主要为表层水的氧化还原条件所决定,而表层水氧化条件主要受沉积速率、表层水生产力和溶解氧含量的控制(Morford et al., 1999)。现代大洋红色粘土与白垩纪大洋红层的形成有什么异同,关键在于溶解氧含量、低沉积速率和表层水生产力在两者的形成过程中谁占主导地位。在开阔的深海环境中,低沉积速率和低海水生产力导致有机碳的堆积速率极低,在底层水溶解氧相对较高的条件下,氧扩散到沉积物中的速率大于沉积有机质降解所需要的氧速率,有机碳硝酸盐还原作用就不发生,形成如太平洋红色粘土的红色沉积(Bender et al., 1984)。在封闭的海洋条件下,由于缺乏海水交换导致含氧不足,低沉积速率和低生产力也会导致有机碳富集的黑色沉积(如地中海和黑海黑色腐殖泥)。高生产力和高沉积速率一般出现在上升流地区,通常与含氧量最小层相联系,形成富含有机质的黑色沉积(Canfield, 1994)。由于不同的元素在不同的环境下有着不同的行为和沉淀机制,因此能作为反映沉积环境的重要指标。以下先讨论元素在不同环境中的沉淀机制和环境指示。

## 2 元素在海水中的沉淀机制及环境指示

现代海洋沉积物中,所有元素主要有 4 种来源:陆源碎屑输入、热液来源、生物成因和早期成岩富集。Si 不仅存在于长石、石英和粘土矿物的晶格之中,生物作用也能形成无定形的蛋白石(Treppke et al., 1996),在一定程度上能反映海水生产力情况(Schmitz et al., 1997)。Fe 在强还原条件下,以 Fe 的硫化物(黄铁矿)沉淀富集(Lyons et al., 2006),在氧化条件下,Fe<sup>2+</sup>被氧化成 Fe<sup>3+</sup>,形成 Fe 的氧化物/氢氧化物沉淀(Haese et al., 1998; Konig et al., 1999; Giosan et al., 2002)。Mn 和 Fe 类似,在氧化条件下形成 MnO<sub>2</sub>,在还原条件下又很容易被还原淋滤,但在正常条件下,Mn 不会形成稳定的硫化物(Böttcher et al., 1997; Huckriede et al., 1996)。Ca 和 Mg 主要存在于碳酸盐中。P 是营养元素,在沉积物中与有机碳的埋藏有联系,现代海洋研究表明在有较高生产力的上升流地区,广泛存在着 P 的富集(Brumsack et al., 2006),此外,P 的富集受 Fe-Mn 循环的影响(Piper et al., 2004; Wang

et al., 1996),被 Fe-Mn 的氧化物/氢氧化物所吸附而共同沉淀。此外热液作用也可能导致 Si、Fe、Mn 等元素的相对富集(Maching et al., 1986)。Al 通常存在于由风或河流搬运的粘土矿物的晶格之中,很少受其他因素的影响。由于 Al 在海水中含量很低,在高生产力地区也是如此(Murray et al., 1993),通常能代表陆源输入。Ti 也有和 Al 类似的性质,但 Ti 通常存在于重矿物中,在一定程度上能反映水动力情况(Dellwig et al., 2000),此外由于重矿物通常由河流搬运入海,Ti/Al 的变化还能反映海平面的变化(Pujol et al., 2006; Sageman et al., 2003)。

微量元素 Co、Cr、Ni、V 对氧化还原条件非常敏感,通常在缺氧环境中富集。这是因为在缺氧环境中,这些元素形成的低价态化合物的溶解度远比氧化态低,此外在有机质的影响下,还能形成有机配位体进入沉积物。在氧化条件下,这些元素的沉淀与 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的吸附有关。例如:V 在氧化条件下,以 HVO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子的形式存在,与 Mn 循环紧密联系(Hastings et al., 1996),很容易被 Fe-Mn 氢氧化物所吸附(Wehrli et al., 1989)。在中等还原条件下,V(V)被还原成 V(IV),形成钒氧根离子 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>、羟基类 VO(OH)<sup>3-</sup> 以及不溶的氢氧化物 VO(OH)<sub>2</sub>。V(IV)离子可能通过表面吸附或形成有机金属配位体进入沉积物中(Morford et al., 1999)。在强还原条件下,V 能被还原成 V(III),以卟啉类或氧化物 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氢氧化物 V(OH)<sub>3</sub> 的形式沉淀(Wanty et al., 1992)。Zn、Cu 都具有微量营养元素的特征,在氧化条件下,主要以 Cu<sup>2+</sup>、CuCl<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、ZnCl<sup>+</sup> 的形式存在,但都很容易与腐殖酸形成配位体(Calvert et al., 1993; Algeo et al., 2004),或被 Fe-Mn 氧化物所吸附(Fernex et al., 1992; Naimo et al., 2005)。在缺氧条件下,尤其是强还原的硫化环境,Cu、Zn 能与黄铁矿形成硫化物固溶体,或以自生硫化物的形式沉淀形成高富集(Morse et al., 1999)。Ba 在水体中主要以硫酸钡的形式沉淀。海相硫酸钡的具体形成过程还不很清楚,可能与生物和非生物过程都有关系(Bernstein et al., 1992, 1998),但在具有较高生产力上升流地区和缺氧事件的黑色页岩中,通常能发现高含量的 BaSO<sub>4</sub>,目前已成为运用最为广泛的微量元素古海洋生产力指标(McManus et al., 1998; Brumsack et al., 2006; Scopelliti et al., 2006)。和主量元素类似,微量元素的富集也会受到热液的影响

响,在靠近洋中隆/脊的地方会出现 Zn、Cu、Ba 等微量元素的富集(Glasby et al., 1985)。

以上讨论表明 Al 代表了沉积物/岩的陆源输入,通常用来对其它元素进行标准化(标准化值 = element/Al),标准化后数据可以认为是反映了沉积时的环境(Calvert et al., 1993)。元素地球化学通常通过元素的相对富集和亏损来反映沉积环境的变化。元素的相对富集和亏损程度,通常以 Wedepohl (1971, 1991)提出的平均页岩(AS)作标准计算富集系数(EF 值)来衡量。富集系数计算式为:  

$$EF_{\text{Element}} = (\text{element}/\text{Al})_{\text{Sample}} \div (\text{element}/\text{Al})_{\text{AS}}$$
(Calvert et al., 1993; Tribouillard et al., 2006)。如果  $EF_x > 1$ , 反应了元素 X 相对于平均页岩富集,如果  $EF_x < 1$ , 则说明该元素亏损。虽然标准化数据和富集系数在一些情况下存在着一些问题(Van der Weijden, 2002),但在缺氧事件的研究中得到广泛的应用,取得较好的效果(如: Turgeon et al., 2006; Scopelliti et al., 2006),不失为一种简单可行的方法。

### 3 现代大洋红色粘土地球化学特征

现代红色粘土仅出现在在深海环境中(>4000 米),沉积速率和表层水生产力极低,溶解氧含量相对较高。北太平洋 20°N~60°N, 168°W 红色粘土省深海剖面溶解氧和表层水生产力的研究表明(图 1),太平洋红色粘土的沉积速率和表层水有机碳生产力分别为 <1mm/ka(Muller et al., 1980)和 ~60 g/m<sup>2</sup>/a(Berger et al., 1987),水体中溶解氧含量 O<sub>2</sub> ~4.0ml/l(Reid, 1965)。

现在大洋红色粘土中有机碳(TOC)含量极低和 3 价铁含量相对偏高是其最主要特征,也是其致色的原因。Thomson 等(1984)对大西洋 1044 号钻孔红色粘土的研究数据表明,TOC 为 0.03%~0.12%。大西洋 48 和 52 号钻孔红色粘土中 TOC 为 0.1%~0.2%。ODP145 航线 885/886 号钻孔红色粘土中 TOC 为 0.18%~0.23% (Rea et al., 1993)。Krishnasrami(1975)指出现代大洋红色粘土 >90% 的 Fe 为陆源输入。Thomson 和 Wilson (1984)对大西洋 1004 号钻孔红色粘土研究表明,红色粘土中 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe > 90%, Johnston 和 Glasby (1982)对太平洋红色粘土的研究也表明,Fe 主要以 Fe<sup>3+</sup> 存在,Fe<sup>2+</sup> 含量很低。Lyle(1983)指出,由于红色粘土生产力和沉积速率都极低,在这种情形下,氧扩散到沉积物中的速率大于沉积有机质降解所需要

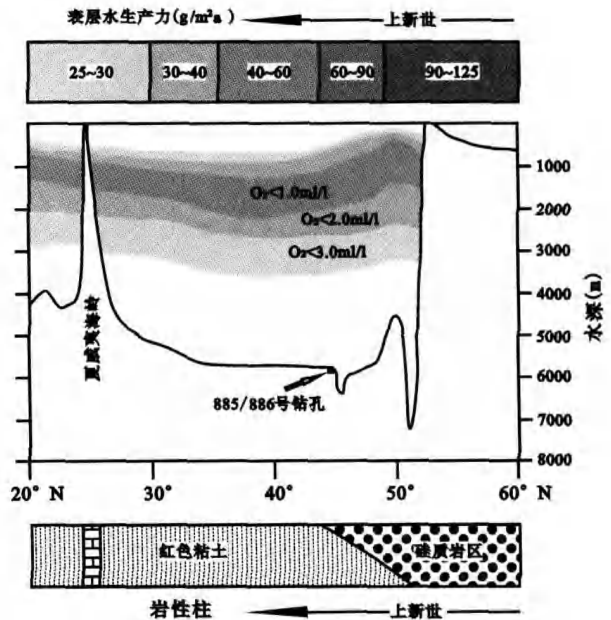


图 1 沿西经 168°、北纬 20°~60°之间的深海剖面及 ODP145 航线 885/886 号钻孔岩心  
(据 Gerald et al., 1996)

Fig 1 Bathymetric profile between latitudes of 20°N~60°N along a longitude of 168°W and the core of ODP145 Site 885/886(after Gerald et al., 1996)

的氧速率,因此现代大洋红色粘土中,TOC 含量极低,而铁多以三价形式出现。

Mn 富集也是大洋红色粘土的重要特征。Krishnasrami(1975)指出 Mn 在红色粘土中主要为自生沉积,相对标准页岩而言 Mn 富集了 7 倍,这是由于深海条件下,溶解氧含量相对较高,海水中 Mn<sup>2+</sup> 被氧化,以 Mn(IV) 的氧化物或氢氧化物沉淀下来。由于在成岩过程中沉积速率极低,底层水相对氧化,Mn 的扩散量很小,仅相当于沉积总锰量的 7%,大部分锰以不活跃形式保持在远洋沉积物中,导致沉积物中 Mn 的富集(Callender et al., 1980)。

微量元素 Co、Cr、Ni、V 在红色粘土中基本为低富集。Krishnasrami(1975)指出,在太平洋红色粘土中 80% 的 Co、Ni 和 50% 的 Cu 为自生沉积,相对标准页岩而言,Co 富集 4 倍, Ni 富集 3 倍, Cu 富集 5 倍(Broecker et al., 1982),这些微量元素的富集沉积富集均与 Mn 的吸附有关(Li et al., 1981; Calvert 1984)。稀土元素研究表明,红色粘土自生来源的稀土元素量要比碎屑来源的要多(Thomson et al., 1984),自生组分页岩标准化的稀土元素配分模式显示 Ce 的强烈正异常。Ce 在氧化条件下由 Ce<sup>3+</sup> 转化成不溶于水的 Ce<sup>4+</sup> 的氧化物/氢氧化物,

被 Mn-Fe 的氧化物/氢氧化物吸附沉淀 (Piper, 1994; Pattan et al., 2005)。红色粘土中 Ce 的强烈正异常很有可能是由沉积速率极低的条件下, Fe-Mn 氧化物的吸附沉淀所引起 (Thomson et al., 1984; Li et al., 1981)。

反映海水生产力情况的元素 Si、P、Ba 在红色粘土中富集程度都很低 (Li et al., 1981)。反映了极低的底层水生产力。Si 的沉积与 Al 相关, 基本反映陆源输入 (Glasby, 1991; Li et al., 1981)。P 在红色泥土中与 Fe 有着较好的正相关关系, 其沉淀机制可能与 Fe 的吸附固结有关 (Thomson et al., 1984; Li et al., 1981)。Ba 的富集可能与 Mn 存在一定的关系 (Li et al., 1981), 同时还受到热液来源的影响 (Stoffers et al., 1985)。

表 1 给为几处典型现代大洋红色粘土的元素地球化学参数, 主量元素中 Mn 出现高富集, Ca 强亏损。微量元素 Ba、Cr、Ni、V、Zn 的 EF 值在 1 附近 (图 2)。横向上,  $EF_{Mn}$  在 DSDP86 航线 576 号和 576B 号钻孔红色粘土中分别为 6.43 和 9.19, 高于大西洋 10400、10311 号钻孔红色粘土 (3.56, 4.30)。Skomyakova (1965) 指出沉积速率越低, Mn 越富集, 这部分解释了南太平洋红色粘土中 Mn 含量高

于北太平洋红色粘土。大西洋 10400 和 10311 号钻孔红色粘土研究表明, 沉积速率分别为 2.9mm/ka 和 1.8mm/ka (Colley et al., 1984), 高于太平洋红色粘土 < 1mm/ka (Muller et al., 1980)。 $EF_{Mn}$  低于太平洋红色粘土也极可能是沉积速率的较太平洋红色粘土高所引起。而 Mn 在现代大洋红色粘土中影响着微量元素的沉淀, 造成了 Cr、Ni 等元素在太平洋红色粘土中 EF 值较大西洋高。此外 LL44-GPC3 号钻孔红色粘土中 Mn、Co、Cu 的 EF 值出现异常高值 > 10, 这可能是由于 LL44-GPC3 号钻孔靠近太平洋洋中隆, 热液来源所造成 (Lienen, 1987)。

以上讨论可以得出现代大洋红色粘土的元素沉淀模式 (图 3): 由于现代大洋红色粘土沉积速率和表层水生产力极低, 海水中的溶解氧含量相对是充足的, 使得有机碳被氧化, 陆源输入的 Fe 也多被氧化成 3 价; Mn 被氧化成  $MnO_2$ , 大量自生富集。对氧化还原条件敏感的微量元素 Co、Cu、Cr、Ni、Zn、V 和反映生产力条件的 Si、P、Ba 都表现为低度富集, Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 Ce 的吸附沉淀, 导致自生组分中 Ce 的强烈正异常, 低沉积速率和低生产力在其形成过程中很可能起主导作用。

表 1 现代大洋红色粘土元素地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of the recent oceanic red clay

	大西洋红色粘土						太平洋红色粘土								
	10400 号钻孔岩心 <sup>①</sup>			Core 10311 号钻孔岩心 <sup>①</sup>			LL44-GPC3 钻孔岩心 <sup>②</sup>			DSDP86 576 号钻孔 <sup>③</sup>			DSDP86 576B 号钻孔 <sup>③</sup>		
	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF
SiO <sub>2</sub>	24.88	2.65	0.85	25.33	2.72	0.88	23.34	2.77	0.89	26.23	3.46	1.11	25.68	3.43	1.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.41			9.31	—	—	8.53	—	—	7.59	—	—	7.52	—	—
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.54	0.59	1.07	5.35	0.57	1.04	6.92	0.86	1.57	4.73	0.62	1.13	4.90	0.65	1.19
MgO	1.72	0.18	1.02	1.86	0.20	1.11	1.91	0.23	1.28	2.01	0.26	1.47	1.93	0.26	1.43
CaO	0.60	0.06	0.36	0.74	0.08	0.44	1.26	0.16	0.91	0.43	0.06	0.31	0.55	0.07	0.41
Na <sub>2</sub> O	1.50	0.12	0.92	1.33	0.10	0.81	—	—	—	0.63	0.06	0.48	0.48	0.05	0.37
K <sub>2</sub> O	2.92	0.26	0.76	2.77	0.25	0.73	—	—	—	3.16	0.35	1.02	3.12	0.35	1.01
MnO	0.32	0.03	3.56	0.38	0.04	4.30	1.48	0.19	20.04	0.47	0.06	6.43	0.67	0.09	9.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.01	1.08	0.11	0.01	1.43	—	—	—	0.06	0.01	0.93	0.12	0.02	2.08
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.06	1.18	0.56	0.06	1.13	—	—	—	0.42	0.05	1.03	0.44	0.06	1.12
Ba	—	—	—	—	—	—	696.26	84.22	1.28	893.33	117.91	1.79	904.29	121.37	1.84
Co	64.33	6.83	3.25	58.00	6.19	2.95	212.29	25.97	12.37	—	—	—	—	—	—
Cr	90.17	9.60	0.94	92.50	9.86	0.97	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	142.33	15.13	2.97	132.50	14.13	2.77	418.71	52.74	10.34	—	—	—	—	—	—
Ni	119.42	12.71	1.65	123.25	13.14	1.71	300.45	37.56	4.88	—	—	—	—	—	—
V	167.08	17.77	1.18	162.25	17.29	1.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	119.08	12.66	1.15	118.25	12.61	1.15	195.58	24.28	2.21	—	—	—	—	—	—

注: 全岩分析主量元素为百分含量(%), 微量元素为(10<sup>-6</sup>)。①—大西洋 10400、10311 号钻孔岩心数据来自 Colley 等 (1984); ②—太平洋 LL44-GPC3 钻孔岩心数据来自 Leinen (1987); ③—太平洋 DSDP86 576、576B 钻孔岩心数据来自 Heath 等 (1985)。

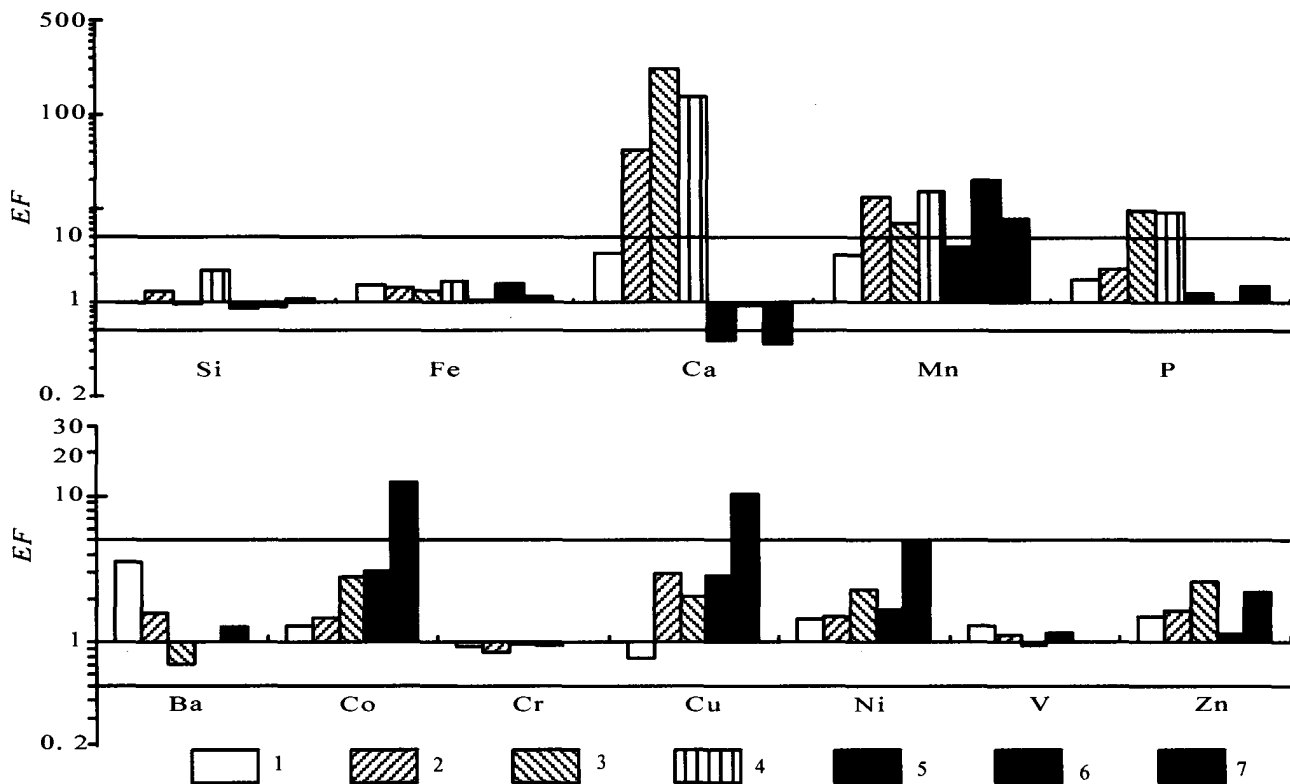


图 2 富集系数图 (相对于标准页岩 Wedepohl, 1971,1991)

Fig. 2 Enrichment factors (relative to average shale of Wedepohl, 1971,1991)

1—西藏床得组红色页岩;2—西藏床得组红色泥灰岩;3—意大利 Scaglia Rossa 组红色灰岩;4—土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩;  
5—大西洋红色粘土;6—太平洋 LL44-GPC3 号钻孔红色粘土;7—太平洋 DSDP86 红色粘土

1—Chuangde Formation red shale in Tibet;2—Chuangde Formation red marl in Tibet;3—Scaglia Rossa Formation red limestone in Italy;4—Kapanbo ğazi Formation red limestone in Turkey;5—Atlantic red clay;6—LL44-GPC3 hole's red clay in Pacific;7—DSDP86 hole's red clay in Pacific

#### 4 白垩纪大洋红层元素地球化学特征

白垩纪大洋红层是近几年提出的,并与大洋富氧作用联系在一起成为与黑色页岩缺氧事件遥相呼应的白垩纪研究的一个新领域。从时代上,大洋红层的大规模出现在 C/T 界限之后(西藏床得组时代为 Santonian - Campanian 期,意大利 Scaglia Rossa 组时代为 Cenomanian - Middle Eocene,土耳其 Kapanbo ğazi 组时代为 Cenomanian-Campanian 期),与缺氧事件有着千丝万缕的联系(Hu et al., 2005; Wang et al., 2005)。黑色页岩是在还原条件下有机碳多被保存下来进入沉积圈,而在大洋红层所对应的氧化条件下,有机碳多被氧化而返回到生物圈和大气圈中,这将直接改变有机碳库的比例,进而改变碳循环(胡修棉等,2005)。大洋红层主要沉积于深水环境之中。红层中有机碳含量普遍很低,意大利 Scaglia Rossa 组 TOC 为 0.07%~0.17%(Arthur et al., 1977),西藏床得组为 0.01~0.14(Hu et al., 2005)。相对于缺氧事件而言,红色沉积期间碳酸盐/有机碳稳定碳同

位素相对负偏,这是有机碳埋藏量很低所引起(Zhou et al., 2005)。

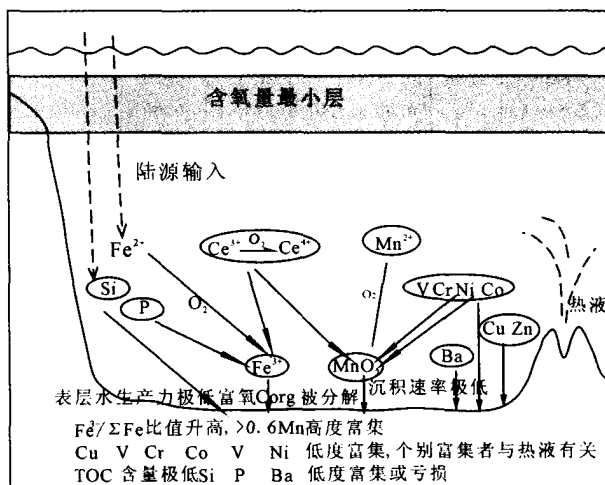


图 3 现代大洋红色粘土中元素沉积模式

Fig. 3 Depositional model for the geochemical element in recent oceanic red clay

西藏床得剖面大洋红层(床得组)是白垩纪大洋红层研究的发源地,岩性主要为页岩和泥灰岩。相对于上下地层的灰色页岩而言,床得剖面红色页岩明显富 $Fe_2O_3$ (平均8.4%;灰色页岩仅1%~4%), $FeO$ 含量明显偏低,其它常量元素变化不明显。巴尔冈剖面红色页岩同样以出现高含量 $Fe_2O_3$ (8.57%)、极低含量 $FeO$ (0.38%)为特征,铁主要以 $Fe^{3+}$ 形式出现。床得剖面红色泥晶灰岩 $Fe_2O_3$ 平均含量4.27%,巴尔冈剖面红色泥晶灰岩 $Fe_2O_3$ 含量1.2%,而灰色灰岩 $Fe_2O_3$ 含量仅0.57%。高含量的 $Fe_2O_3$ 是造成床得组红层红色主因<sup>①</sup>。微量元素研究表明红色页岩层底部出现 $Cd/Al$ 正异常(从0.02~0.06增加到0.17~0.24)和 $Ba/Al$ 明显正异常(从300~400增加到800~1000); $Th/Al$ 比值在颜色变化界线处出现0.5低值,离开界线比值为1.3~1.6, $U/Th$ 比值则出现正异常从0.10增加到0.33。此外,床得组红色沉积层内,稀土元素出现强烈的 $Ce$ 亏损。 $\delta Ce$ 在红色沉积出现处明显降低,由0.96下降为0.66, $Ce/La$ 比值也由2.15降至1.45,小于1.5,这反映了古海洋由还原条件迅速转变为氧化条件<sup>②</sup>。

意大利 Scaglia Rossa 组和土耳其 Kapanbo ğazi 组大洋红层岩性为灰岩,主量元素中 $Fe$ 多以3价形式出现, $Si$ 、 $Al$ 、 $K$ 、 $Na$ 等它元素基本保持不变。此外意大利 Scaglia Rossa 组中 $Zn/Al$ 及氧化还原敏感性元素 $Mo/Al$ 、 $V/Al$ 、 $Cr/Al$ 随着颜色由白色向品红色转变出现降低,稀土元素基本上没有变化,显示一致性的高稀土元素富集和明显的 $\delta Ce$ 负异常。这表明,红色灰色所代表的环境变化并没有改变稀土元素的组成(胡修棉等,2007)。

## 5 现代大洋红色粘土和白垩纪大洋红层元素地球化学对比

表2给出了几条典型剖面的大洋红层的元素地球化学参数。从中我们发现大洋红层与现代大洋红色粘土在元素的亏损-富集上有着一定的相似性,这点也反映在富集系数图解上(图2):

主量元素中 $Fe$ 均为低度富集,此外西藏床得组、意大利 Scaglia Rossa 组中 $\Sigma Fe_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 存在着很好的正相关关系,Eren等(1999,2001)对土耳其 Kapanbo ğazi 组的研究数据也反映了这一情况。这表明白垩纪大洋红层中 $Fe$ 主要为陆源输

表2 白垩纪大洋红层地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of Cretaceous oceanic red bed

	床得组红色页岩 <sup>①</sup>			西藏床得组红色泥灰岩 <sup>①</sup>			意大利 Scaglia Rossa 组红色灰岩 <sup>①</sup>			土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩 <sup>②</sup>			标准页岩 <sup>③</sup>	
	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al	EF	含量	元素/Al
$SiO_2$	52.09	3.03	0.97	28.92	4.05	1.30	4.71	2.98	0.96	17.68	6.76	2.17	58.90	3.11
$Al_2O_3$	15.62	—	—	7.59	—	—	1.41	—	—	2.81	—	—	16.70	—
$Fe_2O_3$	8.51	0.72	—	3.16	0.52	—	0.65	0.63	—	1.07	0.75	—	—	—
$FeO$	1.38	0.13	—	1.45	0.28	—	0.09	0.10	—	≤0.35	≤0.16	—	—	—
$\Sigma Fe_2O_3$	—	0.85	1.55	—	0.80	1.45	—	0.73	1.32	1.95	0.91	1.66	6.9	0.55
$MgO$	2.53	0.18	0.99	—	—	—	—	—	—	0.78	0.34	1.88	2.6	0.18
$CaO$	5.04	0.60	3.35	29.73	7.58	42.12	50.89	55.27	307.07	41.87	27.92	155.13	2.2	0.18
$Na_2O$	0.96	0.09	0.68	—	—	—	—	—	—	≤0.23	≤0.11	≤0.87	1.6	0.13
$K_2O$	3.73	0.37	1.08	—	—	—	—	—	—	0.64	0.34	0.99	3.6	0.34
$MnO$	0.27	0.03	3.20	0.40	0.13	13.06	0.06	0.07	6.96	0.22	0.15	15.15	0.11	0.01
$P_2O_5$	0.26	0.01	1.75	0.15	0.02	2.27	0.12	0.08	9.42	≤0.1	≤0.04	≤9.11	0.16	0.01
$TiO_2$	1.15	0.08	1.55	—	—	—	—	—	—	≤0.17	≤0.07	≤1.37	0.78	0.05
$Ba$	1717.69	233.24	3.53	491.83	105.50	1.60	34.00	46.47	0.70	—	—	—	580	66.00
$Co$	33.13	2.75	1.31	16.77	3.09	1.47	4.10	5.88	2.80	—	—	—	19	2.10
$Cr$	119.35	9.56	0.94	59.57	8.76	0.86	7.97	9.82	0.96	—	—	—	90	10.00
$Cu$	31.73	3.96	0.78	31.12	15.01	2.94	6.87	10.44	2.05	—	—	—	45	5.10
$Ni$	87.38	11.19	1.45	45.18	11.63	1.51	13.00	17.75	2.30	—	—	—	68	7.70
$V$	164.62	19.51	1.30	73.33	16.98	1.13	11.13	14.38	0.96	—	—	—	130	15.00
$Zn$	131.48	16.50	1.50	67.22	18.16	1.65	20.03	28.70	2.61	—	—	—	95	11.00

注:全岩分析主量元素为百分含量(%),微量元素为( $10^{-6}$ )。①—床得组红色页岩、红色泥灰岩、意大利 Scaglia Rossa 组红色灰岩<sup>①</sup>;②—土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩数据来自 Eren 等(1999,2001);③—标准页岩数据来自 Wedepohl (1971, 1991)。

入。Wang 等(2005)指出床得剖面的页岩、泥灰岩中  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  为 0.51 ~ 0.99。Eren 等(1999, 2001)研究数据也表明土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩中 Fe 也主要为 3 价赤铁矿形式存在,并进一步指出早期成岩时的氧化条件导致其形成。Mn 在红层中表现为富集。微量元素 Co、Cr、Cu、Ni、V、Zn 在几条剖面中均表现为低度富集,  $EF < 5$ , 与红色粘土类似。无受热液来源影响的证据。这些元素的低度富集情况均反映了相对氧化的底层水环境。

除以上大洋红层与红色粘土的相似性外,两者还存在着一些不同:现代大洋红色粘土中 Ca 为亏损(图 2),反映其形成在 CCD 界面之下,而白垩纪大洋红层红层剖面中,页岩的  $EF_{Ca} = 3.35$ , 反映其沉积环境在 CCD 界面附近,而灰岩、泥灰岩则反映其沉积环境在 CCD 界面之上(虽大西洋上白垩统 Plantagenet 组红色粘土沉积具有远洋深水盆地, CCD 面之下的沉积特征(Hu et al., 2005),可能与现代大洋红色粘土更为类似。由于缺乏元素地球化学数据,这里不予讨论)。Murray 等(1984)指出,红色粘土内 O/Mn 比为  $1.89 \pm 0.05$ , 虽然随深度增加,这一比值有所降低,但是在沉积速率极低的相对氧化条件下, Mn 的扩散量很少, CCD 界面之下又很少出现  $MnCO_3$ , 所以 Mn 主要以 4 价的  $MnO_2$  出现。而 Calderoni 等(1984, 1988)对意大利 Scaglia Rossa 组红层研究表明,红层中 Mn 主要为  $MnCO_3$ , 而西藏床得组(胡修棉等, 2007)、土耳其 Kapanbo ğazi 组(Eren et al., 1999, 2001)红层中, Ca/Al 与 Mn/Al 有着较好的正相关关系,说明 Mn 主要存在于碳酸盐相中,很有可能是  $MnCO_3$ 。Calvert 等(1996)指出,海相沉积物中要有富集 Mn 的碳酸盐,反映了富氧底层水沉积环境。在氧化条件下, Mn 以  $Mn^{4+}$  的氧化物或氢氧化物沉积下来,富集在沉积物的表面。当沉积物埋藏时,  $Mn^{4+}$  被还原成  $Mn^{2+}$ , 使孔隙水富含  $Mn^{2+}$  形成 Mn 过饱和的孔隙流体,从而形成富锰的 Ca-Mn 的碳酸盐沉积。Wang 等(2005)对西藏床得组大洋红层稀土元素研究表明,红层中稀土元素 Ce 在红层底部出现强烈的负异常( $\delta Ce = 0.66$ ),这与现代大洋红色粘土明显不同,反映了水体中强烈的 Ce 亏损,暗示了 Ce 亏损的富氧洋流作用。反映生产力情况的 Si、P 和 Ba 在白垩纪大洋红层中表现为低富集,但和现代大洋红色粘土相比富集系数相对偏高,这反映红层形成时海水生产力应为正常偏低,这与深海极低表层水生产力条件下形成的红色粘土存在不同。

## 6 白垩纪大洋红层沉积环境探讨

古生物特征研究表明西藏床得组页岩和泥灰岩形成于大陆斜坡到深海盆地(Hu et al., 2005)。意大利 Scaglia Rossa 组红色灰岩沉积于古特提斯洋开阔洋环境中,沉积深度为 1500 ~ 2500m(Kuhnt, 1990)。土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩形成于深海盆地到大陆斜坡(Wilson, 1975),沉积深度为 500 ~ 1000m(Görür et al., 1993)。沉积速率研究表明,西藏床得组大洋红层为 0.2 ~ 1cm/ky, 而意大利 Scaglia Rossa 土耳其 Kapanbo ğazi 组红色灰岩的沉积速率则至少为 1 ~ 2cm/ky(胡修棉等, 2007)。

沉积深度和沉积速率表明,白垩纪大洋红层的形成环境与现代大洋红色粘土存在很大的不同,沉积速率较现代大洋红色粘土高,而深度也远不及现代大洋红色粘土。结合地球化学的对比分析,可以得出白垩纪大洋红层的形成主要受底层水富氧作用的控制,与富氧洋流有很密切的联系(图 4)。Si、P、Ba 的亏损-低度富集反映了正常偏低的生产力,在富氧条件下,有机碳被氧化导致 TOC 含量偏低,而 Fe 多被氧化成 3 价。Mn 被氧化以  $MnO_2$  的形式沉淀,但随埋藏加深 Mn 被还原,在 CCD 界面附近或之上形成  $MnCO_3$  并富集。微量元素 Co、Cr、Cu、Zn、V、Ni 在氧化条件下均表现为低度富集。稀土元素 Ce 在红层中表现为强烈负异常,是富氧洋流中 Ce 亏损所引起。

鉴于大洋红层整体出现在 C/T 界限之后(Hu et al., 2005; Wang et al., 2005),这种氧化洋流的形成很大程度上受缺氧事件的影响。以 C/T 缺氧事件为例,0.5 Ma 期间有机质埋藏将导致与埋藏碳相同摩尔数的氧气的增加( $1.6 \times 10^{18}$  mol),相当于现今大气氧气总量增加 40 % (Arthur et al., 1988)。此外, C/T 界限之后,洋壳生产速率的下降,导致排放到大气中的  $CO_2$  含量减少,温室效应减

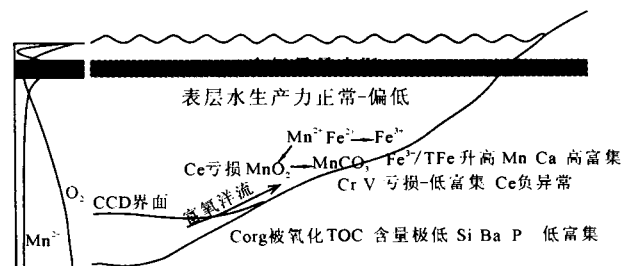


图 4 白垩纪大洋红层沉积模式

Fig. 4 depositional model of CORB

弱,全球气候变冷(Takola,1998)。正是由于大气氧含量增加,CO<sub>2</sub>降低,导致海水溶解氧浓度相应增加并在全球范围内形成普遍的氧化洋流,在有机质生产率正常-偏低的条件下,形成广泛的红色沉积(胡修棉等,2007)。

## 7 结论

综上所述,大洋红层与现代大洋红色粘土都是相对氧化的底层水条件下的产物,这致使两者在元素地球化学上存在着一定的相似性。但在细节上两者的不同反映了不同的沉积环境。现代大洋红色粘土主要受深海(CCD界面下)沉积速率极低、有机碳生产力极低和溶解氧相对较高3个因素的影响,但极低的沉积速率和有机碳生产力占主导地位;而大洋红层则是沉积于 CCD 界面之上或附近,表层水有机碳生产力为正常-偏低,主要受强氧化洋流的影响。这种富氧洋流的形成很大程度上是由缺氧事件后大气中 CO<sub>2</sub> 含量减少, O<sub>2</sub> 含量增加导致海水溶解氧含量增加所引起。

## 注 释

- ① 胡修棉. 2002. 藏南白垩系沉积地质与上白垩统海相红层——大洋富氧事件.

## 参 考 文 献

- 胡修棉. 2005. 白垩纪中期异常地质事件与全球变化. 地学前缘, (12): 222~230.
- 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): 1~13
- 王成善, 胡修棉. 2005. 白垩纪世界与大洋红层, 地学前缘, (12): 11~21.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, (206), 289~318.
- Anderson R N. 1986. *Maine geology—a planet Earth perspective*. New York, John Wiley and Sons, 328.
- Arthur M A, Dean W, Pratt L M. 1988. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/ Turonian boundary. *Nature*, (335): 714~717.
- Arthur M A, Fischer A G. 1977. Upper Cretaceous-Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy I. Lithostratigraphy and sedimentology. *Geological Society of American Bulletin*, (88): 367~371.
- Berger W H, Fischer K, Lai C, Wu G. 1987. Ocean productivity and organic carbon flux. Part 1. Overview and maps of primary production and export production. SIO Ref, 87~30, Univ. California, San Diego, 67.
- Bernsten R E, Byrne R H, Betzer R. 1992. Morphologies and transformations of celestine in seawater: The role of acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (56): 3273~3279.
- Bernstein R E, Byrne R H, Schijf J. 1998. Acantharians; A missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. *Deep-Sea Research I*, (45): 491~505.
- Bttcher M E, Huckriede H. 1997. First occurrence and stable isotope composition of authigenic g-MnS in the central Gotland Deep (Baltic Sea). *Marine Geology*, (137): 201~205.
- Broecker W S, Peng T H. 1982. *Tracers in the sea*. New York, Eldigo Press, 690.
- Brumsack H J. 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, (232): 344~361.
- Bryant W R, Bennett R H. 1988. Origin, Physical, and Mineralogical Nature of Red Clays: The Pacific Ocean Basin as a Model. *Geo-Marine Letters*, (8): 189~249.
- Calderoni G, Ferrini V. 1984. Abundances and chemical fractionation of Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, and Tl in Cretaceous-Palaeocene limestones from Gubbio (Central Italy). *Geochem. J.*, (18): 31~41
- Calderoni G, Ferrini V, and Masi U. 1988. Geologic significance of trace-element abundances in the "red scaglia" limestones from Gubbio (Central Italy). *Chem. Geol.*, (67): 63~74.
- Callender E J, Bowser C J. 1980. Manganese and copper geochemistry of interstitial fluids from manganese nodule rich pelagic sediments of the northeastern equatorial Pacific Ocean. *American Journal of Science*, (280): 1063~1093.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments; implications for the geological record. *Marine Geology*, (113): 67~88.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, (91): 36~47.
- Colley S, Thomason J, Wilson T R S. 1984. Post-depositional migration of elements during diagenesis in brown clay and turbidite in the North East Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (48): 1232~1235.
- Colley S, Thomason J, Wilson T R S. 1984. Post-depositional migration of elements during diagenesis in brown clay and turbidite in the North East Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (48): 1232~1235.
- Dellwig O, Hinrichs J, Hild A, Brumsack H J. 2000. Changing sedimentation in tidal flat sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present; a geochemical approach. *Sea Research*, (44): 195~208.
- Dickens G R, Owen R M. 1996. Sediment geochemical evidence for an early-middle Gilbert(early Pliocene) productivity peak in the



- North Pacific Red Clay. *Marine Micropaleontology*, (27): 107~120.
- Dickens G R, Snoeckx H, Arnold E, Morley J J, Owen R M, Rea D K, Ingram L. 1995. Composite depth scale and stratigraphy for Sites 885/886. *Proc. ODP, Sci. Results*, 145.
- Eren M, Kadir S. 1999. Colour origin of upper Cretaceous pelagic red sediments within the Eastern Pontides, northeast Turkey. *Int. Journ. Earth Science*, (88): 593~595.
- Eren M, Kadir S. 2001. Colour genesis of upper Cretaceous pelagic red sediments within the Eastern Pontides, northeast Turkey. *Yerbilimleri*, (24): 71~79.
- Fernex F, Vrier G, Bena M J, Arnoux A. 1992. Copper, lead and zinc trapping in Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with manganese and iron. *Chemical Geology*, (98): 293~308.
- Giosan L, Flood R D, Aller R C. 2002. Paleooceanographic significance of sediment color on western North Atlantic drifts: I. Origin of color. *Marine Geology*, (189): 25~41.
- Glasby G P. 1991. Mineralogy, geochemistry, and origin of Pacific red clays: a review. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, (34): 167~176.
- Görür N, Tuysuz O, Aykol A, Sakinc M, Yigitbas E, Akkok R. 1993. Cretaceous red pelagic carbonates of northern Turkey; their place in the opening history of the Black Sea. *Eclogae Geologicae Helveticae*, (86): 819~838.
- Haese R R, Petermann H, Dittert L, and Schulz H D. 1998. The early diagenesis of iron in pelagic sediments, a multidisciplinary approach. *Earth and Planetary Science Letters*, (157): 233~248.
- Hastings D W, Emerson S R, Mix A C. 1996. Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanography*, (11): 665~678.
- Heath G R, Kovar R B, Lopez C, Campi G L. 1985. Element composition of Cenozoic pelagic clays from deep sea drilling project site 576 and 578, west north Pacific. In: Heath G R, Burckle L H and others Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 86, US Government Printing Office, Washington, DC, 605~646.
- Hu X M, Jansa L, Wang C S, Sarti M, Bak K, Wageich A M, Michalik J, Sotak J. 2005. Upper Cretaceous oceanic red beds (CORBs) in the Tethys: occurrences, lithofacies, age, and environments. *Cretaceous Research*, (26): 3~20.
- Huckriede H, Meischner D. 1996. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (60): 1399~1414.
- Johnston J H, Glasby G P. 1982. A Mossbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the iron mineralogy of some sediments from the southwestern Pacific basin. *Marine Chemistry*, (11): 137~148.
- König I, Heackel M, Drodt M, Suess E, Trautwein A X. 1999. Reactive Fe(II) layers in deep-sea sediments; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (63): 1517~1526.
- Krishnaswami S. 1975. Authigenic transition element in Pacific pelagic clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (40): 425~434.
- Kuhnt W. 1990. Agglutinated foraminifera of western Mediterranean Upper Cretaceous pelagic limestones, Umbrian Apennines, Italy, and Betic Cordillera, southern Spain. *Micropaleontology*, (36): 297~330.
- Leinen M. 1987. The origin of paleochemical signatures in North Pacific pelagic clays experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (51): 305~319.
- Lyle M. 1983. The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe(III)-Fe(II) redox boundary. *Limnology and Oceanography*, (28): 1026~1033.
- Lyons T W, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (70): 5698~5722.
- McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, Kilgore T E, Hammond D E. 1998. Remobilization of barium in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (58): 4899~4908.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (63): 1735~1750.
- Morse J W, Luther G W. 1999. Chemical influences on trace metal sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (63): 3373~3378.
- Murray J W, Balistrieri L S, Paul B. 1984. The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (48): 1237~1247.
- Murray R W, Leinen M, Isern A R. 1993. Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific Ocean; evidence for increased productivity during glacial periods. *Paleoceanography*, (8): 651~670.
- Naimo D, Adamo P, Imperato M, Stanzione D. 2005. Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quat. Int.* 140~141, 53~63.
- Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology*, (211): 260~278.
- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shale: the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.*, (206): 177~197.
- Piper D Z. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*, (114): 95~114.
- Pujol F, Berner Z, St Ben D. 2006. Palaeoenvironmental changes at the Frasnian/Famennian boundary in key European sections; Chemostratigraphic constraints. *Palaeogeography*

- Palaeoclimatology Palaeoecology, (240): 120~145.
- Rea D K, Basov I A, et al. 1993. Proc. ODP. Init. Rep. 145, 1040.
- Reid J L. 1965. Intermediate Waters of the Pacific Ocean. Johns Hopkins Oceanogr. Stud., 2, Baltimore, 85.
- Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, Ver Straeten C A, Hollander D J, Lyons T W. 2003. A tale of shales; the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle Upper Devonian, Appalachian basin. Chemical Geology, (195): 229~273.
- Schmitz B, Charisi S D, Thompson E I, Speijer R P. 1997. Barium,  $\text{SiO}_2$  (excess), and  $\text{P}_2\text{O}_5$  as proxies of biological productivity in the Middle East during the Palaeocene and the latest Palaeocene benthic extinction event. Terra Nova, (9): 95~99.
- Scopelliti G, Bellanca A, Neri R, Baudin F, Coccioni R. 2006. Comparative high-resolution chemostratigraphy of the Bonarelli Level from the reference Bottaccione section (Umbria Marche Apennines) and from an equivalent section in NW Sicily: Consistent and contrasting responses to the OAE2. Chem. Geol. (228): 226~185.
- Stoffers P, Schmitz W, Glasby G P, Pilger W L, Walter P. 1985. Mineralogy and geochemistry of sediments in the Southwestern Pacific Basin; Tahiti-East Pacific Rise-New Zealand. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, (28): 513~530.
- Takola E. 1998. Climate change during the last 150 million years: reconstruction from a carbon cycle model. Earth and Planetary Science Letters, (160): 695~707.
- Thomson J, Carpenter M S N, Colley S, Wilson T R S, Elderfield H, Kennedy H. 1984. Accumulation rates in Northwest Atlantic Pelagic sediments. Geochim. Cosmochim Acta, (48): 1935~1948.
- Treppke U F, Lange C B, Wefer G. 1996. Vertical fluxes of diatoms and silicoflagellates in the eastern equatorial Atlantic, and their contribution to the sedimentary record. Marine Micropaleontology, (28): 73~96.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies; An update. Chemical Geology, (232): 12~32.
- Turgeon S, Brumsack H J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy; Chemical Geology, (234): 321~339.
- Van Der Weijden C H. 2002. Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor; Marine Geology, (184): 167~187.
- Wang C S, Hu X M, Sarti M, et al. 2005. Upper Cretaceous oceanic red beds in southern Tibet; a major change from anoxic to oxic, deep-sea environments. Cretaceous Research, (26): 21~32.
- Wang C S, Huang Y J, Hu X M, Li X H. 2004. Cretaceous oceanic red beds; Implications for paleoclimatology and paleoceanography. Acta Geologica Sinica, (78): 873~877.
- Wang Y, van Cappellen P. 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis; application to redox cycling in coastal marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, (60): 2993~3014.
- Wanty R B, Goldhaber R. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems; accumulation of vanadium in sedimentary rock. Geochimica et Cosmochimica Acta, (56): 171~183.
- Wedepohl K H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens L H, Press F, Runcorn S K, Urey H C (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth. Pergamon, Oxford, 305~333.
- Wedepohl K H. 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: Merian E (Ed.), Metals and their Compounds in the Environment. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3~17.
- Wehausen R, Brumsack H J. 2002. Astronomical forcing of the east Asian monsoon mirrored by the composition of pliocene south china sea sediments. Earth Planetary Science Letter, (201): 621~636.
- Wehrly B, Stumm W. 1989. Vanadyl in natural waters; adsorption, and hydrolysis promote oxygenation. Geochimica et Cosmochimica Acta, (53): 69~77.
- Wilson J L. 1975. Carbonate Facies in Geologic History. Springer-Verlag, Berlin, 471.
- Zou Y R, Kong F, Peng P A, Hu X M, Wang C S. 2005. Organic geochemical characterization of Upper Cretaceous oxic oceanic sediments in Tibet, China; a preliminary study. Cretaceous Research, (26): 65~71.
- Zou Y R, Kong K, Peng P A, Hu X M, Wang C S. 2005. Organic geochemical characterization of Upper Cretaceous oxic oceanic sediments in Tibet, China; a preliminary study. Cretaceous Research, (26): 56~71.

## Comparative Element Geochemistry of Recent Oceanic Red Clay and Cretaceous Oceanic Red Bed

CHENG Wenbin<sup>1)</sup>, GU Xuexiang<sup>1)</sup>, HU Xiumian<sup>2)</sup>, LI Youhe<sup>1)</sup>, DONG Shuyi<sup>1,3)</sup>

1) *School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083;* 2) *Department of Earth Sciences Nanjing University, Nanjing, 210093;* 3) *Department of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059*

### Abstract

The recent oceanic red clay deposits in the abyssal sea (below the CCD), where sedimentation rate and organic carbon productivity of overlying surface waters is very low, and dissolved oxygen concentrations are relatively higher. The element geochemical signatures of recent oceanic red clay are drawn as follows: ① Fe is predominately detrital origin with a lower enrichment of Fe, but  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio is very high; Mn is authigenic and highly enriched as  $MnO_2$ ; Ca is intensively depleted. ② Trace element Co, Cr, Cu, Ni, V and Zn are poorly enriched. Some of them have higher enrichment factor perhaps resulted from hydrothermal input. ③ Ce in the red clay is characterized by positive anomaly, which was related to the adsorption of Mn-Fe oxyhydroxides. ④ TOC in the red clay is very low and productivity proxies such as Si, P and Ba are depleted to lowly enriched, which reflects lower productivity. Lower productivity and lower sedimentation rate may have had a greater effect on the formation of the red clay. Cretaceous oceanic red bed (CORB) exhibits similar elemental geochemical signatures:  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  value is very high, Mn is enriched; trace element Co, Cr, Cu, Ni, V and Zn are depleted to low enriched; TOC is very low, and Si, P, Ba are depleted-low enriched, which reflects an oxic bottom water condition and a lower productivity. However, there are some differences between them: Ca in the red bed has a high enrichment factor and Mn occurs as  $MnCO_3$ , which indicates that deposition occurs near or above the CCD; Ce in the red bed is shown a negative anomaly, which hints more oxic current. As the sedimentation rate of CORB is higher than that of the recent oceanic red clay, the CORB's formation was controlled mainly by oxic current. After C/T oceanic anoxic event, atmospheric  $CO_2$  was decreased and  $O_2$  is increased, the earth was turned to cold, which made the ocean dissolved oxygen increase and form the more oxic current.

**Key words:** element geochemistry; recent oceanic red clay; CORB; enrichment factor; productivity