

白垩纪湖相红色泥岩致色矿物特征及其古环境效应 ——以中国东部北黄海盆地为例

岑欣^{1,2}, 王任^{1,2}, 殷科³, 石万忠^{1,2}, 李顾盼^{1,2}, 胡小强⁴

1.中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室, 武汉 430074

2.中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074

3.中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

4.广州海洋地质调查局, 广州 510075

摘要 【目的】白垩纪在地质历史上曾发生过极端温室气候、全球大洋缺氧以及富氧事件, 在此时期出现的白垩纪红层蕴含着重要的古气候和古环境信息, 对理解地球表层系统具有十分重要的意义。【方法】以中国东部北黄海盆地白垩纪发育的一套湖相红色厚层泥岩为主要研究对象, 对取自钻井的中侏罗统至下白垩统的红色和灰色泥岩岩心样品分别开展了X射线衍射与漫反射光谱分析, 半定量—定量分析岩石中致色矿物的组成及含量; 结合普通薄片、扫描电镜等方法观察泥岩中致色矿物的赋存特征, 如含铁矿物的形态、分布、晶型大小等; 运用DRS二阶导数法计算泥岩样品中的赤铁矿和针铁矿的含量; 并结合样品中铁氧化物的含量及其比值变化获取红色泥岩沉积期的古气候与古环境信息。【结果】红色泥岩致色矿物有赤铁矿和针铁矿, 其中以赤铁矿为主, 最高含量可达14%, 而灰色泥岩中不含赤铁矿和针铁矿; 红色泥岩在显微镜下可见赤铁矿集合体, 局部可见蚀变现象; 扫描电镜下可见赤铁矿呈颗粒状或板状集合体。DRS二阶导数法求出红色样品中赤铁矿平均含量为1.25 g/kg, 最高可达2.62 g/kg。针铁矿含量平均为0.62 g/kg, 最高可达1.19 g/kg。利用赤铁矿与针铁矿含量变化特征得出气候表现: 晚侏罗世至早白垩世早期气候相对湿润, 早白垩世中期至晚期气候以炎热干旱为主。【结论】结合岩性特征和北黄海盆地及其邻区资料, 发现在研究区内利用铁氧化物反映古气候变化的方法具有可行性, 综合分析认为白垩纪红色泥岩中的致色矿物具有一定的古气候与古环境指示意义。

关键词 红色泥岩; 致色矿物; 古环境; 白垩纪; 北黄海盆地

第一作者简介 岑欣, 女, 2001年出生, 硕士研究生, 矿产普查与勘探, E-mail: cenxin0801@yeah.net

通信作者 王任, 男, 副教授, E-mail: rwang@cug.edu.cn

中图分类号 P512.2 文献标志码 A

0 引言

红层是外观以红色为主色调的碎屑岩地层, 在中、新生代广泛分布于我国各个地区^[1]。研究表明, 红层的主要致色矿物为含铁氧化物^[2-4], 特别是赤铁矿, 而且只需要1%以上的含量就足以使泥岩变为红色^[5]。由于沉积环境的不同, 这些铁氧化物可以呈单独的颗粒状分布在黏土矿物的孔隙中, 也可以附着在黏土矿物颗粒的表面从而使岩石的颜色发生变化

[6]。白垩纪在地质历史上发生过极端的温室气候以及全球大洋缺氧和富氧事件,在此时期出现的白垩纪红层蕴含着丰富的古环境和古气候信息,具有重要的研究意义^[7-10]。

目前,学者围绕大洋红层已经做了大量的研究工作,但是对于陆相红层的研究程度相对较低^[11]。相比于稳定沉积的大洋红层,陆相红层受到多种因素的共同影响,其是否能准确反映沉积期的古环境和古气候条件仍需要具体分析。如松辽盆地白垩纪陆相红层是原始沉积物经暴露后被红壤化的结果,对应该时期湿热的古气候条件^[12],南雄盆地红色风积地层为沉积阶段形成的原生红层,是长期处于地表高温干旱氧化环境中经成土作用形成^[13],以上均反映了红层形成时期的背景环境条件;而闽西地区红层中的致色矿物是由源区的风化物质再沉积,无法直接反映沉积区的古气候与古环境变化^[14]。因此,要想准确判断红层沉积时期的古环境与古气候,还需要结合红层的成因并利用有效指标从多个角度进行分析和论证。北黄海盆地是位于华北地台东部的中生代盆地,盆地东部拗陷在白垩纪沉积了湖相厚层红色泥岩。前人研究发现,红色泥岩的沉积期与区域火山和热液的强烈活动时期异常吻合,或许为早白垩世伊泽奈琦板块和太平洋板块俯冲后撤的结果^[15]。不仅如此,红色泥岩中的铁含量出现明显异常,约为上地壳及灰色泥岩中平均铁含量的两倍^[16]。因此,是什么样的区域或局部因素产出了这套红色泥岩,以及其中的致色矿物组成、含量等特征所指示的古气候环境变化等问题,尚待进一步明确。本次研究通过普通薄片与扫描电镜观察(SEM),以及X射线衍射(XRD)及漫反射光谱分析技术(DRS)对北黄海盆地东部拗陷白垩纪湖相红色泥岩致色矿物进行研究,明确其岩石学特征和致色矿物的组成及分布,同时探究致色矿物对古气候及古环境变化的指示意义。

1 区域地质概况

北黄海盆地是位于黄海北部以中—新生界为主的陆内断陷盆地^[17](图1a),盆地由东部拗陷、中央隆起、中部拗陷、中西部隆起、西部拗陷和南部拗陷群等二级构造单元组成^[18](图1b),面积约为 $5 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。在整个盆地的构造演化过程中,区域板块运动伴随着频繁的火山和岩浆活动,尤其在早白垩世期间火山和热液活动剧烈^[19](图1c)。北黄海盆地东部拗陷发育中生界和新生界地层(图2),整体呈现出中间厚两侧薄、南边厚北边薄的沉积特点^[22]。中生界主要沉积了中侏罗统到下白垩统地层,发育以河流—湖泊体系为主的断陷沉积。中—上侏罗统的岩性主要为深灰色泥岩,中间夹有煤层,整体为湖相沉积,测井GR曲线整体表现为高值,三角洲前缘砂岩则表现为漏斗型的相对低值特征;下白垩统

下部发育水下扇沉积，岩性以砂岩、含砾砂岩、砂砾岩为主，中间夹薄层泥岩。中部和上部发育大套湖相厚层红色泥岩，GR 曲线整体表现为高值，齿化特征明显，中间夹有薄层粉砂岩。新生界主要沉积古近系、新近系以及第四系，古近系发育冲积平原—湖泊体系，岩性主要为粗粒砂岩、砂砾岩及含砾砂岩，中间夹有薄层泥岩；新近系及第四系为浅海沉积，下部沉积厚层砾岩，上部发育粗粒砂岩、含砾砂岩，夹薄层泥岩。

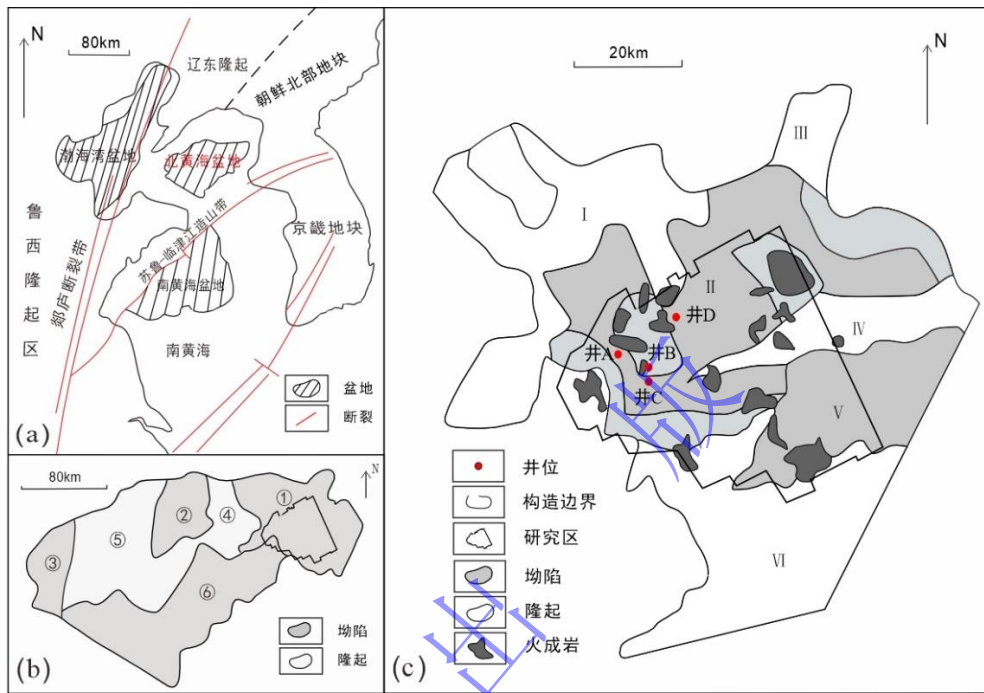


图 1 北黄海盆地构造位置 (a)、构造分区 (b) 及井位图^[20] (c)

①.东部拗陷；②.中部拗陷；③.西部拗陷；④.东部隆起；⑤.中西部隆起；⑥.南部凹陷群；I.西北隆起；II.中部凹陷；III.北部隆起；IV.东部隆起；V.东南拗陷；VI.南部隆起

Fig.1 Tectonic location (a), tectonic zoning (b), and well location map^[20](c) of the North Yellow Sea Basin

① eastern depression; ② central depression; ③ western depression; ④ eastern uplift; ⑤ mid-western uplift; ⑥ southern depression group; I. northwestern uplift; II. central depression; III. northern uplift; IV. eastern uplift; V. southeast depression; VI. southern uplift

2 样品采集及测试方法

选取了 B 井中侏罗统至下白垩统的 17 块泥岩样品及 1 块粉砂岩岩心样品开展研究，样品的选择在纵向上成序列，采样井位如图 1 所示。本研究综合利用薄片鉴定、扫描电子显微镜 (SEM) 观察、X 射线衍射 (XRD) 与漫反射光谱 (DRS) 分析方法对样品进行岩石矿物学的研究。XRD 使用 SmartLab SE X 射线衍射仪测定，DRS 测试利用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计完成，SEM 观察使用蔡司 Gemini 500 场发射扫描电镜完成，薄片鉴定和 SEM 观察均在中国地质大学 (武汉) 构造与油气资源教育部重点实验室进行。

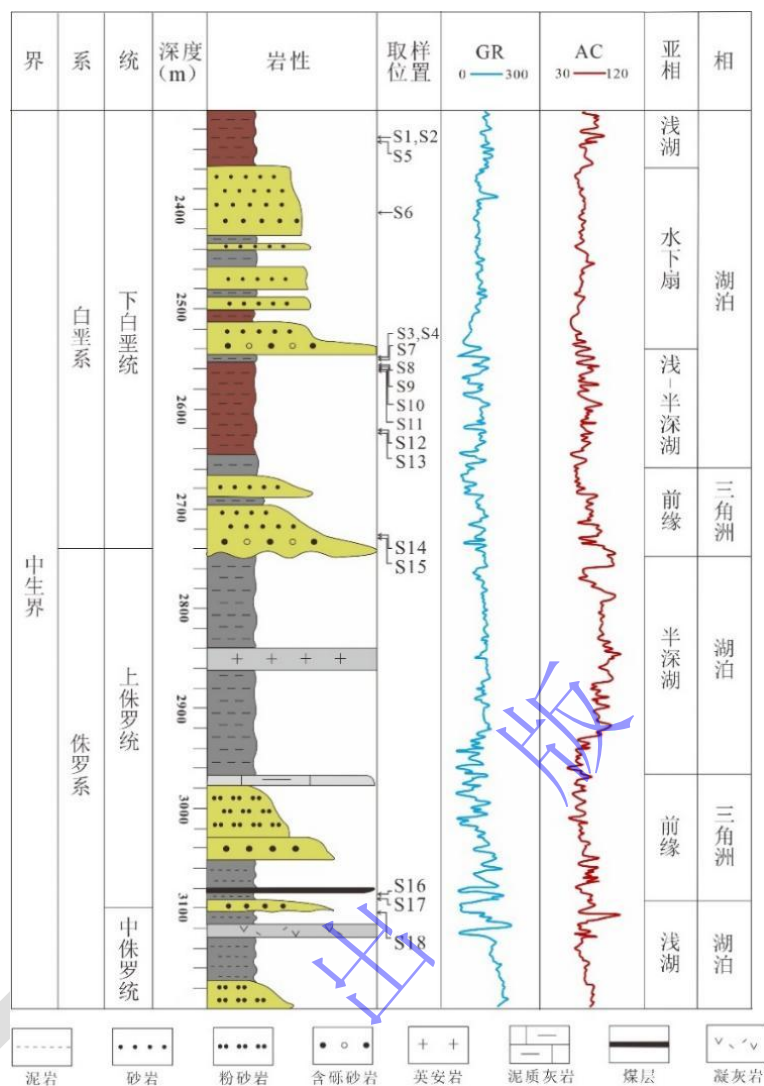


图 2 北黄海盆地地层综合柱状图^[21]

Fig.2 Stratigraphic histogram of the North Yellow Sea Basin^[21]

3 岩石学特征

研究区中—上侏罗统的岩心颜色主要为灰黑色，下白垩统的岩心以灰色和红褐色泥岩为主。深灰色泥岩反映还原性沉积环境，而红色则反映氧化环境^[23-24]。红色泥岩呈块状构造（图 3a, b），未见到明显的层理以及生物构造，其颜色单一且质地均匀（图 3c, f, g），未见氧化环带，表明其并非风化作用的结果^[25]。同时，从 B 井下白垩统 2 552.87~2 553.70 m 岩心上可观察到泥岩由灰色向红色突变，存在明显的灰—红颜色分界线（图 3h），以上证据综合表明红色泥岩形成于同沉积阶段，为原生红色沉积。对红色泥岩开展薄片观察，可见大面积的红褐色区域，赤铁矿难以观察到颗粒边缘，多呈浸染状或以集合体的形式分布在基质中（图 4a, b, c）。同时，在裂隙处可见细小鳞片状矿物，干涉色鲜艳，证明部分矿物发生了蚀变（图 4c, d）。此外，白垩纪红色泥岩下伏的侏罗系发育典型的湖相黑色、

黑灰色泥岩，岩心可见水平层理和生物扰动构造。除发育碎屑岩外，研究区多口井同时钻遇不同类型的火成岩，如 C 井在侏罗系 3 784.00~3 788.00 m 发育安山岩、2 598.50~2 605.50 m 发育花岗岩，B 井在白垩系 2 547.80~2 548.80 m 发育凝灰岩，D 井在前中生界 3 081.00~3 084.60 m 发育辉绿岩（图 5），指示了区域强烈的火山活动背景。此外，在红色泥岩段下伏的砂岩夹层中（图 3d, e），还观察到一些白色的纤维状矿物及含硫矿物（图 3i, j），初步判断局部受到了热液活动的影响。

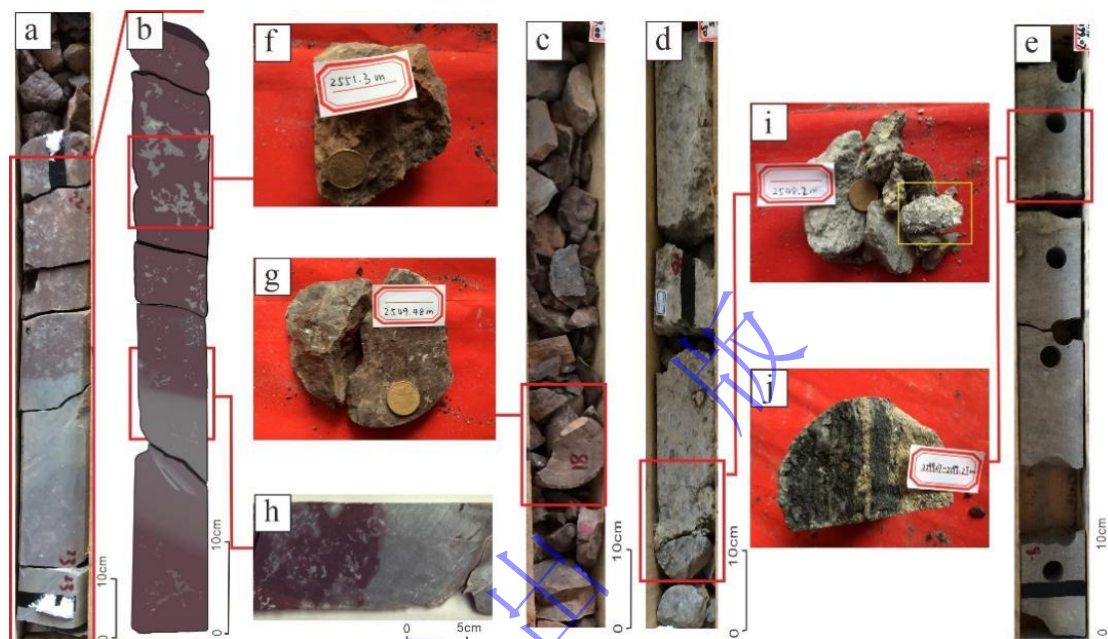


图 3 北黄海盆地下白垩统红色泥岩段岩心照片

(a) 红色泥岩段岩心，B 井，2 552.87~2 553.70 m；(b) 红色泥岩段岩心，B 井，2 552.87~2 553.70 m；(c) 红色泥岩段岩心，B 井，2 549.00~2 549.60 m；(d) 红色泥岩段岩心，B 井，2 547.50~2 548.20 m；(e) 红色泥岩段岩心，B 井，2 299.17~2 299.84 m；(f) 红色泥岩，B 井，2 553.00 m；(g) 红色泥岩，B 井，2 549.48 m，据文献[15]；(h) 红色泥岩与灰色泥岩分界线，B 井，2 553.30 m；(i) 纤维状矿物，B 井，2 548.20 m，据文献[15]；(j) 含硫矿物，B 井，2 299.07~2 299.27 m

Fig.3 Photographs of cores from the Lower Cretaceous red mudstone section in the North Yellow Sea Basin
 (a) the section of red mudstone, well B, 2 552.87-2 553.70 m; (b) the section of red mudstone, well B, 2 552.87-2 553.70 m; (c) the section of red mudstone, well B, 2 549.00-2 549.60 m; (d) the section of red mudstone, well B, 2 547.50-2 548.20 m; (e) the section of red mudstone, well B, 2 299.17-2 299.84 m; (f) red mudstone, well B, 2 553.00 m; (g) red mudstone, well B, 2 549.48 m, after reference [15]; (h) the boundary of red and grey mudstone, well B, 2 553.30 m; (i) fibrous minerals, well B, 2 548.20 m, after reference [15]; (j) sulfur mineral, well B, 2 299.07-2 299.27 m

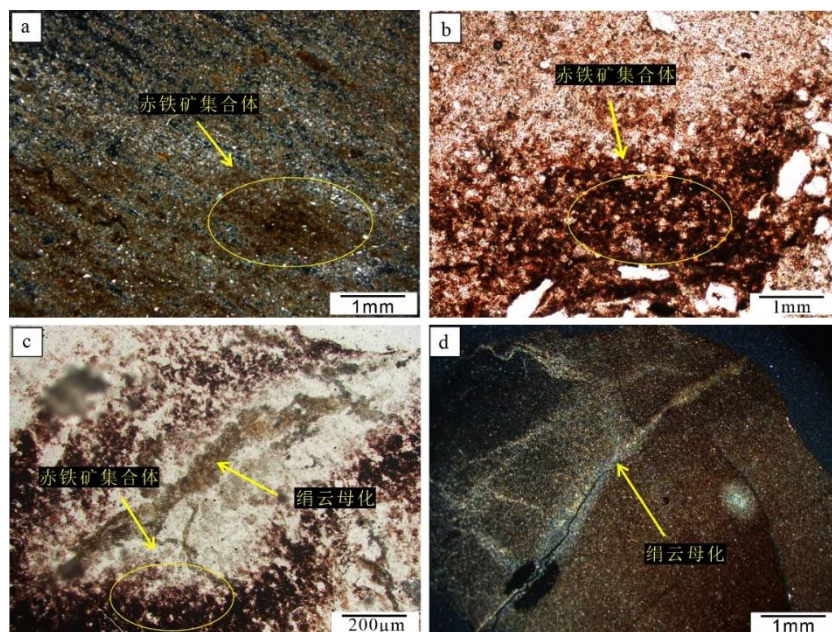


图4 北黄海盆地地下白垩统红色泥岩显微照片

(a) 赤铁矿集合体, A井, 1 330.82 m; (b) 赤铁矿集合体, C井, 2 729.36 m; (c) 赤铁矿集合体与绢云母化, C井, 2 549.83 m; (d) 绢云母化, B井, 2 726.93 m

Fig.4 Micrographs of Lower Cretaceous red mudstones in the North Yellow Sea Basin

(a) hematite aggregate, well A, 1 330.82 m; (b) hematite aggregate, well C, 2 729.36 m; (c) hematite aggregate and sericitization, well C, 2 549.83 m; (d) sericitization, well B, 2 726.93 m

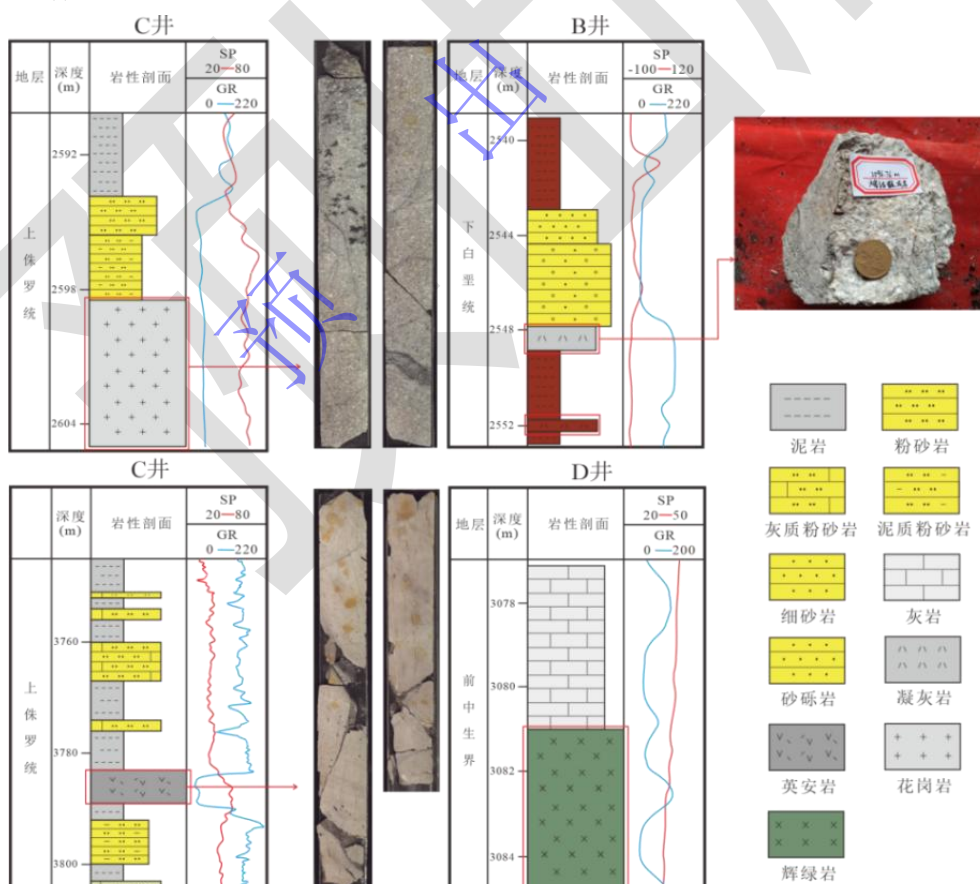


图5 北黄海盆地典型火成岩类型及发育位置图

Fig.5 Igneous rock types and distribution in the Lower Cretaceous red mudstones of the North Yellow Sea Basin

4 致色矿物组成及分布

4.1 全岩 X 射线衍射分析

为进一步研究红色泥岩中致色矿物的组成及含量, 对研究区中侏罗统至下白垩统的红色和灰色泥岩样品开展全岩 X 射线衍射分析 (XRD), 并开展对比研究。结果显示红色泥岩的成分主要包括石英和黏土矿物, 石英平均含量为 51%, 黏土矿物平均含量为 37%。发育钾长石、斜长石、菱铁矿、赤铁矿、脱钛矿、针铁矿等矿物, 黏土矿物以伊利石和高岭石为主。其中, 灰色泥岩的成分主要有石英和黏土矿物, 石英平均含量为 39%, 黏土矿物平均含量为 48%。发育钾长石、斜长石、方解石、白云石、菱铁矿、脱钛矿等矿物, 黏土矿物以伊利石和高岭石为主。红色泥岩中赤铁矿最低含量为 1%, 最高可达 14%, 平均含量为 7%; 针铁矿最低含量为 2%, 最高可达 4%, 平均含量为 2%, 而灰色泥岩中不含赤铁矿和针铁矿 (表 1)。以上结果表明, 红色泥岩中的致色矿物为赤铁矿和针铁矿, 其中以赤铁矿为主。

表 1 北黄海盆地白垩纪岩石样品 XRD 分析结果 (%)

Table 1 X-ray diffraction (XRD) analysis results of Cretaceous rock samples from the North Yellow Sea Basin (%)

样品号	深度/m	岩性	矿物含量/%										
			石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	赤铁矿	锐钛矿	针铁矿	黏土矿物
S1	2 333.2	红褐色泥岩	45.3	—	1.2	—	—	1.4	—	13.9	1.1	—	37.0
S2	2 333.4	红褐色泥岩	40.7	—	1.3	—	—	3.4	—	13.6	0.9	—	40.1
S3	2 548.3	灰黑色泥岩	38.9	—	1.2	—	—	10.0	—	—	1.7	—	48.2
S4	2 548.7	灰黑色泥岩	38.1	—	1.5	—	—	5.9	—	—	1.3	—	53.2
S5	2 334.3	灰黑色泥岩	44.9	1.5	1.1	—	3.8	0.9	—	—	1.0	—	46.7
S6	2 415.4	灰色粉砂岩	63.8	12.4	—	0.8	—	—	1.2	—	—	—	21.8
S7	2 549.0	灰色泥岩	35.8	0.6	0.5	31.8	2.2	0.6	—	—	0.9	—	27.5
S8	2 550.4	红褐色泥岩	49.3	5.2	—	0.9	—	0.9	—	1.4	0.9	—	41.3
S9	2 551.3	红褐色泥岩	53.7	2.4	—	—	—	1.0	—	2.7	0.9	—	39.2
S10	2 552.0	红褐色泥岩	50.6	1.0	0.7	2.4	—	0.4	—	4.1	1.4	2.0	37.4
S11	2 553.0	红褐色泥岩	51.1	1.2	0.8	1.1	—	0.2	—	4.4	1.3	3.5	36.3
S12	2 620.8	红褐色泥岩	64.0	1.3	1.2	—	1.8	1.7	—	—	1.1	—	28.9
S13	2 622.6	红褐色泥岩	56.1	1.1	1.1	—	2.7	2.1	—	—	1.5	—	35.5
S14	2 730.0	灰黑色泥岩	31.0	1.0	0.8	7.7	11.7	2.4	—	—	1.7	—	43.8
S15	2 731.4	灰黑色泥岩	40.7	—	1.6	4.3	4.8	—	—	—	1.5	—	47.1
S16	3 086.8	灰色泥岩	36.9	0.7	0.7	—	—	0.6	—	—	1.5	—	59.6
S17	3 092.1	黑色泥岩	36.6	—	0.7	—	—	1.1	—	—	2.7	—	59.0
S18	3 100.4	灰色泥岩	46.7	1.2	0.8	2.2	1.3	2.4	—	—	—	—	45.4

注: “—”表示矿物含量低于检测下限。

4.2 扫描电镜观察

对下白垩统红色泥岩样品开展扫描电镜观察,发现红色泥岩中赤铁矿广泛存在,呈零星或集合体分布(图 6a, b)。赤铁矿在红色泥岩中主要表现为两种赋存状态,一种以细小分散状的颗粒状赋存于黏土矿物的孔隙中(图 6a);另一种以赤铁矿集合体的形式赋存于黏土矿物颗粒的表面(图 6b)。红色泥岩中与赤铁矿伴生的黏土矿物多为蒙脱石与伊蒙混层(图 6b, d),在片状蒙脱石表面可观察到板状的赤铁矿集合体(图 6b)。而在灰色泥岩中黏土矿物则以高岭石为主(图 6c),镜下呈书页状,除此外并未观察到赤铁矿晶体或集合体。

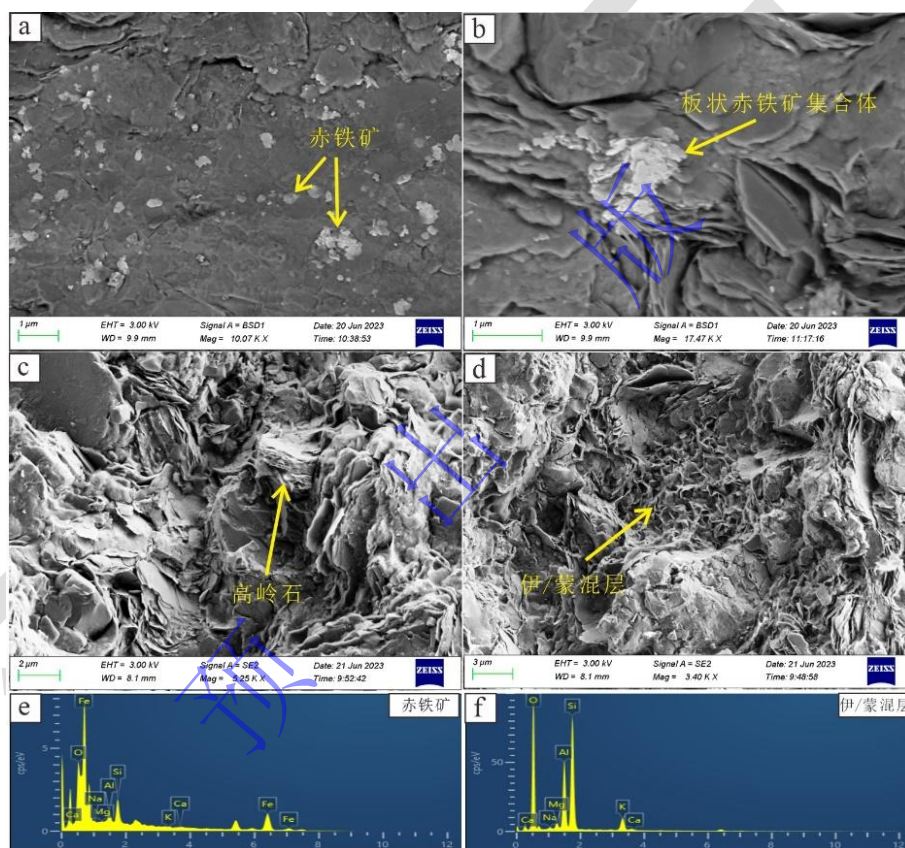


图6 北黄海盆地上白垩统红色泥岩中赤铁矿赋存特征及黏土矿物 SEM 二次电子图

(a) 颗粒状赤铁矿, C 井, 2 550.40 m; (b) 板状赤铁矿集合体, C 井, 2 550.40 m; (c) 高岭石, C 井, 2 730.00 m; (d) 伊蒙混层, C 井, 2 550.40 m; (e) 赤铁矿能谱图; (f) 伊蒙混层能谱图

Fig.6 Characteristics of hematite occurrence and secondary electron diagram of clay minerals in the Upper Cretaceous red mudstones of the North Yellow Sea Basin

(a) granular hematite, well C, 2 550.40 m; (b) hematite aggregates, well C, 2 550.40 m; (c) kaolinite in grey mudstone, well C, 2 730.00 m; (d) illite and smectite mixed minerals (I/S), well C, 2550.40 m; (e) spectrogram of hematite; (f) spectrogram of I/S

4.3 漫反射光谱分析结果

漫反射光谱(DRS)对铁的氧化物异常敏感,因此可以有效识别出岩石中的赤铁矿和针铁矿成分,是对土壤中铁氧化物进行有效鉴定和定量分析的重要手段^[26-29]。虽然,室内

合成实验表明, 铝对针铁矿和赤铁矿的替代会影响 DRS 铁矿物特征峰的峰位和峰高^[30-31], 但铝对铁矿物的替代也是对气候变化的响应, 且研究区的白垩纪红色泥岩属于水下沉积, 其中铝对铁矿物的替代非常有限。因此, DRS 二阶导数法能有效揭示北黄海盆地白垩纪红色泥岩中针铁矿和赤铁矿的含量。二阶导数法是利用反射率 R 和函数 $F(R)$ 求导可以得出铁氧化物的吸收带位置与强度, 从而识别、定量赤铁矿与针铁矿^[32-33]。实验所得数据采用 Kubelka-Munk 变换的方法进行处理, 公式可表示为:

$$F(R) = (1-R)^2/2R = K/S \quad (1)$$

式中: R 为样品的相对反射率, K 为克分子吸收系数, S 为散射系数^[34-35]。

将实验原始数据经上述方法变换之后导入 UVWin 软件计算二阶导, 在 425 nm 和 535 nm 附近的吸收峰可以反映出赤铁矿和针铁矿的含量^[36]。根据 Scheinost *et al.*^[36]的方法利用下述公式对样品赤铁矿和针铁矿的含量进行计算:

$$\text{Goethite (g/kg)} = -0.06 + 268Y_1 \quad (R^2 = 0.86; P < 0.001) \quad (2)$$

$$\text{Hematite (g/kg)} = -0.09 + 402Y_2 \quad (R^2 = 0.85; P < 0.001) \quad (3)$$

其中: 方程 (1) 中的 Y_1 为样品中针铁矿定量所选波段的位置和振幅, 选取 415~445 nm 之间的值; 方程 (2) 中的 Y_2 为样品中赤铁矿定量所选波段的位置和振幅, 选取 535~580 nm 之间的值。

在 $F(R)$ 二阶导数图谱中可以观察到下白垩统红色泥岩中赤铁矿的特征峰在 535~540 nm 附近, 针铁矿的特征峰在 415~425 nm (图 7), 特征峰的波长和强度都随着赤铁矿或针铁矿浓度的增加而增加。而有些样品的图谱中赤铁矿与针铁矿的谱峰不明显, 可能是受到了基体效应的影响^[37]。在灰色样品中未观察到赤铁矿和针铁矿的特征峰, 表明灰色样品中不含赤铁矿和针铁矿。

利用二阶导数法计算结果可以得出泥岩样品中赤铁矿的平均含量为 0.86 g/kg, 最高可达 2.62 g/kg。针铁矿的平均含量为 0.35 g/kg, 最高可达 1.19 g/kg (表 2)。这一定量分析结果表明, 北黄海盆地白垩纪红色泥岩中存在赤铁矿和针铁矿这两类致色矿物, 其中赤铁矿的含量占优势, 这也与显微镜和扫描电镜所观察到的赤铁矿的广泛分布相一致。

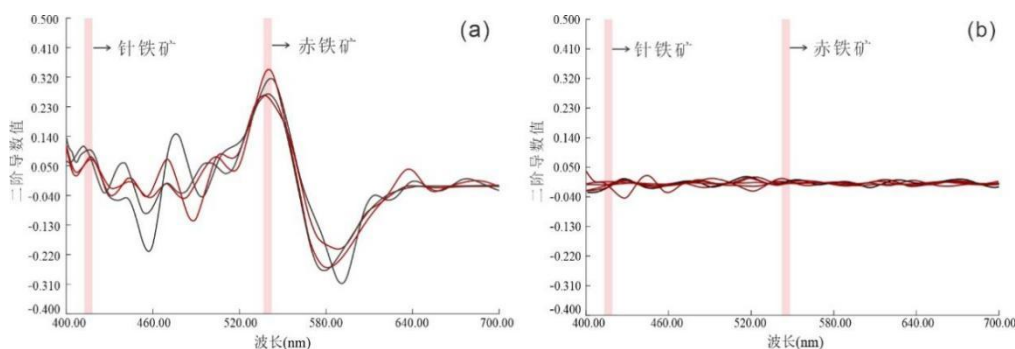


图7 北黄海盆地红色与灰色泥岩F(R)二阶导数图谱

(a) 红色泥岩样品; (b) 灰色泥岩样品

Fig.7 F(R) second derivative mapping of Lower Cretaceous red and grey mudstones in the North Yellow Sea

Basin

表2 北黄海盆地下白垩统泥岩样品赤铁矿和针铁矿含量

Table 2 Hematite and goethite contents of mudstone samples in the North Yellow Sea Basin

样品号	Hm 含量/g/kg	Gt 含量/g/kg
S1	2.624	1.186
S2	2.262	0.603
S3	0.079	0.019
S4	0.069	0.013
S5	0.072	0.038
S6	0.082	0.034
S7	0.081	0.058
S10	2.423	0.778
S11	1.769	1.113
S15	0.076	0.042
S16	0.003	0.041

5 红色泥岩的古气候与古环境效应

5.1 与大洋红层的对比分析

北黄海盆地下白垩统红色泥岩的地球化学特征分析结果表明,红色泥岩具有高三价铁、低二价铁的特点,赤铁矿的存在指示氧化环境,以上特征均与大洋红层的沉积特征相同^[38-39]。研究表明,晚白垩世是白垩纪大洋红层发育的主要时期,而研究区红色泥岩发育在白垩纪早期,同时期的陆相与大洋红层分布都较为局限,进入白垩纪中晚期大洋红层才达到全球规模^[40]。同时,有数据显示晚白垩世 Cenomanian 期下部 ORB8 出现明显的 $\delta^{18}\text{O}$ 正向偏移,对应着明显的温度下降,这说明大洋红层很可能出现在气候变冷的气候条件下^[38]。而中国东部在白垩纪普遍出现干热气候^[41],因此研究区的红色泥岩与大洋红层形成的气候并不相符。由此可见,虽然研究区的红色泥岩有着与大洋红层相似的沉积特征,但它的形成更具有区域特点。

5.2 致色矿物对古气候与古环境的指示意义

已有研究表明, 赤铁矿与针铁矿作为土壤或沉积物中主要的铁氧化物, 其组成与含量受气候环境的控制^[42]。中国的热带和亚热带地区以湿热的气候环境为主, 由于土壤渍水后氧化条件差, 使得针铁矿大量存在^[43]。而在干季时, 土壤中的非晶态铁会脱水转化为赤铁矿^[44]。毛学刚等^[45]对太行山红层进行磁学性质分析发现不同的磁性矿物形成并稳定于不同的氧化还原环境, 针铁矿形成并稳定于湿润的氧化环境, 干旱环境中脱水形成赤铁矿, 而赤铁矿主要形成于干旱的氧化环境。因此, 当气候干热时, 针铁矿会向赤铁矿转化, 样品中的 Hm/Gt 值会升高; 气候相对潮湿时, 赤铁矿会向针铁矿转化, Hm/Gt 值则会降低^[46]。已有研究表明利用铁氧化物的含量及其比值变化来反映古气候的波动是行之有效的方法^[47-52]。因此, 本次研究尝试对研究区下白垩统红色泥岩开展铁氧化物含量的分析, 进而探究赤铁矿与针铁矿的存在对古气候的指示意义。

通过漫反射光谱 $F(R)$ 二阶导计算得到的红色泥岩中铁氧化物含量显示, 从晚侏罗世至早白垩世, Hm/Gt 值有所增大, 但整体值偏低。早白垩世早期, Hm/Gt 值突然上升, 该时期恰与早白垩世早期的红色泥岩沉积段相对应。在早白垩世中期, Hm/Gt 值出现下降; 而进入早白垩世晚期, Hm/Gt 值则再次上升, 该时期与下白垩统晚期红色泥岩的沉积段相对应 (图 8)。以上结果表明, 晚侏罗世至早白垩世早期气候相对湿润, 进入早白垩世中晚期气候转为干旱。同时, 岩心观察和钻测井分析结果显示, 中侏罗世至早白垩世早期研究区整体发育深湖相泥岩, 颜色主要为黑色、深灰色; 而到了早白垩世中晚期, 随着沉积环境由深湖一半深湖向浅湖的转变, 泥岩颜色也由灰黑色向紫红色、红褐色过渡 (图 9)。泥岩的颜色及岩相变化与利用铁氧化物含量变化反映出来的古气候变化具有一定耦合性 (图 8)。此外, 一些学者利用其他方法对北黄海盆地及其邻区的古气候进行了研究, 如于海田等^[53]对北黄海盆地晚侏罗世至早白垩世红色泥岩与灰色泥岩进行元素地球化学分析, 发现晚侏罗世至早白垩世期间气候整体湿润, 并出现了短暂的干热气候, 进入早白垩世中晚期后则整体变为干热气候。曲天泉等^[41]统计了中国东部多地的孢粉数据, 发现早白垩世早期喜干植物花粉类群在山东等地含量较低, 而到了早白垩世晚期在山东、江苏等地广泛发育, 证实在此期间古气候发生了由湿润至干旱的转变。由此可见, 虽然利用铁氧化物含量变化反映古气候特征的方法多被应用于土壤沉积物中, 但从本文的研究结果上来看, 同时结合区域其他方面的古气候研究资料, 表明该方法在研究区白垩纪红色泥岩中同样有着很好的适用性。

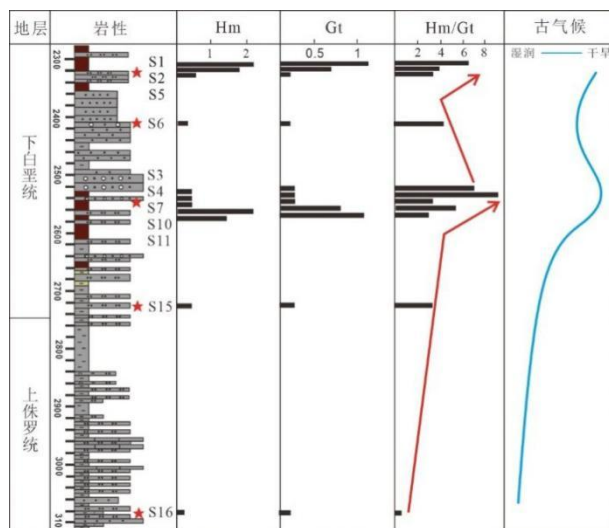


图 8 北黄海盆地下白垩统红色泥岩铁氧化物含量变化曲线图

Fig.8 Graph of iron oxide content of Lower Cretaceous red mudstone in the North Yellow Sea Basin

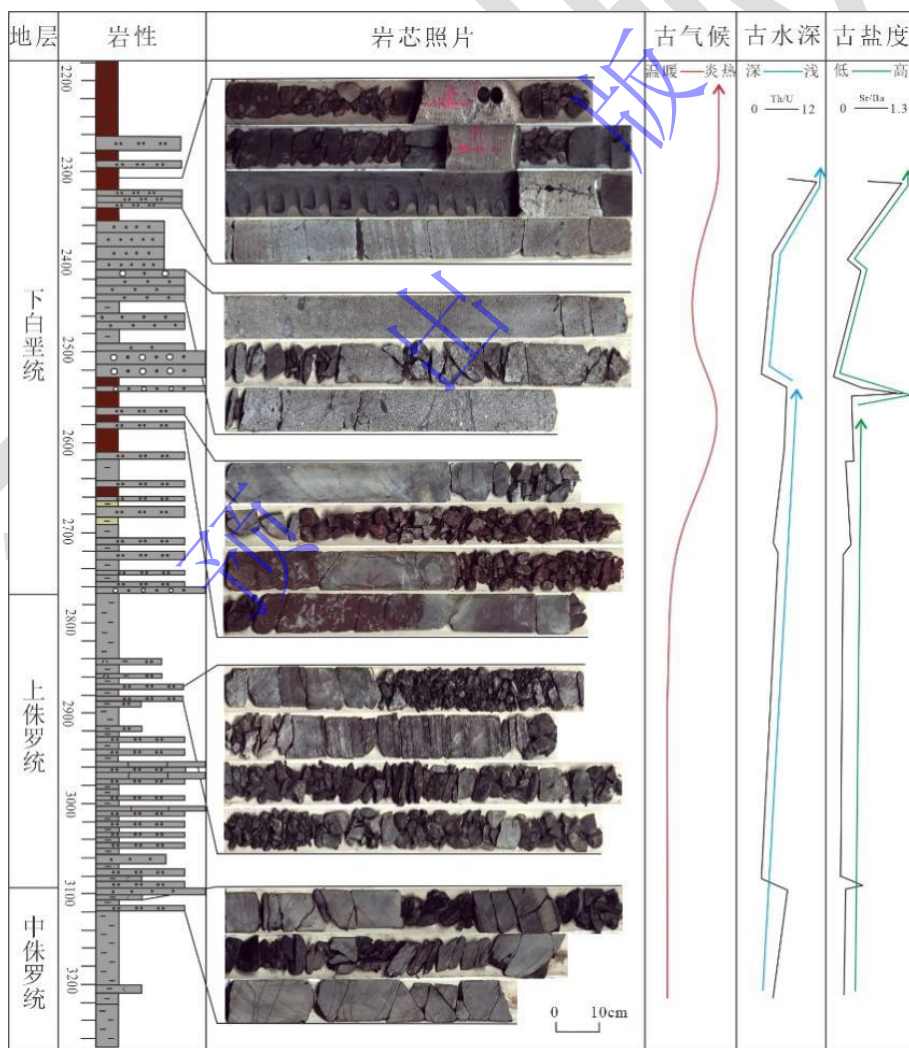


图 9 北黄海盆地古气候、古水深及古盐度变化曲线图 (图中 Th/U、Sr/Ba 数据引自文献[16])

Fig.9 Graph of paleoclimate, paleobathymetry, and paleosalinity variations in the North Yellow Sea Basin (Th/U and Sr/Ba data in the figure are cited from reference [16])

除此之外, 前人曾对北黄海盆地中侏罗统至下白垩统的红色泥岩与灰色泥岩开展过微量元素分析^[16], 结果显示 Th/U、Sr/Ba 在红色泥岩段表现出异常增大的特征, 表明在红色泥岩沉积期水体变浅, 盐度升高; 而灰色泥岩段在沉积期水体较深, 盐度总体较低 (图 9), 古水深和古盐度指标与利用 Hm/Gt 值确定的古气候变化规律具有一定的匹配性。因此, 下白垩统红色泥岩沉积时期的水体环境发生的变化与该时期古气候的转变具有很强的耦合性, 一定程度上也反映出红色泥岩中的致色矿物具有指示沉积古环境的意义。

北黄海盆地晚侏罗世到早白垩世时期泥岩样品的 Hm/Gt 比值分析结果同样显示红色泥岩沉积时期古气候发生了明显转变, 结合前人对北黄海盆地及其邻区古气候的研究成果, 认为北黄海盆地从晚侏罗世到早白垩世时气候经历了由湿润向干热转变^[53]。对于研究区的红色泥岩来说, 其形成需要铁离子的供给与氧化条件。区域内频繁的火山及热液活动向湖盆内提供了大量的铁离子, 或许是导致红色泥岩中铁的含量出现明显异常的原因^[15]。Jiang *et al.*^[54]认为岩浆活动带的高地温作用也会使泥岩变成红色, 但热液侵入并不是研究区红层的直接致色原因。虽然研究区热液活动强烈, 但热液侵入只是局部现象, 并未对红色泥岩中的致色矿物转化造成干扰。红色泥岩沉积时湖水极浅^[55], 其中致色矿物的组成及含量变化受底层水含氧量的影响较大。白垩纪时期气候普遍干旱, 湖水蒸发后湖底含氧量上升, 从而形成红色泥岩沉积。研究表明, 两次干热气候出现时期恰好分别对应早白垩世中期与早白垩世晚期发育的两段红色泥岩。因此, 下白垩统红色泥岩段正是对该时期古气候及古环境变化的沉积响应。

6 结论

(1) 红色泥岩显微镜下可见赤铁矿集合体, 局部可见蚀变现象。红色泥岩下伏砂岩段岩心可见纤维状矿物与原生硫, 表明红色泥岩沉积时期局部地层曾受到热液侵入。SEM 结果显示赤铁矿以碎屑状或板状集合体的形式赋存于红色泥岩; XRD 结果显示红色泥岩中赤铁矿最低含量为 1%, 最高可达 14%, 而灰色泥岩不含赤铁矿; 利用 DRS 二阶导数法求出红色样品中赤铁矿平均含量为 1.25 g/kg, 最高可达 2.62 g/kg。针铁矿含量平均为 0.62 g/kg, 最高可达 1.19 g/kg。

(2) Hm/Gt 结果指示晚侏罗世至早白垩世早期气候相对湿润, 早白垩世中晚期为干热气候。结合北黄海盆地及其邻区资料, 发现在研究区内利用铁氧化物反映古环境与古气候变化的方法具有可行性, 认为白垩纪红色泥岩中的致色矿物具有一定的古环境与古气候指

示意义。红色泥岩沉积时期气候干旱，湖水较浅使得底层水富氧，红色泥岩受气候影响频繁。同时区域热液作用向湖水中提供大量铁离子，形成了富含赤铁矿的红色泥岩沉积。两次干热气候出现时期恰好分别对应早白垩世中期与早白垩世晚期发育的两段红色泥岩，因此，红色泥岩段正是对该时期古气候及古环境变化的沉积响应。

参考文献 (References)

- [1] 程强, 寇小兵, 黄绍祺, 等. 中国红层的分布及地质环境特征[J]. 工程地质学报, 2004, 12 (1): 34-40. [Cheng Qiang, Kou Xiaobing, Huang Shaobin, et al. The distributes and geologic environment characteristics of red beds in China[J]. Journal of Engineering Geology, 2004, 12(1): 34-40.]
- [2] Chen J, Ji J F, Balsam W, et al. Characterization of the Chinese loess-paleosol stratigraphy by whiteness measurement[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002, 183(3/4): 287-297.
- [3] Cai Y F, Hu X X, Li X, et al. Origin of the red colour in a red limestone from the Vispi Quarry section (central Italy): A high-resolution transmission electron microscopy analysis[J]. Cretaceous Research, 2012, 38: 97-102.
- [4] Hu X M, Scott R W, Cai Y F, et al. Cretaceous oceanic red beds (CORBs): Different time scales and models of origin[J]. Earth-Science Reviews, 2012, 115(4): 217-248.
- [5] Eren M, Kadir S, Kapur S, et al. Colour origin of Tortonian red mudstones within the Mersin area, southern Turkey[J]. Sedimentary Geology, 2015, 318: 10-19.
- [6] 郑国东. 基于穆斯堡尔谱技术的铁化学种及其在相关表生地球科学研究中的应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27 (2): 161-168. [Zheng Guodong. Iron speciation by Mössbauer spectroscopy and its implications in various studies on the earth surface processes[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(2): 161-168.]
- [7] 胡修棉. 白垩纪中期异常地质事件与全球变化[J]. 地学前缘, 2005, 12 (2): 222-230. [Hu Xiumian. Middle Cretaceous abnormal geological events and global change[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2): 222-230.]
- [8] 胡修棉, 王成善, 李祥辉, 等. 藏南上白垩统大洋红层: 岩石类型、沉积环境与颜色成因[J]. 中国科学 (D辑): 地球科学, 2006, 36 (9): 811-821. [Hu Xiumian, Wang Chengshan, Li Xianghui, et al. Upper Cretaceous oceanic red beds in southern Tibet: Lithofacies, environments and colour origin[J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2006, 36(9): 811-821.]
- [9] 王成善, 胡修棉. 白垩纪世界与大洋红层[J]. 地学前缘, 2005, 12 (2): 11-21. [Wang Chengshan, Hu Xiumian. Cretaceous world and oceanic red beds[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2): 11-21.]
- [10] 王成善. 白垩纪地球表层系统重大地质事件与温室气候变化研究进展[J]. 中国基础科学, 2007, 9 (6): 22-26. [Wang Chengshan. Progress in the research on Major Geological Events in the earth surface system during the Cretaceous and greenhouse climate change[J]. China Basic Science, 2007, 9(6): 22-26.]
- [11] 曹珂, 马继彪, 陈安清, 等. 白垩纪陆相红层及其古温度的氧同位素重建方法探讨[J]. 地质与资源, 2007, 16 (1): 50-55. [Cao Ke, Ma Jibiao, Chen Anqing. Cretaceous Continental red beds and the reconstruction of paleotemperature by oxygen isotope[J]. Geology and Resources, 2007, 16(1): 50-55.]
- [12] 陈雪凝, 陆永潮, 吴河勇. 白垩纪大洋沉积转变期间松辽盆地的沉积响应[J]. 天然气勘探与开发, 2007, 30 (3): 32-36. [Chen Xuening, Lu Yongchao, Wu Heyong. Sedimentary response of Songliao Basin during Cretaceous oceanic depositional transition[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2007, 30(3): 32-36.]
- [13] 王文艳, 刘秀铭, 马明明, 等. 南雄盆地白垩纪红层沉积环境分析[J]. 亚热带资源与环境学报, 2016, 11 (3): 29-37. [Wang Wenyan, Liu Xiuming, Ma Mingming, et al. Sedimentary environment of Cretaceous red beds in Nanxiong Basin, Guangdong province[J]. Journal of Subtropical Resources and Environment, 2016, 11(3): 29-37.]
- [14] 陈金牛, 毛学刚, 师永辉, 等. 闽西晚白垩世红层的古环境探究[J]. 地球物理学报, 2020, 63 (4): 1553-1568. [Chen Jinniu, Mao Xuegang, Shi Yonghui, et al. Study on the Late Cretaceous paleoenvironment documented by red beds in the western

- Fujian province[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2020, 63(4): 1553-1568.]
- [15] Wang R, Shi W Z, Xie X Y, et al. Hydrothermal indications of Early Cretaceous red beds in lacustrine successions, North Yellow Sea Basin, eastern China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 88: 739-755.
- [16] 王任. 北黄海盆地东部地区下白垩统红色泥岩段沉积及其与岩浆活动的耦合关系[D]. 武汉: 中国地质大学, 2018. [Wang Ren. Lower Cretaceous red bed package in the eastern North Yellow Sea Basin, and its coupling relations with magmatic activities[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018.]
- [17] 何将启, 梁世友, 赵永强, 等. 北黄海盆地地质构造特征及其在油气勘探中的意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27 (2): 101-105. [He Jiangqi, Liang Shiyu, Zhao Yongqiang, et al. Characteristics of geologic structures of the North Yellow Sea Basin: Implications for petroleum explorations[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2007, 27(2): 101-105.]
- [18] 刘振湖, 高红芳, 胡小强, 等. 北黄海盆地东部坳陷中生界含油气系统研究[J]. 中国海上油气, 2007, 19 (4): 229-233. [Liu Zhenhu, Gao Hongfang, Hu Xiaoqiang, et al. A study on the Mesozoic petroleum system in East Depression, North Yellow Sea Basin[J]. China Offshore Oil and Gas, 2007, 19(4): 229-233.]
- [19] 王任, 石万忠, 张先平, 等. 中国东部北黄海盆地东部坳陷岩浆活动特征及其与区域构造的耦合关系[J]. 地球科学, 2017, 42 (4): 587-600. [Wang Ren, Shi Wanzhong, Zhang Xianping, et al. Magmatic activity characteristics and its coupling relationship with regional tectonics in the eastern Depression of North Yellow Sea Basin, eastern China[J]. Earth Science, 2017, 42(4): 587-600.]
- [20] 高丹, 程日辉, 沈艳杰, 等. 北黄海盆地东部坳陷中生界次生孔隙的发育规律[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2021, 41 (5): 194-201. [Gao Dan, Cheng Rihui, Shen Yanjie, et al. Development of Mesozoic secondary pore zones in the eastern Depression of North Yellow Sea Basin[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2021, 41(5): 194-201.]
- [21] 肖丹, 石万忠, 王嘹亮, 等. 北黄海盆地东部 M 隆起构造特征及演化[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36 (5): 75-84. [Xiao Dan, Shi Wanzhong, Wang Liaoliang, et al. Tectonic characteristics and evolution of the M uplift in the east area of North Yellow Sea Basin[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016, 36(5): 75-84.]
- [22] 李文勇, 李东旭, 王后金. 北黄海盆地构造几何学研究新进展[J]. 地质力学学报, 2006, 12 (1): 12-22. [Li Wenyong, Li Dongxu, Wang Houjin. New progress in the study of tectonic geometry of the North Yellow Sea Basin[J]. Journal of Geomechanics, 2006, 12(1): 12-22.]
- [23] 李星波, 季军良, 曹展铭, 等. 柴达木盆地北缘古—新近纪河湖相沉积物颜色的气候意义[J]. 地球科学, 2021, 46 (9): 3278-3289. [Li Xingbo, Ji Junliang, Cao Zhanming, et al. The climatic significance of the color of the Paleo-Neogene fluvial and lacustrine sediments in the northern Qaidam Basin[J]. Earth Science, 2021, 46(9): 3278-3289.]
- [24] Singh S, Awasthi A K, Khanna Y, et al. Sediment colour as recorder of climate and tectonics: Cenozoic continental red beds of the Himalayan foreland Basin in NW India[J]. CATENA, 2021, 203: 105298.
- [25] 陈晓林, 郭庆银, 方锡珩, 等. 试论后生氧化红层与原生红层的区别[J]. 世界核地质科学, 2008, 25 (4): 187-194. [Chen Xiaolin, Guo Qingyin, Fang Xiheng, et al. Discussion on the differences between epigenetic oxidized and primary red beds[J]. World Nuclear Geoscience, 2008, 25(4): 187-194.]
- [26] 李超, 杨守业. 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的漫反射光谱分析[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37 (增刊 1): 11-19. [Li Chao, Yang Shouye. Hematite and goethite distribution in the Yangtze River sediments by using diffused reflectance spectroscopy[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(Suppl.1): 11-19.]
- [27] 苑晓康, 李徐生, 韩志勇, 等. 基于漫反射光谱的铁氧化物定量分析在南方黄土中的适用性研究[J]. 高校地质学报, 2017, 23 (2): 350-358. [Yuan Xiaokang, Li Xusheng, Han Zhiyong, et al. Study on the application of quantitative analysis of iron oxides by diffuse reflectance spectroscopy in the loess of South China[J]. Geological Journal of China Universities, 2017, 23(2): 350-358.]
- [28] Spinola D N, Portes R D C, Srivastava P, et al. Diagenetic reddening of Early Eocene paleosols on King George Island, Antarctica[J]. Geoderma, 2018, 315: 149-159.
- [29] 陈梓炫, 吕敏, 郑兴芬, 等. 基于漫反射光谱和色度的土壤中赤铁矿和针铁矿半定量探讨[J]. 土壤, 2020, 52 (5): 1083-

1091. [Chen Zixuan, Lü Bin, Zheng Xingfen, et al. Semi-quantitative study on hematite and goethite in soils based on diffuse reflectance spectrum and chroma[J]. *Soils*, 2020, 52(5): 1083-1091.]
- [30] Torrent J, Barrón V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51(3): 309-317.
- [31] Jiang Z X, Liu Q S, Colombo C, et al. Quantification of Al-goethite from diffuse reflectance spectroscopy and magnetic methods[J]. *Geophysical Journal International*, 2014, 196(1): 131-144.
- [32] 李响, 蔡元峰. 白垩纪大洋红层的致色机制及成因研究[J]. *矿物学报*, 2014, 34 (4): 451-460. [Li Xiang, Cai Yuanfeng. The colouration mechanism and genetic study of Cretaceous oceanic red beds[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2014, 34(4): 451-460.]
- [33] 杨云淇, 殷科, 王朝文, 等. 漫反射光谱赤铁矿和针铁矿定量研究进展[J]. *矿物学报*, 2020, 40 (1): 92-100. [Yang Yunqi, Yin Ke, Wang Chaowen, et al. Advances of the research on quantification of hematite and goethite using diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2020, 40(1): 92-100.]
- [34] Torrent J, Cabedo A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in southern Spain [J]. *Geoderma*, 1986, 37(1): 57-66.
- [35] Grygar T, Dědeček J, Kruiver P P, et al. Iron oxide mineralogy in Late Miocene red beds from La Gloria, Spain: Rock-magnetic, voltammetric and Vis spectroscopy analyses [J]. *Catena*, 2003, 53(2): 115-132.
- [36] Scheinost A C, Chavernas A, Barrón V, et al. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(5): 528-536.
- [37] 季峻峰, 陈骏, Balsam W, 等. 黄土剖面中赤铁矿和针铁矿的定量分析与气候干湿变化研究[J]. *第四纪研究*, 2007, 27 (2): 221-229. [Ji Junfeng, Chen Jun, Balsam W, et al. Quantitative analysis of hematite and goethite in the Chinese Loess-paleosol sequences and its implication for dry and humid variability[J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(2): 221-229.]
- [38] 胡修棉, 王成善. 白垩纪大洋红层: 特征、分布与成因[J]. *高校地质学报*, 2007, 13 (1): 1-13. [Hu Xiumian, Wang Chengshan. Cretaceous oceanic red beds: Characters, occurrences, and origin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2007, 13(1): 1-13.]
- [39] 刘昕羽, 胡修棉, 李娟. 白垩纪大洋缺氧事件与富氧事件[J]. *自然杂志*, 2020, 42 (4): 347-354. [Liu Xinyu, Hu Xiumian, Li Juan. Cretaceous oceanic anoxic and oxic events[J]. *Chinese Journal of Nature*, 2020, 42(4): 347-354.]
- [40] 王成善, 曹珂, 黄永建. 沉积记录与白垩纪地球表层系统变化[J]. *地学前缘*, 2009, 16 (5): 1-14. [Wang Chengshan, Cao Ke, Huang Yongjian. Sedimentary record and Cretaceous earth surface system changes[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(5): 1-14.]
- [41] 曲天泉, 李素萍, 刘推庆, 等. 基于孢粉数据的白垩纪中国东部地貌解读 [J/OL]. *古地理学报*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4678.p.20230908.1712.004.html>. [Qu Tianquan, Li Suping, Liu Weiqing, et al. Interpretation of Cretaceous geomorphology in eastern China based on palynological data[J]. *Journal of Palaeogeography*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4678.p.20230908.1712.004.html>]
- [42] 方谦, 洪汉烈, 赵璐璐, 等. 风化成土过程中自生矿物的气候指示意义[J]. *地球科学*, 2018, 43 (3): 753-769. [Fang Qian, Hong Hanlie, Zhao Lulu, et al. Climatic implication of authigenic minerals formed during pedogenic weathering processes[J]. *Earth Science*, 2018, 43(3): 753-769.]
- [43] 刘秀铭, 吕镔, 毛学刚, 等. 风积地层中铁矿物随环境变化及其启示[J]. *第四纪研究*, 2014, 34 (3): 443-457. [Liu Xiuming, Lü Bin, Mao Xuegang, et al. Iron minerals of aeolian deposits vary with environment and its significances[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(3): 443-457.]
- [44] 李荣彪. 长江中下游网纹红土中氧化铁矿物相及其气候环境意义: 以安徽宣城红土剖面为例[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015. [Li Rongbiao. Iron oxide minerals and their palaeoclimatic significance in laterite profile in the Middle to Lower reaches of the Yangtze River: A case study in Xuancheng laterite profile[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015.]
- [45] 毛学刚, 刘秀铭, 章余银, 等. 太行山红层磁学性质及古环境意义初探[J]. *第四纪研究*, 2016, 36 (6): 1417-1427. [Mao Xuegang, Liu Xiuming, Zhang Yuyin, et al. Magnetic properties of red beds in Taihang Mountains and palaeoenvironmental

- implications[J]. *Quaternary Sciences*, 2016, 36(6): 1417-1427.]
- [46] 王杰民, 闫宝华, 吴松, 等. 柴达木盆地东北部中新世沉积物色度记录的气候变化[J]. *甘肃地质*, 2012, 21 (1): 6-11. [Wang Jiemin, Yan Baohua, Wu Song, et al. Climate changes recorded by colors of the Miocene sediments in northeast Qaidam Basin[J]. *Gansu Geology*, 2012, 21(1): 6-11.]
- [47] Wang Q S, Song Y G, Zhao Z J, et al. Color characteristics of Chinese loess and its paleoclimatic significance during the last glacial-interglacial cycle[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 116: 132-138.
- [48] 刘力, 程婷, 吴超, 等. 长江三角洲东部岛屿风尘堆积赤铁矿和针铁矿含量及古气候意义[J]. *沉积学报*, 2020, 38 (3): 518-527. [Liu Li, Cheng Ting, Wu Chao, et al. Hematite and goethite content in the dust deposition from the eastern islands of the Yangtze River delta and its Paleoclimatic significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(3): 518-527.]
- [49] Cornell R M, Schwertmann U. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*[M]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [50] Ji J F, Chen J, Balsam W, et al. High resolution hematite/goethite records from Chinese loess sequences for the last glacial-interglacial cycle: Rapid climatic response of the East Asian Monsoon to the tropical Pacific[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(3): L03207.
- [51] 周玮, 季峻峰, William B, 等. 利用漫反射光谱鉴定红粘土中针铁矿和赤铁矿[J]. *高校地质学报*, 2007, 13 (4): 730-736. [Zhou Wei, Ji Junfeng, William B, et al. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2007, 13(4): 730-736.]
- [52] 闫晓丽, 杨一博, 方小敏, 等. 临夏盆地晚中新世沉积物中赤铁矿和针铁矿的含量特征及其意义[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2012, 48 (1): 55-61. [Yan Xiaoli, Yang Yibo, Fang Xiaomin, et al. Characteristics and implications of hematite and goethite concentration in sediments of the Late Miocene, Linxia Basin[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2012, 48(1): 55-61.]
- [53] 于海田, 许中杰, 程日辉, 等. 北黄海盆地中侏罗世—早白垩世构造体制转换期的古气候演化及元素地球化学响应[J]. *地球科学*, 2021, 46 (3): 1100-1118. [Yu Haitian, Xu Zhongjie, Cheng Rihui, et al. Paleoclimate evolution and elemental geochemical response during Middle Jurassic-Early Cretaceous in tectonic regime transition Period in the North Yellow Sea Basin[J]. *Earth Science*, 2021, 46(3): 1100-1118.]
- [54] Jiang L T, Chen G N, Grapes R, et al. Thermal origin of continental red beds in SE China: An experiment study[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 101: 14-19.
- [55] 王改云, 刘金萍, 王嘹亮, 等. 北黄海东部次盆地下白垩统沉积环境及沉积充填[J]. *中国地质*, 2018, 45 (1): 69-80. [Wang Gaiyun, Liu Jinping, Wang Liaoliang, et al. Early Cretaceous sedimentary environment and filling in the eastern subbasin, North Yellow Sea[J]. *Geology in China*, 2018, 45(1): 69-80.]

Characteristics of Chromogenic Minerals in Lower Cretaceous Lacustrine Red Mudstones and their Paleoenvironmental Effect: A Case Study from the North Yellow Sea Basin, Eastern China

CEN Xin^{1,2}, WANG Ren^{1,2}, YIN Ke³, SHI WanZhong^{1,2}, LI GuPan^{1,2}, HU XiaoQiang⁴

1.Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2.School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

3.School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

4.Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: **[Objective]** During the Cretaceous period, extreme greenhouse climate, global oceanic anoxia, and oxygen enrichment events occurred. The Cretaceous red beds that appeared during this period contain important information related to the paleoclimate and paleoenvironment that aid in our understanding of stratigraphic surface systems. **[Methods]** In this study, a set of red mudstones developed during the Cretaceous in the North Yellow Sea Basin of eastern China were taken as the object of study. X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) analyses were conducted on the red and grey mudstones of the Middle Jurassic to Lower Cretaceous to semi-quantitatively and quantitatively analyze the composition and content of chromogenic minerals in the rocks. We also combined the ordinary thin section and scanning electron microscope methods to observe the characteristics of chromogenic minerals in the red mudstone, such as the morphology, distribution, and crystalline size of iron-containing minerals. The DRS second derivative method was used to calculate the contents of hematite and goethite in mudstone samples. The paleoclimate and paleoenvironment information of red mudstone during its deposition period was obtained by combining the content and ratio of iron oxides in the samples. **[Results and Discussions]** XRD results show that the chromogenic minerals in the red mudstone are hematite and goethite, of which hematite is the main content. The highest content can reach 14%, whereas the grey mudstone does not contain hematite; hematite aggregates can be seen under the microscope in the red mudstone, and alteration phenomena can be seen in the local area; hematite can be seen as granular or plate aggregates under the scanning electron microscope; The DRS second derivative method calculated that the average content of hematite in red samples was 1.25 g/kg, and the highest was 2.62 g/kg. The average content of goethite was 0.62 g/kg, and the highest was 1.19 g/kg. Using the changes in hematite and goethite content, the climate was found to be relatively humid from the Late Jurassic to the Early Cretaceous, and hot and dry from the Middle to Late Early Cretaceous. **[Conclusions]** Combined with the paleoclimate data of the North Yellow Sea Basin and its adjacent areas, the method of using iron oxides to reflect the paleoclimate changes in the study area was found to be feasible. A comprehensive analysis suggests that the chromogenic minerals in the red mudstone of the Lower Cretaceous have indicative significance for the paleoenvironment and paleoclimate.

Key words: red mudstone; chromogenic minerals; paleoenvironment; Cretaceous; North Yellow Sea Basin