南海北部大洋红层的黏土矿物组合及其对中中新世气候转型事件的响应

何蕾, 刘志飞^{*}, 吕璇, 马鹏飞

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

^{*} 通讯作者, E-mail: lzhifei@tongji.edu.cn

收稿日期: 2021-05-01; 收修改稿日期: 2021-12-05; 接受日期: 2021-12-16; 网络版发表日期: 2022-02-14

国家重点研发计划战略性国际科技创新合作重点专项项目(编号: 2018YFE0202402)、上海市“科技创新行动计划”国际科技合作项目(编号: 20590780200)和国家自然科学基金项目(批准号: 41530964、41942046)资助

摘要 中中新世气候转型(MMCT; 约14Ma)是新生代“冷室期”最大的降温事件, 对全球化学风化格局产生重要影响. 文章通过分析南海北部“国际大洋发现计划(IODP)”368航次U1502站位大洋红层的黏土矿物组合, 研究MMCT全球降温事件在南海深海的响应. 结果显示, U1502站位大洋红层的黏土矿物组合主要由蒙脱石(56~88%)、伊利石(7~29%)和高岭石(6~20%)组成, 不含绿泥石. 这些黏土矿物的含量和伊利石的结晶度在早中中新世22.8~10.8Ma期间呈现四个阶段的分布特征. 蒙脱石从22.8~16.2和16.2~14.4Ma期间的平均81%降低到13.8~10.8Ma的平均67%, 即在14.4~13.8Ma期间快速降低约14%; 相反地, 伊利石和高岭石经过14.4~13.8Ma时分别快速升高约8%和6%. 伊利石结晶度从22.8~16.2Ma期间的平均 $0.18^{\circ}\Delta 2\theta$ 增加到16.2~14.4Ma期间的平均 $0.19^{\circ}\Delta 2\theta$ 后, 经过14.4~13.8Ma期间时迅速减少约 $0.02^{\circ}\Delta 2\theta$. 黏土矿物的物源区分析显示, 伊利石和高岭石主要来源于华南, 是物理侵蚀的结果; 而蒙脱石主要来源于吕宋岛弧, 是化学风化的产物. 因此, 我们运用蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度作为早中中新世风化作用的替代指标, 比值的高值和结晶度的高值代表相对加强的化学风化作用, 反之指示减弱的化学风化作用或加强的物理侵蚀过程. 蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度在14.4~13.8Ma期间都分别快速降低, 显示南海周边地区化学风化作用快速减弱, 我们认为这是响应MMCT全球降温事件的结果. 此外, 这些数值在16.2~14.4Ma期间略微升高, 则是响应中中新世气候适宜期(Middle Miocene Climate Optimum, MMCO)较强化学风化作用的结果. 南海深海早中中新世大洋红层的黏土矿物分布特征及其在MMCT时期的快速转变, 揭示新生代变冷对于地球表层化学风化的特定控制作用.

关键词 黏土矿物, 化学风化作用, 大洋红层, 中中新世气候转型(MMCT), 南海, IODP368航次U1502站位

中文引用格式: 何蕾, 刘志飞, 吕璇, 马鹏飞. 2022. 南海北部大洋红层的黏土矿物组合及其对中中新世气候转型事件的响应. 中国科学: 地球科学, 52(5): 920–931, doi: [10.1360/SSTe-2021-0117](https://doi.org/10.1360/SSTe-2021-0117)

英文引用格式: He L, Liu Z, Lyu X, Ma P. 2022. Clay mineral assemblages of the oceanic red beds in the northern South China Sea and their responses to the Middle Miocene Climate Transition. Science China Earth Sciences, 65(5): 899–909, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9878-0>

1 引言

新生代以来全球气候呈现整体变冷的趋势, 由古新世-始新世“热室期”和“温室期”转变为渐新世-上新世“冷室期”和上新世-全新世“冰室期”(Westerhold等, 2020). 在这四种气候状态中, “冷室期”时间跨度最长, 从早渐新世持续到早上新世(约34~3.3Ma). 其中, 在中中新世约14Ma时发生进一步降温事件, 表现为全球底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 突然增加~1‰, 全球表层温度降低约4℃, 南极冰盖整体扩张, 被称为中中新世气候转型(Middle Miocene Climate Transition, MMCT)(Zachos等, 2001). 这样, 以MMCT为界将整个“冷室期”分为两个阶段, 即“冷室期 I”(34~14Ma)和“冷室期 II”(14~3.3Ma). MMCT全球降温事件不仅对海洋产生影响, 而且还控制着陆地地表的环境演化(Flower和Kennett, 1994; Shevenell等, 2004; Knies和Gaina, 2008; Tian等, 2009; Sandroni和Talarico, 2011; Hamon等, 2013; Holbourn等, 2013; Tian等, 2013; Scheiner等, 2018; Bouchal等, 2018). 前人研究显示, 陆地岩石剥蚀速率、沉积物中黏土矿物组合和元素比值等都在约14Ma时发生变化, 说明陆地风化强度和风化产物明显受MMCT时期全球更为寒冷的气候影响(John等, 2003; Song等, 2018; Ren等, 2020; Spector和Balco, 2020; Ali等, 2021). 气候通过控制温度和湿度影响陆地化学风化强度, 较高的温度和降水量可以提高陆地化学风化强度; 反之, 低温和低降水量则导致化学风化强度减弱(White和Blum, 1995). 气候变化导致化学风化产物不同而最终被记录在海洋沉积物, 因此, 可以通过海洋沉积物恢复当时陆地化学风化过程, 建立较完整和连续的陆地对MMCT的响应过程.

南海是西太平洋最大的边缘海, 紧邻亚洲大陆和西太平洋岛弧带, 自张裂以来连续接收了周边陆地供给的巨量沉积物, 是研究东亚和东南亚中新世陆地化学风化过程的理想场所. “国际大洋发现计划(IODP)”367/368/368X航次在南海深海区多个站位发现了中新世大洋红层(Sun等, 2018; Larsen等, 2018). 大洋红层是典型的远洋沉积, 具有沉积速率低、沉积过程稳定、受局部构造事件影响小的特征(吕璇和刘志飞, 2017), 具有记录陆地气候快速变化事件的潜力而成为研究MMCT影响陆地化学风化作用的良好材料. 海洋沉积物中的黏土矿物是重要的陆源碎屑成分, 其

垂向分布被广泛地解释为物源区陆地同时期的气候变化, 已经在海洋沉积物来源及古环境演化研究中得到广泛应用(Chamley, 1989; Liu等, 2007, 2016; Schroeder等, 2015). Wan等(2007, 2009)和Clift等(2014)围绕“大洋钻探计划(ODP)”1146和1148站位半远洋沉积物的研究, 揭示南海周边陆地的化学风化作用在中中新世快速减弱. 然而, 他们没有就化学风化作用减弱与MMCT全球降温事件建立直接联系, 这可能由于1146和1148站位的半远洋沉积环境易受局地信号干扰而无法完整呈现全球变化的响应. 为此, 本文选用IODP368航次在南海钻取的U1502站位大洋红层远洋沉积, 通过分析其黏土矿物组合, 研究MMCT事件在南海深海的沉积响应, 揭示新生代“冷室期”对南海周边区域化学风化的控制作用.

2 材料和方法

IODP368航次U1502站位(18°27.87'N, 116°13.84'E, 水深3763m)位于南海中央海盆北缘(图1), 岩芯的取芯深度范围为920.95~375.00m, 包含底部的晚始新世玄武岩基底及其上覆的渐新世至晚中新世深海沉积物(Larsen等, 2018). 根据岩芯宏观特征和颜色反射率 a^* 值(平均>4), 可鉴别红层出现在734.87~669.56m深度范围. 其中, 红层沉积段下部颜色反射率 a^* 值平均>7, 为白垩沉积, 碳酸钙含量高; 上部颜色反射率 a^* 值为4~7, 由极少碳酸钙含量的泥岩和底部碳酸钙含量相对较高的白垩组成(图1). 根据航次报告提供的浮游有孔虫、钙质超微化石和硅藻生物年代地层事件(表1, Larsen等, 2018), 运用二次插值法获取U1502站位大洋红层段的年龄范围为早中中新世22.83~12.38Ma(图2). 鉴于生物年代地层的误差至少为0.1Ma, 加之本文是运用插值法获取的界面年龄, 因此取红层的年龄范围为22.8~12.4Ma(图2, 表1). 本研究选取U1502站位的红层(734.87~669.56m, 22.8~12.4Ma)及其上部紧接的非红层(669.56~634.10m, 12.4~10.8Ma)沉积物, 按平均40cm间隔取样, 共233个样品开展黏土矿物组合的半定量分析.

黏土矿物分析使用黏土粒级矿物(<2 μm)定向薄片的X射线衍射法(XRD)在同济大学海洋地质国家重点实验室进行. 样品的预处理和黏土粒级组分定向薄片的制备据Liu等(2003, 2004), 这里仅简略介绍. 首先样

图1 南海北部IODP368航次U1502站的位置及其大洋红层的地层分布

(a) U1502站在南海中央海盆北缘的位置, 红色线是3500m等深线, 示意中央海盆的范围; 此图同时显示文中讨论到的ODP1148站的位置(水深3294m)。 (b) U1502站大洋红层的地层分布(红色阴影区), 上部颜色较浅的区域颜色反射率 a^* 值为4~7, 代表红色度较弱的红层分布, 下部颜色较深的区域颜色反射率 a^* 值为>7, 代表红色度较强的红层分布。根据颜色反射率 a^* 值确定的红层深度范围为734.87~669.56m, 岩性和碳酸钙含量显示红层由下部的白垩和上部的泥岩组成。根据年龄模式确定的红层年龄范围为22.8~12.4Ma(详见图2)。图中年龄控制点箭头代表的年龄数值见表1。岩性地层、颜色反射率 a^* 值和年龄模式据U1502站的航次报告(Larsen等, 2018)

品同0.5%稀盐酸反应去除碳酸钙, 接着用去离子水反复清洗至中性; 然后根据Stokes原理确定的沉降时间, 将小于 $2\mu\text{m}$ 的黏土颗粒吸出, 并采用刮片方法将其制成定向薄片; 最后使用PANalytical X'Pert PRO衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni滤波器, 管压45kV, 管流40mA, 分别对自然条件、乙二醇条件(24h)和加热条件(490℃烘箱中加热2h)预处理过的样品薄片进行测试, 得到XRD图谱(图3)。

黏土矿物的鉴定和解释主要依据3种测试条件下获得的XRD叠加图谱的综合对比(Liu等, 2003, 2004), 每个波峰参数的半定量计算使用MacDiff软件(Petschick, 2000)在乙二醇曲线上进行。黏土矿物相对含量的计算使用(001)晶面衍射峰的面积比, 蒙脱石(含伊利石/蒙脱石随机混层矿物)采用 $17\text{\AA}$ (001)晶面, 伊利石采用 $10\text{\AA}$ (001)晶面, 高岭石(001)采用 $7\text{\AA}$ (001)晶面。

同时, 利用乙二醇曲线计算伊利石结晶度($10\text{\AA}$ 的半峰宽)。为保证本文获得的黏土矿物数据与本实验室历年发表的南海周边河流样品黏土矿物数据的直接对比, 遵循本实验室的黏土矿物计算方案(Liu等, 2003, 2004, 2010, 2016), 本文没有采用Biscaye(1965)或Holtzapffel(1985)等前人研究引入的多种权重因子进行校正。我们经过文献调研发现, 无论是采用系统的定量实验(Gensac, 2008), 还是采用完全不同数值的权重因子(Kahle等, 2002), 固定的权重因子可能根本是不存在的(Liu等, 2010)。我们认为, 采用前人未经证实的权重因子, 无疑会增加数据表述的不确定性而影响其科学性。因此, 本文遵循来自相同实验室、相同计算方案获取数据的可对比性原则, 直接采用黏土矿物特征峰的面积比来获取相应黏土矿物的相对百分含量。本项研究重复样品实验的偏差<2%, 基于XRD黏土矿物半

图2 南海北部IODP368航次U1502站位大洋红层深度-年龄模式

红色阴影区代表大洋红层的分布位置, 颜色较浅的区域代表红色度较弱的泥岩和白垩分布, 颜色较深的区域则代表红色度较强的白垩分布. 根据年龄模式确定的红层年龄范围近似为22.8~12.4Ma. 图中的年龄控制点数据见表1

定量分析的精度为5%.

3 结果

U1502站位早中中新世大洋红层的黏土矿物组合主要由蒙脱石(56~88%, 平均72%)、伊利石(7~29%, 平均15%)和高岭石(6~20%, 平均13%)组成, 不含绿泥石. 伊利石结晶度变化范围为 $0.14\sim 0.21^{\circ}\Delta 2\theta$ (平均 $0.18^{\circ}\Delta 2\theta$)(图4). 从三种黏土矿物相对含量来看, 伊利

石和高岭石具有相同的变化趋势, 蒙脱石则相反, 即当蒙脱石含量减少时, 其他两种矿物同步增加(图4、5). 各黏土矿物相对含量及伊利石结晶度在22.8~10.8Ma期间呈现四个阶段变化的特征, 分别为22.8~16.2Ma(阶段I)、16.2~14.4Ma(阶段II)、14.4~13.8Ma(阶段III)和13.8~10.8Ma(阶段IV)(图4). 其中, 阶段I蒙脱石含量平均为81%, 伊利石和高岭石平均分别为10%和9%, 伊利石结晶度平均为 $0.18^{\circ}\Delta 2\theta$; 阶段II各黏土矿物的平均含量与阶段I一致, 但伊利石结晶度平均为 $0.19^{\circ}\Delta 2\theta$, 增加约 $0.01^{\circ}\Delta 2\theta$; 阶段III为快速变化阶段, 蒙脱石从约79%下降到约65%, 而伊利石和高岭石则分别从约10%增加到约18%和约11%增加到约17%, 伊利石结晶度从约 $0.19^{\circ}\Delta 2\theta$ 下降到约 $0.18^{\circ}\Delta 2\theta$; 经过阶段III的变化, 阶段IV的蒙脱石含量从阶段II的平均81%下降到平均67%, 减少约14%, 伊利石和高岭石平均分别从阶段II的10%和9%增加到18%和15%, 分别增加约8%和6%, 伊利石结晶度与蒙脱石含量具有相似的变化趋势, 从阶段II的平均 $0.19^{\circ}\Delta 2\theta$ 下降到平均 $0.17^{\circ}\Delta 2\theta$, 减少约 $0.02^{\circ}\Delta 2\theta$ (图4).

4 讨论

4.1 大洋红层与非红层的黏土矿物

U1502站位大洋红层分布在22.8~12.4Ma, 其蒙脱石相对含量平均为77%, 伊利石和高岭石分别平均为12%和11%. 大洋红层发育之后的12.4~10.8Ma为非红层沉积段, 蒙脱石、伊利石和高岭石相对含量平均分别为67%、18%和15%(图4). 从三种矿物的相对含量

表1 南海北部IODP368航次U1502站位大洋红层段的生物年代地层事件^{a)}

深度(m)	年龄(Ma)	指标	事件
648.37	11.85	钙质超微化石	T <i>Cyclicargolithus floridanus</i>
658.01	11.63	浮游有孔虫	B <i>Globoturborotalita nepenthes</i>
715.04	18.28	钙质超微化石	T <i>Triquetrorhabdulus carinatus</i>
715.04	17.54	浮游有孔虫	T <i>Catapsydrax dissimilis</i>
723.97	21.12	浮游有孔虫	T <i>Paragloborotalia kugleri</i>
731.60	19.03	钙质超微化石	B <i>Sphenolithus belemnus</i>
737.02	22.76	钙质超微化石	B <i>Sphenolithus disbelemnus</i>
737.02	26.93	钙质超微化石	T <i>Sphenolithus predistentus</i>
741.93	26.75	硅藻	O <i>Rocella vigilans</i>

a) 据U1502站位的航次报告(Larsen等, 2018)

图3 南海北部IODP368航次U1502站位典型红层样品的XRD衍射图谱

(a) 红色泥岩样品, 深度674.50m, 年龄12.7Ma, 显示相对较少的蒙脱石和较多的伊利石和高岭石; (b) 红色白垩样品, 深度728.20m, 年龄20.2Ma, 显示相对较多的蒙脱石和较少的伊利石和高岭石

来看, 大洋红层的伊利石与高岭石呈正相关关系, 与蒙脱石为负相关, 这与非红层沉积表现相同(图4、5)。为判断大洋红层或非红层及沉积岩性对黏土矿物组合的影响, 选取岩性发生变化的阶段 I 上部(约19~16.2Ma)和红层停止发育的阶段IV, 分别对变化前后的黏土矿物组合进行对比。结果显示, 阶段 I 中颜色反射率 a^* 平均值相同的白垩和泥岩沉积具有相同的黏土矿物组合, 其蒙脱石、伊利石和高岭石含量平均分别为81%、10%和9%(图4), 说明U1502站位大洋红层的岩

性不同时, 黏土矿物组合不发生变化。同样地, 阶段IV中均为泥岩的红层和非红层沉积的黏土矿物组合也相同(图4), 表明U1502站位岩性相同而沉积物颜色不同时, 黏土矿物组合不发生变化。因此, U1502站位黏土矿物组合的变化与红层或非红层的分布及沉积岩性无关。

4.2 大洋红层黏土矿物的物源区

黏土矿物是南海深海最重要的陆源碎屑物质, 作

图 4 南海北部U1502站位早中中新世大洋红层的黏土矿物组合

红色阴影区代表大洋红层的分布位置, 上部颜色较浅的区域代表红色度较弱的泥岩和白垩分布, 下部颜色较深的区域则代表红色度较强的白垩分布

为物源区研究最重要的手段之一, 并具有揭示物源区及同时期气候变化的研究能力, 在南海已经开展很多成功的研究(Clift等, 2002; Liu等, 2003; Wan等, 2007; Liu等, 2016). 讨论黏土矿物组合所记录的源区化学风化作用, 有必要先了解每种黏土矿物的主要物源区. 南海周边物源区的岩性、构造等地质背景及气候影响不同, 导致各地区黏土矿物组合差异较大, 且特征极其显著(Liu等, 2016). 活跃的构造活动加剧岩石的物理侵蚀, 形成以伊利石和绿泥石为主的黏土矿物组合, 如中南半岛和婆罗洲; 温暖湿润的气候背景导致化学风化作用强盛, 形成以高岭石为主的黏土矿物组合, 如珠江流域; 而火山岩在强烈的构造活动和降雨的气候背景下, 形成以蒙脱石为主的黏土矿物组合, 如吕宋岛弧(Liu等, 2007, 2009, 2012). U1502站位早中中新

世陆源碎屑黏土矿物潜在的物源区包括华南、中南半岛、婆罗洲和吕宋岛弧(图1). 华南(珠江)输入的黏土矿物组合包括高岭石(46%)、伊利石(35%)和绿泥石(18%)(Liu等, 2007). 中南半岛陆源沉积物主要通过红河、湄公河输入南海, 两条河流沉积物的黏土矿物组合以伊利石(分别为44%和37%)为主, 含有绿泥石(均为23%)、高岭石(26%和31%)和少量的蒙脱石(分别为7%和9%)(Liu等, 2007). 婆罗洲北部黏土矿物组合中伊利石(56%)含量最多, 其次为绿泥石(25%)和高岭石(18%)(Liu等, 2012). 吕宋岛弧黏土矿物组合几乎全部为蒙脱石(87%), 含少量绿泥石(7%)和高岭石(5%)(Liu等, 2009).

将U1502站位黏土矿物组合与上述潜在物源区沉积物样品进行物源区对比(图6), 结果显示, U1502站

位黏土矿物数据落在吕宋岛弧端元附近, 向华南端元呈线性偏移, 没有与某一潜在物源区明显重合, 而是分布在吕宋岛弧向华南延伸的范围内, 表明本站位黏土矿物组合主要由这两个物源区输入混合所致。吕宋岛弧蒙脱石含量极高, 是所有潜在物源区中最有可能

为南海深海提供56~88%蒙脱石的地区。本站位的伊利石和高岭石的含量范围分别为7~29%和6~20%, 华南(珠江)的黏土矿物以伊利石和高岭石为主, 极有可能是伊利石和高岭石的潜在物源区。同时, 通过将U1502站位样品与这些潜在物源区样品的伊利石结晶

图5 南海北部U1502站位大洋红层的伊利石含量分别与蒙脱石和高岭石含量的相关关系

图6 南海北部U1502站位大洋红层的黏土矿物组合与周边潜在物源区河流沉积物黏土矿物含量对比的三角端元图

U1502站位的黏土矿物呈现四个阶段(22.8~16.2、16.2~14.4、14.4~13.8和13.8~10.8Ma)的变化。华南(珠江)、中南半岛北部(红河)和中南半岛南部(湄公河)的黏土矿物组合据Liu等(2007), 吕宋岛弧的黏土矿物组合据Liu等(2009), 婆罗洲的黏土矿物组合据Liu等(2012)

图7 南海北部U1502站位大洋红层和周边潜在物源区河流沉积物的伊利石结晶度和伊利石含量的对比

U1502站位的黏土矿物呈现四个阶段(22.8~16.2、16.2~14.4、14.4~13.8和13.8~10.8Ma)的变化。华南(珠江)、中南半岛北部(红河)和中南半岛南部(湄公河)的黏土矿物组合据Liu等(2007), 婆罗洲的黏土矿物组合据Liu等(2012)

度和伊利石含量对比, 可以进一步确定伊利石的来源。结果同样显示, U1502站位伊利石结晶度和含量的数据主要位于华南范围内(图7)。考虑到U1502站位高岭石与伊利石为正相关关系(图4、5), 二者的物源应相同, 因此我们认为U1502站位的伊利石和高岭石主要来自华南。Clift等(2002)和Li等(2003)通过黏土矿物学和地球化学的研究, 也认为位于南海北部下陆坡1148站位23Ma以来陆源碎屑的物源区也是来自华南, 表明位置相近的U1502和1148站位自早中新世以来的主要物源区相同。

U1502站位的黏土矿物组合在四个阶段分布状态相似, 且呈线性变化, 在14.4~13.8Ma前后呈现明显区别, 22.8~16.2和16.2~14.4Ma更靠近吕宋岛弧端元, 13.8~10.8Ma则偏向华南端元(图6)。物源区黏土矿物的形成程度受气候变化的控制, 导致各物源区所贡献的主要黏土矿物的种类不同。U1502站位黏土矿物组合中蒙脱石主要由吕宋岛弧提供, 是化学风化的产物;

伊利石和高岭石主要由华南提供, 是物理侵蚀的结果。因此, 14.4~13.8Ma前后华南伊利石和高岭石相对贡献量的增加, 吕宋岛弧蒙脱石相对贡献量的明显减少, 是南海区域气候转变导致各物源区化学风化减弱、物理侵蚀加强的结果。

4.3 大洋红层黏土矿物揭示的化学风化作用对MMCT的响应

高岭石是强烈水解作用下的化学风化结果, 蒙脱石则是铁镁质硅铝酸盐岩的化学风化产物, 二者相对含量较高表明强盛的化学风化作用; 伊利石是较强的物理侵蚀作用下的结果, 其相对含量较高反映了地表化学风化的减弱以及在寒冷干旱气候条件下岩石直接侵蚀的增加(Chamley, 1989; Liu等, 2016)。U1502站位伊利石含量与高岭石含量呈正相关关系, 与蒙脱石为负相关(图4、5), 而高岭石作为极强的化学风化作用下的产物, 其相对含量与初始矿物伊利石应为相反变化。以珠江流域为代表的华南长期经历温暖湿润的东亚季风气候, 加之构造稳定和低起伏的地貌, 化学风化作用强盛, 形成以高岭石为主的黏土矿物组合(Liu等, 2007), 再经降雨冲刷输入南海。考虑到U1502站位的高岭石来源于华南, 我们认为珠江提供黏土矿物组合中的高岭石是岩石在不同时期的风化产物, 不具备黏土矿物沉积时的气候特征, 而代表着物理侵蚀的程度, 这也是与受物理侵蚀形成并搬运到南海的伊利石呈正相关的原因。这样, 蒙脱石/伊利石更适合作为本研究的化学风化指标。伊利石结晶度可用来指示化学风化作用(Chamley, 1989), 低值表示其结晶程度较高, 是水解作用较弱的表现; 高值表示伊利石的结晶较差, 代表物源区物理侵蚀作用较弱、化学风化作用较强(Petschick等, 1996)。因此, 本文使用蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度来指示南海北部早中中新世的化学风化作用。

U1502站位蒙脱石/伊利石比值在22.8~10.8Ma呈现四个阶段的变化, 比值由22.8~16.2Ma的平均8.4增加到16.2~14.4Ma的平均8.6, 之后迅速下降到13.8~10.8Ma的平均3.7, 即比值经过14.4~13.8Ma时减小约一半多; 伊利石结晶度具有相同的变化趋势, 即在16.2~14.4Ma增加约 $0.01^{\circ}\Delta 2\theta$, 在14.4~13.8Ma减少约 $0.02^{\circ}\Delta 2\theta$ (图7)。这一特征说明U1502站位物源区化学风化作用在14.4~13.8Ma前后发生明显变化, 从

22.8~16.2Ma化学风化作用相对较强, 16.2~14.4Ma进一步加强, 经过14.4~13.8Ma化学风化迅速减弱后转变到13.8~10.8Ma相对较弱. ODP1148站位(图1)与U1502站位相邻, 同样位于南海北部, 接受周边物源区的输入. 即使存在因年龄控制点导致的年代框架误差(图2), 前人研究结果显示其化学风化指数(CIA)约在17~15和15~14Ma前后呈现四个阶段的变化, 与本站位黏土矿物所指示的结果相同, 均表明南海周边物源区化学风化作用发生了加强后迅速减弱的转变(图8).

气候通过控制温度和湿度影响地表的化学风化作用, 温暖湿润的气候条件下, 发生强烈的化学风化作用, 而寒冷干燥的气候条件下, 化学风化较弱或物理

侵蚀相对增强. U1502站位化学风化程度整体减弱的变化与中新世气候变冷的变化一致. 在这种全球变冷的背景下, 南海区域气候经历显著的波动, 14.4~13.8Ma蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度的减小反映了物源区干冷的气候背景, 16.2~14.4Ma各指标数值的增加则对应物源区暖湿的气候. 南海1148站位和全球底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 数据均在约14Ma和约16Ma时发生变化(图8), 分别与MMCT降温事件和MMCO气候适宜期对应(Zachos等, 2001; Tian等, 2009). 所以, 我们认为14.4~13.8Ma物源区化学风化迅速减弱, 是响应MMCT全球降温事件的结果, 16.2~14.4Ma的变化与MMCO气候适宜期有关. 而MMCO期间东亚夏季风因全球气候变暖而短暂增强(Ren等, 2020), 表现为温暖

图8 南海北部U1502站位早中中新世蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度呈现的两个阶段“冷室期”演变及MMCT化学风化减弱和MMCO化学风化增强事件

红色阴影区代表U1502站位大洋红层分布位置, 上部颜色较浅的区域代表红色度较弱的泥岩和白垩分布, 下部颜色较深的区域则代表红色度较强的白垩分布. 深灰色阴影区代表MMCT事件, 浅灰色阴影区代表MMCO事件. ODP1148站位化学风化指数(CIA)(Clift等, 2014)和底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ (Tian等, 2009)及全球底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ (Zachos等, 2001)用于对比研究

湿润的气候特征. 温度的升高促进南海区域化学风化作用, 降雨增加提高物理侵蚀程度(Clift等, 2014). 虽然东亚季风增强期间降雨引起的物理侵蚀从本站位黏土矿物的结果中难以判断, 但是温度的升高导致伊利石进一步水解形成蒙脱石, 与本站位的黏土矿物结果相同. 因此, U1502站位16.2~14.4Ma黏土矿物的变化所展现的化学风化作用增强也可能与东亚季风的增强有关.

U1502站位在约14Ma前后的黏土矿物所指示的化学风化强度整体呈现相对较强和相对较弱的两种不同的状态, 同样与全球底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 的数据对应(图8). 约14Ma之前全球温度相对较高, 为“冷室期 I”, 化学风化程度相对较强; 约14Ma之后全球温度较低, 为“冷室期 II”, 化学风化程度相对较弱. 由此可见, 受新生代两个阶段“冷室期”及MMCT的影响, 南海周边物源区地表化学风化作用由相对加强转变为相对减弱, 进而使得南海深海早中中新世大洋红层的黏土矿物组合呈现出具有明显特征的两种状态, 揭示气候格局对南海周边地表化学风化作用的控制. U1502站位大洋红层的结果作为截止目前南海及西太平洋该时段独一无二的沉积材料, 进一步展现出南海中新世大洋红层对区域或全球气候变化引发的化学风化作用过程的有效记录.

5 结论

本文通过南海IODP368航次U1502站位早中中新世大洋红层的黏土矿物组合分析, 研究MMCT全球降温事件在南海深海的响应. U1502站位大洋红层的黏土矿物组合主要由蒙脱石组成, 并含有伊利石和高岭石, 不含绿泥石. 黏土矿物中的伊利石和高岭石主要来源于华南, 蒙脱石主要来源于吕宋岛弧. 黏土矿物蒙脱石/伊利石比值和伊利石结晶度在14.4~13.8Ma迅速减小, 在16.2~14.4Ma相对增加, 是分别对MMCT全球降温事件和MMCO气候适宜期的响应. 南海周边物源区的化学风化作用在22.8~14.4和13.8~10.8Ma为相对较强和相对较弱两种不同的状态, 是MMCT前后“冷室期 I”和“冷室期 II”两个阶段分别控制的结果. 因此, 新生代两个阶段“冷室期”地球表层化学风化发生变化, 是控制南海深海早中中新世大洋红层黏土矿物组合的主要因素.

致谢 本项研究使用的样品材料由“国际大洋发现计划(IODP)”提供. 王轶婕、王雨薇、舒威、李艳丽在实验过程中予以帮助, 作者表示诚挚谢意.

参考文献

- 吕璇, 刘志飞. 2017. 大洋红层的分布、组成及其科学研究意义综述. *地球科学进展*, 32: 1307–1318
- Ali S, Hathorne E C, Frank M. 2021. Persistent provenance of South Asian monsoon-induced silicate weathering over the past 27 million-years. *Paleoceanogr Paleoclimatol*, 36: 3909
- Biscaye P E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol Soc Am Bull*, 76: 803–832
- Bouchal J M, Güner T H, Denk T. 2018. Middle Miocene climate of southwestern Anatolia from multiple botanical proxies. *Clim Past*, 14: 1427–1440
- Chamley H. 1989. *Clay Sedimentology*. Berlin: Springer. 1–623
- Clift P D, Lee J I, Clark M K, Blusztajn J. 2002. Erosional response of South China to arc rifting and monsoonal strengthening: A record from the South China Sea. *Mar Geol*, 184: 207–226
- Clift P D, Wan S, Blusztajn J. 2014. Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25Ma in the northern South China Sea: A review of competing proxies. *Earth-Sci Rev*, 130: 86–102
- Flower B P, Kennett J P. 1994. The middle Miocene climatic transition: East Antarctic ice sheet development, deep ocean circulation and global carbon cycling. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 108: 537–555
- Gensac E. 2008. Mise à jour des facteurs de corrections de Biscaye utilisés lors la détermination semi-quantitative de la composition de la fraction argileuse par diffraction des rayons X. Dissertation for Master's Degree. Lille: Université de Lille I. 25
- Hamon N, Sepulchre P, Lefebvre V, Ramstein G. 2013. The role of East-Tethys seaway closure in the middle Miocene climatic transition (ca. 14 Ma). *Clim Past Discuss*, 9: 2115–2152
- Holbourn A, Kuhnt W, Lyle M, Schneider L, Romero O, Andersen N. 2013. Middle Miocene climate cooling linked to intensification of eastern equatorial Pacific upwelling. *Geology*, 42: 19–22
- Holtzapffel T. 1985. Les minéraux argileux: Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Soc Géol Nord Pub*, 12: 1–136
- John C M, Mutti M, Adatte T. 2003. Mixed carbonate-siliciclastic record on the North African margin (Malta)—Coupling of weathering processes and mid Miocene climate. *Geol Soc Am Bull*, 115: 217–229
- Kahle M, Kleber M, Jahn R. 2002. Review of XRD-based quantitative

- analyses of clay minerals in soils: The suitability of mineral intensity factors. *Geoderma*, 109: 191–205
- Knies J, Gaina C. 2008. Middle Miocene ice sheet expansion in the Arctic: Views from the Barents Sea. *Geochem Geophys Geosyst*, 9: Q02015
- Larsen H C, Jian Z M, Alvarez Zarikian C A, Sun Z, Stock J M, Klaus A, Boaga J, Bowden S A, Briais A, Chen Y F, Cukur D, Dadd K A, Ding W W, Dorais M J, Ferré E C, Ferreira F, Furusawa A, Gewecke A J, Hinojosa J L, Höfig T W, Hsiung K -H, Huang B Q, Huang E Q, Huang X L, Jiang S J, Jin H Y, Johnson B G, Kurzwski R M, Lei C, Li B H, Li L, Li Y P, Lin J, Liu C L, Liu Z F, Luna A, Lupi C, McCarthy A J, Mohn G, Ningthoujam L S, Nirrengarten M, Osono N, Peate D W, Persaud P, Qui N, Robinson C M, Satolli S, Sauermilch I, Schindlbeck J C, Skinner S M, Straub S M, Su X, Tian L Y, van der Zwan F M, Wan S M, Wu H C, Xiang R, Yadav R, Yi L, Zhang C M, Zhang J C, Zhang Y, Zhao N, Zhong G F, Zhong L F. 2018. Site U1502. South China Sea Rifted Margin. In: Proceedings of the International Ocean Discovery Program, 367/368. College Station, TX
- Li X H, Wei G J, Shao L, Liu Y, Liang X R, Jian Z M, Sun M, Wang P X. 2003. Geochemical and Nd isotopic variations in sediments of the South China Sea: A response to Cenozoic tectonism in SE Asia. *Earth Planet Sci Lett*, 211: 207–220
- Liu Z, Colin C, Huang W, Le K P, Tong S, Chen Z, Trentesaux A. 2007. Climatic and tectonic controls on weathering in south China and Indochina Peninsula: Clay mineralogical and geochemical investigations from the Pearl, Red, and Mekong drainage basins. *Geochem Geophys Geosyst*, 8: Q05005
- Liu Z F, Colin C, Li X J, Zhao Y L, Tuo S T, Chen Z, Siringan F P, Liu J T, Huang C Y, You C F, Huang K F. 2010. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport. *Mar Geol*, 277: 48–60
- Liu Z, Colin C, Trentesaux A, Blamart D, Bassinot F, Siani G, Sicre M A. 2004. Erosional history of the eastern Tibetan Plateau since 190 kyr ago: Clay mineralogical and geochemical investigations from the southwestern South China Sea. *Mar Geol*, 209: 1–18
- Liu Z F, Trentesaux A, Clemens S C, Colin C, Wang P X, Huang B Q, Boulay S. 2003. Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: Implications for East Asian Monsoon evolution over the past 2 million years. *Mar Geol*, 201: 133–146
- Liu Z F, Wang H, Hantoro W S, Sathiamurthy E, Colin C, Zhao Y L, Li J R. 2012. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in tropical Southeast Asia (Malay Peninsula, Borneo, and Sumatra). *Chem Geol*, 291: 1–12
- Liu Z F, Zhao Y L, Colin C, Siringan F P, Wu Q. 2009. Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Appl Geochem*, 24: 2195–2205
- Liu Z F, Zhao Y L, Colin C, Stattegger K, Wiesner M G, Huh C A, Zhang Y W, Li X J, Sompongchaiyakul P, You C F, Huang C Y, Liu J T, Siringan F P, Le K P, Sathiamurthy E, Hantoro W S, Liu J G, Tuo S T, Zhao S H, Zhou S W, He Z D, Wang Y C, Bunsomboonsakul S, Li Y L. 2016. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea. *Earth-Sci Rev*, 153: 238–273
- Petschick R, Kuhn G, Ginge F. 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: Sources, transport, and relation to oceanography. *Mar Geol*, 130: 203–229
- Petschick R. MacDiff 4.2.2. <http://servermac.geologie.un-frankfurt.de/Rainer.html>, 2000
- Ren X P, Nie J S, Saylor J E, Wang X X, Liu F B, Horton B K. 2020. Temperature control on silicate weathering intensity and evolution of the Neogene East Asian summer monsoon. *Geophys Res Lett*, 47: e88808
- Sandroni S, Talarico F M. 2011. The record of Miocene climatic events in AND-2A drill core (Antarctica): Insights from provenance analyses of basement clasts. *Glob Planet Change*, 75: 31–46
- Scheiner F, Holcová K, Milovský R, Kuhnert H. 2018. Temperature and isotopic composition of seawater in the epicontinental sea (Central Paratethys) during the Middle Miocene Climate Transition based on Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ from foraminiferal tests. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 495: 60–71
- Schroeder A, Wiesner M G, Liu Z. 2015. Fluxes of clay minerals in the South China Sea. *Earth Planet Sci Lett*, 430: 30–42
- Shevenell A E, Kennett J P, Lea D W. 2004. Middle Miocene Southern Ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion. *Science*, 305: 1766–1770
- Song Y G, Wang Q S, An Z S, Qiang X K, Dong J B, Chang H, Zhang M S, Guo X H. 2018. Mid-Miocene climatic optimum: Clay mineral evidence from the red clay succession, Longzhong Basin, Northern China. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 512: 46–55
- Spector P, Balco G. 2020. Exposure-age data from across Antarctica reveal mid-Miocene establishment of polar desert climate. *Geology*, 49: 91–95
- Sun Z, Jian Z M, Stock J M, Larsen H C, Klaus A, Alvarez Zarikian C A, and Expedition 367/368 Scientists. 2018. South China Sea Rifted Margin. In: Proceedings of the International Ocean Discovery Program, 367/368. College Station, TX
- Tian J, Shevenell A, Wang P X, Zhao Q H, Li Q Y, Cheng X R. 2009. Reorganization of Pacific deep waters linked to middle Miocene Antarctic cryosphere expansion: A perspective from the South

- China Sea. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 284: 375–382
- Tian J, Yang M, Lyle M W, Wilkens R, Shackford J K. 2013. Obliquity and long eccentricity pacing of the Middle Miocene climate transition. *Geochem Geophys Geosyst*, 14: 1740–1755
- Wan S M, Kürschner W M, Clift P D, Li A C, Li T G. 2009. Extreme weathering/erosion during the Miocene Climatic Optimum: Evidence from sediment record in the South China Sea. *Geophys Res Lett*, 36: L19706
- Wan S M, Li A C, Clift P D, Stuut J W. 2007. Development of the East Asian monsoon: Mineralogical and sedimentologic records in the northern South China Sea since 20 Ma. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 254: 561–582
- Westerhold T, Marwan N, Anna D, Liebrand D, Agnini D, Anagnostou E, Barnet J S K, Bohaty S M, Vleeschouwer D D, Florindo F, Frederichs T, Hodel D A, Holbourn A E, Kroon D, Lauretano V, Littler K, Lourens L J, Lyle M, Pälike H, Röhl U, Tian J, Wilkens R H, Wilson P A, Zachos J. 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, 369: 1383–1387
- White A F, Blum A E. 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 1729–1747
- Zachos J, Pagani M, Sloan L, Thomas E, Billups K. 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292: 686–693

(责任编辑: 鹿化煜)