

太平洋海山富钴结壳生长过程与新生代海洋演化关系

丁旋^{①*}, 高莲凤^②, 方念乔^①, 屈文俊^③, 刘坚^④, 李江山^①

① 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083;

② 河北理工大学资源与环境学院, 唐山 063009;

③ 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

④ 广州海洋地质调查局, 广州 510075

* E-mail: dingx@cugb.edu.cn

收稿日期: 2008-01-21; 接受日期: 2008-05-26

中国大洋协会“十五”项目(编号: DY105-01-04-14)资助

摘要 利用 Os 同位素地层学方法结合钴含量经验公式, 确定了分布于太平洋海山的两个富钴结壳的生长年龄, 其中 MHD79 自距今 75 Ma 开始生长, 经历了 4 次生长间断, 分别在 63~59, 51~42, 38~33 和 25~11 Ma. MP3D10 推测于距今 62 Ma 以前开始生长, 其间经历了 5 次生长间断, 分别在 62~59, 51~40, 38~33, 23~11 和 8~4 Ma. 通过与前人的研究成果包括 ODP144 航次以及中太平洋海山的结壳 CD29-2, N5E-06 和 N1-15 进行对比研究, 发现它们比较一致的 5 个生长与间断时期与新生代海洋演化过程存在着密切的关系. 古新世碳同位素最高期(PCIM)全球海洋生产力上升, 刺激了海山结壳的生长, 富钴结壳的第一个生长间断(I)结束. 古新世-始新世最暖期(PETM), 虽然海水的垂直交换减弱, 但强烈的陆地化学风化致使大量的陆源营养物质输入, 生物生产率上升, 没有发生结壳的生长间断. 而早始新世气候最佳期(EECO)距今 52~50 Ma, 两极温暖, 纬向温度梯度小, 风驱海洋循环及上升流活动微弱, 陆地风化作用亦减弱, 开放大洋的生物生产力下降, 富钴结壳再次出现生长间断(II). 中始新世早期-始新世晚期、渐新世是一个长期渐进的变冷过程, 海洋循环和上升流活动增强导致的生物生产力上升, 并由此造成水成成因元素 Fe, Mn 和 Co 及生物成因元素 Cu 和 Zn 含量增加, 是研究区最有利于富钴结壳生长的阶段(生长期 III, IV), 其间的间断期 III 对应于始新世-渐新世界线, 推测与始新世-渐新世之交的全球气候转型、天体撞击事件有关. 中新世早至中期研究区富钴结壳经历的一次较大规模的生长间断(间断期 IV), 推测与中新世早期短暂的气候回暖, 南极底流的暂时退缩有关. 其后南极冰盖扩展, 底层水环流增强, 大洋肥力增加, 一度中断的结壳于中新世晚期又继续生长(生长期 V).

关键词

太平洋海山
富钴结壳
生长与间断期
新生代
海洋演化

富钴结壳是指主要分布于海山区, 呈层状、皮壳状和部分呈砾状、结核状产出的铁锰沉积物, 也称铁锰结壳或锰结壳^[1,2]. 它主要发育在最低含氧带以下,

碳酸盐补偿深度以上, 水深 1000~3500 m 的水下平顶海山上^[3]. 富钴结壳富含 Co, Mn, Pt, Ni, Cu 等经济价值较高的金属和稀土元素^[1,4], 据 Halbach 等^[5], 中太

平洋结壳Co平均含量为0.79%, 因此是现代海洋中最具潜在经济价值的矿产类型之一。

已有的研究证明, 富钴结壳形成时古海洋环境的变化明显影响到结壳的生长以及主要成矿元素和化学组成. 如潘家华等^[3]对麦哲伦海山结壳的研究认为, 该结壳三层构造界面间, 特别是构造和色泽发生“突变”的下/中层界面间于渐新世/中新世边界附近开始生长的特征, 似乎蕴含着该特定时间古气候“骤变”(由冷变暖)的重要信息. 而始新世/渐新世和渐新世/中新世界面附近发生的磷酸盐化事件, 是海山结壳贫钴的重要原因之一^[6,7].

尽管不同的结壳形成年代可能差异很大, 但晚新生代是它们的主要形成期. 晚新生代是全球海洋重大变革的时期, 由于地球板块运动改变了全球的海陆分布格局和海洋环流系统, 引起了一系列重大古海洋事件. 气候变冷与上升流发育导致生物生产力增加, 最低含氧带发育; 底流的活动既降低了沉积速率提供氧化环境, 又带来大量成矿物质, 所以南极底层水、上升流、生物生产力、沉积间断等古海洋事件和环境是控制和影响富钴结壳的形成和分布的主要因素^[8,9].

精确地确定富钴结壳生长的年代框架, 通过富钴结壳不同生长层的结构以及矿物学、地球化学特征分析, 并与已有的古海洋古气候学研究成果进行对比, 能够比较系统地了解生物生产力、碳酸盐补偿深度、大洋环流、沉积间断和古气候条件等的变化对富钴结壳生长的影响, 对认识富钴结壳成矿的古海洋环境控制作用以及富钴结壳资源的勘查具有非常重要的理论和实际意义.

本次研究通过中太平洋海盆两侧海山上的两块富钴结壳样品 Os 同位素地层学、超微化石生物地层学、微量元素地球化学等的研究, 并与该区前人的研究成果、国际大洋钻探 ODP144 航次的研究成果进行对比, 分析研究区富钴结壳的生长发育规律, 探讨它们与中生代构造-海洋演化之间的关系.

1 材料与方法

本次分析的样品, 分别由 DY105-15 和 DY105-13 航次取自中太平洋海盆东西两侧. 结壳 MHD79 位于马绍尔群岛海山链北端某海山, MP3D10 位于莱恩群岛海山链西北端某海山, 样品地理位置和水深见表 1 和图 1. MHD79 结壳采自水深 2621~2140 m 处,

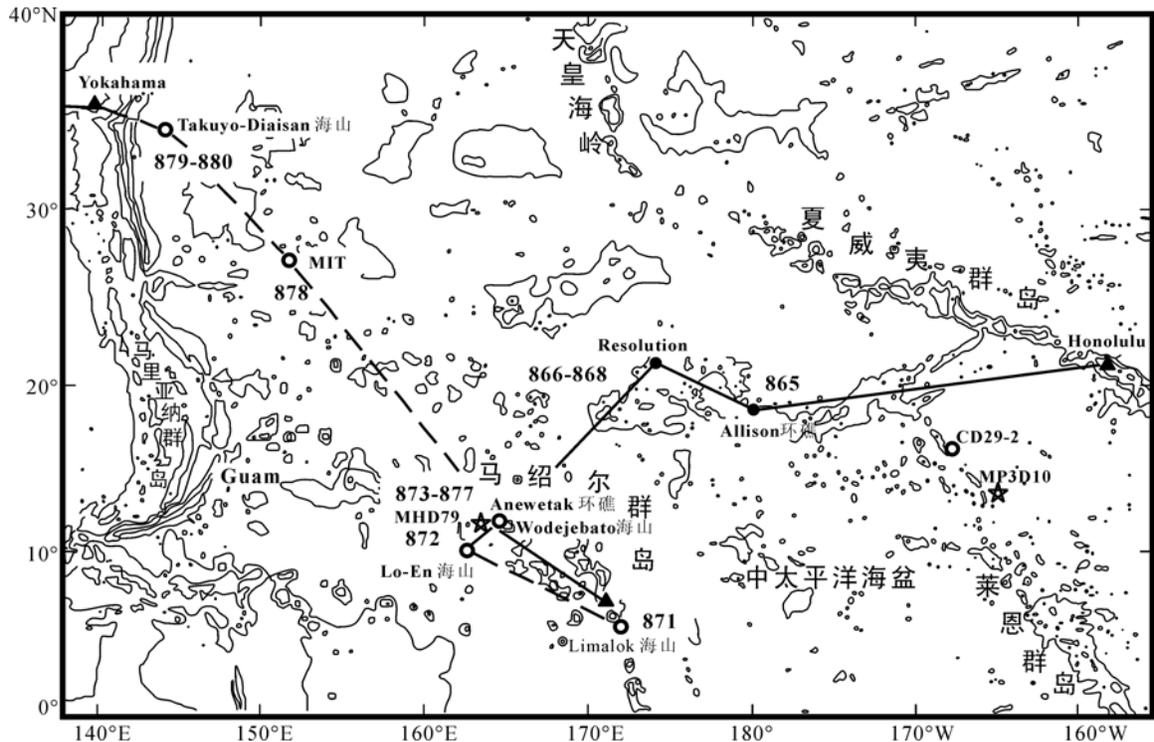


图 1 研究区海山富钴结壳样品分布

海底地貌参考自文献^[10]

表 1 结壳的地理位置、水深和年龄^{a)}

样品	航次	经纬度	水深/m	结壳生长年龄与间断年龄	定年方法
MHD79	DY105-15	163°16'E 11°41'N	2621	75—63-----59—51-----42—38----- 33—25-----11—0 Ma	Os 同位素地层学结合 Co 含量 经验公式
MP3D10	DY105-13	165°26'W 13°11'N	2293	? —62-----59—51-----40—38-----33 —23-----11—8-----4—? Ma	Os 同位素地层学结合 Co 含量 经验公式、超微化石生物地层 学
871	ODP144	172°20'E 5°33'N	1255	中始新世-早中新世	古生物地层学 ^[10]
872	ODP144	162°51'E 10°05'N	1084	Campanian?-晚渐新世	古生物地层学 ^[10]
873-877	ODP144	164°55'E 12°01'N	1334	Maastrichtian-早中新世	古生物地层学 ^[10]
878	ODP144	151°53'E 27°19'N	1323	自新生代到早中新世(90~23 Ma)的任何 时间	古生物地层学 ^[10]
CD29-2	F7-86-HW	168°14'W 16°42'N	2379	72—47-----43—35-----33—29.5----- 13.5—0 Ma	Os同位素地层学结合Co含量经 验公式 ^[11]
N5E-06	大洋一号	中太平洋某海山		(59.7~)55.3—34.2(~32.8)---?---(4.5~)3.66 —1.58-----0.26—≤0.9 Ma	超微化石生物地层学 ^[2]
N1-15	大洋一号	中太平洋某海山		(23.2~)19?---?---≥1.95 Ma —<0.09 Ma	超微化石生物地层学 ^[2]

a) 一示结壳生长年龄, -----示间断年龄

结壳厚 9.7 cm, 呈板状, 从底到表面分为 6 层: 层 1 为致密层; 层 2 为较致密层; 层 3 为下疏松层, 夹有较多的灰白-黄白色团块和细脉; 层 4 为上疏松层, 夹有黄白色细脉; 层 5 为较致密层; 层 6 为致密层, 主要为柱状和层状构造. MP3D10 结壳采自水深 2293~3183 m 处, 结壳厚 6.2 cm, 从底到表面分为 6 层: 层 1 为致密层; 层 2 为疏松层, 夹有大量黄白-黄褐色团块和细脉; 层 3 为致密层; 层 4 为较致密层; 层 5 为疏松层, 呈黑褐-黄褐色, 疏松多孔; 层 6 为较致密层, 褐黑色, 呈致密块状(图 2).

将两结壳平行其生长方向切割成约 2 cm 厚的片状, 选用 1.0 mm 的合金钻头用台钻逐层取样, 单层取样厚度约 1 mm, 重量约 2 g. 钻取的碎屑用玛瑙研钵研磨成 <74 μm (200 目) 的粉末. MHD79 及 MP3D10(图 2)分别取样 20 和 17 个, 在国家地质实验测试中心使用电感耦合等离子体质谱仪 TJA X-series ICP-MS 进行 Os 同位素测定. 同时, 两结壳另取同样层位样品, 在中国地质大学(武汉)地球科学学院应用 ICP-MS 进行微量元素分析.

MP3D10 结壳在 Os 同位素取样的同样层位上, 先用小刀将采样部位表面清理干净以免污染, 然后在新鲜表面刮取样品粉末置于载玻片上, 加蒸馏水涂抹均匀, 干燥后用中性树胶和盖玻片制成观察片. 用德国 Zeiss 偏光显微镜放大 1000 倍(油镜)观察和鉴定钙质超微化石.

此外, 本文还把 ODP144 航次在西太平洋 Limalok 海山的 871 站位、Lo-En 海山的 872 站位、Wodejebato 海山的 873-877 站位和 Mit 海山的 878 站位结壳的资料^[10]以及中太平洋海山的结壳 CD29-2^[11], N5E-06 和 N1-15 的资料^[2] (地理位置和水深见表 1 和图 1)与本文分析的两个结壳的特征进行了详细的比较和综合研究.

2 富钴结壳年龄的确定

Manheim 等^[12,13]在对太平洋地区结壳中 Co, Fe, Mn 含量与生长速率关系研究的基础上, 提出结壳生长速率与这些元素含量之间存在着相关关系, 本文据此计算了结壳 MHD79 及 MP3D10 的生长速率, 对其中磷酸盐化部分老结壳进行了校正^[14]. 图 3 中红色曲线为结壳 MHD79 和 MP3D10 据上述 Co 经验公式定年形成的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值变化曲线, 是一条连续的曲线, 无从判断结壳的生长间断, 形象地暴露了该定年方法最大的弱点. 本文将此曲线与全球海水 Os 同位素组成的演化曲线^[11]进行对比分析, 建立结壳 MHD79 和 MP3D10 的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 演化曲线(图 3), 据此确定这两个结壳的生长和间断时间. 其中, MHD79 结壳的 Os 同位素地层学定年方法详见文献[15], 其生长和间断年龄如表 1.

结壳 MP3D10 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 变化曲线与全球大洋海水 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 演化曲线对比(图 3), 层 6 在 0~4 Ma 期

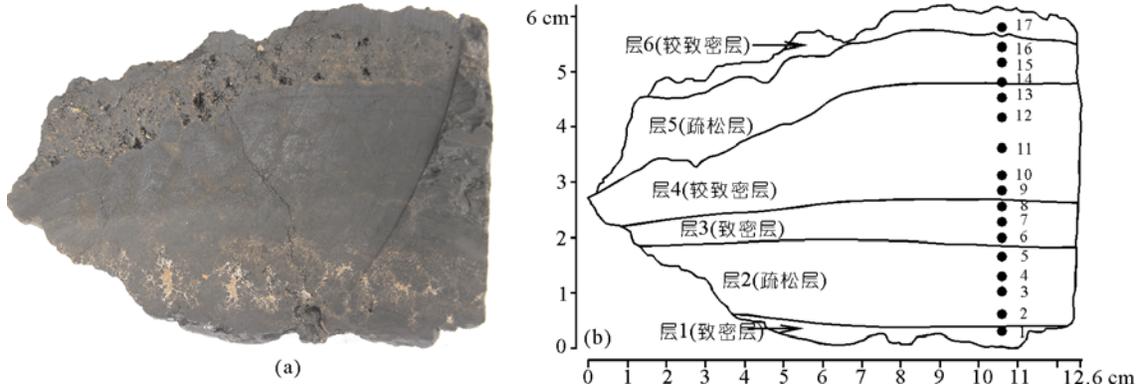


图2 富钴结壳 MP3D10 剖面照片(a)和分层取样位置(b)

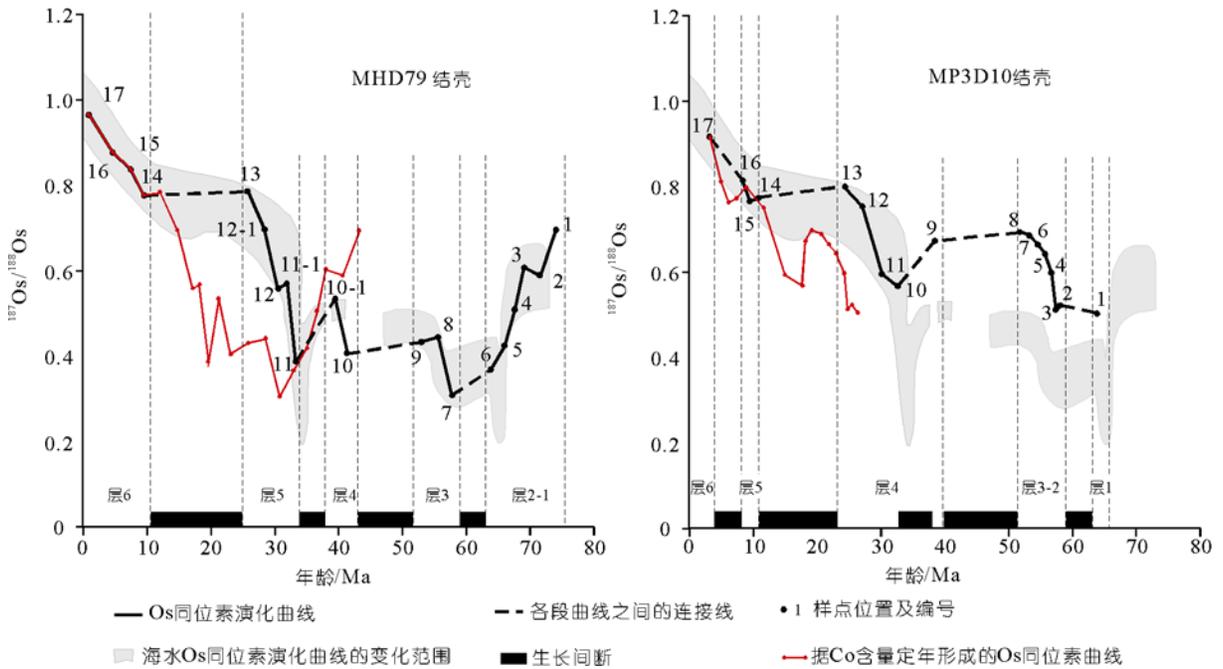


图3 富钴结壳 MHD79(参考自文献[15]等)和 MP3D10 的 Os 同位素演化曲线

间与海水 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 演化曲线基本吻合; 层 5 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值与 8~11 Ma 期间海水 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值相吻合。层 6 与层 5 之间呈现生长间断, 间断期为 4~8 Ma。层 4 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值则与 23~33 Ma 期间海水 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 演化曲线相符。层 5 与层 4 之间亦有生长间断, 间断期为 11~23 Ma。从 9 号样点开始, 该结壳的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值明显偏高, 形成的钨同位素演化曲线在图中的位置高于相对应的海水 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 演化曲线, 但在形态上很相似, 至于样品的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值偏高的原因, 目前还不得而知。从形态上推断 9 号样点附近

对应于 38~40 Ma 期间, 由于该段较薄, 未单独分层, 与上部的 10 号样点之间呈现出一个生长间断, 间断期为 33~38 Ma。层 3 与层 2 之间未呈现明显的生长间断, 生长期对应于 51~59 Ma。层 2 与 MHD79 结壳年龄相近的层 3 下部结构^[15]非常相似。这两层与层 4 的生长间断为 40~51 Ma; 层 1 由于厚度较薄, 仅分析了一个点的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值, 推测其生长期为 62 Ma 前, 与层 2 之间的沉积间断为 59~62 Ma(表 1)。超微化石生物地层学也证实, 层 1 中见早古新世 NP1 带的带化石 *Markalius apertus*, 年龄约为 64~65.5 Ma。

国际大洋钻探ODP144航次主要针对西北太平洋富钴结壳分布区海山形成的地质历史进行研究^[10]. 该航次在西太平洋海山分布区, 沿西北方向在 5 个连续分布的海山 Limalok(871), Lo-En(872), Wodejebato(873-877), Mit (878)和Takuyo-Diaisan(879-880)上布钻(从 5°33'N, 172°20'E到 34°12'N, 144°18'E), 铁锰结壳在各个海山均有发现. 海山火山岩基质之上的沉积物自下而上由 3 个部分组成: (1) 浅水碳酸岩台地; (2) 台地表层为卵石集合体岩床, 大约 3 cm厚的铁锰结壳套在岩床顶部, 或海山被侵蚀的火山基质顶部; (3) 远洋碳酸盐沉积. 生物地层学方法确定沉积物年代, 远洋碳酸盐沉积的基部年龄与碳酸岩台地的顶部年龄用来限定结壳的生长年龄, 其间的生长间断则无法判断^[10]. 各站位结壳的生长时间见表 1, 其中 871 站位比较明确, 873-877 站位铁锰沉积性质比较复杂, 集合体岩床位于Maastrichtian期碳酸岩台地之上, 晚古新世到中始新世远洋碳酸盐充满了集合体颗粒内的空间, 指出至少 3~4 个被铁锰结壳形成和磷酸盐化的多重侵蚀分开的生物侵蚀时期, 也即结壳在Maastrichtian到中始新世期间应有多次生长间断. 872 站位卵石集合体和铁锰结壳碎片被Campanian期远洋有孔虫软泥包围. 集合体的生物地层学研究指出, 至少有两个时期的铁锰结壳沉淀, 第一个时期发生在晚Campanian早期和晚古新世, 第二个时期发生在早始新世.

CD29-2 结壳为F7-86-HW航次在中太平洋采得, 结壳厚 125 mm, 上部 21 mm经 ¹⁰Be定年, 并由钴含量经验公式估算出平均生长速率 2.1 mm/Ma, 底部基岩年龄为 81~86 Ma^[11]. Klemm等^[11]结合Os同位素曲线和生长速率, 并参考基岩底部年龄, 确定出该结壳的生长和间断时间(见表 1). 该结壳 52 mm(47 Ma)之下磷酸盐化.

N1-15 和N5E-06 为“大洋一号”调查船在中太平洋采集的两块富钴结壳样品, 苏新等^[2]采用超微化石生物地层学方法对它们进行了定年, 确定两个结壳上致密层为晚更新世的沉积, 而中疏松层为上新世到中更新世的沉积, 两个结壳都没有发现可靠的晚渐新世到中新世的化石记录. 其中N1-15 可能自中新世 19~23.2 Ma开始生长, 中新世/上新世之间, 也即 19~1.95 Ma之间没有可靠的化石记录, 不能确定是否

有生长间断. N5E-06 自古新世 59.7~55.3 Ma开始生长, 渐新世/上新世也即 34.2~4.5 Ma之间没有可靠的化石记录, 不能确定是否有间断, 早更新世与晚更新世期间也即 1.58~0.26 Ma之间有一时间长度为 1.32 Ma的生长间断(表 1).

3 富钴结壳的生长和间断

综合本次及前人的研究成果, 研究区共有 9 块样品获得了比较可靠的定年, 通过对这些富钴结壳的生长及生长间断期作图(图 4), 我们发现有几期比较一致的生长和间断期, 自下而上总结如下:

(i) 生长期 I 和间断期 I. 所研究的结壳中有 6 块出现在生长期 I 阶段, Mit878 站位的结壳最早生长时间可能是~90 Ma, Wodejebato873-877 站位可能是Maastrichtian, Lo-En872 可能是晚Campanian. 据Co经验公式, 结壳MHD79 及MP3D10 在此阶段的平均生长速率分别为 2.38 和 1.7 mm/Ma. 间断期 I 的时间大致位于早古新世晚期距今 63~59 Ma前后, 其中MHD79 和MP3D10 结壳有此间断, ODP144 航次各站位结壳生长时间是据上下沉积物年龄确定的^[10], 其间可能存在多次间断, CD29-2 没有发现存在此间断的可靠证据^[2].

(ii) 生长期 II 和间断期 II. 所研究的结壳中有 7 块在生长期 II 生长, 871 站位结壳尚未开始生长. Co经验公式计算的结壳MHD79 及MP3D10 在此阶段的平均生长速率较高, 分别为 3.01 和 3.3 mm/Ma, 结构也都出现疏松层. 间断期 II 时间大致位于早到中始新世距今 51~43 Ma前后. 其中CD29-2, MHD79 和MP3D10 结壳在此其间有明确的生长间断. ODP144 航次各站位结壳生长时间是据上下沉积物年龄确定的^[10], 无法判断结壳生长时间内是否有间断, N5E-06 在 55.3~49.7 Ma期间没有可靠的超微化石带年龄控制点^[2], 其间也有可能存在生长间断.

(iii) 生长期 III 和间断期 III. 所研究的结壳中有 8 块在生长期 III 生长. Co 经验公式计算的结壳MHD79 及 MP3D10 在此阶段的平均生长速率分别为 2.23 和 5.84 mm/Ma. 间断期 III 时间大致位于始新世/渐新世界线附近, 距今大约 37~33 Ma 前后. CD29-2, MHD79 和 MP3D10 结壳在此期间都有明确的间断, ODP 各站位仍然无法判断结壳生长时间内是否有间

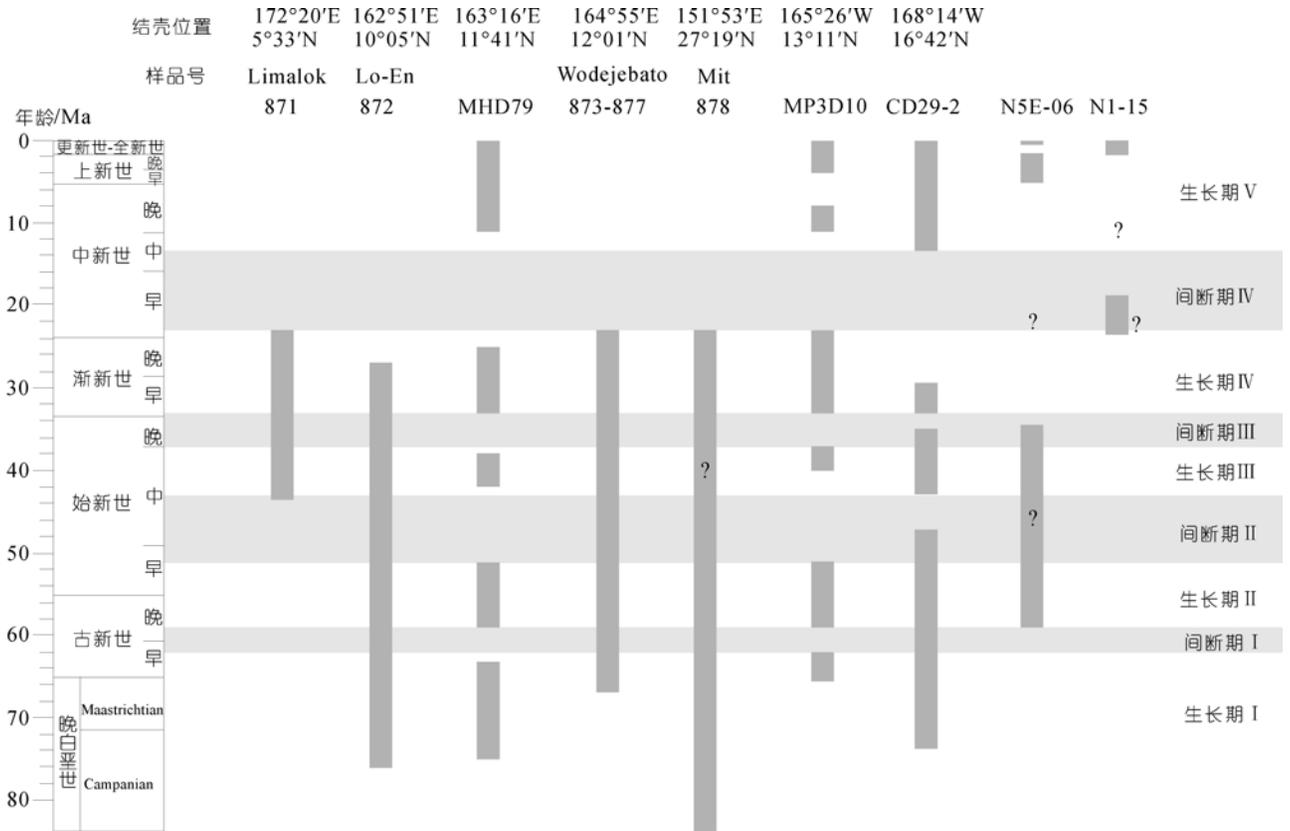


图 4 研究区富钴结壳样品生长期和生长间断期示意图

断, N5E-06 没有可靠的化石记录^[2], 不能确定是否有间断。

(iv) 生长期IV和间断期IV. 所研究的结壳中有 7 块在生长期IV生长, Co 经验公式计算的结壳 MHD79 及 MP3D10 在此阶段的平均生长速率很接近, 分别为 1.75 和 1.64 mm/Ma, 且结构也很相似, 都为较致密层. 间断期IV非常明显, 且延续时间较长, 大致位于早中新世至中中新世, 距今约 23~13.5 Ma 前后. CD29-2, MHD79 和 MP3D10 结壳在此阶段都有非常明确的生长间断, ODP144 航次各站位此阶段均为远洋碳酸盐沉积, 覆盖在下部铁锰结壳上^[10]. N5E-06 和 N1-15 没有可靠的化石记录^[2], 其间有可能存在生长间断。

(v) 生长期V. 所研究的结壳中有 5 块在生长期V生长, Co 经验公式计算的结壳 MHD79 及 MP3D10 在此阶段的平均生长速率分别为 2.12 和 2.35 mm/Ma, 但此阶段两结壳的结构差别很大. ODP144 航次各站位铁锰结壳均已为远洋碳酸盐沉积所取

代^[10], MP3D10 在距今 4~8 Ma 还存在一次间断, N5E-06 和 N1-15 没有可靠的化石记录^[2], 有可能也有此生长间断。

4 研究区富钴结壳生长过程与新生代海洋演化的关系

据以上太平洋海山富钴结壳生长和生长间断期的分析, 为了将问题简单化, 忽略由于定年精度的问题, 各生长期内可能还存在一些没有发现的间断, 本文就富钴结壳生长的这 5 个时期探讨研究区富钴结壳的生长过程与新生代海洋演化的关系。

4.1 晚白垩世-中始新世富钴结壳的生长期(I, II)和间断期(I, II)

研究区富钴结壳自晚白垩世开始生长, 至早古新世晚期出现第 1 次生长间断. 间断期 I 历时不长, 大约 4 Ma 之后, 结壳继续生长, 至早始新世出现第 2 次更为明显的生长间断, 为间断期 II, 生长期 II 大致时间为晚古新世-早始新世。

早新生代自中古新世(59 Ma)至早始新世(52 Ma)出现显著的变暖趋势, $\delta^{18}\text{O}$ 值负偏 1.5‰, 峰值出现在 52~50 Ma 的早始新世气候最佳期(Early Eocene Climatic Optimum, 简称为 EECO)^[16,17](图 5). 新生代两次最显著的 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏移记录之一出现在晚古新世(~59.5-56 Ma)^[16], 称为古新世碳同位素最高期(Late Paleocene carbon isotope maximum, 简称为 PCIM), 也是间断期 I 结束, 生长期 II 开始的时间(图 4). 该事件与早新生代气候温暖潮湿, 陆地化学风化作用强烈, 陆源营养物质供应丰富有关. 也有人认为是早古新世时, 更高的纬度开始降温, 在海洋中发展了更陡的温度梯度, 可能引起赤道上升流增强和相关的

生物生产力增加^[10]. 海洋原始生产力上升导致最低含氧带扩张, 有机碳埋藏速率增加^[18~22]. 推测正是由于 PCIM 期间全球海洋生产力上升, 最低含氧带发育, 一方面有利于有机质溶解释放生物生长过程中摄取的营养元素, 另一方面有利于海水中呈胶体状态水合氧化物的存在, 并吸附大量其他阳离子, 致使结壳成矿元素富集, 刺激了海山结壳的生长, 富钴结壳的第一个生长间断结束. MHD79 结壳在生长期 II 距今 58.5~53.5 Ma 期间 Al 和 Si 的含量最高(图 6), 指示较多的陆源物质输入, 而 Mn 含量偏低(图 6), 则与生物生产率升高, 最低含氧带扩大^[23]有关. Wodejebato 海山晚古新世-早始新世生长的结壳 Zn 含量增加, 指示

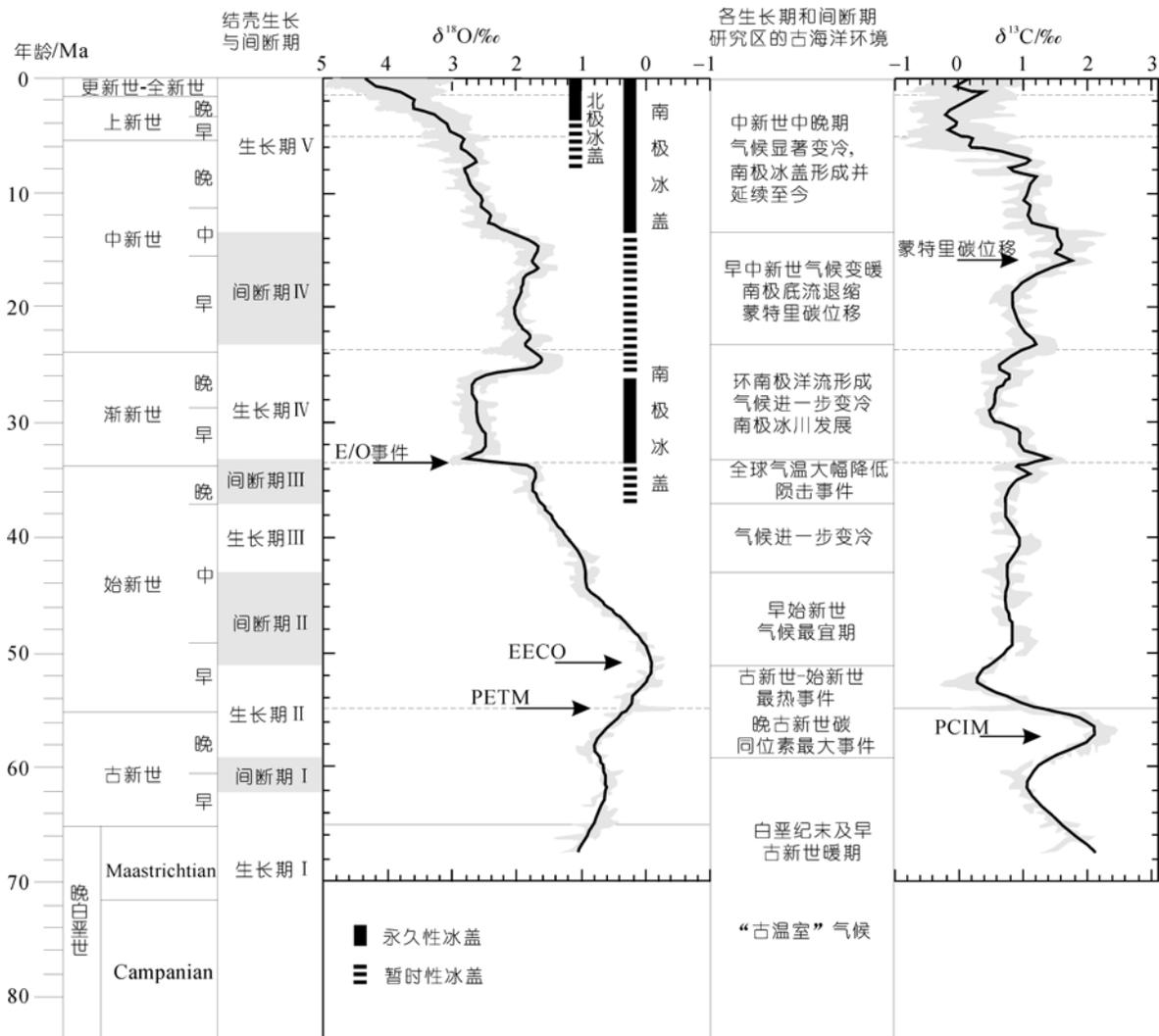


图 5 研究区富钴结壳生长/间断期与新生代古海洋环境
氧、碳同位素曲线参考自文献[16]

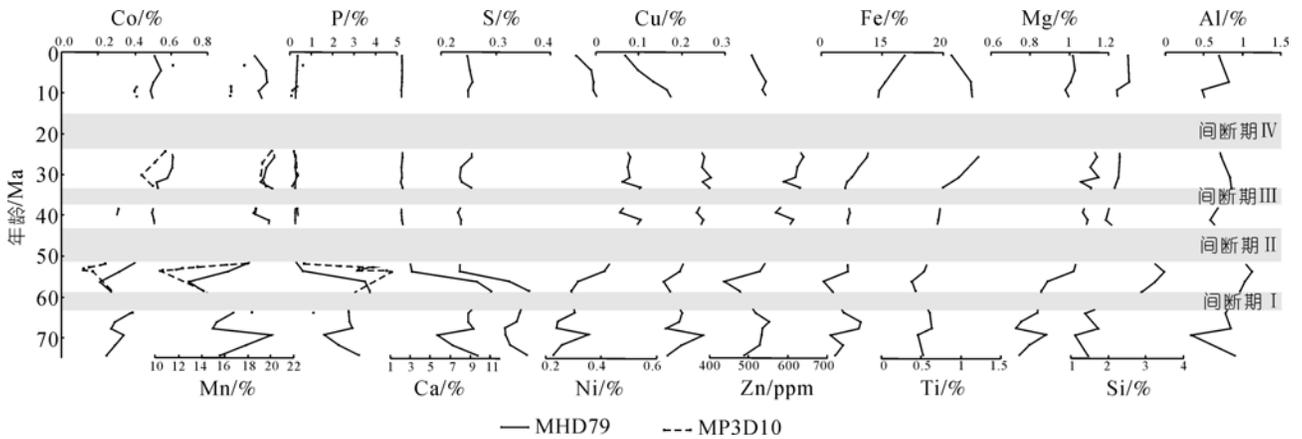


图6 富钴结壳 MHD79 和 MP3D10 元素含量变化曲线

高的生物生产力^[10].

地球表面温度在古新世-始新世界线附近(约 55.5 Ma)极短的时间间隔内升高 4~8℃, 这个全球极端气候事件被称为古新世-始新世最暖期(Paleocene-Eocene Thermal Maximum, 简称为PETM)^[17,24,25](图 5). PETM事件使得热带地区表层海水温度增加~5℃, 高纬增加达 9℃, 底层水变暖 4~5℃, 而全球海洋和陆地系统中 $\delta^{13}\text{C}$ 至少发生 3.0%的负偏移^[16,17,24~27]. 这一事件普遍认为与海底甲烷气体水合物的释放有关^[24,28], 大量的 CO_2 气体进入大气和海水中, 致使全球变暖, 陆地风化作用增强, 海水pH值下降, 碳酸盐沉积发生溶解, CCD和溶跃面变浅^[16,29]. 有证据证明, PETM时陆地化学风化强度增加 20%~30%^[30], 大量的陆源物质输入, 可造成大洋生产率上升. 南大西洋沉积物中钙质超微化石Sr/Ca的比值变化、热带大西洋钙质超微化石证据均显示, 此阶段大洋生产率增加^[27,31], 尽管大洋酸化, 并没有发生钙质浮游植物的生产力危机^[30]. 距今~55.5 Ma富钴结壳的生长没有受到明显的影响, 可能与PETM期间较高的大洋肥力有关.

结壳 MHD79 和 MP3D10 在生长期 I, II 有着相似的元素含量变化, 都表现为高 P, 低 Mn, Co, 如图 6. P 含量最高都接近 4%~5%, 而 Co 含量都在 0.4%以下, 和 Mn 含量一样, 都是整个结壳最低的阶段, 且生长期 II 两结壳结构疏松, 并有较高的生长速率, 推测与当时气候温暖、洋流垂直交换不活跃、营养物质供应更多源于陆地风化, 大洋生产力远不能与其后相比, 高生产力带分布也主要局限在赤道地区有关.

这一阶段全球大洋碳同位素值也都表现为较高值(图 5), 说明有较一致的气温和底流活动. MHD79 结壳还表现为高 Si, Al, Ca, S, 低 Ti, Ni, Mg 的特点(图 6).

至 EECO 阶段, 也即大约距今 52 Ma 前后, 这两个结壳的 Mn, Co, P 元素, 以及 MHD79 的 Ca, S, Ni, Zn, Mg 等元素的含量都发生了明显的变化(图 6). EECO 阶段气候仍然温暖, 两极地区无冰, 纬向温度梯度小, 风驱海洋循环以及与之相关联的上升流活动微弱, 且没有 PETM 时期那么强烈的陆地风化作用, 放射虫、硅藻、浮游和底栖有孔虫证据都证明, 开放大洋的生物生产力是低的^[32]. Muttoni等^[32]认为, EECO 时期燧石的广泛发育应是无机成因的, 而非硅质生物生产力上升的结果. Hollis等^[20]也指出, 西南太平洋高纬地区 EECO 时期生产力条件是低的. 故自 EECO 事件开始, 富钴结壳再次出现生长间断(间断期 II). 从图 5 也可以看出, 全球大洋碳同位素值自此明显下降, 其后全球气温和底流活动进入另一个新阶段.

Wodejebato 海山的壳体沉淀跟着基部集合体的沉积和磷酸盐化, 晚古新世-中始新世可以看到 Fe-Mn 壳层和磷酸盐的纹层交替^[10]. Mit 海山的大部分黑色椭圆形 Fe-Mn 结核浮在软泥中, 大部分结核有强烈磷酸盐化的灰岩碎片组成的核^[10]. CD29-2 样品 52 mm 处也即距今 47 Ma 之前也出现磷酸盐化^[11]. 可见生长期 I, II 富钴结壳普遍存在磷酸盐化现象.

在气候温暖多雨的地质时期里, 大陆化学风化作用加强, 河流携入大洋的溶解磷酸盐增多, 为大规模磷酸盐沉积提供了物质基础; 海面上升或海侵时,

可供磷酸盐沉积的外陆架和陆坡面积增大, 缺氧带增厚而扩延到陆架区, 因而海洋表层的浮游生物遗体沉落时很快进入缺氧环境而使磷酸盐得以保存^[33].

始新世早-中期的最暖期伴随着广泛的海侵, 浅海面积增大, 碳酸盐大量沉积在浅海区, 相对减少了大洋 CaCO_3 的供应^[33]. 地球化学模型也显示, PETM 这种快速气候事件发生时, pH 值下降, 碳酸盐补偿深度 (CCD) 变浅, 并导致深海沉积物中 CaCO_3 大量溶解^[24]. 由于 CCD 较浅, 使得深海富磷储库的顶界也随之上升, 当因地质事件或气候突变事件等造成的较强底流出现时, 深海富磷储库中的磷被带到最低含氧层附近的中层水团中, 刚好浸漫富钴结壳发育的海山顶部和斜坡, 当磷和氟的浓度达到可以交代碳酸盐岩的程度时, 磷酸盐化事件就形成了^[7].

4.2 中始新世-晚渐新世富钴结壳的生长期(III, IV)和间断期(III)

中始新世早期至始新世晚期是一个长期渐进的变冷过程, 这一阶段由于极地温度下降, 纬向温度梯度增大, 海洋循环和上升流活动增强, 生物生产力上升, 最有利于富钴结壳的生长, 因而研究区大部分结壳在此阶段都有发育. 在始新世-渐新世界线附近, 存在一次比较明显的结壳生长间断期, 为间断期 III, 其前后分别为结壳生长期 III 和 IV.

间断期 III 对应于始新世-渐新世界线 (E/O) 附近, $\delta^{18}\text{O}$ 值大幅度正偏, 在短期内由 1.2‰ 迅速增加到 3.0‰ (图 5), 底层海水温度从 12°C 降低为 4.5°C^[34]. 保存在大洋和大陆中的记录表明, E/O 界线附近, 全球气温大幅降低, 海陆生物均有不同程度的灭绝, 指示了气候变冷、变干的趋势. 始新世-渐新世转换期间, 南极洲与澳大利亚之间的塔斯曼尼亚海道和南极洲与南美洲之间的德雷克海峡相继打开, 形成环南极洋流, 从而阻止赤道地区的热量向南极传送, 导致南极大陆“热隔绝”, 使南极大陆东部为冰川所覆盖^[34,35]. 始新世末期的沉积物中微玻璃石的分布甚广, 一些学者提出, 在始新世末可能发生过另一次天体撞击事件^[36,37]. 突发的陨击事件可能在一定程度上使全球气候加速变冷^[38]. 推测始新世-渐新世之交的气候急速变冷、天体撞击事件引起了海洋生物面貌的巨大变化, 也对底流的活动产生影响, 打破了结壳

生长的平衡状态, 导致始新世-渐新世界线附近这一明显的结壳生长间断.

富钴结壳的生长期 III 和 IV (大约 42~22 Ma) 有着比较接近的元素含量变化, P 的含量下降, Co, Mn 的含量上升, MHD79 样品 Al, Si, Ca 的含量下降 (图 3), 而 Zn 和 Cu 的含量是整个结壳最高的阶段 (图 6). Cu 和 Zn 的富集可能指示金属来源取自有机物活动或被动吸收^[7], 指示结壳生长时期生物生产力增加. 结壳生长期 I 和 II 虽然也有较高的生物生产力, 但其主要源于强烈的风化陆源营养物质输入, 而生长期 III 和 IV 阶段是由于气候变冷, 纬向温度梯度增大, 海洋循环和上升流活动增强导致的生物生产力上升. 这两阶段元素含量明显不同, 生长期 III, IV 相较 I, II, 水成成因元素 Fe, Mn 和 Co 及生物成因元素 Zn 含量明显增加, 碎屑元素 Al 含量则相反, 表明了它们截然不同的形成环境. 生长期 III 和 IV 具有更加适宜结壳生长的古海洋环境, 水动力条件相对较弱, 生物生产力相对较高, 同时又有 Fe, Mn 和 Co 等元素的大量供给. 此阶段全球大洋碳同位素值较生长期 I, II 明显下降, 说明有明显不同的气温和较强的底流环境. 生长期 III 和 IV 结壳赋存的海山的古纬度分布范围也较此前增加并向北移, 说明南极冰盖形成, 赤道与两极地区温度梯度增加, 洋流的垂直交流活跃, 高生产力区不局限在赤道地区, 且底流活动增强, 抑制了沉积物在海底的堆积, 使得结壳在海山区普遍发育.

4.3 早中新世富钴结壳的间断(IV)和其后的生长期(V)

中新世期间, 大洋的形状和海陆的分布已与现代十分相似. 氧同位素资料表明, 渐新世晚期 (26~27 Ma) 至中中新世 (15 Ma), 气温转暖, 全球冰体减小, 底层水温度略微上升^[16,33,39] (图 5). 南极东部 ODP1165 站位的孢粉组合研究证明, 早到中中新世大约 22~15 Ma, 气候逐渐变暖, 15 Ma 之后气候突然转冷, 南极永久冰盖形成^[40]. 这次变暖引起南极底流的暂时退缩, 从而使赤道太平洋地层中沉积间断的出现频率减少^[33]. 部分结壳生长的海山上如 ODP144 航次的 871, 872, 873-877 站位出现远洋碳酸盐沉积^[10]. 而研究区中新世早至中期多数富钴结壳经历的一次较大规模的生长间断 (间断期 IV), 推测都与此

次回暖事件有关。

发生在早-中新世之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 正位移是晚新生代最为突出的古海洋事件之一,称为“蒙特里碳位移”,开始于17.5 Ma前后,约在13.5 Ma结束,在16 Ma前后 $\delta^{13}\text{C}$ 值达最重^[41~44](图5),与之相对应的 $\delta^{18}\text{O}$ 值则说明,“蒙特里碳位移”的多数时间(约3 Ma)处于全球温暖和海面较高的环境,只是在后期全球气候才急剧变冷^[41]。南海北部24.0~15.8 Ma的 CaCO_3 百分含量和 CaCO_3 堆积速率都表现为相对的高值,反映为高碳酸盐生产力时期^[45],推测该阶段研究区富钴结壳的间断更主要的原因是气候回暖,底流退缩,所以多数站位出现富含孔虫的钙质软泥沉积。

中新世中、晚期,气候显著变冷。中新世中期(14 Ma),东南极大陆上冰盖形成,海冰进一步扩展^[33]。中新世末期事件所伴随的各种变化主要包括:南极冰盖扩展;底层水环流增强,大洋肥力增加;南大洋生物硅生产率增加。因此,自中新世晚期,未被远洋碳酸岩沉积所埋藏的结壳又开始生长(生长期V)。结壳MHD79在该阶段元素Cu, Zn, Ni含量明显下降(图6), Zn被认为是硅藻需要的微营养元素之一, Zn浓度的增加可能指示金属富集与硅质浮游生物的溶解有关^[10]。此阶段全球大洋碳同位素值相较生长期I, II, 生长期III, IV进一步下降(图5),指示急剧变冷的气候和增强的底流活动。MHD79在生长期V相较前两个阶段其位置已偏离赤道高生产力带,但也还没有达到北太平洋硅藻高生产力带,可能是这几种金属元素含量下降的原因。上升流和生物生产率的增加,还导致在许多浅海沉积层中形成大量的磷灰石,所以此阶段形成的结壳亦有部分出现磷酸盐化^[7],此阶段与上述古新世末-始新世早期一样,也是全球大洋磷酸盐沉积矿产的重要形成期^[33]。

5 结论

本次研究通过对比发现,分布于西太平洋和东太平洋海山的9个富钴结壳或富钴结壳赋存的站位有着比较一致的生长期及间断期,且同一生长期内

不同的结壳元素组成也存在着相似性,其形成与新生代海洋演化存在着一定的关系。

(1) 古新世碳同位素最高期(PCIM)正对应于间断期I结束,生长期II开始的时间。应是PCIM期间,陆地化学风化作用强烈,陆源营养物质供应丰富,全球海洋生产力上升,最低含氧带发育,刺激了海山结壳的生长,富钴结壳的第一个生长间断(I)结束。早始新世气候最佳期(EECO),两极地区温暖无冰,纬向温度梯度小,风驱海洋循环以及与之相关联的上升流活动微弱,陆地风化作用亦减弱,开放大洋的生物生产力下降,结壳元素含量相较下部明显发生变化,EECO事件开始,富钴结壳再次出现生长间断(II)。古新世-早始新世研究区富钴结壳普遍存在磷酸盐化现象。

(2) 中始新世早期-始新世晚期、渐新世由于气候变冷,纬向温度梯度增大,海洋循环和上升流活动增强导致的生物生产力上升,并由此造成水成成因元素Fe, Mn和Co及生物成因元素Cu, Zn含量增加,是研究区最有利于富钴结壳生长的阶段。其间的间断期III对应于始新世-渐新世界线附近,与气候急速变冷,天体撞击事件,海洋生物面貌的巨大变化有关。

(3) 中新世早期短暂的气候回暖,引起南极底流的暂时退缩,使部分结壳生长的海山上出现远洋碳酸岩沉积。而中新世早至中期研究区富钴结壳经历的一次较大规模的生长间断(间断期IV),推测都与此次回暖事件有关。自中新世晚期之后,由于南极冰盖扩展,底层水环流增强,大洋肥力增加,因而出现另一次结壳生长阶段(生长期V)。

(4) 研究区结壳地球化学分析结果明显可分为3个大阶段,分别对应于生长期I和II、生长期III和IV以及生长期V,与全球大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 变化相似,反映与深水流演化有关。

(5) 从以上分析可推测,气温并非影响结壳生长的直接或主要因素,而底流活动、生物生产力以及由此造成的成矿元素供应对结壳的生长发育有着更大的贡献。

致谢 评审专家为本文提出了非常宝贵的意见和建议。研究样品由广州海洋地质调查局提供, DY105-15 和 DY105-13 航次取得, 调查船全体工作人员为此付出了辛勤的劳动。在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 初凤友, 孙国胜, 李晓敏, 等. 中太平洋海山富钴结壳生长习性及其控制因素. 吉林大学学报(地球科学版), 2005, 35(3): 320—325
- 2 苏新, 马维林, 程振波. 中太平洋海山区富钴结壳的钙质超微化石地层学研究. 地球科学——中国地质大学学报, 2004, 29(2): 141—147
- 3 潘家华, De Carlo E, 刘淑琴, 等. 西太平洋富钴结壳生长与富集特征. 地质学报, 2005, 79(1): 124—132
- 4 潘家华, 刘淑琴. 西太平洋富钴结壳的分布、组分及元素地球化学. 地球学报, 1999, 20(1): 47—54
- 5 Halbach P, Kriete C, Prause B, et al. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. *Chem Geol*, 1989, 76(1-2): 95—106 [\[DOI\]](#)
- 6 潘家华, 刘淑琴, De Carlo E. 大洋磷酸盐化作用对富钴结壳元素富集的影响. 地球学报, 2002, 23(5): 403—408
- 7 武光海, 周怀阳, 凌洪飞, 等. 富钴结壳中的磷酸盐岩及其古环境指示意义. 矿物学报, 2005, 25(1): 39—44
- 8 蔡毅华, 黄奕普. 富钴结壳地球化学与古海洋学研究进展. 台湾海峡, 2002, 21(2): 258—264
- 9 许东禹. 太平洋古海洋事件和成矿作用. 见: 许东禹, 主编. 第 30 届国际地质大会论文集(第 13 卷)——海洋地质学、古海洋学. 北京: 地质出版社, 1999. 101—113
- 10 Bogdanov Y A, Bogdanov A V, Dubinin A V, et al. Composition of ferromanganese crusts and nodules at northwestern Pacific guyots and geologic and paleoceanographic considerations. *Proc Ocean Drill Program, Sci Res*, 1995, 144: 745—761
- 11 Klemm V, Levasseur S, Frank M, et al. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 238: 42—48 [\[DOI\]](#)
- 12 Manheim F T. Marine cobalt resources. *Science*, 1986, 232: 600—608 [\[DOI\]](#)
- 13 Manheim F T, Lane-Bostwick C M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor. *Nature*, 1988, 335: 59—62 [\[DOI\]](#)
- 14 蔡毅华, 黄奕普. 富钴结壳定年简介. 海洋科学, 2003, 27(7): 32—37
- 15 李江山, 方念乔, 屈文俊, 等. 中太平洋富钴结壳的 Os 同位素定年与结壳生长间断. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(9): 1122—1129
- 16 Zachos J C, Pagani M, Sloan L, et al. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 2001, 292: 686—693 [\[DOI\]](#)
- 17 Zachos J C, Lohmann K C, Walker J C G, et al. Abrupt climate change and transient climates during the Paleogene: a marine perspective. *J Geol*, 1993, 101: 191—213
- 18 Shackleton N J, Hall M A. Carbon isotope data from Leg 74 sediments. *Init Repts Deep Sea Drilling Project*, 1984, 74: 613—619
- 19 Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chem Geol*, 1999, 161: 181—198 [\[DOI\]](#)
- 20 Hollis C J, Dickens G R, Field B D. The Paleocene-Eocene transition at Mead Stream, New Zealand: a southern Pacific record of early Cenozoic global change. *Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 2005, 215: 313—343 [\[DOI\]](#)
- 21 Corfield R M. Palaeocene oceans and climate: an isotopic perspective. *Earth Sci Rev*, 1994, 37(3-4): 225—252 [\[DOI\]](#)
- 22 Thompson E I, Schmitz B. Barium and the late Paleocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum: evidence of increased marine surface productivity. *Paleoceanography*, 1997, 12(2): 239—254 [\[DOI\]](#)
- 23 Lu Z L, Ling H F, Zhou F, et al. Variation of the Fe/Mn ratio of ferromanganese crusts from the Central North Pacific: implication for paleoclimate changes. *Prog Nat Sci*, 2005, 15(6): 530—537 [\[DOI\]](#)
- 24 刘志飞, 胡修棉. 白垩纪至早第三纪的极端气候事件. 地球科学进展, 2003, 18(5): 681—690
- 25 Kennett J P, Stott L D. Abrupt deep sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, 1991, 353: 225—229 [\[DOI\]](#)
- 26 Zachos J C, Wara M W, Bohaty S, et al. A transient rise in tropical sea surface temperature during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Science*, 2003, 302: 1551—1554 [\[DOI\]](#)
- 27 Jiang S, Wise Jr S W. Surface-water chemistry and fertility variations in the tropical Atlantic across the Paleocene/Eocene thermal maximum as evidenced by calcareous nannoplankton from ODP Leg 207, Hole 1259B. *Rev Micropaleontol*, 2006, 49: 227—244 [\[DOI\]](#)
- 28 Dickens G R, Castillo M M, Walker J C G. A blast of gas in the latest Paleocene: simulating first-order effects of massive dissociation of methane hydrate. *Geology*, 1997, 25: 259—262 [\[DOI\]](#)

- 29 Zachos J C, Rohl U, Schellenberg S A, et al. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Science*, 2005, 308: 1611—1615 [\[DOI\]](#)
- 30 Ravizza G, Norris R N, Blusztajn J, et al. An osmium isotope excursion associated with the late Paleocene thermal maximum: evidence of intensified chemical weathering. *Paleoceanography*, 2001, 16(2): 155—163 [\[DOI\]](#)
- 31 Stoll H M, Shimizu N, Archer D, et al. Coccolithophore productivity response to greenhouse event of the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 258: 192—206 [\[DOI\]](#)
- 32 Muttoni G, Kent D V. Widespread formation of cherts during the early Eocene climate optimum. *Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 2007, 253: 348—362 [\[DOI\]](#)
- 33 同济大学海洋地质系. 古海洋学概论. 上海: 同济大学出版社, 1985
- 34 拓守廷, 刘志飞. 始新世-渐新世界线的全球气候事件: 从“温室”到“冰室”. *地球科学进展*, 2003, 18(5): 691—696
- 35 Barrett P. Cooling a continent. *Nature*, 2003, 421: 221—223 [\[DOI\]](#)
- 36 尹延鸿, 万天丰, 孙嘉诗. 东太平洋地区 DSDP573 孔始新世末期的微玻璃陨石. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(4): 37—42
- 37 尹延鸿, 孙嘉诗, 侯贵卿, 等. 东太平洋 573 孔始新世末渐新世初地层特征及稀土元素地球化学. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2002, 32(1): 29—33
- 38 Vonhof H B, Smit J, Brinkhuis H, et al. Global cooling accelerated by early late Eocene impacts. *Geology*, 2000, 28(8): 687—690 [\[DOI\]](#)
- 39 Miller K G, Fairbanks R G, Mountain G S. Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion. *Paleoceanography*, 1987, 2(1): 1—19 [\[DOI\]](#)
- 40 Hannah M J. The palynology of ODP site 1165, Prydz Bay, East Antarctica: a record of Miocene glacial advance and retreat. *Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 2006, 231: 120—133 [\[DOI\]](#)
- 41 赵泉鸿, 汪品先, 成鑫荣, 等. 中新世“碳位移”事件在南海的记录. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2001, 31(10): 808—815
- 42 Hodell D A, Woodruff F. Variations in the strontium isotopic ratio of seawater during the Miocene: stratigraphic and geochemical implications. *Paleoceanography*, 1994, 9(3): 405—426 [\[DOI\]](#)
- 43 Woodruff F, Savin S M. Mid-Miocene isotope stratigraphy in the deep sea: high-resolution correlations, paleoclimatic cycles and sediment preservation. *Paleoceanography*, 1991, 6(6): 755—806 [\[DOI\]](#)
- 44 Flower B P, Kennett J P. Middle Miocene deepwater paleoceanography in the Southwest Pacific: relation with East Antarctic ice sheet development. *Paleoceanography*, 1995, 10(6): 1095—1112 [\[DOI\]](#)
- 45 陈晓良, 赵泉鸿, 翦知潜. 南海北部 ODP1148 站中新世以来的碳酸盐含量变化及其古环境意义. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(2): 69—74