中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 7 期: 1168 ~ 1178
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

南海西北陆缘大型多金属结核的生长过程及其对晚新生代古海洋环境变化的响应

张振国[①②*], 杜远生[②], 吴长航[③], 方念乔[④], 杨胜雄[⑤], 刘坚[⑤], 宋成兵[⑤]

① 河北联合大学矿业工程学院, 唐山 063009;
② 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074;
③ 洛阳理工学院环境工程与化学系, 洛阳 471023;
④ 中国地质大学海洋学院, 北京 100083;
⑤ 国土资源部广州海洋地质调查局, 广州 510075
* E-mail: zzgcugb@163.com

收稿日期: 2012-08-24; 接受日期: 2012-12-30; 网络版发表日期: 2013-06-28
国家自然科学基金(批准号: 40972079, 41172015, 41030853)资助

摘要 由于新生代巨量陆源物质的堆积, 发育完好的多金属结核在南海北部罕见. 对南海西北陆缘大型多金属结核进行了矿相显微镜观察, 电子探针、X 射线粉晶衍射(XRD)、等离子质谱(ICP-MS)等方面的分析和铍同位素测年. 结核壳层显微结构类型丰富, 呈现柱状、纹层状、叠层状、花瓣状、斑杂状等类型; 主要矿物为 δMnO_2. 与东太平洋海盆结核相比, 南海样品 Fe, Si, Al 和 REE(稀土元素)含量高, Mn, Cu, Co 和 Ni 含量低, Mn/Fe 低; REE 平均含量达 1370.4 ppm, 存在较强的 Ce 正异常; 铍同位素测年显示结核的初始生长时间约为 3.29~1.83 Ma, 形成结核的内致密层, 纹层状和叠层状构造发育, 陆源属性的 Fe, Si, REE 和 Al 等含量较低, 反映底流活动和氧化条件较弱的古海洋环境. 1.83~0.73 Ma, 结核生长速率提高了约 3%, 显微结构为叠层状和柱状构造, Si 和 Al 等组分含量升高近 10%, 指示南海北部陆源物质向海输入的增加; 但 Ce 含量下降约 16%, 代表海底氧化程度明显降低. 0.73~0.69 Ma, 结核生长速率急剧升高, 达平均生长速率的 8.27 倍, 壳层中 Fe, Al 和 REE 等含量也迅速上升, 形成以鲕状、颗粒状、斑杂状、花瓣状为特征的疏松层, 指示南海北部出现沉积速率升高、陆源物质供应充分的古海洋环境; 0.69~0.22 Ma, 结核生长速率骤然减慢, 形成外致密层, 壳层中 Fe, Si, REE, Al 及 Mn, Cu, Co 和 Ni 等元素含量均明显降低, 壳层以纹层状和裂隙充填构造为特征, 反映底流活动平稳、环境氧化强度减弱等不利于结核生长的古海洋环境. 结核 S04-1DG-1 的生长历史, 对新生代末期南海北部古海洋环境的变化产生了灵敏的响应.

关键词
多金属结核
生长过程
晚新生代
古海洋
响应
南海西北陆缘

中文引用格式: 张振国, 杜远生, 吴长航, 等. 南海西北陆缘大型多金属结核的生长过程及其对晚新生代古海洋环境变化的响应. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1168–1178
英文引用格式: Zhang Z G, Du Y S, Wu C H, et al. Growth of a polymetallic nodule from northwestern continental margin of the South China Sea and its response to changes in paleoceanographical environment of the late Cenozoic. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 453–463, doi: 10.1007/s11430-012-4535-8

多金属结核(铁锰结核)在沉积速率很低的深海盆地中是一种常见的自生固体矿产, 因其漫长的生长过程而蕴含着丰富的古海洋演化信息[1]. 边缘海由于受到巨量陆源输入的影响, 结核在生长过程中, 成核元素易被稀释而难以富集或被陆源沉积物快速掩埋, 通常难以生长成为较大个体, 但其形态结构、物质组成能够精确反映边缘海古海洋环境变化的历史. 与大洋相比, 边缘海区域海洋物理、化学及沉积环境等因素变化更为剧烈, 结核在生长发育过程中所记录的诸如海平面波动、沉积速率、海洋初级生产力、氧化-还原条件以及物质来源等古海洋信息, 均可以在其形态、矿物组成、元素地球化学特征、生长速率乃至结核成因等方面体现出来[2~5].

1　地质背景

南海位于亚欧板块、太平洋板块和印度-澳大利亚板块共同作用的结合部, 是西太平洋最大的边缘海之一, 由于其四周被大陆或岛屿所包围, 除东部边界具有海沟分布以外, 陆源物质向海域的输入基本不存在障碍, 使得南海北部成为新生代全球沉积作用最活跃的区域, 多金属结核的生长发育因受到陆源沉积物的稀释和掩埋作用而难以形成. 因此, 以往有关南海多金属结核的报道和研究, 取样区域多仅集中于与陆地相距较远、沉积速率较低的中央海盆或高耸于海底之上、能够避免沉积物覆盖的各类海山[6~8]. 至于南海北部与西北部, 是晚新近纪以来世界上陆源砂泥输入量最大的地区之一, 由于陆源沉积的稀释和埋藏作用, 结核个体直径一般小于 2 cm, 被称为“微结核”. 偶尔发现较大个体者, 也是核心大而壳层薄, 如东沙海域发现的结核, 无论外部形态、内部结构及矿物成分均与大洋结核存在较大差异[9]. 西北陆缘围绕多金属结核所开展的研究工作更为薄弱, 文献资料稀少, 几乎是南海多金属结核研究的“空白”区域.

本研究样品为首次发现于南海西北陆缘, 发育良好, 从个体大小、外形特征等方面识别, 与大洋结核毫无二致, 而与以往发现的南海陆缘海域的结核存在诸多不同. 自 2004 年起, 我们对该批样品开展了持续的研究, 从不同方面探讨了其赋存特征和元素组成[10~13]. 与以前工作相比, 除对样品进行了 Be 同位素测年, 地球化学分析是重新取样, 并选择与以前不同的实验室进行分析测试, 测试分析结果与之前的数据有所差异, 主要原因是取样部位的不同所致.

2　材料和分析结果

2.1　研究样品及分析方法

研究所用多金属结核样品由广州海洋地质调查局海洋调查船“海洋四号”S04 航次采集自南海北部不同海域(图 1), 样品编号分别为 S04-1DG(113°05′E, 17°55′N, 水深 1700 m); S04-7DG (115°24′E, 17°03′N, 水深 1200 m)和 S04-12DG(116°09′E, 15°34′N, 水深 1290 m). 其中, 以 S04-1DG 样品位置最接近华南大陆, 结核发育也最为典型. 本文以该样品为主要研究对象, 对其进行了显微结构观察、地球化学分析和铍同位素测年等方面的研究.

样品切片和岩石探针薄片制作由北京大学地学实验室完成, 结核的外部形态特征描述及内部显微构造观察在中国地质大学(北京)海洋学院岩石矿物显微镜室进行, 电子探针分析由中国地质大学(北京)地学实验中心完成, 主微量元素及稀土元素含量由

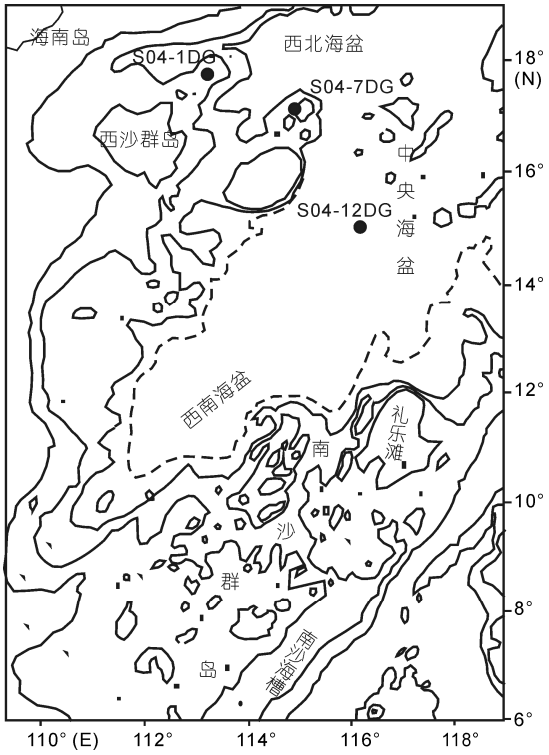

图 1　南海多金属结核采样点位置

中国科学院青藏高原环境变化与地表过程实验室测试, Si 和 P 元素含量由北京大学造山带与地壳演化重点实验室测试, 多金属结核中 Be 的分离提取及制靶等制样流程由中国科学院广州地球化学研究所 AMS-^{10}Be 制样实验室完成, BeO 靶样送北京大学加速器质谱(AMS)中心利用 6 MeV 侧串列加速器质谱完成多金属结核样品的 ^{10}Be 原子数测定.

样品自外向内逐层取样, 相同部位样品分样后送交上述不同实验室分别进行不同项目的分析测试.

2.2 多金属结核的外部形态及显微结构

2.2.1 结核外部形态

研究样品 S04-1DG 为南海西北陆缘区迄今所发现的最典型的多金属结核, 样品为黑褐色, 呈球状或不规则扁球状, 表面呈菜花状突起.条痕为黑褐色, 硬度<5.5. 1 号样品(图 2(a))为不规则球状, 长径 6.5 cm, 短径为 5.5 cm; 2 号样品(图 2(b))呈规则球体, 直径约 6 cm; 3 号样品采自 S04-7DG 站位, 外形不规则, 长轴约为 18 cm(图 2(c)).

2.2.2 结核内部结构及显微构造

1 号样品切片呈现以核部为中心、疏松层和致密层呈环状交替分布的韵律层构造, 由内至外呈致密层-疏松层-较致密层-疏松层-较致密层-疏松层相间分布. 壳层质地致密, 硬度相对较大, 粘土矿物及沉积物碎屑杂质含量较低, 具平行纹层状构造, 但相对较薄, 仅限于表层以下约 2 mm; 致密层颜色较深, 呈黑褐色, 贝壳状断口, 强金属光泽, 纹层清晰密集, 由若干更细的近平行的微纹层组成, 纹层呈韵律状分布; 疏松层厚度较大, 颜色较浅, 呈土黄色至褐黄色, 结构疏松, 孔隙发育, 粘土矿物及沉积物碎屑充填其中, 可见石英及其他碎屑颗粒物, 纹层构造不甚清晰, 微层杂乱而不连续; 核心呈椭圆形, 长径 1.3 cm、 短径 1.1 cm; 显微镜下观察, 致密层中非晶质铁、锰氧化物及粘土等杂质相间分布, 构成叠层状构造, 疏松层则呈颗粒聚集状, 微层不明显(图 3(a)).



图 2 南海西北陆缘多金属结核样品外观特征

硬币直径为 1.8 cm

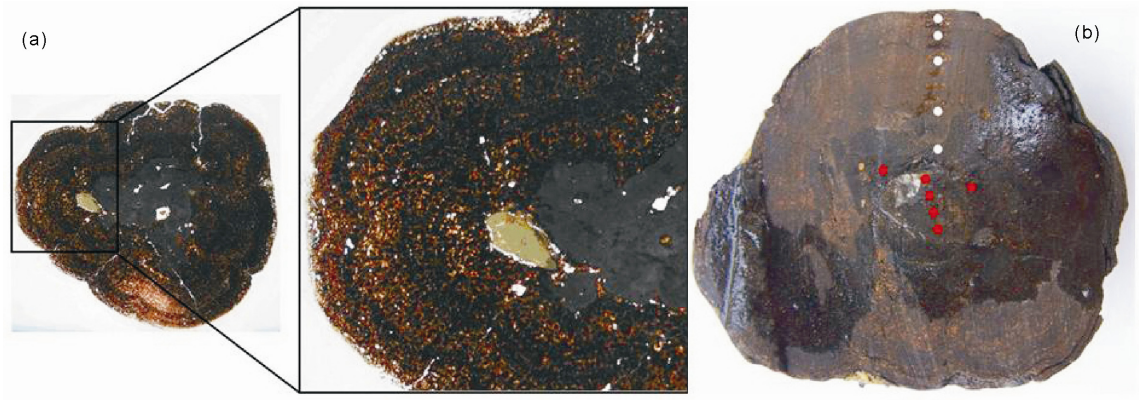

图 3 样品切片韵律层及局部放大(a)及地球化学测年(白)和探针(红)样点位置(b)

多金属结核壳层的构造类型与其形成的古海洋环境存在密切的关系, 不同的构造可指示不同的环境, 能准确反映结核形成过程中海底环境的变化.底流活动强度对结核构造类型的形成具有至关重要的作用, 是控制壳层构造类型的主导因素[14~17]. 结核的纹层状构造对应于底流活动和氧化条件较弱、水动力条件和海底环境较为稳定的时期. 鲕状构造、花瓣状构造则代表最不稳定海底环境, 在强烈的底流作用下, 胶体颗粒先被冲散, 继而因电性中和而沉淀, 形成鲕粒状构造. 柱状构造、叠层状构造和斑杂状构造也多形成于底流活跃、水动力环境较为动荡和氧化条件较强的时期, 但环境介于前述两者之间. 裂隙充填构造通常是结核停止生长或受到侵蚀、溶蚀作用破坏而形成的构造, 通常代表沉积间断.

南海西北部多金属结核样品的显微构造特征明显: 自核心向外, 由多种构造类型组合而成, 不同构造类型间常呈过渡关系. 显微镜下构造类型主要表现为斑杂状构造、叠层状构造、花瓣状构造和树枝状构造等(图 4).

(1) 柱状构造. 由非晶质铁锰氧化物与粘土矿物微层有序地高角度弯曲叠置而成, 有时可见分枝结构, 相邻柱体及分枝之间由粘土类杂质或碎屑物充填(图 4(a)~(c)).

(2) 叠层状构造. 非晶质铁、锰氧化物及粘土等杂质微层相间分布, 构成的显微层状构造. 层间厚度不一, 叠层起伏, 沿辐射方向层层叠起, 顶点指向结核外部, 疏松层中多见(图 4(d)).

(3) 纹层状构造. 由铁锰质与粘土类杂质相间构成的显微层状构造, 微层呈平缓波状平行延伸, 延续性较好. 围绕核心呈同心层状分布, 多见于每一韵律层开始发育的层位(图 4(e), (O)).

(4) 鲕状构造. 铁、锰氧化物与粘土等杂质微层呈同心环状分布(图 4(f)).

(5) 斑状或团状构造. 由微晶的锰氧化物和粘土

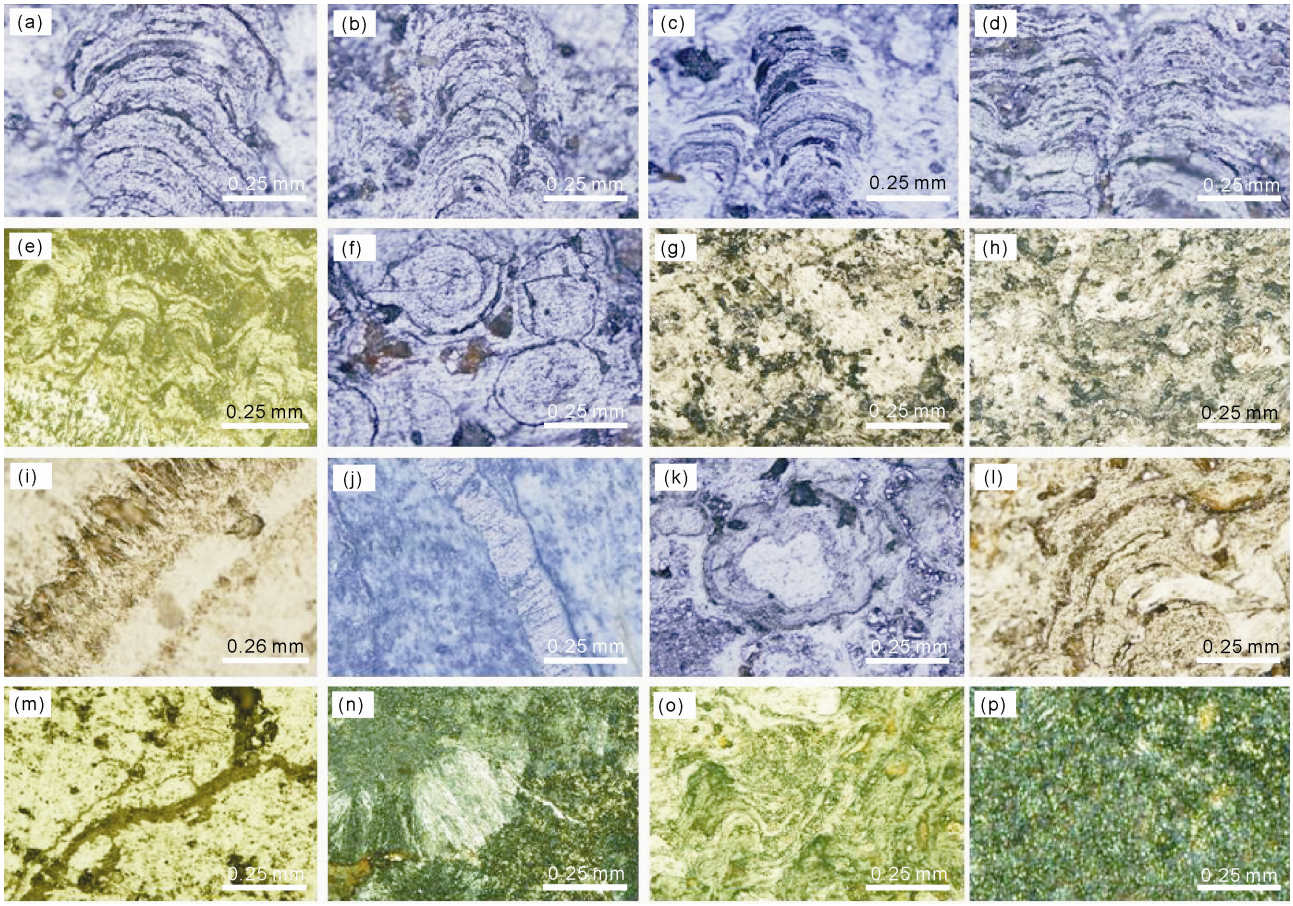

图 4　S04-1DG-1 样品的典型显微构造

等杂质构成. 可见交代、交代残余和重结晶现象, 原生微层纹状构造不存在或仅部分保留(图 4(g), (h)).

(6) 条带状构造. 铁、锰氧化物与粘土等杂质近平行状相间排列, 横向延伸比较稳定(图 4(i), (j)).

(7) 花瓣状构造. 铁锰氧化物和粘土矿物条带呈弧形弯曲, 构成花瓣状外观, 弧形弯曲的花瓣向四周伸展.条带主要指向结核增长方向, “花瓣”之间由粘土充填(图 4(k)).

(8) 裂隙充填构造. 由于赋存条件的变化, 结核胶结物发生碎裂, 产生放射状的裂隙, 从内核延伸到结核表面, 结核中运移的流体, 溶解和淋滤出部分铁锰物质, 又在裂隙中沉淀下来, 形成枝状或带状的充填构造(图 4(l), (m)).

(9) 颗粒状构造. 颗粒以均匀排列为特征, 颗粒直径数十至数百微米, 内部可见更为细微的同心纹层构造(图 4(n), (p)).

2.3 多金属结核的矿物组成及化学组分

2.3.1 矿物组成

对取自多金属结核 S04-1DG-1 核心部位的 4 个样品和致密层的 2 个样品进行了电子探针微区元素分析(图 3(b)), 依据特征元素和氧化物含量, 识别出核心的主要矿物为石英、钠长石、绿泥石、伊利石及少量的云母等, 组成致密层的主要矿物为水羟锰矿(表 1).

对结核壳层5个样品进行了X射线衍射分析, 由表及里样品编号依次为 S1~S5, X 射线衍射图谱如图 5 所示.

S1 样品主要矿物为石英(Q)、水羟锰矿(δ), 还含有少量的云母(M)、钡镁锰矿(To)、斜长石(An); S2 样品矿物有石英、水羟锰矿、斜长石、钡镁锰矿、云母等; S3 样品矿物有石英、水羟锰矿等, 少量的斜长石、钡镁锰矿; S4 样品由石英、水羟锰矿、钡镁锰矿、斜长石、绿泥石(C)组成; S5 样品含石英和水羟锰矿、斜长石、云母、绿泥石等. 各曲线中结核主要组分的自生锰相矿物和铁相矿物的衍射峰均不明显. δMnO_2 衍射峰(d 值为 1.374)峰值微弱, 钡镁锰矿的衍射峰也很微弱, 指示其结晶程度较差, 可能受结核的生长速率和发育历史的影响.

2.3.2 化学元素成分

对壳层 5 个样品进行了主量(表 2)、微量(表 3)和稀土元素(表 4)地球化学分析, 与大洋多金属结核相比, 南海样品 Fe 含量高, 为 10.63%~16.58%; Mn 含量低, 为 8.9%~12.28%; 锰铁比低, Mn/Fe 比值为 0.67, 大大低于大洋多金属结核的锰铁比. 具有陆源特征的 Si 和 Al 含量高, Si 平均含量达 15.71%, 而具有生源特征的 Ca 含量低, 仅为 1.41%.

微量元素中, 结核的特征元素 Cu, Co 和 Ni 含量相对较低, 分别为 0.06%~0.08%, 0.10%~0.15%和 0.18%~0.43%; Sr, Ba 和 Pb 含量较高, 含量分别达 0.09%, 0.12%和0.19%(表3). 其中Ba的含量偏高, 指示结核赋存区域较高初级生产力的古海洋环境, 而 Sr 和 Pb 的含量较高, 则一定程度上反映陆源物质向海输入的提高.

稀土元素(REE)含量高, 平均含量为 1370.41 ppm, 存在较强的 Ce 正异常(3.83). 指示结核形成过程中海底呈现氧化条件, Ce^{3+}被氧化成 Ce^{4+}, 以 CeO_2

表 1 南海多金属结核矿物组成及其组分含量

		特征元素及氧化物含量(%)									矿物
核心	1	Si				O			SiO_2		石英
		45.82				52.36			98.01		
	2	Na	Al	Si	O	NaO	Al_2O_3	SiO_2	–	–	钠长石
		8.72	10.78	30.86	48.20	11.75	20.37	66.02	–	–	
	3	Mg	Al	Si	Fe	O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	FeO	绿泥石
		4.16	11.72	13.81	21.82	35.64	6.89	22.14	29.55	28.07	
	4	Al	Si	K	O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	–	–	伊利石
		19.87	22.69	5.34	45.34	37.54	48.54	6.44	–	–	
致密层	5	Mg	Al	Si	Mn	Fe	–	–	–	–	水羟锰矿
		1.97	1.40	1.83	49.78	0.92	–	–	–	–	
	6	Mg	Al	Si	Mn	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	水羟锰矿
		2.00	1.42	1.86	52.69	0.98	3.32	2.68	3.99	68.03	

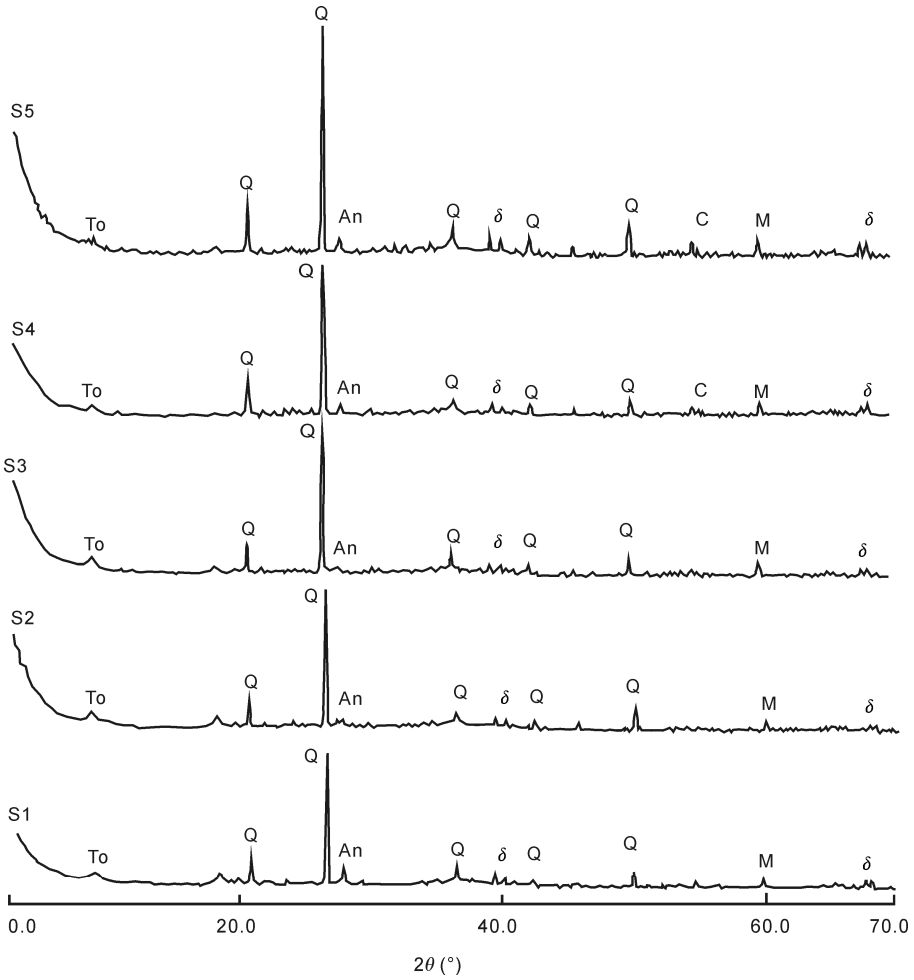

图 5　南海结核 S04-1DG 样品 X 射线衍射图

表 2　南海北部多金属结核样品主量元素含量(%)

	S1	S2	S3	S4	S5	平均值
Fe	10.63	16.39	16.81	15.88	16.58	15.26
Mn	12.28	10.73	10.46	8.90	8.90	10.25
TiO_2	0.43	0.58	0.65	0.68	0.70	0.61
Al_2O_3	5.29	5.22	4.49	4.08	3.93	4.60
CaO	1.58	1.37	1.42	1.31	1.37	1.41
MgO	2.54	2.34	2.03	1.51	1.53	1.99
Na_2O	1.96	2.17	2.17	1.84	2.03	2.03
K_2O	1.07	0.95	0.82	0.66	0.68	0.84
P_2O_5	0.48	0.67	0.62	0.64	0.64	0.61
Si	14.35	15.71	15.22	17.28	15.99	15.71

形式沉淀, 由此造成海水中 Ce 强烈亏损, 而沉积物中却表现为 Ce 的正异常[18,19]. 多金属元素δCe 异常的变化显示, 结核由核心到表层 Ce 异常呈降低趋势, 异常高值出现在 S5 和 S4 样品, 至表层依次降低, 反映结核赋存区域海底氧化条件逐渐减弱的趋势.

从结核内壳层到外壳层: Fe, Mn, Al, Cu 和 Co 等元素含量呈不规律变化; Fe, Si, Al 和 REE 含量高; Mn, Cu, Co 和 Ni 含量低, 具有典型的边缘海特征, 显示

表 3　南海北部多金属结核微量元素含量 a)

	S1	S2	S3	S4	S5	平均值
Co	0.11	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15
Ni	0.43	0.36	0.31	0.21	0.18	0.30
Cu	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06	0.07
Pb	0.13	0.21	0.21	0.20	0.20	0.19
Ba	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12	0.12
Sr	0.07	0.09	0.09	0.08	0.10	0.09
Mo	102.59	58.39	55.56	46.51	42.01	61.01
V	268.74	303.73	311.89	297.01	283.83	293.04
Hf	5.46	7.69	7.67	7.73	8.01	7.31
Ta	0.43	0.49	0.54	0.58	0.67	0.55
Th	53.02	74.52	63.13	60.45	66.58	63.54
U	3.31	3.66	4.03	3.65	4.28	3.78
Cr	34.97	28.18	26.38	24.28	47.08	32.18
Ga	9.42	10.61	9.14	6.63	5.36	8.23
Rb	30.35	23.96	18.02	16.50	14.87	20.74
Y	43.91	53.31	59.32	57.13	67.07	56.15
Zr	266.49	424.21	451.68	459.73	458.19	412.06
Nb	23.09	36.73	39.63	43.52	48.78	38.35
Cs	2.17	1.66	1.21	1.09	1.01	1.43
Tl	22.01	19.83	20.69	16.64	15.77	18.99
As	78.30	103.70	107.20	106.40	104.50	100.02

a) Co, Ni, Cu, Pb, Ba 和 Sr 的单位为%; 其余元素单位 ppm

表 4　南海多金属结核样品稀土元素含量(ppm)

	S1	S2	S3	S4	S5	平均值
La	82.22	133.09	147.01	142.01	175.81	136.02
Ce	594.91	956.39	1061.02	1086.18	1263.79	992.46
Pr	18.70	27.96	29.70	27.32	31.18	26.97
Nd	75.66	113.09	122.81	113.22	129.38	110.83
Sm	16.91	24.95	27.23	25.11	28.43	24.53
Eu	3.88	5.72	6.35	5.91	6.72	5.72
Gd	17.11	24.75	28.03	26.64	31.21	25.55
Tb	2.39	3.51	4.03	3.89	4.49	3.66
Dy	12.95	18.32	21.27	20.82	25.01	19.67
Ho	2.44	3.39	3.95	3.90	4.84	3.70
Er	6.55	8.87	10.39	10.29	12.83	9.79
Tm	0.93	1.26	1.48	1.49	1.84	1.40
Yb	5.82	7.89	9.21	9.28	11.51	8.74
Lu	0.89	1.23	1.46	1.46	1.81	1.37
ΣREE	841.36	1330.44	1473.89	1477.31	1729.07	1370.41
δCe	3.59	3.70	3.79	4.10	3.99	3.83
δEu	1.07	1.08	1.08	1.07	1.05	1.07
La_N/Yb_N	1.33	1.59	1.51	1.44	1.44	1.46

结核生长过程中, 受到边缘海沉积环境波动的变化影响. 陆源物质供应量的增加对 Fe, REE, Si 和 Al 等元素的富集起到了促进作用, 而对 Mn, Cu, Co, Ni 和 Ca 等元素的富集则产生明显的稀释作用.

2.4　多金属结核的生长年代与生长速率

^{10}Be 用于多金属结核和富钴结壳的测年始于 20 世纪 60 年代末至 80 年代开始广泛应用. 由于 ^{10}Be 的半衰期为 1.5 Ma, 其测年范围可达 15 Ma(中中新

世), 是多金属结核/结壳最理想的测年方法之一, 在结核(壳)的测年中得到广泛应用[20~26]. Ku 等[27]的研究表明, ^{10}Be 的富集非常稳定, 在自然界的产率和沉积通量基本不变; Mangini 等[28]利用 ^{230}Th 和 ^{10}Be 等方法测定了两块南海结壳的年龄, 并根据核心部分的 K-Ar 年龄及微体古生物的年龄进行了对比, 认为 ^{10}Be 的有效扩散系数小于 1.0×10^{-8} cm^2/a; Henderson 和 Burton[29]的研究也发现, Be 的扩散率低于 10^{-9} cm^2/a, 用于测年比较可靠. 但该方法不仅测试费用昂贵, 且无法识别多金属结核是否存在生长间断. 就目前的测试技术水平而言, 对于年龄不超过 15 Ma 的多金属结核或结壳, 放射性 ^{10}Be 法仍是目前最精确的测年方法之一[30].

为探讨南海北部多金属结核的生长过程, 对地球化学、X 射线衍射取样相同部位的样品进行了放射性 ^{10}Be 法测年, 结果如表 5 所示. 南海西北陆缘多金属结核 S04-1DG-1 样品的生长年龄为 3.29 Ma 左右, 其初始生长始自晚上新世, 平均生长速率为 7.41 mm/Ma, 最快生长速率达 61.25 mm/Ma, 明显高于同成因类型大洋多金属结核 1~4 mm/Ma 左右[31]的平均生长速率(图 6).

3　南海西北陆缘多金属结核生长过程对新生代晚期古海洋事件的响应

根据南海西北陆缘多金属结核 S04-1DG-1 样品的壳层元素变化、显微构造特征和铍同位素测年结果, 其生长过程对新生代晚期古海洋环境的变化产生灵敏的响应, 尤其与北半球冰期的发生、发展存在密切的关系.

放射性 Be 同位素测年显示, 南海西北陆缘结核的生长时间为 3.29 Ma 左右, 远远小于太平洋、印度洋等大洋多金属结核 10 Ma 甚至更长的发育过程, 但基本与太平洋结核的最后一个主要成矿期时间[1,32]相

表 5　南海北部多金属结核 S04-1DG-1 的 ^{10}Be/^{9}Be 测年结果 a)

	取样位置 (mm)	间距(mm)	^{10}Be 原子数 (10^9, atom/g)	^{10}Be/^{9}Be (10^{-9})	^{9}Be(ppm)	利用 ^{10}Be/^{9}Be 比值的计算结果			
						R	*T*	*R*′	*A*
S1	1.29	0.00	4.77	2.239	3.19		0.22		0.22
S2	2.72	1.43	5.77	3.357	2.57	2.89	0.47		0.69
S3	5.17	2.45	5.72	3.403	2.52	61.25	0.04		0.73
S4	13.82	8.65	3.10	3.043	1.52	7.87	1.10	7.41	1.83
S5	20.50	6.68	2.05	3.302	0.93	6.25	1.07		2.90
S5 距内致密层边缘 2.41 mm							0.39		3.29

a) *R*=生长速率(mm/Ma); *T*=生长周期(Ma); *R*'=平均生长速率(mm/Ma); *A*=生长年代(Ma)

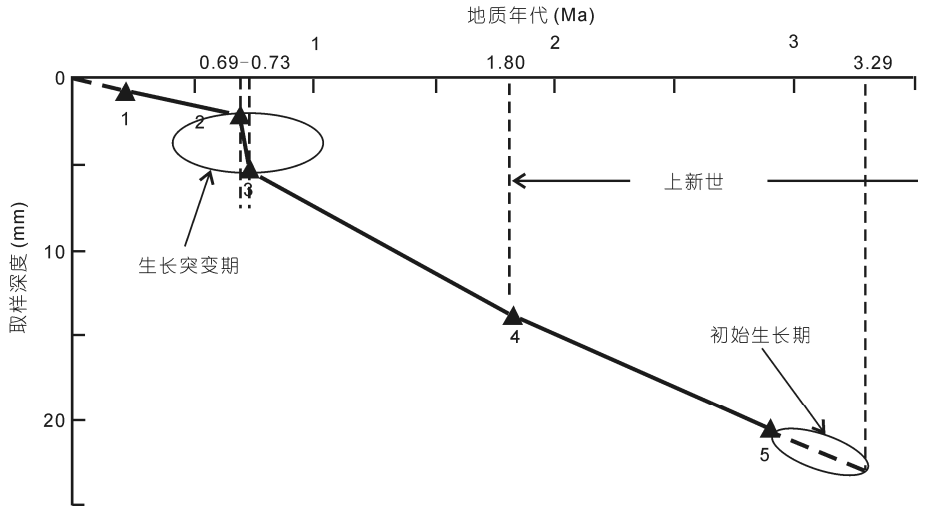

图 6　多金属结核 S04-1DG-1 的成长过程

吻合. 虽然边缘海与大洋在沉积环境等方面存在巨大差异, 但在南海北部, 沉积速率达每百万年数十、乃至数百米[33,34]的海域, 结核能够在上新世晚期开始生长并发育成较大的个体, 与赋存区活跃的底流活动存在极为密切的关系, 而深海底流活动的强化, 则与北半球冰期的发展密不可分. 无论是来自陆地[35~41]还是海洋[42~45]的研究资料, 几乎一致认为3.5~2.5 Ma 为北半球冰期发展的重要阶段.

晚新生代是全球重大地质事件多发期, 青藏高原在3.6~2.5 Ma强烈隆起[46,47], 由此引发东亚季风加强、亚洲大陆内部干旱化; 巴拿马地峡在 3.5~2.5 Ma 期间抬升和闭合, 导致大洋环流格局改变[48,49]. 这些地质事件改变了地表结构、大气环流模式和大洋环流格局, 全球气候开始变冷, 由上新世温暖气候转变为晚上新世-更新世南北两极都具冰盖的冰期气候, 北半球冰盖在 3.4~2.6 Ma 形成并进一步扩展[50~52], 因此3.5 Ma 以来是全球气候变化的一个重要历史时期.

结核的初始生长时间为 3.29 Ma 左右, 该时期由于全球气候变冷、北极冰盖形成并快速扩展, 全球洋流活动加剧, 南海北部底流活动活跃, 海底氧化条件加强, 促使结核在大约 3.29 Ma 开始生长发育. 这一时期, 由于北半球气温的降低, 华南大陆风化作用降低, 向海输入的陆源物质总量降低, $CaCO_3$ 沉积通量下降, 3.4 Ma 以后南海北部非钙质堆积速率变化与碳酸盐堆积速率变化特征相似, 均呈现下降趋势[53], 在赋存区陆源沉积和自生碳酸盐沉积速率同步降低的背景下, 多金属结核得到了生长发育的契机.

结核自 3.29 Ma 左右开始生长, 至 1.83 Ma 前后形成结核的内致密层, 壳层厚度 9.09 mm, 两点之间平均生长速率为 6.25 mm/Ma, 显微结构呈现纹层状和叠层状构造, 具有陆源属性的 Fe, Si, REE 和 Al 等组分呈现相对较低的特征, 可能反映冰期华南大陆风化剥蚀作用的降低, 陆源物质向海输入的减少. 1.83~0.73 Ma, 壳层厚度 8.65 mm, 平均生长速率略有提高, 为 7.87 mm/Ma, 显微结构为叠层状和柱状构造, Si 和 Al 等组分含量略有提高, 指示南海北部陆源输入物质有所增加; 而 REE 组分中 Ce 含量下降约16%, 指示海底氧化程度降低. 两者综合反映南海北部气温和表层海水温度可能有所升高.

在 0.73~0.69 Ma, 结核壳层中 Fe, Al 和 REE 等元素含量迅速上升, 结核生长速率急剧升高, 由 7.87 mm/Ma 达到最快时的 61.25 mm/Ma, 形成以鲕状、颗粒状、斑杂状、花瓣状为特征的疏松层, 该生长期大致与海洋氧同位素分期(MIS17)相对应[54~56], 反映间冰期气温快速回升, 陆地风化作用加剧, 南海北部出现沉积速率升高、陆源物质供应充分的古海洋环境; 0.69~0.22 Ma, 结核生长速率骤然减慢至 2.89 mm/Ma, 形成外致密层, 壳层中 Fe, Si, REE, Al, Mn, Cu, Co 和 Ni 等元素含量均降低, 显微结构以纹层状构造、裂隙充填构造为特征, 结核生长缓慢甚至可能出现了沉积间断, 反映海底呈现底流活动平稳和氧化强度降低等不利于结核发育生长的古海洋环境.

4 结论

南海西北陆缘多金属结核 S04-1DG-1 样品的生长发育历史, 对新生代末期古海洋环境的变化产生了灵敏的响应, 以微观的变化反映了古海洋宏观事件的进程. 同时, 西北陆缘多金属结核的发现, 为探讨南海深水底流的活动提供了研究线索, 样品所在位置为西沙海台的东北部, 向东直接面对南海深层水交换的主要通道——巴士海峡, 结核的赋存深度(1700 m)和生长过程揭示 3.29 Ma 以来这一深度可能持续存在较强的底流活动. 至于底流的组成是直接来自北太平洋的中层水, 还是经过混合的南海等深流, 有待今后进一步深入研究.

致谢 广州海洋地质调查局提供宝贵的研究样品, 相关实验室工作人员做的分析和测试, 评审专家提中肯的意见和指导帮助, 在此一并致谢.

参考文献

1 许东禹. 多金属结核形成的古海洋环境. 北京: 地质出版社, 1994. 1–103
2 Kennett J P, Watkins N D. Deep sea erosion and manganese nodules development in Southeast India Ocean. Science, 1975, 188: 1011–1013
3 许东禹, 金庆焕, 梁德华, 等. 太平洋中部多金属结核及其形成环境. 北京: 地质出版社, 1994. 95–105
4 朱克超, 李振韶, 何高文, 等. 东太平洋多金属结核矿产. 北京: 地质出版社, 2001. 163–172

5 Philomène A V, David S C, Charles L M. A comparative analysis of compositional variations between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls. Progr Oceanogr, 2004, 63: 125–158
6 王贤觉, 陈毓蔚, 吴明清. 铁锰结核的稀土和微量元素地球化学及其成因. 海洋与湖泊, 1984, 15: 501–514
7 鲍根德, 李全兴. 南海铁锰结核/壳的稀土元素地球化学. 海洋与湖泊, 1993, 24: 304–313
8 陈忠, 杨慧宁, 颜文, 等. 中国海域固体矿产资源分布及其区划: 砂矿资源和铁锰(微)结核-结壳. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26: 101–108
9 林振宏, 季福武, 张富元, 等. 南海东北陆坡区铁锰结核的特征和成因. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23: 7–12
10 张振国, 方念乔, 杜远生, 等. 南海西北陆缘多金属结核地球化学特征及其与大洋结核的对比. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28: 55–60
11 张振国, 方念乔, 杜远生, 等. 南海西北陆缘多金属结核地球化学特征及成因. 地球科学——中国地质大学学报, 2009, 34: 955–962
12 张振国, 高莲凤, 沈鹏飞, 等. 南海北部陆缘新型多金属结核的发现及意义. 海洋地质动态, 2010, 26: 32–45
13 王瑜, 张振国. 南海北部陆缘多金属结核的内部显微构造特征及其地质意义. 河北理工大学学报(自然科学版), 2011, 33: 5–8
14 Buers R G, Fuerstenau D W. Electron-probe determination of inter-element relationship in manganese nodules from the equatorial pacific. Earth Planet Sci Lett, 1966, 39: 341–348
15 Pattan J N. Internal microfeatures of manganese nodules from the central Indian Ocean. Mar Geol, 1988, 81: 215–226
16 单连芳. 大洋锰结核的结构和构造. 海洋地质与第四纪地质, 1988, 8: 12–15
17 孔祥瑞. 太平洋中部多金属结核内部特征研究. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1991. 1–135
18 李双林. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学. 海洋学报, 2001, 23: 127–132
19 Kastena S, Glasby G P, Schulza H D, et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow. Mar Geol, 1998, 146: 33–52
20 Segl M, Mangini A, Bonani G, et al. ^{10}Be dating of a manganese crust from central north Pacific and implication for oceanic palaeocirculation. Nature, 1984, 309: 540–543
21 Sharma P, Somayajulu B L. ^{10}Be dating of large manganese nodules from world oceans. Earth Planet Sci Lett, 1982, 9: 235–244
22 蒋崧生, 姜山, 马铁军, 等. ^{10}Be 断代法测定锰结核生长速率和深海沉积物沉积速率的研究. 科学通报, 1992, 37: 592–594
23 周文勤. 加速器质谱分析超痕量铍同位素研究深海沉积物沉积速率和多金属结核生长速率. 岩矿测试, 1997, 16: 109–117
24 沈承德. 深海沉积物 ^{10}Be 记录研究. 第四纪研究, 1997, 3: 203–210
25 吴世炎, 曾文义, 施纯坦, 等. 加速器质谱法测定深海锰结核样品中的 ^{10}Be. 台湾海峡, 1998, 17: 185–189
26 程振波, 石学法, 苏新, 等. 西、中太平洋铁锰结壳生长年龄: 超微化石与 ^{10}Be 测年的对比. 科学通报, 2006, 51: 2685–2689
27 Ku T L, Kusakabe D E, Nelson J R, et al. Constancy of oceanic deposition of ^{10}Be as recorded in manganese crusts. Nature, 1982, 299: 240–242
28 Mangini A, Segl M, Bonani G, et al. Mass-spectrometric ^{10}Be dating of deep-sea sediments applying the Zurich tandem accelerator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1984, 5: 353–358
29 Henderson G M, Burton K W. Using ^{234}U/^{238}U to assess diffusion rates of isotopes tracers in ferromanganese crusts. Earth Planet Sci Lett, 1999, 170: 169–179
30 韩喜球, 邱中炎, 马维林, 等. 富钴结壳高分辨率定年: 地球轨道周期印记法与 ^{230}Th$_{ex}$/^{232}Th 测年法对比研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39: 497–503
31 Cronan D S. Manganese Nodules. In: John H, ed. Encyclopedia of Ocean Sciences. Kidlington: Elsevier Science Ltd, 2003. 1526–1533
32 黄水祥, 段威武. 太平洋中部多金属结核生物地层学研究. 海洋地质与第四纪地质, 1994, 14: 97–103
33 黄维, 汪品先. 南海沉积物总量的统计: 方法与结果. 地球科学进展, 2006, 21: 465–473
34 黄维, 汪品先. 渐新世以来的南海沉积量及其分布. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2006, 36: 822–829
35 安芷生, 王苏民, 吴锡浩, 等. 中国黄土高原的风积证据: 晚新生代北半球大冰期开始及青藏高原的隆升驱动. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1998, 28: 481–496
36 安芷生, 符淙斌. 全球变化科学的进展. 地球科学进展, 2001, 16: 671–680
37 An Z S, Kutzbach J E, Prell W L, et al. Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan plateausince Late Miocene times. Nature, 2001, 411: 62–66
38 孙东怀, 陈明扬, Show J, 等. 晚新生代黄土高原风尘堆积序列的磁性地层年代与古气候记录. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1998, 28: 79–84
39 孙东怀, 刘东生, 陈明扬, 等. 中国黄土高原红粘土序列的磁性地层与气候变化. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1997, 27: 265–270
40 李吉均, 方小敏, 马海洲, 等. 晚新生代黄河上游地貌演化与青藏高原隆起. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1996, 26: 316–322

41 李吉均, 方小敏, 潘保田, 等. 新生代晚期青藏高原强烈隆起及其对周边环境的影响. 第四纪研究, 2001, 21: 381–391
42 翦知湣, 成鑫荣, 赵泉鸿, 等. 南海北部近 6 Ma 以来的氧同位素地层与事件. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2001, 31: 816–831
43 翦知湣. 南海冰期深部水性质的稳定同位素证据. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1998, 28: 250–256
44 Martin F, Nicholas W, Sabine K, et al. North Atlantic DeepWater export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts. Paleoceanography, 2002, 17: 1–9
45 汪品先. 冰期旋回中西太平洋边缘海的季节性与暖池的多变性. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1998, 28: 1–6
46 安芷生. 亚洲季风演化、北半球大冰期的发展与喜马拉雅-青藏高原隆升. 中国基础科学, 2001, 8: 9–11
47 Berger W H, Vincent E, Thierstein H R. The deep-sea record: Major steps in Cenozoic ocean evolution. In: The Deep Sea Drilling Project: A Decade of Progress. Spec Publ SEPM, 1981, 32:. 489–504
48 Coates A G, Jackson J B, Collins L S, et al. Closure of the Isthmus of Panama: The near-shore marine record of Costa Rica and western Panama. Geol Soc Amer Bull, 1992, 104: 814–828
49 Zachos J, Pagani M, Sloan L, et al. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. Science, 2001, 292: 686–693
50 Oppo D. A δ^{13}C record of Upper North Atlantic Deep Water during the past 2.6 million years. Paleoceanography, 1995, 10: 373–394
51 Poore R Z. Paleoclimate Reconstruction: Pliocene Environments. In: John H, ed. Encyclopedia of Quaternary Science, 2nd ed. Kiellington: Elsevier Science Ltd, 2007. 1948–1958
52 Kleiven H F, Jansen E, Fronval T, et al. Intensification of Northern Hemisphere glaciations in the circum Atlantic region (3.5–2.4 Ma) ice-rafted detritus evidence. Palaeogeogr Palaeoclimat Palaeoecol, 2002, 184: 213–223
53 陈晓良, 赵泉鸿, 翦知湣. 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: 69–74
54 金海燕, 翦知湣, 成鑫荣. 赤道西太平洋暖池中更新世过渡期的古海洋变化. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26: 71–80
55 吴旻哲, 乔培军, 邵磊. 西太平洋807A孔的元素地球化学特征及其对中更新世气候转型期的记录. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30: 67–74
56 张振芳. 孟加拉湾上新世以来沉积记录及古气候演化. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 2002. 20–23