

王洋, 方念乔. 多金属结壳生长间断期与磷酸盐化事件的关系[J]. 海洋学报, 2021, 43(1): 102–109, doi:10.12284/hyxb2021017

Wang Yang, Fang Nianqiao. The relationship between the growth discontinuity of polymetallic crusts and phosphatization events[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(1): 102–109, doi:10.12284/hyxb2021017

多金属结壳生长间断期与磷酸盐化事件的关系

王洋¹, 方念乔^{1*}

(1. 中国地质大学 海洋学院, 北京 100083)

摘要: 磷酸盐化的发生会造成多金属结壳主要成矿元素的贫化, 总体上抑制结壳的生长。磷酸盐化作用呈幕式在太平洋内发生, 已有研究将其发生期次与多金属结壳中的磷酸盐化层位及其 P、Ca 等元素地球化学特征对应, 为结壳的年代厘定提供证据。然而, 由于磷酸盐化多次发生且在结壳多个层位中显现, 首先需要厘定出较为可靠的多金属结壳年代框架, 才能与磷酸盐化事件相互佐证。本研究通过定年范围较大, 同时可以识别结壳中存在的生长间断的 Co-Os 法定年体系, 为中、西太平洋 6 块多金属结壳定年, 并参考肉眼识别的磷酸盐化矿化特征和地球化学特征佐证年代框架, 同时分析磷酸盐化作用对结壳成矿的影响。39~34 Ma 和 27~21 Ma 的两次大规模磷酸盐化期次全部对应多金属结壳的大规模间断期, 而 71 Ma、55 Ma 和 31 Ma 等小规模磷酸盐化事件多数可在多金属结壳的层位和地球化学特征中识别, 对应 P 和 Ca 百分含量的飙升和峰值特征。这一方面证实了磷酸盐化的发生整体抑制了结壳的生长, 且具有广泛的影响范围和明确的时代区间, 另一方面则佐证了多金属结壳年代框架的准确性。

关键词: 磷酸盐化; 多金属结壳; 古海洋事件; 辅助定年; 生长间断

中图分类号: P736.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)01-0102-08

1 引言

多金属结壳是一种在海底成层生长的水成成因矿产资源, 其生长过程记录了构造尺度的古海洋环境演化史, 同时古海洋环境的变迁也控制着其生长条件。一般而言, 水动力变强、生物生产力升高、氧化性增强等环境因素有利于结壳的生长^[1-4], 而磷酸盐化的发生、水动力变弱、生产力降低往往不利于结壳生长^[4-6], 还有一些古海洋学要素, 如气候变化、火山活动、沉积物覆盖、陆源风化物入海、地外事件等对结壳生长的影响尚无定论^[2-3, 6-8]。

在多雨的暖期, 随着增强的陆源化学风化剥蚀作用, 大量溶解磷酸盐物质进入海洋。在整体缺氧的大洋中, 表层浮游生物碎屑在降落过程中保留了大量磷

酸盐, 其在海水中直接沉淀或者交代结壳中的碳酸盐。在冰期, 水动力条件增强, 在发育上升流的区域, 中、底层水中的磷酸盐被输运至最低含氧带(OMZ)附近, 并储存于其中参与结壳成矿作用^[9]。Halbach 等^[10]和 Koschinsky 等^[11]将 OMZ 的扩张期与结壳中磷酸盐化发生的时期联系起来, 并指出其发生伴随着 Co 元素的亏损。

潘家华等^[5]的研究提出磷酸盐对多金属结壳的影响主要存在于两种机制:(1)磷酸盐矿物在结壳生长过程中直接沉淀;(2)磷酸盐矿物在壳层生长之后交代碳酸盐矿物进入。通过估算老壳层碳酸盐被碳氟磷灰石(CFA)交代的程度, 认为后者从根本上造成了结壳新、老壳层成分的差异。

CFA 的出现是多金属结壳发生磷酸盐化的标志^[12],

收稿日期: 2019-11-01; 修订日期: 2020-08-26。

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会“十三五”资源环境项目(DY135-C1-1-06)。

作者简介: 王洋(1991—), 男, 北京市人, 博士研究生, 主要从事多金属结壳与古海洋学研究。E-mail: dreamcontrue@sina.com

* 通信作者: 方念乔(1949—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事大地构造与古海洋学研究。E-mail: Fangnq@cugb.edu.cn

较为明显的磷酸盐化作用依靠肉眼就可以在结壳中观察得到,如具灰白色-黄褐色团块和细脉等特征^[13-14]。另外,发生磷酸盐化的层位因“淋滤贫化”导致主要成矿元素含量衰减,而与磷酸盐矿物有关的元素含量则显著上升^[5,11]。结构构造特征结合地球化学特征成为判断结壳中磷酸盐化发生的两个标准。

磷酸盐化作用在地质历史时期表现为幕式事件,Hein等^[9]总结了中太平洋磷酸盐化事件的发生期次,发现了39~34 Ma(E/O界),27~21 Ma(O/M界)两次大规模磷酸盐化事件,和71 Ma、31 Ma和15 Ma 3次小的磷酸盐化事件,这些期次被之后结壳的研究工作不断证实(如武光海等^[13])。将多金属结壳中分层P、Ca百分含量年代剖面与上述太平洋普适性磷酸盐化期次进行比对,也可以作为厘定结壳年代的重要证据。王晓红等^[15]通过对比结壳P百分含量剖面特征和磷酸盐化事件时间点,将结壳MDD42发生明显磷酸盐化的层位分别对应15 Ma和24 Ma的期次,从而校正了经验公式估算的结壳中、底层年龄。武光海等^[13]对结壳CB12的磷酸盐化老壳层进行超微化石定年工作,在下部发现晚渐新世-早中新世组合(29.9~23.2 Ma),对应27~21 Ma的一期强磷酸盐化事件,在中上部发现中中新世组合(16~10.8 Ma),对

应15 Ma的一期弱磷酸盐化事件。

目前,将磷酸盐化事件作为证据为多金属结壳定年的报道还不多见,而且所厘定的年代区间大多比较年轻,尚没有涉及到更早期的磷酸盐化事件。另外,由于磷酸盐化事件在地质历史时期中多次发生,结壳中的磷酸盐化作用对应的期次还需要其他方法得到的可靠的年代框架作为支撑。本研究通过定年范围较大,同时可以识别结壳中存在的生长间断的Co-Os法定年体系为中、西太平洋6块多金属结壳定年,并参考肉眼识别的磷酸盐化矿化特征和地球化学特征验证年代框架。同时,验证太平洋内磷酸盐化事件在结壳中的记录的普遍性及其与结壳生长的关系,分析磷酸盐化作用对结壳成矿的影响。

2 样品和方法

2.1 采样信息

本研究结壳样品分别由中国大洋协会和广州海洋地质调查局在“十五”“十二五”项目期间多航次在中、西太平洋海山区采集,采样信息如表1和图1所示。其中,采自麦哲伦海山区的结壳样品MS1为一结核状结壳,采样位置为12.1°N,153.3°E,采样深度为2128 m。采自马绍尔海山区的结壳样品MHD79为一典型3层

表1 多金属结壳分层结构构造与磷酸盐化痕迹描述

Table 1 The description of layered structure and phosphatization characteristics in crusts

样品名称	层位	磷酸盐化程度	宏观描述	磷酸盐化痕迹
MS1	III	弱	结核状结壳,环绕核心生长	无
	I	弱	整体致密,按生长纹理大致可分为5层,无明显疏松层	无
MHD79	III	强	亮黑色-黑褐色,致密块状,组成纯净,纵横节理发育,贝壳状断口	无
	II	强	黄白色-黄褐色,质地疏松,杂质较多	夹有较多灰白-黄白色团块和细脉
	I	强	亮黑色-黑褐色,致密块状,片理发育	夹有黄褐色薄膜状薄层
CLD34-2	III	弱	黑褐色,致密块状,组成纯净,具柱状构造	夹有不规则黄褐色细脉
CLD50	III	强	黑褐色,同心圆构造,具柱状构造	无
	II	强	黑褐色,多孔,充填大量碎屑,构造杂乱	充填黄褐色细脉
	I	强	亮黑色,组成纯净,具平行纹层构造,具生物痕迹	充填黄绿色岩屑
MP3D10	III	强	黑褐色,致密块状	无
	II	强	黑褐色-黄褐色,裂隙和孔洞多,含大量杂质	含土黄色、灰白色斑点或斑块状沉积物杂质
	I	强	亮黑色-黄白色,致密块状,节理裂隙发育	具树枝状疑似碳氟磷灰石矿物
MP3D22	III	弱	褐黑色,呈层状,金属光泽	夹有灰白色条带
	II	弱	灰黑-黄褐色,裂隙和孔洞多	具灰白色填充物
	I	弱	亮黑色,致密块状,组成纯净	不规则磷酸盐细脉和颗粒

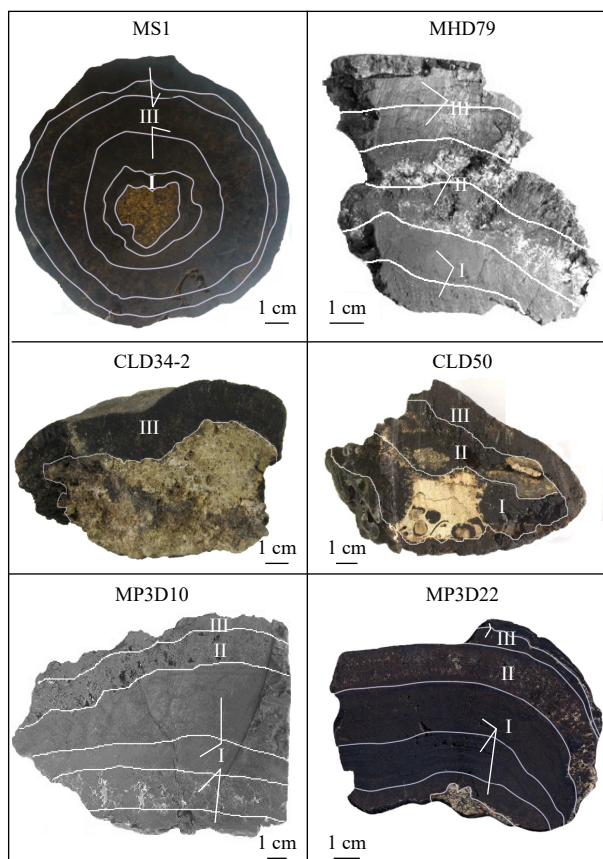


图 1 多金属结壳及其结构构造分层示意图
Fig. 1 The layered structure of polymetallic crusts

I: 下部致密层; II: 中部疏松层; III: 上部较致密层

I: Lower dense layer; II: middle loose layer; III: upper sub-dence layer

结壳, 采样位置为 11.7°N, 163.2°E, 采样深度为 2 381 m。采自马尔库斯威克海山区的结壳样品 CLD34-2 为一单层结壳, 采样位置为 21.67°N, 160.5°E, 采样深度为 2 157 m; 样品 CLD50 为一不规则 3 层结壳, 采样位置为 21.67°N, 160.5°E, 采样深度为 2 225 m。采自莱恩海山区的结壳样品 MP3D10 和 MP3D22 皆为典型 3 层结壳, 前者采样位置为 13.2°N, 165.3°W, 采样深度为 2 739 m, 后者采样位置为 14.3°N, 166.1°W, 采样深度为 3 214 m。

2.2 结构构造分层特征

通过肉眼和光学显微镜对多金属结壳结构构造特征进行观察, 划分样品的宏观和微观构造层, 并识别可能存在的磷酸盐化迹象(简要描述如表 1 所示, 样品形状和分层特征如图 1 所示)。其中, 马绍尔海山区样品 MHD79 的中下部, 马尔库斯威克海山样品 CLD50 的下层以及莱恩海山区样品 MP3D10 的中下层受磷酸盐化作用影响较大, 相关层位出现了黄褐色薄膜状薄层、灰白-黄白色团块和细脉、黄白色-黄褐色树枝状结构以及灰白色斑点或斑块状杂质等疑似

磷酸盐化作用迹象。然而, 马尔库斯威克海山样品 CLD34-2 和莱恩海山区样品 MP3D22 和几乎所有样品的新壳层虽然有些肉眼可见的磷酸盐化痕迹, 但从地化剖面上看, 其受到磷酸盐化作用影响较小。

2.3 定年方法体系和测试手段

多金属结壳的原始年代框架由 Co 经验公式法结合 Os 同位素标准曲线比对法(即 Co-Os 法)获得。其中, 通过分层 Co 百分含量(测试单位: 中国地质大学(北京)、国家地质测试中心和核工业北京地质研究所; 测试手段: 电感等离子质谱仪或电子探针; 测试标准: LY/T 1253-1999, GB/T 15074-2008)可以依据区域性适用的经验公式(如 Manheim 和 L-Bostwick^[16] 以及 McMurtry 等^[17] 的公式)估算不考虑生长间断的 Co 法年龄。将此年龄作为横坐标, 将测试的分层 Os 同位素组成(即 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值, 测试单位: 国家地质测试中心; 测试手段: 多种先进的电离质谱仪; 实验参数: Carius 管温度 -50~-80°C, 烘箱温度 230°C, 保温时间 10 h; 输氧技术: 真空 1×10^{-5} Pa, 氧气气压 5×10^{-5} Pa^[18]; 结果不确定度: 平均为 0.003 7)作为纵坐标, 与 80 Ma 以来海水 Os 同位素组成标准曲线(如 Klemm 等^[19])进行比对。根据形态和取值贴合原则, 划分出结壳的生长-间断期(图 2)。

2.4 磷酸盐化佐证

由于取样精度的限制和生长间断的普遍性存在, Co-Os 法年代框架在与标准曲线比对的过程中存在一定不确定性, 需要通过磷酸盐化等古海洋事件发生的时间信息来佐证。在结构构造观察的基础上, 依据多金属结壳分层 P 和 Ca 元素的质量百分含量(测试信息与 Co 元素相同)年代剖面, 识别磷酸盐化作用的发生, 并与太平洋磷酸盐化期次对比, 从而佐证 Co-Os 法年代框架。由于 P、Ca 是磷酸盐化矿物的主要组成元素, 且在磷酸盐化期, 二者的正相关性显著(甚至可达 0.99), 所以二者的突变式飙升被认为是指示磷酸盐化事件发生的可靠指标。将存在磷酸盐化迹象的 4 块样品的 P、Ca 元素年代剖面横向比对, 来识别记录在结壳中的太平洋内磷酸盐化期次, 在佐证年代框架的同时也可对磷酸盐化作用的普适性和事件性进行验证。

3 结果与讨论

3.1 磷酸盐化指示物含量变化趋势与结构构造层位对应

如表 1、图 1 和图 3 所示, 麦哲伦海山区样品 MS1 受到磷酸盐化的影响较小, 剖面上的突变也幅度不大

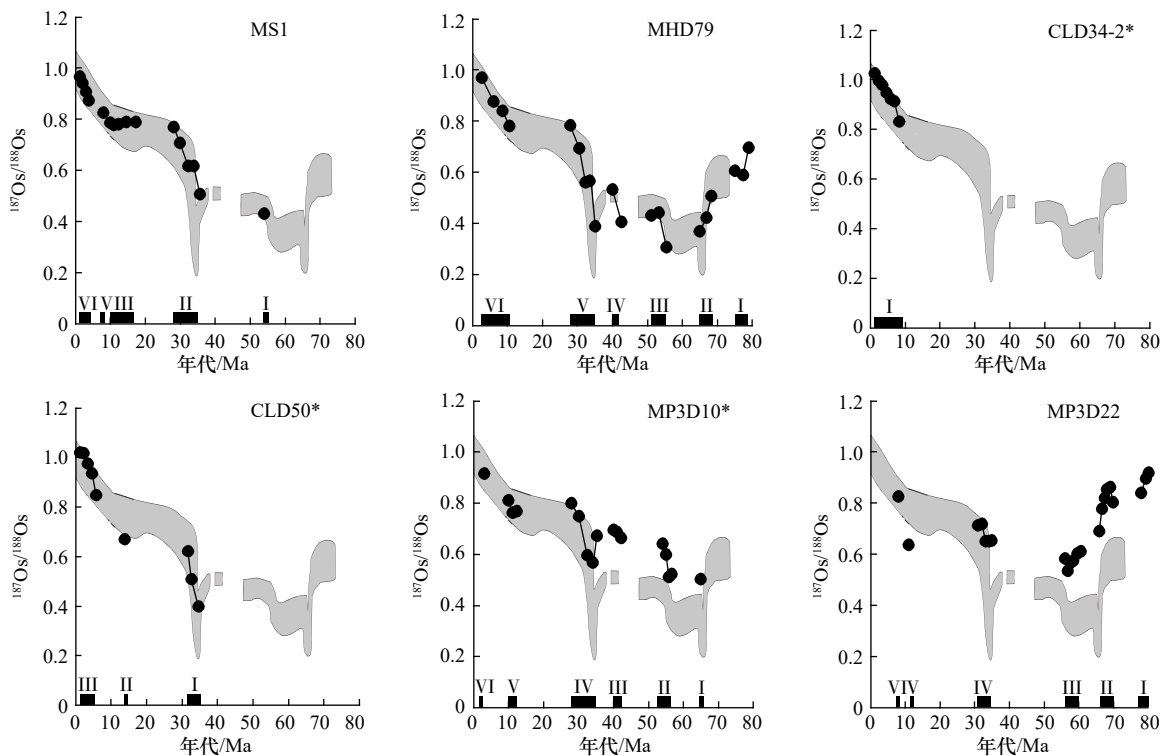


图2 多金属结壳年代框架

Fig. 2 Age frame of polymetallic crusts

年代框架由 Co 经验公式法结合 Os 同位素标准曲线法获得。灰色框体为标准曲线(据文献 [19]), 实心圆为结壳 Os 同位素组成测定值, 横坐标上的黑色线段为生长期, *样品 MP3D10 的 Os 同位素数据见文献 [4], 样品 CLD34-2 和 CLD50 的数据见文献 [20]

The age frame is obtained by cobalt experiential formula and osmium isotope standard curve method. Gray background is standard curve (from the reference [19]); solid circles are measured Os isotopic composition; black segments are the growing periods; *the Os isotopic data of sample MP3D10 are shown in reference [4], and the data of samples CLD34-2 and CLD50 are shown in reference [20]

(P 百分含量最高为 0.65%, Ca 百分含量最高为 3.5%)。只有最下层一个层位出现了 P 和 Ca 百分含量小幅突变, 但肉眼却不能分辨出来。磷酸盐化作用对马绍尔海山区样品 MHD79 的老壳层影响显著(P 百分含量最高为 4%, Ca 百分含量最高为 12%), 剖面特征与肉眼观察结果对应良好。P 和 Ca 百分含量的突变发生于下疏松层以下(时代更老), 对应致密层下部的黄褐色薄膜状薄层, 疏松层下部的黄白色-黄褐色, 夹有较多灰白-黄白色团块和细脉。虽然上疏松层也具有黄褐色-黑褐色, 夹有黄白色细脉的特征, 但可能取样时没能取到相应层位, 导致该层位的地球化学特征没能显示。马尔库斯威克海山区样品 CLD34-2 受到磷酸盐化作用的影响较小, 虽然肉眼可见较致密层中间有不规则黄褐色细脉填充, 但 P 百分含量始终低于 0.5%, Ca 百分含量始终低于 3%, 没有出现明显的突变。该海山区的另一样品 CLD50 则在下部层位表现出了明显的磷酸盐化迹象(P 百分含量最高为 6%, Ca 百分含量最高为 10%), 但地球化学剖面特征与肉眼观察的结果较为一致。P 和 Ca 百分含量的突变发

生于最底层, 正好对应下致密层, 可能肉眼观察到的中层的杂质并非磷酸盐物质。在莱恩海山区的两块样品中, 磷酸盐化作用对 MP3D22 影响不大(P 百分含量最高为 0.65%, Ca 百分含量最高为 3.4%), 而对 MP3D10 的影响较强(P 百分含量最高为 5%), 且剖面特征与肉眼观察结果相符。P 和 Ca 百分含量的突变发生于下部层位, 恰好对应致密层的第二和第三亚层, 这两层分别可见黄褐色-黑褐色的夹有大量黄白色-黄褐色树枝状疑似磷酸盐物质, 而疏松层中的杂质并非磷酸盐物质。总之, 肉眼所见的疑似磷酸盐物质大多数可在地球化学剖面上显示, 但是可能由于取样时磷酸盐化杂质层易脱落或在预处理过程中易损失, 造成了部分杂质层无法对应的情况。另外, 肉眼观测的不确定性较大, 可能难以识别陆源黏土或生源物质与磷酸盐物质, 故对于磷酸盐化作用是否发生的判断还要以地球化学剖面 P、Ca 元素的飙升为准。

3.2 磷酸盐化事件的识别及其与生长间断的关系

如图 3 所示, 将 6 块样品的 P 和 Ca 元素百分含量年代剖面进行对比, 根据这两个磷酸盐化事件指示

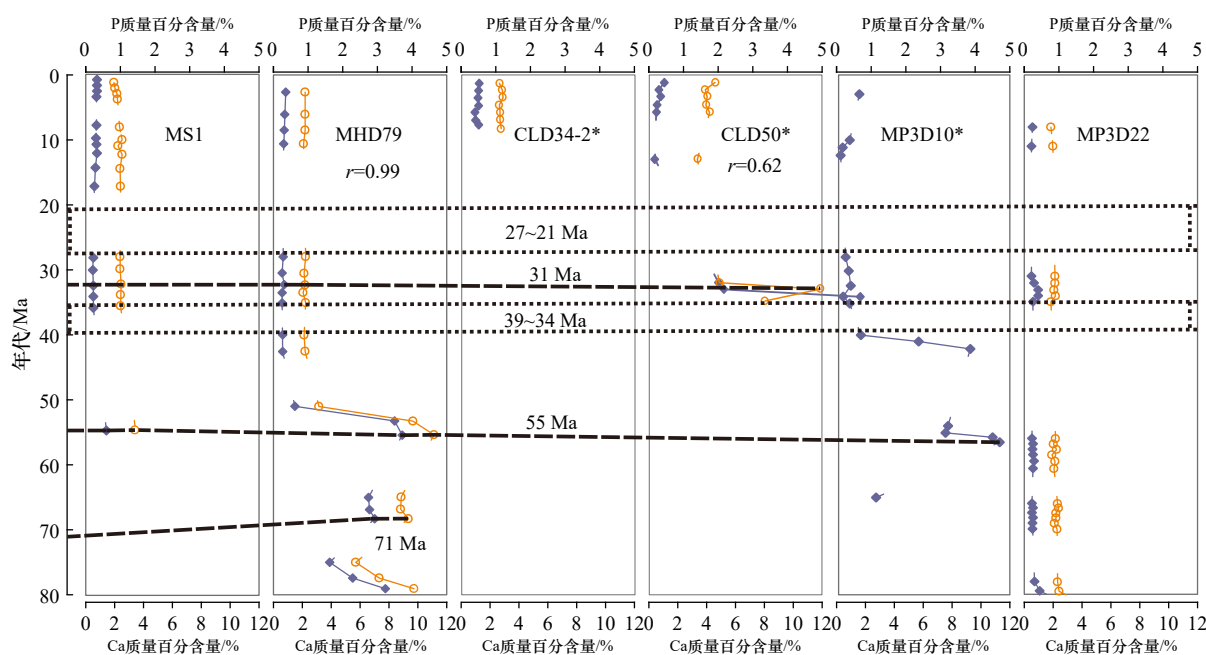


图3 中、西太平洋多金属结壳磷酸盐化指示元素 P、Ca 质量百分含量年代剖面

Fig. 3 Weight percentage contents of phosphatization indicator elements P and Ca in age profile of polymetallic crusts from the central Pacific and western Pacific

实心菱形是 P 质量百分比含量, 空心圆形是 Ca 质量百分比含量; 点线框体和虚线分别是两次大规模和 3 次小规模

磷酸盐化事件对应年代; *样品 MP3D10 的 P、Ca 数据见文献 [4], 样品 CLD34-2 和 CLD50 的数据见文献 [20]

P weight percentage contents for solid diamonds, Ca weight percentage contents for hollow circles; corresponding age of two large-scale and three small-scale phosphatization events for point line frames and dotted lines respectively; *the P, Ca data of sample MP3D10 are shown in reference [4], and the data of samples CLD34-2 and CLD50 are shown in reference [20]

元素的剖面变化规律配合对样品的肉眼观察, 参考太平洋两次大规模磷酸盐化期次 (39~34 Ma 和 27~21 Ma) 和 3 次小规模磷酸盐化期次 (71 Ma、31 Ma 和 15 Ma) 来识别记录在结壳中的磷酸盐化事件, 从而对年代学结果进行佐证。

结果显示, 在 39~34 Ma 和 27~21 Ma 两次大规模磷酸盐化时期, 6 块结壳都处于生长间断期。另外, 71 Ma、31 Ma 的小规模磷酸盐化事件在结壳的地球化学剖面特征中都表现为峰值点, 且与年代数据基本吻合, 同时还发现在 55 Ma 前后还应存在一次较为普遍的磷酸盐化事件。如 MHD79 点 7 (在图 3 中, 取样点自顶至底, 由新到老排列) 和 CLD50 的点 8 对应年代在 31 Ma 前后; MHD79 点 17 对应年代在 71 Ma 前后。而 MS1 的点 16, MHD79 的点 14、MP3D10 的点 16 对应年代在 55 Ma 前后, 该期磷酸盐化的发生也常常伴随着结壳的普适性生长间断, 在剖面上的特征体现可能只是一少部分磷酸盐化作用留下的痕迹。

3.3 磷酸盐化对多金属结壳成矿的影响和辅助定年设想

中、西太平洋多金属结壳样品的 Co-Os 年代框架

显示, 两次大规模磷酸盐化期都处于结壳的间断期, 这一方面证实了磷酸盐化的发生总体上不利于多金属结壳的成矿, 一方面也佐证了年代框架的准确性。同时, 这种规律表明, 磷酸盐化的发生是泛太平洋性的, 无论结壳处于什么位置、深度和环境下, 磷酸盐化的发生都限制了其生长。

样品的 P 和 Ca 百分含量年代剖面的相关性较高, 相关性系数可达 0.9 以上, 说明二者都可以指示磷酸盐化的发生而基本不受其他物源干扰。大规模的磷酸盐化事件都没能记录在多金属结壳之中, 即其发生的时代对应结壳间断期, 说明该作用发生于结壳层生长之后, 或是强烈的磷酸盐化侵染导致壳层结构不稳定, 在后期难以留存下来。结壳中可识别的地球化学剖面特征大多只是大规模磷酸盐化遗迹和不足以完全抑制结壳生长的小规模事件的反映。

磷酸盐化的发生造成了结壳 Co、Mg、Ni 等元素的贫化。如图 4 所示, 在磷酸盐化频繁发生的结壳老壳层中, 这 3 个元素的含量相对新壳层较低。这可能是由于结壳中水羟锰矿在磷酸盐化作用过程中部分溶解, 从而与之相关的 Co、Ni 等元素也发生了迁移和流失, 这与潘家华等^[5]的研究结果较为一致。

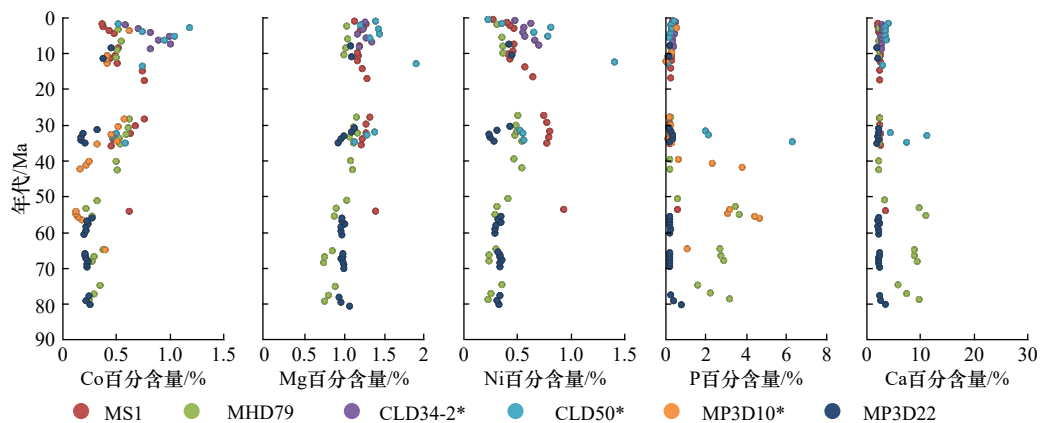


图4 中、西太平洋多金属结壳Co、Mg、Ni、P、Ca元素的百分含量年代剖面

Fig. 4 Weight percentage contents of Co, Mg, Ni, P and Ca in age profile of polymetallic crusts from the central Pacific and western Pacific

*样品MP3D10的元素百分含量数据见文献[4],样品CLD34-2和CLD50的数据见文献[20]

*The element content data of sample MP3D10 are shown in reference [4], and the data of samples CLD34-2 and CLD50 are shown in reference [20]

磷酸盐化期次的识别对于佐证多金属结壳年代框架具有重要意义,同时结壳的磷酸盐物质可能保留了当时存在的大量微体古生物化石,如果能单独挑选存在于磷酸盐化层内的化石进行古生物定年工作,既可以得到更可靠的磷酸盐化层位年龄,又可作为年代控制点,应用到多金属结壳的定年工作中。

4 结论

本研究通过肉眼观察和地球化学特征分析识别存在于中、西太平洋多金属结壳中的磷酸盐化事件,参照太平洋磷酸盐化期次对Co-Os年代框架进行校正,并分析磷酸盐化作用对多金属结壳成矿演化的影响。

(1) 39~34 Ma和27~21 Ma的两次大规模磷酸盐化期次全部对应多金属结壳的大规模间断期,证实磷酸盐化的发生整体抑制了结壳的生长,且具有广泛的影响范围和明确的时代区间。

(2) 71 Ma和31 Ma等小规模磷酸盐化事件多数

可在多金属结壳的层位和地球化学特征中识别,对应P和Ca百分含量的飙升和峰值特征。

(3) 依据肉眼观察和地球化学剖面特征,新识别出55 Ma附近的一次磷酸盐化事件,可能对应着一次较为普遍的多金属结壳间断期。

(4) 大规模磷酸盐化事件期次佐证了多金属结壳间断期的年代区间,小规模磷酸盐化事件期次与地球化学剖面特征的对应,佐证了多金属结壳生长期年代的准确性。

致谢: 感谢中国大洋协会和广州海洋地质调查局为本研究提供项目和样品支持。同时对国家地质测试中心杜安道、屈文俊、李超研究员和其他测试人员对本研究提供的高水平测试数据表示感谢!感谢丁旋、李江山、张振国、高莲凤、吴长航、张艳、张志超、周涛和黄和浪对本研究和前期研究的贡献。感谢审稿人的建设性意见和建议!

参考文献:

- [1] Halbach P, Puteanus D. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 68(1): 73-87.
- [2] Bogdanov Y A, Bogdanova O Y, Dubinin A V, et al. Composition of ferromanganese crusts and nodules at Northwestern Pacific guyots and geologic and paleoceanographic considerations[C]//Haggerty J A, Silva P I, Rack F, et al. *Proceedings of the Oceans Drilling Program Scientific Reports*. Galveston: College Station, TX: Ocean Drilling Program, 1995: 745-768.
- [3] Koschinsky A, Halbach P, Hein J R, et al. Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic[J]. *Geologische Rundschau*, 1996, 85(3): 567-576.
- [4] 丁旋, 高莲凤, 方念乔, 等. 太平洋海山富钴结壳生长过程与新生代海洋演化关系[J]. *中国科学D辑: 地球科学*, 2008, 52(8): 1091-1103.
Ding Xuan, Gao Lianfeng, Fang Nianqiao, et al. The relationship between the growth process of the ferromanganese crusts in the Pacific Seamount and cenozoic ocean evolution[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 52(8): 1091-1103.

- [5] 潘家华, 刘淑琴, DeCarlo E. 大洋磷酸盐化作用对富钴结壳元素富集的影响[J]. *地球学报*, 2002, 23(5): 403–407.
Pan Jiahua, Liu Shuqin, DeCarlo E. The effects of marine phospharization on element concentration of cobalt-rich crusts[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(5): 403–407.
- [6] 任向文, 刘季花, 石学法, 等. 西太平洋Lamont海山中新世以来富钴结壳成矿环境的演化[J]. *海洋科学进展*, 2006, 24(1): 17–29.
Ren Xiangwen, Liu Jihua, Shi Xuefa, et al. Evolution of ore-forming condition of Co-rich crusts from Lamont Guyot in the Western Pacific since the Miocene[J]. *Advances in Marine Science*, 2006, 24(1): 17–29.
- [7] Segl M, Mangini A, Bonani G, et al. ^{10}Be -dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean palaeocirculation[J]. *Nature*, 1984, 309(5968): 540–543.
- [8] Hein J R, Bohrsen W A, Schulz M S, et al. Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleooceanographic implications[J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(1): 63–77.
- [9] Hein J R, Yeh H W, Gunn S H, et al. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits[J]. *Paleoceanography*, 1993, 8(2): 293–311.
- [10] Halbach P, Sattler C D, Teichmann F, et al. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposits on seamounts: nature, formation, and metal potential[J]. *Marine Mineralogy*, 1989, 8(1): 23–29.
- [11] Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4079–4094.
- [12] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[C]//Cronan D S. *Handbook of Marine Mineral Deposits*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000: 239–279.
- [13] 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[J]. *矿物学报*, 2005, 25(1): 39–44.
Wu Guanghai, Zhou Huaiyang, Ling Hongfei, et al. Phosphorites in Co-rich crusts and their palaeoceanographic significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(1): 39–44.
- [14] 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[J]. *中国科学D辑: 地球科学*, 2008, 51(10): 1452–1459.
Li Jiangshan, Fang Nianqiao, Qu Wenjun, et al. Os isotope dating and growth hiatuses of Co-rich crust from Central Pacific[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(10): 1452–1459.
- [15] 王晓红, 周力平, 王毅民, 等. 太平洋富钴结壳高密度环境记录解读[J]. *中国科学D辑: 地球科学*, 2008, 51(10): 1460–1469.
Wang Xiaohong, Zhou Liping, Wang Yimin, et al. Paleoenvironmental implications of high-density records in Co-rich seamount crusts from the Pacific ocean[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(10): 1460–1469.
- [16] Manheim F T, Lane Bostwick C M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor[J]. *Nature*, 1988, 335(6185): 59–62.
- [17] McMurtry G M, VonderHaar D L, Eisenhauer A, et al. Cenozoic accumulation history of a Pacific ferromanganese crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 125(1/4): 105–118.
- [18] Du Andao, Wu Shuqi, Sun Dezhong, et al. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 41–52.
- [19] Klemm V, Lévassieur S, Frank M, et al. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 238(1/2): 42–48.
- [20] 周涛. 中-西太平洋新生代海山纬向迁移对富钴结壳生长环境的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.
Zhou Tao. The zonal migration of the seamounts in Middle-West Pacific during Cenozoic and its influence on the formation of cobalt bearing crust[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.

The relationship between the growth discontinuity of polymetallic crusts and phosphatization events

Wang Yang¹, Fang Nianqiao¹

(1. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The occurrence of phosphatization will lead to the dilution of major ore-forming elements in polymetallic crusts and thus inhibit the growth of crusts in general. Phosphatization occurred in the Pacific Ocean in an episodic manner, and the occurrence periods correspond to the phosphatization layers in crusts and the geochemical characteristics of P, Ca and other elements, providing evidence for the dating of crusts. However, due to the fre-

quent occurrence of phosphatization in multiple layers of crusts, a more reliable age frame needs to be determined before it can be mutually corroborated with phosphatization events. In this study, the Co-Os dating system with large dating range and the ability to determine hiatus was applied in dating for the crust samples from central Pacific and western Pacific. With the naked eye identification of phosphatization mineralization features and geochemical profile characteristics, the age frames were proved and the effect of phosphatization on crust mineralization were discussed. The two large-scale phosphatization phases of 39–34 Ma and 27–21 Ma all correspond to the large-scale discontinuous phases of the crusts, while most small-scale phosphatization events in 71 Ma, 55 Ma and 31 Ma can be identified in the layers and geochemical profiles, corresponding to the rising and peak characteristics of P and Ca content. On the one hand, it is confirmed that the occurrence of phosphatization inhibits the growth of crusts, and has a wide range of influence area and a clear time interval in Pacific. On the other hand, it proves the accuracy of the chronological framework of polymetallic crusts.

Key words: phosphatization; polymetallic crusts; paleoceanographic events; age frame proving; growing hiatus