



海洋地质与第四纪地质

MARINE GEOLOGY & QUATERNARY GEOLOGY

中太平洋莱恩海山富钴结壳元素地球化学特征及成因

刘家岐，兰晓东

Element geochemistry and genesis of cobalt-rich crust on the Line Seamount of the Central Pacific

LIU Jiaqi and LAN Xiaodong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021041901>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[北康盆地基底卷入断层特征及其对南海南部构造演化的启示](#)

Features of the basement-involved faults in the Beikang Basin and their implications for the tectonic evolution of the southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 116



关注微信公众号，获得更多资讯信息

刘家岐, 兰晓东. 中太平洋莱恩海山富钴结壳元素地球化学特征及成因 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(2): 81-91.

LIU Jiaqi, LAN Xiaodong. Element geochemistry and genesis of cobalt-rich crust on the Line Seamount of the Central Pacific[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(2): 81-91.

中太平洋莱恩海山富钴结壳元素地球化学特征及成因

刘家岐, 兰晓东

中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083

摘要: 富钴结壳是一种经济价值高、开发前景好的海洋矿产资源, 其外部形态、内部构造和地球化学特征记录了古海洋环境的演变信息。本次研究借助富钴结壳细致分层的显微构造及元素地球化学的差异分析, 探讨中太平洋莱恩海山富钴结壳成因及形成过程。富钴结壳样品由上至下可分为 5 层, 顶部较致密 I 层黑褐色, 表面光滑, 杂质较少, 具有雪松状叠层石构造, 反映了沉积水动力较强; 较致密 II 层与 I 层宏观特征类似, 具有柱状和胡萝卜状叠层石构造, 沉积水动力最强; 疏松 III 层和疏松 IV 层黄褐色, 内含沉积物杂质, 多见斑杂状构造, 沉积水动力比较弱; 致密 V 层为磷酸盐层, 具有亮黑色的沥青光泽, 富含有孔虫化石, 底部 V 层 Sr、P、Ca 等元素明显富集, 表明了海洋生物的明显参与, 沉积水动力最弱。莱恩海山 Ce 异常及高钴高锰低铁特征, 表明结壳长期处于氧化环境; 而 Mn、Fe、Co 等元素地球化学特征综合表明, 海洋水动力及氧化性总体表现为由底部 V 层至 II 层氧化性逐渐增强, 至顶部 I 层有所减弱的趋势; 依据元素分配系数、Ce 正异常、Ho 正异常、Y 负异常及成因三角图, 判定结壳为南极底流影响下的海水成因。综合结壳年代学数据, 在元素剖面中记录了三期磷酸盐化事件, 恢复了莱恩海山富钴结壳的生长过程。

关键词: 富钴结壳; 古海洋; 地球化学; 莱恩海山

中图分类号:P736.21

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021041901

Element geochemistry and genesis of cobalt-rich crust on the Line Seamount of the Central Pacific

LIU Jiaqi, LAN Xiaodong

School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: Cobalt rich crust is a kind of marine mineral resource with high economic value and significant development prospect. The external morphology, internal structure and geochemical characteristics of the crust recorded the evolution of paleoceanographic environment. In this paper, the genesis or forming process of the cobalt rich crusts on the Line Seamount of the Central Pacific Ocean is studied upon the basis of microstructure and element geochemistry. The cobalt rich crust sample is composed of five layers from top to bottom. The top layer is relatively dense, dark brown in color with smooth surface and little impurities. It has a cedar-like stromatolite structure, indicating a strong hydrodynamic environment; The second layer has similar macroscopic characteristics with the first, characterized by columnar and carrot shaped stromatolite structure, which indicates the strongest hydrodynamic deposition; The third and fourth layers are yellowish brown in color, with patchy structures containing certain amount of sediment impurities suggesting weak hydrodynamics; The fifth is a phosphatic layer with bright black asphalt luster, and rich in foraminifera fossils. Meanwhile, the fifth layer is rich in Sr, P, Ca and other elements, indicating obvious involvement of marine organisms and the weakest hydrodynamics. The geochemical characteristics of Ce anomaly and high Co, high Mn and low Fe indicate that the cobalt rich crust was formed in an oxidizing environment for a long time. The geochemical characteristics of Mn, Fe, Co and other elements reveal that the marine hydrodynamic and oxidizability of the environment gradually increases starting from the fifth on bottom layer up to the second layer, but decreases at the first or top layer. According to the distribution coefficients of the elements, positive anomaly of Ce, positive anomaly of Ho, negative anomaly of Y and the triangle genesis diagram, it is inferred that the cobalt-rich crust of the Line Seamount is formed in seawater environment under the influence of the Antarctic bottom current. Based on the geochronological data of the cobalt rich crusts, the growth process of the cobalt rich crusts is recovered in the paper, and three phosphorylation events are recognized on the element profile.

Key words: cobalt-rich crusts; paleoceanography; geochemistry; Line Seamount

资助项目: 中国大洋协会“十三五”重大项目“太平洋靶区多金属结核矿石与矿物研究”(DY135-N2-1-01)

作者简介: 刘家岐(1998—), 男, 硕士研究生, 从事海洋地质资源方面的研究, E-mail: lanternqi@163.com

收稿日期: 2021-04-19; 改回日期: 2021-08-28. 蔡秋蓉编辑

富钴结壳因富含钴元素而得名, 中太平洋海区是富钴结壳的优质产地, 钴含量可达 1.2%^[1-2], 同时结壳中的稀土元素含量远高于一般的深海沉积物中相应的含量, 一般为 1 500~2 000 $\mu\text{g/g}$ ^[3-4], 金、银和铂族元素等贵金属含量也不低, 均具有较高的经济价值。富钴结壳生长缓慢, 能够记录生长间断对应的地质事件和古海洋环境演化信息^[5], 具有极大的海洋科学及地球科学研究价值。目前研究集中在通过地球化学组成、成因、物质来源、磷酸盐化等分析, 总结结壳生长及其古海洋与古环境记录^[1-18]。中太平洋海区富钴结壳中的成矿元素直接来自海水^[6-7], 而南极底层水为莱恩海山区富钴结壳的形成提供了水动力条件、氧化环境和部分成矿元素, 是富钴结壳生长的重要因素^[8-10]; 中太平洋经历 2 次主期和 3 次次期磷酸盐化事件, 磷酸盐化事件对稀土含量影响很大, 稀土元素是由铁锰氧化物和碳氟磷灰石等吸附而进入结壳, 因此, 磷酸盐化富钴结壳的稀土丰度要高于未发生磷酸盐化的富钴结壳稀土丰度^[11-14]。结壳各分层的元素特征与对应的微观构造及古环境具有良好的对应关系, 前人分析了结壳分层元素的变化规律, 发现富钴结壳多为水成成因, 受到热液作用、成岩作用干扰很小, 认识到古环境变化会对富钴结壳内元素的富集产生很大影响, 特别是当海水温度急速变化、陆源物质大量输送、洋底构造导致的水道开闭等大型古环境事件发生时^[15-18]; 同时, 前人还利用 He、Ar、Os 同位素获取了

相对准确的富钴结壳分层年龄^[19-20]。前人针对莱恩海山富钴结壳化学元素、物质来源、成因机制、分层年代等方面开展了基础研究, 然而没有将富钴结壳生长周期和间断进行剖面识别, 也缺乏富钴结壳生长形成过程的整体分析。本文通过富钴结壳宏观构造结合元素地球化学所反映的氧化性强弱情况, 分析了水动力条件与氧化性强弱的相关性; 利用电子探针沿样品生长方向进行线扫描, 识别元素剖面中记录的地质事件; 利用 Co 年代学计算了每层的生长速度和生长时间, 结合前人的测年数据反演了莱恩海山富钴结壳样品的生长过程, 进而分析莱恩海山富钴结壳的成因机制和生长过程。

1 区域地质概况

莱恩海山及群岛位于中太平洋海盆东部的莱恩海底高原上(图 1), 北边为夏威夷海岭与中太平洋海山群, 西边为中太平洋海盆。莱恩海山形成于晚白垩纪, 可能与热点作用有关^[21], 也可能形成于大洋地壳软弱带拉伸造成的软流圈地幔减压熔融作用^[22]。在整个太平洋板块向西北运动的背景下^[23], 经历了晚白垩纪以及始新世末期三期火山作用^[19]。现今, 莱恩群岛平顶海山与尖顶海山共同发育, 尖顶海山多靠近东太平洋海隆, 而平顶海山多分布于西太平洋边缘, 有研究表明尖顶海山上的板状结壳比平顶海山的更厚, 而平顶海山的砾状结壳资源则

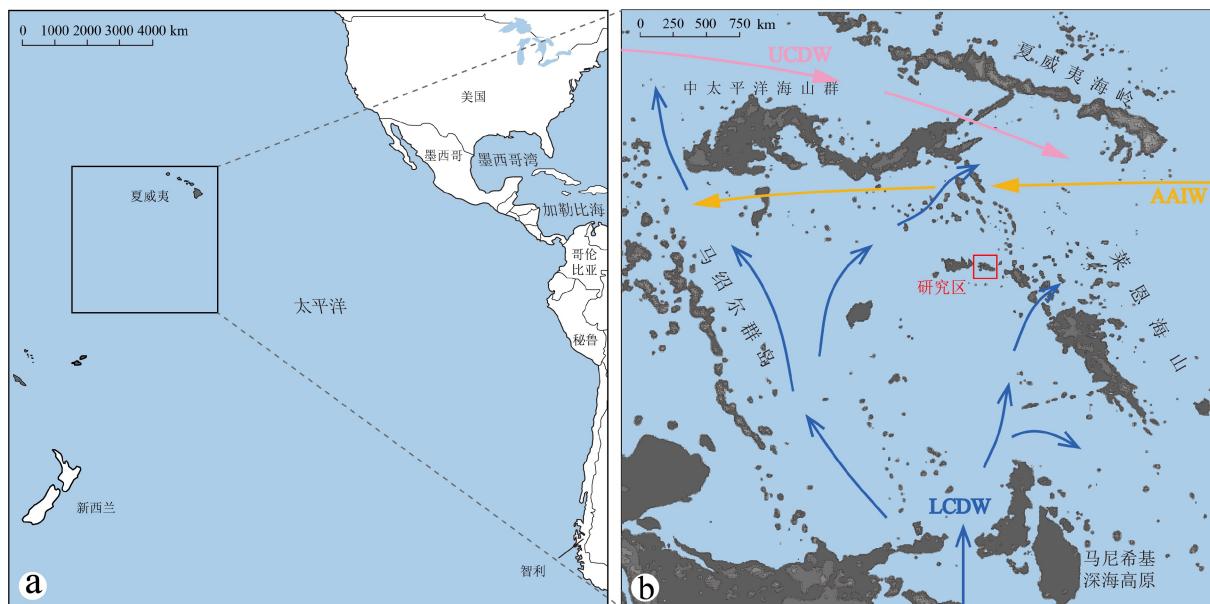


图 1 中太平洋位置图

a. 莱恩海山地理位置图, b. 洋流运移示意图。

Fig.1 Location map of Line Seamount in the Central Pacific

a. Geographical location map of Line Seamount, b. schematic diagram of ocean current migration.

要更丰富^[24-25]。研究区位于莱恩海山链的北部, 受到南极底流的影响, 南极底层水(AABW)是维持海山斜坡强氧化环境的主要因素^[9], 该底层流分为上层绕极底流(UCDW)和下层绕极底流(LCDW), 其中对中太平洋海盆影响最大的是LCDW, 它沿汤加-克马德克海岭东侧流入太平洋, 再经萨摩亚通道进入中太平洋, 再经夏威夷群岛和莱恩群岛之间的水道进入东太平洋海盆, 直接影响本文所研究的区域, 而UCDW不经过研究区, 途经中太平洋海盆北部, 由西向东迁移; 其次南极中层水(AAIW)也形成了流经研究区域的中层水团^[26]。图1b为4 000 m等深线围限的海山, 2 000 m以浅的山顶发育成了平顶^[27]。由于远离陆地缺乏陆源物质的输入, 莱恩海山沉积缓慢, 主要沉积物有褐黏土、钙质生物沉积、硅质生物沉积和火山沉积等^[15]。莱恩海山区的最小含氧带(OMZ)水深为400~800 m, 中西部为800~1 000 m, 富钴结壳大多生长在海山和海脊之上, 坡度小于15°, 分布水深主要为1 500~2 500 m^[28]。

2 样品与方法

样品取自莱恩海山链北部, 取样水深约2 400 m。富钴结壳表面形态有许多种类型, 常见的有光滑表面、瘤状突起、葡萄状突起、蠕虫状突起和不规则型等^[2], 本次富钴结壳样品表面为比较明显的葡萄状突起。样品厚约4.2 cm, 未见底层基岩, 据前人对此区域富钴结壳基岩的调查, 多为玄武岩或火山碎屑^[11], 在对切开后手标本的宏观观察中可以明显地发现层状构造(图2), 是典型的板状结壳。同时, 结壳生长是不连续的, 发生过数次生长间断, 根据其致密程度可以分为3个特征层, 这与中西太平洋海山具有明显的分层相一致^[11], 顶部较致密层1.1 cm,

中部疏松层1.9 cm, 下部致密层1.2 cm。根据宏观颜色结合显微内部构造, 结壳样品可细分为5小层, 从上到下分别为较致密I层、较致密II层、疏松III层、疏松IV层和致密V层。

本次研究针对富钴结壳5小层开展镜下显微观察及地球化学测试实验。首先, 在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室将富钴结壳沿其生长方向切割成片状, 如图2中橙色虚线所示, 注胶磨制光片, 制得的光片为样品的纵向剖面, 在中国地质大学(北京)海洋学院利用Leica DM4 P型半自动正置偏光显微镜观察结壳各层的显微构造, 判断水动力强弱对其内部微小构造的影响; 其次, 用钢锯将I—V层分离, 并利用球磨仪将每一层磨成粉末状, 样品标记为Q1至Q5用于分析测试, 在北京核工业地质研究所利用Nu Plasma II型多接收电感耦合等离子体质谱仪进行ICP-MS实验微量元素测试, 利用JXA-8100型电子探针分析仪对制得的光片进行电子探针扫描, 最后根据元素含量变化探究结壳成矿过程中元素的变化趋势和富集规律, 探寻富钴结壳的元素富集机制和古海洋环境。

3 结果与分析

3.1 内部构造与海水动力

富钴结壳类似浓缩的沉积地层, 内部存在很多微观的同沉积发育的生长构造。莱恩海山富钴结壳分为新老两个壳层, 上部新壳层(I—IV层)较纯净且杂质少, 富有光泽, 普遍发育“褐红色碎屑物质”——海洋中自生的Fe-Si-Al胶体沉积^[27]; 下部壳层(V层)为典型的磷酸盐层(表1, D1—D3), 说明



图2 莱恩海山富钴结壳手标本及分层

Fig.2 Hand specimens of the Line Seamount and stratification of cobalt rich crusts

表 1 莱恩海山电子探针元素分析

Table 1 Electron probe element analysis of the Line Seamount

测点	层位	% 测点											
		Na ₂ O	FeO	P ₂ O ₅	MgO	MnO	CaO	CoO	K ₂ O	ZnO	SO ₃	CuO	
D1		1.05	0.07	30.95	0.27	—	51.67	—	0.03	0.09	1.19	—	89.07
D2	V	1.15	0.04	31.14	0.34	—	47.36	—	0.03	0.04	1.21	—	85.11
D3		1.02	0.06	31.18	0.27	—	47.55	—	0.04	—	1.43	—	84.99
D4	IV	1.41	24.81	1.05	2.31	20.79	2.09	0.45	0.79	0.09	0.38	0.04	54.21
D5	III	2.32	20.86	0.83	1.79	29.91	3.10	0.63	0.47	0.03	0.75	0.11	60.80
D6	II	1.26	20.53	0.85	2.11	31.47	3.59	0.84	0.90	—	0.50	0.12	62.17
D7		2.74	11.44	0.48	2.56	39.09	3.32	1.06	0.78	0.04	0.51	0.19	62.21
D8	I	2.29	15.09	0.56	1.94	38.63	3.58	1.13	0.53	0.09	0.79	0.09	64.72
D9		2.95	12.87	0.59	2.27	36.20	3.41	1.30	0.61	0.11	0.59	0.09	60.99

注: 测点D1—D9见图3h-l, D4—D9见图7投点。

研究区海山经历了广泛磷酸盐化, 可能与赤道上升流活动相关^[29]。从形态上, 结壳样品微观构造大体可分为柱状构造、斑杂状构造、缓波纹层构造和致密块状构造等基本类型(图3)。I层表面比较光滑, 颜色为黑褐色, 杂质较少, 比较致密, 硬度较大, 镜下为雪松状构造, 分布宽缓有序, 向四周发散; II层与I层外部特征类似, 镜下为胡萝卜状构造, 横切面柱体呈同心圆状, 在纵切面上柱体呈柱形, 形态上分为长和短两种类型; III层和IV层为黄褐色, 内部混乱无序, 由众多团块组成, 单个大小200 μm左右, 发育不规则, 无规律分布, 含沉积物杂质, 孔隙也很发育, 多见斑杂状构造; V层为亮黑色, 具有沥青光泽, 亮煤状, 均匀块状构造, 杂质较少且组成较为纯净, 断口呈贝壳状, 硬度大且质脆, 具有微小的纹层, 呈短波浪状, 在内部可见有孔虫生物沉积构造(图3i)。

富钴结壳的微观构造可以归类为微小叠层石构造, 按照类似叠层石生长规则发育, 可以反映结壳生长时的水动力强弱和沉积环境的不同^[30]。根据叠层石的规模和纹层弯曲程度, 可分为均匀状、斑杂状、雪松状和胡萝卜状等, 水动力依次增强。V层均匀块状构造, 水动力最弱; III层和IV层为斑杂状, 水动力有所加强, 在偏光显微镜下可以观察到很多较暗部分, 为泥质和磷酸盐沉积物, 因此水动力不会很强; II层中以胡萝卜状叠层石最为发育, 水动力最强; I层雪松状构造, 整体构造显得宽缓, 表明水动力较II层有所减弱, 水动力次强; 总体来说, 由下至上, V层至II层的水动力逐渐增大到最强, 至I层的水动力又稍有减弱变为次强。

3.2 氧化还原环境

根据电子探针线扫描结果, Mn、Fe的含量在结壳5个层中都比较高, 含量变化也很小。结壳Fe平均含量值为138.25 mg/g, Mn平均含量为216.38 mg/g, Mn/Fe比值平均值为1.57, 表明在富钴结壳中Mn比Fe更加富集。而结壳中Mn、Fe含量的变化与海水的pH值和含氧量变化密切相关, 由于Fe的亲氧化性比Mn强, 结壳中Fe几乎全部是以三价铁的形式存在的, Mn含量较高反映海水pH及含氧量较高^[19], 在样品剖面上的Mn含量大多高于Fe的含量, 可以初步说明结壳的生长环境应该是长期处于氧化环境。

Co被视为最具有水成特征的元素, 在结壳各层中含量都比较高(表2), 但分布不均匀。在结壳形成过程中, 大部分Co是以离子态被吸附而进入结壳, 也有一部分Co可能是通过置换而加入, 强氧化环境下, Co²⁺在MnO₂表面被氧化为Co³⁺, Co³⁺的离子半径与Mn⁴⁺的离子半径接近, 因此, 可以置换Mn⁴⁺而进入结壳, 结壳中很高的Co含量应该归结于形成环境中的高氧化条件。Co含量的变化范围为6 673~10 444 μg/g, 平均值为9 555 μg/g。除第V层外, 从下向上Co有略微增高的趋势, 其中IV层的Co含量最低, 说明磷酸盐化抑制了富钴结壳对Co元素的富集; 而Co由IV层至I层的含量逐渐增多, 初步判断其氧化性逐渐增强。

Ce的氧化物或氢氧化物的溶解度很小, 在氧化条件下, Ce³⁺易氧化成Ce⁴⁺, 由于Ce⁴⁺水溶性高, 易于被胶体吸附发生沉淀, 使得Ce在海水里滞留时间比其他稀土元素更短, 因此海水中的Ce是处于明显亏损状态的^[19]。δCe值的大小可以反映富钴结壳

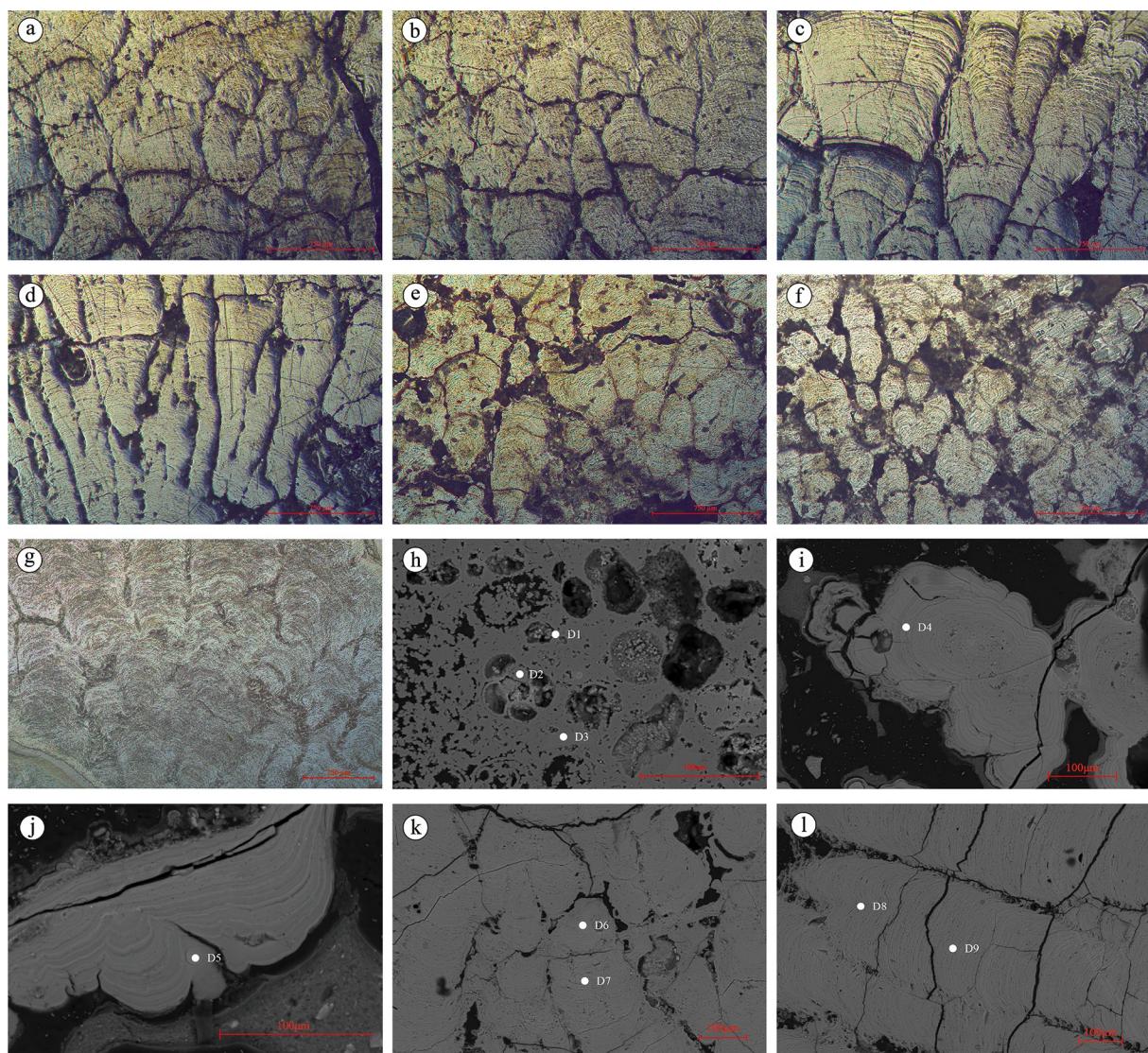


图3 莱恩海山结壳样品显微照片及背散射照片

a、b. 雪松状构造, I层; c、d. 胡萝卜状构造, II层; e. 斑杂状构造, III层; f. 斑杂状构造, IV层; g. 均匀状, 缓波状构造, V层;
h-l 分别为 V - I 层的背散射照片, h 中可见有孔虫生物沉积。

Fig.3 Micrographs and backscattering photographs of the crust from the Line Seamount

a&b. Cedar structure, first layer; c&d. carrot structure, second layer; e. speckle structure, third layer; f. speckle structure, fourth layer;
g. homogeneous structure, fifth layer; h-l are the backscattering images of layer V - I , respectively. Foraminiferal biodeposition can
be seen in h foraminiferal biodeposition.

表2 莱恩海山结壳样品分层微量元素含量

Table 2 Trace elements of layered cobalt rich crusts on the Line Seamount

μg/g

样品编号	分层	Co	Ni	Cu	Zn	V	Cr	Sr	Mo	Ba	W	Pb	Th	U	Th/U	Ni/Co
Q1	I 较致密层	10 444	3 038	392	497	612	7.77	1 560	492	1 012	93.2	1 717	15.8	12.0	1.32	0.29
Q2	II	10 311	3 120	500	520	563	9.16	1 626	449	1 115	99.8	1 545	8.8	11.9	0.74	0.24
Q3	III 疏松层	9 924	3 561	618	502	536	8.86	1 432	464	1 198	99.9	1 554	7.84	11.2	0.70	0.36
Q4	IV	6 673	3 373	790	559	521	13.4	1 558	366	1 315	79.2	1 333	9.78	10.2	0.96	0.51
Q5	V 致密层	10 425	6 003	965	714	599	1.19	1 662	624	1 723	127.0	1 349	2.51	11.9	0.21	0.58
平均值		9 555	3 819	653	588	566	8.08	1 568	479	1 273	99.8	1 500	8.95	11.4	0.79	0.39

形成过程中(表 3),稀土元素离子在海水和结壳间交换的程度,以及其生长海域的海水的氧化还原特征,一般 δCe 值越大海水的氧化性越强。在结壳样品中 δCe 值为 1.46~2.39,平均为 1.84,是明显的正异常,I 层 δCe 略低于 II 层,III、IV 和 V 层中高

δCe 值会受到孔隙中黏土矿物和磷酸盐吸附作用的影响而偏高^[16]。综合 Co 的氧化性变化趋势,莱恩海山富钴结壳 III、IV 和 V 层的氧化性较上面两层弱,由 V 层至 II 层逐渐增强,至 I 层有所减弱。

表 3 莱恩海山富钴结壳样品稀土元素

Table 3 Analysis table of rare earth elements of cobalt rich crust samples from the Line Seamount

样品 编号	分层	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	LREE/ HREE	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	Y/Ho	δCe	δEu	δGd	δY
Q1	I	233	682	43.6	189	38.4	9.88	40.3	7.12	41.8	9.27	27.9	4.48	27.1	4.17	185	7.38	0.83	0.89	19.96	1.46	1.10	0.95	0.85
Q2	II	202	657	29.7	149	28.8	7.49	33.2	6	32.9	8.31	23.4	4.06	26.7	4.01	159	7.75	0.73	0.74	19.13	1.79	1.06	0.97	0.86
Q3	III	171	786	28.9	130	26.4	6.81	28.7	5.16	27.5	6.54	19.6	3.56	22	3.53	133	9.86	0.75	0.78	20.34	2.39	1.08	0.96	0.89
Q4	IV	213	761	39.3	182	35.7	8.99	39.1	6.85	36.2	8.52	25.5	3.95	24.7	3.96	190	8.33	0.84	0.94	22.30	1.79	1.05	0.98	0.98
Q5	V	232	775	38.3	167	32.2	7.12	33.0	6.17	33.2	8.13	24.8	3.94	25.5	4.00	218	9.02	0.88	0.77	26.81	1.76	0.96	0.98	1.19

注: 稀土元素单位为 $\mu\text{g/g}$, $\delta\text{Ce}=2^*\text{Ce}_N/(\text{La}_N+\text{Pr}_N)$, $\delta\text{Y}=2^*\text{Y}_N/(\text{Dy}_N+\text{Ho}_N)$, δEu 、 δGd 的计算方法类似, N 为经北美页岩标准化后的数据, 北美页岩数据取自文献[31]。

3.3 富集特征与成因机制

分配系数(K_d)是某种元素在富钴结壳中的平均含量与该元素在海水中的平均含量之比,用公式 $K_d=C_i/C_{sw}$ (C_i 为样品中各元素的浓度, C_{sw} 为对应的海水中元素的浓度^[32])计算,分配系数与滞留时间可以说明富钴结壳中元素的富集特征。根据前人得到的部分元素在海水中的滞留时间^[33],结合本文数据计算并绘制了莱恩海山富钴结壳样品中元素分配系数与其滞留时间的关系(图 4)。元素的分配系数与元素在海水中滞留时间存在一定的线性关系,而且滞留时间短的元素具有更高的分配系数,在富钴结壳中更为富集。同时收集了深海黏土中的元素的平均含量^[34],并计算了莱恩海山结壳和太平洋深海黏土中部分元素的分配系数(图 5),发现深海黏土-海水与富钴结壳-海水的分配系数具有亲密的关系,说明富钴结壳与深海黏土吸附这些元素的机制相似,富钴结壳中的元素是从海水中直接富集的。

经过元素含量标准化处理,稀土元素可以反映富钴结壳元素的富集特征。由于海水中重稀土元素比轻稀土元素更易形成稳定的络合物,使得 HREE 相对于 LREE 更难固定在结壳的矿物相中^[19],因此,水成成因的富钴结壳的特征之一是 LREE 的富集水平很高,HREE 相对亏损。从表 3 数据可以看出,结壳样品中 La/Yb 的比值为 7.57~9.10,LREE/HREE 为 7.38~9.36,都印证了莱恩海山富钴结壳轻稀土元素较为富集而重稀土元素较为亏损,具有轻

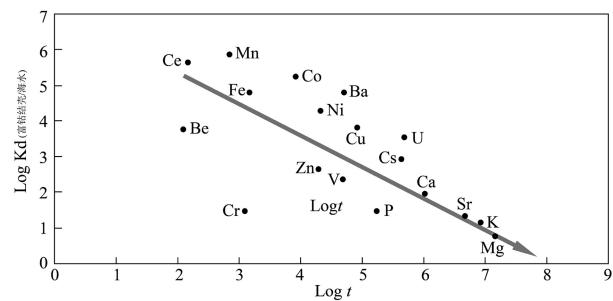


图 4 莱恩海山富钴结壳部分元素分配系数与其滞留时间的关系

Fig.4 Relationship between partial element partition coefficients and residence time of cobalt rich crusts on the Line Seamount

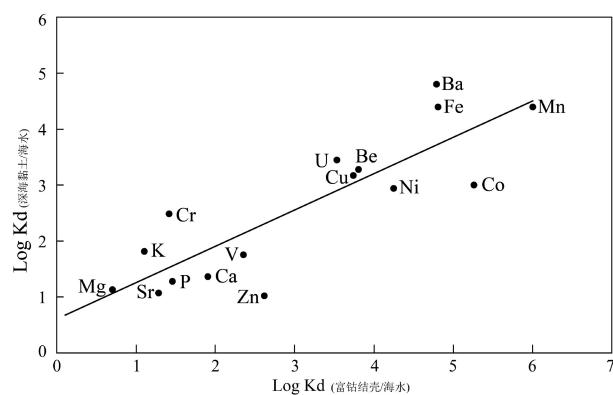


图 5 莱恩海山富钴结壳-海水与深海黏土-海水分配系数的关系

Fig.5 Relationship between the distribution coefficient of cobalt-rich crust, deep sea clay and seawater on the Line Seamount

稀土型特征。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 反映了轻稀土元素之间的分馏程度,值越大轻稀土越富集;而 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 反映

了重稀土元素之间的分馏程度, 值越小重稀土富集程度越高。莱恩海山结壳样品(La/Sm)_N值均大于1, (Gd/Yb)_N为0.74~0.94, 表明莱恩海山富钴结壳为轻稀土富集型。

水成成因的结壳的稀土元素配分模式的特点是具有明显的Ce正异常, 略有Gd和Ho的正异常, 以及明显的Y负异常^[35]。富钴结壳的稀土配分模式(图6)基本符合典型的水成成因的富钴结壳特点, 从整体上看, 稀土配分曲线整体上较为平坦且轻稀土元素富集, 结壳的稀土元素配分曲线与海水呈镜像关系, 侧面反应了其主要来源不是大陆地壳, 稀土元素的主要来源为海水。同时, 富钴结壳 δCe 为1.46~2.39, 具有明显的正异常特征, 且Mn/Fe值平均为1.57, 也符合水成成因的化学特征。本文数据(图6a)与莱恩海山链的MP2海山相比较为接近, 只是Ce的正异常和Y的负异常没有后者明显; 与西太平洋麦哲伦海山相比可以发现, 本文的稀土配分模式与图6d更为接近, 应该属于未磷酸盐化的富钴结壳, 但是Y异常比较特殊, 在未磷酸盐化富钴结壳中主要为负Y异常, 而在磷酸盐化富钴结壳中则表现为正负两重性^[11], 所以关于是否磷酸盐化应结合Ca和P来讨论。

富钴结壳的水成成因是现在的主流观点^[7], Fe、Mn和 $(\text{Co}+\text{Cu}+\text{Ni}) \times 10$ 组成的三角图可以有效判别富钴结壳(核)的成因类型^[36], 根据Fe、Mn、Co、Cu和Ni的数据投点(图7), 莱恩海山结壳I~IV层所有测点均落在水成成因的区域内。

Zn和Cu含量高指示了较高的生物生产力^[26], 莱恩海山结壳中Cu、Zn和Ni从V层至I层变化趋势相同, 元素含量逐渐降低, I~IV层总体稳定, 在V层中均处于最高值, 说明在V层磷酸盐沉积时生物活动十分活跃。同时, 结壳中Sr含量较高, 含量为1432~1662 μg/g, 平均值为1568 μg/g, 在结壳剖面中从V层至Ⅲ层含量逐渐降低, 至Ⅱ层有所升高, 至I层又开始下降; Ba的含量也比较高, 为1012~1723 μg/g, 平均值为1273 μg/g, 由V至I层逐渐降低。海相沉积物中Ba、Sr一般与生物残骸有关, 而V层的Ba和Sr含量最高, 说明V层沉积期海洋生物活动很活跃。由下层至上层, Ce含量呈递减趋势, 而Ce含量与古生物生产力呈正相关关系^[18], 说明在老壳层生长时期的生物活动强烈。P和Ca元素是生命必不可少的元素, 深海可通过磷酸盐化作用、生物碎屑和化石进入富钴结壳, 莱恩海山结壳老壳层中P和Ca明显富集, 含量远远高于上

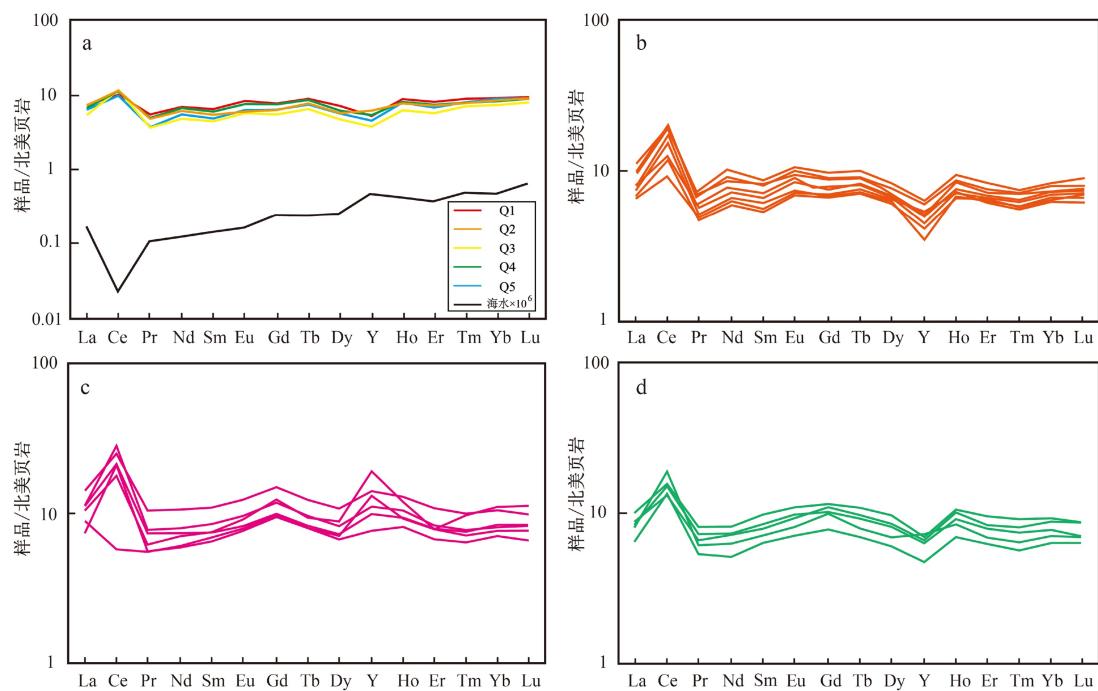


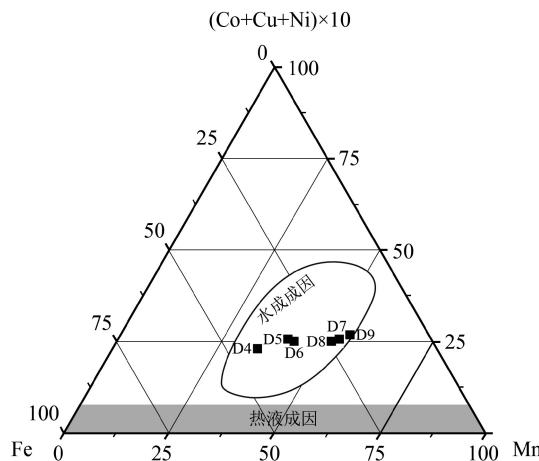
图6 富钴结壳各层北美页岩标准化稀土配分模式

a.本文数据, b.莱恩海山MP2海山样品^[19], c.麦哲伦海山磷酸盐化板状富钴结壳^[30], d.麦哲伦海山未磷酸盐化板状富钴结壳^[30]。

北美页岩数据引自文献[31], 海水数据引自文献[32]。

Fig.6 Standardized rare earth partitioning model for North American shale layers of cobalt-rich crusts

a. Data from this paper, b. MP2 seamount samples from Line Seamount^[19], c. phosphorylated tabular cobalt-rich crusts of the Magellan Seamount^[30], d. unphosphorylated tabular cobalt-rich crusts of the Magellan Seamount^[30]. North American shale data from reference [31], seawater data from reference [32].

图 7 莱恩海山富钴结壳的三角成因判别图^[30]Fig.7 Trigonometric genetic discriminant map of cobalt-rich crust in the Line Seamount^[30]

部4层(图8),结合有孔虫生物沉积化石(图3i),说明老壳层V层为生物成因的磷酸盐层。

4 讨论

结合Co经验公式(1)^[39-40]和(2)^[41]计算得到结壳5个层从上层至下层的生长速率为1.6、1.6、1.8、2.0、1.6 mm/Ma,用每层的厚度除以每层的生长速率即为该层的生长时间,这部分结壳总共生长约24 Ma,从生长开始至停止生长的43 Ma期间,有大约19 Ma的时间都在停止生长,这部分时间大多集中在不同层的交接处,随着海山顶部深度的不断变化,结壳进入最小含氧带内,从而停止生长。

$$R(\text{mm/Ma}) = 1.28 / [\text{Co} - 0.24] \quad (2.0\% \geq \text{Co} \geq 0.24\%) \quad (1)$$

$$R(\text{mm/Ma}) = 1.67 / \text{Co}^{-0.47} \quad (0.7\% \geq \text{Co}) \quad (2)$$

磷酸盐化作用是富钴结壳生长期重要的成岩事件之一,在莱恩海山结壳生长期间内,电子探针先扫描的元素剖面共记录了3次磷酸盐化事件(图8)。Halbach和Koschinsky将最小含氧带(OMZ)的扩张期与富钴结壳中磷酸盐形成时期联系起来^[29,42],在太平洋赤道区域发生了两次主期(时间分别为39~34和27~21 Ma)和3次次期磷酸盐化事件(时间分别为71、31和15 Ma)^[12-14]。综合Klemm^[37]、符亚洲^[19]和丁旋^[16]中同位素测年数据,对比结壳的分层,大致恢复了莱恩海山富钴结壳的生长过程。莱恩海山富钴结壳生长时间开始于第一次的次期磷酸岩化事件,约为71 Ma^[19],71~64 Ma沉积了海

洋生命活动旺盛的致密层(V层),此时莱恩海山正处于第二期白垩纪晚期的火山作用,随着板块移动,莱恩海山处于古赤道位置,受赤道上升流影响,底流和水团运动将富含P的底层水运送进入上层海水,使得上层水团的生物生产力提高,富含P的最低含氧带下降至富钴结壳生长的海山,促使了磷酸盐化作用的发生,使得P大量进入并改变着结壳。而样品V层中的Co含量并未受到磷酸盐化作用的过多影响,相比上层仍然较高,说明磷酸盐化作用不是造成结壳Co含量亏损的唯一原因^[43]。64~59 Ma左右富钴结壳沉积间断并转为疏松层生长,对应的事件是古新世流星撞击及古海洋环境的变化,这可能是有孔虫灭绝的原因之一;59~54 Ma疏松层(IV层)的生长速度加快,结壳中的Co元素含量减少,与该时期气候温暖潮湿,陆地化学风化作用强烈,陆源营养物质供应丰富有关,54 Ma的晚古新世极热事件导致两极温暖,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;44 Ma气候进一步变冷,富钴结壳恢复疏松层(III层)沉积;39~34 Ma的大规模磷酸盐化事件导致沉积间断,并对结壳的III和IV层进行了磷酸盐化改造;在E-O始新世末急速变冷期结壳恢复沉积,较致密层(II层)开始生长,31 Ma的小规模磷酸盐化事件作为I层和II层的分界线,此次事件导致结壳中的Ca和P再次出现异常高值;早渐新世28 Ma富钴结壳较致密层(I层)停止生长,原因可能为海山随板块迁移,深度变小进入最小含氧带内,从而停止沉积。

5 结论

(1)富钴结壳微小构造可以判断各层生长时的水动力情况,V层的水动力最弱,向上逐渐加强,至II层以胡萝卜状构造所反映的水动力情况最强,I层稍有减弱变为次强;富钴结壳成矿的海水环境长期处于氧化条件下,稀土配分模式中Ce为明显的正异常,在剖面上Mn/Fe平均值也较高,再结合Co元素的变化,氧化性的变化趋势为由V至II层氧化性逐渐增强,I层有所减弱,变为次强。在I至V层水动力情况和氧化还原环境两者的变化趋势一致。

(2)莱恩海山富钴结壳稀土配分模式表现为轻稀土富集型,具有明显的Ce正异常,Gd、Ho轻微的正异常和明显的Y负异常等特点,符合水成结壳的

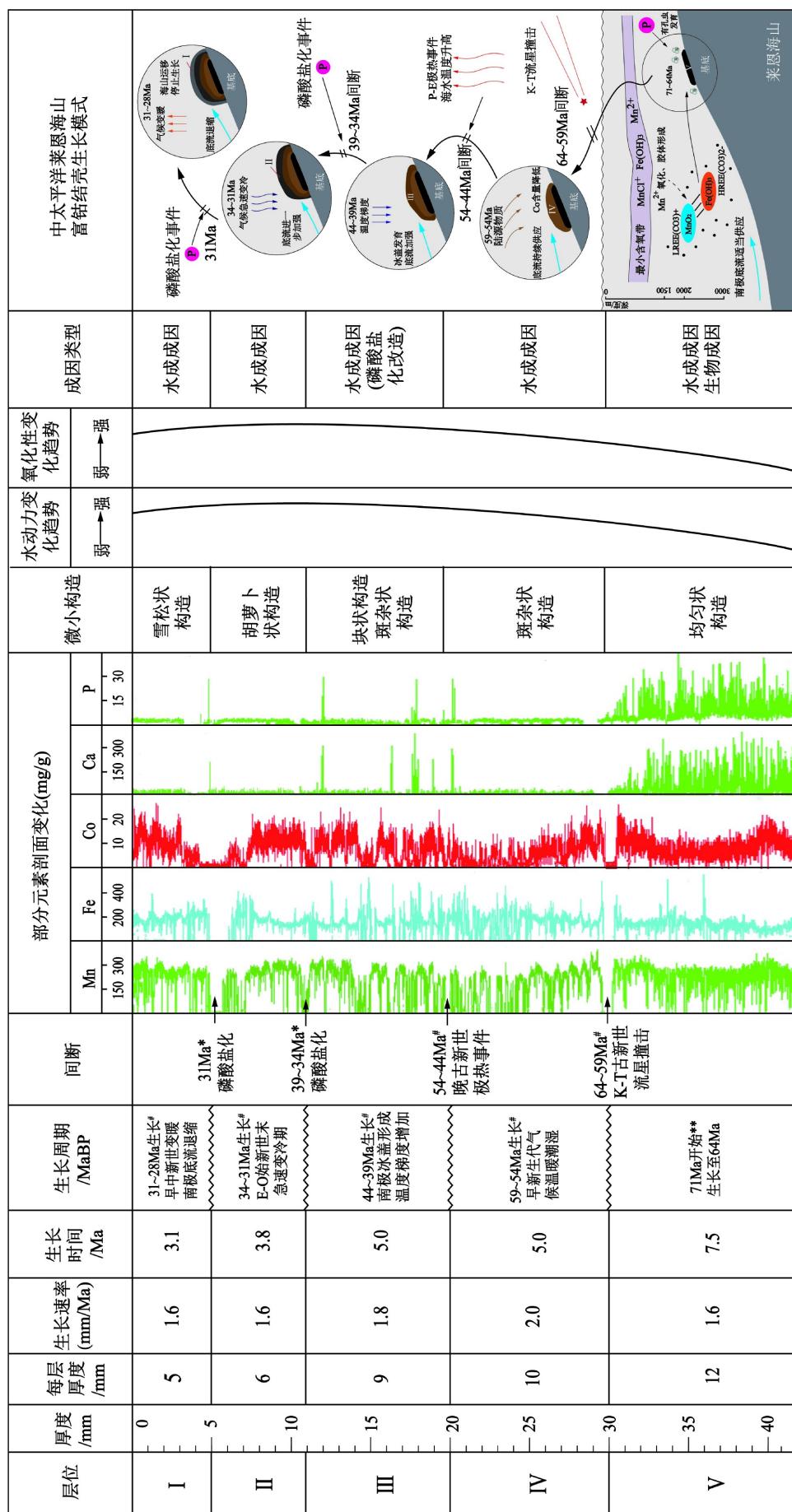


图 8 莱恩海山富钴结壳综合信息图

Fig. 8 Comprehensive information of cobalt-rich crust in the Line Seamount
 * Quoted from references [12-14], # quoted from references [16], ** quoted from references [37], growth model diagram modified according to [38].

特点,三角成因判别图亦显示其水成特点。

(3) V 层为生物成因的磷酸盐岩层, P、Ca、Cu、Zn、Ba、Sr 的含量远远高于上层,且在此层中发现了有孔虫生物沉积构造,但是在 V 层中的 Co 含量相比上层较高,可能存在 Co 含量更高的原生富钴壳层,磷酸盐化作用对 V 层的改造和影响有限,在对 P 元素线扫描剖面上观察到了 3 次磷酸盐化事件。

致谢:感谢中国地质大学(北京)海洋学院方念乔教授提供的宝贵样品。

参考文献(References)

- [1] 武光海,周怀阳,陈汉林.大洋富钴结壳研究现状与进展[J].*高校地质学报*,2001,7(4): 379-389. [WU Guanghai, ZHOU Huaiyang, CHEN Hanlin. Progress in the research of cobalt-rich crusts [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2001, 7(4): 379-389.]
- [2] 张富元,章伟艳,朱克超,等.太平洋海山钴结壳资源评价[M].北京:海洋出版社,2011:2-10 [ZHANG Fuyuan, ZHANG Weiyian, ZHU Kechao, et al. Evaluation of Ferromanganese Crust Resources on Seamounts in the Pacific Ocean [M]. Beijing: China Ocean Press, 2011: 2-10.]
- [3] 崔迎春,刘季花,任向文,等.中太平洋M海山富钴结壳稀土元素地球化学[J].*中国稀土学报*,2008,26(6): 760-768. [CUI Yingchun, LIU Jihua, REN Xiangwen, et al. Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the mid-pacific m-seamount [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26(6): 760-768.]
- [4] 陈守余,张海生,赵鹏大.中太平洋和中国南海富钴结壳稀土元素地球化学[J].*海洋地质与第四纪地质*,2006,26(4): 45-50. [CHEN Shouyu, ZHANG Haisheng, ZHAO Pengda. Rare earth element geochemistry of Co-rich crust in the Mid-Pacific and South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(4): 45-50.]
- [5] 龙晓军,赵广涛,杨胜雄,等.西太平洋麦哲伦海山富钴结壳成分特征及古环境记录[J].*海洋地质与第四纪地质*,2015,35(5): 47-55. [LONG Xiaojun, ZHAO Guangtao, YANG Shengxiong, et al. Chemical composition and paleoenvironmental record of the co-rich crust from magellan seamount in western pacific [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 47-55.]
- [6] 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.
- [7] Halbach P. Processes controlling the heavy metal distribution in pacific ferromanganese nodules and crusts [J]. *Geologische Rundschau*, 1986, 75(1): 235-247.
- [8] 蔡毅华,黄奕普,邢娜.基于连续沥取的富钴结壳成因机制的探讨[J].台湾海峡,2011,30(1): 1-9. [CAI Yihua, HUANG Yipu, XING Na. Genesis of Co-rich crust from sequential leaching [J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2011, 30(1): 1-9.]
- [9] 武光海,刘捷红.海山当地物源和南极底层水对富钴结壳成矿作用的影响:来自海山周围水柱化学分析的证据[J].*海洋学报*,2012,34(3): 92-98. [WU Guanghai, LIU Jiehong. A local metal sources and the influence of the Antarctic Bottom Water on the cobalt-rich crust formation: New evidence from the data of seawater column chemistry around a seamount [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 34(3): 92-98.]
- [10] 任向文,闫仕娟,刘季花,等.富钴结壳结构成因初探:来自DLA模拟的证据[J].*矿物岩石地球化学通报*,2015,34(5): 931-937. [REN Xiangwen, YAN Shijuan, LIU Jihua, et al. Origin of texture of co-rich ferromanganese crust: evidences from the simulation based on diffusion-limited aggregation [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(5): 931-937.]
- [11] 崔迎春.中太平洋海区富钴结壳地球化学特征及成因机制[D].中国科学院海洋研究所博士学位论文,2008 [CUI Yingchun. Geochemical characteristics and origin of cobalt-rich crusts from central pacific ocean [D]. Doctoral Dissertation of Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, 2008.]
- [12] 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 phosphorization on element concentration of cobalt-rich crusts [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(5): 403-407.]
- [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] 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.
- [15] 佟景贵.太平洋富钴结壳矿物地球化学及古海洋与古环境重建[D].中国地质大学(北京)博士学位论文,2007 [TONG Jinggui. Geochemical and mineralogical study on the co-rich ferromanganese crust from the pacific ocean and the palaeocean and palaeoenvironment reconstruction [D]. Doctoral Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2007.]
- [16] 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*,2009,52(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*, 2009, 52(8): 1091-1103.]
- [17] 许东禹,姚德,陈宗团.锰结核生长的古海洋环境与事件[J].*海洋地质与第四纪地质*,1993,13(2): 1-11. [XU Dongyu, YAO De, CHEN Zongtuan. Ancient marine environment for manganese nodules and related events [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1993, 13(2): 1-11.]
- [18] 李江山,石学法,刘季花,等.古海洋环境演化对富钴结壳稀土元素富集的制约[J].*中国稀土学报*,2011,29(5): 622-629. [LI Jiangshan, SHI Xuefa, LIU Jihua, et al. Constraints of paleoceanographic environmental evolution on rees enrichment in co-rich crust [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2011, 29(5): 622-629.]
- [19] 符亚洲.中太平洋莱恩海山富钴结壳的地球化学及Os同位素地层年代学研究[D].中国科学院地球化学研究所博士毕业论文,2006 [FU Yazhou. Geochemical and Os isotopic geochronology of cobalt-

- rich crusts in the Line Seamount of Central Pacific [D]. Doctoral Dissertation of Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006.]
- [20] 李江山, 方念乔, 石学法, 等. 中太平洋富钴结壳不同壳层He, Ar同位素组成 [J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2012, 37(S1): 93-100. [LI Jiangshan, FANG Nianqiao, SHI Xuefa, et al. Helium and argon isotopic compositions of various crustal layers of a Co-Rich Fe-Mn crust from Central Pacific [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(S1): 93-100.]
- [21] Clouard V, Bonneville A. How many Pacific hotspots are fed by deep-mantle plumes? [J]. *Geology*, 2001, 29(8): 695-698.
- [22] Davis A S, Gray L B, Clague D A, et al. The Line Islands revisited: new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronologic evidence for episodes of volcanism due to lithospheric extension [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3(3): 1-28.
- [23] Parés J M, Moore T C. New evidence for the Hawaiian hotspot plume motion since the Eocene [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3-4): 951-959.
- [24] 章伟艳, 张富元, 朱克超, 等. 西太平洋海域海山地形分形特征研究 [J]. *现代地质*, 2009, 23(6): 1138-1146. [ZHANG Weiyan, ZHANG Fuyuan, ZHU Kechao, et al. Fractal research on seamount topography in the West Pacific Ocean [J]. *Geoscience*, 2009, 23(6): 1138-1146.]
- [25] 章伟艳, 张富元, 胡光道, 等. 中西太平洋海山形态类型与钴结壳资源分布关系 [J]. *海洋学报*, 2008, 30(6): 76-84. [ZHANG Weiyan, ZHANG Fuyuan, HU Guangdao, et al. Relationship between shape classification of Pacific seamount morphology and distribution of cobalt-rich crust resources [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, 30(6): 76-84.]
- [26] Kawabe M, Fujio S. Pacific Ocean circulation based on observation [J]. *Journal of Oceanography*, 2010, 66(3): 389-403.
- [27] 任向文, 刘季花, 石学法, 等. 莱恩海山链富钴结壳新壳层标志物的成分特征 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(3): 41-46. [REN Xiangwen, LIU Jihua, SHI Xuefa, et al. Geochemistry of a marker of younger deposit of co-rich ferromanganese crust from Line Islands [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2011, 31(3): 41-46.]
- [28] 何高文. 太平洋多金属结核和富钴结壳地质地球化学特征与成矿机制对比研究 [D]. 中山大学博士学位论文, 2006 [HE Gaowen. A comparative study of the geology, geochemistry and metallogenetic mechanism of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts from the Pacific Ocean [D]. Doctoral Dissertation of Sun Yat-Sen University, 2006.]
- [29] 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.
- [30] 任向文. 西太平洋富钴结壳成矿系统 [D]. 中国科学院海洋研究所博士学位论文, 2005 [REN Xiangwen. The Metallogenic system of co-rich manganese crusts in western pacific [D]. Doctor Dissertation of Institute of oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005.]
- [31] Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, et al. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(12): 2469-2482.
- [32] Li Y H. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3223-3240.
- [33] 张正斌, 刘莲生, 陈念贻. 海洋中化学过程的 $\Phi(\frac{z}{l}, X)$ 规律及其应用: VII. 海洋中元素的迁移与失屏参数 [J]. *海洋与湖沼*, 1979, 10(3): 214-229. [ZHANG Zhengbin, LIU Liansheng, CHEN Nianyi. A $\Phi(\frac{z}{l}, X)$ rule of chemical processes in oceans and its applications VII. the transport of elements in oceans and the screening loss parameter [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1979, 10(3): 214-229.]
- [34] 朱克超, 任江波, 王海峰, 等. 太平洋中部富REY深海粘土的地球化学特征及REY富集机制 [J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2015, 40(6): 1052-1060. [ZHU Kechao, REN Jiangbo, WANG Haifeng, et al. Enrichment mechanism of REY and geochemical characteristics of REY-rich pelagic clay from the Central Pacific [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2015, 40(6): 1052-1060.]
- [35] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义 [J]. *地球科学*, 2016, 41(10): 1745-1757. [REN Jiangbo, HE Gaowen, YAO Huiqiang, et al. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from west pacific ocean seamounts [J]. *Earth Science*, 2016, 41(10): 1745-1757.]
- [36] Bonatti E, Kraemer T, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits [M]//Horn D R. Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Harriman, NY, USA: Arden House, 1972: 149-165.
- [37] Klemm V, Levasseur 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.
- [38] Prakash S L, Ray D, Nath N B, et al. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron [J]. *Chemical Geology*, 2020, 549: 119679.
- [39] Halbach P, Segl M, Puteanus D, et al. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific Seamount areas [J]. *Nature*, 1983, 304(5928): 716-719.
- [40] Puteanus D, Halbach P. Correlation of Co concentration and growth rate: a method for age determination of ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 1988, 69(1-2): 73-85.
- [41] 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.
- [42] Halbach P E, Sattler C D, Teichmann F, et al. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposits on seamounts: Nature, formation, and metal potential [J]. *Marine Mineral*, 1989, 8(1): 23-29.
- [43] 任向文, 刘季花, 崔迎春, 等. 磷酸盐化对莱恩海山链MP2海山结壳Co富集的影响 [J]. *海洋科学进展*, 2011, 29(3): 323-329. [REN Xiangwen, LIU Jihua, CUI Yingchun, et al. Effects of phosphatization on enrichment of cobalt in the Co-rich Fe-Mn crusts from seamount MP2 of the line islands in the Central Pacific [J]. *Advances in Marine Science*, 2011, 29(3): 323-329.]