

# 富钴结壳关键元素赋存状态与富集机理

邓贤泽<sup>1,2</sup>, 任江波<sup>1,2</sup>, 邓希光<sup>1,2</sup>, 何高文<sup>1,2</sup>, 杨胜雄<sup>1,2</sup>

DENG Xianze<sup>1,2</sup>, REN Jiangbo<sup>1,2</sup>, DENG Xiguang<sup>1,2</sup>, HE Gaowen<sup>1,2</sup>, YANG Shengxiong<sup>1,2</sup>

1. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458;

2. 自然资源部海底矿产资源重点实验室/广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075

1. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, Guangdong, China;

2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources/Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China

**摘要:**富钴结壳是大洋低温海水中的溶解元素在海山边坡沉淀形成的壳状铁锰矿产,广泛分布于全球海山、海底高原斜坡之上,储量巨大。铁锰结壳高度富集 Co、Ni、Pt、REE、Te 等元素,达到海水丰度的  $10^5 \sim 10^{10}$  倍,是未来新能源、高新技术元素的重要来源,具有极大的潜在经济价值。前人通过淋滤实验、吸附实验、现代海洋观测方法、海水化学分析、高分辨率精细矿物学研究等方法对富钴结壳中元素的赋存状态和富集机理进行了广泛而深入的研究。研究表明,富钴结壳主要由含铁水羟锰矿和铁氢氧化物组成,在海山附近的海洋化学过程中,含铁水羟锰矿和铁氢氧化物胶体分别优先吸附 Co、Ni、Pt、REE 和 Cu、Pb、Te、REE 等元素,表面氧化/置换作用造成了含铁水羟锰矿中 Co、Pt、Ni、Ce 及铁氢氧化物中 Te、Ce 的持续积累。富钴结壳极其缓慢的生长速率(1~10 mm/Ma)、超高孔隙度(60%)、极大的体表面积(300 m<sup>2</sup>/g)都促进了结壳中关键元素的超常富集。对富钴结壳关键元素富集机理的理解是富钴结壳古海洋反演研究的基础,海域富钴结壳地球化学差异的控制因素需要进一步研究,这些关键科学问题的理解有助于富钴结壳资源的勘探工作。

**关键词:**富钴结壳;关键元素;超常富集

**中图分类号:**P618.62 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2021)02/03-0376-09

**Deng X Z, Ren J B, Deng X G, He G W, Yang S X. Cobalt-rich crust obtains high contents of key elements from seawater: element adsorption and distribution. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 376-384**

**Abstract:** Cobalt-rich crust is formed from precipitation of dissolved elements in low temperature seawater on the slope of seamounts. It is widely distributed on the slope of seamounts and undersea plateau in the oceans, with huge reserves. Ferromanganese crusts have high contents of Co, Ni, Pt, REE, Te, which reach  $10^5 \sim 10^{10}$  times of the seawater. They are important sources of new energy and high-tech elements in the future and have great potential economic value. The former researchers have focused on the association and enrichment mechanism of the elements in the cobalt-rich crust, with the help of step leaching, absorption experiment, modern ocean observation, water chemistry, high resolution of fine mineralogy. It reveals that cobalt-rich crusts are mainly composed of ferruginous vernadite and amorphous Iron hydroxide. In the process of marine chemistry near seamounts, ferruginous vernadite colloid and iron hydroxide colloid preferentially adsorb Co, Ni, Pt, REE and Cu, Pb, Te, REE, respectively. Surface oxidation/lattice replacement result in the continuous accumulation of Co, Pt, Ni, Ce in ferruginous Vernadite and Te, Ce in iron hydroxide. The extremely slow growth rate (1~10 mm/Ma), ultra-high porosity (60%) and large surface area (300 m<sup>2</sup>/g) of cobalt-rich crusts all promote the high enrichment of key elements in the crusts. The trace elements enrichment mechanism of the cobalt-rich crust is key to paleo-oceanography inversion. On

收稿日期:2020-05-06;修订日期:2020-11-21

资助项目:南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(批准号:GML2019ZD0106)、自然资源部海底矿产资源重点实验室开放基金课题(编号:KLMMR-2017-A-01)、中国大洋协会“十三五”专项《远景调查区富钴结壳资源综合评价》(编号: DY135-C1-1-07)和《合同区富钴结壳资源综合评价》(编号: DY135-C1-1-01)

作者简介:邓贤泽(1989-),男,博士,工程师,从事海洋固体矿产资源调查研究。E-mail: dengxianze137@163.com

the other way, the factors controlling the geochemical differences of cobalt-rich crust in the ocean need further study, understanding which will contribute to the exploration of cobalt-rich crust resources.

**Key words:** Cobalt-rich crust; key elements; ultra-enriched

富钴结壳是大洋海底极为重要的矿产资源,广泛分布于全球海山斜坡之上,覆盖率70%~100%,丰度达到30~70 kg/m<sup>2</sup>,迄今为止全球干结壳资源量为1081.1661×10<sup>8</sup> t~2162.3322×10<sup>8</sup> t<sup>[1]</sup>。富钴结壳从海水中获取了高含量的Co、Ni、Cu、Pt、REE、Te等关键元素,达到海水丰度的10<sup>5</sup>~10<sup>10</sup>倍,是未来新能源、高新技术元素的重要来源<sup>[2]</sup>。富钴结壳是海水中的溶解元素在胶体化学作用下通过几十个百万年沉淀形成的沉积产物,记录了海洋化学长时间尺度的古海洋信息。近年来,越来越多的学者对富钴结壳开展了深入研究<sup>[3-13]</sup>。富钴结壳中存在哪些矿物相,Co、Ni、Pt、Te、REE+Y等元素在这些矿物相中如何分布,为什么能够在富钴结壳中超常富集,这些科学问题是富钴结壳研究的核心问题。对富钴结壳关键元素的赋存状态、富集机理的研究既能指导在广阔海域圈定成矿远景区,又是开展古海洋研究的理论基础,在此基础之上才能更好地挖掘富钴结壳中蕴藏的地质历史信息。近年来,随着分析技术手段的进步,结壳研究已经从宏观粉末化学进入分子结构的微观尺度,包括元素的相关因子分析、吸附实验、海洋化学模拟实验、淋滤实验、XRD、透射电镜、X射线近边结构、X射线拓展精细结构等,对富钴结壳矿物相、元素赋存状态、富集机理的研究不断深入。

## 1 海山富钴结壳

结壳,又称为水成铁锰结壳,是大洋低温海水中的溶解元素在大洋海山边坡沉淀形成的壳状铁锰矿产。铁锰结壳广泛分布于全球海山、海底高原之上,在靠近热液喷口的海山高原处,铁锰结壳可能含有热液成分。水成铁锰结壳以1~10 mm/Ma的速率沿着硬质基岩面向上缓慢生长,通过几十百万年的沉淀形成厚达几十厘米的壳状铁锰矿产。铁锰结壳具有较高的Co(0.55%)、Ni(1%)、Pt(8×10<sup>-6</sup>)、Ce(1000×10<sup>-6</sup>)、REEs(1000×10<sup>-6</sup>)、Te(50×10<sup>-6</sup>)含量,达到海水溶解元素Co(0.1×10<sup>-9</sup>)、Ni(50×10<sup>-9</sup>)、Pt(0.024×10<sup>-9</sup>)、Ce(0.28×10<sup>-9</sup>)、REE(10<sup>-9</sup>)、Te(0.0166×10<sup>-9</sup>)含量的10<sup>5</sup>~10<sup>10</sup>倍,具有

极大的潜在经济价值,故又称为富钴结壳<sup>[2]</sup>。

在组成富钴结壳的矿物相中,90%是隐晶的含铁水羟锰矿(ferruginous vernadite,代号δ-MnO<sub>2</sub>),主要矿物相还有不定形铁氢氧化物(Firon oxyhydroxide,代号FeOOH),两者在纳米尺度上相互交生。此外,还含有碎屑粘土(石英、斜长石、钾长石、粘土矿物)及部分自生矿物(碳氟磷灰石、碳酸盐矿物、重晶石、沸石等)<sup>[3]</sup>。老的富钴结壳通常受到海洋磷酸盐化事件的影响,在老结壳的下部形成高达30%的碳氟磷灰石(CFA,图1),还可能形成钡镁锰矿、重晶石、沸石等矿物<sup>[4]</sup>。含铁水羟锰矿是由单层的[MnO<sub>6</sub>]八面体层组成,[MnO<sub>6</sub>]八面体中的部分Mn<sup>4+</sup>被Mn<sup>3+</sup>取代而带负电荷<sup>[4]</sup>。

相对于海山不发育的大西洋和印度洋,太平洋的海山数量在50000座以上,富钴结壳主要分布在太平洋海山斜坡火山建造上,最北可达阿留申海沟,最南到达环南极海脊。其中,以赤道太平洋的富钴结壳研究最详细,包括密克罗尼西亚联邦、马绍尔群岛、基里巴斯和美国(夏威夷、约翰斯顿岛和加利福尼亚)的专属经济区、中太平洋的国际水域,以及西太平洋的麦哲伦海山群和马尔库斯威克海山群。铁锰结壳产于水深400~4000 m处,往往位于最低含氧带之下,深海碳酸盐补偿深度之上的水深范围<sup>[5]</sup>。最富钴的结壳产于水深800~2200 m,最厚的富钴结壳出现在白垩纪海山上部边坡1500~2500 m的水深处,平均厚度在20~40 mm之间,不同海域的富钴结壳可能有所差异。随着水深的增加,富钴结壳厚度变薄,这是由于海山侧面沉积物的沉淀和滑动不利于富钴结壳的形成所致。在珊瑚礁、碳酸盐岩发育的海山之上,富钴结壳的厚度较薄,这是由于碳酸盐岩的年龄比火山建造的基岩偏年轻,物理特性也不稳定。在沉积物发育的海山之上,也不利于富钴结壳的形成<sup>[6]</sup>。

## 2 富钴结壳关键元素特征

富钴结壳含有大量吸附水,极大地影响了其他元素的丰度,因此需要将水扣除之后重新计算元素百分含量。太平洋富钴结壳主量元素平均含量为:

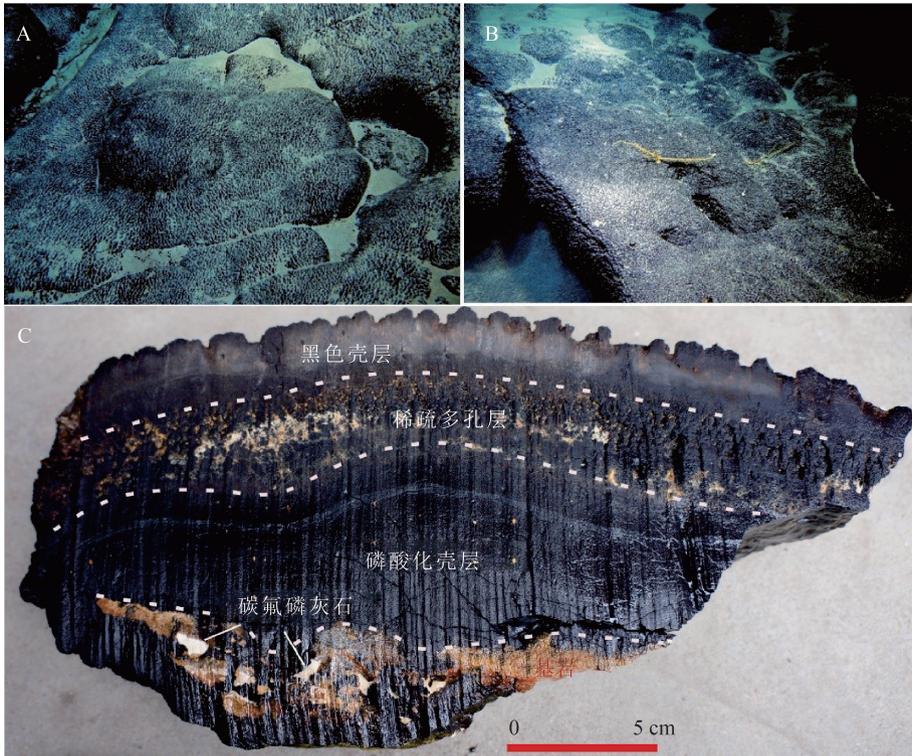


图1 采薇海山富钴结壳图片

Fig. 1 Cobalt-rich crust in Caiwei seamount

A、B—深海板状富钴结壳; C—富钴结壳剖面

Fe (15%~20%), Mn (17%~23%), Si (3%~5%), Ca (2.5%~4%), Na (1.7%~2%), Al (1.7%~2%), Ti (0.7%~1.2%), 结构水含量 (6%~10.4%), 烧失量 (16%~41%)。此外,富钴结壳具有较高的 Co (平均 0.55%)、Ni (高达 1%)、Pt ( $1 \times 10^{-6}$ )、REEs ( $1000 \times 10^{-6}$ )、Te ( $50 \times 10^{-6}$ ) 含量<sup>[2]</sup>。

富钴结壳具有较高的 REEs ( $1000 \times 10^{-6}$ ) 和 Y ( $100 \times 10^{-6}$ ) 含量,富集程度最高可达海水溶解稀土元素含量的  $10^6 \sim 10^{10}$  倍,尤其是西太平洋的富钴结壳的稀土元素含量达到  $2000 \times 10^{-6}$  以上,其中 Ce 含量占 50%<sup>[7]</sup>。不同海域富钴结壳的稀土元素配分模式非常相似,呈右倾型,往往具有正 Ce 异常,而某些海域结壳受海底热液影响而不呈现正 Ce 异常,如汤加群弧和马里亚纳弧 (图 2)。

铂族元素 (Pt) 在富钴结壳中高度富集,主要分布于厚层结壳内部,结壳铂族元素含量通常与水深成反比<sup>[5]</sup>。目前报道的全球富钴结壳的 Pt 含量最高值为  $3207 \times 10^{-9}$ ,平均值为  $448 \times 10^{-9}$ ,是海水丰度 ( $0.024 \times 10^{-9}$ ) 的  $10^5$  倍以上,上地壳丰度的 100 倍以

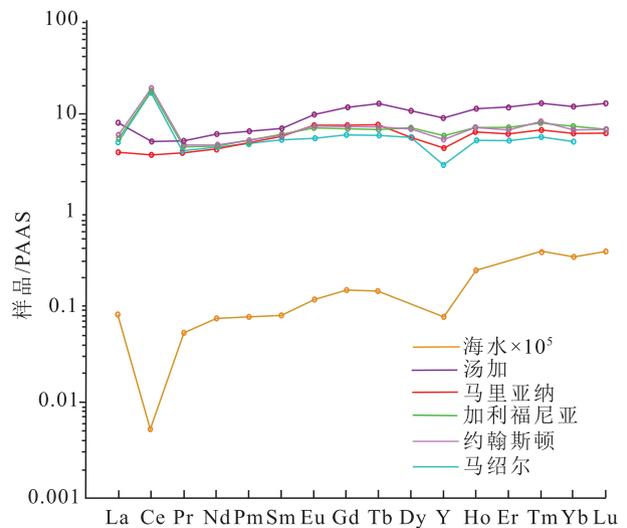
图2 太平洋富钴结壳稀土元素配分模式图<sup>[2]</sup>

Fig. 2 REEs distribution pattern of Cobalt-rich crust from the Pacific

上<sup>[8]</sup>。马绍尔群岛专属经济区和北部、西北部地区结壳的 Pt 含量最高;法属波利尼西亚的结壳也含有

较高的Pt含量。与中太平洋和东太平洋相比,西太平洋结壳中的Pt含量显著增加,东太平洋为 $82 \times 10^{-9}$ 、中太平洋为 $170 \times 10^{-9} \sim 250 \times 10^{-9}$ 、西太平洋为 $500 \times 10^{-9} \sim 600 \times 10^{-9}$ ,靠近西太平洋弧的Pt含量再次下降。

此外,富钴结壳具有较高的Te含量,太平洋和大西洋富钴结壳的Te平均含量为 $50 \times 10^{-6}$ ,是海水丰度( $0.0166 \times 10^{-9}$ )的 $10^6$ 倍,地壳平均成分( $1 \times 10^{-9}$ )的50000倍<sup>[10]</sup>。Te元素是一种新型的光电、热电、光学材料,近年来其经济属性得到工业界关注。Co是富钴结壳中最具水成沉淀特征的元素,在海洋中保持恒定的通量。根据连续淋滤实验,结壳中与水成作用相关的元素顺序为:Co=Mn>Ni>Zn=Pb=Cu>Fe>Ti<sup>[3]</sup>。

富钴结壳的Fe/Mn值进一步影响了富钴结壳中亲锰元素(Co、Ni、Zn、Mo、LREE)和亲铁元素(HREE、Te、Pb、Cu)的相对含量,是富钴结壳极其重要的化学参数。太平洋富钴结壳Fe/Mn值在0.4~1.2之间;中太平洋海域马绍尔群岛、约翰斯顿岛富钴结壳Fe/Mn值分布于0.67~0.76之间,西北太平洋富钴结壳Fe/Mn平均值为0.68,而夏威夷群岛富钴结壳的Fe/Mn平均值略有升高(0.85),高纬度北太平洋、南太平洋、环太平洋边缘海富钴结壳的Fe/Mn平均值进一步升高(0.95、0.98、1.14)<sup>[2]</sup>。印度洋和大西洋的富钴结壳具有较高的Fe/Mn值(1.52和1.54)。相关的亲锰元素(Co、Ni、Zn、Mo)通常随着富钴结壳Fe/Mn值的升高而降低:中太平洋和西北太平洋富钴结壳的Co、Ni、Pt最高,而夏威夷群岛的Co、Ni、Pt略有降低,东南太平洋扩张中心、边缘海(加利福尼亚、秘鲁外海、菲律宾海)、西太平洋火山弧的Co、Ni、Pt更低,而大西洋和印度洋富钴结壳的Co、Ni含量最低。边缘海(加利福尼亚、秘鲁外海、菲律宾海)及西太平洋火山弧富钴结壳的碎屑元素(Si、Al)最高,与大西洋和印度洋富钴结壳相当。太平洋富钴结壳的Pt含量由西向东降低,依次为西太平洋(平均值 $600 \times 10^{-9}$ )、中太平洋(平均值 $200 \times 10^{-9}$ )、东太平洋(平均值 $72 \times 10^{-9}$ )。大西洋和印度洋结壳Cu的含量遵循Co、Ni和Pt的趋势,但印度洋结壳具有最高的Cu含量( $1518 \times 10^{-6}$ )。西北、中太平洋富钴结壳磷酸盐组分的Ca、P元素最高,而东北太平洋富钴结壳的Ba含量远高于其他海域。

不同海域富钴结壳存在明显的地球化学差异,这种差异的控制因素在不同海域有不同的表现,而该关键科学问题的解决有助于在没有开展探查工作的海域指导富钴结壳的勘探工作,是海洋资源研究与勘查工作者关注的热点。

### 3 富钴结壳元素赋存状态

#### 3.1 化学淋滤法分离结壳矿物相

对富钴结壳的矿物相组分及元素赋存状态进行研究的杰出代表是德国科学家Koschinsky等<sup>[3]</sup>。Koschinsky等<sup>[3]</sup>对来自中太平洋的21个富钴结壳进行连续淋滤实验:将1g富钴结壳粉末依次选用醋酸、盐酸羟胺、草酸、强酸进行淋洗得到4种滤液,成功分离了富钴结壳的4种矿物相组分(碳酸盐、含铁水羟锰矿、铁氢氧化物、难溶的碎屑粘土矿物),并依次分析了4种组分中的元素含量:①70%Ca存在于碳酸盐相组分中;②98%Mn、30%~50%Fe、98%Co、85%~95%Ni、60%~80%Zn等存在于主要矿物相——含铁水羟锰矿组分中;③50%~70%Fe、97%Pb、90%Ti、90%P、50%Al存在于铁氢氧化物组分中,可能还有磷酸盐;④70%(Al+Si)、10%Fe,存在于难溶的铝硅酸盐矿物中。此外,相关性分析及因子分析将富钴结壳中的元素分为4组:①Mn、Co、Ni、Zn;②Fe、Si、Ti、P、Pb;③Na、Mg、Ca、Cl;④Al、Cr、Si。可见,淋滤实验数据与统计学相关性和因子分析相互吻合,表明含铁水羟锰矿选择吸附Co、Ni、Cd、Tl、Ba、Zn,而铁氢氧化物选择吸附Pb、Mo、V、P。此外,近年来由于微量元素分析技术的进步,通过淋滤实验还发现90%的Te主要富集在铁氢氧化物中,而10%的Te富集在含铁水羟锰矿中<sup>[10]</sup>。

#### 3.2 高分辨率精细矿物学研究揭示元素赋存状态

在Koschinsky等<sup>[3]</sup>淋滤实验的基础上,结合不断进步的原位分析技术,其他学者对富钴结壳金属元素的赋存状态进行了原位高分辨率分析。Takahashi等<sup>[11]</sup>利用X射线吸收近边结构(XANES)和延伸X射线吸收精细结构(XAFS)技术,分析海洋中水成、成岩、热液型铁锰氧化物中Co、Ce、Pb的化学价态和赋存状态<sup>[11]</sup>,认为:Co<sup>3+</sup>与含铁水羟锰矿结合;Ce<sup>4+</sup>赋存于含铁水羟锰矿和铁氢氧化物中;Pb<sup>2+</sup>离子主要与铁氢氧化物结合,其次与含铁水羟锰矿结合。前人认为,溶解态Ce的氧化清除造成Ce<sup>4+</sup>与其他三价稀土元素的解耦,是导致化学沉积

物(包括铁锰结壳)Ce异常的原因,仅限于锰相氧化物。然而逐步淋滤实验的结果<sup>[11,13]</sup>表明,含铁水羟锰矿和铁氢氧化物具有相同的Ce异常。

水成结壳和结核具有较高的Ni含量,淋滤实验表明,Ni主要赋存在含铁水羟锰矿之上。延伸X射线吸收精细结构分析表明,Ni进入含铁水羟锰矿的晶格当中,Ni<sup>2+</sup>取代含铁水羟锰矿的Mn<sup>3+/4+</sup>的晶格位置,为铁锰氧化物Ni的高度富集提供了足够的空间<sup>[12]</sup>。

富钴结壳含有较高的Pt族元素含量( $1 \times 10^{-6}$ )。Pt、Rh、Ir、部分Ru分布于含铁水羟锰矿,而Pd和部分Ru通常来源于碎屑相,Ir和Ru也可能赋存于残余生物相中。某些结壳层中出现几毫米厚的高Ir含量层,不能解释为瞬时陨石撞击事件<sup>[8]</sup>。

富钴结壳具有较高的稀土元素含量( $1000 \times 10^{-6}$ ),稀土元素配分模式显示正Ce异常(图2)。淋滤实验表明,太平洋富钴结壳的稀土元素主要分布在含铁水羟锰矿(14%~34%)和铁氢氧化物中(61%~81%),含铁水羟锰矿偏轻稀土元素,而铁氢氧化物偏重稀土元素<sup>[13]</sup>。Ren等<sup>[14]</sup>对西太平洋富钴结壳进行了分析,结合淋滤实验、原位LA-ICP-MS稀土元素的分布刻画工作,得出了类似的结论。不同之处在于,西太平洋富钴结壳的稀土元素含量高达 $2324 \times 10^{-6}$ ,粘土矿物对稀土元素的贡献也可能达到30%。磷酸盐化结壳的稀土元素含量有所升高,Ce异常得到加强,Y的负异常转变为正异常<sup>[15]</sup>,磷酸盐化次生矿物主要是碳氟磷灰石,西太平洋富钴结壳中碳氟磷灰石的稀土元素含量波动较大,稀土元素平均含量为 $2180.6 \times 10^{-6}$ ,稀土元素配分模式相互平行,呈平坦型,显示负Ce异常<sup>[16]</sup>。

## 4 富钴结壳关键元素富集机理

### 4.1 海水溶解元素络合形态

前人对海水中溶解元素的存在形式进行了深入研究,并将海水中的溶解元素划分为6类<sup>[17-19]</sup>。第1类是碱金属、碱土元素(Li,Na,Mg,K,Ca,Rb,Sr,Cs,Ba),主要以游离阳离子(价态+1或+2)的形式存在于海水中(>85%),在海水中停留时间长、化学活性有限,少量碱土金属也可能与硫酸根离子结合形成中性原子团<sup>[19]</sup>。第2类由微量金属Mn、Co、Zn、Ni和Tl组成,以水合阳离子形式为主,但也可能与氯、羟基和碳酸根结合,颗粒活跃性强<sup>[19]</sup>。

第3类元素包括REE+Y、Pb、Cu和U,主要形成碳酸盐络合物,但也可能以不稳定络合物阳离子形式存在<sup>[18,19]</sup>。第4类元素包括Cd、Hg、Ag和Au,与Cl结合形成中性或带负电荷的氯络合物,如CdCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>3</sub>、HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>,但也可能带正电荷(如CdCl<sup>+</sup>)。第5类代表在海水中强烈水解的金属,它们形成中性或带负电荷的氢氧化物,由三价到六价阳离子组成(Sc、Ti、Fe、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、Bi和Th)。第6类元素包括V、Cr、As、Se、Mo、W等,往往形成金属酸根离子,对氧化还原反应敏感。在含氧海水中以铬酸盐、砷酸盐、硒酸盐形式存在,在低含氧或还原海水中以还原形式存在(如Cr(OH)<sup>2+</sup>),或以亚砷酸盐、亚硒酸盐形式存在<sup>[19]</sup>。

### 4.2 胶体化学沉淀过程

富钴结壳中最主要的元素是Fe和Mn,海水中的溶解Mn最初来源于海底热液,而后在最低含氧带持续积累,而Fe来源于海洋沉积物的溶解及陆源输入<sup>[2]</sup>。富钴结壳的Fe/Mn值受控于海底热液锰通量和海水铁通量的相对输入比例及后期海洋化学作用,而富钴结壳的Fe/Mn值进一步影响了富钴结壳中亲锰元素(Co、Ni、Zn、Mo、LREE)和亲铁元素(HREE、Te、Pb、Cu)的相对含量。在海水条件下(pH=8),铁的氢氧化物胶体显示微弱正电荷,而锰的氧化物胶体显示负电荷<sup>[10]</sup>。在静电荷库仑力作用下,中性原子团和阴离子往往与带微弱正电荷的铁氢氧化物结合,而带正电荷的阳离子及少量中性原子团吸附在带负电荷的锰相氧化物胶体上。由于最厚、最富钴的富钴结壳往往分布在最低含氧带之下的海山斜坡之上,Koschinsky等<sup>[3]</sup>提出,受海山区涡流作用的影响,上层最低含氧带(OMZ)的低含氧富Mn<sup>2+</sup>水体与海山的富氧水发生混合,形成多种胶体,这些胶体持续吸附海水中的溶解元素,并在丁达尔效应下发生聚沉:Mn<sup>2+</sup>被富氧水氧化形成MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O胶体,负电荷的MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O胶体选择吸附Co、Ni、Zn、Cu、Cd、Tl、Pb等金属阳离子;而低电荷密度的阴离子团(HVO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Zr(OH)<sub>4</sub>、Hf(OH)<sub>4</sub>、PbCO<sub>3</sub>被微弱正电荷Fe(OH)<sub>3</sub>胶体吸附;胶体相互聚合形成MnO<sub>2</sub>-Fe(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>-Ti(OH)<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>等胶体粒子并发生聚沉,在此过程中可能吸附了海水中的碎屑粘土矿物(图3)。与上述的最低含氧带有利于铁锰氧化物沉淀不同,现代

海洋原位沉淀实验表明,在不考虑沉积速率情况下,只要有铁和锰的供给,在海洋所有深度都可能形成铁锰氧化物沉淀<sup>[20]</sup>。

大量实验及研究表明,细菌和真菌能够加速  $Mn^{2+}$  的氧化,高达好几个数量级<sup>[21]</sup>,自然界淡水、海水、土壤中锰的氧化物可能都是生物成因<sup>[22]</sup>。虽然在新鲜玄武岩上沉淀的铁锰氧化物发现了耗氧氧化菌的群落,但是生物氧化过程对铁锰矿化的控制作用依然是悬而未决的科学问题<sup>[23]</sup>,现代高分辨率矿物学、化学和结构方法(如 X 射线吸收光谱法和透射电子显微镜)将有助于在分子水平上理解这些过程。

#### 4.3 关键元素超常富集

Co 在海水中以二价阳离子形式存在<sup>[19]</sup>,而海洋中水成型、成岩型、热液型锰相氧化物中的 Co 都是三价的<sup>[11]</sup>。以上现象表明,吸附在含铁水羟锰矿上的  $Co^{2+}$  发生了氧化作用,持续的  $Co^{3+}$  取代锰相氧化物中的  $Mn^{4+}$  是钴超常富集的原因<sup>[11]</sup>。海洋中的 Co 通量是恒定的,生长速率越慢的铁锰氧化物往往具有越高的 Co 含量,这也是结壳 Co 模式年龄的理论基础<sup>[24]</sup>。淋滤实验和统计学相关性和因子分析都表明, Ni 的化学行为与 Co 非常类似,在含铁水羟锰矿中高度富集<sup>[2]</sup>。高精度原位分析(XANES 和 EXAFS)表明,  $Ni^{2+}$  持续取代含铁水羟锰矿中  $Mn^{4+/3+}$  的空间位置是结壳 Ni 高度富集的机理<sup>[12]</sup>。在海水条件下,溶解 Pb 以  $Pb^{2+}$  或者  $PbCO_3$  形式存在,可与铁的氢氧化物、锰的氧化物以不同比例结合<sup>[11]</sup>。

研究表明, Pt、Ir 和 Rh 主要来自海水,而 Pd 和大部分 Ru 来自碎屑,其余 Ru 则来自海水<sup>[2]</sup>。结壳中 Pt 的富集机制存在多种可能性,包括海水中的  $Pt^{2+}$  被还原为 Pt、被氧化为  $Pt^{4+}$ 、被含铁水羟锰矿或铁的氢氧化物吸附等观点<sup>[25]</sup>。海水中溶解的  $Pt^{4+}$ 、 $Pt^{2+}$  离子往往与  $Cl^-$ 、 $OH^-$  相互络合形成阴离子团,也可以以水合阳离子形式存在。虽然吸附实验表明海水中  $Pt^{2+}$  可以吸附在含铁水羟锰矿和铁的氢氧化物之上,但是淋滤实验的结果揭示了结壳中的 Pt 主要赋存在含铁水羟锰矿之上。高精度原位分析(XANES 和 EXAFS)表明,吸附在含铁水羟锰矿表面的  $Pt^{2+}$  发生催化氧化,这一过程超过了表面库仑力的吸附强度,形成的  $Pt^{4+}$  置换含铁水羟锰矿中的  $Mn^{4+}$ ,促进了 Pt 的富集<sup>[26]</sup>。然而,这并不能解释结

壳内部的 Pt 含量高于结壳外层。

铁锰结壳与海水之间稀土元素的分配系数( $KD_{\text{结壳/海水}}$ )呈现 La、Ce、Pr、Nd、Sm 高,之后逐渐降低的特征<sup>[27-28]</sup>,说明铁锰物质沉淀过程中优先吸附轻稀土元素。海水中溶解的稀土元素主要以共价键的形式与碳酸根离子形成络合物,其中轻稀土元素相对于重稀土元素而言,由于原子半径更大而容易失去电子,因此在静电荷库仑力的作用下,轻稀土元素络合物偏向于吸附在带负电荷的含铁水羟锰矿之上,而中、重稀土元素络合物偏向于吸附在带微弱正电荷的铁的氢氧化物之上<sup>[18]</sup>。结壳中稀土元素的富集程度取决于海水中碳酸盐稀土络合物的共价键能和结壳表面库仑力的竞争效应,尽管这 2 种键能的稳定性都随着稀土原子序数的增加而增加,但碳酸盐络合物的增强会导致总体颗粒活性从 La 降低到 Lu<sup>[29]</sup>,意味着轻稀土元素的颗粒活性强,容易进入结壳。不同海域结壳外层的 Nd 同位素与现代海水非常类似,表明结壳中稀土元素来自海水,而海水又从河流和风尘获得稀土元素<sup>[4]</sup>。

富钴结壳的稀土元素配分模式显示正 Ce 异常<sup>[2]</sup>,这种 Ce 与其他稀土元素的解耦一直被认为与海水的氧化条件相关,海水中的铁锰氧化物优先吸收  $Ce^{4+}$  而不是  $Ce^{3+}$ ,因为  $Ce^{4+}$  比  $Ce^{3+}$  溶解性差得多<sup>[30]</sup>,从而造成了  $Ce^{4+}$  和三价稀土元素的解耦<sup>[31]</sup>。海水中溶解的  $Ce^{4+}$  具有正的电荷,更倾向于和带负电荷的锰相氧化物结合<sup>[32]</sup>。然而,淋滤实验表明, Ce 在含铁水羟锰矿和铁氢氧化物之间的分布遵循三价稀土元素的分布规律,平均分配在铁的氢氧化物和含铁水羟锰矿中,与四价元素 Zr、Hf、Th 形成鲜明对比。这说明海水中溶解的  $Ce^{3+}$  吸附在铁锰氢氧化物之后被氧化为  $Ce^{4+}$ ,而不是铁锰氢氧化物对海水中溶解的  $Ce^{4+}$  的吸附作用,造成 Ce 与其他三价稀土元素的解耦<sup>[13]</sup>。 $CeO_2$ 、 $CeCl_4$  与结壳样品的 XANES 谱线的差异性同样否定了  $Ce^{4+}$  吸附在结壳矿物相的假设<sup>[11]</sup>。 $Ce^{3+}$  在铁锰氧化物上吸附后被氧化,随着时间的积累形成越来越明显的正 Ce 异常,铁锰氧化物中正 Ce 异常受控于铁锰氧化物的生长速率,这是海洋中铁锰氧化物中正 Ce 异常从水成、成岩、热液型依次降低的原因<sup>[11]</sup>。而由于结壳对海水溶解 Ce 的强烈清扫,使海水的稀土元素配分模式显示强烈的负 Ce 异常(图 2)。

Te 元素在海水中往往以带负电荷的  $\text{H}_5\text{TeO}_6^-$ ,  $\text{HTeO}_3^-$  阴离子团形式存在<sup>[19]</sup>, 容易吸附在微正电荷铁的氢氧化物胶体之上<sup>[10]</sup>, 推测铁的氢氧化物对  $\text{Te}^{4+}$  的氧化导致了结壳 Te 元素的高度富集, 从而导致海水中的 Te 元素以  $\text{Te}^{4+}$  为主。然而, 由于铁的氢氧化物的氧化能力不如锰相氧化物, 铁的氢氧化物对  $\text{Ce}^{3+}$  及  $\text{Te}^{4+}$  的氧化机理有待进一步研究。

## 5 磷酸盐化对富钴结壳关键元素的影响

富钴结壳的老结壳部分在生长过程中往往受到海洋富磷酸盐化水体的影响, 发生矿物组分的部分溶解和元素的活化迁移, 在富钴结壳裂隙及生长纹层形成碳氟磷灰石, 以及钡镁锰矿、重晶石、沸石、针铁矿等次生矿物。从北太平洋  $42^\circ\text{N}$  到南太平洋  $35^\circ\text{S}$  的广阔海域, 富钴结壳普遍受到磷酸盐化事件的影响。相对于未受到磷酸盐化影响的年轻富钴结壳壳层而言, 磷酸盐化富钴结壳壳层的平均成分按照  $\text{Si}(40\%) > \text{Fe}(30\%) > \text{Al}(20\%) > \text{Ti}(12\%) > \text{Co} \geq \text{Mn}$  的顺序发生亏损,  $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pt}$  发生富集, 稀土元素含量有所升高,  $\text{Ce}$  异常得到加强,  $\text{Y}$  含

量明显升高<sup>[4, 15, 28, 33]</sup>。磷酸盐化老壳层的 Pt 含量明显高于年轻壳层 ( $390 \pm 150 \times 10^{-9}$ )<sup>[34]</sup>。磷酸盐化富钴结壳与未受到磷酸盐化影响的年轻富钴结壳, 在化学成分上存在显著差异。这种成分差异究竟反映了海水化学成分的演化, 还是磷酸盐化作用改造的结果, 依然存在争议<sup>[2-3, 7, 15, 33, 35-36]</sup>。

## 6 结论

海水中的溶解元素分别以正电荷阳离子、中性原子团、负电荷阴离子团形式存在, 而海水中锰相氧化物胶体带负电荷, 而铁氢氧化物胶体显示微弱正电荷。在静电荷库仑力作用下, 自由和弱络合阳离子, 如碱金属和碱土金属 ( $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Ba}$ )、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、和部分  $\text{REE}+\text{Y}$  的碳酸盐络合物优先吸附在带负电荷的  $\text{MnO}_2$  胶体之上; 所有中性或带负电荷的氯化物 ( $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Tl}$ )、碳酸盐 ( $\text{Cu}$ 、 $\text{REE}+\text{Y}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{U}$ )、氢氧化物 ( $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ ) 和金属酸根离子 ( $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Mo}$  和  $\text{W}$ ) 都与带微弱正电荷的  $\text{FeOOH}$  相表面结合。铁锰结壳极其缓慢的生长速率 ( $1 \sim 10 \text{ mm/Ma}$ )、超高

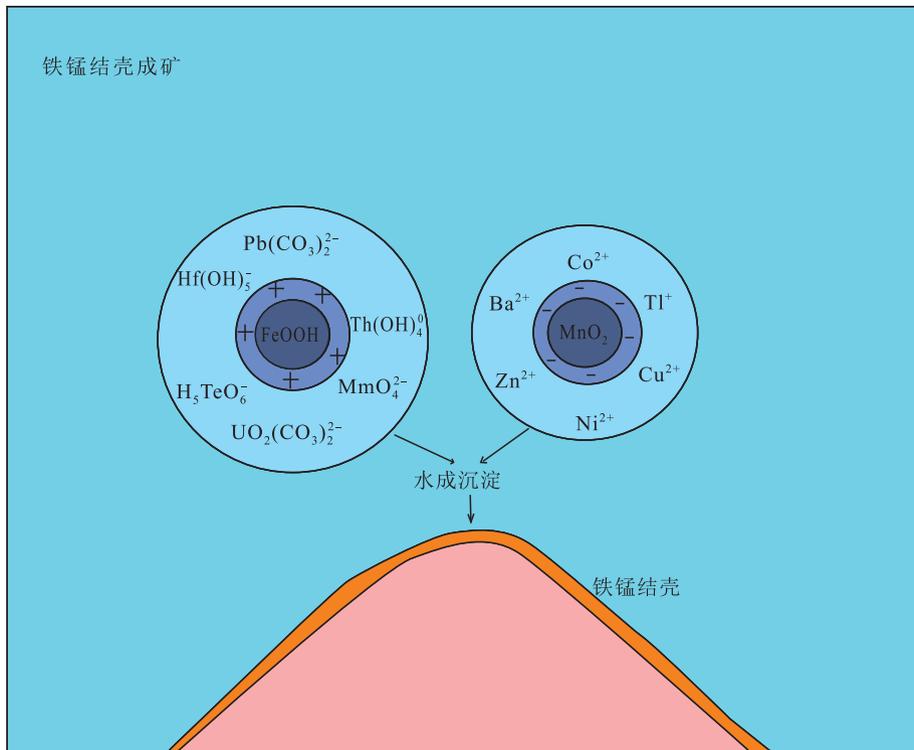


图3 水成富钴结壳的胶体化学成矿模式(包括①在海山涡流作用下,富氧水与最低含氧带富  $\text{Mn}^{2+}$  的混合,形成胶体;②胶体粒子对溶解元素的选择吸附,以及胶体的聚沉<sup>[3]</sup>)

Fig. 3 Model for the formation of hydrogenetic ferromanganese crusts on seamounts

孔隙度(60%)、极大体表面积(300 m<sup>2</sup>/g)使海山富钴结壳获取了大量关键元素,Co、Ce、Ni、Te、Pt等元素在铁锰氧化物表面的氧化/置换作用促进了元素的超常富集。

富钴结壳是海水中溶解元素通过胶体化学作用持续沉淀的铁锰矿产,富钴结壳的地球化学特征记录了几十个百万年以来的海洋化学过程。利用富钴结壳反演古海洋演化记录时,应该首先理解富钴结壳中元素的富集机理,还要排除陆源物质及成岩作用(包括磷酸盐化)对富钴结壳元素成分的影响,才能恰当地反演古海洋的演化历史。不同海域的富钴结壳存在明显的地球化学差异,控制这种地球化学差异的关键因素在于不同的海域存在差异,这需要更进一步的深入研究。对不同海域富钴结壳地球化学差异控制因素的了解有助于在广阔海域范围寻找富钴结壳勘探前景区。淋滤实验、吸附实验、现代海洋观测、模拟计算、统计学相关性和因子分析、现代高精度原位分析(SEM、EPMA、I-XRF、XRD、HRTEM、EANES、EXAF、LA-ICP-MS)等手段的结合,可以在未来的研究中发挥重要作用。

## 参考文献

- [1] 韦振权,何高文,邓希光,等.大洋富钴结壳资源调查与研究进展[J].中国地质,2017,44,(3):460-472.
- [2] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[J]. Handbook of Marine Mineral Deposits, 2000, 18: 239-273.
- [3] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [4] 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.
- [5] Halbach P, Puteanus D, Manheim F T, et al. Platinum concentrations in ferromanganese seamount crusts from the Central Pacific [J]. *Naturwissenschaften*, 1984, 71(11): 577-579.
- [6] Moore J, Normark W R, Holcomb R T. Giant Hawaiian underwater landslides[J]. *Science*, 1994, 264(5155): 46.
- [7] 任江波,何高文,姚会强,等.磷酸盐化作用对富钴结壳中稀土元素的影响[J].海洋地质与第四纪地质,2017,90(2):37-47.
- [8] Koschinsky A, Hein J R, Kraemer D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach[J]. *Chemical Geology*, 2020, 539: 119426.
- [9] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, (13): 273-289.
- [10] Hein J R, Koschinsky A, Halliday A N. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(6): 1117-1127.
- [11] Takahashi Y, Manceau A, Geoffroy N, et al. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(4): 984-1008.
- [12] Peacock C L, Sherman D M. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules[J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(7): 1087-1092.
- [13] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(1): 37-47.
- [14] Ren Y, Sun X, Guan Y, et al. Distribution of rare earth elements plus yttrium among major mineral phases of marine Fe-Mn crusts from the South China Sea and Western Pacific Ocean: A Comparative Study[J]. *Minerals*, 2018, 9(1): 1-19.
- [15] Hein J R. Manganese Nodules [M]. *Encyclopedia of earth science series*, 2016: 408-412.
- [16] Jiang X D, Sun X M, Chou Y M, et al. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe Mn crusts from the Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2000, 423: 106135.
- [17] Turner D R, Whitfield M, Dickson A A G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(6): 855-881.
- [18] Byrne R H, Kump L R, Cantrell K J. The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1988, 25(2): 163-181.
- [19] Byrne R H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios[J]. *Geochemical Transactions*, 2002, 3(1): 11-16.
- [20] Usui A, Hino H, Suzushima D, et al. Modern precipitation of hydrogenetic ferromanganese minerals during on-site 15-year exposure tests[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-10.
- [21] Tebo B M, Clement B G, Dick G J. Biotransformations of manganese[C]// Hurst C J, Crawford R L, Garland J L, et al. *Manual of Environmental Microbiology*. Washington, DC: ASM Press, 2007: 1223-1238.
- [22] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles[J]. *Elements*, 2005, 1(4): 223-226.
- [23] Templeton A S, Knowles E J, Eldridge D L, et al. A seafloor microbial biome hosted within incipient ferromanganese crusts [J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(12): 872-876.
- [24] 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.
- [25] Maeno M Y, Ohashi H, Yonezu K, et al. Sorption behavior of the Pt

- (II) complex anion on manganese dioxide ( $\delta\text{-MnO}_2$ ): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust[J]. *Mineral Deposita*, 2016, 51(2): 211-218.
- [26] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋海山富钴结壳中铂族元素赋存状态与富集机理[J]. *海洋学报*, 2019, 41(8): 115-124.
- [27] De Carlo E H, McMurtry G M. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific[J]. *Chemical Geology*, 1992, 95(3/4): 235-250.
- [28] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and sea water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(2): 1709-1725.
- [29] Byrne R H, Kim K H. Rare earth element scavenging in sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2645-2656.
- [30] Takahashi Y, Shimizu H, Usui A, et al. Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray absorption near-edge structure (XANES) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(17): 2929-2935.
- [31] Moffet J W. A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 695-703.
- [32] Elderfield H, Greaves M J. Determination of the Rare Earth Elements in Sea Water[M]. Springer, 1983: 427-445.
- [33] 崔迎春, 石学法, 刘季花, 等. 磷酸盐化作用对富钴结壳元素相关性的影响[J]. *地质科技情报*, 2008, 27(3): 61-67.
- [34] Halbach P. Co-rich and platinum bearing manganese crust deposits on seamounts: nature, formation and metal potential [J]. *Marine Mineral*, 1989, 8(1): 23-39.
- [35] 潘家华, 刘淑琴, Carlo De 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.
- [36] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群 MK 海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. *吉林大学学报*, 2011, 41(3): 707-714.