

# 中太平洋 WX 海山富钴结壳磷酸盐矿物学研究 及成因类型分析

汪在聪<sup>1</sup>, 李胜荣<sup>1</sup>, 刘 鑫<sup>1</sup>, 施娘华<sup>1</sup>, 初凤友<sup>2</sup>, 佟景贵<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 国家海洋局 第二海洋研究所 海底科学  
国家重点实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘 要:** 大洋富钴结壳普遍发生磷酸盐化, 磷酸盐化对富钴结壳的各种属性存在显著影响, 而磷酸盐的成因问题一直没有得到很好解决。中太平洋 WX 海山富钴结壳老壳层中发育着两期磷酸盐化事件所产生的上下两层磷酸盐, 本文运用反光显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、微量粉晶 X 衍射等手段分别对其进行了矿物学特征观察和测试, 研究了老壳层上下两层磷酸盐特征并探讨其可能成因。上层磷酸盐由大量形态结构清楚的磷酸质有孔虫和超微化石以及非生物碳氟磷灰石(CFA)组成, 成分均一, 杂质少, 表现出生物成因和原生自沉积特点; 下层磷酸盐变化复杂, 具有特征的交代结构, 混杂较高的 Si、Al、K、Fe 成分, 显示以磷酸盐交代碳酸盐成因为主。这表明不同磷酸盐化期形成的磷酸盐有不同的成因类型。

**关键词:** 碳氟磷灰石(CAF), 富钴结壳, 矿物学, 成因

中图分类号: P578.92

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)05-0441-08

## A mineralogical study and genetic analysis of phosphate in Co-rich crusts from the Central Pacific WX seamount

WANG Zai-cong<sup>1</sup>, LI Sheng-rong<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>, SHI Niang-hua<sup>1</sup>, CHU Feng-you<sup>2</sup> and TONG Jing-gui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Submarine Geosciences, No. 2 Institute of Oceanography, State Oceanographic Bureau,  
Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** Phosphatisation has widely occurred in oceanic Co-rich crusts and exerted a remarkable effect on the properties of Co-rich crusts. However, no agreement has so far been reached with regard to the genesis of phosphate. In this study, the upper and lower layers in the older portion of a crust from the Central Pacific WX seamount were systemically observed and tested by such means as reflecting microscope, scanning electron microscope, electron microprobe and X-ray diffraction, and their possible geneses and characteristics of formation were discussed. The upper layer, with homogeneous composition, is mainly composed of intact phosphatic foraminifer fossils and nannofossils as well as abiogenic carbonate fluorapatites (CFA), representing the biologic and autogenic origin. However, the lower layer, with visible metasomatic texture and relatively high Si, Al, K and Fe, is notably different from the upper one, and seems to have been formed mainly by replacement of carbonates. Therefore, different phosphate layers in crusts have different geneses.

收稿日期: 2007-01-05; 修订日期: 2007-03-12

基金项目: 国家大洋专项重点研究课题项目(DY105-01-01-01, DY105-01-04-14); 中国地质大学(北京)本科生使用校内大型仪器设备科学  
研究基金

作者简介: 汪在聪(1985-), 男, 汉族, 地质学理科基地班学生, E-mail: wzc231@163.com; 通讯作者: 李胜荣, E-mail: lsr@cugb.edu.cn,  
lisrcugb@163.com.

**Key words** : carbonate fluorapatites (CFA) ; Co-rich crust ; mineralogy ; genesis

富钴结壳是一种形成于大洋高地硬质基岩上的“壳状”沉积物,主要分布于碳酸盐补偿深度(CCD)以上、最低含氧层(OMZ)以下水深 800~3 500 m 的海山、海台顶部和斜坡的裸露基岩上(Cronan and Tooms, 1969; Halbach and Puteanus, 1984; Glasby *et al.*, 1987; 潘家华等, 1999; 武光海等, 2001)。大量调查研究发现,大洋富钴结壳老壳层广泛遭受不同时代的磷酸盐化(Hein *et al.*, 1993),形成不同期次的磷酸盐层,新壳层中偶见磷酸盐岩。磷酸盐化作用对富钴结壳的矿物成分、化学组成、结构构造等多种属性有显著影响(Koschinsky *et al.*, 1997; Hein and Morgan, 1999; Jeong *et al.*, 2000; 潘家华等, 2002a; Pan *et al.*, 2003),还对恢复古气候、古海洋、古生态和古环境有极为重要的意义(Benmore *et al.*, 1983; McArthur, 1985; Hein *et al.*, 1993; 潘家华等, 2002b)。因此很有必要对大洋富钴结壳中广泛发育的磷酸盐岩进行相关研究,目前对磷酸盐岩的成因问题一直存在不同认识,是一个亟待解决的问题。

对于富钴结壳中磷酸盐的成因,历来存在较多争议,概括起来主要有 3 种:①磷酸盐是生物作用下形成的;②碳氟磷灰石(CFA)是一种从结壳孔隙水中直接沉积而成的化学沉积物;③磷酸盐为先成的碳酸盐受到磷酸盐化作用而成。前人主要是将结壳中磷酸盐岩作为整体,从磷酸盐的形态特征、化学成分、矿物组合以及  $\delta^{13}\text{C}$  稳定同位素等方面得出的磷酸盐成因认识。从上世纪 50 年代起,大洋海山发育的磷酸盐岩被认为是胶结作用和碳氟磷灰石交代碳酸盐形成的(Hamilton and Rex, 1959; Hein *et al.*, 1993); 潘家华等(2004)根据磷酸盐产出形态特征以及  $\delta^{13}\text{C}$  特征认为太平洋海洋磷酸盐属交代成因。武光海等(2005)通过磷酸盐岩形态和化学成分综合分析发现,结壳中的磷酸盐岩可能有交代碳酸盐岩和从结壳孔隙水(或沉积物等)中直接沉淀两种成因,且交代成因表现出较高的 Si、Al、Fe 含量。

但是,富钴结壳老壳层由于遭受多期的磷酸盐化事件,形成于不同层位的磷酸盐之间存在极大差异,故不能简单地将老壳层中磷酸盐岩作为整体而不加区分地探讨其成因。本次研究的富钴结壳样品是老壳层中发育的上下两层磷酸盐,本文采用多种手段分别对两层磷酸盐进行了矿物学特征观察和测

试,获得了结壳中磷酸盐矿物的宏观和微观形貌、微区成分、元素背散射图像及结构态等基本参数,分析了上下两层磷酸盐的特征差异,探讨了其成因类型。

## 1 样品基本特征

研究样品采自我国中太平洋富钴结壳调查区 WX 海山,主要由铁锰相氧化物组成,厚约 5.5 cm,褐黑色,呈板状,表面有小型葡萄状突起。抛光剖面上明显表现出结壳分为新老两壳层。新壳层厚约 3 cm,褐黑色,致密块状,较纯净,含杂质少,光泽度好,整体较均一。老壳层厚约 2.5 cm,灰黑色,疏松多孔,以铁锰相为主,其中含有上下两层磷酸盐;上层磷酸盐主体为灰白色,靠近铁锰相部分略显浅黄色,近层状充填于铁锰相中;下层磷酸盐分布于结壳底部,呈层状,显褐黄色,未见底,可能下部还发育磷酸盐。

## 2 样品测试与结果

分别对老壳层上下两层磷酸盐观察测试其显微形态、化学成分、晶体结构等特征。取样时,先用小刀除去采样部位表面,以避免污染,然后在新鲜表面上刮取样品粉末。在立体双目镜下挑取老壳层上层磷酸盐粉末样品分别作扫描电镜观察和微量粉晶 X 射线衍射分析,并将剩余样品抛光,对两层磷酸盐进行反光显微观察和电子探针成分分析并拍摄背散射图像。以上观察和分析均在中国地质大学(北京)地质实验中心完成,各测试具体条件如下:扫描电镜型号为日立公司的 S-450,喷镀仪为日立公司的 HUS-5GB,将抛光样品镀碳后进行电子探针分析,其型号为日本岛津公司 EPMA-1600 电子探针仪,电压为 15.0 kV,电流为  $7 \times 10^{-9}$  A,束斑直径为  $1 \mu\text{m}$ ,标样为磷灰石、钠长石、透长石、磁铁矿、锰蔷薇辉石、金红石、白铅矿、钴、孔雀石、五磷酸镧、五磷酸钆、五磷酸铈、重晶石、镍、天青石;在 X 射线衍射单晶实验室利用 Bruker SMART APEX-CCD X 射线衍射仪,依据四圆单晶 X 射线衍射仪测定小分子化合物的晶体及分子结构分析方法,进行磷酸盐微量粉晶衍射分析,采用钼靶  $\text{MoK}\alpha(0.710\ 37 \times 10^{-1}\ \text{nm})$  射线,石墨单色器,以  $0.02^\circ$  的步长和  $0.3^\circ$  的扫描宽度进行  $\omega$  扫描。

### 2.1 上下层磷酸盐基本形态特征

老壳层上层磷酸盐为灰白色, 粒度极细, 肉眼不易分辨出矿物单颗粒, 主要以微晶集合体形式不规则分布于铁锰相裂隙和孔洞中, 受裂隙及孔洞控制, 表现出明显的后期充填特征, 与铁锰相边界清晰可见(图 1)。整体特征变化不大, 成分较纯, 其背散射显微照片(BSE)也可看出这一特征。上层磷酸盐, 浅灰色部分为铁锰相氧化物, 暗色主体部分为磷灰石, 形态不规则的磷酸盐碎屑与磷酸盐微晶集合体共存, 并存在铁锰相氧化物, 未见方解石(图 2a)。磷灰石中央的暗黑色为长石碎屑, 未见方解石, 磷灰石充填于铁锰结壳裂隙中, 其中偶见磨圆度高的长石和不规则状的磷酸盐碎屑, 部分铁锰相氧化物呈碎屑状被磷酸盐包围(图 2b)。图 2b 还清楚显示磷酸盐沿着铁锰相氧化物的裂隙充填, 是后期充填的结果。

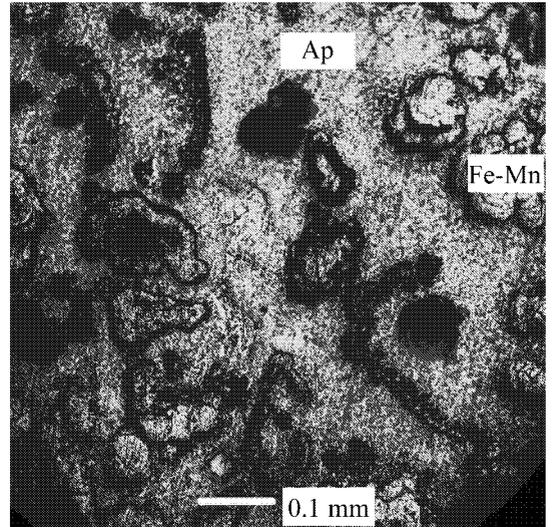


图 1 老壳层上层磷酸盐反光显微照片

Fig. 1 Reflecting micrograph of phosphate of the upper layer

Ap—磷灰石, Fe-Mn—铁锰相氧化物  
Ap—phosphorite; Fe-Mn—ferromanganese

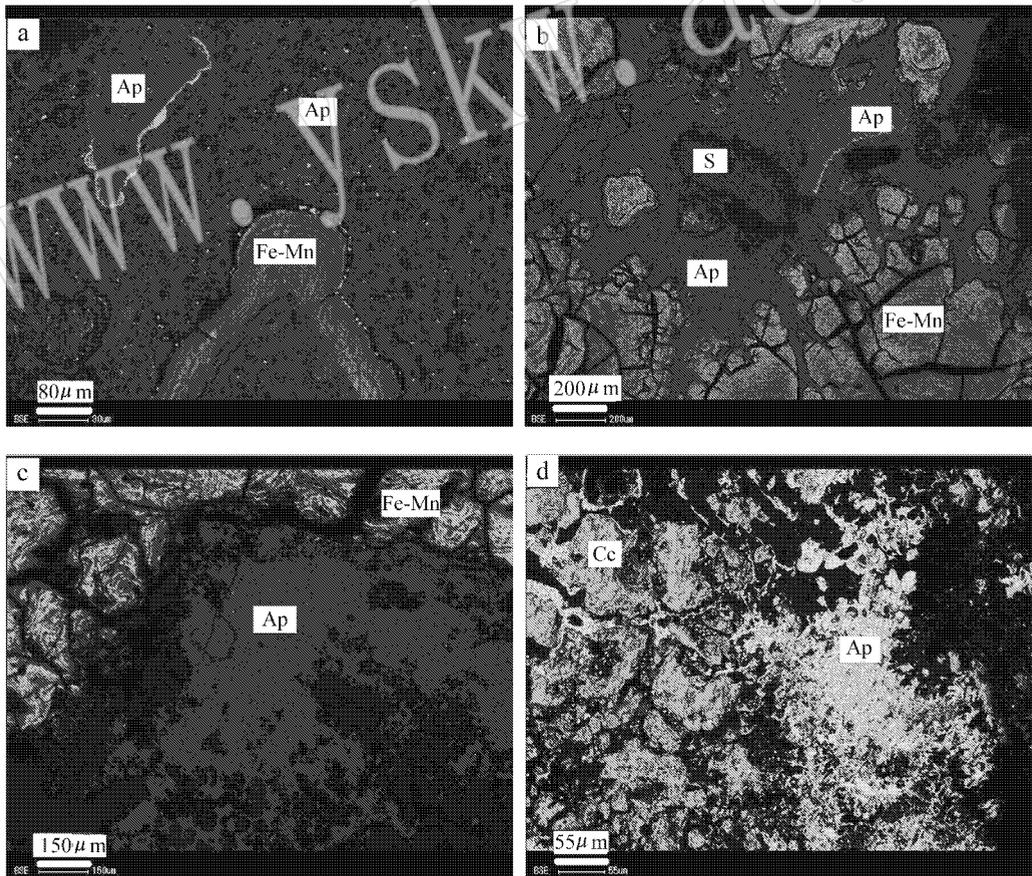


图 2 老壳层上下两层磷酸盐背散射(BSE)显微图像

Fig. 2 BSE micrographs of phosphate of the upper layer and the lower layer

Ap—磷灰石, Cc—方解石, S—长石碎屑, Fe-Mn—铁锰相氧化物  
Ap—phosphorite; Cc—calcite; S—feldspar clast; Fe-Mn—ferromanganese

在扫描电镜下可见,老壳层上层磷酸盐由大量形态结构清楚、保存完好的磷酸质有孔虫和超微化石以及呈胶结物状的非生物碳氟磷灰石组成(图3)。其中,构成有孔虫和超微化石的磷灰石均呈自形六方厚板状,无定向排列,粒度变化范围为 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ ,多集中在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右(图3d)。生物化石间的胶结物不致

密,大量发育孔隙,其矿物组分也为磷灰石,分布也较均匀,局部密集成团块状,以 $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 大小的近六方板状微晶为主。在所有观察到的现象中,未见具方解石假像的磷灰石,也未见任何交代及次生变化迹象。综上所述,可以认为老壳层上层磷酸盐没有发生明显交代改造,而具有生物成因和原生形成的特点。

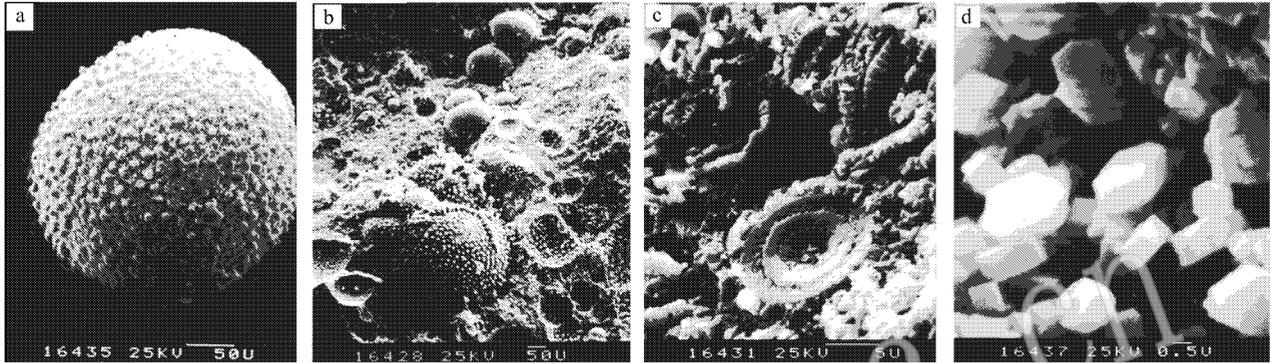


图3 老壳层上层磷酸盐中磷酸质有孔虫与超微化石的扫描电镜显微照片

Fig. 3 SEM micrographs of phosphatic foraminifera and nannofossil in the upper layer phosphate of the old crust

a—形态结构清楚的有孔虫个体;b—大量富集的有孔虫;c—超微化石;d—自形程度很高的六方厚板状结晶磷灰石

a—individual foraminifera;b—enriched foraminifera aggregate;c—calcareous nannofossil;d—crystals of hexagonal heavy plate phosphorite with high automorphism

经鉴定,有孔虫和超微化石组合确定的时代为渐新世/早中新世,说明老壳层上层磷酸盐可能对应于Hein等(1993)确定的晚渐新世/早中新世( $27\sim 21\ \text{Ma}$ )一期强烈的磷酸盐化事件,进而间接说明老壳层下层磷酸盐可能对应于Hein等(1993)确定的晚始新世/早渐新世( $39\sim 34\ \text{Ma}$ )一期强烈的磷酸盐化事件。

老壳层下层磷酸盐虽也呈铁锰相的胶结物,但其特征显著不同于上层,主要呈黄褐色,形态极不规则。磷灰石与方解石伴生,且以环状或枝状交代后者,部分围绕方解石形成交代反应边,并存在大量交代方解石后形成的孔隙,发育典型的交代残余结构。图2c、d是老壳层下层磷酸盐的BSE显微照片,亮白色部分为铁锰氧化物,浅灰色主体部分为磷灰石,暗灰色为方解石,不规则黑色为交代后的孔洞,表现出强烈的交代特征(图2c);方解石与磷灰石共存,表现为交代残余结构(图2d)。在少数超微化石的显微相片中还可见菱面体状的磷灰石,应是磷灰石交代方解石的产物。该层磷灰石自形晶少见,多为他形。由此可见,老壳层下层磷酸盐具备显著的交代特征,主要是交代先成的方解石。

前人不同程度地对大洋结壳中磷酸盐的成因进行过探讨,多认为是交代成因或胶结作用形成。武光海等(2005)指出结壳中的磷酸盐岩可能有交代碳酸盐岩和从结壳孔隙水(或沉积物等)中直接沉淀两种成因,潘家华等(2004)认为太平洋海洋磷酸盐属交代成因。由于这是将结壳老壳层中不同层位磷酸盐作为整体而没有针对其不同层位的具体特征进行讨论,因而得出了不同的成因认识。本次研究结果虽也表明以以上两种成因为主,而且还有生物成因,但是不同层位的磷酸盐的成因类型是不同的,上层为生物成因,具原生沉积特征,下层以交代成因为主。

## 2.2 化学成分

老壳层磷酸盐化学成分电子探针分析结果见表1。上层磷酸盐成分测试点数为21个,成分较均匀,变化不大,CaO含量变化于 $47.28\%\sim 55.66\%$ ,平均值为 $51.75\%$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量变化于 $26.66\%\sim 38.64\%$ ,平均值为 $32.95\%$ ;CaO/ $\text{P}_2\text{O}_5$ 比值平均为1.59,并含有一定的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 。下层磷酸盐成分测试点数为7个,成分明显不同于上层,CaO和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量相对较低,CaO/ $\text{P}_2\text{O}_5$ 比值平均为1.55,而

K、Al、Fe 和 Si 含量很高,表现出下层磷酸盐成分不纯、杂质多的特征。在上下两层磷酸盐中,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量相对比较高,都含有一定量的 PbO、CuO 在部分点存在,高达 1.04%~3.49% 不等。在上层 Ca、P 成分的面分布图(图 4)中可见,Ca、P 分布范围一致,且分布均匀,无斑状,表现出磷灰石成分纯、杂质少的特征。从图 5 的上下两层部分元素的平均含量对比中可以看出,上层的杂质元素 K、Al、Fe 和 Si 含量低,而下层的含量普遍较高,特别是 Si 元素,上层各点均未检测出 Si,而下层高达 5.92%。

结合形态特征对比上下两层磷酸盐可知,上层成分均一,杂质少,不含 Si 元素,无方解石;下层磷酸盐成分不纯,杂质多,伴生方解石,特别富含 Fe、Al、

K、Si。武光海等(2005)指出交代成因和从结壳孔隙水中直接沉淀的磷灰石其成分差异,主要表现在 Si、Al、Fe 含量上,交代成因的磷灰石 Si、Al、Fe 含量较高,而从结壳孔隙水中直接沉淀的纯度较高, Si、Al、Fe 含量较低。本次研究的样品成分有类似的特征,表现出上层成分纯,下层富含杂质,成分不纯。

### 2.3 晶体结构

利用 X 射线单晶衍射仪,仅取 0.1mm<sup>3</sup>大小的微量样品进行微量粉晶 X 衍射测试,可以避免常规 X 粉晶衍射的用量大、杂质矿物干扰等缺点。这对直接测试分析赋存于结壳的含量少、晶体粒度小的磷酸盐是极为有利的方法。由于老壳层下层磷酸盐成分复杂,不易获得用于粉晶衍射的样品,因而这里主要分析上层磷酸盐。用新鲜样品粉末,在双目立体显微镜下挑取 3 粒 0.2~0.3mm<sup>3</sup>大小的结晶磷

表 1 老壳层上下两层磷酸盐的电子探针测试结果

w<sub>B</sub>/%

Table 1 EPMA results of the upper layer and the lower layer phosphate in the old crust

点号	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	PbO	CoO	CuO	NiO	TiO <sub>2</sub>	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
上层																			
1	50.13	31.04	1.36	0.11	0.65	0.30	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	1.62	
2	47.28	29.46	1.75	0.64	0.27	0.58	0.76	-	-	0.32	-	-	-	-	-	-	-	1.61	
3	49.85	31.04	1.89	0.04	0.73	0.29	0.41	0.63	-	0.20	-	-	-	-	-	-	-	1.61	
4	53.47	32.26	-	0.82	0.70	0.58	0.39	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	1.66	
5	50.90	31.79	-	0.52	0.43	0.71	0.47	-	-	-	0.24	-	0.87	-	-	-	-	1.60	
6	55.66	34.90	1.29	-	0.44	0.71	0.23	-	-	-	-	-	0.56	0.47	-	-	-	1.60	
7	52.36	32.36	1.03	0.23	0.53	0.35	-	0.28	0.30	-	-	0.66	0.51	0.32	-	-	-	1.62	
8	54.51	32.65	1.06	0.30	0.32	0.34	-	0.31	-	-	-	-	0.48	-	-	0.51	-	1.67	
9	53.47	36.37	0.89	0.21	0.26	0.24	-	-	-	-	-	-	-	0.14	-	-	-	1.47	
10	54.28	36.73	-	0.39	0.61	0.05	-	0.81	0.50	-	0.37	-	0.77	-	-	-	0.26	1.48	
11	52.23	38.64	2.03	0.40	0.24	0.08	0.21	-	-	0.28	-	-	-	0.07	1.10	-	-	1.35	
12	51.99	37.92	2.09	0.21	0.33	0.10	-	0.12	-	-	-	0.14	0.45	-	-	-	-	1.37	
13	54.12	27.90	-	0.01	0.56	0.33	0.02	0.58	0.24	-	-	-	0.49	-	-	0.21	0.24	1.94	
14	51.23	37.23	-	-	0.07	0.35	-	0.80	-	0.64	-	-	0.27	-	-	-	0.15	1.38	
15	51.21	32.32	2.01	0.50	0.28	0.42	0.11	0.19	0.13	-	-	0.32	1.10	-	-	0.31	-	1.58	
16	47.40	27.23	1.51	0.80	0.17	0.03	0.66	0.48	-	-	-	-	0.70	0.15	-	0.32	-	1.74	
17	47.96	35.63	1.98	0.12	0.65	-	0.12	1.10	-	0.91	-	0.60	0.49	-	1.52	-	-	1.35	
18	51.51	32.30	2.32	0.21	0.26	0.11	0.20	-	-	0.58	-	-	-	0.40	1.04	-	-	1.60	
19	51.20	33.30	1.60	-	0.34	0.11	-	0.58	-	0.45	-	0.50	1.35	-	-	-	-	1.54	
20	52.87	34.18	1.46	0.21	0.26	0.22	-	-	-	0.06	-	-	0.45	0.17	-	-	-	1.55	
21	53.08	26.66	-	0.42	0.48	0.33	0.32	0.88	0.51	-	-	-	0.75	-	-	0.20	0.44	1.99	
下层																			
1	46.98	30.64	2.05	0.82	2.97	7.17	1.02	0.13	0.15	-	-	-	0.75	-	2.30	-	-	1.53	
2	47.72	30.24	1.66	0.39	2.25	5.86	1.34	-	-	-	-	0.12	0.52	-	1.69	-	-	1.58	
3	46.20	29.26	1.11	0.95	2.61	7.30	1.37	-	0.65	-	0.44	-	0.37	0.30	-	-	0.14	1.58	
4	46.35	29.02	0.96	0.90	2.70	7.32	1.54	-	-	0.16	0.08	-	0.11	-	-	0.11	0.24	1.60	
5	46.94	29.10	0.99	0.38	1.27	3.50	0.82	-	-	-	-	-	0.73	-	-	0.54	-	1.61	
6	46.24	33.58	2.22	0.07	0.69	-	0.37	-	1.03	-	0.65	-	0.87	0.19	3.49	-	0.39	1.38	
7	48.09	30.95	1.16	0.56	1.80	4.39	0.85	0.17	0.60	-	0.55	0.85	1.05	-	-	0.62	-	1.55	

数据测试单位:中国地质大学(北京)地学实验中心电子探针实验室;“-”表示含量低于检出限。

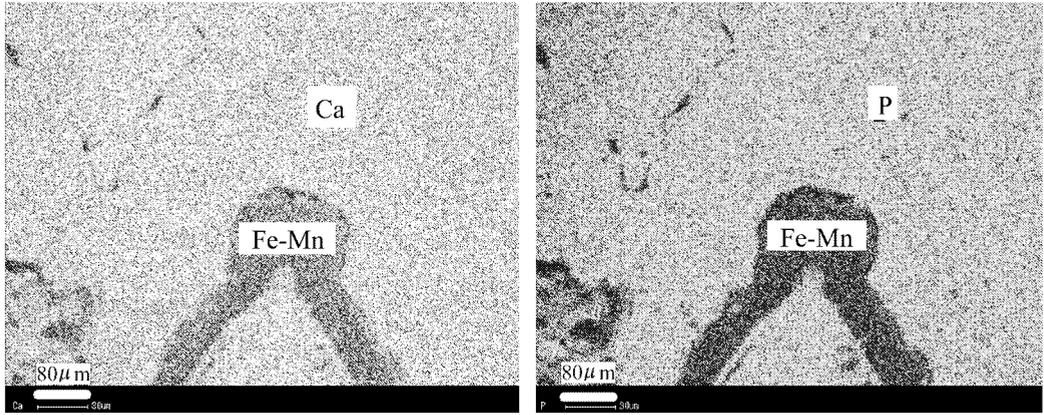


图4 上层磷酸盐 Ca 与 P 元素背散射成分分析图

Fig. 4 BSE graphs of Ca and P distribution of the upper layer phosphate

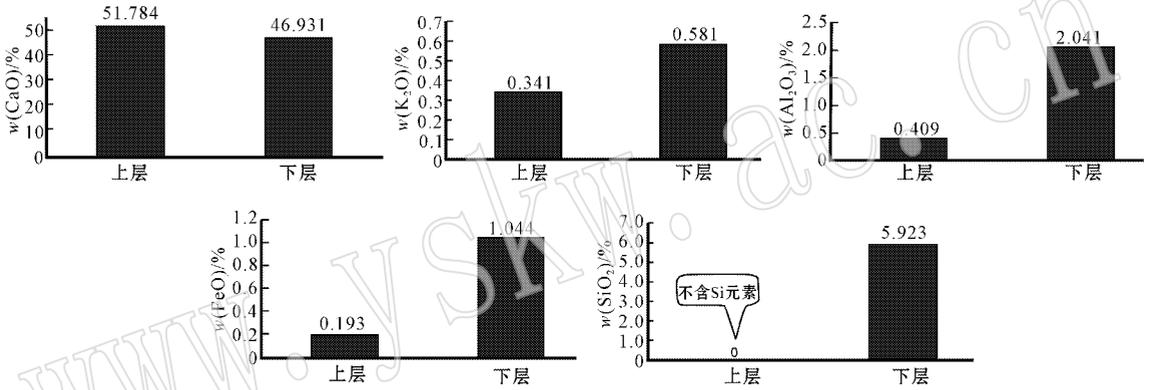


图5 上下两层部分元素平均含量对比图

Fig. 5 Comparison of some elements' average content between the upper layer and the lower layer

酸盐试样进行测试。样品1,白色球状,为有孔虫生物化石;样品2,白色粉末,为胶结物;样品3,紧靠结壳的淡黄粉末,可能发生变化。3个实验样品的衍射峰如图6所示。

从衍射图谱可以看出,3个样品的晶体结构基本一致,变化很小,为同一物相,根据衍射数据结果在PCPDFWIN软件ICDD数据库中查到的卡片号均为310267,矿物为碳氟磷灰石(CAF, carbonate fluorapatites),化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ ,  $a = 9.346 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.887 \text{ \AA}$ ,  $v = 520.969 \text{ \AA}^3$ 。经过chekcell软件晶胞参数精修之后,样品1: $a = 9.3393 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.8878 \text{ \AA}$ ,  $v = 520.283 \text{ \AA}^3$ ;样品2: $a = 9.3467 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.8872 \text{ \AA}$ ,  $v = 521.066 \text{ \AA}^3$ ;样品3: $a = 9.3524 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.8798 \text{ \AA}$ ,  $v = 521.135 \text{ \AA}^3$ 。可见,上层磷灰石物相一致,但是其晶胞参数还是略有区别,从生物化石到胶结物再到发黄的磷灰石,晶胞参数 $a_0$ 逐渐增大。晶胞参数与成分关系的经验公式(McClellan

and Lehr, 1969)为: $a_0 = a + b\text{CO}_3 + c(\text{CO}_3)^2$ , 常数  $a = 9.3842$ ,  $b = -0.0737$ ,  $c = 0.0214$ , 标准误差  $a = 0.0027$ ,  $b = 0.0089$ ,  $c = 0.0062$ ,  $r = 0.91$ 。式中 $a_0$ 代表磷灰石晶胞参数 $a$ ,  $\text{CO}_3$ 代表 $\text{CO}_3$ 单位分子式的克分子数。根据上述公式估算其 $\text{CO}_2$ 的含量得出各样品 $\text{CO}_3$ 单位分子式的克分子数: $\text{CO}_3$ 生物化石 = 0.79,  $\text{CO}_3$ 胶结物 = 0.62,  $\text{CO}_3$ 黄色粉末 = 0.51, 相应的 $\text{CO}_2$ 质量分数为: $\text{CO}_2$ 生物化石 =  $44 \times 0.79 / 1012.5 \times 100\% = 3.43\%$ ,  $\text{CO}_2$ 胶结物 =  $44 \times 0.62 / 1012.5 \times 100\% = 2.69\%$ ,  $\text{CO}_2$ 黄色粉末 =  $44 \times 0.51 / 1012.5 \times 100\% = 2.22\%$ , 平均 $\text{CO}_2$ 含量为2.78%。这预示着随晶胞参数 $a_0$ 值逐渐增大,可能代表 $\text{CO}_3$ 进入磷灰石晶体结构置换 $\text{PO}_4$ 的量减少。正因为 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子团的半径( $2.65 \text{ \AA}$ )小于 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子团的半径( $3.00 \text{ \AA}$ )随着磷灰石晶格中 $\text{CO}_3^{2-}$ 数量减少,晶胞体积相应地增大(叶连俊等, 1989)。

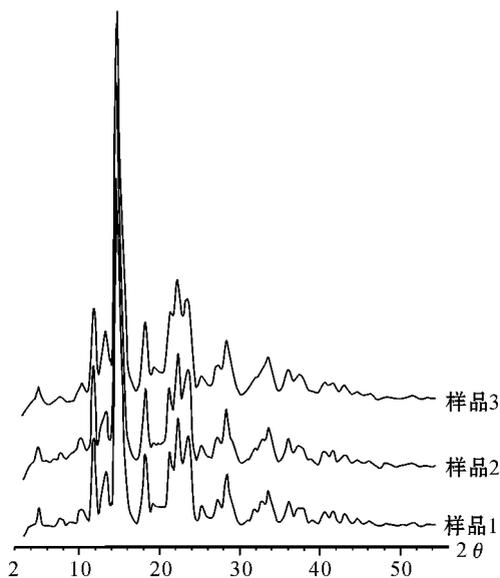


图 6 上层磷酸盐各种状态的磷灰石衍射曲线

Fig. 6 Diffraction curves of phosphorite in upper layer phosphate

### 3 讨论

从以上观察和测试结果可以清楚地得出老壳层上下两层磷酸盐的成因类型。

老壳层上层磷酸盐由大量形态结构清楚、保存完好的磷酸质有孔虫和超微化石以及呈胶结物状的非生物碳氟磷灰石组成,呈微晶集合体充填于铁锰相氧化物的先成裂隙和孔洞中,无任何交代迹象。碳氟磷灰石,灰白色,均呈自形的六方板状,粒度均匀,分布均一,各处碳氟磷灰石成分一致,无显著差别。生物化石和胶结物组成的碳氟磷灰石为同一物相,成分差异不大,表明该层磷灰石未受到任何交代作用,未发生次生变化,表现出生物化石和胶结物两种特征,因此可以认为老壳层上层磷酸盐为生物成因和原生自沉积成因。

老壳层下层磷酸盐特征显著不同于上层,碳氟磷灰石呈黄褐色,自形晶少见,多为他形,并部分具菱面体状假像,与方解石伴生,以环状或枝状交代方解石,部分围绕方解石形成交代反应边,存在大量交代方解石形成的孔隙,发育典型的交代残余现象,并且成分不纯,混杂有 Si、Al、Fe、K 成分,与武光海等(2005)确定的交代成因的磷酸盐具有相似的特点。因而,老壳层下层磷酸盐应该以交代成因为主,是交

代先成的方解石形成的。

从不同磷酸盐层观察分析中可得出 3 种不同的磷酸盐成因:老壳层上层磷酸盐以生物成因和原生自沉积为特征,下层以交代成因为主,这说明,晚渐新世/早中新世(27~21 Ma)磷酸盐化事件形成的上层磷酸盐不是交代成因的,而是生物成因和原生自沉积的,晚始新世/早渐新世(39~34 Ma)磷酸盐化事件形成的下层磷酸盐是强烈交代碳酸盐形成的。

值得注意的是,一般认为有孔虫和超微化石均由碳酸盐矿物(方解石或文石)所组成,很少有磷酸盐质的。但本次研究发现富钴结壳老壳层上部存在的有孔虫和超微化石由自形磷灰石组成,无交代结构和交代碳酸盐的残余。这是本文提出结壳层生物成因磷灰石的主要根据。

### 4 结论

(1)中太平洋富钴结壳老壳层中上下两层磷酸盐特征存在显著差异,上层磷酸盐由大量形态结构清楚、保存完好的磷酸质有孔虫和超微化石以及呈胶结物状的非生物碳氟磷灰石组成,充填于铁锰相先成的裂隙和孔洞中,碳氟磷灰石呈六方厚板状自形微晶集合体,无任何交代迹象;成分较纯,杂质少,不含 Si 元素。下层磷酸盐中磷灰石发育菱面体假像,表现出强烈的交代特征;成分复杂,混杂有较高的 Si、Al、Fe、K 含量。

(2)上层磷酸盐矿物组成为微晶碳氟磷灰石,平均  $\text{CO}_2$  含量为 2.78%,随晶胞参数  $a_0$  值逐渐增大, $\text{CO}_3^{2-}$  进入磷灰石晶体结构置换  $\text{PO}_4^{3-}$  的量减少。

(3)中太平洋富钴结壳老壳层中存在 3 种磷酸盐成因类型:晚渐新世/早中新世(27~21 Ma)磷酸盐化事件形成的上层磷酸盐是生物成因和原生自沉积的,晚始新世/早渐新世(39~34 Ma)磷酸盐化事件形成的下层磷酸盐是强烈交代碳酸盐形成的。

致谢 该项目研究过程中,得到中国地质大学(北京)科技处的经费支持,地学实验中心李国武、孟庆祝、尹京武等老师帮助完成了样品的测试工作,地球科学与资源学院周洪瑞教授在测试结果分析方面给予热心指导,海洋学院苏新教授帮助进行了有孔虫和钙质超微化石的鉴定,在此表示衷心的感谢。

## References

- Benmore R A ,Coleman M L and McArthur J M. 1983. Origin of sedimentary francolite from its sulphur and carbon isotope composition [ J ]. *Nature* , 302 ( 5 908 ) :516~518.
- Cronan D S and Tooms J S. 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Ocean[ J ]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* , 16 : 335~359.
- Glasby G P ,Gwozdz R ,Kunzendorf H ,et al. 1987. Distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and SW Pacific[ J ]. *Lithos* 20 :97~113.
- Halbach P and Puteanus D. 1984. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from the Central Pacific seamount area[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* , 68 ( 1 ) :73~87.
- Hamilton E L and Rex R W. 1959. Lower Eocene phosphatized Globigerina ooze from Sylvania guyo[ J ]. U. S. Geological Survey Professional Paper , 785~798.
- Hein J R ,Yeh H W , Gunn S H ,et al. 1993. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposit[ J ]. *Paleoceanography* , 8 ( 2 ) :293~311.
- Hein J R and Morgan C L. 1999. Influence of substrate rocks on Fe-Mn crust composition[ J ]. *Deep-Sea Research* , 46 ( 5 ) :855~875.
- Jeong K S ,Jung H S ,Kang J K ,et al. 2000. Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts :electron photomicrography and microprobe chemistry[ J ]. *Marine Geology* , 162 ( 2~4 ) :541~549.
- Koschinsky A ,Stascheit A ,Bau M ,et al. 1997. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 61 ( 19 ) :4 079~4 094.
- McArthur J M. 1985. Francolite geochemistry :compositional controls during formation ,diagenesis ,metamorphism and weathering[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 49 ( 1 ) :23~35.
- McClellan G H and Lehr J R. 1969. Crystal chemical investigation of natural apatite[ J ]. *American Mineralogist* , 54 ( 9 ~ 10 ) :1 374 ~ 1 391.
- Pan J ,De Carlo E H and Liu S. 2003. Effect of phosphatization on element concentration of Cobalt-rich ferromanganese crusts[ J ]. *Proceedings of the ISOPE Ocean Mining Symposium* 20~26.
- Pan Jiahua and Liu Shuqin. 1999. Distribution ,composition and element geochemistry of Co-rich crusts in the Western Pacific[ J ]. *Acta Geoscientia Sinica* 20 ( 1 ) :47~54 ( in Chinese with English abstract ).
- Pan Jiahua ,Liu Shuqin and Eric DeCarlo. 2002a. The effects of marine phosphorization on element concentration of Cobalt-rich crusts[ J ]. *Acta Geoscientia Sinica* 23 ( 5 ) :403~408 ( in Chinese with English abstract ).
- Pan Jiahua ,Liu Shuqin ,Yang Yi ,et al. 2002b. Sr isotopic compositions and age dating of marine phosphates from Pacific seamounts[ J ]. *Mineral Deposits* 21 ( 4 ) :350~355 ( in Chinese with English abstract ).
- Pan Jiahua ,Liu Shuqin ,Yang Yi ,et al. 2004. The origin and formation environment of phosphates on submarine guyots of the Pacific Ocean[ J ]. *Acta Geoscientia Sinica* , 25 ( 4 ) :453~458 ( in Chinese with English abstract ).
- Wu Guanghai ,Zhou Huaiyang and Chen Hanlin. 2001. Progress in the research of Cobalt-rich crusts[ J ]. *Geological Journal of China University* , 7 ( 4 ) :379~389 ( in Chinese with English abstract ).
- Wu Guanghai ,Zhou Huaiyang ,Ling Hongfei ,et al. 2005. Phosphorites in Co-Rich crusts and their palaeoceanographic significance[ J ]. *Acta Mineralogica Sinica* , 25 ( 1 ) :39~44 ( in Chinese with English abstract ).
- Ye Lianjun ,Chen Qiying ,Zhao Dongxu ,et al. 1989. The Phosphorites of China[ M ]. Beijing :Science Press ,1~339 ( in Chinese ).

## 附中文参考文献

- 潘家华 ,刘淑琴. 1999. 西太平洋富钴结壳的分布、组分及元素地球化学[ J ]. *地球学报* , 20 ( 1 ) :47~54.
- 潘家华 ,刘淑琴 ,Eric DeCarlo. 2002a. 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* , 23 ( 5 ) :403~408.
- 潘家华 ,刘淑琴 ,杨 忆 等. 2002b. 太平洋海山磷酸盐的锶同位素成分及形成年代[ J ]. *矿床地质* 21 ( 4 ) :350~355.
- 潘家华 ,刘淑琴 ,杨 忆 等. 2004. 太平洋水下海山磷酸盐的成因及形成环境[ J ]. *地球学报* 25 ( 4 ) :453~458.
- 武光海 ,周怀阳 ,陈汉林. 2001. 大洋富钴结壳研究现状与进展[ J ]. *高校地质学报* , 7 ( 4 ) :379~389.
- 武光海 ,周怀阳 ,凌洪飞 等. 2005. 富钴结壳中的磷酸盐岩及其古环境指示意义[ J ]. *矿物学报* , 25 ( 1 ) :39~44.
- 叶连俊 ,陈其英 ,赵东旭 等. 1989. 中国磷块岩[ M ]. 北京 :科学出版社 ,1~339.