

# 中太平洋 WM1 和 WX 海山富钴结壳元素相关性 及其层间变化研究

佟景贵<sup>1,2</sup>, 王吉中<sup>3</sup>, 初凤友<sup>4</sup>, 李胜荣<sup>1,2</sup>, 方念乔<sup>1,2</sup>, 吴敏<sup>1,2</sup>, 牛花朋<sup>1,2</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. 中国地质大学 岩石圈构造与深部过程教育部重点实验室, 北京 100083; 3. 石家庄经济学院 资源学院, 河北 石家庄 050031; 4. 国家海洋局 第二海洋研究所 海底科学重点实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 在结壳矿物学等基本特征分析的基础上, 对中太平洋 WM1 和 WX 海山富钴结壳中的主量元素、微量元素、稀土元素和铂族元素含量、层间变化及其相关性进行了研究。结果表明: 本区结壳从下层到上层, 粘土矿物和石英等碎屑矿物逐渐增多, 很可能与青藏高原的隆升和剥蚀以及亚洲季风演化有关;  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  从结壳下层到上层逐渐增高, 反映了结壳的氧化性由下层到上层增强, 海山的沉降可能是造成结壳生长后期环境氧化性增强的重要原因; Ti、Co、Pb、As、Mn、TFe 等元素与  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  呈正相关, 反映结壳中这些元素的富集与氧化环境有关, 而 Ca、P、Pt 和  $\Sigma\text{REE}$  等元素与  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  呈负相关, 反映结壳中这些元素的富集与还原环境有关。Fe 与 Co 显著正相关是本区结壳的重要特点, 结壳的 Co 与 (Fe + Mn) 的相关性大于 Co 与 Fe 的相关性及 Co 与 Mn 的相关性; P 含量小于 1% 时, Co 与 P 相关性不明显, 当 P 含量大于 1% 时, Co 与 P 呈明显负相关, 磷酸盐化的过程对铁锰结壳吸附 Co 的能力起到抑制作用。聚类分析将 Pt、 $\Sigma\text{REE}$  与 P 和 Ca 分为一组, 说明在结壳中 Pt 和  $\Sigma\text{REE}$  主要赋存在碳氟磷灰石中, 结壳的磷酸盐化的过程对 Pt 和  $\Sigma\text{REE}$  的富集起到了重要的作用。

**关键词:** 中太平洋 富钴结壳 元素相关性 层间变化

中图分类号: P578.4 P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)02-0155-09

## A study of elemental correlation and elemental variation in different layers of the Co-rich crusts from the Mid-Pacific WM1 and WX seamounts

TONG Jing-gui<sup>1,2</sup>, WANG Ji-zhong<sup>3</sup>, CHU Feng-you<sup>4</sup>, LI Sheng-rong<sup>1,2</sup>, FANG Nian-qiao<sup>1,2</sup>,  
WU Min<sup>1,2</sup> and NIU Hua-peng<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobng Techology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. School of Resources, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China; 4. Key Laboratory of Submarine Geosciences, State Oceanographic Bureau, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The elemental correlation in Co-rich crusts from the Mid-Pacific WM1 and WX seamounts and elemental variation in different layers of the crusts were studied in this paper. Some conclusions have been reached: 1) the amount of hydrosyalite and quartz increases gradually from the lower layer to the upper layer, which is probably related to the evolution of Asian monsoons and the uplift of the Himalayan-Tibetan plateau; 2) the increase of the ratio of  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  from the lower layer to the upper layer indicates that the oxidation of the crusts also increases correspondingly, which may be caused by the sinking of the seamounts; 3) the positive correlation between the values of  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  and the contents of Co, Pb, As, Mn and Fe shows that these elements occur in

收稿日期: 2006-07-26; 修订日期: 2006-10-18

基金项目: 国家大洋专项重点研究课题(DY105-01-01-01, DY105-01-04-14)

作者简介: 佟景贵(1972-), 男, 汉, 博士研究生, 矿物学专业, 主要从事成因与找矿矿物学和环境与生命矿物学的研究工作, E-mail: tongjinggui@yahoo.com.cn 通讯作者: 李胜荣, E-mail: lsr@cugb.edu.cn

an oxidization environment, whereas the negative correlation between the values of  $TFe/Fe^{2+}$  and the contents of Ca, P, Pt and  $\sum REE$  suggests that these elements occur in a reduction environment; 4) the remarkable positive correlation between Fe and Co in these crusts is different from things of the crusts in other places, which is an unique crustal feature of this zone; 5) the correlation between Co and (Fe + Mn) is greater than that between Co and Fe as well as Co and Mn; 6) P and Co almost have no correlation when the content of P in the crusts is below 1%, but they are notably negatively correlated with each other when the content of P is above 1%, which means that the enrichment of P restrains the adsorption of Co by crusts; 7) the elements of Pt,  $\sum REE$ , and Ca are assigned to the same group by cluster analysis, suggesting that Pt and  $\sum REE$  occur in carbonate fluorapatite, and that phosphatization plays an important role in the enrichment of Pt and  $\sum REE$ .

**Key words:** Mid-Pacific; Co-rich crust; elemental correlation; variation in different layers

富钴结壳是生长于海山上的富含 Co 元素而以铁锰氧化物/氢氧化物为主要组分的层壳状地质体, 主要分布于碳酸盐补偿深度以上、最低含氧层深度附近或之下、水深在 800~3 500 m 的平顶海山、海台顶部和斜坡的裸露基岩上 (Halbach and Puteanus, 1984; Halbach, 1985; Cronan and Tooms, 1969)。除 Co 外富钴结壳还富含 Pt、Cu 和稀土等元素。结壳的产出深度比海底多金属铁锰结核 (水深 4 000~5 500 m) (李延河等, 1999) 浅, 开采成本相对较低。结壳中检测出的元素近 40 种, 对这些元素的相关性及元素在各壳层中的变化进行研究, 有助于解决结壳的形成机理、形成环境、元素赋存状态以及古海洋学、古环境和古气候等重要的科学问题。在富钴结壳地球化学方面, 前人做了许多工作 (姚德等, 1996; 朱克超等, 2001; 赵宏樵, 2003; 赵宏樵等, 2003), 但针对本区富钴结壳元素的相关性及元素在各壳层中的含量变化的研究还未见报道。本文通过元素的相关性及元素在各壳层中的含量变化, 对结壳中元素的赋存状态、结壳中元素与古地理、古海洋的关系等方面进行探讨。

## 1 样品的采集位置及其地质背景

本文对 DY105-12、14 航次采集的 3 件样品进行了研究, 样品编号分别为 WM1D03、WXD46 和 WXD27。样品 WM1D03 采自 WM1 海山, 取样深度 2 490 m; 样品 WXD46 采自 WX 海山, 取样深度 1 976 m; 样品 WXD27 采自 WX 海山, 取样深度 1 507 m (图 1)。

调查区存在大量火山岛链、平顶海山和海底高原。海山的基岩类型主要是板内碱性玄武岩和拉斑玄武岩, 玄武岩基底上覆盖有中晚白垩世的浅水碳酸盐



图 1 样品采集位置图

Fig. 1 Map showing sampling sites

及古新世至现代的深海沉积物。许多海山发育白垩纪的巨厚珊瑚礁灰岩, 表明本区发生过大幅度沉降。

经过 DSDP 和 ODP 多个航次的地质和地球物理等调查研究, 目前一般认为该区的一些海山是历史上由法属玻利尼西亚群岛区的超级地幔羽引发的大规模火山作用形成的, 形成时代为中白垩世和晚白垩至早第三纪, 形成后向西北运移至现今的位置 (Hart *et al.*, 1984; Smith *et al.*, 1989; Larson *et al.*, 1991; Scott, 1995)。

## 2 结壳的形态、结构和矿物成分

3 件样品均为板状结壳, 厚度 5~9 cm, 均为 4 层结构 (图 2、表 1, 图中虚线为分层界线)。对结壳进行了 XRD 的分层测试, 测试由中国石油勘探研究院实验中心游建昌完成, 采用仪器为日本理学电机公司生产的 D-Max 2500X 射线衍射仪, 铜靶/40 kV/100 Ma, DS、SS、RS 分别为 1°、1°、0.3 mm, 扫描模式、扫描速度、扫描步长、扫描范围分别为持续扫描、每分钟 5°、0.01°、2.6°~70°。经过测试, 结壳

样品中有水羟锰矿、碳氟磷灰石、白云石、石英、长石、伊利石、高岭石等。在 3 件样品中,下两层碳氟磷灰

石含量高,而上两层石英、长石、伊利石和高岭石含量高。图 3 为样品 WM1D03 下数第 2 层(WM1D03-2)

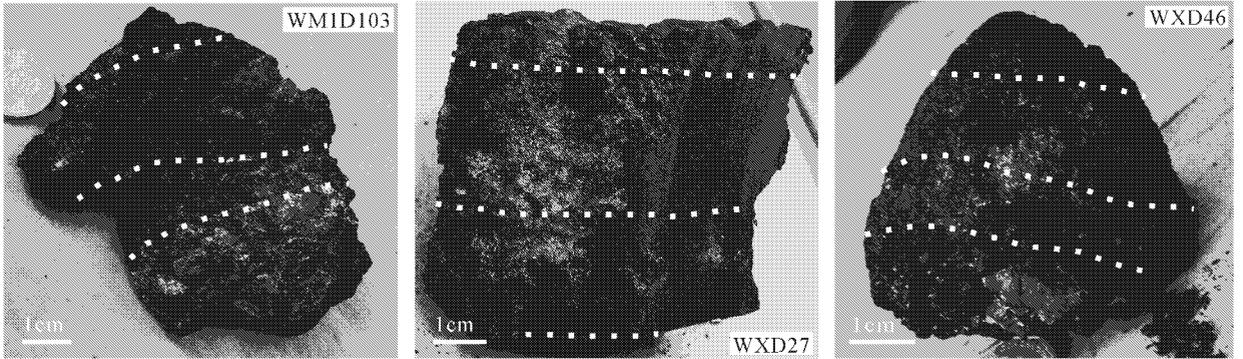


图 2 中太平洋 WM1 和 WX 海山富钴结壳样品照片

Fig. 2 Co-rich crust samples from WM1 and WX seamounts of Central Pacific Ocean

表 1 中太平洋 WM1 和 WX 海山富钴结壳的分层及各层特征

Table 1 Layering of Co-rich crusts from WM1 and WX seamounts of Central Pacific Ocean and characteristics of various crust layers

结壳样品编号	分层样品编号	厚度/cm	主要特征描述	层位
WM1D03	WM1D03-4	1	鲕粒壳层, 鲕粒大小 1cm×1.5cm。	顶
	WM1D03-3	5	杂色壳层, 孔隙发育, 孔隙中见土状物质。	↑
	WM1D03-2	1.5	亮黑色坚硬致密壳层, 贝壳状断口, 成份均一。	底
	WM1D03-1	1.5	灰白色坚硬致密壳层, 内部见角砾, 磷酸盐化, 偶见孔洞。	
WXD27	WXD27-4	1	黑色鲕粒壳层, 鲕粒大小 8mm×10mm。	顶
	WXD27-3	2	褐色壳层, 坚硬块状, 孔隙发育, 见竖向分布的褐色细脉。	↑
	WXD27-2	2.7	亮黑色坚硬致密壳层, 其中见灰白色磷酸盐化物质。	↑
	WXD27-1	0.2	黑色壳层中夹一些黄白色颗粒, 黄白色颗粒为磷酸盐化颗粒。	底
WXD46	WXD46-4	1.4	鲕粒壳层, 坚硬致密。	顶
	WXD46-3	1.6	杂色壳层, 孔隙发育, 孔隙中见土状物质。	↑
	WXD46-2	1.5	浅褐色壳层, 坚硬致密内部多见细脉。	↑
	WXD46-1	1.5	亮黑色层状壳层。	底

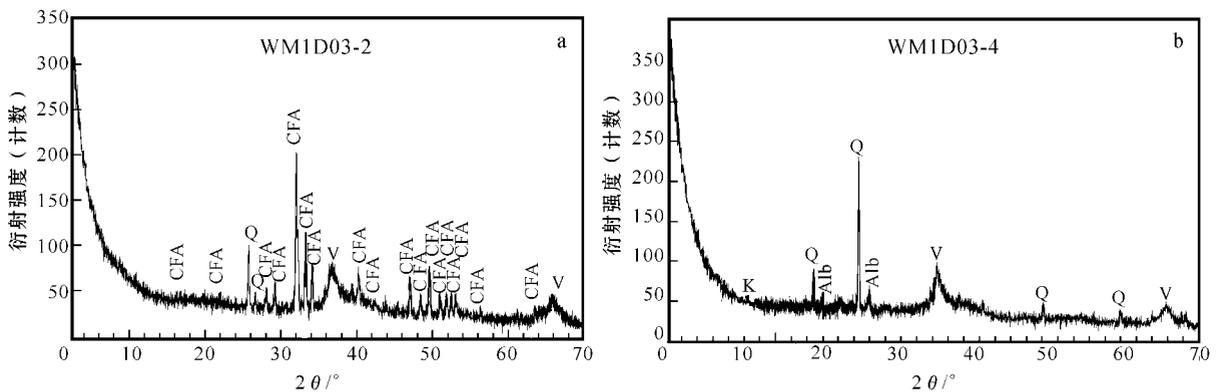


图 3 富钴结壳样品 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray powder diffraction (XRD) patterns of Co-rich crusts

V—水羟锰矿; CFA—碳氟磷灰石; Q—石英; Alb—长石; K—高岭石

V—vernadite; CFA—carbonate fluorapatite; Q—quartz; Alb—feldspar; K—kaolinite

和最顶层(WM1D03-4)的 XRD 衍射图谱,表现了上述特点。结壳中的铁含量较高,但在 XRD 的测试中未发现铁矿物,这可能与 Fe 氧化物和氢氧化物的结晶度差及呈细分散相有关(Shi *et al.*, 1995)。

### 3 化学组成的测试及结果

在国家地质试验测试中心对 3 件样品进行了化学成分分析,Fe<sup>2+</sup>采用容量法,Ag、Mn、Cd 采用原子

吸收,As 和 Sb 采用原子荧光,Pt 和稀土元素采用等离子质谱,其他元素采用等离子光谱测试,测试结果见表 2。从列表结果可以看出,研究区富钴结壳的主要成分为铁和锰,与西太平洋麦哲伦海山区 MD、ME、MF 海山富钴结壳(朱克超等,2001)及中太平洋约翰斯顿岛附近海域的富钴结壳(姚德等,1996)相比,本区富钴结壳层与层之间及不同海山样品之间铁和锰的含量变化较大(全 Fe 含量为 6.88%~18.71%,Mn 含量为 9.59%~27.93%)结壳 Co、Ni

表 2 中太平洋 WM1、WX 海山富钴结壳的化学组成

Table 2 Chemical composition of Co-rich crusts from WM1 and WX seamounts of central Pacific Ocean

样品编号	ω <sub>B</sub> /%																	ω <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup>									
	Si	Al	Ti	TFe	Fe <sup>2+</sup>	Ca	Mg	K	Na	P	Mn	Co	Ni	Ba	Sr	Cu	Pb	Pt	Zn	Mo	Cd	As	Sb	Ag	ΣREE		
WM1D03-1	1.76	0.74	0.62	6.88	0.98	21.68	0.94	0.38	1.34	7.94	10.47	0.18	0.41	0.13	0.16	0.12	0.077	1.327	573	173	2.1	78	43	0.026	2196.323		
WM1D03-2	1.98	0.57	1.03	11.41	0.71	9.73	1.05	0.47	1.79	2.99	23.48	0.42	0.52	0.24	0.18	0.19	0.15	1.575	733	489	3.2	126	32.3	0.079	2958.919		
WM1D03-3	5.59	1.59	1.21	15.72	0.31	2.95	1.26	0.86	0.74	0.52	23	0.5	0.48	1.18	0.15	0.15	0.14	0.470	679	404	2.9	140	27.7	0.095	1723.985		
WM1D03-4	6.8	1.18	0.92	18.71	0.38	2.37	1.09	0.57	1.53	0.41	20.63	0.52	0.31	0.13	0.15	0.061	0.16	0.119	543	429	2.4	206	28.3	0.12	1328.041		
WXD46-1	1.08	0.25	1	10.58	0.9	8.27	1.14	0.49	1.84	2.4	26.94	0.59	0.6	0.25	0.19	0.12	0.18	0.612	881	715	3.5	131	24.4	0.11	2367.31		
WXD46-2	2.74	0.74	1.2	13.34	0.35	3.43	1.2	0.67	1.66	0.62	27.93	0.68	0.69	0.22	0.17	0.19	0.15	0.820	862	550	4.2	145	32.2	0.09	2413.83		
WXD46-3	6.69	2.07	1.37	18.25	0.4	2.26	1.3	1.09	1.64	0.4	19.68	0.59	0.39	0.17	0.13	0.12	0.14	0.499	614	282	5.2	150	39.4	0.094	1589.954		
WXD46-4	5.69	1.24	1.31	18.11	0.32	2.4	1.3	0.67	1.97	0.35	21.64	0.93	0.37	0.14	0.13	0.068	0.16	0.300	605	328	3.1	152	27.2	0.16	1415.688		
WXD27-1	2.3	0.81	0.66	7.15	0.99	21.98	0.92	0.43	1.3	7.05	9.59	0.33	0.2	0.1	0.15	0.04	0.085	0.360	407	128	1.3	77	33.6	0.14	1007.165		
WXD27-2	1.1	0.28	0.85	9.4	0.71	11.57	1.14	0.47	1.91	2.68	23.91	0.43	0.65	0.19	0.18	0.12	0.13	0.469	791	527	3.7	116	26.3	0.11	1933.36		
WXD27-3	2.81	0.55	1.28	16.99	0.34	2.7	1.17	0.53	1.96	0.41	26.3	0.82	0.49	0.17	0.17	0.078	0.18	0.251	713	560	3.2	192	36.8	0.11	1756.368		
WXD27-4	3.44	0.53	0.79	18.11	0.38	2.5	1.11	0.41	1.92	0.46	23.2	0.76	0.31	0.12	0.17	0.037	0.18	0.128	509	502	2.7	250	38.4	0.14	1430.457		

平均含量分别为 0.55%、0.47%,略高于麦哲伦海山区结壳的 0.50%、0.439%(朱克超等,2001),低于中太平洋约翰斯顿岛附近海域富钴结壳(0.881%和 0.713%)(姚德等,1996);Cu 的平均含量为 0.108%,低于麦哲伦海山区结壳的 0.145%(朱克超等,2001),与约翰斯顿岛附近海域富钴结壳的 Cu 含量相当(0.103%)(姚德等,1996);Pt 含量较高,为 0.119×10<sup>-6</sup>~1.575×10<sup>-6</sup>,平均 0.570×10<sup>-6</sup>,高于太平洋富钴结壳的平均 Pt 含量(0.44×10<sup>-6</sup>)(Багурич, 1994);总稀土元素含量较高,为 1.007×10<sup>-6</sup>~2.958×10<sup>-6</sup>,平均 2.260×10<sup>-6</sup>,高于中太平洋约翰斯顿岛附近海域的富钴结壳的稀土元素含量(平均为 1.918.7×10<sup>-6</sup>)(姚德等,1996)。此外,Si、Al、Ca、K 的平均含量为 3.498%、0.879%、7.653%、0.587%分别高于中太平洋约翰斯顿岛附近海域富钴结壳中 4 种元素含量(2.036 5%、0.419%、6.591 2%、0.511 9%)(姚德等,1996),Ti、Mg、Sr 的平均含量(1.02%、1.135%、0.16%)低于中太平洋约翰斯顿岛附近海域的富钴结壳(1.068 1%、

1.479 7%、0.169%)(姚德等,1996)。

### 4 讨论

Fe 与 Co 正相关,相关系数为 0.761(表 3),这高于中太平洋约翰斯顿岛附近海域的富钴结壳 Fe 与 Co 的相关系数 0.657(姚德等,1996)及西太平洋麦哲伦海山区结壳(相关系数 0.2,朱克超等,2001)和东太平洋结壳 CD29-2 的 Fe 与 Co 的微弱正相关(相关系数为 0.16 Frank *et al.*, 1999),并与西北大西洋结壳 ALV539(相关系数 -0.55),中太平洋结壳 D11-1(相关系数 -0.06),东太平洋结壳 VA13/2(相关系数 -0.87)和印度洋结壳 SS663(相关系数 -0.43),109D-C(相关系数 -0.93)(Frank *et al.*, 1999)形成鲜明对比。这说明,Fe 与 Co 的显著正相关是本区结壳的重要特点。

在本区结壳中,Si 和 Al 的相关系数为 0.877,且 Si 和 Al 与其他元素的相关性非常相似(图 4),这说明有 Si 和 Al 的原子团存在。K、Cr、Mg 同 Si 和 Al

表 3 富钴结壳中各元素的相关矩阵  
Table 3 Elemental correlation matrix of the seamount Co-rich crusts

	Si	Al	Ti	TFe	Fe <sup>2+</sup>	Ca	Mg	K	Na	P	Mn	Co	Ni	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	Mo	Cr	Cd	As	Sb	Ag	Pt	ΣREE	TFe/Fe <sup>2+</sup>		
Si	1																												
Al	0.877	1																											
Ti	0.514	0.512	1																										
TFe	0.796	0.520	0.660	1																									
Fe <sup>2+</sup>	-0.701	-0.477	-0.727	-0.913	1																								
Ca	-0.608	-0.352	-0.772	-0.916	0.915	1																							
Mg	0.562	0.512	0.895	0.713	-0.777	-0.834	1																						
K	0.722	0.873	0.770	0.545	-0.574	-0.555	0.779	1																					
Na	-0.259	-0.472	0.148	0.195	-0.092	-0.259	0.148	-0.282	1																				
P	-0.565	-0.307	-0.764	-0.885	0.902	0.991	-0.842	-0.541	-0.287	1																			
Mn	-0.015	-0.214	0.605	0.461	-0.563	-0.762	0.635	0.193	0.441	-0.795	1																		
Co	0.352	0.089	0.679	0.761	-0.746	-0.801	0.711	0.272	0.545	-0.802	0.642	1																	
Ni	-0.447	-0.374	0.314	-0.194	-0.046	-0.189	0.321	0.052	0.223	-0.232	0.695	0.072	1																
Ba	0.244	0.356	0.293	0.115	-0.281	-0.235	0.359	0.424	-0.722	-0.234	0.199	-0.080	0.199	1															
Sr	-0.819	-0.875	-0.334	-0.446	0.380	0.173	-0.351	-0.624	0.315	0.135	0.439	-0.164	0.608	-0.075	1														
Cu	-0.225	0.006	0.317	-0.242	0.011	-0.051	0.199	0.267	-0.173	0.048	0.378	-0.235	0.765	0.379	0.326	1													
Pb	0.202	-0.123	0.551	0.701	-0.619	-0.844	0.579	0.136	0.541	-0.847	0.860	0.801	0.269	0.026	0.251	-0.040	1												
Zn	-0.386	-0.347	0.413	-0.103	-0.068	-0.284	0.389	0.098	0.276	-0.318	0.770	0.178	0.968	0.193	0.598	0.723	0.416	1											
Mo	-0.286	-0.504	0.296	0.215	-0.251	-0.529	0.335	-0.116	0.477	-0.564	0.916	0.442	0.693	0.082	0.711	0.294	0.806	0.780	1										
Cr	0.615	0.779	0.456	0.292	-0.281	-0.160	0.501	0.684	-0.392	-0.156	-0.253	0.197	-0.378	0.406	-0.819	-0.133	-0.175	-0.338	-0.520	1									
Cd	0.189	0.286	0.714	0.370	-0.428	-0.575	0.741	0.667	0.341	-0.590	0.614	0.380	0.592	0.028	-0.011	0.512	0.418	0.620	0.420	0.095	1								
As	0.440	0.057	0.291	0.841	-0.736	-0.792	0.391	0.095	0.372	-0.771	0.529	0.690	-0.147	-0.064	-0.011	-0.361	0.795	-0.081	0.450	-0.174	0.173	1							
Sb	-0.010	0.156	-0.197	-0.030	0.076	0.247	-0.309	-0.025	-0.034	0.323	-0.463	-0.194	-0.357	-0.316	-0.192	-0.123	-0.338	-0.443	-0.482	-0.109	-0.051	0.033	1						
Ag	0.286	0.014	0.175	0.442	-0.342	-0.372	0.292	0.015	0.340	-0.432	0.194	0.637	-0.358	-0.148	-0.239	-0.636	0.445	-0.267	0.121	0.335	-0.114	0.440	-0.448	1					
Pt	-0.460	-0.194	-0.166	-0.569	0.478	0.454	-0.354	-0.185	-0.106	0.494	-0.143	-0.547	0.369	0.006	0.331	0.736	-0.388	0.313	-0.083	-0.270	0.056	-0.574	0.238	-0.775	1				
ΣREE	-0.576	-0.265	-0.462	-0.806	0.756	0.773	-0.632	-0.368	-0.257	0.811	-0.473	-0.739	0.129	-0.057	0.284	0.475	-0.654	0.065	-0.318	-0.226	-0.264	-0.761	0.301	-0.723	0.901	1			
TFe/Fe <sup>2+</sup>	0.794	0.553	0.686	0.955	-0.962	-0.875	0.736	0.562	-0.052	-0.844	0.416	0.766	-0.167	0.247	-0.518	-0.209	0.591	-0.111	0.124	0.388	0.291	0.751	-0.028	0.418	-0.576	-0.783	1		

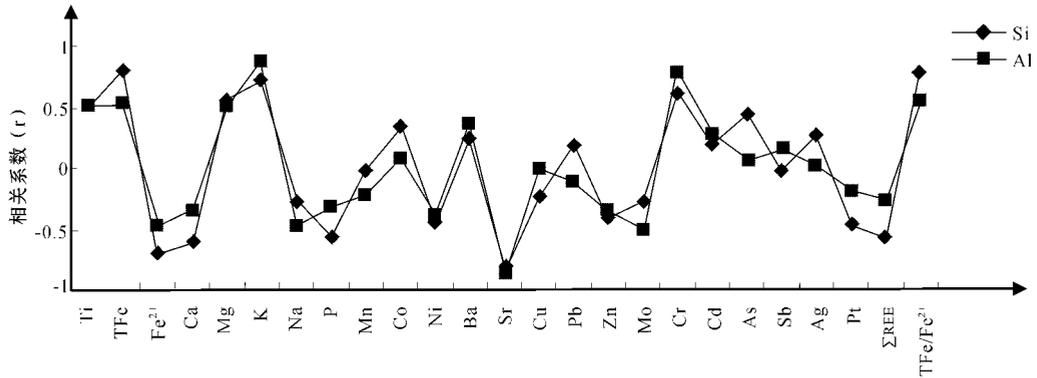


图4 Si和Al与其他元素的相关性

Fig. 4 Correlation of some trace elements to Si and Al in the crusts

的相关性分别为 0.722、0.615、0.562 和 0.873、0.779、0.512, 说明 K、Cr、Mg 很可能是以阳离子的形式与 Si—Al 原子团结合, 这与 XRD 检出结壳中含有长石、伊利石、高岭石等硅酸盐矿物的结果是一致的, 说明结壳中有一定量的陆源物质存在。由图 5a 可见, 结壳中的 Si、Al 成分上面两层明显高于下面两层, 说明在上面两层的陆源碎屑(石英、长石和粘土矿物)成分要显著高于下面两层, XRD 的结果也说明了这一点。

青藏高原的隆升开始于 50 Ma, 在 10~8 Ma 左右隆升加剧(An *et al.*, 1999, 2001)。隆升加大了风化作用, 使得河流侵蚀加快, 加大了陆源碎屑向海洋中的输送, 如印度洋东北部的 ODP/758 钻孔的磁化率通量记录表明, 距今 9 Ma 年前, 印度恒河以及其他河流携带至孟加拉湾的陆源碎屑物明显增加。隆升作用也造成了季风的加强, 由季风携带进入海洋中的陆源粉尘量同时增加, 这在北太平洋所记录的粉尘通量中得到体现(An *et al.*, 1999, 2001)。本区结壳的 Co 含量和  $^{10}\text{Be}$  定年结果表明, 上两层结壳的年龄在 0~14 Ma(另文发表)。结壳上两层的陆源碎屑含量显著大于下两层, 这很可能是由于青藏高原的隆升和剥蚀的加强以及亚洲季风演化造成的。青藏高原的隆升一方面加大了大陆的风化和河流的侵蚀, 使得进入海洋的陆源碎屑增多, 另一方面加强的季风带入海洋更多的陆源粉尘, 这些陆源物质随洋流漂移到中太平洋被沉淀或吸附到富钴结壳上并随富钴结壳共同沉积, 从而造成了本区结壳的上两层的陆源碎屑含量显著大于下两层的现象。

结壳中的  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  比值能够体现结壳层形成时的氧化还原环境, 该值越高, 表明结壳当时所处的

环境氧化性越强, 反之还原性越强。海洋中最低含氧层处(水深 1000 m 左右)含氧量最低, 向上、向下均逐渐增高。结壳中  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  值从下层到上层升高(图 5b), 说明晚生成的结壳比早生成的结壳处于更强的氧化环境, 这可能代表更深的水位。前人研究认为, 结壳最初形成于最低含氧层深度左右或之下的海山上, 且海山处于不断沉降过程中(Sager *et al.*, 1993; 武光海, 2001), 海山的沉降可能是造成结壳生长后期环境氧化性增强的重要原因。结壳中  $\text{TFe}/\text{Fe}^{2+}$  比值与 Ti、Co、Pb、As、Mn、TFe 显著正相关(表 3), Ca、P、Pt 和  $\Sigma\text{REE}$  显著负相关, 这说明, 氧化环境有利于 Ti、Co、Pb、As、Mn、Fe 元素的富集, 而还原环境有利于 Ca、P、Pt 和  $\Sigma\text{REE}$  的富集。

在常温常压下, 海水中 Co 的浓度对于相应稳定氧化物来讲已经达到平衡, Co 应以  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的形式沉淀, 但在富钴结壳所处的深度, 压力巨大, 水温接近  $0^\circ\text{C}$ , Co 呈离子状态要比氧化物更稳定, Co 的富集是通过 Fe、Mn 氧化物/氢氧化物对其吸附实现的(朱而勤, 1987)。由图 6 可知, Co 与 Fe+Mn 之间的相关性显著大于 Co 与 Fe 和 Co 与 Mn 的相关性, 这表明在本区结壳中, Co 的吸附作用是 Fe、Mn 氧化物/氢氧化物共同作用的结果。而在其他区域的结壳中(Frank *et al.*, 1999), 由于 Co 与 Fe 呈负相关或微弱正相关, 与 Mn 呈显著正相关, 结壳对 Co 的吸附主要是由 Mn 的氧化物/氢氧化物实现的。

将来自 3 个区域结壳各自的 Co 含量相对于 P 含量投点(图 7a1、b1、c1), 可见, 在 3 个结壳中 P 含量小于 1% 时, Co 的含量与 P 并无明显相关性; 而当 P 的含量大于 1% 时, Co 的含量与 P 呈明显的负相关。但是, 如果磷酸盐中不含 Co, 磷酸盐含量



图 5 各结壳样品及各层中某些元素的变化

Fig. 5 Variation of some elements in each layer of the crusts

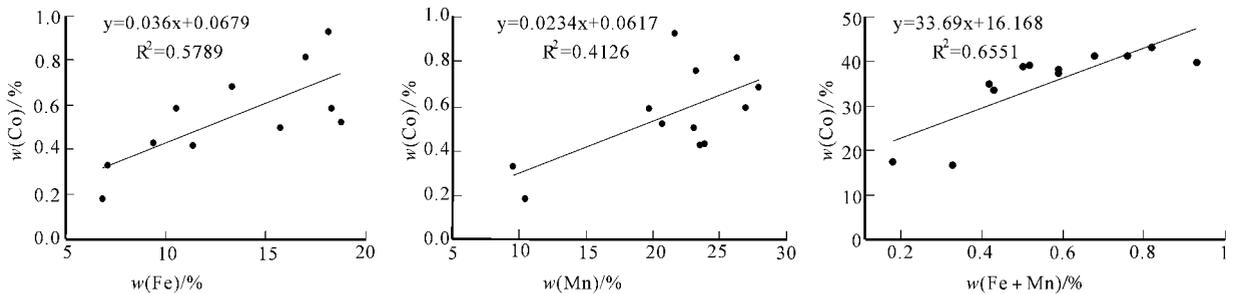


图 6 Co 与 Fe、Mn 和 Fe + Mn 之间的相关性

Fig. 6 Correlation between Co and Fe, Co and Mn, Co and Fe + Mn

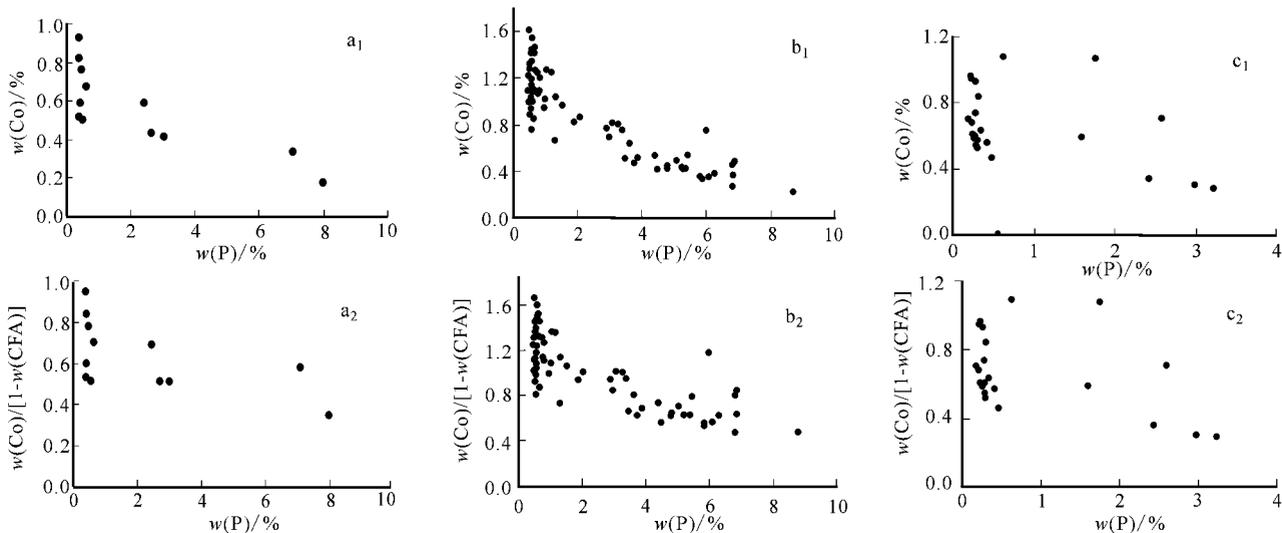


图 7 结壳中的 Co 和 P 的相关性

Fig. 7 Correlation between Co and P in the crusts

(a) —本区结壳 (b) —约翰斯顿岛附近海域富钴结壳(姚德等, 1996) (c) —Kiribati 结壳 (6RD08-8) (Wen et al., 1997)  
 (a) —crusts from the study area; (b) —crusts from Johnston Island EEZ (Yao De et al., 1996); (c) —crust from Kiribati (6RD08-8) (Wen et al., 1997)

的增多会导致铁锰氧化物/氢氧化物的减少, 从而导致 Co 的总含量的减少, 这样的相关性并不能反映磷酸盐对结壳 Co 含量的影响情况, 也就是上面的相关性意义不大。据此, 将结壳中的磷酸盐质量分数去掉, 只讨论 Co 在去除磷酸盐后的结壳中所占的质量分数与 P 含量的相关性。设磷酸盐以碳氟磷灰石 (CFA) 的形式存在, 且 CFA 中不含 Co, Co 在去除磷酸盐质量分数后的其余结壳部分中的质量分数为:  $C_{Co}' = C_{Co} / (1 - C_{CFA})$ , 其中  $C_{CFA} = C_P / 0.162644$ , 0.162644 为 P 在 CFA 中的质量分数。将磷酸盐部分以外的 Co 的质量分数与 P 的质量分数投点 (图 7a2, b2, c2), 可见其趋势与图 7a1, b1, c1 相近, 均为 P 小于 1% 时含量与 P 并无明显相关性, 而当 P 的含量大于 1% 时, Co 的含量与 P 呈明显的负相关。这说明, 磷酸盐化的过程确实对铁锰结壳吸附 Co 的能力起到抑制作用。

Wen 等 (1997) 及 Hein 等 (1988) 通过因子分析认为中太平洋 Kiribati 结壳 (Wen et al., 1997) 及 Hawaii 结壳 (Wen et al., 1997) 及 Marshall 群岛结壳 (Hein et al., 1988) 中的元素均分水成组、生物成因组、碎屑组和碳氟磷灰石组。本区结壳元素的聚类分析图 (图 8) 同样将元素分为 4 组, 且各组内元素的组合与太平洋 Kiribati 结壳、Hawaii 结壳及 Marshall 群岛结壳的元素组合相似: Fe、As、Co、Ag、Na、Mn、Mo、Pb、Ni、Zn、Cu、Sr、Si、Al、Cr、Ba、Ti、Mg、K、

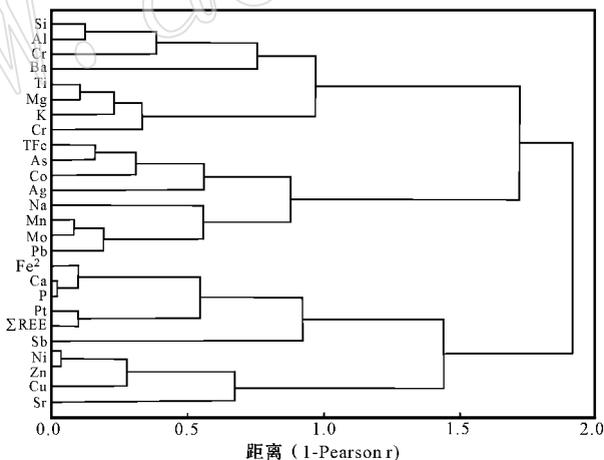


图 8 本区富钴结壳元素聚类分析图

Fig. 8 Cluster analysis pattern of elements from the crusts

Cr 和  $Fe^{2+}$ 、Ca、P、Pt、 $\Sigma$ REE 这 4 组, 也应分别对应于水成组、生物成因组、碎屑组和碳氟磷灰石组。在本区结壳的水成元素组中, Co 和 Ag 更亲 Fe、Mo、Pb 更亲 Mn, 这说明 Fe、Mn 这两种元素的氧化物/氢氧化物对元素吸附是具有选择性的。在碳氟磷灰石组中包含有  $Fe^{2+}$ , 说明该组元素富集于还原环境中, Pt、 $\Sigma$ REE 与 P 和 Ca 的组合说明 Pt 和  $\Sigma$ REE 主要赋存在碳氟磷灰石中, 结壳的磷酸盐化的过程对 Pt 和  $\Sigma$ REE 的富集起到了重要的作用, 这对在 Pt 和稀土元素的海底找矿工作具有重要意义。

## 5 结论

(1) Fe 与 Co 的显著正相关是本区结壳的重要特点。

(2) 青藏高原的隆升和剥蚀以及亚洲季风演化可能是造成结壳中的粘土矿物和石英等碎屑矿物从下层到上层增多的重要原因。

(3) 结壳的氧化性由下层到上层增高 海山的沉降可能是造成结壳生长后期环境氧化性增强的重要原因。

(4) 在本区结壳中, Co 的吸附作用是 Fe、Mn 氧化物/氢氧化物共同作用的结果。

(5) 结壳中 P 的含量小于 1% 时, Co 的含量与 P 并无明显相关性, 而当 P 的含量大于 1% 时, Co 的含量与 P 呈明显的负相关, 磷酸盐化的过程对铁锰结壳吸附 Co 的能力起到抑制作用。

(6) Pt、 $\Sigma$ REE 与 P 和 Ca 的组合说明 Pt 和  $\Sigma$ REE 主要赋存在碳氟磷灰石中, 结壳的磷酸盐化的过程对 Pt 和  $\Sigma$ REE 的富集起到了重要的作用。

## References

An Z S, Kutzbach J E, Proll W L, *et al.* 2001. Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan plateau since Late Miocene times [ J ]. *Nature*, 411 : 62~66.

An Z S, Wang S M, Wu X H, *et al.* 1999. Eolian evidence from the Chinese Loess Plateau: the onset of the Cenozoic Great Glaciation in the Northern Hemisphere and Qinghai-Xizang Plateau uplift forcing [ J ]. *Science in China (Series D)*, 42 : 258~271.

Cronan D S and Tooms J S. 1969. The geochemistry of Mn-nodules and associate pelagic deposits from the Pacific and Indian Ocean [ J ]. *Deep Sea Resources*, 16 : 335~359.

Frank M, O'Nions R K, Hein J R, *et al.* 1999. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 : 1689~1708.

Halbach P. 1985. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crusts: nature, occurrence and formation [ A ]. *Workshop on Marine Minerals of the Pacific [ C ]*. Honolulu: East-West Center.

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 areas [ J ]. *Earth Planet Science Letters*, 68 ( 1 ) : 73~87.

Hart S R. 1984. A Large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle [ J ]. *Nature*, 309 : 753~757.

Hein J R, Schwab W C and Davis A S. 1988. Cobalt-and-Platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands [ J ]. *Marine Geology*, 78 : 255~283.

Larson R L. 1991. Geological consequences of superplumes [ J ]. *Geology*, 19 : 963~966.

Li Yanhe, Li Jincheng and Song Hebin. 1999. A comparative study of helium

isotope polymetallic nodules and cobalt crust [ J ]. *Acta Geoscientia Sinica*, 20 : 378~383 ( in Chinese with English abstract ).

Sager W W, Winterer E L, Firth J V, *et al.* 1993. Proceeding of the Ocean Drilling Program, Initial Reports [ Z ], 143 : 17~23.

Scott R W. 1995. Global environmental controls on Cretaceous reefal ecosystems [ J ]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 119 : 187~199.

Shi N C, Ma Z S and He W Z. 1995. Nano-solids in manganese nodules from northern part of Pacific Ocean floor [ J ]. *Science in China (series B)*, 38 ( 12 ) : 1493~1500.

Smith W H F, Staudigel H, Watts A, *et al.* 1989. The Magellan seamounts: Early Cretaceous record of the South Pacific Isotopic and Thermal Anomaly [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 94 ( B8 ) : 10501~10523.

Wen X, De Carlo E H and Li Y H. 1997. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implication for crust genesis [ J ]. *Marine Geology*, 136 : 277~297.

Wu Guanghai. The characteristic and occurring environment of Mid-Pacific seamount crust [ D ]. Hangzhou: Zhejiang University ( in Chinese with English abstract ).

Yao De, Zhang Lijie, Wiltshire J, *et al.* 1996. Mineralogy and Geochemistry of ferromanganese crusts from Johnston island EEZ [ J ]. *Marine Geology & Quaternary Geology* 16 ( 1 ) : 33~49 ( in Chinese with English abstract ).

Zhao Hongqiao. 2003. Rare earth elements geochemistry in Co-rich crust [ J ]. *Donghai Marine Science*, 21 ( 1 ) : 19~26 ( in Chinese with English abstract ).

Zhao Hongqiao and Yao Longkui. 2003. Cobalt geochemistry features in Co-rich crust in the central Pacific Ocean [ J ]. *Donghai Marine Science*, 21 ( 4 ) : 34~40 ( in Chinese with English abstract ).

Zhu Erqin. 1987. Mineralogy of Oceanic Ferromanganese Nodule [ M ]. Jinan: Shandong University Press ( in Chinese ).

Zhu Kechao, Zhao Zubin and Li yang. 2001. Cobalt-rich ferromanganese crusts from the MA, ME and MF seamounts of the Magellan seamount [ J ]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 21 ( 1 ) : 33~38 ( in Chinese with English abstract ).

Батурич Г Н and Zhu Chengwen. 1994. The average chemical composition of oceanic floor ferromanganese nodules and crusts [ J ]. *Geology-Geochemistry*, 1 : 41~44 ( in Chinese ).

## 附中文参考文献

李延河, 李金城, 宋鹤彬. 1999. 海底多金属结核和富钴结壳的 He 同位素对比研究 [ J ]. *地球学报*, 20 : 378~383.

武光海. 2001. 中太平洋海山富钴结壳的特征及其形成环境 [ D ]. 杭州: 浙江大学.

姚德, 张丽洁, Wiltshire J, 等. 1996. 约翰斯顿岛附近海域铁锰结核矿物学和地球化学特征 [ J ]. *海洋地质和第四纪地质*, 16 ( 1 ) : 33~49.

赵宏樵. 2003. 中太平洋富钴结壳稀土元素的地球化学特征 [ J ]. *东海海洋*, 21 ( 1 ) : 19~26.

赵宏樵, 姚龙奎. 2003. 中太平洋富钴结壳 Co 元素地球化学特征 [ J ]. *东海海洋*, 21 ( 4 ) : 34~40.

朱而勤. 1987. 大洋锰结核矿物学 [ M ]. 济南: 山东大学出版社.

朱克超, 赵祖斌, 李扬. 2001. 麦哲伦海山区 MD、ME、MF 海山富钴结壳特征 [ J ]. *海洋地质与第四纪地质*, 21 ( 1 ) : 33~38.

Батурич Г Н 朱成文. 1994. 洋底铁锰结核和结壳的平均化学成分 [ J ]. *地质地球化学*, 2 : 41~44.