

# 西太平洋海底富钴结壳稀土元素地球化学 及其成因意义\*

张美<sup>1</sup>, 孙晓明<sup>1,2,3</sup>, 薛婷<sup>1</sup>, 刘珊珊<sup>1</sup>, 何高文<sup>4</sup>, 陆红锋<sup>4</sup>

(1 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275; 3 中国科学院广州地球化学研究所南海海洋研究所边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 4 国土资源部广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

**摘要** 文章对采自西太平洋具典型三层壳层结构的富钴结壳样品稀土元素(REE)含量进行了ICP-MS测定, 分析结果表明, 西太平洋富钴结壳稀土元素总量( $\Sigma$ REE)很大,  $\delta$ Ce明显正异常。就各层而言, 从亮煤层到外层 $\Sigma$ REE、 $\delta$ Ce、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 和 $(\text{La}/\text{Pr})_N$ 是递减的, La的含量从亮煤层到疏松层急剧减少, 而疏松层到外层则缓慢增加。Gd/Gd\*一直是缓慢减少, 而Eu/Eu\*变化不大; 与海底水成铁锰结核相比, 亮煤层和疏松层具有更大的正Ce异常, 外层和成岩型结核一样具有相对负Ce异常, 说明外层的沉积氧化环境较亮煤层和疏松层已变得更还原。富钴结壳中的REE主要来源于海水, 成矿机制由单一的水生成因逐渐转变为有海水和热液参与。

**关键词** 地球化学; 富钴结壳; 稀土元素; ICP-MS; 西太平洋

## REE geochemistry of ferromanganese crusts from west Pacific Ocean and its geological implications

ZHANG Mei<sup>1</sup>, SUN XiaoMing<sup>1,2,3</sup>, XUE Ting<sup>1</sup>, LIU ShanShan<sup>1</sup>, HE GaoWen<sup>4</sup> and LU HongFeng<sup>4</sup>

(1 Department of Earth Sciences, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 2 School of Marine Sciences, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 3 Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry and South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 4 Guangzhou Marine Geological Survey, the Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510760, Guangdong, China)

### Abstract

The composition of rare earth elements (REE) of three-layered ferromanganese crusts collected from west Pacific Ocean were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the results show that high total REE abundance( $\Sigma$ REE) and positive Ce anomaly ( $\delta$ Ce) are the main characters of the samples. The  $\Sigma$ REE,  $\delta$ Ce,  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  and  $(\text{La}/\text{Pr})_N$  vary widely over three layers and decline from inner to outer layers. La contents decline dramatically from inner layers to intermediate layer but increase from intermediate layer to outer

\*本文得到国家自然科学基金(40473024、40343019)、国际海底区域研究开发“十五”课题(DY105-01-04-13、DY105-01-02-1)、高等学校博士学科点专项科研基金(20040558049)、中国科学院边缘海地质重点实验室研究基金课题(MSGL08-01, MSGLCAS03-4)和国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金的联合资助

第一作者简介 张美, 女, 1982年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学和海底矿产资源研究. Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn  
通讯作者 孙晓明, Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn

layer. Gd/Gd\* ratios decline slowly, Eu/Eu\* ratios show non- or weakly positive Eu anomaly in outer layer. Compared with hydrogenic polymetallic nodules, the inner and intermediate layers of the crust have positive Ce anomaly, and outer layer has negative Ce anomaly, suggesting that the environment of forming inner and intermediate layer ferromanganese crusts are more oxidizing. In addition, the source of the REE in ferromanganese crusts is predominantly seawater. The REE characteristics show that the ferromanganese crust is of hydrogenic origin, while submarine hydrothermal fluid might have added during growth.

**Key words:** geochemistry, ferromanganese crusts, Rare Earth Elements(REE), Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry (ICP-MS), West Pacific Ocean

赋存于海山表面的富钴结壳, 因富含 Co、Mn、Pt 及稀土元素 (REE) 等有用元素, 而成为继多金属结核后又一种备受关注的海底固体矿产资源。西太平洋海山区和中太平洋海山区是 2 个重要的富钴结壳富集区。上世纪 80 年代以来, 海底结壳一直是世界海洋矿产资源研究开发领域的热点 (Aplin et al., 1985; Hein et al., 1988; Halbach et al., 1989; De Carlo et al., 1992; Bau et al., 1996; Koschinsky et al., 1997; 潘家华等, 1999; 2002; 何高文等, 2001; 赵宏樵, 2003), 但其成因一直没有定论。REE 在自然界中多以稳定的三价氧化态出现, 是研究地质与地球化学作用良好的指示剂。国内外许多专家学者已对太平洋富钴结壳进行了详细的研究, 认为丰富的 REE 是结壳的重要组成部分 (De Carlo et al., 1992), 它们在结壳中的含量、分布以及配分模式与物质来源、沉积环境有着密切的关系。因此, 对结壳中 REE 组成的研究可以为结壳的成因、分布特征以及沉积环境关系的研究提供地球化学方面的信息和依据, 进而为大洋矿产资源的研究提供重要的科学证据 (赵宏樵, 2003)。本文对西太平洋 3 个典型的三层结构的结壳样品进行分层取样, 测定其 REE 组成, 通过结壳中不同层位 REE 组成的变化来反映结壳生长过程中周围环境的变化及对成矿的影响。

## 1 区域地质概况

本次研究样品主要采自西太平洋的麦哲伦海山区。西太平洋严格的地理位置为东经 180°以西、亚澳大陆以东的广大海区。西方国家习惯地把东北太平洋海盆以西的海区统称为西太平洋, 因而, 中太平洋海盆及其周边海域亦属西太平洋范畴 (潘家华等, 1999)。西太平洋以其强烈的火山作用, 嵌式地形, 洋底盆地分隔以及构造变化无序为特征, 其大洋地壳向大陆地壳过渡的西太平洋过渡带, 分布着太平洋板块消减作用形成的年轻岛屿、弧内海槽、深海沟以及穹窿构造, 大陆架上则分布着边缘海、下沉陆架等。另外, 在西太平洋海域还存在着一系列北西向的线性列岛及规模巨大的水下火山链, 主要由火山熔岩组成。同时, 还存在有类地垒的断块状海底高原, 如小笠原高原、奈克隆起、音乐家山等。这些海底高原顶面平坦、翼部陡 (近直立)、地壳厚 (是一般洋壳的 2~5 倍, 最厚可达 20 km 以上)、 $v_p = 6.0 \sim 6.3 \text{ km/s}$ , 为典型的花岗质岩层。西太平洋洋底的主要构造类型是洋盆, 洋盆水深大于 6 000 m, 洋盆上分布着大量规模小、呈星散状无序分布的非热点成因水下海山, 其与由热点或裂谷成因, 主要分布在巨大水下火山链上的水下海山有很大差别。西太平洋热点或裂谷成因的水下海山主要分布于 10~30°N 范围内, 且密集于 20°N 附近, 并以平顶海山为主 (>95%)。海山顶面见有孔虫砂、礁灰岩、白垩等。西太平洋的水下海山多数属白垩纪时海底火山喷发活动的产物。

## 2 样品与分析方法

本文所用样品主要为国土资源部广州海洋地质调查局的“海洋四号”DY105-11和13航次调查船在西太平洋麦哲伦海山区拖网获得, 采样区水深一般超过2 000 m。所测定典型的三层结构的结壳可分为, 外部致密层具有树枝状构造, 叠层柱状构造等, 夹杂了一定的脉石矿物; 中部疏松层构造杂乱, 具斑状构造、树枝状构造、柱状构造、指纹状构造等, 夹杂了大量的脉石矿物; 下部亮煤层纹层极薄, 易剥落, 脆性大, 构造单一, 纹层平行分布。

将三层结构的结壳样品分层取样, 用蒸馏水去污后粉碎至200目, 干燥后将其100 mg样品放入内胆为特福隆瓶的不锈钢溶样装置中, 然后加入1 mL的HF (38%) 和3 mL的HNO<sub>3</sub> (68%), 将溶样装置封闭后放入电烤箱中(190℃)恒温12 h, 取出冷却后打开溶样装置在电热盘上(150℃)蒸干, 加入1 mL HNO<sub>3</sub>后再度在电热盘上蒸干(150℃), 加入1 mL 1 μg/mL的Rh内标溶液和1 mL的HNO<sub>3</sub> (40%)后又蒸干。残留物用8 mL的HNO<sub>3</sub> (40%)溶解, 然后再度将溶样装置封闭后放入电烤箱中恒温(150℃) 3 h。冷却后用去离子水稀释溶样装置中的溶液, 后在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室ICP-MS质谱仪上进行分析。

## 3 结果和讨论

### 3.1 REE 组成

从富钴结壳各层稀土元素组成(表1)及其CI球粒陨石和澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化(图1、2)可以得出, 富钴结壳三层结构中稀土元素总含量较高, 介于 $1.628.44 \times 10^{-6} \sim 2.741.50 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 $2.041.31 \times 10^{-6}$ ; LREE/HREE介于7.51~12.70之间, 平均为10.07, 高度富集轻稀土元素; 而且不同样品LREE和HREE之间的分馏程度也不相同,  $(La/Sm)_N$  (N指CI球粒陨石标准化数据, SN澳大利亚后太古代页岩标准化数据, 下同)介于3.54~6.84之间, 平均为4.33,  $(Gd/Yb)_N$ 介于1.38~1.85之间, 平均为1.72, 表明LREE之间的分馏程度要比HREE之间的分馏程度大, 尤其富集La等稀土元素, 可能会导致 $\delta Ce = 2 \times Ce_N / (La_N + Pr_N)$  偏少。Michael等(1996)采用了 $(Ce/Pr)_{SN}$ 替代了 $\delta Ce$ 表现Ce的异常程度。这个比值同样应用于 $(La/Pr)_{SN}$ 。同样的道理, 由于结壳中Eu和Gd的弱正异常而导致传统的计算 $\delta Eu$ 和 $\delta Gd$ 的方法不适合, Michael等(1996)采用公式(1)和公式(2), 依据此法本文样品中 $(La/Pr)_{SN}$ 介于1.16~1.89, 平均为1.36,  $(Ce/Pr)_{SN}$ 介于1.49~3.35, 平均为2.49,  $(Eu/Eu^*)$ 介于1.22~1.32之间, 平均为1.27,  $(Gd/Gd^*)$ 介于1.32~1.39之间, 平均为1.40。说明这些元素也不同程度的出现了正异常, 与传统的计算结果是相符的。

$$(Eu/Eu^*)_{SN} = Eu_{SN} / [(Sm_{SN} \times 0.67) + (Tb_{SN} \times 0.33)] \quad (1)$$

$$(Gd/Gd^*)_{SN} = Gd_{SN} / [(Sm_{SN} \times 0.33) + (Tb_{SN} \times 0.67)] \quad (2)$$

### 3.2 三层结壳稀土元素组成

从结壳各层的稀土元素特征参数来看, 外层、疏松层和亮煤层的REE组成也有一定的规律性, 其各自的 $\Sigma REE$ 分别介于 $1.691.14 \times 10^{-6} \sim 1.775.06 \times 10^{-6}$  (平均为 $1.724.34 \times 10^{-6}$ )、 $1.628.44 \times 10^{-6} \sim 1.898.16 \times 10^{-6}$  (平均为 $1.803.25 \times 10^{-6}$ )和 $2.378.13 \times 10^{-6} \sim 2.741.50 \times 10^{-6}$  (平均为 $2.596.34 \times 10^{-6}$ ), 呈现依次增加的趋势, 而LREE/HREE比值分别介于7.51~7.62 (平均7.57)、10.04~11.02 (平均10.51)和11.65~12.70 (平均12.12), 显示轻、重稀土元素的分馏程度越来越明显, 而 $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$ 值分别平均为3.79、3.77、5.25和1.82、1.66、1.65;  $\delta Ce$ 由外层(1.35)到疏松层(2.34)和亮煤层(2.41)逐步增加, 而 $\delta Eu$ 在三层之间相差不大(0.7)。

表1 太平洋富钴结壳和结核及其基岩玄武岩稀土元素的含量 ( $10^{-6}$ ) 及相关参数

Table 1 Compositions and major parameters of REE in ferromanganese crusts, nodules and basalts

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MDD43 外	313.88	795.52	57.72	261.44	53.11	13.32	60.67	7.76	51.93	10.69	30.31	4.24	26.41	4.14
MDD43 疏	256.08	1166.32	51.19	212.47	43.58	10.64	49.69	5.98	39.80	8.52	24.01	3.54	22.68	3.66
MDD43 亮	399.19	1473.16	48.77	222.83	36.72	9.40	52.34	6.27	45.05	11.20	32.70	4.86	30.55	5.09
M27D 外	314.45	864.44	57.67	267.70	50.71	13.43	63.53	7.80	53.13	11.83	32.44	4.61	28.81	4.51
M27D 疏	225.00	1020.72	37.25	161.71	33.74	8.66	40.00	4.83	32.67	8.57	24.73	3.47	23.39	3.70
M27D 亮	351.13	1731.14	60.56	259.34	49.25	12.60	64.99	7.41	49.67	11.50	33.16	4.62	29.20	4.81
MID30 外	324.54	786.94	58.61	268.17	54.41	13.60	62.73	7.99	51.10	11.27	31.16	4.38	27.53	4.40
MID30 疏	255.50	1127.25	50.09	222.83	45.42	11.42	54.06	6.72	42.80	9.10	26.85	3.62	23.62	3.87
MID30 亮	390.39	1741.75	61.27	284.61	50.79	12.58	62.74	7.29	49.73	11.33	31.84	4.59	28.07	4.52
外层平均	317.62	815.63	58.00	265.77	52.74	13.45	62.31	7.85	52.05	11.26	31.30	4.41	27.58	4.35
疏松层平均	245.53	1104.76	46.18	199.00	40.91	10.24	47.92	5.84	38.42	8.73	25.20	3.54	23.23	3.74
亮煤层平均	380.24	1648.68	56.87	255.59	45.59	11.53	60.02	6.99	48.15	11.34	32.57	4.69	29.27	4.81
成岩型结核	101.66	266.66	28.99	132.20	30.63	7.96	31.49	4.98	27.61	5.64	14.17	2.04	13.48	1.94
水成结核	257.00	910.67	51.71	216.00	45.79	11.25	49.38	7.44	45.04	9.24	26.56	3.73	24.36	3.64
玄武岩	63.06	81.97	12.51	51.90	10.11	3.18	11.45	1.38	8.82	1.96	5.29	0.72	4.39	0.71
样号	$\Sigma$ LREE	$\Sigma$ HREE	$\Sigma$ REE	LREE	$\delta$ Ce	$\delta$ Eu	$\delta$ Gd	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Gd/Yb) <sub>N</sub>	(La/Yb) <sub>N</sub>	(La/Pr) <sub>N</sub>	(Ce/Pr) <sub>N</sub>	Eu/Eu*	Gd/Gd*
MDD43 外	1494.99	196.15	1691.14	7.62	1.33	0.72	1.36	3.72	1.85	8.01	2.14	2.08	0.77	1.17
MDD43 疏	1740.28	157.88	1898.16	11.02	2.32	0.70	1.42	3.70	1.77	7.61	1.97	3.44	0.76	1.21
MDD43 亮	2190.07	188.06	2378.13	11.65	2.16	0.66	1.55	6.84	1.38	8.81	3.22	4.56	0.75	1.34
M27D 外	1568.40	206.66	1775.06	7.59	1.44	0.72	1.41	3.90	1.78	7.36	2.15	2.26	0.80	1.25
M27D 疏	1487.08	141.36	1628.44	10.52	2.45	0.72	1.41	4.19	1.38	6.49	2.38	4.14	0.79	1.23
M27D 亮	2464.02	205.36	2669.38	12.00	2.63	0.68	1.53	4.48	1.80	8.11	2.28	4.32	0.78	1.33
MID30 外	1506.27	200.56	1706.83	7.51	1.28	0.71	1.37	3.75	1.84	7.95	2.18	2.03	0.76	1.18
MID30 疏	1712.51	170.64	1883.15	10.04	2.26	0.70	1.40	3.54	1.85	7.29	2.01	3.40	0.77	1.21
MID30 亮	2541.39	200.11	2741.50	12.70	2.45	0.68	1.49	4.83	1.80	9.38	2.51	4.29	0.76	1.28
外层平均	1523.22	201.12	1724.34	7.57	1.35	0.72	1.38	3.79	1.82	7.76	2.16	2.12	0.78	1.20
疏松层平均	1646.62	156.63	1803.25	10.51	2.34	0.71	1.41	3.77	1.66	7.13	2.09	3.61	0.77	1.22
亮煤层平均	2398.49	197.84	2596.34	12.12	2.41	0.67	1.52	5.25	1.65	8.76	2.63	4.38	0.76	1.32
成岩型结核	568.09	101.35	669.44	5.61	1.17	0.78	1.14	2.09	1.89	5.08	1.38	1.39	0.77	0.99
水成结核	1492.42	169.37	1661.79	8.81	1.80	0.72	1.23	3.53	1.64	7.11	1.96	2.66	0.73	1.04
玄武岩	222.73	34.70	257.43	6.42	0.66	0.90	1.22	3.92	2.10	9.69	1.98	0.99	0.98	1.21

注: (La/Sm)<sub>N</sub> 等为CI球粒陨石标准化后的比值, CI球粒陨石数据引自Boynnton, 1984; 结核数据由“大洋一号”和“海洋四号”从东太平洋海盆区(CC区)和中太平洋海山区(2900~3300 m) 采得, 引自文献姜学钧等, 2004;  $\delta$ Ce=2Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub>+Pr<sub>N</sub>),  $\delta$ Eu= 2Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub>+Gd<sub>N</sub>),  $\delta$ Gd=2Gd<sub>N</sub>/(Eu<sub>N</sub>+Tb<sub>N</sub>)。

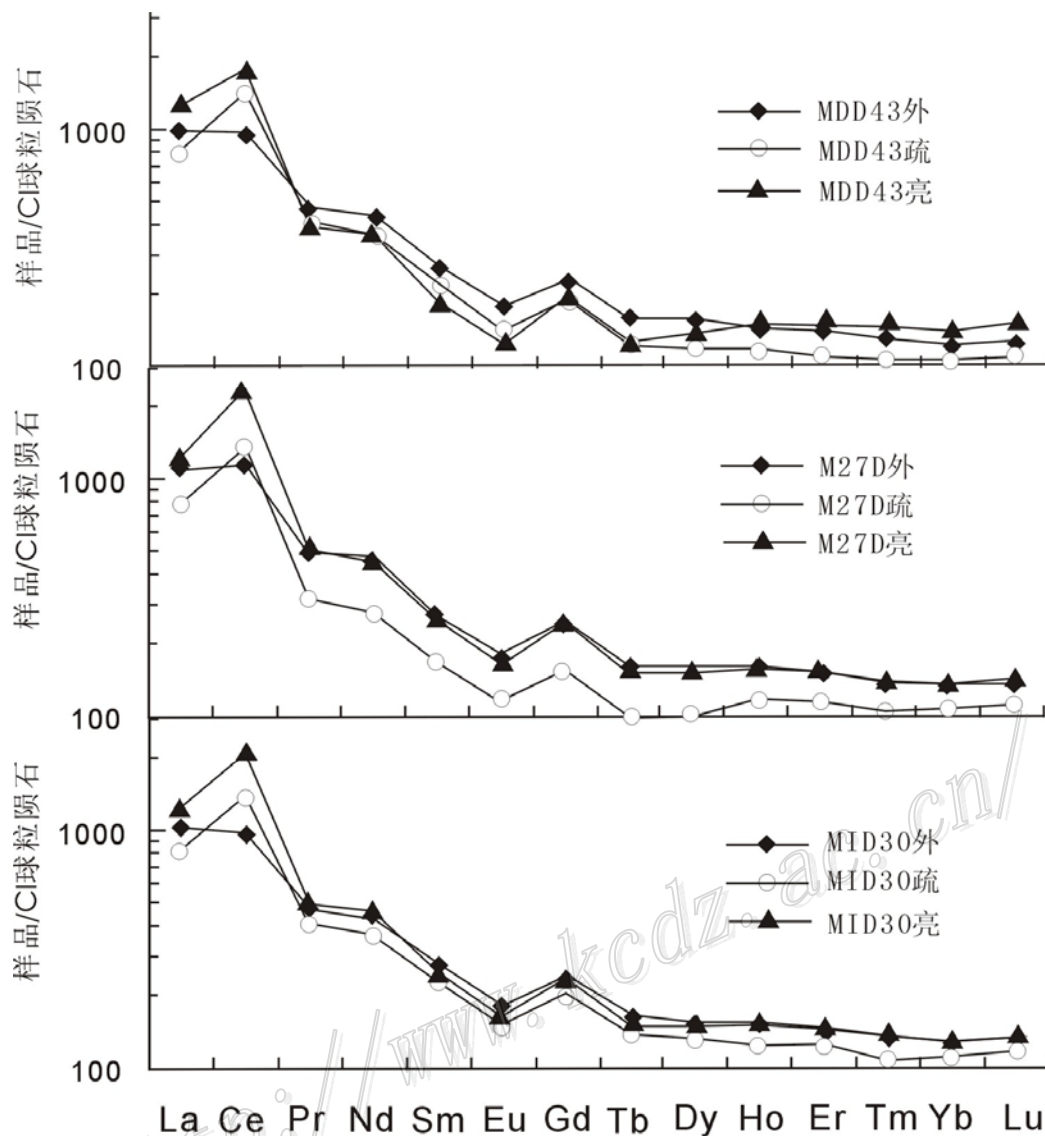


图 1 富钴结壳各壳层 CI 球粒陨石标准化配分曲线

CI 球粒陨石据 Boynton, 1984; 热液流体 HR22B4、CY8219G2 为 EPR13°N 样品 (据 Douville et al.,1999; 陨石和海水据王中刚等, 1989)

Fig. 1 Chondrite-normalized REE patterns of individual layers in ferromanganese crusts from West Pacific Ocean  
CL Chondrite REE data after Boynton, 1984; hydrothermal fluids HR22B4, CY8219G2 after Douville et al.,1999; meteorites and sea water data after Wang et al., 1989

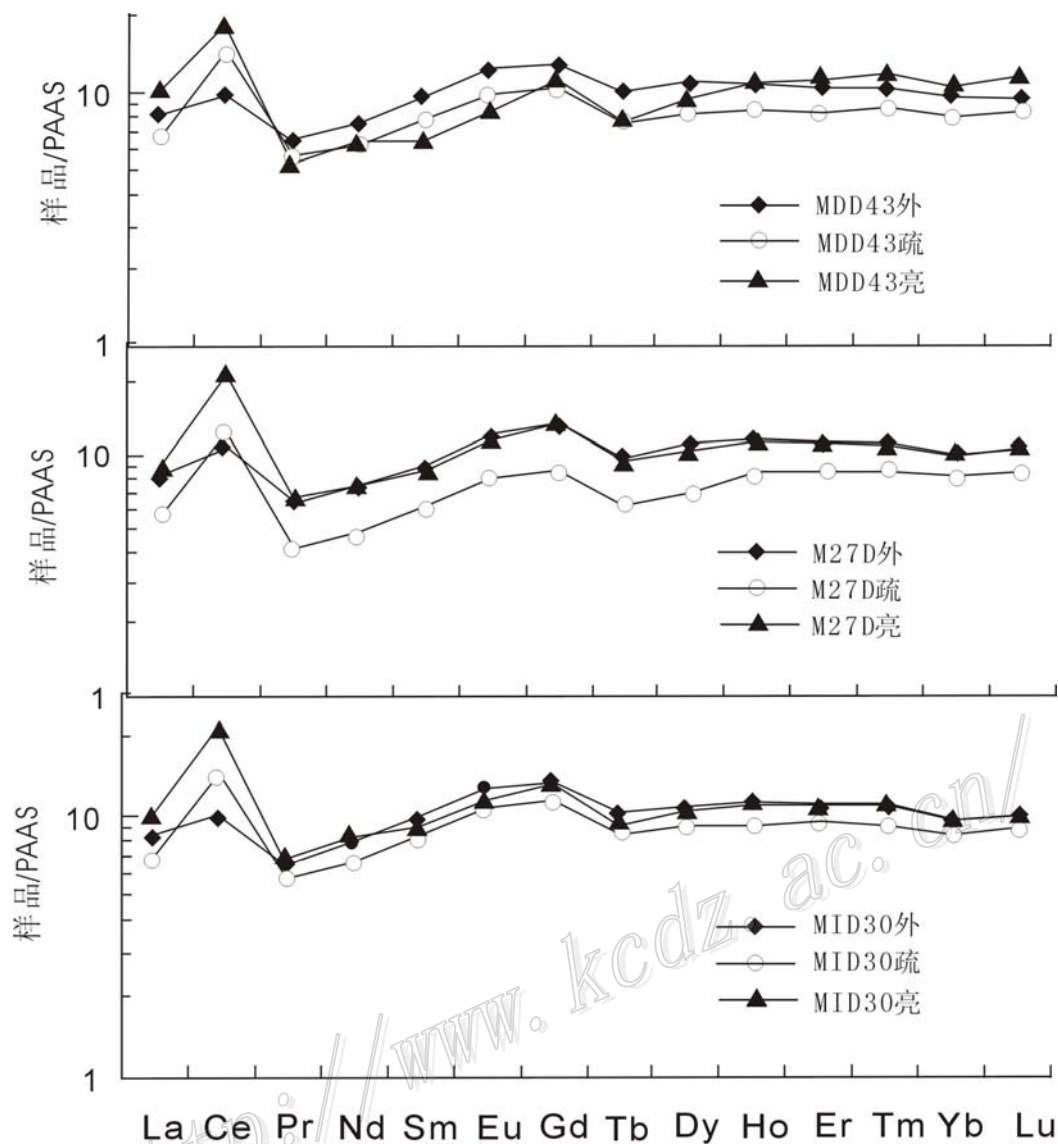


图2 富钴结壳各壳层澳大利亚后太古代页岩 (PAAS) 标准化配分曲线

(PAAS 据 McLennan, 1989)

Fig.2 Post Archaean Australian Shale (PAAS) -normalized REE patterns of ferromanganese crusts in West Pacific Ocean

(PAAS value from McLennan, 1989)

此外, 图3显示, 结壳各层 REE 组成平均值的球粒陨石标准化配分模式与多金属结核、海底玄武岩、海水、热液流体、陨石等相比, 可见结壳 REE 组成和水成海底铁锰结核具有相似性, 而其  $\delta\text{Ce}$  与海水和基岩玄武岩具有明显的镜像效应, 与海底热水和陨石却相差甚大。为了进一步研究水成结核与富钴结壳之间的关系, 笔者使用了姜学钧等 (2004) 的水成结核的稀土元素组成 (表1) 对所研究的三层富钴结壳样品进行标准化。从图4可以看出, 富钴结壳和水成结核存在一定的区别, 外层和成岩型结核具有相似的负 Ce 异常, 分别为 0.76 和 0.61, 而疏松层和亮煤层具有明显的 Ce 正异常, 分别为 1.31 和 1.40。而外层和疏松层  $\delta\text{Gd}$  分别为 1.3 和 0.87, 但亮煤层和成岩型结壳却没有表现出明显异常。此外, 从稀土元素总量来看, 相比水成结核, 外层和亮煤层较高, 而疏松层略低。

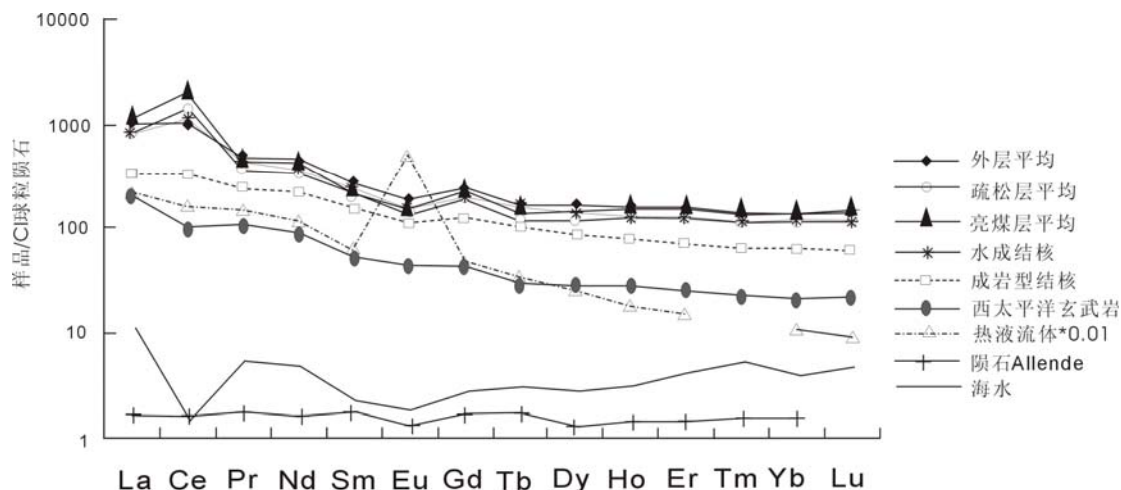


图 3 不同壳层富钴结壳、多金属结核 REE 球粒陨石标准化曲线对比图

Fig.3 Comparison among Chondrite-normalized REE patterns of different layers in ferromanganese crusts and polymetallic nodules

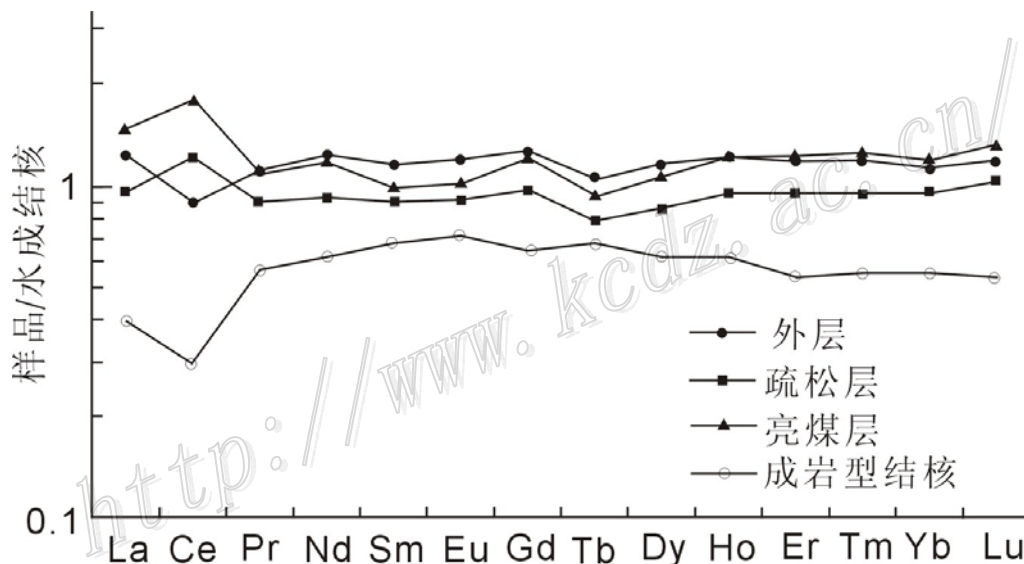


图 4 不同壳层结壳和成岩型结核稀土元素以水成结核标准化配分曲线

Fig.4 REE abundance patterns normalized to hydrogenic polymetallic nodules for the ferromanganese crusts from the west Pacific Ocean. The contents of REE in hydrogenic polymetallic nodules (after Jiang et al., 2004)

### 3.3 REE 间的比值及相关性

从具代表性元素间的比值及相关性图解（表 1，图 5）来看，外层、疏松层到亮煤层呈逐渐增加的趋势，且 $(Ce/Pr)_N$ 和 $(La/Pr)_N$ 呈正相关关系，而 $Eu/Eu^*$ 和 $Gd/Gd^*$ 没有明显的相关性。在散点图（图 6）上，各元素的含量大多落在结壳范围内，在Ce-Nd图上，外层明显落在结壳与海水之间，而在La-Nd图上，三层都落在结壳与海水之间，尤其是亮煤层，部分落在海水范围内。

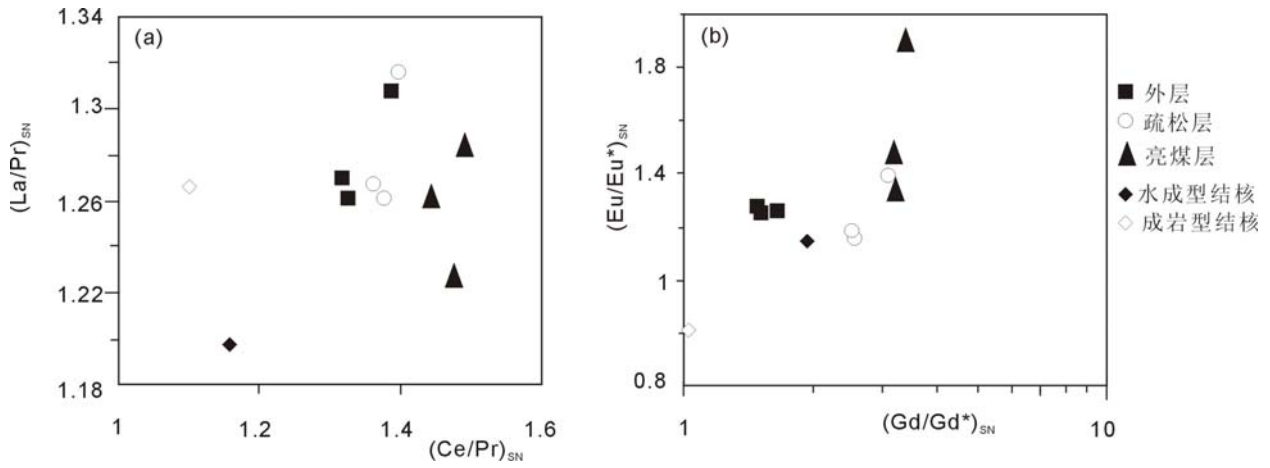


图5 富钴结壳各壳层和不同类型的结核(Ce/Pr)<sub>SN</sub>-(La/Pr)<sub>SN</sub>和Gd/Gd\*-Eu/Eu\*相关图

Fig.5 Correlation diagram of  $(Ce/Pr)_{SN}-(La/Pr)_{SN}$  and  $Gd/Gd^*-Eu/Eu^*$  in different layers of the ferromanganese crusts and hydrogenic polymetallic nodules

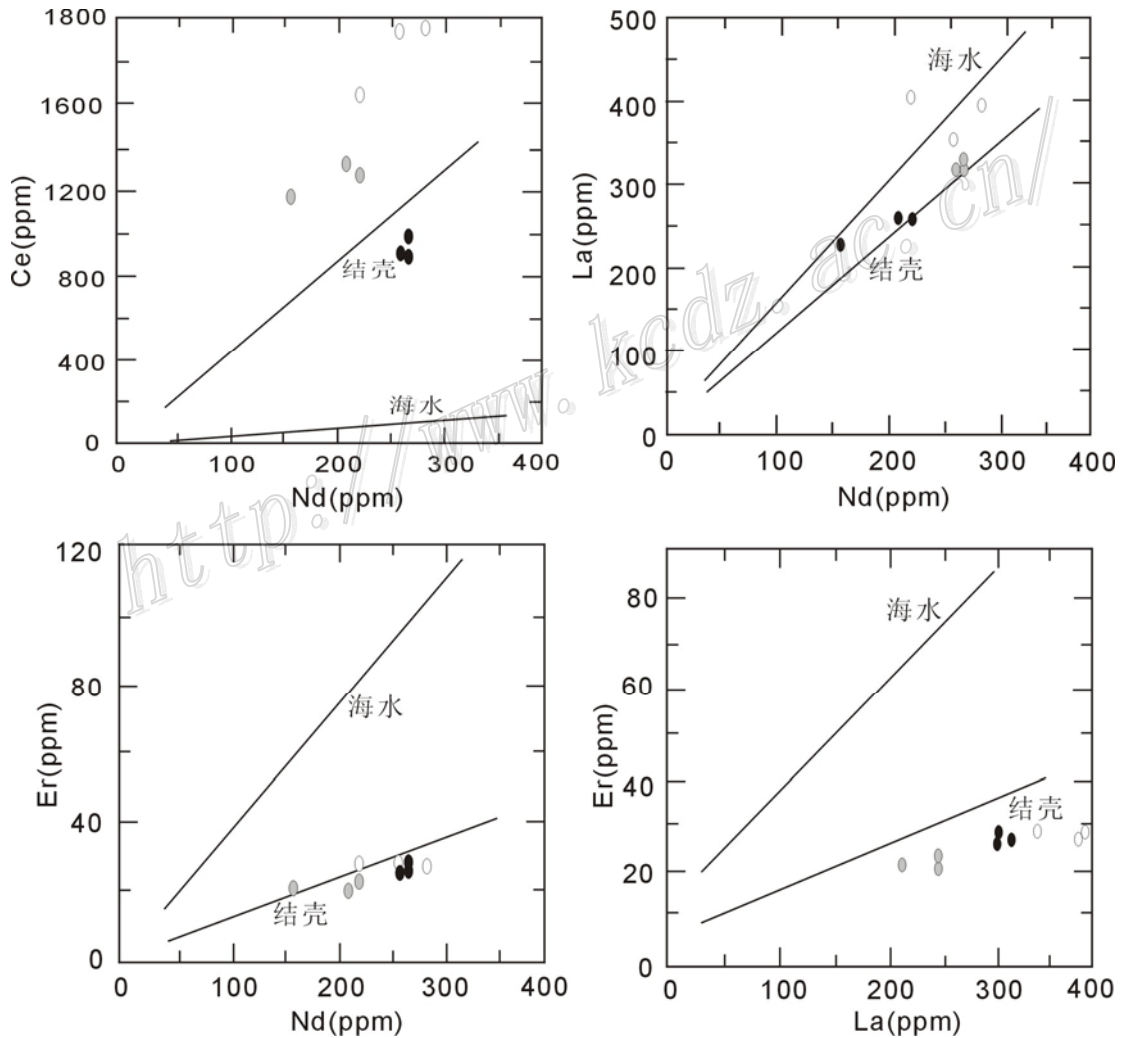


图6 富钴结壳中 Ce-Nd、La-Nd、Er-Nd 和 Er-La 关系图

(结壳线和海水数据来自 Bogdanov, 1995)

Fig.6 Correlation diagram of Ce-Nd, La-Nd, Er-Nd and Er-La in ferromanganese crust

(the crust line and sea water data after Bogdanov, 1995)



## 4 讨 论

### 4.1 REE 的地球化学特征

REE在自然界中多以稳定三价氧化态出现,是反映地质与地球化学作用的良好指示剂,而REE间内部差异又为具体地球化学过程和环境变化提供了依据。国内外在富钴结壳稀土元素研究方面有不少报道(王中刚等,1989;何高文等,2001;潘家华等,1999;2002;赵宏樵,2003;姜学钧等,2004;白志民等,2004;薛婷等,2008;be Baar et al.,1983;Aplin,1984;Elderfield,1988;De Carlo et al.,1992;Bogdanov et al.,1995;Bau et al.,1996;Douville et al.,1999),结果显示富钴结壳中REE高度富集, $\Sigma\text{REE}$ 一般高于 $1\ 000\times 10^{-6}$ ,而Y一般高于 $1\ 00\times 10^{-6}$ ,配分模式具有明显的一致性,且显示正Ce异常和轻稀土元素的富集,而与海水中普遍的负Ce异常和重稀土元素富集成镜像关系,从而普遍认为结壳中的REE主要来源海水,由铁锰氧化物和碳氟磷灰石等吸附而进入结壳,Ce的正异常反映了结壳形成于较强氧化的环境,Y的富集与磷酸盐化有关。本文对采自西太平洋三层结壳样品稀土元素ICP-MS分析得出了相似的结果,但发现结核和结壳同是海底沉积的产物,但稀土元素方面却有不同。张丽洁等(2001)认为特定的矿物组成造成结核和结壳元素组成的差异,最明显的是Co和稀土元素含量在结壳中显著升高,Mn、Ni和Cu等降低,而西太平洋富钴结壳各壳层主要矿物是水羟锰矿,次要矿物有磷灰石、石英、长石与粘土矿物等,亮煤层含有一定量的磷灰石,基本不含碎屑矿物,外层和疏松层含有少量的碎屑矿物(石英和斜长石)(何高文等,2005),且大部分的老结壳有磷酸盐化现象,这种现象使老结壳的稀土元素总量和Ce含量高于新结壳,但未显著改变其稀土元素配分模式和分馏特征(潘家华等,2002)。而从本文数据(表1)可以得出,从亮煤层到疏松层,其氧化环境变化不大,即 $\delta\text{Ce}$ 变化不大,但轻稀土元素La的含量下降。而从疏松层到外层, $\delta\text{Ce}$ 剧减,(La/Yb)<sub>N</sub>增加,其中 $\delta\text{Ce}$ 的减少部分由La增加引起。为了更直观的分析元素递变的规律,按Michael计算出来的参数看(图7),(La/Pr)<sub>SN</sub>的值从亮煤层到疏松层降低,但疏松层到外层却变化不大。(Ce/Pr)<sub>SN</sub>的值从亮煤层一直到外层减少,但是,相对而言从疏松层到外层减少的速度要快很多,说明从疏松层到外层,其氧化环境向还原环境转化,而磷酸盐形成于还原环境,它的存在意味着富钴结壳生长作用间断(潘家华等,1999),所以,这种环境的改变有助于磷酸盐化作用发生,而(Eu/Pr)<sub>SN</sub>也有微弱的增加。但(Gd/Pr)<sub>SN</sub>变化不明显,亦表现微弱的正异常,可能是Gd<sup>3+</sup>比其邻近的稀土元素具有更稳定的电子结构,而Gd和Y的正异常可能是其表面的无机络合物的吸附作用引起的(Bau et al.,1996)。

### 4.2 Ce异常与古海洋环境

富钴结壳在海底基岩上以几mm/Ma的速率缓慢生长,并记录了成矿环境、海洋环境及全球变化的长期历史,如结壳生长的物质来源、古大洋环流、古海洋氧化还原电位、海洋古生产力、古气候的变迁等等。这些信息多保存在元素及同位素的组成与地球化学特征中。REE作为一个整体,元素之间具有相似的地球化学行为,在地质作用中常常同时出现而不发生分离。Ce是一个例外,它在海水中容易发生明显的氧化,呈不溶的四价态而优先沉淀,从而产生强烈的与其他REE的分馏效应。Goldberg等(1963)首先发现了海底Fe-Mn结核中有Ce的富集,提出Ce从海水中析出并聚积在这些自生矿物相中,后来对大洋海水的研究证实了这个观点。Klinkhammer(1983)对热水活动区Ce异常的研究进一步支持了Ce与Fe、Mn相共沉淀的机理。由于Ce<sup>3+</sup>氧化为不溶的Ce<sup>4+</sup>,可以认为Ce异常的变化与底层海水的氧化还原电位有关。根据不同的热力学数据得出,Ce<sup>3+</sup>的氧化可以出现在大部分海洋环境,现代的开阔大洋都是以负Ce异常为特征(伊海生等,1995)。由于吸附作用是将溶于海水中的REE转移至沉积物的主要机制,所以古海洋中REE的标型特征和底层水的氧化还原条件波动也记录在这些海相水成化学沉积物中。本文的三层结壳中,自亮煤层到外层, $\delta\text{Ce}$ 值递减,但疏松层到外层快速减少,Ce<sub>SN</sub>由亮煤层到外层一直递减。Elderfield等(1988)研究表明Fe-Mn结壳中的REE来源于氧化的海水环境,并显示明显的Ce<sub>SN</sub>异常。Moffett等(1990)把Ce<sup>3+</sup>的氧化作

用称为缓慢反应的动力学过程,它比大的正 $Ce_{SN}$ 异常的水成结壳具有更高的沉积速度。而以较低的 $(Ce/Pr)_{SN}$  (如 1.03) 的Mariana Island Arc相对高的生长速度可理解为来源于热液流体。所以,本文样品中REE主要来源于氧化海水环境,且亮煤层的沉积速度较疏松层要低,而外层不排除有少部分热液流体的加入。

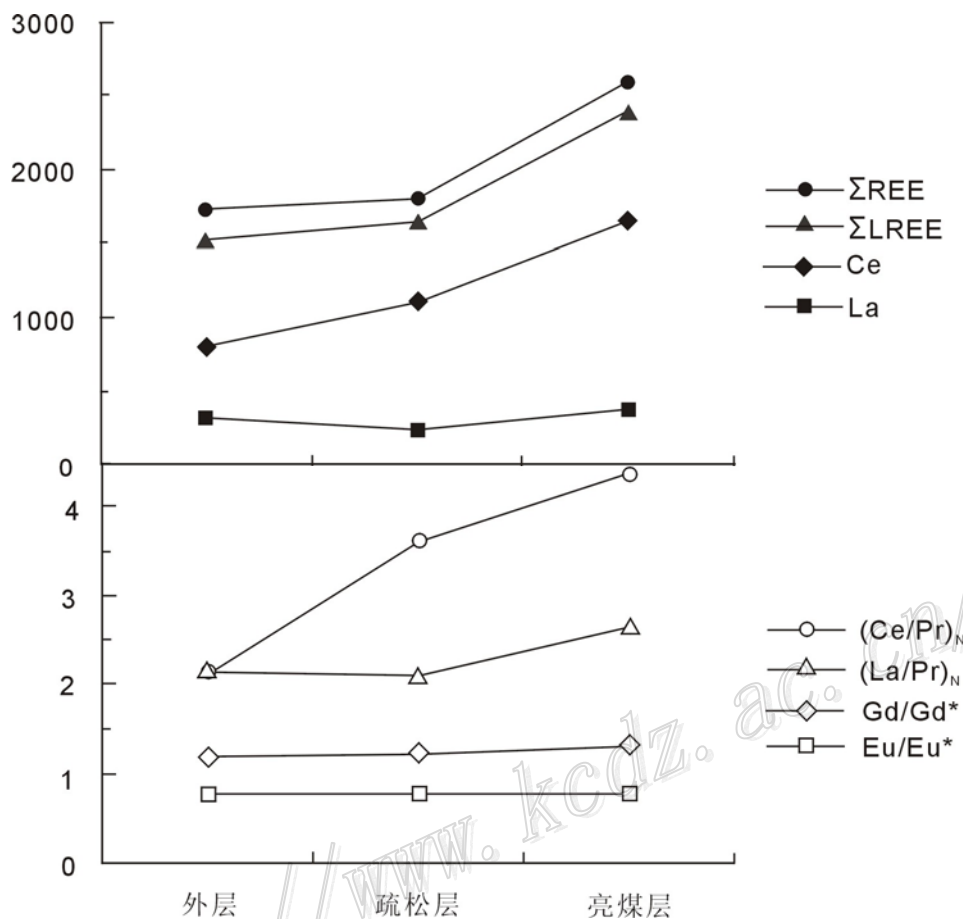


图7 结壳各层之间稀土元素参数变化图

Fig.7 Variation of REE parameters from outer layers to inner layers of ferromanganese crusts from west Pacific Ocean.

#### 4.3 主要的物质来源

富钴结壳是生长在海底海山上的壳状沉积物,故其生长可能与海水和基岩都有关系。对于结壳与基岩的关系,国内外有不少的报道(朱克超等, 1999; 陈建林等, 2004; Hein et al., 1988)。陈建林等(2004)对中太平洋海山富钴结壳和基岩的关系进行了研究, 结果发现, 基岩对结壳中元素的影响是间接的, 主要作用于结壳的生长、厚度和壳体的形态上。结壳中物质成分的来源主要是海水, 但是, 海水的组成受到多渠道来源物质共同影响, 如玄武岩的海解、海底热液喷发、陆源物质供应以及地外物质加入等; 潘家华等(1999)通过对西太平洋的富钴结壳区域地质背景以及矿物岩石地球化学的研究发现, 西太平洋主要是水成的富钴结壳, 且具有总稀土元素含量大, 具有明显的Ce正异常, 本文的La-Ce图也同样得出了这个结论。样品中的La/Ce比值介于0.20~0.41之间(表1, 图8), 这个结果接近于Fe-Mn的水成结壳(0.25左右), 而低于热液结壳和海水(2.8左右)。另外亮煤层的3个样品相对分散一点, 但都接近水成者, 疏松层和外层相对集中, 疏松层位于水成范围以内, 而外层却位于海水和水成之间, 说明富钴结壳在成矿的

过程中,成矿机制由单一的水生成因可能逐渐转变为有海水和热液参与,这在稀土元素的配分曲线上也有所反映,相对亮煤层和疏松层来说,外层的  $\delta\text{Ce}$  较低。

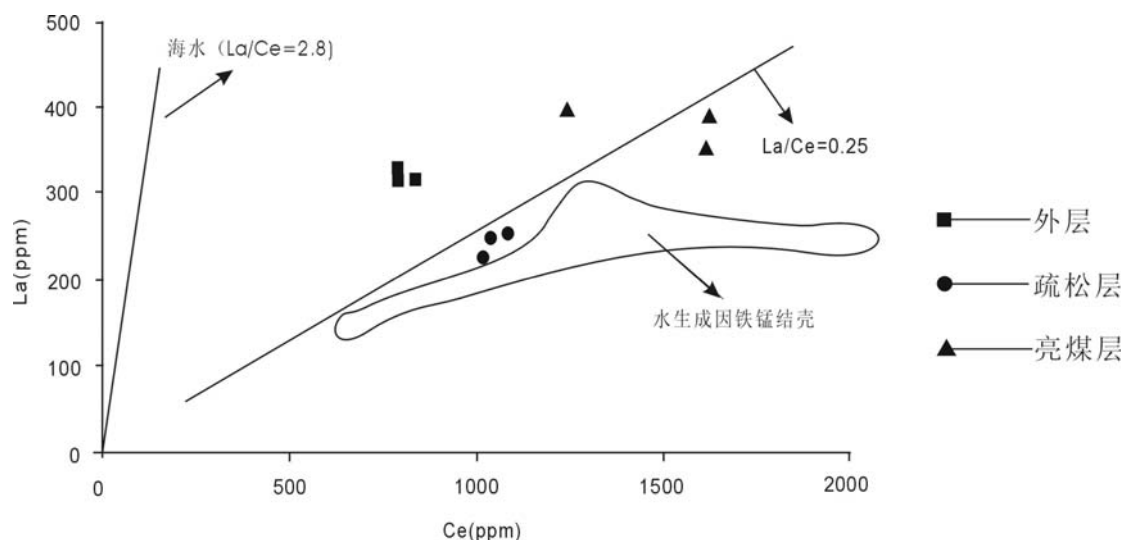


图 8 西太平洋富钴结壳各层的 La-Ce 图 (底图据 Nath et al., 1997)

Fig.8 La versus Ce diagram of ferromanganese crusts in west Pacific Ocean (after Nath et al., 1997)

## 5 结 论

(1) 西太平洋三层富钴结壳各壳层之间稀土元素配分模式具有相似性,且都具有较高的稀土元素总量,  $\sum\text{REE}$  为  $1\ 628.44 \times 10^{-6} \sim 2\ 741.50 \times 10^{-6}$ , 平均  $2\ 041.31 \times 10^{-6}$ , 且强烈富集轻稀土元素,轻、重稀土元素分异明显,同时具有Ce的正异常。

(2) 富钴结壳各壳层之间REE的含量和参数存在差异,  $\sum\text{REE}$ 、LREE/HREE、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Ce}/\text{Pr})_{\text{N}}$ 和  $(\text{La}/\text{Pr})_{\text{N}}$ 从亮煤层到疏松层到外层递减,但  $\sum\text{REE}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 和  $(\text{La}/\text{Pr})_{\text{N}}$ 从亮煤层到疏松层较疏松层到外层递减速度快很多,而La的含量由亮煤层到疏松层急剧减少,由疏松层到外层缓慢增加。 $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ 大致不变。

(3) 与多金属结核相比,亮煤层和疏松层具有正Ce异常,而外层和成岩型结核具有负Ce异常,说明结壳外层的沉积氧化环境较亮煤层和疏松层已变得更还原。

(4) 富钴结壳中稀土元素的来源主要是海水,与天外物质如陨石关系不大,其成矿机制由单一的水生成因逐渐转变为有海水和热液参与。

**志 谢** 样品采集过程中得到国土资源部广州海洋地质调查局样品室的大力协助,测试过程得到南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室陆建军教授和高剑锋老师的协助与指导,同时得到中国大洋协会周宁处长和田赤英女士、广州海洋地质调查局杨胜雄总工和黄永祥总工、中国科学院广州地球化学研究所周怀阳研究员等的大力支持,谨致谢忱!

## 参考文献

- 白志民, 王英滨, 姜波, 等. 2004. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态. 地学前缘, 11(2): 387-392.
- 陈建林, 马维林, 武光海, 等. 2004. 中太平洋海山富钴结壳与基岩关系的研究. 海洋学报, 26(4): 71-79.
- 何高文, 薛婷, 孙晓明, 等. 2005. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 24(2): 125-129.
- 何高文, 赵祖斌, 朱克超, 等. 2001. 西太平洋富钴结壳资源. 地质出版社.
- 姜学钧, 林学辉, 姚德, 等. 2004. 不同成因的海洋铁锰氧化物沉积物中稀土元素的地球化学特征. 海洋科学, 28(7): 7-12.
- 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. 地球学报, 20(1): 47-54.
- 潘家华, 刘淑琴. 2002. 大洋磷酸盐化作用对富钴结壳元素富集的影响. 地球学报, 23(5): 403-407.
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义. 矿床地质, 23(4): 484-493.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 薛婷, 孙晓明, 张美, 等. 2008. 西太平洋海山富钴结壳稀土元素(REE)组成原位 LA-ICPMS 测定. 岩石学报, 24(10): 2423-2432.
- 伊海生, 彭军, 夏文杰. 1995. 扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录. 沉积学报, 13(4): 131-137.
- 张丽洁, 姚德, 崔汝勇. 2001. 海底铁锰结核和结壳物质组成特征及其形成控制因素. 海洋地质动态, 17(9): 1-4.
- 赵宏樵. 2003. 中太平洋富钴结壳稀土元素的地球化学特征. 东海海洋, 21(1): 19-26.
- 朱克超, 李扬, 赵祖斌. 1999. 麦哲伦海山区 MA, MC 海山玄武岩基岩的岩石学特征. 海洋地质与第四纪地质, 19(4): 11-19.
- Rollison Hugh R (杨学明等译). 2000. 岩石地球化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社.
- Aplin A C and Cronan D S. 1985. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2): 427-436.
- Aplin A C. 1984. Rare earth element geochemistry of central Pacific ferromanganese encrustations. *Earth and Planet Sci. Letts*, 71: 13-22.
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 60(10): 1709-1725.
- Bogdanov Y A, Bogdanova O Y, Dubinin A V, et al. 1995. Composition of ferromanganese crusts and nodules at northwestern Pacific guyots and geologic and paleoceanographic considerations, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 144: 745-768.
- De Baar H J W, Bacon M P and Brewer P G. 1983. Rare earth element distributions with positive cerium anomaly in the western North Atlantic. *Nature*, 301: 321-327.
- De Carlo E H and McMurtry G M. 1992. Rare earth element geochemistry of seamount ferromanganese deposits from the Hawaii Archipelago. *Chemical Geology*, 95: 235-250.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, et al. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627-643.
- Elderfield H. 1988. The oceanic chemistry of rare-earth elements. *R. Soc. Lond. A* 325: 105-126.
- Elderfield H. et al. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214-219.
- Goldberg E D, et al. 1963. Rare-Earth distributions in the Marine environment. *J. Geophys. Res.*, 68: 4209-4217.
- Halbach P, Kriete C, Prause B, et al. 1989. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. *Chemical Geology*, 76: 95-106.
- Hein J R, William C S and Davis A S. 1988. Cobalt and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rock from the Marshall Island. *Marine Geology*, 78: 1255-283.
- Klinkhammer G, et al. 1983. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, 305: 185-188.
- Koschinsky, Stascheit A, Bau M, et al. 1997. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 61(19): 4079-4094.
- Moffett J W. 1990. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature*, 345: 421-423.
- Nath B B, Pluger W L and Roelandts I. 1997. Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese incrustations from the Rodriguez triple junction, Indian Ocean. *Geological Society of London, Special Publication*, 119: 199-211.
- Rollison H R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific and Technica. 1-352.