

东菲律宾海新型铁锰结壳中元素的赋存状态

徐兆凯^{1,2,3,4}, 李安春¹, 于心科¹, 蒋富清¹, 孟庆勇^{1,4}

1. 中国科学院海洋研究所, 海洋地质与环境重点实验室, 山东青岛 266071

2. Department of Oceanography, Kunsan National University, Kunsan 573701, Republic of Korea

3. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东烟台 264003

4. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 为了解东菲律宾海新型铁锰结壳中元素的赋存状态, 采用化学提取方法对 3 个结壳样品进行了物相分析。不同类型结壳中成矿和稀土元素的赋存状态总体一致, 表明它们形成于相近的地质和海洋环境中。成矿元素中的 Fe 和 Cu 绝大部分赋存在残渣态中, Mn、Co 和 Ni 则主要赋存在锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态中, 并且埋藏型结壳样品锰氧化物结合态中赋存了相对更高比例的成矿元素。三价稀土元素主要集中在锰氧化物结合态中。两个沉积物表层结壳样品中的 Ce 主要集中在残渣态中。而埋藏型结壳样品中的 Ce 则主要赋存在锰氧化物结合态中, 这可能与该样品此相态中赋存了相对较多的 Mn 有关。呈碳酸盐结合态和有机结合态的稀土元素含量仅各占稀土总量的 1% 左右, 表明两者对结壳中稀土元素的富集作用很小。

关键词: 成矿元素; 稀土元素; 赋存状态; 新型铁锰结壳; 东菲律宾海。

中图分类号: P736

文章编号: 1000-2383(2008)03-0329-08

收稿日期: 2007-12-28

Elemental Occurrence Phases of the New-Type Ferromanganese Crusts from the East Philippine Sea

XU Zhao-kai^{1,2,3,4}, LI An-chun¹, YU Xin-ke¹, JIANG Fu-qing¹, MENG Qing-yong^{1,4}

1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

2. Department of Oceanography, Kunsan National University, Kunsan 573701, Republic of Korea

3. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

4. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: To understand the elemental occurrence phases in the new-type ferromanganese crusts from the East Philippine Sea, chemical extraction method has been utilized to analyze the occurrence phases in three crusts. The occurrence phases of metallic elements and rare earth element (REE) in different types of crusts are coherent as a whole, indicating that they were formed in similar geologic and oceanic conditions. Among the metallic elements, Fe and Cu mainly concentrate in the residual phase, while Mn, Co and Ni mainly concentrate in the manganese oxide phase, organic phase and residual phase. Besides, the manganese oxide phase of the buried crust has higher metallic element proportion. The trivalent REEs mainly concentrate in the manganese oxide phase. Ce mainly concentrates in the residual phase of two crusts on the sediment surface. While Ce mostly concentrates in the manganese oxide phase of the buried crust, which perhaps is associated with the higher Mn content in its manganese oxide phase. The REE contents in the carbonate phase and organic phase are only about 1% of the total REE respectively, which indicates that they have little impact on the enrichment of REE in the crusts.

Key words: metallogenetic element; rare earth element; occurrence phase; new-type ferromanganese crust; East Philippine Sea.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 90411014); 国家重点基础研究与发展计划项目 (No. 2007CB815903); 国家自然科学基金面上项目 (Nos. 40576032, 40506016); the Brain Korea 21 Program (Modern Sedimentation on Yellow and East China Seas) of Korea.

作者简介: 徐兆凯 (1978—), 男, 博士, 从事海洋地质学研究. E-mail: zhaokaixu@126.com. **通讯作者:** 李安春, E-mail: acl@ms.qdio.ac.cn

0 引言

铁锰结壳是继多金属结核之后出现的又一极具潜在经济价值的水下固体矿产资源,同时也是古海洋学和全球变化研究的理想“化石”,因而受到了人们的广泛关注(Manheim, 1986; Banakar *et al.*, 2003; 李日辉和程振波, 2004; Fu *et al.*, 2005; Ling *et al.*, 2005; 徐兆凯等, 2006a).

20 世纪 80 年代以来,许多研究者对海山铁锰结壳的元素丰度、组成、物源、成因及形成演化等进行了较为系统的研究,并取得了丰硕的成果(De Carlo and McMurtry, 1992; 梁宏锋等, 1994; 何高文等, 2001; 武光海等, 2001; 赵宏樵, 2003; 李日辉和程振波, 2004; 赵广涛等, 2004). 但对结壳中元素赋存状态的研究则相对较少(Koschinsky and Halbach, 1995; 白志民等, 2004; 邓大为, 2004).

赋存状态分析又名物相分析. 结壳成因研究以及可利用资源的深层次发掘都需要对其赋存状态进行大量而细致的研究. 由于结壳矿物组分的结晶度较差且晶形较小,给仪器分析带来不便;相态的划分比较粗略,很难测定吸附态和有机态的物质含量,并且对微量元素的具体赋存状况也不能给以准确的描述. 因而在仪器分析的基础上,结合化学淋洗法的优点来研究结壳相态可以取得更好的效果,对了解元素的迁移、转化、生物效应、成岩成矿作用、物源及相关的沉积环境等具有重要的实际应用价值(邓大为, 2004).

传统意义上的铁锰结壳均分布于 3 500 m 水深以浅的海山基岩上. 本文的研究对象为东菲律宾海海底 4 000 ~ 5 000 m 水深、碳酸盐补偿深度(4 000 ~ 4 500 m; Ujiie, 1975)附近及以下致密一半固结沉积物表层的新型深水铁锰结壳. 其化学成分和沉积环境均与传统意义上的海山结壳明显不同

(徐兆凯等, 2006b). 其元素赋存状态是否和海山结壳相同? 是否也具有潜在的成因、物源及环境意义? 通过对研究区 3 块典型结壳样品的元素赋存状态分析,笔者对上述问题进行了探讨.

1 材料和方法

1.1 样品特征

新型结壳样品均取自东菲律宾海的帕里西维拉海盆(表 1),板状,厚 2~7 cm,顶面较光滑或呈细鲕粒状. 所分析样品均取自结壳顶部(0~5 mm).

X 射线粉晶衍射分析结果表明,结壳中的主要结晶矿物为水羟锰矿,石英、长石、粘土矿物、钙十字沸石、磷灰石和云母等含量较少,并且各样品 X 射线衍射曲线的背景均较强,而结晶矿物的衍射强度相对较弱,表明样品中有大量的非晶态物相存在. 此外,衍射谱线中没有出现较明显的铁的氢氧化物的特征峰(徐兆凯等, 2006b).

结壳的化学成分分析结果表明,与海山(海脊)水成结壳相比,其 Mn、Co、Ni 含量及 Mn/Fe 比均略偏低,而 Fe 和 Cu 含量则偏高(徐兆凯等, 2006b). 这与以往研究所得出的水成结壳中 Mn、Co、Ni 元素含量往往随水深的增大而减少但 Fe、Cu 的变化却往往相反的结论相一致,同时也表明结壳样品中含有大量的非晶态 FeOOH(梁宏锋等, 1994; 白志民等, 2004; 初凤友等, 2005).

成因分析结果表明(徐兆凯等, 2006b),结壳中主要组成元素的分配系数的倒数(C_{sw}/C_{Mn})与这些元素在海水中的平均滞留时间(t)对数值之间存在强的正相关关系($r=0.98$),表明在海水和结壳化学组成间存在较强联系,并证实了结壳中这些元素的水成成因. 由此可知,所研究结壳样品均为水成成因,其物质组成主要来自于同期海水,同时也受一定

表 1 新型铁锰结壳样品特征
Table 1 Characteristics of the new-type ferromanganese crusts

样品	经纬度	水深(m)	取样位置	颜色	致密程度	成矿元素丰度	同站表层沉积物特征	
							pH	Eh (mV)
发育较好结壳	17°53. 27'N 136°46. 47'E	4 837	沉积物表层	黑	致密	高	7. 54	161
发育较差结壳	18°41. 23'N 137°52. 31'E	4 650	沉积物表层	褐黑	较疏松	低	7. 44	127
埋藏型结壳	17°36. 68'N 138°58. 49'E	4 162	沉积物中 (17~19 cm)	褐黑	较致密	较高	7. 28	131

程度的碎屑物质的影响(Wen *et al.* , 1997; 徐兆凯等,2006b).

1.2 样品处理与测试

结壳各组分中的元素按来源可分成两大类:一类来自陆源和海底火山碎屑,存在于各种硅酸盐矿物的晶格中,称为碎屑来源;另一类是通过化学和生物作用,以直接或间接的方式从海水中析出,为水成物质来源.在水成沉积物中,元素主要通过下列 4 种方式从海水中析出:(1)被较强吸附性的固体物质(如铁锰的氧化物、铝的氢氧化物和粘土矿物等)吸附;(2)以碳酸盐沉积;(3)以铁锰(含水)氧化物形式直接沉积或覆盖于碎屑颗粒表面上;(4)被有机质所吸附或形成有机金属络合物.对元素赋存在各种矿物相的分析方法将采用选择性化学溶解法,它作为分析化学的一个分支已成为研究矿产资源物质组成不可缺少的一种手段(Koschinsky and Halbach, 1995; 白志民等, 2004;邓大为,2004;郑刘根等,2007).

本文采用的分级提取过程如图 1 所示.
样品处理使用的试剂均为优级纯,水为二次去离子水. Fe 元素含量由国家地质实验测试中心采用 IRIS ADVANTAGE 型 ICP-AES 测定, Mn、Cu、

Co、Ni 和稀土元素含量由 TJA-(VG)PQ EXCELL 型 ICP-MS 测定.

2 结果

本研究共测定了 3 个结壳样品中 5 种主要成矿元素 Fe、Mn、Cu、Co 和 Ni 及稀土元素在不同物相中的含量. 由于它们是铁锰结壳中主要的经济元素, 故此对结壳中这些元素赋存状态的研究具有重要意义. 可使笔者了解它们在研究区结壳中的分布、存在形式及其对结壳成因的潜在意义. 不同物相中各元素的测试结果如表 2 和表 3 所示.

3 讨论

3.1 结壳中成矿元素的赋存状态

Fe 元素主要赋存于残渣态中,即非晶质 FeOOH、硅酸盐碎屑矿物和粘土矿物中(Koschinsky and Halbach,1995; 黄永样等,1997;白志民等, 2004;邓大为,2004). 在该相中的Fe占Fe总量的

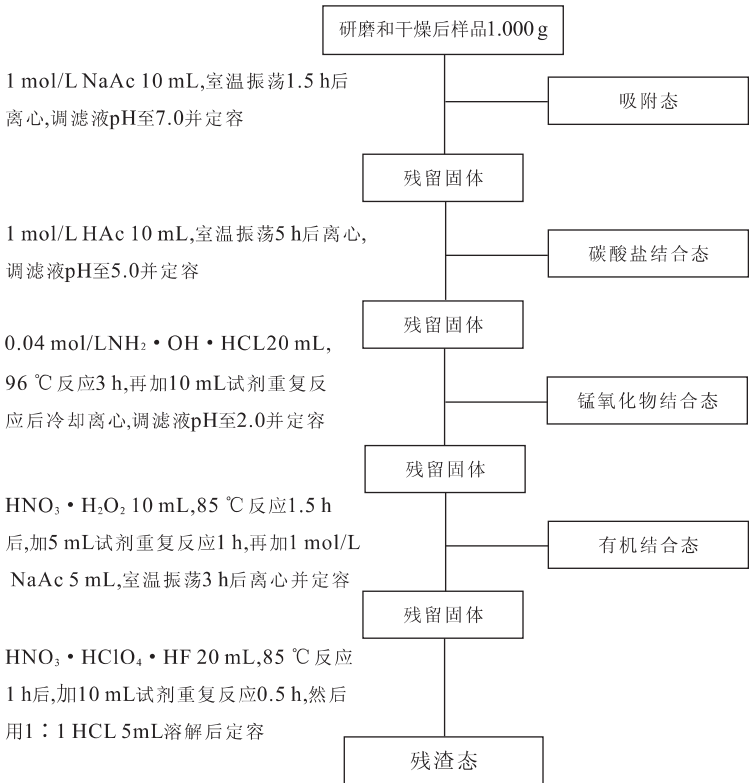


图 1 元素赋存状态分析实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart used in the elemental occurrence phase analysis

表 2 新型铁锰结壳中不同赋存状态 Fe、Mn、Cu、Co 和 Ni 测试结果(%)

Table 2 Analysis results of Fe, Mn, Cu, Co and Ni in different phase of the new-type ferromanganese crusts

样品		Fe	Mn	Cu	Co	Ni
发育较好结壳	A ₁	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₁	<0.1	0.4	2.6	<0.1	2.4
	F ₁	13.5	31.6	32.0	45.5	62.1
	O ₁	<0.1	25.6	3.7	29.5	16.7
	R ₁	86.4	42.5	61.6	24.9	18.8
发育较差结壳	A ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₂	<0.1	0.3	1.6	<0.1	0.8
	F ₂	12.2	34.4	37.4	38.6	55.0
	O ₂	<0.1	37.5	11.6	36.5	29.0
	R ₂	87.7	27.8	49.4	24.8	15.2
埋藏型结壳	A ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₃	<0.1	8.4	1.2	<0.1	0.6
	F ₃	17.8	56.4	40.5	53.2	66.4
	O ₃	<0.1	31.6	7.4	22.7	19.7
	R ₃	82.1	3.6	50.9	24.1	13.3

注:A、C、F、O 和 R 分别表示吸附态、碳酸盐结合态、锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,下标 1、2 和 3 为样品编号。

表 3 新型铁锰结壳中不同赋存状态稀土元素测试结果(%)

Table 3 Analysis results of REE in different phases of the new-type ferromanganese crusts

样品		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
发育较好结壳	A ₁	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₁	1.9	0.4	1.7	2.0	2.3	2.5	2.6	2.3	2.2	2.2
	F ₁	68.2	33.9	60.4	59.3	57.2	59.0	58.5	59.3	59.2	59.2
	O ₁	1.8	1.5	1.4	1.5	1.8	1.8	2.3	2.3	2.5	2.9
	R ₁	28.1	64.0	36.4	37.2	38.7	36.7	36.5	36.0	36.0	35.6
发育较差结壳	A ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₂	1.4	0.3	1.3	1.4	1.6	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5
	F ₂	53.3	33.2	50.5	50.7	47.9	48.9	49.1	49.5	50.4	50.9
	O ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1
	R ₂	45.3	66.4	48.1	47.7	50.4	49.3	49.1	48.7	47.9	47.4
埋藏型结壳	A ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₃	1.6	0.3	1.6	1.9	2.4	2.6	2.6	2.5	2.3	2.4
	F ₃	76.3	62.8	76.6	77.7	77.6	79.5	78.2	80.2	81.4	82.0
	O ₃	2.0	1.6	1.7	1.9	2.4	2.6	2.9	2.8	3.0	3.2
	R ₃	20.1	35.2	20.0	18.4	17.6	15.3	16.3	14.5	13.3	12.4
样品		Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe	ΣCe/ΣY*	δCe	δEu
发育较好结壳	A ₁	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	4.1	8.39	1.32
	C ₁	2.1	1.8	1.9	2.0	3.2	1.3	1.0	0.4	0.39	1.04
	F ₁	58.6	57.3	58.9	61.8	77.1	49.5	45.1	0.7	1.07	1.05
	O ₁	3.1	3.4	3.6	4.2	4.7	2.0	1.6	0.4	1.95	0.91
	R ₁	36.2	37.5	35.6	31.9	14.9	47.1	52.3	2.1	4.03	1.01
发育较差结壳	A ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	0.92	2.24
	C ₂	1.4	1.2	1.2	1.4	2.1	1.0	0.8	0.4	0.52	1.05
	F ₂	50.8	49.6	50.0	52.4	67.8	44.2	40.3	0.7	1.27	1.04
	O ₂	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.6	1.17	1.00
	R ₂	47.6	49.0	48.6	46.0	30.0	54.7	58.8	1.5	2.81	1.03
埋藏型结壳	A ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.7	3.25	0.93
	C ₃	2.2	2.0	2.0	2.1	3.0	1.3	0.9	0.3	0.31	1.06
	F ₃	82.3	82.4	82.9	84.2	88.8	72.1	68.8	0.8	1.44	1.05
	O ₃	3.3	3.3	3.5	3.8	3.8	2.1	1.8	0.5	1.48	1.00
	R ₃	12.2	12.2	11.7	9.8	4.4	24.5	28.5	3.3	3.08	0.93

注:ΣREE、ΣCe 和 ΣY 分别代表稀土总量、轻稀土和重稀土总量,ΣCe/ΣY* 表示各相中 ΣCe/ΣY 与全样中 ΣCe/ΣY 的比值,δCe=Ce/Ce*=2Ce_{SN}/(La_{SN}+Pr_{SN}),δEu=Eu/Eu*=2Eu_{SN}/(Sm_{SN}+Gd_{SN}),SN 为页岩标准化(Byrne and Sholkovitz,1996)。

85.4%,最高可达87.7%,最低为82.1%;赋存在锰氧化物相(以水羟锰矿为主)中的Fe占总量的14.5%;而在其余几个相中的Fe含量极低,可以忽略不计。此外,研究区结壳中Fe元素价态的化学分析结果表明,其在结壳中基本上都是以三价形式存在,二价Fe含量极低。这也和研究区海底较强的氧化性环境相吻合(徐兆凯等,2006b)。根据Fe的pH-Eh图,Fe在海水中主要以低价形式存在,可氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,以质点形式漂浮在海水中,然后凝聚到结壳中。化学热力学计算也表明,Fe的上述转变是可能的(黄永样等,1997)。

Cu与Fe具有强的正相关性,这一点在物相分析中可清楚地看出(表2)。它同样主要赋存于残渣态中(表2),可占Cu总量的54.0%;其次为锰氧化物结合态中的Cu,占总量的36.6%;再次为有机结合态和碳酸盐结合态中的Cu,分别占总量的7.6%和1.8%;而吸附态中的Cu基本可忽略不计。

Mn元素的赋存情况相对复杂。赋存于锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态中的Mn分别占其总量的40.8%、31.6%和24.6%;此外在碳酸盐结合态中还赋存了3.0%的Mn;而吸附态中的Mn含量甚低。前人的研究证实海水(包括底层流)中沉积的Mn可大部分集中在化学沉积相中(黄永样等,1997;白志民等,2004;邓大为,2004),这也与笔者的物相分析结果相符,表明研究区结壳中的Mn主要是以化学沉积方式出现。

Co、Ni与Mn之间具有很强的正相关性(表2)。赋存在锰氧化物结合态中的Co和Ni分别占其总量的45.7%和61.2%;赋存于有机结合态中的Co和Ni分别占其总量的29.6%和21.8%;此外在残渣态中也赋存了24.6%的Co及15.8%的Ni。这表明研究区结壳中的Co和Ni与Mn一样也主要赋存于化学沉积相中,同时也说明有机质对研究区结壳中的Mn、Co和Ni具有较强的富集作用。

从上述讨论中可以看出海水中的主要成矿元素为Fe和Mn,在其被氧化成金属氧化物的过程中,它们对海水中各种微量成矿元素的富集作用是很明显的,尤其是锰氧化物结合态往往决定了一些化学元素在化学相中所占比例的高低。这是由于这一矿物相在通常的pH值下是带负电荷的,同残渣态相比,对带正电的金属离子具有更强的亲和力(黄永样等,1997)。这可能是所观测到的结壳中较小的过渡金属阳离子(如Co和Ni等)往往与锰氧化物结合

在一起的主要原因。同时也正是由于它们的物相变化决定了它们在海水中溶解、迁移和沉淀析出的能力。在上述分析的主要成矿元素中,Co和Ni都主要赋存于锰氧化物结合态中。Mn、Co、Ni和Cu又由于电负性较高,也都还可以与有机质相结合而形成有机化合物或络合物(黄永样等,1997)。

此外,尽管这5种成矿元素在各类结壳不同赋存状态中的分布特征基本相近,但同时不同结壳样品间也存在一定的差异。如在埋藏型结壳样品中,其锰氧化物结合态中赋存了比沉积物表层结壳同相态更高比例的成矿元素,可能表明化学沉积对早期结壳形成的影响比后期结壳相对较高;而埋藏型结壳样品残渣态对其成矿元素富集的贡献则相应降低。

3.2 结壳中稀土元素的赋存状态

稀土元素(REE)是良好的地球化学指示剂,因其相似但又具有系统差异的化学性质而被广泛应用于示踪许多地球化学研究领域中的物质来源和演化过程(Piper, 1974; 刘英俊和曹励明, 1987; German and Elderfield, 1990; De Carlo and McMurtry, 1992; Greaves *et al.*, 1999; 杨守业和李从先, 1999; 赵宏樵, 2003)。其中,Ce是海洋环境中唯一具有氧化还原反应转变的稀土元素,可氧化成难溶的+4价,从而形成铈的正异常,而其他稀土元素一般具有+3价,故常将除Ce外的14种稀土元素统称为三价稀土元素(Piper, 1974; 刘英俊和曹励明, 1987; 杨守业和李从先, 1999)。

赋存状态分析结果表明(表3),结壳中的稀土元素主要赋存于锰氧化物结合态和残渣态中(共占97.4%);碳酸盐结合态和有机结合态中的稀土元素含量很低(各占1.2%和1.4%);而吸附态中的稀土元素含量则可以忽略不计($<0.1\%$)。

$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}^*$ 值表明,碳酸盐结合态、锰氧化物结合态和有机结合态的轻稀土相对于重稀土亏损;而在吸附态和残渣态中,轻稀土则相对于重稀土富集。 δCe 计算结果反映出,Ce在碳酸盐结合态中呈现明显的负异常;而在锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态中则均为正异常。 δEu 结果则表明,铕在各相态中均没有表现出明显的异常。

3个样品的对比研究发现,尽管其稀土元素总量不同,但各结壳样品中不同结合态的稀土元素配分曲线(图2)却较为相似,特征参数(表3)和变化特点(图2)也比较接近。表明研究区结壳形成于总体一致的地质和海洋环境中,控制其稀土元素形成与

富集的地球化学过程基本相近(徐兆凯等,2006a)。同时,在不同结壳样品间也存在一定的差异,表明各结壳个体间由于局部形成条件的不同,而使其在稀土元素富集与配分上存在一定的差异。

从表 3 可以看出,所研究结壳中的稀土元素主要赋存在锰氧化物结合态和残渣态中,表明两者对研究区结壳中稀土元素的重要富集作用。同时两者之间也有一定的差异,如残渣态更倾向于对轻稀土元素的富集,使该相态中的轻稀土元素相对于重稀土元素富集且表现出铈的强正异常等特征。而锰氧化物结合态则倾向于对重稀土元素的富集,使该相态中的轻稀土元素相对于重稀土元素亏损。尤其是在相对较浅水深处,其对稀土元素的富集作用更是要强于残渣态(梁宏锋等,1994;白志民等,2004)。

其中,三价稀土元素主要赋存在锰氧化物结合态中(66.4%),残渣态对其也有较强的富集作用(29.9%)。Ce 在结壳中的富集较为特殊,其总量的 55.2%赋存在残渣态中,还有 43.3%赋存在锰氧化物结合态中。两个沉积物表层结壳样品中 65.2%的 Ce 集中在残渣态中。而埋藏型结壳样品中的 Ce 则主要赋存在锰氧化物结合态中(62.8%),这可能与其较浅的水深有关。由于水成结壳中 Mn 含量往往随水深的增大而减少(梁宏锋等,1994),因而采自较浅深水处的埋藏型结壳具有较高的 Mn 含量,并且该结壳样品中的 Mn 主要赋存于锰氧化物结合态中(表 2),因而结合到锰氧化物结合态中的其他成矿元素和稀土元素含量也相应增加,致使该样品锰氧化物结合态中富集了相对其他两个样品更高比例的稀土元素,并使该样品此相态具有相对更强的铈正异常。前人的研究成果也证实了锰氧化物在氧化环境中对 Ce 的强烈氧化富集作用(王中刚等,1989;

梁宏锋等,1994)。而其他两个结壳样品中的 Mn 含量相对较低,且赋存在残渣态中的 Fe、Mn 也占有较高比重,因而使它们中的 Ce 主要赋存在残渣态中。

前人的研究表明,稀土元素(特别是重稀土元素)在富含 CO₂ 的溶液中非常活跃,易形成较稳定的稀土碳酸盐络合物且使碳酸盐结合态中的稀土元素呈现明显的铈负异常(王中刚等,1989),这也与笔者的分析结果相一致(表 3)。所研究结壳中呈碳酸盐结合态的稀土元素百分含量很低,其最大值为 3.2%,平均仅为 1.2%,这可能是由所研究结壳样品的较大水深引起的。从表 1 可以看到,所研究结壳样品的取样水深均处在 CCD 附近及其之下,此处的碳酸盐近乎完全消溶,因而所形成结壳中赋存在碳酸盐结合态里的稀土元素含量很低。

所研究结壳中呈有机结合态的稀土元素百分含量也很低,其最大值为 4.7%,平均仅为 1.4%,这可能是由结壳发育区较低的底栖生物生产力引起的,这也可以从研究区表层沉积物中低的有机碳和有机氮含量得到证实(Kroenke *et al.*, 1981)。同时似乎也表明结壳中稀土元素的形成与富集并不一定跟生物作用有很大直接关系,至少对于所研究新型铁锰结壳是这样的。此外,由于有机质对重稀土元素的络合作用而使这一相态中的重稀土元素相对富集。

结壳吸附态中的稀土元素含量非常低,表明结壳中的稀土元素极少呈吸附态存在。此外,由于海水中的重稀土元素往往容易形成较稳定的络合物而不容易吸附到结壳中(王中刚等,1989;梁宏锋等,1994),从而使该相态中的轻稀土元素也相对于重稀土元素富集。

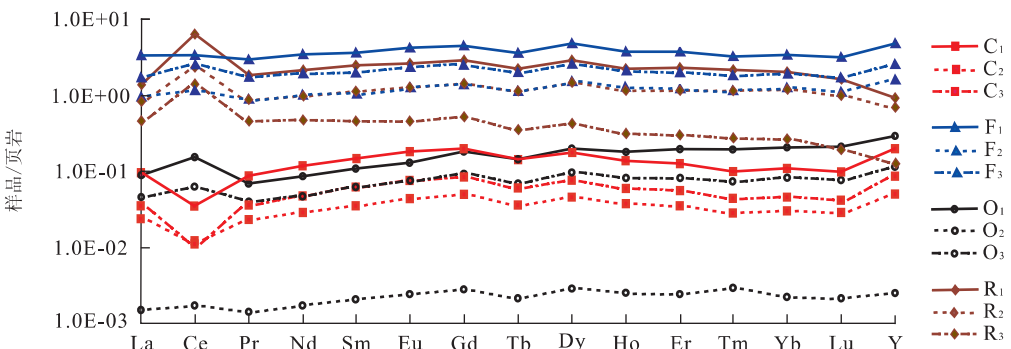


图 2 新型铁锰结壳不同赋存状态稀土元素页岩标准化配分模式

Fig. 2 Shale-normalized REE distribution patterns in different phases of the new-type ferromanganese crusts

4 结论

东菲律宾海不同新型铁锰结壳样品中成矿元素和稀土元素的赋存状态大致相同,表明研究区铁锰结壳形成于总体一致的地质和海洋环境中,控制其元素形成与富集的地球化学过程基本相似。同时,不同类型结壳样品间也存在一定的差异,表明各结壳个体间由于局部形成条件不同而在元素富集与配分上存在一定的差异。

成矿元素中的 Fe 和 Cu 主要赋存于残渣态中,分别占其总量的 85.4% 和 54.0%。Mn、Co 和 Ni 的分布相对复杂,依次主要赋存在锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态中。同时,在埋藏型铁锰结壳样品锰氧化物结合态中赋存了相对更高比例的成矿元素。

三价稀土元素主要集中在锰氧化物结合态中,可占其总量的 66.4%,其次为残渣态中的三价稀土元素,占其总量的 29.9%。Ce 在结壳中的赋存特点不同于三价稀土元素。两个沉积物表层结壳中的 Ce 主要集中在残渣态中。而埋藏型结壳中的 Ce 则主要赋存在锰氧化物结合态中,这可能与其较浅的水深引起的高 Mn 含量和该样品中的 Mn 主要赋存在锰氧化物结合态中有关。

呈碳酸盐结合态和有机结合态的稀土元素含量仅各为结壳稀土总量的 1.2% 和 1.4%,表明两者对结壳中稀土元素富集的贡献很小。

致谢:审稿专家的建设性评审意见使本文得以很大改进;样品由中国科学院海洋研究所取得,调查队成员及全体船员为此付出了艰辛的劳动;国家地质实验测试中心的邓月金老师在样品测试过程中给予了很大的帮助,在此谨表谢意!

References

Bai, Z. M., Wang, Y. B., Jiang, B., et al., 2004. Occurrence modes of REE in the Pacific cobalt-rich crusts. *Earth Science Frontiers*, 11(2): 387—392 (in Chinese with English abstract).

Banakar, V. K., Galy, A., Sukumaran, N. P., et al., 2003. Himalayan sedimentary pulses recorded by silicate detritus within a ferromanganese crust from the Central Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 205: 337—348.

Byrne, R. H., Sholkovitz, E. R., 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: Gschneidner, K. A., Eyring, L., eds., *Handbook on the physics and chemistry of*

rare earths. Elsevier, Amsterdam, 23: 497—593.

Chu, F. Y., Sun, G. S., Li, X. M., et al., 2005. The growth habit and controlling factors of the cobalt-rich crusts in seamount of the Central Pacific. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 35(3): 320—325 (in Chinese with English abstract).

De Carlo, E. H., McMurtry, G. M., 1992. Rare earth element geochemistry of ferromanganese deposits from the Hawaiian Archipelago. *Chemical Geology*, 95: 235—250.

Deng, D. W., 2004. The study of phases-analysis and its applications of multi-metallic nodules and crusts [Dissertation]. Changchun University, Changchun (in Chinese).

Fu, Y. Z., Peng, J. T., Hu, R. Z., et al., 2005. Os isotopic compositions of a cobalt-rich ferromanganese crust profile in Central Pacific. *Chinese Science Bulletin*, 50(18): 2106—2112.

German, C. R., Elderfield, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography*, 5: 823—833.

Greaves, M. J., Elderfield, H., Sholkovitz, E. R., 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68: 31—38.

He, G. W., Zhao, Z. B., Zhu, K. C., et al., 2001. Cobalt-rich crust resources in the West Pacific. Geological Publishing House, Beijing, 55—56 (in Chinese).

Huang, Y. Y., Yang, H. N., Kuang, Y. Q., et al., 1997. Controlling of the formation and distribution for polymetallic nodules by the seafloor sediment type and its geochemical environment. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).

Koschinsky, A., Halbach, P., 1995. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 5113—5132.

Kroenke, L., Scott, R. B., Brassell, S., et al., 1981. Site 450: East side of the Parece Vela basin. In: Kroenke, L., Scott, R. B., Brassell, S., et al., eds., *Initial reports of the deep-sea drilling project*, Vol. 59. U. S. Government Printing Office, Washington, 355—373.

Li, R. H., Cheng, Z. B., 2004. Isotopic dating of oceanic ferromanganese crusts: Main methods and recent development. *Marine Geology Letters*, 20(10): 14—18 (in Chinese with English abstract).

Liang, H. F., Xu, D. Y., Lin, Z. H., et al., 1994. Element geochemistry of hydrogenic ferromanganese crusts from some areas in the Pacific Ocean. In: Xu, D. Y., Yao, D., Liang, H. F., et al., eds., *Formative paleoceanographic conditions of the polymetallic nodules*. Geological Pub-

- lishing House, Beijing, 22—41 (in Chinese).
- Ling, H. F., Jiang, S. Y., Frank, M., et al., 2005. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central North Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 232: 345—361.
- Liu, Y. J., Cao, L. M., 1987. General element geochemistry. Geological Publishing House, Beijing, 57—80 (in Chinese).
- Manheim, F. T., 1986. Marine cobalt resources. *Science*, 232: 600—608.
- Piper, D. Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology*, 14: 285—304.
- Ujje, H., 1975. Planktonic foraminiferal biostratigraphy in the Western Philippine Sea, Leg 31 of DSDP. In: Karig, D. E., Ingle, J. C. Jr., et al., eds., Initial reports of the deep sea drilling Project, 31. Washington, U. S. A., 677—691.
- Wang, Z. G., Yu, X. Y., Zhao, Z. H., et al., 1989. Rare earth elements geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Wen, X., De Carlo, E. H., Li, Y. H., 1997. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the Central Pacific Ocean: Their implications for crust genesis. *Marine Geology*, 136: 277—297.
- Wu, G. H., Zhou, H. Y., Chen, H. L., 2001. Progress in the research of cobalt-rich crusts. *Geological Journal of China Universities*, 7(4): 379—389 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z. K., Li, A. C., Jiang, F. Q., et al., 2006a. Paleoenvironments recorded in a new-type ferromanganese crust from the East Philippine Sea. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(3): 301—308 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z. K., Li, A. C., Jiang, F. Q., et al., 2006b. Characteristics and origin of the new-type ferromanganese crusts from deepwater areas of the East Philippine Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 26(4): 91—98 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. Y., Li, C. X., 1999. Research progress in REE tracer for sediment source. *Advances in Earth Science*, 14(2): 164—167 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, G. T., Peng, J., Tian, L. Y., et al., 2004. Geochemistry of ferromanganese crusts and the tracing of paleocean environment. *Periodical of Ocean University of China*, 34(5): 886—892 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, H. Q., 2003. Rare earth elements geochemistry in Co-rich crust. *Donghai Marine Science*, 21(1): 19—26 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, L. G., Liu, G. J., Qi, C. C., et al., 2007. Study on modes of occurrence of mercury in coals from the Huabei coalfield. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(2): 279—284 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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. 地质前缘, 11(2): 387—392.
- 初凤友, 孙国胜, 李晓敏, 等, 2005. 中太平洋海山富钴结壳生长习性及其控制因素. 吉林大学学报(地球科学版), 35(3): 320—325.
- 邓大为, 2004. 多金属结核和结壳的相态分析研究及其应用. 硕士学位论文. 长春: 吉林大学.
- 何高文, 赵祖斌, 朱克超, 等, 2001. 西太平洋富钴结壳资源. 北京: 地质出版社, 55—56.
- 黄永祥, 杨慧宁, 匡耀求, 等, 1997. 海底沉积物类型及其地球化学环境对多金属结核形成与分布的控制作用. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 李日辉, 程振波, 2004. 大洋铁锰结壳测年的几种常用的同位素方法: 成果与问题. 海洋地质动态, 20(10): 14—18.
- 梁宏锋, 许东禹, 林振宏, 等, 1994. 太平洋几个不同海区水成铁锰结壳元素地球化学研究. 见: 许东禹, 姚德, 梁宏锋, 等编, 多金属结核形成的古海洋环境. 北京: 地质出版社, 22—41.
- 刘英俊, 曹励明, 1987. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社, 57—80.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等, 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 武光海, 周怀阳, 陈汉林, 2001. 大洋富钴结壳研究现状与进展. 高校地质学报, 7(4): 379—389.
- 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等, 2006a. 东菲律宾海新型富铁锰结壳的古海洋环境记录. 地球科学——中国地质大学学报, 31(3): 301—308.
- 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等, 2006b. 东菲律宾海深水区新型铁锰结壳的特征和成因. 海洋地质与第四纪地质, 26(4): 91—98.
- 杨守业, 李从先, 1999. REE示踪沉积物物源研究进展. 地球科学进展, 14(2): 164—167.
- 赵广涛, 彭俊, 田丽艳, 等, 2004. 大洋铁锰结壳的地球化学与古海洋环境示踪. 中国海洋大学学报, 34(5): 886—892.
- 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.
- 郑刘根, 刘桂建, 齐翠翠, 等, 2007. 淮北煤田煤中汞的赋存状态. 地球科学——中国地质大学学报, 32(2): 279—284.