

doi:10.3799/dqkx.2012.S1.009

# 中太平洋富钴结壳不同壳层 He, Ar 同位素组成

李江山<sup>1,2</sup>, 方念乔<sup>3</sup>, 石学法<sup>1</sup>, 任向文<sup>1</sup>, 刘季花<sup>1</sup>, 崔迎春<sup>1</sup>

1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 山东青岛 266061

2. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071

3. 中国地质大学海洋学院, 北京 100083

**摘要:** 对中太平洋 MH 海山富钴结壳不同壳层样品的稀有气体同位素丰度与组成测定结果表明: 富钴结壳中 He 同位素组成类似于深海沉积物, 主要来源于宇宙尘, 其<sup>3</sup>He 含量由老到新呈现基本稳定的特征, 但在 8 Ma 时<sup>3</sup>He 含量明显增加, 是其他样品的 4~5 倍, 与深海沉积物中<sup>3</sup>He 含量在 8 Ma 达到最大值相吻合。在未磷酸盐化壳层中, D4、D5、D7 的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值也与深海沉积物的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值( $n \times 10^2 Ra$ )相当。磷酸盐化壳层中<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值相对较低, 是由于磷酸盐化过程中生成的碳氟磷灰石中富集<sup>4</sup>He 而贫<sup>3</sup>He, 从而引起磷酸盐化壳层中<sup>4</sup>He 含量明显增加, 导致磷酸盐化壳层<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值降低。结壳中结构相对疏松的壳层有利于对 Ar 的吸附, 大部分 Ar 可能是在结壳生长过程中从周围海水中直接吸附到结壳中的。

**关键词:** 中太平洋; 富钴结壳; He 同位素; Ar 同位素; 沉积物; 地球化学。

中图分类号: P736; P597

文章编号: 1000-2383(2012)S1-0093-08

收稿日期: 2011-12-05

## Helium and Argon Isotopic Compositions of Various Crustal Layers of a Co-Rich Fe-Mn Crust from Central Pacific

LI Jiang-shan<sup>1,2</sup>, FANG Nian-qiao<sup>3</sup>, SHI Xue-fa<sup>1</sup>, REN Xiang-wen<sup>1</sup>, LIU Ji-hua<sup>1</sup>, CUI Ying-chun<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Marine Sedimentology & Environmental Geology, the First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China

2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

3. School of Marine, University of China Geosciences, Beijing 100083, China

**Abstract:** The noble gas isotopes abundance and composition were determined for various layers of a Co-rich Fe-Mn crust from seamount MH in the central Pacific. The He isotopic compositions of this Co-rich crust are similar to those of the abyssal sediments, and are mainly originated from the cosmic dust. <sup>3</sup>He contents of the Co-rich crust are nearly constant throughout the section, but the <sup>3</sup>He content increases significantly in 8 Ma, which is 4–5 times those of other samples, which responds to the <sup>3</sup>He content maximum of the abyssal sediment in 8 Ma. In non-phosphatized Fe-Mn crust layers, the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios of D4, D5 and D7 are also equivalent to the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He values  $n \times 10^2 Ra$  of the abyssal sediments. The <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios in phosphatized layers are relatively low, which resulted from incorporation of carbonate fluorapatite concentrates with enriched <sup>4</sup>He, and depleted <sup>3</sup>He during phosphatization. The loose layers of the Fe-Mn crust are relatively advantageous to adsorbing of Ar, and the majority of Ar in the crust possibly adsorbs directly from ambient sea water in the crust growth process.

**Key words:** central Pacific; Co-rich crust; He isotope; Ar isotope; sediments; geochemistry.

稀有气体中以氦、氩的研究最深入, 氦具有 2 种稳定同位素:<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He。海洋沉积物中的氦主要有几种来源: 宇宙成因氦、原始氦、地幔氦、大气氦和地壳氦。宇宙成因氦是指宇宙射线与物质相互作用产

生的氦, 其<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值高达  $n \times 10^{-1}$ ; 原始氦主要指来自元素合成阶段形成的氦, 其<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值约为  $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-4}$ ; 地幔氦一般指上地幔或深源地幔排气所释放的氦, 其典型<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 一般为  $8 \times$

**基金项目:** 国家自然科学基金(No. 40976038); 中国大洋协会“十五”和“十一五”课题(Nos. DY105-01-04-14, DY115-01-1-03); 科技部国际科技合作项目(No. 2006DFB21620); 国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务专项资金项目(No. 2008T03)。

**作者简介:** 李江山(1969—), 男, 博士, 从事海洋地质研究。E-mail: lyjshan@163.com

$10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$ ; 大气氦主要来自溶解于海水中的空气, 其典型  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值约为  $1.4 \times 10^{-6}$ , 由于大气中  $^3\text{He}/^4\text{He}$  同位素比值保持恒定, 被实验室用作氦的标准物, 其他氦样品相对它进行测量, 大气中  $^3\text{He}/^4\text{He}$  同位素比值用  $R_a$  来表示; 地壳氦主要是放射性元素衰变及其诱发的核反应产生的放射性成因氦, 一般来自悬浮在海水中的大陆风化和剥蚀形成的微粒, 它们一般通过河流或风力搬运到海洋, 其典型  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值为  $n \times 10^{-8}$  (王先彬, 1989; Nier and Schlutter, 1992; Farley, 1995; Li *et al.*, 1997; Kurz and Geist, 1999; Ozima and Podosek, 2002; 李兆丽等, 2006; 栾锡武, 2006; 孙晓明等, 2006; Brandon *et al.*, 2007; Ma *et al.*, 2009). 氩具有 3 种稳定同位素  $^{40}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$  和  $^{36}\text{Ar}$ , 其中  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  值应用较多. 已知大气的  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ ; 由于放射成因氩的重大影响, 地壳中  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  随岩类不同差异极大; 地幔中  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  值争论较大, 就大洋中脊和洋岛幔源样品分析结果来看, 从近大气值到 64 000 都有报道, 而上地幔该值主要变化于 1 000~12 000 之间 (Burnard *et al.*, 1998; 马锦龙和陶明信, 2004; Raquin *et al.*, 2008; 张建芳等, 2010).

惰性气体特别是  $^3\text{He}/^4\text{He}$  具有强烈的物源示踪作用, 对于探讨古海洋环境与海洋铁锰氧化物成因及物质来源间的联系也具有较重要的意义, 近年来, 在这些方面取得了一些重要进展 (Sano *et al.*, 1985; Li *et al.*, 1997, 2002; 李延河等, 1999; 孙晓明等, 2006; Basu *et al.*, 2006; Bu *et al.*, 2007; 叶先仁等, 2008). 本项研究通过对中太平洋 MH 海山富钴结壳 MHD79 不同壳层 He、Ar 同位素组成特征的分析, 对其来源、不同时间变化特征、壳层结构及磷酸盐化对其影响等几方面进行了探讨.

## 1 样品与方法

所分析的结壳由 DY105-15 航次取自中太平洋 MH 海山, 编号 MHD79, 是具有多层构造的富钴结壳. 结壳厚 9.7 cm, 呈板状, 从底部到表面可分为 6 层 (图 1): I 层为致密层, 微观构造呈层状和柱状; II 层为较致密层, 微观构造为掌状和叠层状; III 层为下疏松层, 夹有较多的灰白色和黄白色团块和细脉, 微观构造以斑杂状为主; IV 层为上疏松层, 夹有黄白色细脉, 主要为掌状、树枝状和斑杂状构造; V 层为较致密层, 为柱状和掌状构造; VI 层为致密层, 主要

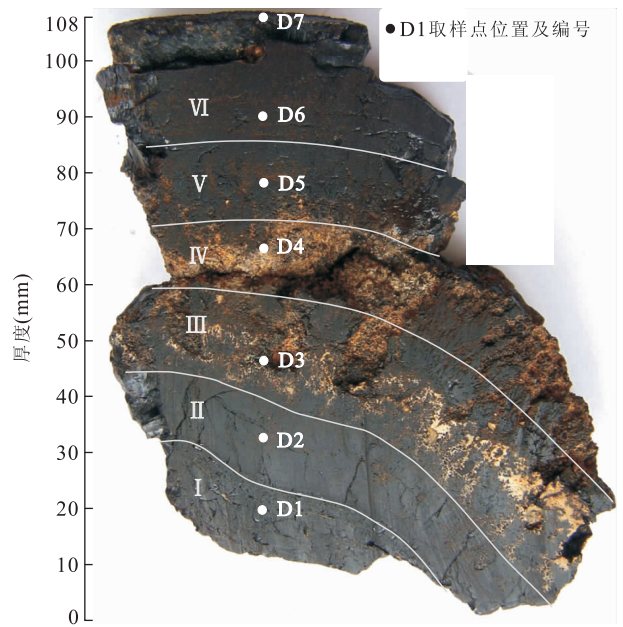


图 1 富钴结壳 MHD79 分层取样位置

Fig. 1 Co-rich crust MHD79 stratified sampling position

为柱状和层状构造. 上述结构可概括为中间层较为疏松 (可据外部形貌及组分将其区分为上疏松层与下疏松层), 向顶底方向逐渐转变为致密层.

结壳成层明显, 在实验室内将结壳样品分选为结壳 I 层 (D1)、II 层 (D2)、III 层 (D3)、IV 层 (D4)、V 层 (D5)、VI 层 (D6) 和表层 (D7) (图 1). 其中 D1、D2、D3、D4、D5 和 D6 分别取自原 Os 同位素及元素分析样品 2~3、5~6、7~8、10~10<sup>-1</sup>、12~12<sup>-1</sup> 和 14~15 之间相对完整的一些颗粒分别组成待分析的样品. 然后, 将这些样品破碎、筛选取 20~60 目的颗粒, 用稀盐酸浸泡 6 h, 随后在超声波丙酮溶液中洗净烘干, 然后称取约 500 mg 的样品包裹于薄铝箔中, 放进真空抽提线的样品转盘中, 焙烤气体抽提线和净化管线, 以脱除样品表面吸附的空气. 接着把系统抽成高真空状态, 在高真空条件下压碎样品, 使流体包裹体中的气体释放, 进入气体净化系统. 气体被纯化后, 使用液氮将重的稀有气体冷冻在活性炭冷阱中, 与氦分离, 最后将纯化分离后的稀有气体送入主机中进行同位素分析. 惰性气体同位素组成分析是中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院实验中心的 MM5400 静态真空质谱计完成的. 气体抽提线和净化管线在约 150 °C 条件下焙烤超过 24 h 以上, 样品也在焙烤期间接受预加热处理以脱除表面吸附的空气. 用于熔样的钼坩埚和钼坩埚于 1 700 °C 脱气 24 h 以上, 使热空白降到最低. 样品经 1 600 °C 加热熔融释放出的气体用 800 °C 的钛海绵

表 1 富钴结壳 MHD79 He, Ar 同位素组成

Table 1 Co-rich crust MHD79 He, Ar isotopes composition

编号	层位	年代(Ma)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $10^{-6}$ )	$R/Ra$	He ( $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ )	$^3\text{He}$ ( $10^{-16} \text{ cm}^3/\text{g}$ )	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Ar ( $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ )
D1	I	71	26.08±0.24	18.63	215.91	5.63	263.90	0.143 4	2.53
D2	II	66	12.17±0.33	8.69	167.82	2.04	249.77	0.139 7	1.70
D3	III	57	13.52±0.16	9.66	355.80	4.81	295.45	0.187 2	222.79
D4	IV	41	429.90±6.53	307.07	7.77	3.34	291.38	0.186 7	1 393.64
D5	V	29	314.92±3.87	224.94	10.44	3.29	292.24	0.188 2	715.48
D6	VI	8	5 112.09±92.02	3 651.49	2.89	14.70	270.41	0.164 1	2.55
D7	VI	0	704.13±11.62	502.95	3.65	2.57	288.67	0.151 7	1.30

注:年代数据依据 Li *et al.* (2008), 并利用 Co 通量定年法内插得出;  $R$  为样品的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  实测值; 文中数据在标准大气压条件下测得, 下同。

炉和室温下的 Zr-Al 泵净化, 稀有气体 (He, Ar) 用活性炭先后于液态氮和冰水混合物的恒温条件下吸附分离。各稀有气体分别进入质谱计进行含量和同位素测试。工作标准为北京大气, 其  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ 。所有的分析结果均进行了标准校准和热本底校正。各稀有气体在热本底中的同位素组成接近于空气值。同一样品的重复测定给出的相对偏差小于 2.5%, 具有良好的重现性(叶先仁等, 2001, 2008)。

## 2 分析结果

本研究在中国科学院兰州气体地球化学实验室和中国石油天然气总公司勘探院实验中心支持下, 先后分析了中太平洋富钴结壳 MHD79 不同层位的 7 个样品, 分析结果见表 1。

标准大气压下, 富钴结壳 MHD79 不同层位 He 含量和  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值变化大, 分别为  $2.89 \times 10^{-8} \sim 5 112.09 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $12.17 \times 10^{-6} \sim 5 112.09 \times 10^{-6}$ , 变化范围均超过两个数量级。根据样品 He 含量和  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值明显可分为下部壳层 (D1, D2, D3) 高 He 含量、低  $^3\text{He}/^4\text{He}$  型, 以及上部壳层 (D4, D5, D6, D7) 低 He 含量、高  $^3\text{He}/^4\text{He}$  型两类。其中下部壳层 He 含量 (平均值为  $246 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 和  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值 (平均值为  $17.26 \times 10^{-6}$ ) 分别为上部壳层 He 含量 (平均值为  $6.19 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 和  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值 (平均值为  $1 640 \times 10^{-6}$ ) 的 40 倍和 1% (图 2)。

富钴结壳 MHD79 不同层位  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  和  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  值变化不大, 分别为  $263.90 \sim 295.45$  和  $0.139 7 \sim 0.188 2$ 。而 Ar 含量变化大, 为  $1.30 \times 10^{-6} \sim 1 393.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ , 变化范围达到 3 个数量级。根据样品 Ar 含量明显可分为高 Ar 含量型

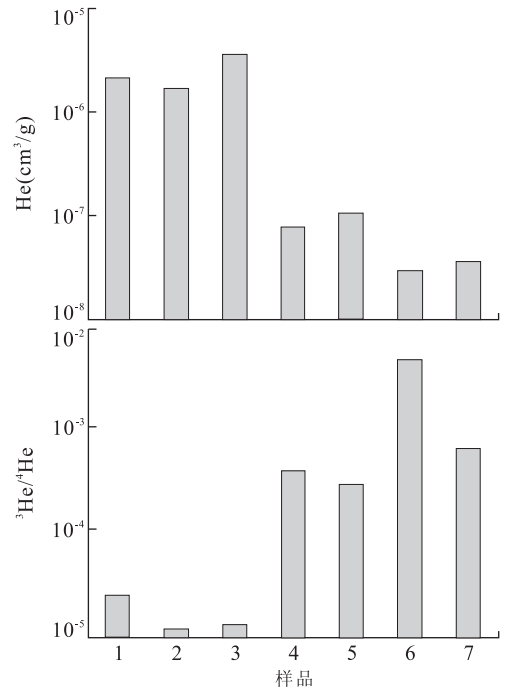


图 2 富钴结壳 MHD79 He 含量及  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值  
Fig. 2 Co-rich crust MHD79 He contents and  $^3\text{He}/^4\text{He}$  values

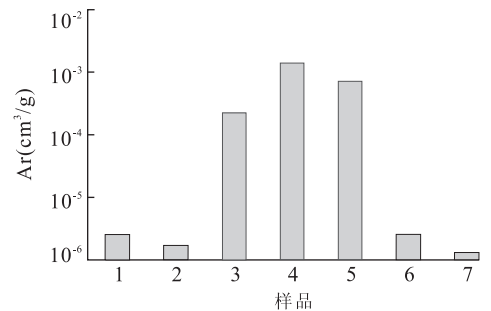


图 3 富钴结壳 MHD79 Ar 含量  
Fig. 3 Co-rich crust MHD79 Ar contents

(位于结壳中部 D3, D4, D5) 和低 Ar 含量型 (位于结壳上、下部 D1, D2, D6, D7) 两类 (图 3), 高 Ar 含量

型 Ar 含量(平均值为  $777 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ )为低 Ar 含量型 Ar 含量(平均值为  $2.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ )的 384 倍。

### 3 讨论

富钴结壳 MHD79 采自水深 2 000 多米的中太平洋海山,远离大陆和大洋中脊,在主要生长阶段受二者影响相对较小,不会有大量河流、近海沉积的地壳物质和深源地幔 He 参与结壳的成矿。Farley and Patterson(1995)研究显示海底沉积物中大气的 He 是可以忽略的。Patterson *et al.* (1999)认为太平洋深海沉积物中<sup>4</sup>He 可以示踪大陆风尘,而富钴结壳 MHD79 各壳层中代表陆源的 Si、Al 含量均很低(分别为 1.10%~3.48%和 0.33%~1.12%)(李江山等,2007),并且由于风尘主要是由微细粒的粘土矿物和少量的石英组成,微细粒的粘土矿物中流体包裹体极少(He 主要是赋存于矿物包裹体中),而石英则通常被认为是最“漏”He 的矿物,石英流体包裹体中的 He 发生了明显的丢失,这是因为石英具有高的 He 扩散系数(Stuart *et al.*, 1994; 胡瑞忠等,1999)。因而由风尘带进结壳的陆源 He 很少,对各壳层的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 和 He 含量影响也很小。

低 He 含量、高<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 型结壳分布于上部未磷酸盐化壳层;而高 He 含量、低<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 型则分布于下部磷酸盐化壳层(李江山等,2007)。在上部未磷酸盐化壳层中<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值都可达 200 Ra 以上(图 4),均高于原始 He 的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值(约为 172 Ra)(Nier and Schlutter, 1992)。未磷酸盐化壳层中 D4、D5、D7 的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值与深海沉积物的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值( $n \times 10^2 \text{ Ra}$ )(Ozima *et al.*, 1984;

Amari and Ozima, 1985)相当,并且形成环境相近,由于深海沉积物高<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值被认为是宇宙尘加入的结果(Farley, 1995; Farley and Patterson, 1995; Marcantonio *et al.*, 1996; Farley *et al.*, 1997, 2006; Patterson and Farley, 1998; Stuart *et al.*, 1999; Pepin *et al.*, 2000, 2001; Mukhopadhyay *et al.*, 2001; Lal and Jull, 2005; Du *et al.*, 2007),因此指示该壳层中 He 同位素异常也应由宇宙尘的加入引起的。

D4、D5、D7 的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值远高于海水的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值,说明直接来自海水的 He 很少,He 可能不是以直接吸附在矿物表面形式存在于结壳中,与 Schlosser and Winckler(2002)认为海水沉积物中来自大气的 He 可以忽略不计一致。D6 的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值高达  $3\,651 \pm 92 \text{ Ra}$ ,远高于前人的分析成果,仅富钴结壳 VA13/2( $1\,852 \pm 31 \text{ Ra}$ )(Basu *et al.*, 2006))的最高测量值可与此对比,但仍然低于该值。未磷酸盐化壳层中 D6 的<sup>3</sup>He 含量( $1.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{g}$ )是 D4、D5、D7 的<sup>3</sup>He 含量( $2.57 \times 10^{-11} \sim 3.34 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$ )的 4~5 倍,D6 处结壳生长年龄为 8 Ma(表 1),与 Farley *et al.* (2006)指出海底沉积物中<sup>3</sup>He 含量在 8 Ma 达到最大值且约为

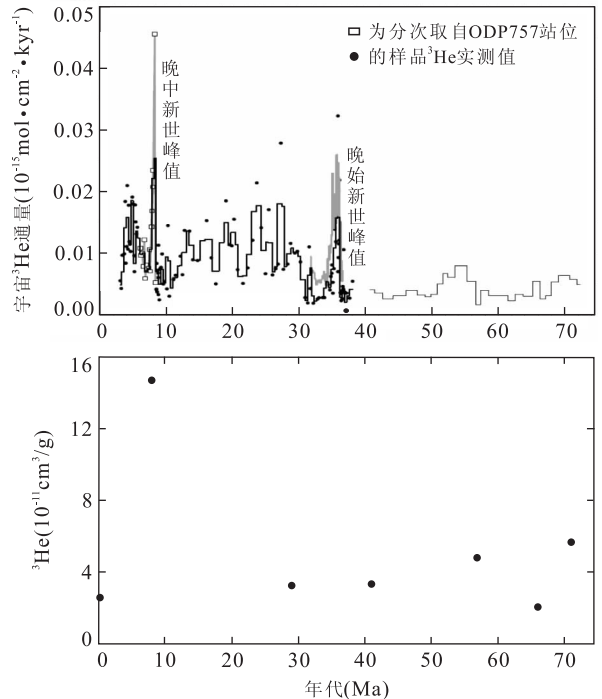


图 5 深海沉积物中<sup>3</sup>He 通量与富钴结壳 MHD79 的<sup>3</sup>He 含量关系图解

Fig. 5 <sup>3</sup>He flux of the abyssal sediments and <sup>3</sup>He contents of Co-rich crust MHD79 relation diagram

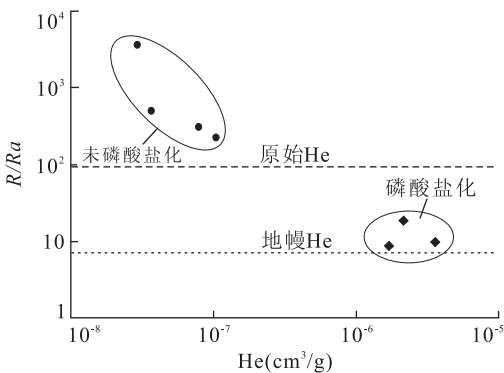


图 4 富钴结壳 MHD79 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-He 图解

Fig. 4 Co-rich crust MHD79 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-He diagram

海底沉积物平均值的 4 倍(图 5)一致,可能与晚中新世 Veritas 碰撞事件有关(Graf and Marti, 1995; Farley *et al.*, 2006).

磷酸盐化壳层中 D1、D2、D3 的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值与未磷酸盐化壳层相比低两个数量级,而其 He 含量则高出未磷酸盐化壳层 2 个数量级. 其  $^3\text{He}$  含量 ( $2.04 \times 10^{-11} \sim 5.63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 与未磷酸盐化壳层  $^3\text{He}$  含量相近(图 6), 指示磷酸盐化壳层中  $^3\text{He}$  同样主要来自宇宙尘, 在磷酸盐化过程中未发生明显的  $^3\text{He}$  流失或增加. 磷酸盐化壳层中  $^4\text{He}$  含量 ( $1.68 \times 10^{-6} \sim 3.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 高出未磷酸盐化壳层 2 个数量级, 指示在磷酸盐化过程中大量低  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值的矿物进入这些壳层中, 导致该壳层中  $^4\text{He}$  含量明显增加, 从而磷酸盐化壳层的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值明显降低. 这些结果也与 Schlosser and Winckler (2002) 指出磷酸盐化所形成的磷块岩  $^3\text{He}/^4\text{He}$  相当低(0.087 *Ra*) 相符, 显示磷酸盐化过程中形成的碳氟磷灰石可能是非常富集  $^4\text{He}$  而贫  $^3\text{He}$  的. He 可能是在碳氟磷灰石晶体中以包裹体的形式存在.

富钴结壳 MHD79 中中部 D3、D4、D5 的 Ar 含量相比于上、下部 D6、D7、D1、D2 的 Ar 含量高出 2~3 个数量级, D3、D4 分别取自下、上疏松层, D5 取自上部较致密层, 这些壳层的显微构造分别以斑杂状构造和掌状构造为主(李江山等, 2007). D5 尽管取自较致密层, 但其显微构造与 D3 处相近, 相对比较疏松. 而上、下部的 D6、D7、D1、D2 分别取自上、下部致密层和下部较致密层, 其显微构造分别以柱状构造、层状构造、叠层状构造为主, 相对致密. 由此可以看出在比较疏松的层位中明显富集 Ar, 而在

较致密的层位中则相对贫 Ar. 并且 D3、D4、D5 的  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  和  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  值均接近于海水, 而 D6、D7、D1、D2 的  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  和  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  值则低于海水, 这些可能指示结壳中结构相对疏松的壳层在结壳生长过程中从周围海水中直接吸附大量的 Ar.

晚白垩世气温降低, 富含氧气的底层海水的形成伴随着强烈的海侵和大规模的岩浆喷发, 为海洋生物的生长提供了充足的营养物质, 促进了海洋生产力的提高(Kerr *et al.*, 1997; Huber and Sloan, 2000; Li *et al.*, 2009), 形成有利于富钴结壳生长的海洋环境. 铁锰氧化物开始在 MH 海山表面沉积, 逐渐形成 I 壳层, 随后 II 壳层在其上沉积. 由于古新世中期变冷事件影响, 并且大量的火山灰沉降到结壳生长区附近海水中, 相应地增加了海水中营养物质的供应, 有利于结壳生长(Schlanger *et al.*, 1984; 同济大学海洋地质系, 1989), III 壳层开始生长. 但由于该期海水温度较生长期 II 壳层高, 并且陆源物质供应也较低, 生成疏松层. 初始生成的 I、II、III 壳层, 其 He 含量和  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值应与其他深海沉积物和后期未磷酸盐化的壳层相近. 早始新世气候最适宜期, 海水表层温度梯度不足今天的一半, 大洋环流缓慢, 不利于结壳生长, 形成沉积间断. 当时气候温暖多雨, 大陆发生强烈的风化作用, 导致大量的磷进入海洋(Kennett and Stott, 1991; Zachos *et al.*, 1993; 武光海等, 2005). 始新世中期温度开始明显下降, 太平洋底流活动加剧, 并使海山附近的上升流增强, 深海富磷储库中的磷被带到最低含氧层附近的中层水团中, 导致磷酸盐化发生(Halbach *et al.*, 1989; 武光海等, 2005). 在磷酸盐化过程中, 大量低  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值的磷酸盐矿物进入这些壳层中, 导致该壳层中  $^4\text{He}$  含量明显增加,  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值明显降低. 中一晚始新世, 气温逐渐降低(Bohaty and Zachos, 2003), 铁锰氧化物进一步在 MH 海山表面沉积, 生成 IV 壳层, 随后在渐新世生成 V 壳层. 在这 2 个壳层生长过程中, 未发生大规模宇宙物质输入事件, 其  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值与深海沉积物的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值  $n \times 10^2 \text{ Ra}$  相当. 经过中新世早一中期的生长间断后, 11 Ma 左右 VI 壳层开始生长, 在约 8 Ma 时, 可能是 Veritas 碰撞事件的发生, 大量来自宇宙物质的加入, 导致在这个时期生长的富钴结壳  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值明显升高, 而后逐渐恢复正常, 以致结壳表层  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值与其他深海沉积物的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值相近.

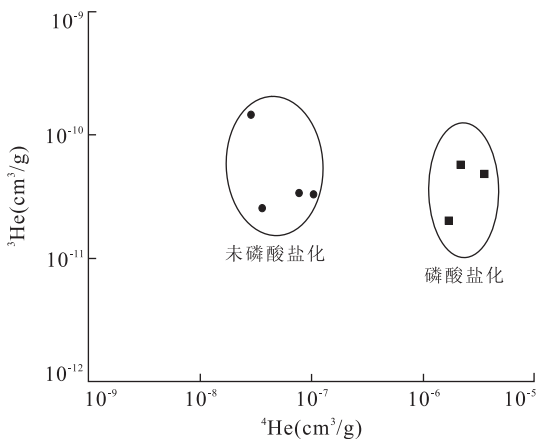


图 6 富钴结壳 MHD79  $^3\text{He}-^4\text{He}$  图解

Fig. 6 Co-rich crust MHD79  $^3\text{He}-^4\text{He}$  diagram

## 4 结论

作为在深海逐渐沉积形成的铁锰矿物,富钴结壳 MHD79 的 He 同位素特征类似于其他深海沉积物。结壳上部未磷酸盐化壳层中 D4、D5、D7 的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值与深海沉积物的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值相当,应为宇宙尘的加入引起的。D6 的  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值很高,其  $^3\text{He}$  含量是其他未磷酸盐化样品含量的 4~5 倍,与深海沉积物在 8 Ma 时的  $^3\text{He}$  含量达到最大值的时段吻合,可能与晚中新世 Veritas 碰撞事件有关。磷酸盐化壳层中  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值相对较低,是由于磷酸盐化过程中生成的碳氟磷灰石中富集  $^4\text{He}$  而贫  $^3\text{He}$ ,引起磷酸盐化壳层中  $^4\text{He}$  含量明显增加,从而导致磷酸盐化壳层  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值降低。结壳中结构相对疏松的壳层则有利于对 Ar 的吸附,大量的 Ar 可能是在结壳生长过程中从周围海水中直接吸附到结壳中,而结壳中 He 则可能是主要存在于矿物包裹体中,而以吸附形式吸附的 He 则难以保持。

## References

Amari, S., Ozima, M., 1985. Search for the origin of exotic helium in deep-sea sediments. *Nature*, 317 (6037): 520—522. doi:10.1038/317520a0

Basu, S., Stuart, F. M., Klemm, V., et al., 2006. Helium isotopes in ferromanganese crusts from the central Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (15): 3996—4006. doi:10.1016/j.gca.2006.05.015

Bohaty, S. M., Zachos, J. C., 2003. Significant Southern Ocean warming event in the Late Middle Eocene. *Geology*, 31(11): 1017—1020. doi:10.1130/G19800.1

Brandon, A. D., Graham, D. W., Waight, T., et al., 2007.  $^{186}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}$  enrichments and high- $^3\text{He}/^4\text{He}$  sources in the earth's mantle: evidence from icelandic picrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (18): 4570—4591. doi:10.1016/j.gca.2007.07.015

Bu, W. R., Shi, X. F., Zhang, M. J., et al., 2007. He, Ne and Ar isotopic composition of Fe-Mn crusts from the western and central Pacific Ocean and implications for their genesis. *Science in China (Ser. D)*, 50(6): 857—868. doi:10.1007/s11430-007-0011-2

Burnard, P. G., Farley, K. A., Turnrr, G., 1998. Multiple fluid pulses in a Samoan harzburgite. *Chemical Geology*, 147(1—2): 99—114. doi:10.1016/S0009—2541(97)00175—7

Du, X. Q., Wang, Y. H., Ren, J. G., et al., 2007. Helium iso-

tope investigation on magnetic reversal boundaries of loess-paleosol sequence at Luochuan, Central Chinese Loess plateau. *Chinese Science Bulletin*, 52(17): 2407—2412. doi:10.1007/s11434—007—0319—5

Farley, K. A., 1995. Cenozoic variations in the flux of interplanetary dust recorded by  $^3\text{He}$  in a deep-sea sediment. *Nature*, 376(6536): 153—156. doi:10.1038/376153a0

Farley, K. A., Love, S. G., Patterson, D. B., 1997. Atmospheric entry heating and helium retentivity of interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (11): 2309—2316. doi:10.1016/S0016—7037(97)00068—9

Farley, K. A., Patterson, D. B., 1995. A 100-kyr periodicity in the flux of extraterrestrial  $^3\text{He}$  to the sea floor. *Nature*, 378(6557): 600—603. doi:10.1038/378600a0

Farley, K. A., Vokrouhlicky, D., Bottke, W. F., 2006. A Late Miocene dust shower from the break-up of an asteroid in the main belt. *Nature*, 439(7074): 295—297. doi:10.1038/nature04391

Graf, T., Marti, K., 1995. Collisional history of H chondrites. *J. Geophys. Res.*, 100(E10): 21247—21263. doi:10.1029/95JE01903

Halbach, P. E., Sattler, C. D., Teichmann, F., et al., 1989. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposits on seamounts: nature, formation and metal potential. *Marine Mining*, 8: 23—39.

Hu, R. Z., Bi, X. W., Turner, G., et al., 1999. Gold metallogenic fluids helium and argon isotopic geochemical in the Ailao Mountain Gold Belt. *Science in China (Ser. D)*, 29(4): 321—330 (in Chinese).

Huber, M., Sloan, L. C., 2000. Climatic responses to tropical sea surface temperature changes on a “greenhouse” earth. *Paleoceanography*, 15 (4): 443—450. doi:10.1029/1999PA000455

Kennett, J. P., Stott, L. D., 1991. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene. *Nature*, 353 (6341): 225—229. doi:10.1038/353225a0

Kerr, A. C., Marriner, G. F., Tarney, J., et al., 1997. Cretaceous basaltic terranes in Western Colombia; elemental, chronological and Sr-Nd isotopic constraints on petrogenesis. *Journal of Petrology*, 38(6): 677—702. doi:10.1093/petrology/38.6.677

Kurz, M. D., Geist, D., 1999. Dynamics of the Galapagos hotspot from helium isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (23—24): 4139—4156. doi:10.1016/S0016—7037(99)00314—2

Lal, D., Jull, A. J. T., 2005. On the fluxes and fates of  $^3\text{He}$

- accreted by the earth with extraterrestrial particles. *Earth Planet Sci. Lett.*, 235(1-2): 375-390. doi: 10.1016/j.epsl.2005.04.011
- Li, J. S., Fang, N. Q., Ding, X., et al., 2007. Microstructure and element abundance of Co-rich crust: evidences from the layered sample MHD79 collected from the central Pacific. *Geoscience*, 21(3): 518-523 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. S., Fang, N. Q., Qu, W. J., et al., 2008. Os isotope dating and growth hiatuses of Co-rich crust from central Pacific. *Science in China (Ser. D)*, 51(10): 1452-1459. doi: 10.1007/s11430-008-0100-x
- Li, J. S., Ren, X. W., Shi, X. F., et al., 2009. The response of Os isotope in a ferromanganese crust from the west Pacific to paleoceanographic events. In: Chung, J. S., ed., Deep-ocean mining review, manganese nodules, crusts, sulphide gas hydrates and engineering, deep-ocean water utilization exploration, environment, mineral processing mining systems and technology, ocean energy, underwater and subsea systems. The Eighth (2009) ISOPE Ocean Mining Symposium, Chennai, 37-41.
- Li, Y., Song, H., Li, J., 2002. Extraterrestrial  $^3\text{He}$  in marine polymetallic nodules: a potential method for measuring growth rate of nodules. *Science in China (Ser. B)*, 45(S1): 38-46. doi: 10.1007/BF02932205
- Li, Y., Song, H., Li, J., et al., 1997. Relationship between polymetallic nodules and submarine hydrothermalism in the central Pacific Ocean. *Chinese Science Bulletin*, 42(23): 1980-1983. doi: 10.1007/BF02883198
- Li, Y. H., Li, J. C., Song, H. B., 1999. A comparative study of helium isotope of polymetallic nodules and cobalt crust. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(4): 378-384 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. L., Hu, R. Z., Peng, J. T., et al., 2006. Helium isotope composition of fluid inclusions and the origin of ore-forming fluids of Furong Tin orefield in Hunan Province, China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(1): 129-135 (in Chinese with English abstract).
- Luan, X. W., 2006. Cobalt-rich ferromanganese crusts formation—evidences of hydrogenous origin. *Journal of Marine Science*, 24(2): 8-19 (in Chinese with English abstract).
- Ma, J. L., Tao, M. X., 2004. Applied study of noble gas and light stable isotope gas geochemistry. *Regional Geology of China*, 23(4): 329-335 (in Chinese with English abstract).
- Ma, T., Wang, Y., Guo, Q., 2009. Hydrochemical and isotopic evidence of origin of thermal karst water at Taiyuan, Northern China. *Journal of Earth Science*, 20(5): 879-889. doi: 10.1007/s12583-009-0074-4
- Marcantonio, F., Anderson, R. F., Stute, M., et al., 1996. Extraterrestrial  $^3\text{He}$  as a tracer of marine sediment transport and accumulation. *Nature*, 383(6602): 705-707. doi: 10.1038/383705a0
- Mukhopadhyay, S., Farley, K. A., Montanari, A., 2001. A 35 Myr record of helium in pelagic limestones from Italy: implications for interplanetary dust accretion from the Early Maastrichtian to the Middle Eocene. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(4): 653-669. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00555-X
- Nier, A. O., Schlutter, D. J., 1992. Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating. *Meteoritics*, 27(2): 166-173.
- Ozima, M., Podosek, F. A., 2002. Noble gas geochemistry. Cambridge University Press, New York, 286.
- Ozima, M., Takayanagi, M., Zashu, S., et al., 1984. High  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio in ocean sediments. *Nature*, 311(5985): 448-450. doi: 10.1038/311448a0
- Patterson, D. B., Farley, K. A., 1998. Extraterrestrial  $^3\text{He}$  in seafloor sediments: evidence for correlated 100 kyr periodicity in the accretion rate of interplanetary dust, orbital parameters, and Quaternary climate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6(23-24): 3669-3682. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00263-4
- Patterson, D. B., Farley, K. A., Norman, M. D., 1999.  $^4\text{He}$  as a tracer of continental dust: a 1.9 million year record of aeolian flux to the west equatorial Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(5): 615-625. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00077-0
- Pepin, R. O., Palma, R. L., Schlutter, D. J., 2000. Noble gases in interplanetary dust particles, I: the excess helium-3 problem and estimates of the relative fluxes of solar wind and solar energetic particles in interplanetary space. *Meteorit. Planet. Sci.*, 35(3): 495-504. doi: 10.1111/j.1945-5100.2000.tb01431.x
- Pepin, R. O., Palma, R. L., Schlutter, D. J., 2001. Noble gases in interplanetary dust particles, II: excess helium-3 in cluster particles and modelling constraints on interplanetary dust particles exposures to cosmic ray irradiation. *Meteorit. Planet. Sci.*, 36(11): 1515-1534. doi: 10.1111/j.1945-5100.2001.tb01843.x
- Raquin, A., Moreira, M. A., Guillon, F., 2008. He, Ne and Ar systematics in single vesicles: mantle isotopic ratios and origin of the air component in basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1-2): 142-150. doi: 10.1016/j.epsl.2008.07.007

- Sano, Y., Toyoda, K., Wakita, H., 1985.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of marine ferromanganese nodules. *Nature*, 317 (6037): 518—520. doi:10.1038/317518a0
- Schlanger, S. O., Garcia, M. O., Keating, B. H., et al., 1984. Geology and geochronology of the Line Islands. *Journal of Geophysical Research*, 89(B13): 11261—11272. doi:10.1029/JB089iB13p11261
- Schlosser, P., Winckler, G., 2002. Noble gases in ocean waters and sediments. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47 (1): 701—730. doi:10.2138/rmg.2002.47.15
- Stuart, F. M., Harrop, P. J., Knott, S., et al., 1999. Laser extraction of helium isotopes from antarctic micrometeorites; source of He and implications for the flux of extraterrestrial  $^3\text{He}$  to earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(17): 2653—2665. doi:10.1016/S0016-7037(99)00161-1
- Stuart, F., Turner, G., Taylor, R., 1994. He-Ar isotope systematics of fluid inclusions; resolving mantle and crustal contributions to hydrothermal fluid. In: Matsuda, J., ed., Noble gas geochemistry and cosmochemistry. Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 261—277.
- Sun, X. M., Xue, T., He, G. W., et al., 2006. Noble gases isotopic compositions and sources of cobalt-rich crusts from west Pacific Ocean seamounts. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (9): 2331—2340 (in Chinese with English abstract).
- Tongji University geologic system, 1989. Paleooceanography conspectus. Tongji University Press, Shanghai (in Chinese).
- Wang, X. B., 1989. Noble gas isotopic geochemical and cosmochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Wu, G. H., Zhou, H. Y., Ling, H. F., et al., 2005. Phosphorites in Co-rich crusts and their palaeoceanographic significance. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(1): 39—44 (in Chinese with English abstract).
- Ye, X. R., Wu, M. B., Sun, M. L., 2001. Determination of the noble gas isotopic composition in rocks and minerals by mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 20(3): 174—178 (in Chinese with English abstract).
- Ye, X. R., Fang, N. Q., Ding, L., et al., 2008. The noble gas contents and helium and argon isotopic compositions in the cobalt-rich crusts from the Magellan seamounts. *Acta Petrologica Sinica*, 24(1): 185—192 (in Chinese with English abstract).
- Zachos, J. C., Lohmann, K. C., Walker, J. C. G., et al., 1993. Abrupt climate change and transient climates in the Paleogene; a marine perspective. *J. Geol.*, 101(2): 193—213. doi:10.1086/648216
- Zhang, J. F., Zheng, Y. Y., Zhang, G. Y., et al., 2010. Genesis of Zhaxikang Pb-Zn-Sb-Ag deposit in northern Himalayas: constraints from multi-isotope geochemistry. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 35(6): 1000—1009 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 胡瑞忠, 毕献武, Turner, G., 等, 1999. 哀牢山金矿带金成矿流体 He 和 Ar 同位素地球化学. *中国科学(D辑)*, 29 (4): 321—330.
- 李江山, 方念乔, 丁旋, 等, 2007. 富钴结壳显微构造与元素含量: 基于中太平洋 MHD79 样品的研究. *现代地质*, 21 (3): 518—523.
- 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. *地球学报*, 20(4): 88—97.
- 李兆丽, 胡瑞忠, 彭建堂, 等, 2006. 湖南芙蓉锡矿田流体包裹体的 He 同位素组成及成矿流体来源示踪. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(1): 129—135.
- 栾锡武, 2006. 大洋富钴结壳成因机制的探讨——水成因证据. *海洋学研究*, 24(2): 8—19.
- 马锦龙, 陶明信, 2004. 稀有气体与轻稳定同位素气体地球化学的应用研究. *地质通报*, 23(4): 329—335.
- 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等, 2006. 西太平洋海底海山富钴结壳惰性气体同位素组成及其来源. *岩石学报*, 22(09): 2331—2340.
- 同济大学海洋地质系, 1989. 古海洋学概论. 上海: 同济大学出版社.
- 王先彬, 1989. 稀有气体同位素地球化学和宇宙化学. 北京: 科学出版社.
- 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. *矿物学报*, 25(1): 39—44.
- 叶先仁, 方念乔, 丁林, 等, 2008. 麦哲伦海山富钴结壳的稀有气体丰度及 He、Ar 同位素组成. *岩石学报*, 24(1): 185—192.
- 叶先仁, 吴茂炳, 孙明良, 2001. 岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析. *岩矿测试*, 20(3): 174—178.
- 张建芳, 郑有业, 张刚阳, 等, 2010. 北喜马拉雅扎西康铅锌铋银矿床成因的多元同位素制约. *地球科学——中国地质大学学报*, 35(6): 1000—1009.