

富钴结壳中有机碳同位素组成特征及其古海洋意义

史跃中¹, 胡超涌¹, 方念乔², 黄俊华¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学海洋地学中心, 北京 100083

摘要: 富钴结壳组成与生长环境之间的关系研究对这种未来资源的准确评价和合理利用有重要意义. 研究了中太平洋海山区富钴结壳中有机碳同位素组成, 探讨了它们的来源和古海洋的指示意义. 研究表明, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值位于 $-21.86 \times 10^{-3} \sim -23.99 \times 10^{-3}$ 之间, 表明它们来源于海洋表层浮游生物. 富钴结壳中有机物质的碳同位素组成的波动响应海洋环境和全球气候的变化, 可以指示古海洋.

关键词: 富钴结壳; 有机碳同位素; 古海洋.

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2004)02-0148-03

收稿日期: 2003-11-27

Carbon Isotopic Composition of Organic Matter in Co-Rich Ferromanganese Crust and Its Implication for Paleoceanography

SHI Yue-zhong¹, HU Chao-yong¹, FANG Nian-qiao², HUANG Jun-hua¹

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Institute of Marine Geology and Geophysics, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: It is significant to study the relationship between Co-rich crust composition and its growing environment for accurate estimate and rational utilization of this future resource. The authors present carbon isotope data of organic matter in Co-rich ferromanganese crust from central Pacific seamount area. The value of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ranges from -21.86×10^{-3} to -23.99×10^{-3} , implying that the organic matter origins from marine organism. The carbon isotopic composition of organic matter fluctuates during the growth of Co-rich crust and responds to marine environment and global climate change. Hence, it can be a useful proxy for paleoceanography.

Key words: Co-rich ferromanganese crust; carbon isotope of organic matter; paleoceanography.

富钴结壳是深海最重要的固体矿产资源之一, 由于它们富含钴、镍和贵金属元素而具有重要的经济价值. 研究富钴结壳的成矿物质来源和生长环境, 认识其成矿机制和分布规律, 将有助于这种潜在的未来矿产资源的准确评价和合理开采利用.

同位素地球化学是研究成矿物质来源和成矿环境的有效手段. 例如, 长寿命的宇宙成因核素¹⁰Be是富钴结壳最可靠的定年方法(Segl *et al.*, 1984); 结壳中铁、锰矿物的氧同位素信号研究有望平息关于结壳(核)的成因争论(Mandernack *et al.*, 1995;

Mandernack *et al.*, 1999). 近几年来, Pb、Nd、U等同位素(Christensen *et al.*, 1997; Ling *et al.*, 1997; Abouchami *et al.*, 1997; Henderson and Burton, 1999)也已被成功地用于锰结壳的研究中, 并在揭示大洋环境的变迁及全球气候变化中发挥功效. 然而, 对于能示踪海洋生物地球化学循环和全球气候变化的碳同位素(Ostrom *et al.*, 1997; Sackett *et al.*, 1965)却研究甚少, 其原因在于富钴结壳乃是氧化条件下的产物, 有机质含量低.

本文通过中太平洋海山富钴结壳中痕量有机物

的碳同位素组成研究,探讨富钴结壳生长与海洋环境之间的关系。

1 样品和方法

研究的富钴结壳来源于 2001 年“大洋一号”调查船 DY105-11 航次在太平洋科学调查时所采集的样品,编号 CLD02、CLD10、MID09、MDD47 和 MHD061。研究区位置为 $150^{\circ}\sim 161^{\circ}\text{E}$, $18^{\circ}\sim 22^{\circ}\text{N}$,水深 1 800~2 300 m。

样品经切割加工后,在切割面上分层提取分析样品。所获取的样品研磨至 80~120 目。有机碳同位素分析需要对样品进行预处理,以去除无机碳酸盐。处理的方法为:将富钴结壳粉末样品放入 250 mL 玻璃烧杯中,加入 5% HCl 溶液 50 mL,搅拌,浸泡 24 h。离心分离并用蒸馏水洗至无氯离子为止(用 10% AgNO_3 溶液检验)。分析样品经过低温(60°C)烘干,保存于硅胶干燥器中。

称取 3.0 g 处理过的样品,置于磨口石英反应管中,加入氧化剂 KClO_3 固体 0.2 g 和铂金丝(反应催化剂约 20 mg)。将该石英管接入有机碳同位素分析专用的真空制样系统中,去除水分和大气成分(如 O_2 、 N_2 、 CO_2 等)。真空度达到 1 Pa 时,关闭真空阀门。 900°C 温度下,加热石英反应管并保持 15 min。生成的 CO_2 气体经过干冰冷井(-80°C)滤去水分,用液氮(-196°C)冻在另一冷井中。气体纯化后,转移到 CO_2 样品管中。用气体同位素质谱仪(MAT251)测量碳同位素比值。全过程采用国家标准物质 GBW04407 和 GBW04408 监控,分析精度为 $\pm 0.3 \times 10^{-3}$ 。富钴结壳中碳含量由反应生成 CO_2 的压力间接计算而来,测量相对误差为 20%。

2 结果与讨论

2.1 富钴结壳中碳的含量及同位素组成特征

富钴结壳中全岩碳含量和同位素的分析结果如表 1。全岩碳(TC)含量为 0.025%~0.164%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ 位于 $-1.41 \times 10^{-3} \sim -10.80 \times 10^{-3}$ 之间,变化幅度较大。与其他结壳样品(CLD02、CLD10 和 MDD09)相比较,MDD47 含碳量高,同位素明显偏正。

富钴结壳中碳以有机碳和无机碳 2 种形式存

表 1 富钴结壳中全碳(TC)及其同位素组成

Table 1 Total carbon (TC) and its isotope compositions in Co-rich ferromanganese crust

样品	CLD02	CLD10	MID09	MDD47
TC/%	0.029	0.025	0.032	0.164
$\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}/10^{-3}$	-7.89	-10.80	-10.65	-1.41

附注:TC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ 分析样品是富钴结壳原样,未经盐酸处理。

在。有机物质主要来源于海洋生物分解后残存的有机体,含量较低(TOC 为 0.01%~0.02%),同位素组成偏负($-19 \times 10^{-3} \sim -23 \times 10^{-3}$ (段毅和罗斌杰,1998))。无机碳酸盐的贡献者是钙质生物壳体(如超微化石(马维林等,2002)),同位素组成偏正($\delta^{13}\text{C}$ 在 0 左右),含量变化较大。因而,全岩碳的同位素组成实质上反映的是富钴结壳中无机碳与有机碳的混合比例。钙质生物壳体丰度高,即无机碳份额大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ 偏正,反之亦然。MDD47 样品碳同位素偏正的原因是含有大量的碳酸盐(滴入 5% 盐酸时,有 CO_2 气泡产生)。可见,研究有机碳同位素组成时,必须将碳酸盐的信号予以分离。

2.2 富钴结壳中有机碳来源和同位素特征

富钴结壳有机碳同位素组成见图 1。MHD061 样品不同生长层的同位素有差别, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 变化范围是 $-21.86 \times 10^{-3} \sim -23.99 \times 10^{-3}$,平均为 -22.90×10^{-3} 。有机碳同位素的组成与现代海洋原地沉积有机物的数值相近(段毅和罗斌杰,1998; Oldenburg *et al.*, 2000),指示富钴结壳中有机物质的来源是海洋表层水体中的浮游生物。另外,利用气相色谱-质谱(GC-MS),笔者在富钴结壳中检出痕量的长链烷烃、醇、酸和较大量的色素。色素是海洋透光层中生物光合作用的产物(Oldenburg *et al.*, 2000; Bidigare *et al.*, 1991),因而,从另一方面证实了富钴结壳中有机质来源于海洋表层水体。

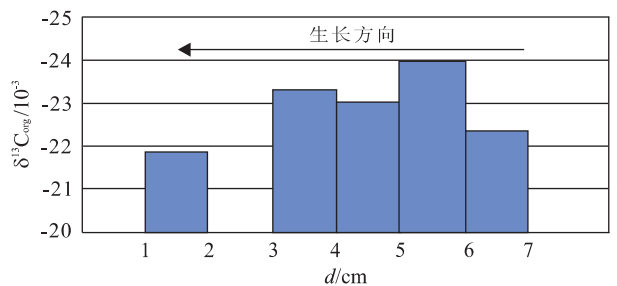


图 1 富钴结壳 MHD061 有机碳同位素组成

Fig. 1 Carbon isotope compositions of organic matter in Co-rich ferromanganese crust MHD061

2.3 中太平洋富钴结壳有机碳同位素的古海洋意义

海洋沉积物的有机碳同位素组成主要受物质来源和成岩演化影响。就富钴结壳中的有机质来说,同位素分馏分别出现海表层的生物光合作用和海底的有机消解作用。两者同时受到全球气候的制约(Halbach and Puteanus, 1984)。全球气候寒冷时(冰期),海表面温度(SST)低,浮游生物生长速度较慢,有机体合成时同位素分馏加大, $\delta^{13}\text{C}$ 偏负(Sackett *et al.*, 1965);此时在海底,加强的南极底层水(AABW)使海底处于富氧和低盐度的条件下,有益于沉降的死亡生物机体消解。消解过程中,伴随着富 ^{13}C 的糖类(-19×10^{-3})和蛋白质(-18×10^{-3})的分解,碳同位素组成变负(段毅和罗斌杰, 1998; Lehmann *et al.*, 2002)。海面 and 海底同时作用的合力使有机碳同位素对气候指示的灵敏性显现出来。

MHD061 中有机碳同位素组成变化(图 1)与富钴结壳生长所需的海洋环境相符合。碳同位素组成从内核到表层呈峰形变化。富钴结壳生长的前期,同位素组成由正变负,对应于全球气候变冷, AABW 向太平洋挺进。而结壳生长的后期,碳同位素逐渐偏正,与变暖的气候和萎缩的 AABW 相关联。

3 结论

富钴结壳中既含有有机碳物质,又含有无机碳酸盐,全岩碳同位素组成变化取决于两者的比例。其中有机碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 处于 $-21.86 \times 10^{-3} \sim -23.99 \times 10^{-3}$ 之间,指示海洋原地生物源。有机碳同位素的组成与海洋生物地球化学循环有关,是古海洋记录仪。

References

Abouchami, W., Goldstein, S. L., Galer, S. J. G., et al., 1997. Secular changes of lead and neodymium in central Pacific seawater recorded by a Fe-Mn crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:3957-3974.

Bidigare, R. R., Kennicutt, M. C., Keeney-Keenicutt, W. L., 1991. Isolation and purification of chlorophylls a and b for the determination of stable carbon and nitrogen isotope compositions. *Analytical Chemistry*, 63:130-133.

Christensen, J. N., Halliday, A. N., Godfrey, L. V., et al., 1997. Climate and ocean dynamics and the lead isotopic records in Pacific ferromanganese crusts. *Science*, 277:

913-918.

Duan, Y., Luo, B. J., 1998. Palaeoclimate evidence for carbon isotopic changes of organic matters in modern deep-sea sediments. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 18 (4):53-58 (in Chinese with English abstract).

Halbach, P., Puteanus, D., 1984. The influence of carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from central Pacific seamount area. *Earth and Planetary Science Letters*, 68:73-87.

Henderson, G. M., Burton, K. W., 1999. Using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 170:169-179.

Lehmann, M. F., Bernasconi, S. M., Barbieri, L., et al., 2002. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:3573-3584.

Ling, H. F., Burton, K. W., O'Nions, R. K., et al., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopic in central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146:1-12.

Ma, W. L., Jin X. L., Chen J. L., et al., 2002. Geological characteristics of Co-rich crusts from the mid-Pacific seamounts area. *Donghai Marine Science*, 20(3):11-23 (in Chinese with English abstract).

Mandernack, K. W., Bazylinski, D. A., Shanks, W. C., et al., 1999. Oxygen and iron isotope studies of magnetite (Fe_3O_4) produced magnetotactic bacteria. *Science*, 285:1892-1896.

Mandernack, K. W., Fogel, M. L., Tebo, B. M., et al., 1995. Oxygen isotope analyses of chemically and microbially produced manganese oxides and manganates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:4409-4425.

Oldenburg, T. B. P., Rullkotter, J., Bottcher, M. E., et al., 2000. Molecular and isotopic characterization of organic matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea. *Organic Geochemistry*, 31:251-265.

Ostrom, N. E., Macko, S. A., Deibel, D., et al., 1997. Seasonal variation in the stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry of a coastal cold ocean environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2929-2942.

Sackett, W. M., Eckelmann, W. R., Bender, M. L., et al., 1965. Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science*, 148:235-237.