

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

西太平洋富钴结壳生长与富集特征

潘家华¹⁾, Eric De CARLO²⁾, 刘淑琴¹⁾, 杨忆³⁾, 游国庆¹⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

2) 美国夏威夷大学海洋系, 夏威夷, 96822; 3) 中国科学院研究生院, 北京, 100039

内容提要:通过对西太平洋麦哲伦海山区富钴结壳的大尺度细致研究,笔者较为深入地探讨了该区结壳的生长与富集特征。研究表明,该区结壳自古近纪开始生长,生长速率变化范围为1.5~12.3 mm/Ma,速率相差近一个数量级,平均生长速率为3.81mm/Ma;生长过程中成矿元素的地球化学行为呈现明显差异;环境发生“骤变”的O/M界面,可能是结壳生长过程中其构造和色泽发生“突变”的一个重要年代;成矿元素成分的时序演化主要受控于海水化学和各种不同地质作用的综合影响,成矿与非成矿地质作用在生长过程中呈现为互为消长的特征。研究发现,该区结壳和太平洋深海粘土元素的分配系数间存在着显著的线性相关关系,相关系数为0.89,显示它们有相近的元素富集机理。此外,笔者还从元素的滞留时间、阳离子的电子键能及其在海水中的水解行为与结壳富集特征间的关系进行了探讨。

关键词:西太平洋;富钴结壳;特征

作为海底重要矿产资源之一,水成沉积成因的富钴结壳(图1),经勘查发现赋存于大洋里的各种构造单元:大洋板块内的穹状一块状隆起、洋中脊、活动火山弧、不活动残留弧、后弧等岛弧潜没带等。业

已查明,在大洋里,富钴结壳主要发育在最低含氧带之下,碳酸盐补偿深度之上,水深1000~3500m的水下平顶海山上。在西太平洋,富钴结壳主要分布在麦哲伦海山区、马尔科斯—威克隆起带、马绍尔群

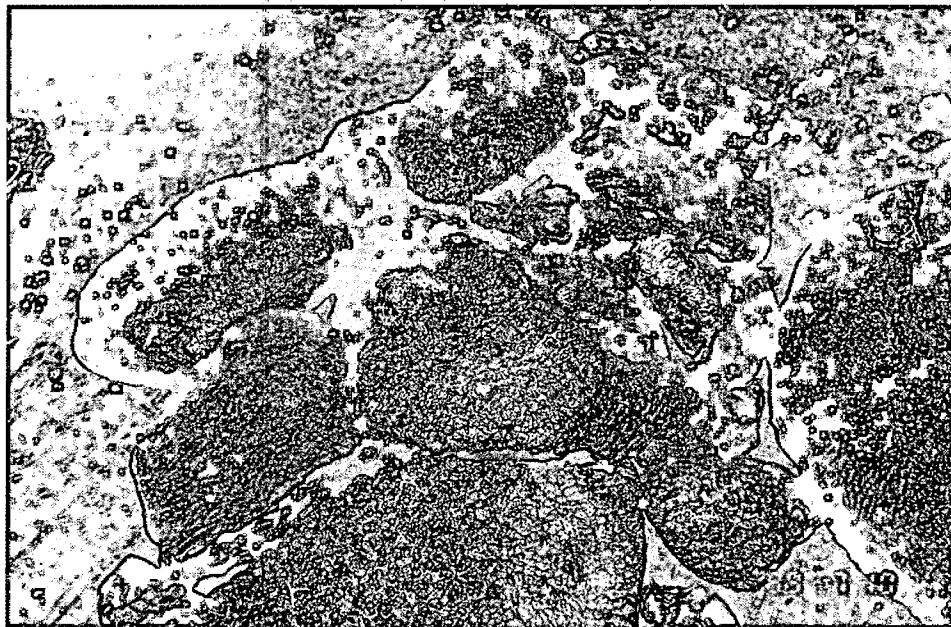


图1 太平洋水下平顶海山上的富钴结壳外貌特征

Fig. 1 Feature of Co-rich crusts on submarine guyot in Pacific

注:本文为中国大洋协会项目(编号 DY105-01-01-07)和国家自然科学基金资助项目(编号 40373002)资助的成果。
收稿日期:2004-06-28;改回日期:2004-09-15;责任编辑:章雨旭。

作者简介:潘家华,男,1946年生。研究员,博士生导师。主要从事矿床地球化学研究。Email: pjh301@sohu.com。

岛、北马里亚纳群岛、中太平洋山等水下平顶海山的上斜坡及顶面边缘。资料显示,水深800~2200m处的结壳中钴含量最高,1500~2500m水深范围内的结壳厚度最大。然而,钴含量最高和厚度最大的结壳其分布水深范围在不同地区有差异(Hein et al., 1999)。这表明,富钴结壳的生长和富集特征受到了其形成时古海洋环境的影响。

作为较长地质历史纪录的代表,富钴结壳的生长与富集特征都在其化学成分上反映出来。为此,不少学者都从其生长过程中化学成分的变化来探讨和演绎其生长史及其富集机理(Segl et al., 1984; Von Stackelberg et al., 1984; Halbach et al., 1983; De Carlo et al., 1987; Futa et al., 1988; Ingram et al., 1990; Hein et al., 1992)。研究认为:①结壳生长速率小、生长年代跨度大、生长过程中元素呈无序变化,规律性不明显;②结壳中主要成矿元素Co在水浅处比水深处、在年轻结壳中比在老结壳中富集,结壳品质与其所处的地域有关,邻近大陆的结壳因陆源碎屑的加入而导致成矿元素Co含量的降低,等等。然而,上述这些研究主要集中在中太平洋区域,对邻近大陆的西太平洋区域来说,则研究和关注相对较少。西太平洋是我国富钴结壳的重点调查和研究区域,也是我国未来向联合国海底管理局申请结壳“专属开辟区”的目标海域之一。为推动我国结壳基础地质研究工作的深入开展和为我国的海洋事业作出更大贡献,笔者自上世纪末开始对该区结壳进行了广泛研究(潘家华等^①,刘淑琴等^②)。

1 富钴结壳的生长特征

1.1 生长速率和生长年代

现已证实,产在大洋不同地质构造背景下的结壳其生长速率和生长年代明显不同,即使在同一构造背景下的同一区域,其不同深度、不同区段、不同类型以及不同分层结壳间的生长速率和生长年代,也因生长过程中古海洋环境的变化而呈现差异(Hein et al., 1993, 1999; 潘家华等, 2002)。为进一步探讨结壳的生长史和富集特征,笔者对西太平洋麦哲伦海山区D海山的CHA05结壳开展了深入研究。

该结壳特征为:上层(0~10 mm)较致密,褐黑色,镜下具柱状构造,流动构造较发育;中层(10~75mm)疏松,褐色,镜下具指状构造,局部为团块状构造;下层(75~95 mm)亦较致密,亮黑色,镜下具块状及纹层状构造,不规则磷酸盐细脉较为发育,下伏基底岩石为磷酸盐化玄武岩。宏观上,三分层结壳

间界线分明,自下而上呈现出色泽的深—浅—深及结构上的致密—疏松—致密变化。笔者自距顶面2mm起向下每间隔3mm取样,共采取30个分层样。样品测试由美国夏威夷大学海洋系实验室采用ICP-AES及ICP-MS法测定,用USGS-P-1(美国)及JMN-1(日本)两个标准物质标定,分析误差小于5%(表1)。生长速率采用Co成分法确定,对磷酸盐化部分老结壳的Co成分进行了校正(Puteanus et al., 1988),生长速率随深度的变化趋势见图2。

图2显示,该结壳沉积后较长一段时间内生长速率变动不大,至近代时生长速率明显加大,生长速率变化范围为1.5~12.3mm/Ma,速率相差近一个数量级,平均生长速率为3.81mm/Ma,与目前公认的结壳生长速率为1~6mm/Ma一致。结合其三层构造特征分析,下层褐煤状结壳的平均生长速率为3.27mm/Ma;中层多孔状结壳的生长速率为3.02mm/Ma;上层褐煤状结壳的生长速率为8.56mm/Ma。由生长速率计算的该结壳下、中及上分层结壳的生长年代分别于古近纪晚渐新世(24~30Ma);晚渐新世(24Ma)至新近纪上新世末(1.4Ma)及近代的第四纪期间生长(<1.4Ma)。结壳于古近纪开始生长,大洋多金属结核于新近纪(23Ma)开始生长的差异表明,结壳形成早,大洋多金属结核形成晚,这种差异应该与它们基底沉积物年龄的悬殊相差有关。令人瞩目的是,该结壳三层构造界面间,特别是构造和色泽发生“突变”的下/中层界面间于渐新世/中新世(O/M)边界附近开始生长的特征,似乎蕴含着该特定时间(O/M)古气候“骤变”(由冷变暖)的重要信息。结合笔者对西、中太平洋上百个三层结壳样品所存在的类似构造特征分析,可以初步推断,该现象折射出整个太平洋地区三层构造结壳生长过

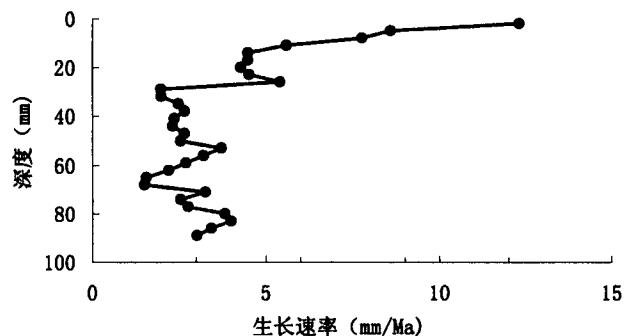


图 2 CHA05结壳生长速率随深度的变化
Fig. 2 The variation of growth rate with depth in CHA05 crust

表1 CHA05结壳中不同深度处主要元素和微量元素含量

Table 1 Content of major and trace elements in different depth of CHA05 crust

样品编号	深度 (mm)	Fe (%)	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	Si (%)	Al (%)	Pb ($\times 10^{-6}$)	P (%)	生长速率 (mm/Ma)	年代 (Ma)
CHA05-1	2	16.37	15.80	0.34	0.25	0.08	0.05	7.31	1.46	1368	0.41	12.31	0.16
CHA05-2	5	17.88	17.89	0.39	0.30	0.10	0.05	8.16	1.90	1419	0.44	8.59	0.51
CHA05-3	8	17.13	17.01	0.41	0.30	0.10	0.05	9.14	1.89	1307	0.40	7.76	0.90
CHA05-4	11	16.26	17.08	0.47	0.30	0.09	0.05	8.62	2.30	1249	0.38	5.59	1.44
CHA05-5	14	16.04	18.90	0.53	0.33	0.10	0.05	7.29	2.12	1270	0.40	4.48	2.11
CHA05-6	17	15.70	18.54	0.53	0.31	0.10	0.05	7.08	2.15	1284	0.40	4.48	2.78
CHA05-7	20	16.82	19.50	0.54	0.31	0.11	0.05	7.78	2.26	1408	0.42	4.28	3.48
CHA05-8	23	17.43	17.68	0.52	0.30	0.10	0.05	8.48	2.32	1387	0.40	4.52	4.14
CHA05-9	26	17.32	17.84	0.48	0.31	0.13	0.06	8.33	2.62	1436	0.41	5.40	4.70
CHA05-10	29	16.34	24.75	0.89	0.47	0.16	0.06	5.73	1.50	1626	0.38	1.98	6.22
CHA05-11	32	14.24	22.95	0.88	0.47	0.14	0.06	5.07	1.50	1476	0.34	1.99	7.73
CHA05-12	35	14.94	23.22	0.75	0.46	0.15	0.06	5.01	1.22	1574	0.36	2.49	8.93
CHA05-13	38	15.25	22.82	0.72	0.45	0.15	0.06	6.39	1.22	1624	0.38	2.66	10.06
CHA05-14	41	15.29	25.12	0.78	0.49	0.16	0.07	4.00	0.93	1656	0.38	2.37	11.33
CHA05-15	44	14.96	27.07	0.79	0.59	0.17	0.07	2.90	0.71	1486	0.38	2.32	12.62
CHA05-16	47	16.16	26.16	0.72	0.52	0.16	0.06	3.24	0.81	1703	0.38	2.66	13.75
CHA05-17	50	19.87	29.70	0.74	0.54	0.19	0.08	4.36	1.02	2036	0.45	2.55	14.93
CHA05-18	53	16.07	22.75	0.58	0.39	0.14	0.06	3.40	0.88	1627	0.37	3.72	15.74
CHA05-19	56	16.25	23.96	0.64	0.42	0.15	0.06	3.60	1.01	1567	0.40	3.21	16.67
CHA05-20	59	15.40	26.05	0.71	0.48	0.16	0.06	3.80	0.99	1510	0.36	2.70	17.78
CHA05-21	62	14.15	26.65	0.82	0.52	0.18	0.07	4.93	0.98	1516	0.35	2.21	19.14
CHA05-22	65	12.82	26.32	1.06	0.53	0.17	0.07	3.49	1.03	1460	0.34	1.56	21.06
CHA05-23	68	11.68	29.74	1.09	0.74	0.20	0.09	2.43	0.68	1603	0.31	1.51	23.05
CHA05-24	71	12.80	29.25	0.63	0.79	0.20	0.09	3.19	0.75	1709	0.30	3.27	23.97
CHA05-25	74	8.43	32.97	0.78	0.97	0.27	0.11	1.85	0.34	1846	1.16	2.55	25.14
CHA05-26	77	7.23	29.65	0.72	0.94	0.23	0.10	1.44	0.53	1558	2.17	2.76	26.23
CHA05-27	80	5.80	23.66	0.53	0.72	0.18	0.08	1.10	0.34	1423	2.59	3.82	27.01
CHA05-28	83	8.26	20.46	0.39	0.41	0.12	0.06	1.30	0.25	1689	4.60	4.00	27.76
CHA05-29	86	7.19	22.73	0.46	0.60	0.16	0.08	1.64	0.28	1817	4.35	3.44	28.63
CHA05-30	89	6.01	25.84	0.43	0.87	0.22	0.11	1.19	0.38	1967	3.59	3.01	29.63

程中一个重要的年代信息。

Halbach 等(1989)研究表明,中太平洋二层结壳的上层年轻结壳的生长年代为0~11或12Ma,下层老结壳的生长年代为12~18Ma,新老结壳间的磷酸盐分层与水体中最低含氧带的扩张有关,结壳开

始生长于新近纪中新世。显然,笔者研究的西太平洋麦哲伦海山区 CHA05结壳的生长年代比 Halbach 等(1989)所确定的生长年代要早。因此,西太平洋三层结壳的生长期较中太平洋二层结壳长,生长史更复杂。

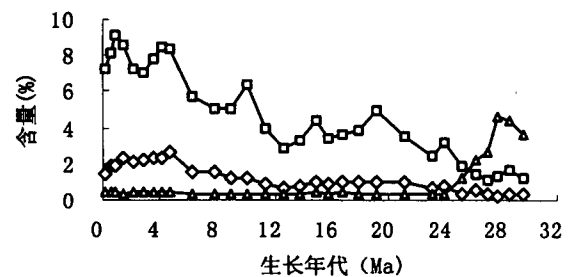
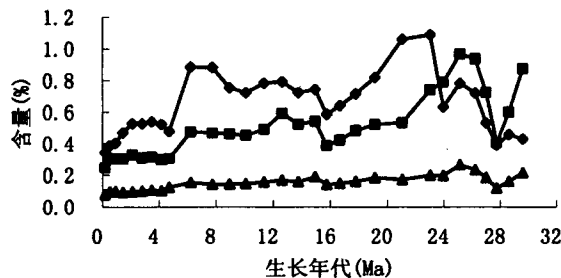


图3 成矿元素 Co、Ni、Cu 及常量元素 Al、Si、P 的时序变化

Fig. 3 The variation of Co, Ni, Cu, Al, Si and P with time

◆—Co; ■—Ni; ▲—Cu; ◇—Al; □—Si; △—P

1.2 生长过程中元素的变化及相互关系

该结壳主要元素 Co、Ni、Cu、Al、Si、P 的变化特征见图3。总体上,Co 和 Ni 成分随生长年代的变化较为复杂。在晚中新世的7.0Ma 左右及中新世/渐新世界面处23Ma 左右,Co 元素有两次含量高峰期,而 Ni 元素的两次含量高峰期相对 Co 元素超前,说明它们在海洋环境中的地球化学行为有区别。P 含量在底部结壳中(25Ma 往下)明显增加,显示磷酸盐化作用主要发生在该结壳生长的早期阶段(古近纪)。

图4、图5分别为 CHA05 结壳生长过程中,生长

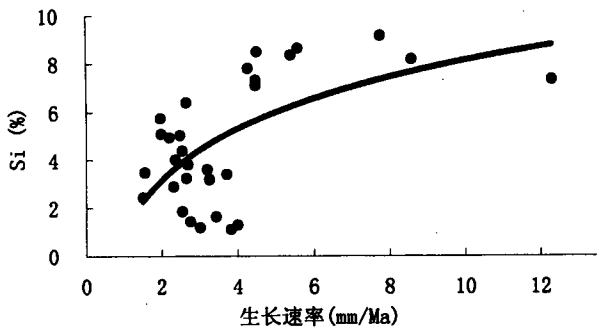


图 4 生长速率随 Si 含量的变化

Fig. 4 Diagram of the variation of growth rate vs Si content

速率与 Si 含量及成矿元素 Co、Ni、Cu 通量间的关系。该结壳自表面向下其生长速率随 Si 含量降低而变慢,与多数结壳自表面向下生长速率变快的特征 (Banakar et al., 1997; Joshima et al., 1998; Wiltshire et al., 1999) 不一致,表明该结壳 Si 含量对其生长速率有一定影响。成矿元素通量随生长速率有变慢趋势,但 Co 通量多数处在 $2 \sim 4 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$ 范围之内(图4)。CHA05 结壳 Co 通量变化特征与 Halbach 等(1983)认为,结壳中 Co 通量几乎恒定

在 $3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$ 左右,及 Hein 等 (2003a,b) 认为, Co 通量基本恒定为 Co 成分计年和计算其生长速率基础的结论一致。

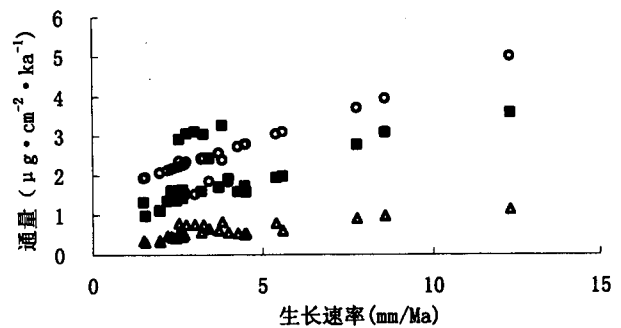


图 5 成矿元素 Co、Ni、Cu 通量随生长速率的变化

Fig. 5 Diagram of the variation of flux of Co, Ni, Cu vs growth rate

○—Co 通量; ■—Ni 通量; △—Cu 通量
○—Co flux; ■—Ni flux; △—Cu flux

CHA05 结壳生长过程 Si 和 Co 含量间的关系见图6a。Hein 等(1992), Wen 等(1995)的研究表明,中太平洋结壳表面向下 Si 含量无明显变化规律,但 Co 含量有随 Si 含量增高而降低的趋势(图6b),表明结壳中 Co 含量有随陆源碎屑物质增多而降低的现象。然笔者发现,西、中太平洋特别是濒邻亚洲大陆的西太平洋麦哲伦海山区,结壳中富 Si 不是其贫 Co 的主要原因,生长时古海洋环境的差异,特别是古海水化学的演变也是制约其成分变化的一个重要原因。CHA05 结壳未磷酸盐化部分的 Mn/Fe 与 Co、Si 含量间的相关系数分别为 0.84 和 -0.85 (图7),就显示 Mn/Fe 对 Co 含量变化的重要影响。该特征也与 Usui 等(2003), Hein 等(2003a,b) 得出 Mn/Fe 与 Co 含量成正相关的结论一致。此外,生长期间的事件如太平洋地区始新世/渐新世(E/O)和渐新世/

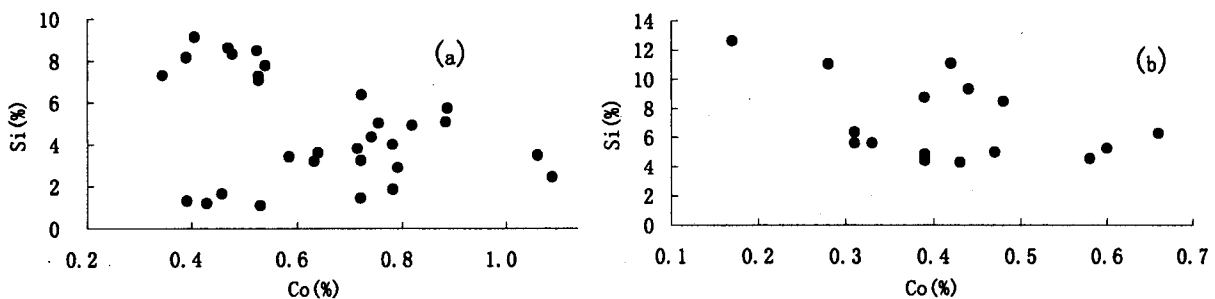


图 6 CHA05 结壳(a)和夏威夷结壳(b)中成矿元素 Co 与 Si 含量间的关系

Fig. 6 The relation between Co and Si content in CHA05 crust (a) and the crust from Hawaii (b)

中新世(O/M)界面附近发生的磷酸盐化事件(Hein et al., 1993),也是造成洋盆内海山结壳贫钴的另一重要原因(Hein et al., 1993; Koschinsky et al., 1997)。因此,笔者认为,结壳形成时古海洋环境的变化,影响和控制了结壳矿床中重要的经济技术指标——Co含量。

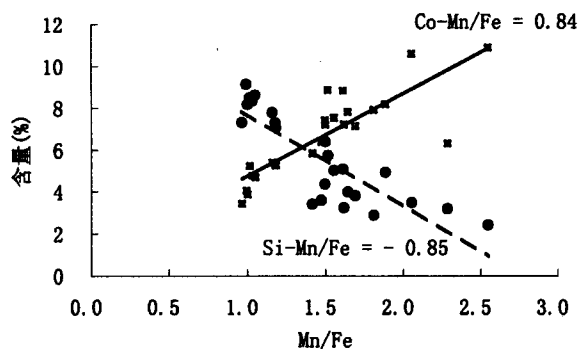


图7 CHA05结壳中未磷酸盐化部分 Si、Co 含量与 Mn/Fe 的关系

Fig. 7 The relation between Si, Co content and Mn/Fe in CHA05 unphosphorated crust

●—Si; ■—Co×10

1.3 生长过程中主要地质作用的时序变化

现已查明,水成沉积作用、风成碎屑沉积作用、磷酸盐化作用、热液作用和生物作用等各种地质作用,均不同程度地影响着结壳的生长。笔者发现,生物作用和热液作用在该结壳的生长过程中影响甚微。如衡量热液作用强弱的 Ni/Fe、Cu/Fe 在劳爱海盆的热液锰矿床中分别为 0.05 和 0.03 (Rogers et al., 2001),而在麦哲伦海山区结壳中却分别为 255.3 和 74.1,两者相差数千倍(30 个样品统计)。因子分析表明,在麦哲伦海山区,控制 CHA05 结壳生长过程的主要地质作用为水成沉积作用、风成碎屑沉积作用及磷酸盐化作用。前者与主要成矿元素(Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Pb 等)富集有关,笔者称之为成矿地质作用,生长过程中它的作用渐渐降低;而后两者限制和破坏了主要成矿元素的富集,笔者将其称之为非成矿地质作用,生长过程中其作用渐渐增强。成矿地质作用与非成矿地质作用在结壳生长过程中呈现为互为消长的特征(图8)。

结合图3中 Al、Si、P 随生长年代的变化可以得出如下结论:磷酸盐化作用对早期成矿地质作用的影响较为显著,而晚期则以风成碎屑沉积作用的影响明显。

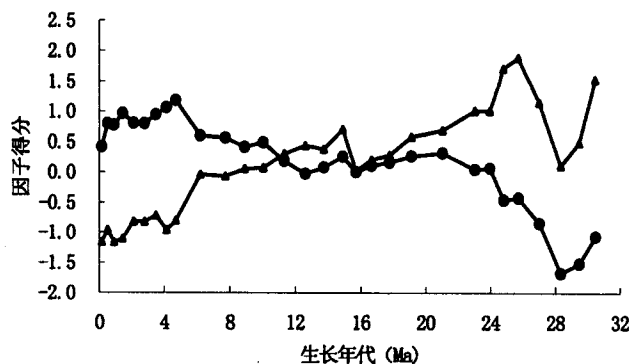


图8 CHA05结壳生长过程中成矿与非成矿地质作用的变化

Fig. 8 Changes of mineralogenesis and non-mineralogenesis in process of CHA05 crust formation

▲—成矿地质作用; ●—非成矿地质作用
▲—Minerogenesis; ●—non-minerogenesis

2 富钴结壳的富集特征

2.1 元素分配系数与富集特征的关系

至今,美、日、俄等国已分别对太平洋结壳的成因、主要成矿元素的富集机理等方面作过包括室内实验模拟等的系统研究(Koschinsky et al., 1999; Wiltshire et al., 1999; Usui et al., 1997)。研究表明,结壳是一种水成成因的海相沉积物,在海水中 Co、Cu、Ni、Zn、Pb 等元素主要呈水合或复杂络阴离子形式被铁锰氢氧化物胶体所吸附,结壳中 Co、Cu、Ni、Zn、Pb 等元素主要来自于海水。为进一步了解西太平洋麦哲伦海山区结壳的富集特征,笔者分别计算了 CHA05 结壳和太平洋深海粘土中一些元素的分配系数并对它们间的关系进行了探讨(图9),分配

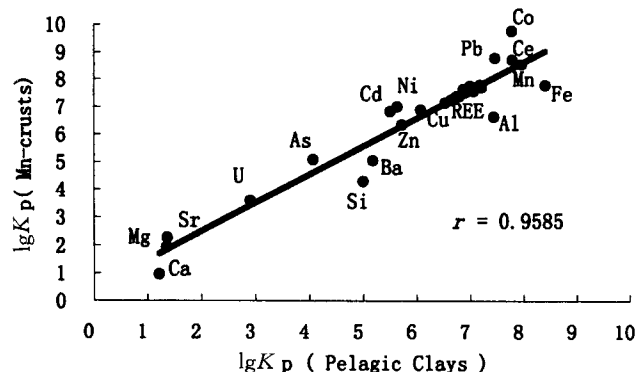


图9 CHA05结壳—海水和太平洋深海粘土—海水分配系数间的相关关系

Fig. 9 Plot of lgKp for CHA05 Mn-crust and lgKp for pelagic clay

系数(K_p)为固相中某元素含量对其在海水中含量之比(Li Y-H, 1981)。图9显示,这两种深海沉积物中元素的分配系数存在着显著的线性相关关系,相关系数为0.9585。这无疑表明,结壳与深海粘土对海水中元素的吸附机制,几乎呈现非常类似的性质,即它们的主要成矿元素均直接从海水中富集。然而,图9中主要成矿元素 Co、Cu、Ni、Zn、Pb 等位于该拟合直线之上,而 Fe、Ba、Si、Al、Ca 等元素位于该直线之下的现象,对今后探讨这两种深海沉积物局部形成环境间的差异,进一步认识结壳矿床中元素的富集特征提供了启迪。

2.2 富集特征与元素滞留时间的关系

Whitfield 等(1979)将一个元素在世界海洋里的总量与其每年从河流中的输入量之比称之为该元素的平均海洋滞留时间(MORT)。MORT 是测定元素在海洋里行为的物理、化学、生物及地质过程的一个量值。图10为元素的滞留时间(Whitfield et al., 1987)随原子序数的变化趋势,图上显示元素的滞留时间发生周期性的变化。

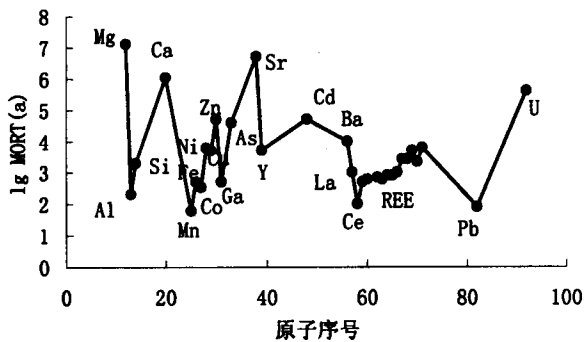


图10 海水中元素的滞留时间

Fig. 10 Residence time of elements in seawater

为对比西、中太平洋结壳的富集差异,笔者对西太平洋麦哲伦海山区 CHA05结壳和中太平洋夏威夷群岛 RD50S1B 结壳的化学成分数据(据 Wen et al., 1995)进行了标准化处理(以 Al 为基准),然后计算了各自相对于太平洋深海粘土(同方法标准化)的富集系数,结果见图11。有趣的是,对照图10、图11,可以发现,结壳中多数元素的富集系数与其在海水中的滞留时间基本成此消彼长的镜像对应关系。这表明,某元素在海水中滞留的时间越短,意味着该元素在结壳中含量越高。图11较好地解释了主要成矿元素 Co、Ni、Cu 等在结壳中富集的原因。同时,图11还显示,相距数千千米之遥的西太平洋麦哲伦海山区和中太平洋夏威夷群岛处结壳的富集特征非常类似,这充分反映了太平洋不同区域结壳成矿作用的统一性和相似性,暗示太平洋不同区域结壳中成矿元素的平均含量间不会存在巨大差异。据笔者分析,现有含量间的较大差异可能是统计时忽略或未充分考虑不同区域结壳间的厚度差异。统计表明,厚度与主要成矿元素含量如 Co 等成反比关系(潘家华等^⑧)。然而,局部异常特征如夏威夷群岛结壳中 Cu 元素的相对富集,则推测可能与该区生物生产力的较为发育(生物作用影响稍强)有关(Takematsu et al., 1989)。

2.3 富集特征与元素电子键能和水解常数的关系

图12为 CHA05结壳中元素的富集系数与其相应电子键能(据 Li Y-H, 1991)的关系。

其中,电子键能大体相近,以2价离子形式存在于海水中的元素如 Co、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Mg 等的富集系数相差较大,而电子键能较高,在海水中以高价离子(3或4价)形式存在的元素如 Si、Al 的富集系数则非常低。显然,富集特征与电子键能有一定关系,但变价元素 Co、Mn、Ni、Pb 等的富集还与它们

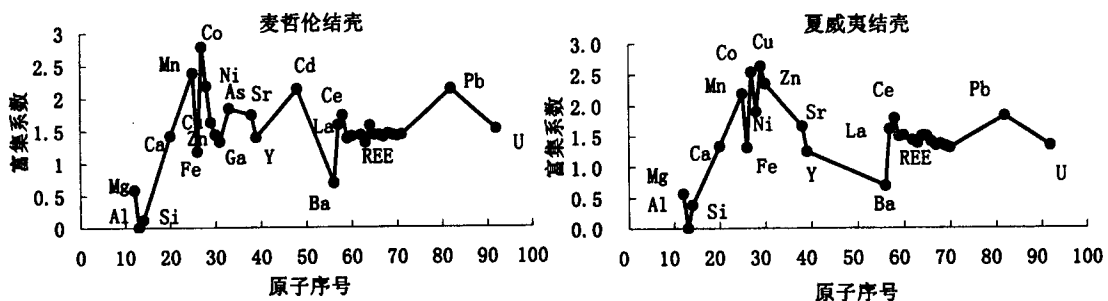


图11 西、中太平洋结壳中元素富集特征的对比

Fig. 11 The comparison of element enrichment characteristics between crusts from western and central Pacific

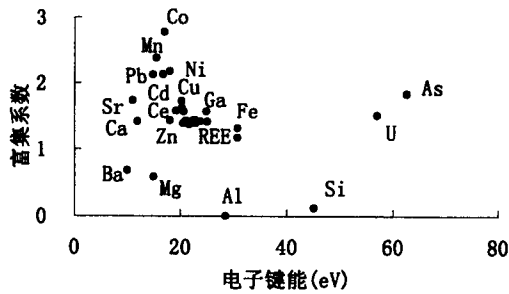


图 12 CHA05 结壳中元素富集系数与其电子键能的关系

Fig. 12 The relation between enrichment coefficient in CHA05 crust and electron binding energy of elements

在海水中的水解行为有关。

海水中, 阳离子 M^{z+} 的水解可表达为:



其中, 第一水解常数 K_1 定义为:

$$K_1 = \frac{[M(OH)^{(z-1)+}] \cdot [H^+]}{[M^{z+}]} \quad (1)$$

$\lg K_1$ 可认为是氢氧根(羟基)和金属离子之间 ($M-OH$) 一种相对键强度的量值。 $\lg K_1$ 值越大, 阳离子形成氢氧化物络合物的趋势就越大, 或者是阳离子和羟基阴离子之间的键强度越大。标准状态下, 对 $pH=8$ 的海水来说, 据方程(1), 如果阳离子的 $\lg K_1 < -8$, 如 2 价 Co 的 $\lg K_1$ 为 -9.7 、Mn 的 $\lg K_1$ 为 -10.6 、Ni 的 $\lg K_1$ 为 -9.9 (Li Y-H, 2000), 则 $[M^{z+}]/([M(OH)^{(z-1)+})$ 的比率大于 1, 意味着它们在海水中主要以 2 价阳离子的形式存在。在氧化环境下, 当 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 时, 3 价 Co 的 $\lg K_1$ 为 -1.3 ; Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} 时, 3 价 Mn 的 $\lg K_1$ 为 -0.3 (Li Y H, 2000), 即 $\lg K_1 \gg -8$ 。此情况下, 3 价 Co 和 Mn 离子发生完全水解, 可能以氢氧化物络合物 $CoOOH$ 和 $MnOOH$ 的形式存在, 两者以下列方程式相互反应生成 MnO_2 , 从而使带负电荷的 Mn 的氢氧化物络合物 ($MnO_2 \cdot nH_2O$) (Hein et al., 1999) 与带正电荷的 Co 离子相互吸引而富集 Co:

$$CoOOH + MnOOH + 2H^+ = Co^{2+} + 2H_2O + MnO_2$$

对此, 笔者认为, Co、Mn 等元素在结壳中的富集, 也受到了不同环境下其在水中水解行为的显著影响, 而这与海水中最低含氧带的发育程度以及结壳生长时所处的水深位置关系密切。无疑, 水成结壳形成的胶体化学模式, 元素在海水中水解行为及其相互吸附机理等, 还有待于进一步探索和研究。

3 结论

综上, 可以得出如下 3 点结论:

(1) 麦哲伦海山区三层构造结壳的生长年代自古近纪始。研究确定的下、中及上分层结壳的生长年代分别于古近纪晚渐新世 ($24 \sim 30Ma$)、晚渐新世 ($24Ma$) 至新近纪上新世末 ($1.4Ma$) 及近代的第四纪期间生长 ($<1.4Ma$), 生长年代与大洋多金属结核于新近纪 ($23Ma$) 开始生长不同, 有明显先后之别, 原因可归为两者基底岩石间的悬殊年龄差异。结壳生长速率呈非线性动态变化, 变化范围为 $1.5 \sim 12.3mm/Ma$, 速率相差近一个数量级, 平均生长速率为 $3.81mm/Ma$ 。该特征与太平洋其他地区结壳的平均生长速率为 $1 \sim 6mm/Ma$ 相近, 也与大洋多金属结核的生长速率一致。

(2) 生长过程中, 主要成矿元素的成分波动受到了古海洋环境变迁的影响和制约。渐新世/中新世 (O/M) 期间古气候的“骤变”及发生的磷酸盐化事件, 可能是西、中太平洋三层构造结壳中, 下、中分层间发生构造和色泽“突变”的一个重要年代信息, 下、中分层间的界面成为结壳生长过程中一个特定的时间标识。

(3) 富钴结壳与深海粘土具有类似的元素吸附和富集机理, 主要成矿元素均直接来自海水, 其富集系数与元素在海水中滞留时间基本成此消彼长的镜像对应关系。此外, 富钴结壳中元素的富集特征也与阳离子的电子键能及其在海水中水解行为等有关。因此, 加强结壳形成时的古海洋环境反演等基础性研究, 对提升我国的研究水准及指导找矿勘探有着十分重要的理论和实际意义。

注 释

- ① 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 王高尚, 梁东红, 袁鹤然. 2000. 西太平洋富钴结壳矿床特征及预选矿区资源评估 (中国地质科学院矿产资源研究所).
- ② 刘淑琴, 潘家华, 杨忆, 罗照华, 袁鹤然, 卢正权. 2000. 大洋富钴结壳形成富集的地球化学限制 (中国地质科学院矿产资源研究所).
- ③ 潘家华, 刘淑琴, 吴必豪, 杨忆. 1996. 西(中)太平洋富钴锰结壳远景区预测 (中国地质科学院矿产资源研究所).

参 考 文 献

潘家华, 刘淑琴, 钟石兰. 2002. 西太平洋富钴结壳形成年代的探讨. 地质论评, 48(5): 463~467.

References

Banakar V K, Pattan J N, Mudholkar A V. 1997. Palaeoceanographic conditions during the formation of a ferromanganese crust from

- the Afanasiy—Nikitin seamount, North Central Indian Ocean : geochemical evidence. *Marine Geology*, 136:299~315.
- De Carlo E H, McMurtyr G M, Kim K H. 1987. Geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago-1. Northern survey areas. *Deep Sea Research*,34:441~467.
- Futa K, Peterman Z E, Hein J R. 1988. Strontium and neodymium isotopic variations in ferromanganese crust from the central Pacific: Implications for age and source provenance. *Geochim et Cosmochim Acta*, 52: 2229~2233.
- Halbach P, Segl M, Puteanus D, et al. 1983. Relationships between Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific seamount areas. *Nature*, 304:716~719.
- Halbach P, Scattler C D, Teichmann F, et al. 1989. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposition seamounts: nature, formation and metal potential. *Marine Mining*, 8:23~39.
- Hein J R, Bohrsen W A, Schulz M S, et al. 1992. Variation in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleoceanographic implication. *Paleoceanography*,7:63~77.
- Hein J R, Yeh H-W, Gunn S H, et al. 1993. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits. *Paleoceanography*, 8: 293~311.
- Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. 1999. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. in : Cronan D S, ed. *Handbook of Marine Mineral Deposits*. London: CRC Press. 239~279.
- Hein J R, McIntyre B, Staudigel H. 2003a. Latitudinal changes in Fe-Mn oxide crust chemistry: Detailed NW—SE transect of the Equatorial Pacific, Marshall Islands to Samoa, *New Horizons for Marine Minerals: Progress through international cooperation*. UMI2003, Korea, 29~31
- Hein J R, Koschinsky A, Halliday A N. 2003b. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67: 1117~1127.
- Ingram B L, Hein J R, Farmer G L. 1990. Age determination and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 54:1709~1721.
- Joshima M, Usui A. 1998. Magnetostratigraphy of hydrogenetic manganese crusts from Northwestern Pacific seamounts. *Marine Geology*,146:53~62.
- Koschinsky A, Halbach P, Hein J R, et al. 1996. Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic. *Geol. Rundsch.*,85:567~576.
- Koschinsky A A, Stascheit M Bau, Halbach P. 1997. Effect of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61: 4079~4094.
- Li Y-H. 1981. Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean. *Geochim Cosmochim Acta*,45:1659~1664.
- Li Y-H. 1991. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochim Cosmochim Acta*,55:3223~3240.
- Li Y-H. 2000. *A Compendium of Geochemistry from Solar Nebula to the Human Brain*. Princeton University Press, 551.
- Pan Jiahua, Liu shuqin Zhong Shilan. 2002. Research on the age of Cobalt-rich crusts in western Pacific. *Geological Review*,48:463~467(in Chinese with English abstract).
- Puteanus D, Halbach P. 1988. Correlation of Co concentration and growth rate: a method for age determination of ferromanganese crusts. *Chemical Geology*,69(5):73~85.
- Rogers T D S, Hodkinson R A, Cronan D S. 2001. Hydrothermal manganese deposits from the Tonga-Kermadec Ridge and Lau Basin Region, Southwest Pacific. *Marine Georesources and Geotechnology*,19:245~268.
- Segl M, Mangini A, Bonani G, et al. 1984. ¹⁰Be-dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean paleoceanograph. *Nature*, 309: 540~543.
- Takematsu N, Sato Y, Okabe S. 1989. Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts: a review and synthesis. *Marine Chemistry*, 26: 41~56.
- Usui A, Someta M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. In : Nicholson K, Hein J R, Buhn B. et al. eds. *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society Special Publication,119:177~198.
- Usui A, Matsumoto K, Sekimoto M, et al. 2003. Geological study of Cobalt-rich ferromanganese crusts using a camera-monitored drill machine in the Marshall Islands area. *Proceedings of the Fifth (2003) Ocean Mining Symposium*,12~15.
- Von Stackelberg U, Kundendorf H, Marchig V, et al. 1984. Growth history of a large ferromanganese crusts from the equatorial north Pacific nodule belt. *Geologisches Jahrbuch*, A75:21~235.
- Wen X Y, De Carlo E H, Li Y H. 1995. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implication for crust genesis. *Marine Geology*, 136:279~297.
- Whitfield D, Turner D R. 1979. Water-rock partition coefficients and the composition of seawater and riverwater. *Nature*, 278:132~137.
- Whitfield D, Turner D R. 1987. Aquatic surface chemistry. In: W Stuman, ed. *The Role of Particles in Regulating the Composition of Seawater*. Wiley, Chichester, 457~493.
- Wiltshire J C, Wen X Y, Yao D. 1999. Ferromanganese crusts near Johnston Islands: Geochemistry, Stratigraphy and Economic Potential. *Marine Georesources and Geotechnology*, 17: 257~270.

Growth and Enrichment Characteristics of Co-rich Crusts in the Western Pacific

PAN Jiahua¹⁾, Eric De CARLO²⁾, LIU Shuqin¹⁾, YANG Yi³⁾, YOU Guoqin¹⁾

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

2) *Oceanography of Hawaii University, U. S. A., Hawaii, 96822*

3) *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

Abstract

Detailed researches on the growth and enrichment characteristics of Co-rich crusts from the Magellan

seamounts in the Western Pacific have been approached in the paper. The studies show that the crusts have been growing since the Paleogene, and that the growth rate varies from 1.5 to 12.3 mm/Ma, showing a difference of almost one order of magnitude between them. The mean growth rate is 3.81 mm/Ma. There are remarkable differences in the geochemical behaviors of ore-forming elements during the growth. The environmental change around the O/M boundary, which probably corresponds to abrupt changes in the structure, color and luster in profile, hints an important message on the growth age. The temporal evolution of ore-forming elements is mainly controlled by a combined effect of the properties of seawater chemistry and the actions of various geological agents. The minerogenetic and non-minerogenetic processes are closely related and affect each other during the growth. A striking linear relationship between the partition coefficients of Co-rich crusts and pelagic clays is found, illustrating their similar mechanism of element enrichment. Besides, the paper also discusses the relations between the element's mean retention time, the electron binding energies of cations and their hydrolysis in seawater as well as the enrichment of Co-rich crusts.

Key words: Western Pacific; Co-rich crust; characteristics

~~~~~