磷酸盐化对莱恩海山链 MP2 海山结壳 Co 富集的影响

任向文^{1,2,3},刘季花^{1,2},崔迎春^{1,2},石学法^{1,2*},尹京武⁴

(1.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. 国家海洋局 第一海洋研究所,山东 青岛 266061;3.中国科学院 海洋研究所,山东 青岛 266071;4.中国地质大学,北京 100083)

摘 要:利用电子探针对中太平洋莱恩海山链 MP2 海山典型富钴结壳样品的剖面分别进行壳层、碎屑矿物和自生 矿物主元素原位分析。通过对壳层(主要的成矿金属元素、脉石元素)、碎屑矿物和自生矿物中的 Si,Al,Ca 和 P 等 元素质量分数的研究,探讨磷酸盐化作用对 MP2 海山富钴结壳中 Co 元素富集的影响。发现结壳第Ⅲ层未磷酸盐 化壳层存在贫钴壳层,贫钴壳层与磷酸盐化壳层的 Co 平均质量分数相当,同时发现磷酸盐化壳层(第Ⅲ层)存在 Co 和 P 质量分数同步增减的情况,说明富钴结壳磷酸盐化作用不是造成结壳 Co 质量分数亏损的唯一原因。 关键词:海山富钴结壳;Co 元素分异;莱恩海山链 中图分类号;P744.3 文献标识码:A 文章编号:1671-6647(2011)03-0323-07

富钴铁锰结壳(简称结壳)是生长在大洋洋底地势较高处(如海山)硬质基岩上的富含 Fe, Mn, Co, Pt 和 REEs 等金属元素的"壳状"沉积矿产。结壳最突出的地球化学特征是富 Co,其 Co 质量分数^[1]比其它类型 深海铁锰沉积 Co 质量分数^[2-4]高几倍至几百倍。同时, Co 也是结壳中最具经济价值的金属元素, 贡献了结 壳中约一半的经济价值。因此, 研究海山富钴结壳中 Co 质量分数制约因素是海底成矿作用研究的一个重 要理论问题。

在太平洋中多数厚层结壳都由 2 个世代层构成:磷酸盐化的老壳层和未磷酸盐化的新壳层^[1]。结壳新 壳层 Co 质量分数较高,为 0.57%~0.72%;而老壳层 P₂O₅ 质量分数通常较高,为 13.54%~7.45%,但是 Co 质量分数却比新壳层低,仅为 0.16%~0.38%^[5]。Koschinsky 等^[6]基于对老壳层和新壳层的对比研究, 将这种 Co 的亏损归因于磷酸盐化作用:一方面,磷酸盐进入壳层对 Co 质量分数起到了稀释作用;另一方 面,认为结壳被磷酸盐化作用改造时,老壳层中的部分水羟锰矿相变成钡镁锰矿,而原来赋存在水羟锰矿中 的 Co 不易进入钡镁锰矿中,因此被移出结壳,造成结壳中老壳层 Co 质量分数的降低。但是,磷酸盐化作用 对富钴结壳 Co 富集的影响究竟如何?磷酸盐化作用是否是造成结壳贫 Co 的唯一制约因素?老壳层未被 磷酸盐化改造前是否存在富 Co 壳层?解决这些问题,对于研究结壳 Co 元素富集的制约因素,进而为富钴 结壳的勘探提供理论依据,具有重要的参考价值。我们利用电子探针原位分析技术,对莱恩海山链 MP2 海 山的一块典型富钴结壳样品的化学成分进行系统分析,在此基础上对富钴结壳中 Co 富集与磷酸盐化作用 的关系进行初步探讨。

* 通讯作者, E-mail: xfshi@fio.org.cn

收稿日期:2010-03-01

资助项目:科技部国际科技合作重大项目──深海多金属成矿作用和成矿系统研究(2006DFB21620);国家自然科学基金项目──麦哲 伦海山区新生代最小含氧带对富钴结壳 Co 富集的制约(40806027);国际海底区域研究开发"十一五"课题──海底多金属成 矿系统及矿集区初步研究(DYXM-115-01-2-1);国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务费专项资金项目──西太平洋富 钴结壳成矿环境的演化(2008T03);"泰山学者"建设工程专项

作者简介:任向文(1976-),男,黑龙江伊春人,副研究员,博士,主要从事深海成矿作用方面研究. E-mail: renxiangwen@163.com

1 地质背景

莱恩海山北面夏威夷海岭,东临克拉里昂一克利帕顿(Clarion-Clipperton)大洋多金属结核区,西接中太 平洋海盆,为一条北北西走向的海山链(图1)。莱恩海山链基底洋壳的形成时代在100~120 Ma。莱恩海 山链形成于 2 期岩浆作用,分别是 81~86 Ma 和 68~73 Ma。莱恩海山链的玄武岩年龄的空间分布与单热 点或多热点的模型并不一致,表明该海山链形成于大洋地壳软弱带拉伸造成的软流圈地幔减压熔融而非热 点作用^[7]。MP2 海山位于莱恩海山链的中部,是由 4 000 m 等深线围限的一组 4 座海山,海山 2 000 m 以浅 的山顶发育成平顶。



图 1 MP2 海山富钻结壳取样位置图 Fig. 1 Location of sampling site on Seamount MP2

莱恩海山链富钴结壳的主要成矿金属元素的平均质量分数: Mn 为 23.37%, Fe 为 14.61%, Co 高达 0.72%, Ni 为 0.54%, Cu 为 0.18%。所以, 莱恩海山链是太平洋诸海山群、海山链中富钴结壳 Co 质量分数 较高的海山链^①。

2 样品与方法

MP2-6 号结壳样品由广州海洋地质调查局"海洋四号"科学考察船 2001 年利用链式拖网在莱恩海山链的 MP2 海山取得,取样水深约为 2 000 m(图 1)。样品类型为板状结壳,厚度约为 18 cm,基岩为磷酸盐化角

① 石学法.深海铁锰矿床成矿系统及矿集区研究,2006:246-247.

砾岩,壳层表面发育鲕状突起。壳层发育有典型的"三层结构",从表面到基岩,第1层为亮黑色柱状、树枝状构造;第2层为黑色柱状构造和褐色斑杂状构造;第3层为黑色柱状、斑杂状构造,致密,含有较多的磷酸盐 碎屑。

首先将样品抛光,然后将样品置于喷镀仪(SC701C Quick Carbon Coater)中喷射上碳膜,以备进行电子 探针分析。电子探针分析在中国地质大学(北京)进行,采用的仪器是日本岛津公司生产的 EPMA1600,加速电压为 15 kV,束流电流为 7nA,电子束斑直径为 1 μ m。在分析过程中,首先拍摄样品剖面的背散射电子 图像,然后在该图像上设计分析点位。实验中所用标样是 Na:钠长石; Mg:镁橄榄石; Al:斜长石; Si:石 英; P:磷灰石; S:黄铁矿; Cl:氯化钠; K:透长石; Ca:碳酸钙; Ti:金红石; Cr:铬铁矿; Mn:蔷薇辉石; Fe:铁铝榴石; Co:辉钴矿; Ni:金属镍。对质量分数高低不同的元素,国标允许的误差分别是质量分数> 20%,允许相对误差《5%; 3%《质量分数<20%,允许相对误差《10%; 1%《质量分数<3%,允许相对误差《30%; 0.5%《质量分数<1%,允许相对误差《50%。

3 结 果

根据样品的背散射图像,将 EPMA 分析点归为 2 类,一类分析点位于黑色的 Fe-Mn 壳层之上,另一类 位于碎屑矿物和自生矿物之上。本研究总共测试了包括 Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Si,Al,P,Ca,Mg,K,Na,S, Cl,Ti,Cr 和 Ba 在内的 18 种元素的质量分数,对其中主要的成矿金属元素 Mn,Fe,Co 和主要的脉石元素 Si,Al,Ca,P 进行了研究。

3.1 Fe-Mn 壳层成分特点

根据富钴结壳壳层 Co, P 和 Ca 的质量分数特点,将壳层从壳层表面到基岩分为 3 层(图 2)。各壳层主要成矿金属元素和脉石元素的质量分数范围见表 1。

| | 厚度/mm | | Mn/% | Fe/% | Co/% | Si / % | Al/% | P/% | Ca/% |
|-----|-------|------|-------|-------|------|--------|------|------|-------|
| | | Max | 33.95 | 21.18 | 1.90 | 3.45 | 0.84 | 0.52 | 2.94 |
| 第Ⅰ层 | 58 | Min | 13.43 | 11.34 | 0.26 | 1.00 | 0.11 | 0.15 | 1.18 |
| | | Mean | 26.53 | 15.21 | 0.91 | 1.88 | 0.29 | 0.32 | 2.32 |
| 第Ⅱ层 | 18 | Max | 31.54 | 17.50 | 0.73 | 2.90 | 0.52 | 0.42 | 3.31 |
| | | Min | 19.95 | 12.41 | 0.25 | 1.21 | 0.13 | 0.16 | 1.17 |
| | | Mean | 24.80 | 14.91 | 0.50 | 1.80 | 0.28 | 0.31 | 2.47 |
| | | Max | 33.36 | 33.95 | 1.40 | 3.79 | 1.52 | 4.91 | 12.63 |
| | 104 | Min | 12.16 | 11.38 | 0.21 | 0.97 | 0.11 | 0.17 | 1.29 |
| | | Mean | 24.21 | 17.19 | 0.61 | 1.90 | 0.39 | 1.13 | 4.05 |

表 1 富钴结壳 MP2-6 壳层主要成矿金属元素和脉石元素质量分数

sign elements and gangue elements in Co-rich Fo-Mn arust MP2-6

第1层(0~58 mm),Co质量分数最高,平均为0.91%,远高于其它层位,Mn的质量分数平均为26.53%,也高于其它层位。P和Ca的平均质量分数较低,为0.32%和2.32%,但明显低于第Ⅲ层。Si和Al的质量分数没有异常表现。

第Ⅱ层(58~76 mm),Co质量分数较低,平均为 0.50%,与第Ⅲ层 Co质量分数类似,P 和 Ca的质量分数较低,与第Ⅰ层类似,平均质量分数分别为 0.31%和 2.47%。

第Ⅲ层(76~180 mm),Co平均质量分数较低,平均为 0.61%,略高于第Ⅱ层 Co质量分数。P和 Ca的 质量分数明显比第Ⅱ层和第Ⅲ层高,平均质量分数分别为 1.13%和 4.05%。



图 2 富钴结壳 MP2-6 剖面壳层元素质量分数



3.2 碎屑/自生矿物成分特点

对样品剖面上部分碎屑矿物和自生矿物的成分进行分析,并主要研究碎屑矿物和自生矿物中质量分数 最高的 Si、Al、Ca 和 P 的成分特点(图 3)。这些矿物按照质量分数可分为 2 类,一类为高 Si、Al,低 P、Ca 的 矿物,这类矿物主要分布在第 I 层中,其 Si 的质量分数最高可达 19.79%, Al 质量分数高达4.24%; 另一类 矿物高 P、Ca,低 Si、Al,主要分布在第 II 层内,其 P 的质量分数最高可达 13.6%, Ca 的质量分数最高可达 37.54%。第 II 层内碎屑矿物和自生矿物较少,没有进行分析。



图 3 富钴结壳 MP2-6 剖面碎屑矿物和自生矿物元素质量分数

Fig. 3 Concents of the elements in detrital and authigenic minerals along the section of Co-rich Fe-Mn crust MP2-6

4 讨 论

4.1 富钴结壳中贫 Co贫 P 壳层的意义

样品 MP2-6 的第 II 层具有 Co 质量分数低的特点。富钴结壳贫 Co 有 2 种可能:1)在富钴结壳形成时 Co 的质量分数即低,本研究称为原生贫钴;2)富钴结壳形成后,由于磷酸盐化作用的改造造成的 Co 质量分 数降低,本研究称为次生贫钴。磷酸盐化作用造成结壳贫 Co 的原因有 2 个:成岩作用和磷酸盐的稀释作 用。假定样品贫 Co 层位是由于成岩作用造成的,则在最低含氧带向下扩展,成岩作用发生时,结壳中的 Mn 的氧化物与海水中的有机质可以发生如下反应^[8]:

 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+236MnO_2+472H^+→236Mn^{2+}+106CO_2+8N_2+H_3PO_4+H_2O$ 不溶于海水的水羟锰矿(∂-MnO_2)转变为溶解态的 Mn²⁺,同时,赋存在锰相矿物中的 Co 发生活化,迁移到 海水中,造成结壳 Co 质量分数的降低。同时,海水中有机质分解产生的 HPO₄²⁻与 Ca²⁺反应,或交代壳层中 的碳酸盐,生成 Ca₅(PO₄)₃OH。所以,最低含氧带向下扩展时,成岩作用必然伴生磷酸盐化作用,相应的结 壳 Co 的贫化必然伴生 P 的富集。假定是磷酸盐稀释作用造成的结壳贫 Co,那么同样结壳中 Co 的贫化也 必然伴生 P 的富集。

但是,本研究的样品中贫 Co 层位(第 Ⅱ 层,图 2)同时也是贫 P 的层位。据此认为,这一层位不是由磷酸盐化作用造成的次生贫 Co,而是原生贫 Co,即样品 MP2-6 的第 Ⅱ 层在形成之初就具有贫 Co 的特点,与磷酸盐化作用无关。

4.2 磷酸盐化壳层中富 Co 层位存在的意义

样品 MP2-6 的第Ⅲ层 Co 的质量分数较低,平均质量分数略高于第Ⅱ层原生贫钴层位 Co 质量分数。第 Ⅲ层中碎屑矿物和自生矿物的成分表明,其矿物成分以磷灰石为主,说明这些壳层层位曾经遭受过磷酸盐化 作用的改造。

第Ⅲ层 Fe-Mn 壳层的 P 和 Ca 的质量分数也较高,说明磷酸盐化作用发生时,富含磷酸盐的海水不仅在

壳层中形成了自生磷酸盐,同时也渗透进了 Fe-Mn 壳层中。第Ⅲ层 Fe-Mn 壳层的 Co 质量分数曲线的峰值 往往对应 P 质量分数的谷值。在部分 Co 质量分数的峰值(如 120.175 和 154.389 mm 处),Co 质量分数分 别为 1.29%和 1.4%,而 P 质量分数仅为 0.45%和 0.43%(图 2c,图 2e)。这表明第Ⅲ层壳层的磷酸盐化是 不均一的,有部分层位没有受到磷酸盐化作用的显著影响,并保持了与富钴层位类似的高 Co 质量分数成分 特点。这些在磷酸盐化壳层中发育的高 Co 质量分数的层位表明,磷酸盐化壳层在形成过程中,存在原生的 富 Co 壳层。原生富 Co 壳层的存在表明,在未受磷酸盐化或磷酸盐化较弱的海山深水之处,可能存在 Co 质 量分数较高、具有较高经济价值的"老壳层",这可能是富钴结壳勘探的一个方向。

在第Ⅲ层磷酸盐化壳层中,除了"Co质量分数曲线的峰值往往对应 P 质量分数的谷值"的情况外,还存在 Co和 P 质量分数同步增减的情况,特别是在 76~100 mm 处表现尤为突出(图 2c,图 2e)。Koschinsky 等人^[6]基于全样分析数据认为,磷酸盐化导致结壳 Co的亏损,而本研究 Co和 P 质量分数同步增减的数据与以往认识矛盾。制约结壳中 Co质量分数的因素至少有 5 方面:1)磷酸盐的稀释作用;2) δ-MnO₂ 的质量分数,因为结壳中 Co 赋存在 δ-MnO₂中,Co 质量分数与 δ-MnO₂ 正相关;3) Fe 相矿物的稀释作用;4) Si和 Al的稀释作用;5)结壳的生长速率。Co和 P 质量分数同步增减的原因可能是:首先,这些层位由于生长速率低或 δ-MnO₂质量分数高,原生富钴;其次,遭受了磷酸盐化,造成壳层 P 质量分数的升高,从而形成 Co和 P 双高的现象;最终,由于 Fe 相矿物或 Si,Al 的稀释作用(发生时间先于磷酸盐化作用),造成 Co和 P 质量分数 同步增减。而本研究 Fe 的质量分数在这一区间内恰好与 P 的质量分数呈现相反的变化特点(图 2b),Fe 的峰值对应 P 的谷值,也与上述的解释一致。

5 结 论

莱恩海山链 MP2 海山典型富钴结壳剖面电子探针分析结果表明,该富钴结壳剖面可划分为 3 层: I 层 是富 Co 的壳层; II 层是贫 Co 的壳层; III 层是 Co 质量分数较高的壳层,并被磷酸盐化作用改造。基于对该 样品原位微区元素质量分数的研究认为:1)成岩作用造成结壳 Co 亏损必然伴生磷酸盐化作用。而在莱恩 海山链 MP2 海山,富钴结壳发育有第二阶段(II 层)的贫 Co、贫 P 壳层,表明磷酸盐化作用不是造成结壳 Co 亏损的唯一因素。2)在莱恩海山链 MP2 海山,富钴结壳发育第一阶段(III 层),磷酸盐化作用是不均一的,并 存在原生富钴壳层。因此,在未遭受磷酸盐化或磷酸盐化较弱的海山深水之处寻找 Co 质量分数较高的"老 壳层",可能是富钴结壳勘探的一个方向。

致谢:研究样品由广州海洋地质调查局"海洋四号"科学考察船取得,调查航次由中国大洋矿产资源研究 与开发协会组织实施,在此谨致谢忱。

参考文献(References):

- [1] HEIN J R, KOSCHINSKY A, BAU M, et al. Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts in the Pacific[M]. Cronan D S, eds. Handbook of Marine Mineral Deposits, Boca Raton: CRC Press, 2000: 239-279.
- [2] MORGAN C L. Resource Estimates of the Clarion-Clipperton Manganese Nodule Deposites[M]. Cronan D S, eds. Handbook of Marine Mineral Deposits, Boca Raton: CRC Press, 2000; 145-170.
- [3] KUHN T, BAU M, BLUM N, et al. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge[J]. Earth Planet Sci Lett, 1998, 163: 207-220.
- [4] MOORBY S A, CRONAN D S, AND GLASBY G P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S. W. Pacific island arc [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48(3): 433-441.
- [5] PULYAEVA I. Stratification of ferromanganese crusts on the Magellan seamounts[C] // Proceeding of the 30th international Geological Congress, 1997, 13: 111-128.
- [6] KOSCHINSKY A, STASCHEIT A, BAU M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of ma-

rine ferromanganese crusts[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(19): 4079-4094.

[8] CHESTER R. Marine geochemistry[M]. London: Blackwell Science Ltd, 2000: 472.

Effects of Phosphatization on Enrichment of Cobalt in the Co-rich Fe-Mn Crusts From Seamount MP2 of the Line Islands in the Central Pacific

REN Xiang-wen^{1,2,3}, LIU Ji-hua^{1,2}, CUI Ying-chun^{1,2}, SHI Xue-fa^{1,2}, YIN Jing-wu⁴

(1. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, SOA, Qingdao 266061, China;

2. First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China; 3. Institute of Oceanology, Chinese

Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A Co-rich Fe-Mn crust was collected in Seamount MP2 of the Line Islands in the Central Pacific and *in situ* main elements of crustal layers and detrital and authigenic minerals in the crust were analyzed by means of electron microprobe along a section vertical to the layers of the crust. Based on the contents of major ore-forming metal elements, gangue elements and Si, Al, Ca and P in the detrital and authigenic minerals, the effects of phosphatization on enrichment of cobalt in the crust were studied. It has been found that Co is depleted in the non-phosphatized crustal layer (Layer II), in which the Co content is equivalent to the mean Co content in the phosphatized layers. Furthermore, the Co content at some points in the phosphatized crustal layer (layer III) varies simultaneously with P content. These data indicate that the phosphatization is not the only factor causing the Co depletion in Fe-Mn crusts.

Key words: Co-rich Fe-Mn crust; partition of Co; Line Islands Received: March 1, 2010

^[7] DAVIS A S, GRAY L B, CLAGUE D A, et al. The Line Islands revisited: new 40Ar/39Ar geochronologic evidence for episodes of volcanism due to lithospheric extension[J]. Geochem Geophy Geosy, 2002, 3(3): 1-28.