

DOI:10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.02.004

磷酸盐化作用对富钴结壳中稀土元素的影响

任江波, 何高文, 姚会强, 邓希光, 朱克超, 杨胜雄

(国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州 510075)

摘要: 稀土(REY)是一组有效示踪物质源区和地质过程的元素, 本研究利用 X 荧光光谱法(XRF)和电感耦合等离子光谱仪(ICP-MS)分析了马尔库斯-威克海山和中太平洋海山富钴结壳的主要元素和稀土元素, 结合前人研究成果对比了磷酸盐化及未磷酸盐化富钴结壳的稀土特征。结果显示: 磷(P)含量低的结壳具有相对低的稀土总量(Σ REY), 北美页岩标准化后显示铈(Ce)正异常和钇(Y)负异常; 磷酸盐化后的结壳具有相对高的 Σ REY, 并表现出 Ce 正异常和显著 Y 正异常。磷酸盐化结壳中应存在“富稀土磷酸盐”组分, 特别是对 Y 具有重要贡献。将磷酸盐化结壳视为磷酸盐组分和结壳组分的混合, 模拟结果显示富稀土磷酸盐组分具有海山磷块岩的稀土配分模式, 但是其 Σ REY 达到普通磷块岩的 10 倍或以上。考虑到海洋中富钙沉积物丰富, 大量 PO_4^{3-} 不同程度地交代碳酸盐等钙质物质, 容易形成贫稀土磷酸盐。而伴随结壳缓慢的成矿过程, 部分磷酸盐的形成未受到碳酸盐的影响, 容易形成富稀土磷酸盐。

关键词: 稀土元素; 磷酸盐化; 富钴结壳; 富稀土磷酸盐; 西太平洋

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2017)02-0033-11

富钴结壳是生长在海底高地势基岩上的“壳状”沉积矿产, 富含铁、锰、钴、铂、稀土等资源, 同时也是研究新生代海洋和气候的重要载体^[1-7]。稀土在富钴结壳中含量高, 它们是地球化学性质极其相似的一组元素, 这些元素的相对含量在地质环境和过程中很难改变, 因此具有很好的示踪作用。已有研究认为稀土在铁锰结壳中主要赋存于 δ - MnO_2 相或无定形的铁氧化物/氢氧化物中, 北美页岩标准化后表现为显著的 Ce 正异常和 Y 负异常^[8-11]; 发生磷酸盐化的结壳稀土元素受到显著影响, 稀土含量有所增加, 且出现明显的 Y 正异常^[11-15]。

磷酸盐化作用是结壳发育期间重要的成岩事件, 西太平洋海山上的富钴结壳普遍发生磷酸盐化, 特别是底部的老壳层^[11, 16-21]。磷酸盐化结壳的标志是结壳中的 P 含量高, 常常发育碳氟磷灰石矿物。磷酸盐可以发育在结壳的基底、核心或者呈团块、夹层状、细脉状、侵染状等产状产出于结壳中^[22, 23]。结壳中大多数成矿元素因磷酸盐化作用品位降低, 可以理解成磷酸盐组分的稀释作用^[24]。稀土元素

在发生磷酸盐化的结核、结壳中都会增高^[12-13, 25-27], 任向文等(2011)从理论上计算出 MK 海山富钴结壳磷酸盐化作用对稀土贡献高达 42%~88%^[11]。然而, 从结壳中剔选出的磷块岩的 Σ REY 都低于结壳^[18, 23]。如果将磷酸盐化结壳视为磷酸盐组分和结壳组分的混合, 那么 Σ REY 应介于两者之间, 理论上磷酸盐化结壳中应该存在稀土含量较高的磷酸盐。新的研究发现深海沉积物中稀土的富集可能与 P 相关^[28, 29], 深海沉积物中可能存在“富稀土磷酸盐”, 而磷酸盐化结壳中也应存在富稀土磷酸盐。本文通过结壳和磷酸盐的混合模拟, 试图认识富钴结壳中富稀土磷酸盐组分的稀土特征和含量, 并探讨其中“富稀土磷酸盐”的产状和成因。

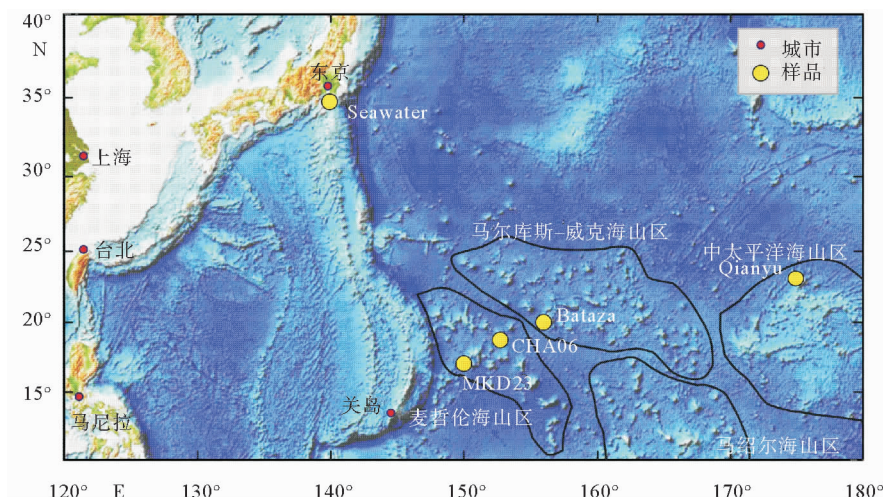
1 样品处理与方法

中、西太平洋海山区是全球富钴结壳最富集的区域, 本研究富钴结壳样品是 2011 年“海洋六号”执行中国大洋 23 航次, 在马尔库斯-威克海山区和中太平洋海山区采用深海浅钻获得的(图 1)。其中 BA 系列样品采自 Bataza 海山, QY 系列样品采自 Qianyu 海山。部分站位取一件样品, 部分站位样品分上下层各取一件代表性样品。共计分析站位 13 个(表 1), 样品 17 件。此外, 图 1 中 MKD23 为任向文等报道的 MK 海山的 45 件结壳样品^[11], CHA06 为潘家华等报道的与结壳伴生的 13 件磷酸盐样

基金项目: 国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2013-A-05); 大洋“十二五”课题(DY125-13-R-01, DY125-13-R-05, DY125-13-R-08, DY125-13-R-06, DY125-13-R-09, DY125-13-R-03)

作者简介: 任江波(1985—), 男, 工程师, 主要从事地球化学和海洋地质研究, E-mail: dourjb222@163.com

收稿日期: 2015-11-25; **改回日期:** 2016-05-11. 文凤英编辑



Bataza 和 Qianyu 海山结壳样品来自本文; MKD23 结壳样品引自文献[11]

CHA06 磷块岩样品据引文[23]; Seawater 海水样品引自文献[30]

图 1 样品位置图

Fig. 1 Samples locations in the study area

品^[23], Seawater 为 Alibo 和 Nozaki 报道的海水样品^[30], 本文同时参照这些样品在后面一并讨论。

将分取下的样品烘干, 破碎样品并研磨至 200 目, 105 °C 烘干后放置于干燥器中待测。主量元素 (Mn、Fe、P、Ca、Mg、Al、Si、K、Ti、Cu、Co、Ni) 测试方法: 称 3 g 样品, 将其压制成圆饼状。上机测试, 使用仪器为 X 荧光光谱仪 (XRF, 型号 Axios), 检测限 0.01%~0.1%, 精密度 RSD≤2%。稀土元素 (包括 15 个镧系元素和 Y) 测试方法: 称样约 0.05 g, 将试样置于 Teflon 溶样罐中, 加 1 滴 Milli-Q 水润湿, 1.5 mL HNO₃, 1 mL HF, 摇匀, 加盖密闭, 放入钢套中, 置于烘箱中 190~200 °C 溶解 48 h。冷却, 开启密封盖, 置于电热板上 140~150 °C 蒸至湿盐状, 加入 1 mL HNO₃ 继续加热蒸至湿盐状 (除 HF)。加入 4 mL 1:1 的 HNO₃, 1 mL Rh 内标, 加盖放入钢套, 再次进烘箱, 于 150 °C 加热 12 h。冷却至室温, 开盖, 加入 1~2 滴过氧化氢, 用 2% 的 HNO₃ 转移至一次性塑料瓶中, 稀释 2 000 倍, 摇匀, 上机测试。使用的仪器为 ICP-MS, 检测限为 0.01~0.1 μg/mL, 精密度 RSD≤2%。样品测试采用富钴结壳标准样品 GSMC-1 和 GSMC-2 进行监控, 所有测试在国土资源部海底矿产资源重点实验室测试中心完成。

2 结果

中、西太平洋海山报道的 Fe-Mn 结壳一般为水成成因^[11], 本次研究中富钴结壳的主量元素和稀土

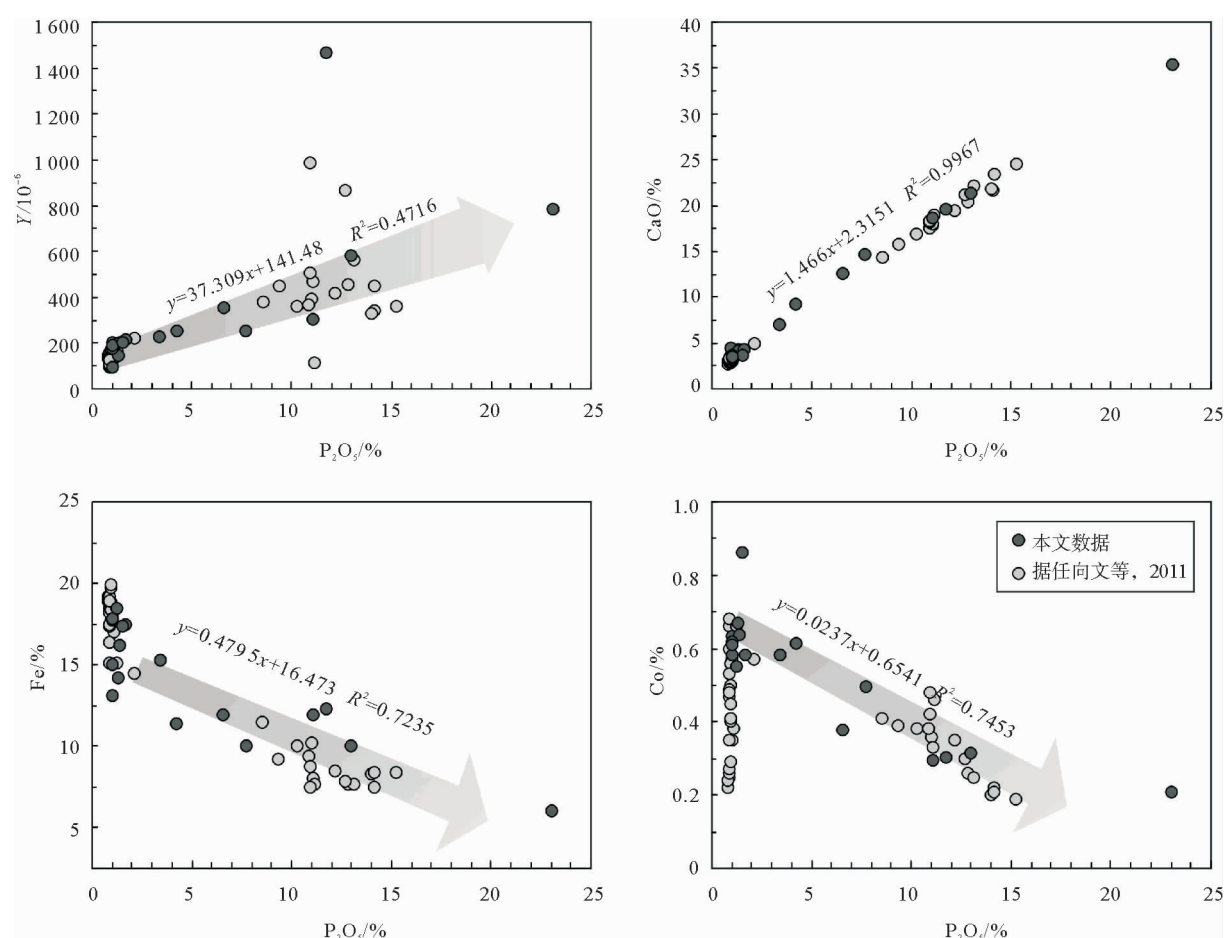
元素数据见表 2。这些结壳的 Co 含量为 0.21%~0.83%, 均值为 0.53%; Cu+Co+Ni 含量均值为 1.12%。Mn 含量为 16.46%~26.59%, 均值为 22.77%; Fe 含量为 6.03%~18.45%, 均值为 13.88%; P₂O₅ 含量变化较大, 为 0.99%~23.06%。其中 P₂O₅ 与 CaO 相关性最好 (图 2), $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 1.6 左右, 与太平洋海山磷酸盐的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 接近, 接近碳氟磷灰石的 Ca/P 组成, 而与氟磷灰石相差甚远^[22]。此外, 随着 P₂O₅ 的增加, Fe、Mn、Cu、Co、Ni 元素在大趋势上发生亏损 (图 2), 这与前人研究结论一致^[24,27]。

$w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 与 $w(\text{Y})$ 呈现一定的正相关关系, 随着 P₂O₅ 的增加, 结壳中 ΣREY 有逐渐增高的趋势 (图 2、3)。此外, 未磷酸盐化结壳的稀土北美页岩标准化后表现出显著的 Ce 正异常和 Y 负异常, 而磷酸盐化结壳的稀土北美页岩标准化后显示 Ce 正异常和显著的 Y 正异常 (图 3)。

3 讨论

3.1 磷酸盐化及非磷酸盐化结壳的稀土元素特征

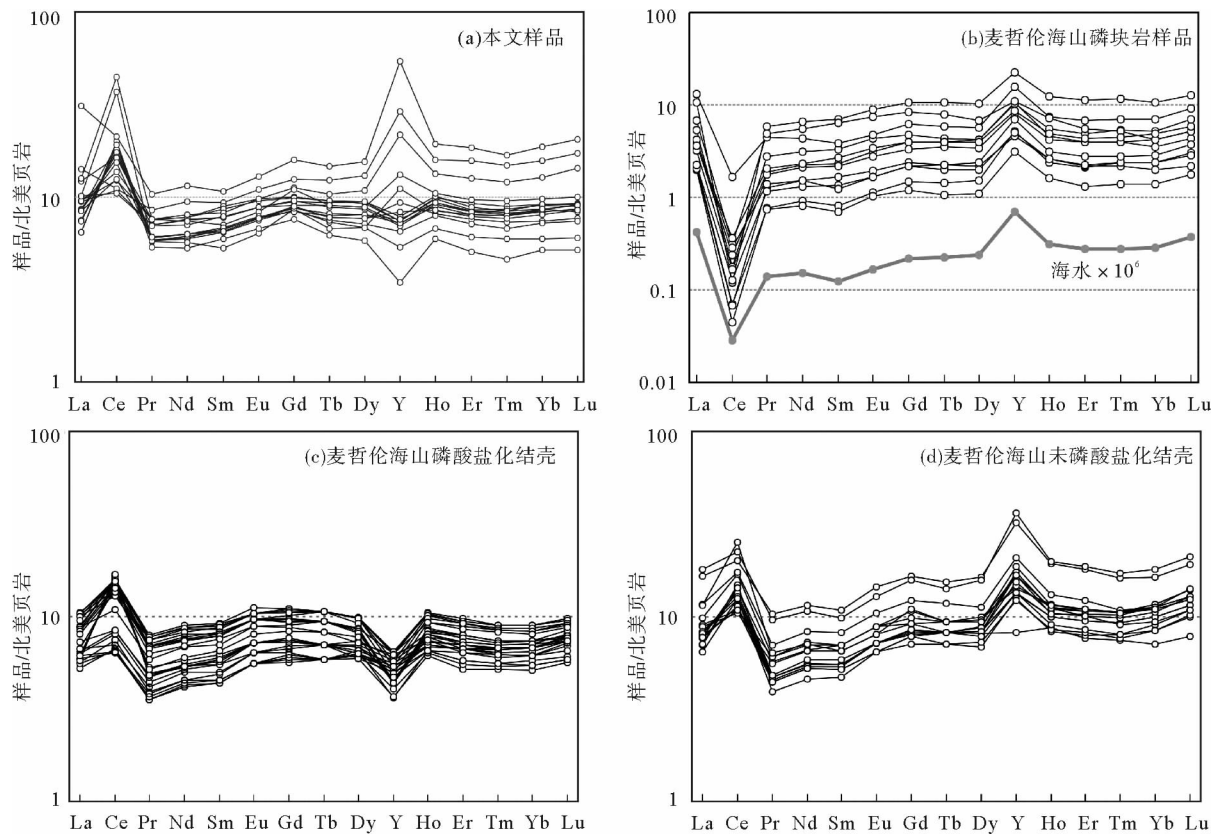
富钴结壳生长极其缓慢^[4,31,32], 且具有较高的稀土含量, ΣREY 高达 $2\,000 \times 10^{-6}$ 或甚至更高, Ce 含量能够占到其中一半, 因此北美页岩标准化后的稀土模式往往出现显著的 Ce 正异常^[33-35]。结壳的生长可以追溯至晚白垩世^[36,37], 而太平洋赤道区域发生了 2 次主磷酸盐化事件 (39~34 和 27~21 Ma) 和

图 2 结壳中 P_2O_5 与 Y、CaO、Fe 和 Co 的相关图Fig. 2 Plots of P_2O_5 vs Y, P_2O_5 vs CaO, P_2O_5 vs Fe and P_2O_5 vs Co for Cobalt-rich Fe-Mn crusts

3 次次磷酸盐化事件(71、31、15 Ma)^[18]。因而结壳生长过程中伴随着多期磷酸盐化事件,西太平洋海山结壳底部老壳层普遍具有较高的 P 含量,常常出现碳氟磷灰石矿物^[11,13,16-18,26]。已有研究认为,结壳中的稀土主要与 P、Mn、Fe 等相关的矿物有关^[12],此外还有少量赋存于碎屑矿物(或铝硅酸盐)或生物残留相中^[11]。本文数据显示,马尔库斯-威克海山和中太平洋海山富钴结壳中,P 含量低的结壳具有相对低的 ΣREY ,北美页岩标准化后显示 Ce 正异常和 Y 负异常;磷酸盐化后的结壳 ΣREY 增加,并表现出 Ce 正异常和显著的 Y 正异常,这与麦哲伦海山磷酸盐化结壳^[11]具有相同的特征(图 3)。相对于富钴结壳,多金属结核的稀土北美页岩标准化后 Ce 正异常并不明显甚至可能出现负异常,报道的磷酸盐化结核数据并不多^[33,38,39]。Duliu 等报道了太平洋 CC 区多金属结核磷酸化后的 ΣREY 明显增加,特别是 Y 含量增幅最大^[25]。磷酸盐化结核和结壳稀土含量和模式都会发生较大变化,其中 Y 元素最为敏感,与之离子半径接近的 HREE 也有

所改变(图 3)。结壳中 Y 的增加普遍被认为是磷酸盐混入造成的,甚至有研究将 $w(Y)/w(Ho)$ 比值(大于 28 则为正异常,小于 28 则为负异常)作为磷酸盐化的判别标志^[11,13,14]。

磷酸盐可以发育在结壳的基底、核心或者呈团块、夹层状、细脉状、浸染状等产出于结壳中^[22,23]。从结壳中剔选出来的磷块岩, ΣREY 一般低于 $1\,000 \times 10^{-6}$,远远低于结壳^[18,23]。尽管这些磷酸盐 ΣREY 变化大,稀土模式与海水模式相同^[23,30]。大量研究亦认为磷酸盐继承了海水的稀土模式^[40,41],它们具有显著的 Ce 负异常和 Y 正异常(图 3b)。 REY^{3+} 与 Ca^{2+} 半径接近,能够以类质同象的形式与 PO_4^{3-} 有效结合,可以形成独居石或磷灰石等磷灰石族类矿物。尽管磷酸盐化结壳 ΣREY 有所增加,然而 ΣREY 与 P 的原子数量比很小,P 仍然主要与 Ca 结合在一起。海山磷酸盐的平均化学成分 $w(CaO)/w(P_2O_5)$ 为 1.621,岩矿鉴定结果也表明海山磷酸盐主要为碳氟磷灰石^[22]。磷酸盐化富钴结壳中 P 与 Ca 同样具有良好的相关性^[13,26]。本文



(a) 本文数据; (b) 据文献[23]; (c)、(d) 据文献[11]; 海水数据据文献[30]; 北美页岩数据据文献[42]

图 3 磷酸盐和结壳的稀土北美页岩标准化图

Fig. 3 NASC-normalized REY patterns for Cobalt-rich Fe-Mn crust and phosphate

结壳中的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 约为 1.5, 略低于海山磷酸盐的平均值。

随着 P_2O_5 的增加, Fe、Mn、Cu、Co、Ni 元素发生亏损(图 2), 这与前人研究成果相符[24, 27]。随着 P_2O_5 的增加, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 与 $w(\text{Y})$ 呈现正相关关系, 结壳中 ΣREY 有逐渐增高的趋势(图 2、3)。结壳中大多数成矿元素因磷酸盐化作用品位降低, 可以理解成磷酸盐起到稀释作用[24]。 ΣREY 在磷酸盐化的结核、结壳中都会增高[12-13, 25-27], 结壳中可能有一半或以上的稀土来自磷酸盐组分[11]。磷酸盐化结壳中应该存在富稀土磷酸盐组分, 然而从结壳中剔选出的磷块岩的 ΣREY 却都低于结壳, 表明这种富稀土磷酸盐组分很难从结壳中分离。因此, 关于富稀土磷酸盐的稀土含量和特征还有待进一步研究, 接下来做一些混合模拟尝试认识富稀土磷酸盐组分的端元值。

3.2 结壳和磷酸盐的二元混合模拟

如果能够将磷酸盐化结壳按照结壳组分和磷酸盐组分一分为二, 分别获得这两种组分的稀土含量, 将其加权平均即可得到磷酸盐化结壳的稀土含量和

模式。因此, 磷酸盐化结壳的稀土问题可以通过结壳和磷酸盐的混合进行定量计算, 公式表达如下:

$$La_{\text{混}} = XLa_{\text{磷酸盐}} + (1-X)La_{\text{结壳}}$$

公式以 La 为例, 其他稀土元素亦同。 $La_{\text{混}}$ 表示磷酸盐化结壳的 La 含量, $La_{\text{磷酸盐}}$ 表示磷酸盐组分的 La 含量, $La_{\text{结壳}}$ 表示结壳的 La 含量, X 表示磷酸盐的权重。如果结壳组分的稀土含量和模式不变, 那么混合模型可以出现以下情况: 磷酸盐组分的 ΣREY 高于结壳组分(后简称富稀土磷酸盐), 或磷酸盐的 ΣREY 低于结壳组分(后简称贫稀土磷酸盐)。本文假设磷酸盐化结壳中的磷酸盐组分的稀土模式与海山磷酸盐以及海水的稀土模式相同, 结壳组分为未磷酸盐化结壳。设定富钴结壳的 ΣREY 为 $2\,599.3 \times 10^{-6}$, 富稀土磷酸盐 ΣREY 为 $15\,670.8 \times 10^{-6}$, 贫稀土磷酸盐 ΣREY 为 $1\,107.0 \times 10^{-6}$ (富稀土磷酸盐具有与深海泥中富稀土磷酸盐类似的值和模式[28, 43], 详细参数见表 3)。按照以上计算公式, 第 1 种模型分别按照磷酸盐含量为 4%、8% 和 15% 进行计算, 第 2 种模型分别按照磷酸盐含量为 75%、50% 和 25% 进行计算, 计算结果详见表 2。将混合后的稀土经北美页岩标准化后作图(图 4)。

表 1 富钴结壳浅钴岩心样品特征

Table 1 Sample information of Co-rich Fe-Mn crust from Bataza and Qianyu seamount

样品编号	海山区	结壳厚度/cm	结壳描述	下伏基岩描述
BA02	马尔库斯-威克海山区	9	黑色结壳具有三层结构,底部 2 cm,为致密亮煤状;中部 6 cm 疏松多孔;上部 1 cm 具豆状突起	蚀变的灰黑色玄武岩和灰白色灰岩
BA04		7	黑色结壳为单层结构,较致密,表面粗糙,有豆状凸起	基岩为浅黄色碳酸盐岩,较疏松,遇盐酸冒泡,为风化的碳酸盐
BA05		1.5	黑色结壳为单层结构,致密,表面粗糙	基岩为浅黄色至灰白色的礁灰岩,可见脉状方解石充填,含有贝壳等生物化石
BA06		20	黑色结壳为单层结构,致密	未获取基岩
BA08		7	黑色结壳为单层结构,较致密,表层有豆状突起	上部深灰色礁灰岩,可见较多的生物化石;下部为灰白色礁灰岩,多孔疏松,有较多的生物化石
BA10A		4.15	3 个黑色结核状结壳,球状,表面光滑。中型 2 个,粒径 4~5 cm;小型粒径 2 cm	基岩为黄白色-浅粉色生物碎屑灰岩,表面有少量黑色的微结核,岩石中有大量贝壳,螺壳,有孔虫等
BA10		5.5	黑色结壳具有三层结构,上层较致密,局部有鲕状突起;中层深褐色,可见浅色的碳酸盐充填在孔洞和裂隙中;下层致密亮煤状	未获取基岩
BA11		9	黑色结壳具有三层结构,上层 4 cm,较致密,有葡萄状或者瘤状突起;中层 3 cm,疏松多孔;下层 2 cm,致密亮煤状	基岩上部为灰白色到浅黄色礁灰岩,局部可见生物化石;下部为灰白色钙质胶结的生物碎屑灰岩,疏松多孔
BA14		12	黑色结壳具有三层结构,上层 2 cm,较致密;中层 5 cm,较疏松多孔;下层 5 cm,致密亮煤状	浅黄色至灰白色的礁灰岩,可见脉状方解石充填,含有生物化石
BA15		8	黑色结壳具有三层结构,上层 2 cm,较致密,表面平坦;中层 2 cm,较疏松多孔;下层 4 cm,致密亮煤状	基岩为灰白色角砾岩,角砾为玄武岩,砾径为 0.2~4 cm,分选差
QY01	中太平洋海山区	2	黑色结壳单层结构,较致密	灰白色,主要由老结壳碎块组成,粒径最大可达数厘米,棱角状,分选性差,基质主要由钙质组成,部分发生磷酸盐化
QY03		8	黑色结壳具有三层结构,上层 2 cm 黑色,较致密,表面有豆状突起;中层 2 cm,疏松多孔;下层 4 cm,致密亮煤状	上部为浅黄色风化壳灰岩,中间夹杂黄色灰岩团块,钙质胶结;下部为灰白色-肉红色生物碎屑角砾岩,棱角状,局部有空洞发育和生物碎屑颗粒
QY06		2	黑色结壳为单层结构,较致密,表层有豆状突起	白色的生物碎屑礁灰岩,无分层,可见大量的生物壳体,最大者达 2~3 cm

模拟结果显示,如果磷酸盐化结壳中磷酸盐组分的 Σ REY 低于结壳组分,那么混合后的 Σ REY 低于结壳组分(图 4b),这与实际不符。大量的数据显示,磷酸盐化结壳的 Σ REY 往往高于未磷酸盐化结壳,因此其中的磷酸盐组分的平均 Σ REY 应高于结壳组分,图 4a 模拟结果比较接近实际情况。然而从结壳中挑选出的伴生磷酸盐 Σ REY 都低于结

壳^[18,23],因此结壳中的磷酸盐组分的 Σ REY 不均一,存在贫稀土磷酸盐组分,同时也必定存在富稀土磷酸盐组分。将磷酸盐化结壳视为两种组分的混合,因磷酸盐强烈富集 Y,混合后显示 Y 正异常;同理因结壳强烈富集 Ce,混合后也应显示 Ce 正异常。能够从海山挑选出的磷块岩相对具有较大粒径,结壳中的富稀土磷酸盐组分可能隐藏在结壳中。

表 2 富钴结壳主量元素和稀土元素分析结果
Table 2 Composition of major and rare earth elements in Co-rich Fe-Mn crusts from Bataza and Qianyu seamounts

样号	BA02	BA04	BA04	BA05	BA06	BA08	BA10A	BA10	BA10	BA11	BA14	BA14	BA15	QY01	QY03	QY03	QY06	GSMC-1	GSMC-1
层位	上层	下层	下层	上层	上层	上层	上层	上层	下层	下层	上层	上层	下层					参考值	测试值
Mn	23.50	23.28	16.46	19.04	26.59	24.98	24.10	22.49	21.53	19.97	25.24	26.17	18.66	25.98	24.87	24.37	19.92	23.2	23.35
Fe	14.21	17.74	6.03	18.45	11.39	13.06	16.15	17.46	11.87	10.04	14.96	11.90	12.25	9.99	17.41	15.26	17.82	17.1	17.08
P ₂ O ₅	1.33	1.00	23.06	1.24	4.24	0.99	1.36	1.65	11.09	12.96	1.00	6.57	11.74	7.70	1.52	3.41	1.01	1.59	1.54
CaO	4.25	3.41	35.45	3.85	9.25	4.41	4.19	4.28	18.72	21.32	3.67	12.56	19.65	14.74	3.71	7.08	3.5	4.6	4.73
MgO	2.43	2.21	0.78	2.24	2.25	2.55	2.25	2.16	1.26	1.36	2.38	1.57	1.40	1.70	2.16	2.00	2.11	1.85	1.96
Al ₂ O ₃	2.69	2.10	1.32	3.41	1.50	2.68	2.08	2.35	1.26	1.78	2.13	0.95	1.68	1.05	1.52	1.46	2.95	2.1	2.14
SiO ₂	11.35	11.99	3.70	17.59	5.66	10.17	10.21	12.57	4.39	6.48	10.10	2.90	5.88	3.39	9.20	6.84	14.94	10.3	10.24
K ₂ O	0.95	0.67	0.51	0.81	0.72	0.95	0.68	0.68	0.51	0.65	0.80	0.57	0.52	0.61	0.57	0.64	0.77	0.76	0.74
TiO ₂	2.14	1.57	0.97	1.79	1.85	2.02	1.77	1.58	1.46	1.37	1.85	1.47	1.64	1.53	1.45	2.00	2.33	2.2	2.20
Cu	0.25	0.09	0.03	0.13	0.18	0.26	0.14	0.09	0.10	0.11	0.20	0.10	0.11	0.11	0.06	0.10	0.25	0.14	0.14
Co	0.67	0.58	0.21	0.55	0.62	0.63	0.64	0.58	0.29	0.32	0.62	0.38	0.30	0.50	0.86	0.58	0.61	1.3	1.27
Ni	0.54	0.48	0.30	0.36	0.66	0.67	0.50	0.42	0.34	0.40	0.59	0.39	0.31	0.54	0.39	0.46	0.38	0.44	0.43
Y	144.4	200.4	781.2	193.1	251.9	176.9	200.0	212.6	300.7	584.3	187.9	355.5	1468.2	251.5	205.3	225.2	93.6	239	241
La	200.9	293.9	438.0	314.5	232.4	230.4	295.3	297.2	313.6	377.2	268.4	392.8	970.1	257.2	264.8	261.3	199.5	352	347
Ce	1344	728.4	746.8	702.4	1210	1169	918.4	822.4	2484	1098	1089	2976	1423	1391	1023	1284	1281	1320	1290
Pr	45.62	55.81	67.32	55.79	47.59	46.62	59.98	59.98	45.19	59.98	55.31	59.72	82.00	44.90	45.90	48.20	42.40	72	72.2
Nd	181.3	229.3	286.6	226.3	191.8	182.0	236.1	235.0	171.8	244.2	215.4	225.8	349.8	173.5	187.6	191.0	160.6	289	291
Sm	38.43	46.32	55.92	46.55	39.85	40.26	52.96	51.43	31.78	49.24	47.00	42.26	64.10	35.20	38.80	38.80	35.70	61	60.9
Eu	9.37	11.02	13.77	11.03	9.71	9.60	12.27	11.93	7.94	12.17	11.06	10.38	16.10	8.70	9.50	9.60	8.40	14	14.2
Gd	47.03	52.20	68.60	49.84	48.47	46.27	55.01	54.16	47.38	61.57	52.29	60.42	87.10	44.70	47.70	48.90	41.50	65	66.9
Tb	6.23	7.97	10.48	7.70	6.60	6.37	8.11	8.14	5.71	8.77	7.44	7.63	12.50	6.00	6.90	6.60	5.30	9.4	9.57
Dy	37.64	52.12	71.96	48.57	42.40	39.59	51.34	52.07	37.71	60.02	47.92	48.77	86.40	39.00	44.70	42.50	32.00	58	59.8
Ho	7.05	10.26	16.60	9.73	8.47	8.27	10.16	10.51	8.75	13.86	9.46	10.89	20.00	8.40	9.70	8.90	6.10	11.3	11.7
Er	19.91	30.36	51.61	27.65	24.96	23.45	27.99	28.72	26.29	41.36	27.13	31.75	60.80	24.90	27.40	25.70	16.60	32	32.6
Tm	2.98	4.45	7.43	4.10	3.67	3.36	4.28	4.21	3.96	6.03	4.01	4.79	8.40	3.70	4.20	3.80	2.30	4.4	4.78
Yb	18.45	28.19	48.96	25.92	22.91	22.50	27.90	28.34	26.59	39.77	26.87	30.23	58.10	25.00	26.90	24.90	16.10	31	30.6
Lu	2.75	4.21	7.95	3.94	3.52	3.41	4.11	4.27	4.21	6.60	3.83	4.58	9.40	3.90	4.20	3.90	2.40	4.5	4.47
ΣREY	2106	1755	2673	1727	2144	2008	1964	1881	3516	2663	2053	4262	4716	2317	1946	2224	1944		

表 3 磷酸盐与结壳二元混合模拟数据

Table 3 Virtual data of digital simulation mixing model between Cobalt-rich crust and phosphate

 $\times 10^{-6}$

元素	磷酸盐	结壳	4%	8%	15%	元素	磷酸盐	结壳	75%	50%	25%
Y	7 000.0	134.1	408.7	683.3	1 164.0	Y	500.0	134.1	408.5	317.0	225.5
La	2 160.0	297.4	371.9	446.4	576.8	La	151.2	297.4	187.7	224.3	260.8
Ce	1 944.0	1 600.0	1 613.8	1 627.5	1 651.6	Ce	136.1	1 600.0	502.1	868.0	1 234.0
Pr	408.1	59.5	73.4	87.4	111.8	Pr	28.6	59.5	36.3	44.0	51.7
Nd	1 756.7	253.0	313.2	373.3	478.6	Nd	123.0	253.0	155.5	188.0	220.5
Sm	372.6	52.4	65.2	78.0	100.4	Sm	26.1	52.4	32.7	39.3	45.8
Eu	97.6	13.1	16.5	19.9	25.8	Eu	6.8	13.1	8.4	10.0	11.5
Gd	514.6	58.5	76.7	95.0	126.9	Gd	36.0	58.5	41.6	47.2	52.9
Tb	80.7	9.1	11.9	14.8	19.8	Tb	5.7	9.1	6.5	7.4	8.2
Dy	505.7	51.4	69.6	87.8	119.6	Dy	35.4	51.4	39.4	43.4	47.4
Ho	115.3	9.8	14.0	18.2	25.6	Ho	8.1	9.8	8.5	8.9	9.4
Er	328.3	28.2	40.2	52.2	73.2	Er	23.0	28.2	24.3	25.6	26.9
Tm	51.5	4.1	6.0	7.9	11.2	Tm	3.6	4.1	3.7	3.9	4.0
Yb	292.8	25.2	35.9	46.6	65.3	Yb	20.5	25.2	21.7	22.8	24.0
Lu	42.9	3.6	5.2	6.7	9.5	Lu	3.0	3.6	3.2	3.3	3.5
Σ REE	8 670.8	2 465.2	2 713.5	2 961.7	3 396.1	Σ REE	607.0	2 465.2	1 071.5	1 536.1	2 000.7
Σ REY	15 670.8	2 599.3	3 122.2	3 645.0	4 560.0	Σ REY	1 107.0	2 599.3	1 480.0	1 853.1	2 226.2

注:4%等表示二元模拟中磷酸盐组分的含量。

3.3 富稀土磷酸盐的成因

海洋水柱中的活性磷酸盐含量比较低,一般不高于 $3\,000\text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [44]。水柱中的 Σ REY 更低,一般为几百 $\text{pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [45]。Byrne 和 Kim 认为稀土磷酸盐($\Sigma \text{M}_i\text{PO}_4$)的形成可能是限制海水中稀土含量的主要因素,深水海洋中稀土磷酸盐处于饱和或过饱和状态[46]。 Ca^{2+} 亦能与 PO_4^{3-} 离子结合,因

此海洋中难以形成独立的稀土磷酸盐矿物。因此,REY 在磷酸盐结构中 与 Ca 、 Sr 、 Ba 等碱土金属竞争是其富集最重要的可能。而海洋中碳酸盐沉积物丰富,水柱中会有大量的 PO_4^{3-} 与已形成的碳酸盐等发生反应[47]。潘家华根据海山磷块岩的显微特征和碳同位素的研究发现,各种产状的磷块岩都不同程度地交代碳酸盐等钙质物质[48]。此类磷酸盐的

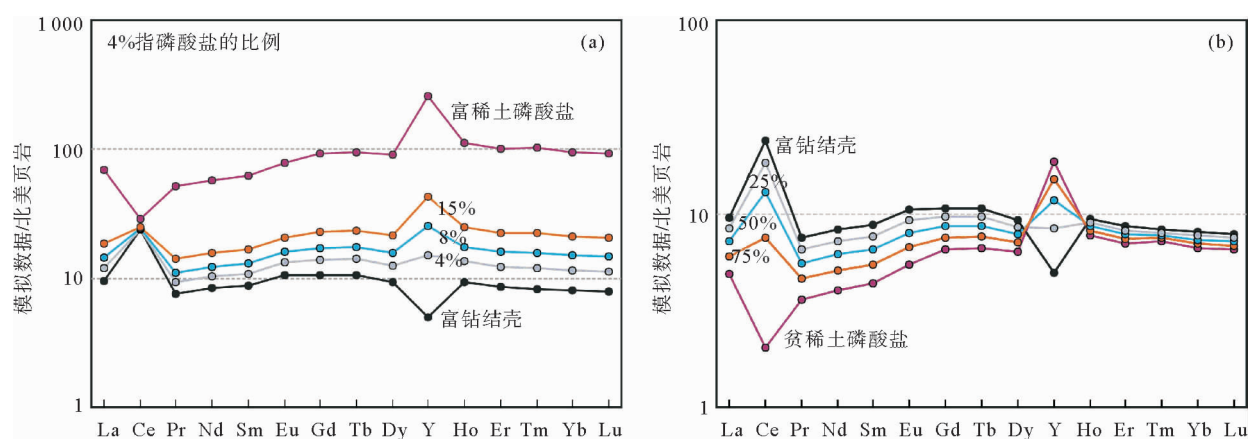


图 4 磷酸盐与结壳二元混合模拟后的稀土北美页岩标准化配分模式(北美页岩数据据文献[42])

Fig. 4 NASC-normalized REY patterns of mixing results Between Cobalt-rich Crust and Phosphate

沉淀势必影响 REY 与 Ca 等的正常竞争,因此海山磷块岩主要组成矿物碳氟磷灰石中 REY 所占比例较低^[49]。

任向文等研究麦哲伦海山群 MK 海山富钴结壳时发现,磷酸盐化结壳中的稀土有高达 42%~88% 是来自于磷酸盐的贡献,并推测可能存在独立的稀土磷酸盐矿物^[11]。本文的混合模拟也显示磷酸盐化富钴结壳中应该存在富稀土磷酸盐组分,这些富稀土磷酸盐可能呈浸染状分布在结壳中,代表一种相对缓慢的磷酸盐沉淀作用。相对于富钙的碳酸盐环境,这种情况下 REY 相对 Ca 等碱土金属离子有更多机会进入到磷酸盐中。事实上,深海沉积物中富稀土组分同样与 P 具有相关性^[29,49,50],而且在沉积物中找到稀土含量极高的磷酸质鱼牙^[43]。深海非碳酸盐沉积区的沉积速率相对缓慢,有利于磷酸盐的堆积,此时稀土容易富集在磷酸盐组分中。尽管 P 的沉淀仍主要是与 Ca 结合在一起,但在非钙质沉积区 REY/Ca 得到较大提高,这可能是深海泥能够富集稀土的一种机制^[29]。

4 结论

(1) 磷酸盐化对富钴结壳 Σ REY 的提高具有积极作用,特别是 Y 最为敏感。P 含量低的结壳具有相对低的 Σ REY,北美页岩标准化后显示 Ce 正异常和 Y 负异常;磷酸盐化结壳具有相对高的 Σ REY,并表现出 Ce 正异常和显著的 Y 正异常。

(2) 磷酸盐化结壳的稀土特征能够用磷酸盐组分和结壳组分混合模拟稀土的特征,模拟结果显示富稀土磷酸盐组分具有海山磷块岩的稀土配分模式,但是其 Σ REY 能够达到普通海山磷块岩的 10 倍以上。

(3) 在碳酸盐丰富的沉积区,大量的 PO_4^{3-} 不同程度地交代碳酸盐等,形成贫稀土磷酸盐。而伴随结壳缓慢的成矿过程,未受到碳酸盐沉积物影响时易形成富稀土磷酸盐。

致谢: 参加中国大洋 23 航次的科考队员付出了辛勤劳动,国土资源部海底矿产资源重点实验室分析测试中心完成样品的测试工作,在此一并感谢。

参考文献 (References)

[1] McMurtry G M, Vonderhaar D L, Eisenhauer A, et al. Cenozoic accumulation history of a Pacific ferromanganese crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1994, 125(1-4): 105-

118.
[2] Hein J R, Schwab W C, Davis A. Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands[J]. Marine Geology, 1988, 78(3-4): 255-283.
[3] Halbach P, Hebisch U, Scherhag C. Geochemical variations of ferromanganese nodules and crusts from different provinces of the Pacific Ocean and their genetic control[J]. Chemical Geology, 1981, 34(1-2): 3-17.
[4] Halbach P, Segl M, Puteanus D, et al. Co-fluxes and growth-rates in ferromanganese deposits from Central Pacific seamount areas[J]. Nature, 1983, 304(5928): 716-719.
[5] Bolton B R, Ostwald J, Monzier M. Precious metals in ferromanganese crusts from the southwest Pacific [J]. Nature, 1986, 320(6062): 518-520.
[6] 刘永刚, 何高文, 姚会强, 等. 世界海底富钴结壳资源分布特征[J]. 矿床地质, 2013, 32(6): 1275-1284. [LIU Yonggang, HE Gaowen, YAO Huiqiang, et al. Global distribution characteristics of seafloor cobalt-rich encrustation resources[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(6): 1275-1284.]
[7] 潘家华, 刘淑琴. 西太平洋富钴结壳的分布、组分及元素地球化学[J]. 地球学报, 1999, 20(1): 47-54. [PAN jiahua, LIU Shuqin. Distribution, composition and element geochemistry of Co-rich crusts in the Western Pacific[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1999, 20(1): 47-54.]
[8] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation[J]. Marine Geology, 2003, 198(3-4): 331-351.
[9] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. Geochemical Journal, 2009, 43(1): 37-47.
[10] Jiang X J, Lin X H, Yao D, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts[J]. Science China-Earth Sciences, 2011, 54(2): 197-203.
[11] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群 MK 海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2011, 41(3): 707-714. [REN Xiangwen, SHI Xuefa, ZHU Aimei, et al. Existing phase of rare earth elements in Co-rich Fe-Mn crusts from seamount MK of Magellan Seamount Cluster[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2011, 41(3): 707-714.]
[12] Baturin G N, Yushina I G. Rare earth elements in phosphate-ferromanganese crusts on Pacific seamounts[J]. Lithology and Mineral Resources, 2007, 42(2): 101-117.
[13] 崔迎春, 石学法, 刘季花, 等. 磷酸盐化作用对富钴结壳元素相关性的影响[J]. 地质科技情报, 2008, 27(3): 61-67. [CUI Yingchun, SHI Xuefa, LIU Jihua, et al. Effects of phosphatization on the elemental association of cobalt-rich crusts[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, 27(3): 61-67.]

- [14] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.
- [15] Baturin G, Dubinchuk V, Azarnova L, et al. Apatite and associated minerals in ferromanganese crusts from the Magellan Seamounts[J]. *Oceanology*, 2006, 46(6): 869-874.
- [16] Jeong K S, Jung H S, Kang J K, et al. Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts; electron photomicrography and microprobe chemistry[J]. *Marine Geology*, 2000, 162(2-4): 541-559.
- [17] Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4079-4094.
- [18] Hein J R, Yeh H W, Gunn S H, et al. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis is records in equatorial Pacific Seamount deposits[J]. *Paleoceanography*, 1993, 8: 23-29.
- [19] 武光海, 周怀阳, 凌洪飞, 等. 富钴结壳中的磷酸盐岩及其古环境指示意义[J]. *矿物学报*, 2005, 25(1): 39-44. [WU Guanghai, ZHOU Huaiyang, LING Hongfei, et al. Phosphorites in Co-rich crust and their palaeoceanographic significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(1): 39-44.]
- [20] 汪在聪, 李胜荣, 刘鑫, 等. 中太平洋 WX 海山富钴结壳磷酸盐矿物学研究及成因类型分析[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(5): 441-448. [WANG Zaicong, LI Shengrong, LIU Xin. A mineralogical study and genetic analysis of phosphate in Co-rich crusts from the Central Pacific WX seamount[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2007, 26(5): 441-448.]
- [21] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 太平洋海山磷酸盐的锶同位素成分及形成年代[J]. *矿床地质*, 2002, 21(4): 350-355. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, YANG Yi, et al., Sr isotopic compositions and age dating of marine phosphates from Pacific Seamounts[J]. *Mineral Deposits*, 2002, 21(4): 350-355.]
- [22] 潘家华, 刘淑琴, 罗照华, 等. 太平洋海山磷酸盐的产状、特征及成因意义[J]. *矿床地质*, 2007, 26(2): 195-203. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, LUO Zhaohua, et al. Modes of occurrence and characteristics of phosphorates on Pacific Guyots and their genetic significance[J]. *Mineral Deposits*, 2007, 26(2): 195-203.]
- [23] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 西太平洋海山磷酸盐的常量微量和稀土元素地球化学研究[J]. *地质论评*, 2002, 48(5): 534-541 [PAN Jiahua, LIU Shuqin, YANG Yi, et al. Research on geochemical characteristics of major, trace and rare-earth elements in phosphates from the West Pacific seamounts[J]. *Geological Review*, 2002, 48(5): 534-541.]
- [24] 潘家华, 刘淑琴, DeCarlo E. 大洋磷酸盐化作用对富钴结壳元素富集的影响[J]. *地球学报*, 2002, 23(5): 403-407. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, DeCarlo E. The effects of marine phosphatization on element concentration of cobalt rich crust [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(5): 403-407.]
- [25] Duliu O G, Alexe V, Moutte J, et al. Major and trace element distributions in manganese nodules and micromnodules as well as abyssal clay from the Clarion-Clipperton abyssal plain, Northeast Pacific[J]. *Geo-Marine Letters*, 2009, 29(2): 71-83.
- [26] 王吉中. 磷酸盐化对中太平洋海山富钴结壳物质组分的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2005. [WANG Jizhong. Effects of phosphatization on composition of Co-rich crusts on Central Pacific seamounts[D]. China University of Geosciences, Beijing, 2005.]
- [27] Pan J H, De Carlo E H, Yang Y, et al. Effect of phosphatization on element concentration of cobalt-rich ferromanganese crusts[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2005, 79(3): 349-355.
- [28] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical characteristics of apatite in heavy REE-rich deep-sea mud from Minami-Torishima area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64: 47-57.
- [29] 任江波, 姚会强, 朱克超, 等. 稀土元素和钇在东太平洋 CC 区深海泥中的富集特征及机制[J]. *地质前缘*, 2015, 22(4): 200-211. [REN Jiangbo, YAO Huiqiang, ZHU Kechao, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements and yttrium in deep-sea mud of Clarion-Clipperton Region[J]. *Earth Science Frontiers(China University of Geosciences(Beijing))*, 2015, 22(4): 200-211.]
- [30] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3-4): 363-372.
- [31] 潘家华, Carlo E D, 刘淑琴, 等. 西太平洋富钴结壳生长与富集特征[J]. *地质学报*, 2005, 79(1): 124-132. [PAN Jiahua, Carlo E D, LIU Shuqin, et al. Growth and enrichment characteristics of Co-rich crusts in the Western Pacific[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(1): 124-132.]
- [32] 潘家华, 张静, 刘淑琴, 等. 西北太平洋富钴结壳的钙质超微化石地层学研究及意义[J]. *地球学报*, 2007, 28(5): 411-417. [PAN Jiahua, ZHANG Jing, LIU Shuqin, et al. Calcareous nannofossil biostratigraphy of Co-rich crusts from Northwestern Pacific and its significance[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2007, 28(5): 411-417.]
- [33] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. *中国地质*, 2011, 38(2): 462-472. [HE Gaowen, SUN Xiaoming, YANG Shengxiong, et al. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean[J]. *Geology in China*, 2011, 38(2): 462-472.]
- [34] Hein J R, Conrad T, Frank M, et al. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(10): 1-23.
- [35] 任江波, 姚会强, 朱克超, 等. 西太平洋海山区富钴结壳的稀土元素特征及其意义[J]. *地质论评*, 2013, 59(S): 1248-

1249. [REN Jiangbo, YAO Huiqiang, ZHU Kechao, et al. The characteristics of rare earth elements and its significance of Co-rich crusts from Western Pacific seamounts[J]. Geological Review, 2013, 59(S): 1248-1249.]
- [36] Klemm V, Levasseur S, Frank M, et al. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 238(1-2): 42-48.
- [37] 潘家华, 刘淑琴, 钟石兰. 西太平洋富钴结壳形成年代的探讨[J]. 地质论评, 2002, 48(5): 463-467. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, ZHONG Shilan, et al. Research on the age of cobalt-rich crusts in Western Pacific[J]. Geological Review, 2002, 48(5): 463-467.]
- [38] 何高文, 邓希光, 杨胜雄. 中印度洋海盆多金属结核地质特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(2): 21-30. [HE Gaowen, DENG Xiguang, YANG Shengxiong. Geological characteristics of polymetallic nodules in the central Indian Ocean [J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2011, 31(2): 21-30.]
- [39] 刘新波. 太平洋中部多金属结核矿物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005. [LIU Xinbo. Study on mineralogy and geochemistry of polymetallic nodules from the Central and Eastern Pacific Ocean [D]. Ocean University of China, 2005.]
- [40] Lécuyer C, Reynard B, Grandjean P. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1-2): 63-102.
- [41] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time [J]. Chemical Geology, 2004, 204(1-2): 103-107.
- [42] Gromet L P, Dymir R F, Haskin L A, et al. The "north American shale composition": Its complication, major and trace element characteristics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 2469-2482.
- [43] Toyoda K, Tokonami M. Diffusion of rare-earth elements in fish teeth from deep-sea sediments[J]. Nature, 1990, 345: 607-609.
- [44] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 563-576.
- [45] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater[J]. Nature, 1982, 296: 214-219.
- [46] Byrne R H, Kim K H. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of PO_4^{3-} : On dissolved rare earth concentrations in seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 519-526.
- [47] Jones E J W, BouDagher-Fadel M K, Thirlwall M F. An investigation of seamount phosphorites in the Eastern Equatorial Atlantic[J]. Marine Geology, 2002, 183(1-4): 143-162.
- [48] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 太平洋水下海山磷酸盐的成因及形成环境[J]. 地球学报, 2004, 25(4): 453-458. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, YANG Yi, et al. The origin and formation environment of phosphates on submarine guyots of the Pacific Ocean[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2004, 25(4): 453-458.]
- [49] Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(4): 1093-1103.
- [50] Liu J, Shi X, Chen L, et al. REEs and ϵ_{Nd} of clay fractions in sediments from the eastern Pacific Ocean - Evidences for clay sources[J]. Science China-Earth Sciences, 2004, 33(6): 552-561.

THE EFFECTS OF PHOSPHATIZATION ON THE REY OF CO-RICH FE-MN CRUSTS

REN Jiangbo, HE Gaowen, YAO Huiqiang, DENG Xiguang, ZHU Kechao, YANG Shengxiong

(Key Laboratory of Marine Mineral Resources, MLR, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China)

Abstract: Rare earth elements and yttrium (REY) are extremely coherent in the nature. The relative abundances of them can be used to deduce their sources or subsequent geological processes. Major elements and REY of the Co-rich Fe-Mn Crusts from Marcus-Wake Seamounts and Mid-Pacific seamounts are analyzed by XRF and ICP-MS. Combined with previous studies, REY characteristic of phosphatized and non-phosphatized Fe-Mn Crusts are emphasized respectively. Fe-Mn Crusts with low P have low Σ REY and notably positive Ce anomaly, as well as negative yttrium anomaly, after normalized by the North American shale composite(NASC). While Fe-Mn Crusts with high P have relatively high Σ REY, positive Ce anomaly and notably positive yttrium anomaly normalized by NASC. There must exist REY-rich phosphate components in the phosphatized Co-rich Fe-Mn Crusts, which are especially rich in yttrium. The issue of phosphatized crusts could be regarded as a mixed model of phosphate components and Fe-Mn crust components. Mixed model simulating result indicates that REY-rich phosphate components in Fe-Mn Crusts have the same REY pattern as seamount phosphate rock, but the content could be more than 10 times over that of seamount phosphate rock. Besides REY^{3+} and Ca^{2+} , other alkali-earth metal ions can also be bound to PO_4^{3-} in water column, and there are numerous calcareous sediments in ocean, PO_4^{3-} can replace CO_3^{2-} in carbonate sediments to form REY-poor phosphate. However, the growth of the Fe-Mn Crust is so slow that REY has a better environment to compete with Ca at the time of PO_4^{3-} input, forming dissemination REY-rich phosphate. Although PO_4^{3-} is still mainly bound with Ca^{2+} in REY-rich phosphate, $\Sigma\text{REY}/\text{Ca}$ ratio increases remarkably. This REY enrichment model may be a common geological process in non-calcium sediments in deep sea.

Key words: REY-rich phosphates; Co-rich Fe-Mn crusts; phosphatization; rare earth element; Western Pacific Ocean