

文章编号: 0258-7106(2006)05-0620-09

铁锰结壳中底层洋流活动的地球化学研究*

韩杰^{1,3}, 武光海², 叶瑛¹, 邬黛黛¹

(1 浙江大学地球科学系, 浙江 杭州 310027; 2 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室, 浙江 杭州 310012; 3 中国石油塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000)

摘要 文章以大洋海山铁锰结壳与南极底层流(AABW)之间关系的角度,从铁锰结壳的结构构造、矿物组合,特别是结壳新壳层的Ce异常和Ce/La比值的区域分布来探讨AABW的活动在铁锰结壳中留下的证据。主要对太平洋和西北太平洋5座海山的17个铁锰结壳新壳层样品进行了结构构造分析和REE含量测定。结果表明,铁锰结壳的REE含量很高,平均为 $1\ 716.66 \times 10^{-6}$,且轻稀土元素明显富集,LREE/HREE平均值为4.82,除MID06样品具微弱的Ce负异常外,其他铁锰结壳样品均具明显的Ce正异常。为了对比研究AABW的影响,除铁锰结壳外,还引用了不同区域的多金属结核的稀土元素平均值资料按不同区域进行了对比研究,结果发现,AABW活动区和非活动区的 δCe 值和Ce/La比值有显著差异。一般来说,沿AABW流路,从南向北, δCe 值和Ce/La比值有逐渐减小的趋势,但在局部地区,如地形复杂的海山区,AABW的强度会发生变化,其Ce正异常和Ce/La比值可能会局部增大。本项研究成果将有助于全面认识大洋成矿作用与海洋环境变迁的内在联系。

关键词 地球化学,铁锰结壳,南极底层流,稀土元素,海山,太平洋

中图分类号: P744.3 文献标识码: A

Geochemical record of bottom water in ferromanganese crusts

HAN Jie^{1,3}, WU GuangHai², YE Ying¹ and WU DaiDai¹

(1 Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 2 Key Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry of State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, Zhejiang, China; 3 Tarim Oilfield Company Exploration & Development Research Institute, Korla 841000, Xinjiang, China)

Abstract

According to the relationship between ferromanganese crusts in big ocean seamount area and the AABW, the structure, mineral components, and especially Ce anomalies and Ce/La ratios of the ferromanganese crusts, this paper summarized the characteristics of Antarctic Bottom Water (AABW) which is existent in ferromanganese crusts. 17 ferromanganese crust samples in Central Pacific area and West Pacific area were analyzed structurally and the REE contents were determined with the ICP-MS method. It is shown that the REE contents in the ferromanganese crusts are relatively high, with an average of $1\ 716.66 \times 10^{-6}$, and LREE contents are especially prominent, with the LREE/HREE ratio being 4.82. With the exception of the MID06 sample which has weak Ce negative anomaly, all ferromanganese crust samples show obvious Ce positive anomalies. In order to make a comparative study of the effects of the AABW, the authors investigated average REE values of poly-metallic nodules from different regions besides data of ferromanganese crusts and found that Ce/La ratios of the AABW active area are remarkably different from those of the inactive area. In general, δCe values and Ce/La

* 本文得到国家“十五”大洋专项基金(DY105-01-04-3)和国家自然科学基金(40206010)的资助

第一作者简介: 韩杰,男,1979年生,硕士,助理工程师,主要从事海洋地质学研究。E-mail: gshanjie@163.com

收稿日期: 2005-09-12; 改回日期: 2006-04-06。许德煊编辑。

ratios seem to decrease gradually from south to north. However, in some local areas, such as the topographically complex terrain, the intensity of AABW may change, and its Ce positive anomalies and Ce/La ratios will increase. The result of this study helps to understand the internal relation between the big ocean mineralization and the marine environment variation.

Key words: geochemistry; ferromanganese crusts; Antarctic bottom water; rare earth elements; seamount; central Pacific area

大洋铁锰结壳主要形成于海山裸露基岩与海水的界面上,以其富含有用金属元素而为世人重视,且因在其形成过程中记录了丰富的地球化学信息而倍受关注。通过铁锰结壳来研究南极底层流(Antarctic bottom water,即 AABW)的变化,是一种新的尝试。与深海沉积物相比,铁锰结壳所记录的时间跨度大(一般为几十百万年),且采样方便;再者,由于 AABW 的侵蚀和溶蚀作用,其发育期往往对应海山上的沉积缺失期,而铁锰结壳更易在沉积间断期或沉积缓慢期生长。已有的研究表明,铁锰结壳的结构构造、分布特征、矿物组成、化学成分的变化等都与 AABW 的活动密切相关,锰结核和铁锰结壳生长的充分条件是 AABW 的发育和活动(张丽洁等,1998)。稀土元素是地球化学性质极为相似的一组元素,在一般的沉积、变质作用过程中,其分布模式保持不变,常被用来指示沉积岩和现代沉积物的沉积环境,对铁锰结壳的稀土元素进行研究也正由于此。本文在前人研究成果的基础上,结合笔者在中太平洋和西北太平洋海山区的工作,对铁锰结壳中南极底层流活动的地球化学记录进行简要探讨,以为铁锰结壳的分布特征及成因等提供有用的信息和依据。

1 样品与测试方法

研究区为中太平洋和西北太平洋海山区,中国对其进行过多个航次的调查(石学法等,2000)。研究区的范围大致为 $16^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{N}$, $149^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{E}$,位于夏威夷海岭和马绍尔-吉尔伯特群岛之间。区内发育 2 组相交的断裂带,一组为 EW 向,另一组为 NW 向,前者较为发育,海山顶位置约在水下 1 400~1 700 m,取样平均水深主要为 2 500 m 左右。铁锰结壳样品大部分为砾状和结核状,壳体呈黑色或黑褐色,表面较光滑,但有瘤状、葡萄状或豆状突起。本次研究共选择了采自 5 座不同海山的 17 件铁锰结壳样品和 1 件基岩样品,以便进行对比研究。武光海等(2001b)认为 AABW 仅影响结壳的新壳层,因而,主

要针对各样品结壳的新壳层进行结构构造观察,并采样用来测试其稀土元素的含量(为了对比,CA04-N 为全样)。取样海山的分布,以及区内 AABW 的流路见图 1 所示。

对样品的结构构造,采用肉眼观察和反光显微镜观察相结合的方法。采用酸溶法提取样品的稀土元素。每个样品取 20 mg 粉样装于 3 ml 的 Teflon 微波消化容器内,各加 250 μl 超纯 HNO_3 和 HCl ,再加 100 μl 超纯 HF ,密封放入微波炉内,按 DeCarlo (1991)的方法消化,然后转到预先称重的瓶中,用 0.5 M 的 H_3BO_3 稀释用于测试。在南京大学地球科学系壳幔演化与成矿作用研究国家重点实验室,使用 Finnigan Element II 型 ICP-MS 对制备好的样品进行测定,选用 Re 作内标,检测限优于 0.5×10^{-9} ,相对标准偏差优于 5%。

2 测试结果

对铁锰结壳的结构构造观察研究可以看到,各样品新壳层的结构构造均很相似。在结壳的老壳层和新老壳层之间见有明显的生长间断,间断之上首先是一个黑褐色疏松多孔、充填黄色粘土碎屑物质的层,反光镜下为斑杂状构造,厚约 3~4 cm,往上渐变为一个褐黑色块状构造的致密层,反光镜下为柱状或姜状构造,厚约 1~2 cm。

17 个铁锰结壳(主要为新壳层)样品和 1 个基岩样品(MKD01)的 REE 测试结果见表 1。由样品与北美页岩的稀土元素配分模式(图 2 和图 3)可知,各样品的稀土元素配分模式总体上一致,除 MID06 为 Ce 负异常、CA04-N 为 Y 正异常(唯一的含磷酸盐化老壳层的对比样)外,其他铁锰结壳样品均为 Ce 和 Eu 正异常,且不同测站间没有明显的差异,表明三价稀土元素由海水进入铁锰结壳时保持相对稳定。与下伏基岩磷块岩(MKD01)相比,铁锰结壳的 REE 含量很高,平均为 $1\,716.66\times 10^{-6}$,且轻稀土元素明显富集,LREE/HREE 平均为 4.82,这是由于铁锰结

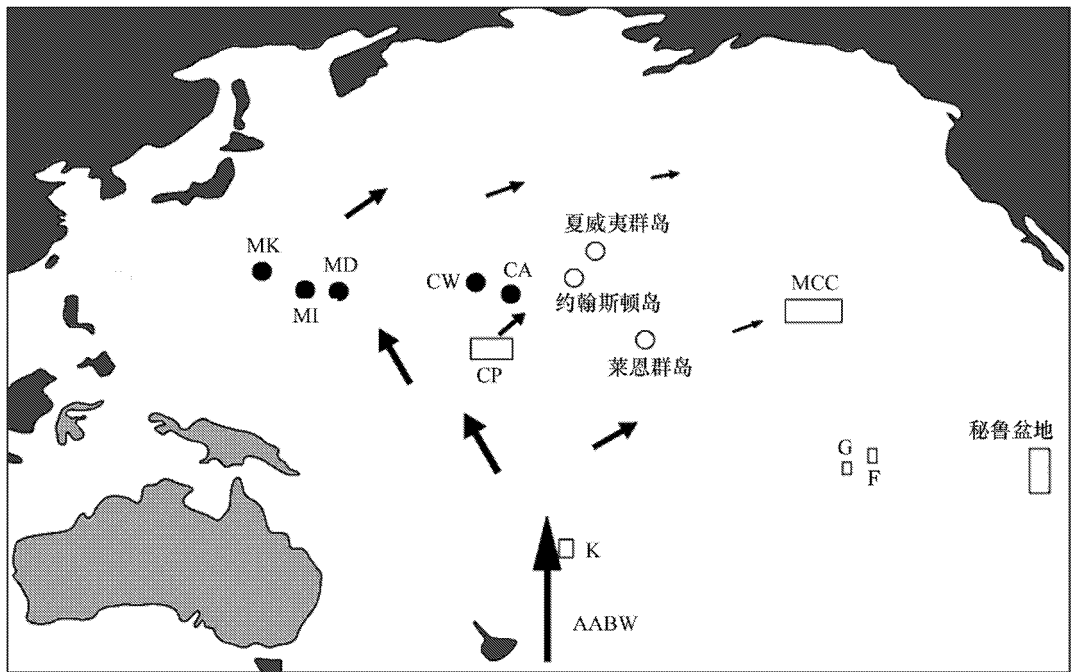


图 1 取样海山的分布与南极底层流(AABW)流路示意图

●—本次研究的海山 ○—用于对比研究的铁锰结壳海山区 方框为用于对比的多金属结核区的大致位置；
黑色箭头表示 AABW 的流路和大致流向

Fig. 1 Sampling position and sketch map of AABW route

●—Position of seamounts ; ○—Ferromanganese crust seamount areas ; Panes signify approximate locations of polymetallic nodule zones , whereas black arrow indicates approximate flowing way of AABW

壳中的稀土元素主要来自海水,而重稀土元素在海水中易于形成较稳定的络合物而不易进入矿物相内(Hein, 1988)。

在稀土元素中, Ce 的性质与众不同,在 pH 值为 8、 E_h 值为 3.4 V 的较强氧化还原条件下发生化学反应。结壳中的 Ce 除通常呈三价离子以吸附形式存在外,更多的是以 CeO_2 的形式存在于铁锰氧化物中(许东禹等, 1994)。沉积物的 δCe 值和 Ce/La 比值常可作为环境的氧化还原指数(郭世勤等, 1994),而结壳的 Ce 异常除受氧化还原条件的影响外,还受到生物因素的影响,故其 δCe 值仅能反映出环境是否为氧化环境,并不能反映环境的真实氧化程度,而存在较大的偏差(孟宪伟等, 2003; Amakawa et al., 1991; 潘家华等, 2002a, 2002b; Moffett, 1994; Wen et al., 1997)。本次研究主要分析结壳新壳层的稀土元素含量,而新壳层的 Ca 含量很低(武光海等, 2001b),说明生物因素对其影响较小,因而结壳新壳层的 δCe 值和 Ce/La 比值的区域平均值有可能大致反映出由 AABW 引起的结壳形成环境氧化程度的变化。同时,为了对比,本次研究还引用了太平洋多金属结核的资料来共同

探讨 AABW 对铁锰结壳形成的影响。

前人研究发现,在不同区域的铁锰结壳和锰结核中,都存在个别样品具 Ce 负异常的现象(郭世勤等, 1994; 孟宪伟等, 2003; Amakawa et al., 1991)。部分研究者认为是热液活动所致(潘家华等, 2002a; 姚德等, 1993; Glasby et al., 1987)。在有关西北太平洋海山区沉积物及海水温度、盐度和热流值等的已有资料中,很少有关于热液活动的论述(周怀阳等, 2001a, 2001b),也未见有关发现热液硫化物矿床的报道。本次研究所选用的西北太平洋海山的 MID06 样品具微弱的 Ce 负异常,可能暗示该区存在沿断裂发生的小规模低温热液活动。而其他大量铁锰结壳样品均具 Ce 正异常,且主矿物相为水羟锰矿,表明这些样品形成于强氧化条件,是南极底层流在该区活动的证据。CA04-N 样品为包括老壳层的全样,其主矿物相为水羟锰矿和碳氟磷灰石,由于碳氟磷灰石具较高的 Y 含量,导致 CA04-N 样品出现微弱的 Y 正异常(图 2),但亦可见,磷酸盐的作用基本上不改变铁锰结壳稀土元素的总体配分模式(潘家华等, 2002a, 2002b)。

表 1 太平洋海山区铁锰结壳的稀土元素含量

Table 1 REE contents of ferromanganese crusts in Pacific seamount area

样品号	$w_B/10^{-6}$																Ce	Ce/La
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE		
CA09-S	223	805	41	190	39	10	34	5.2	38	7.8	23	3.4	21	3.5	153	1597	1.8	3.6
CA05-3-N	224	890	45	193	40	10	35	5.3	37	7.3	21	2.9	20	3.1	131	1665	1.9	4.0
CA04-N	270	787	57	252	56	14	47	6.9	47	9.4	26	3.5	22	3.4	267	1868	1.4	2.9
CAB-MN	174	796	35	171	34	9	28	4.3	31	6.0	17	2.4	16	2.5	108	1434	2.1	4.6
CA02-S	235	1032	41	184	35	9	31	4.3	32	6.6	19	2.7	18	3.0	185	1838	2.2	4.4
CA12-S	269	841	56	233	50	13	42	6.5	47	9.0	25	3.6	23	3.7	155	1777	1.5	3.1
CAD10	301	855	64	275	58	15	48	7.2	51	9.5	27	3.8	24	3.6	173	1915	1.3	2.8
CA08-N	207	847	42	184	38	10	31	4.9	34	6.2	18	2.6	16	2.5	81	1524	2.0	4.1
CA06-MS	223	829	43	204	40	10	34	5.1	38	7.2	21	3.1	20	3.2	134	1615	1.7	3.7
CAD25-1	317	978	69	304	63	16	52	7.9	56	10.6	30	4.1	27	4.0	182	2121	1.4	3.1
CWD12	191	1000	38	181	36	9	30	4.5	32	6.0	18	2.4	16	2.5	115	1681	2.4	5.2
中太平洋	239	878	48	216	44	11	37	5.6	40	7.8	22	3.1	20	3.2	153	1728	1.8	3.8
MDD46-1	283	666	56	250	50	13	43	6.5	47	9.3	27	3.8	24	3.8	171	1653	1.1	2.4
MDD52	294	999	67	291	60	15	49	7.7	54	9.9	28	4.2	26	4.1	186	2095	1.5	3.4
MDD53	264	1195	55	229	49	13	42	6.2	43	8.3	24	3.3	21	3.3	177	2133	2.2	4.5
MID03	271	718	55	241	52	13	44	6.6	48	8.9	26	3.6	23	3.6	170	1684	1.3	2.7
MID06	192	269	36	170	34	9	30	4.5	33	6.6	19	2.9	19	3.0	121	949	0.7	1.4
MID04	230	811	48	211	45	11	38	5.6	40	7.6	22	3.1	20	3.1	150	1645	1.7	3.5
西太平洋	256	776	53	232	48	12	41	6.2	44	8.4	24	3.5	22	3.5	163	1693	1.4	3.0
MKD01	63	18	7	33	6	2	7	1.0	8	1.8	5	0.7	4	0.7	90	247	0.2	0.3

样品来源：2001 年 DY105-11 航次入库部分样品，MKD01 样品为磷块岩，其余样品均为结壳。

测试仪器：Finnigan MAT HR-ICP-MS (Element II)；测试单位：南京大学地球科学系壳幔演化与成矿作用研究国家重点实验室。

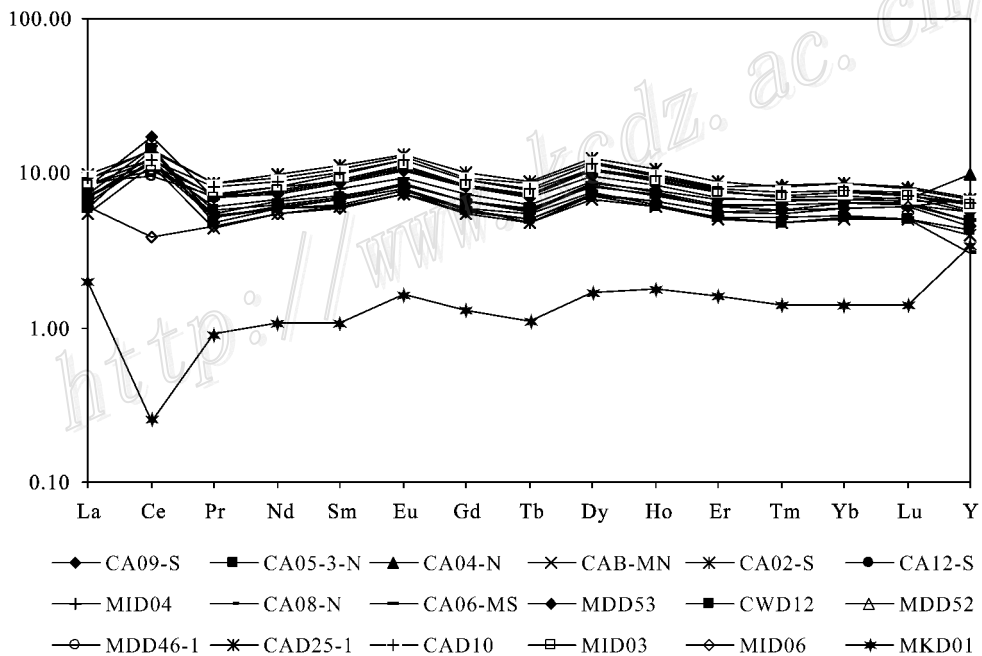


图 2 页岩标准化的铁锰结壳样品和基岩样品的稀土元素配分模式

Fig. 2 Shale normalized REE patterns of ferromanganese crust and bedrock samples

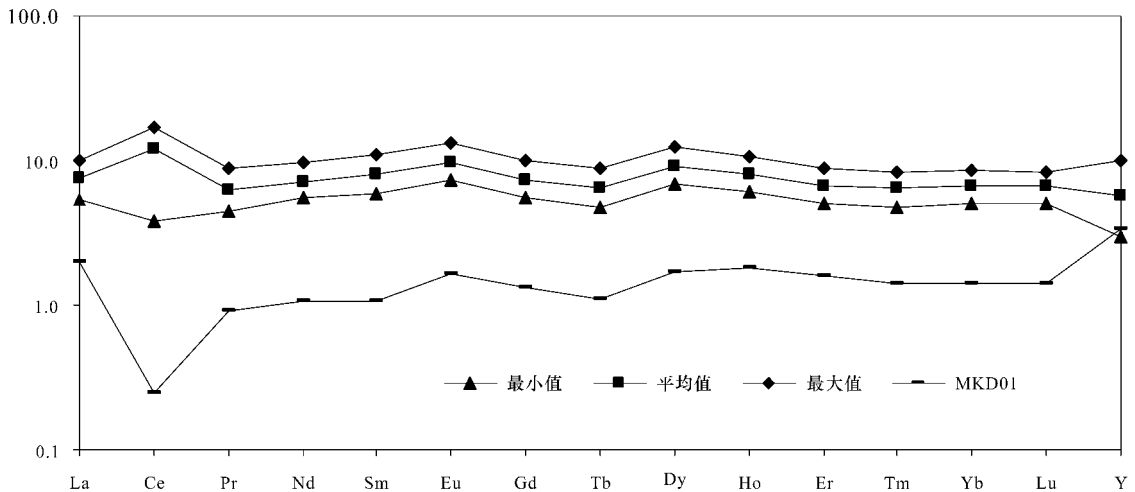


图3 页岩标准化的铁锰结壳样品和基岩样品的稀土元素配分模式

注:图中平均值,最大值,最小值均指铁锰结壳,不包括基岩样品 MKD01

Fig. 3 Shale normalized REE patterns of ferromanganese crust and bedrock samples

Average, maximum, minimum values of the figure stand for ferromanganese crusts, excluding bedrock sample MKD01

3 讨论

3.1 南极底层流的特点

南极底层流(AABW)形成于南极周边海域,海冰晶出后的低温、高盐、高密度、富含氧和 CO_2 及营养盐的冷水团,沿南极陆坡下降,沿途在所经海域的表层沉积物中留下了再搬运记录(Gilbert et al., 1998; Dezileau et al., 2000)。据估计,太平洋底层水有71%来源于AABW(Kennet, 1982);在热带大西洋,底层海水亦以AABW占主导地位(Rhein et al., 1998)。南极底层流形成于始新世,并于中新世得到加强(许东禹等, 1994),它的出现是改变晚新生代气候和海洋环境的重大古海洋事件。在不同的区域、不同的海底地貌部位及不同的地质历史时期,底层流的流速、溶解氧的含量、氧化还原电位等参数有较大差异(Usui et al., 1993),但其总体变化趋势应可对比。

对深海环境而言,冷且富氧的南极底层流的活动从大环境上控制了底层流所经海域及周边水体的地球化学性质,使海洋深层及沉积物间隙水中溶解氧的含量明显增加,提高了水团的氧化还原程度,使 CO_2 不饱和,增强了 CaCO_3 的溶解作用,水体中的钙质壳体被溶解,壳体中的有用金属元素释放出来,提高了水体中金属的浓度,为多金属结核的形成提供

了富氧环境和物质来源;同时,影响并改变了大洋生物地理和生物生产力,产生了海底广大地区的沉积间断。总体上,沿AABW的流路,从南向北,太平洋海底的氧化程度呈减小趋势(Amakawa et al., 1991)。

3.2 铁锰结壳中的南极底层流活动记录

3.2.1 铁锰结壳的结构构造与南极底层流的关系

铁锰结壳为水生沉积成因,形成典型的类叠层石的纹层状构造,从基岩表面向外沉积生长而成,或以固体物质为核心向外沉积生长而成。因此,壳层是结壳的主体部分,是其生长构造,包括柱状构造、斑杂状构造(图4)等(本次研究不涉及老壳层,因而,老壳层特有的瓶形纹层构造本文未予讨论)。结壳生长构造与底层流强度之间存在一定的关系(张丽洁等, 1998; 武光海等, 2001a; 姚德等, 1994; 方银霞等, 2000),一般认为,柱状构造和斑杂状构造形成于底层流活动平缓的成矿环境(张丽洁等, 1998; 姚德等, 1994; 武光海等, 2001a)和方银霞等(2000)则认为,斑杂状构造和柱状构造壳层代表底层流活动较强,而且,柱状构造比斑杂状构造所对应的底层流活动更强。据AABW演化,笔者也认同后一种观点。

除生长构造外,结壳还有间断构造。间断构造是指铁锰结壳在生长过程中,由于环境变化而一度中止生长而形成的构造,或者是在某种营力的作用下,生长构造被侵蚀破坏后再生长而成的构造。结

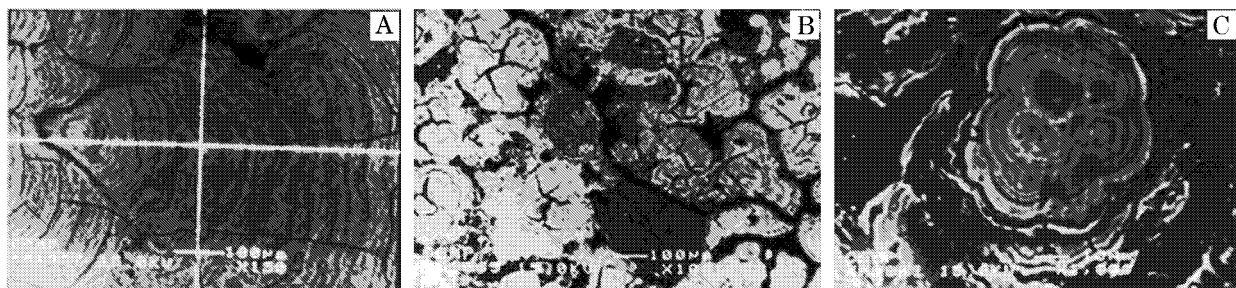


图 4 铁锰结壳的显微照片

A—结壳新壳层的柱状构造 B—结壳新壳层的斑杂状构造 C—结壳新壳层的斑杂状构造

注:该图为电子探针照片,细微的纹层为铁锰氧化物疏密层相间,层中一些暗色的充填物为硅铝物质碎屑

Fig. 4 Photomicrographs of ferromanganese crusts

A—Columnar structure in the new shell of ferromanganese crusts ; B—Taxitic structure in the new shell of ferromanganese crusts ;

C—Taxitic structure in the new shell of ferromanganese crusts

壳间断构造常呈角度不整合或平行不整合,是反映铁锰结壳当时所处的环境发生显著改变的标志(许东禹等,1994;金翔龙,1997)。间断构造主要与显著的古海洋事件、沉积物沉积速率、底层流活动强度等有关。如磷酸盐化事件所造成的较还原环境不利于结壳的生长,造成结壳生长间断,在高生物生产力区,碳酸钙沉积的增加也能形成结壳的生长间断,表现为间夹钙质沉积薄层;在底层流活动强度显著减弱时期,沉积物沉积速率增大,覆盖结壳生长面,造成结壳的生长间断,等等。

虽然对铁锰结壳的成因至今在学术界尚未达成共识,但最新的观点认为,与铁锰结壳形成环境相似的大洋多金属结核是锰质核形石,其包壳的成分为叠层石,而建造叠层石的是纳米级超微生物——中华微放线菌和太平洋螺球孢菌。当南极底层流活动变强时,海底环境有利于这些好氧微生物的繁衍,结核生长旺盛,菌丝体密集,纹层致密(在反光显微镜下呈现亮层);当南极底层流的活动明显减弱时,微生物的生长受到一定的抑制,机械沉积物明显增多,甚至出现多金属结核生长间断,原先形成的叠层石的最外层也受到不同程度的破坏,形成假整合或角度不整合的壳层(陈建林,2002)。

3.2.2 铁锰结壳与大洋多金属结核形成环境的差异

由于大洋多金属结核与铁锰结壳的矿物组分和形成环境(均形成于氧化环境)的相似性,因而,在讨论结壳与 AABW 的关系时,也引用了前人研究大洋多金属结核的成果。大量的研究已证明,铁锰结壳与锰结核的形成环境均为氧化环境(武光海等,

2001b;韩喜球,2001)。一般认为,水羟锰矿(vernadite, $Mn:O$ 约为 1.99)是在强氧化环境下,直接从海水中沉淀出来的(Debaar et al., 1985),其含量与 Fe、Co 和 Pb 呈正相关。铁锰结壳,以及锰结核顶部直接与海水接触而生长的部分,主要是水羟锰矿,而锰结核底部与沉积物直接接触的部分,处于相对贫氧环境,则常为钡镁锰矿(todorokite, $Mn:O=1.74 \sim 1.87$),其含量与 Ni、Cu 和 Zn 呈正相关(Gilbert et al., 1998; Post, 1999)。

一般而言,铁锰氧化物中稀土元素的含量与其矿物组成有密切的关系,以水羟锰矿为主的结壳具有较高的稀土元素丰度,以钡镁锰矿为主的结核则具有较低的稀土元素丰度。与前人研究结果对比,铁锰结壳的稀土元素含量约为大洋多金属结核的 2.5 倍(郭世勤等,1994)。但它们的稀土元素配分模式却很一致,多金属结核的 δCe 值和 Ce/La 比值与铁锰结壳新壳层的 δCe 值和 Ce/La 比值可进行对比。

3.3 稀土元素异常与南极底层流的关系

南极底层流在南大洋形成后,经过汤加和萨摩亚海盆进入西太平洋海盆 CP 区,其中的一支流向西北太平洋海山区,另一支经过中太平洋海山区、约翰斯顿岛、莱恩群岛和夏威夷群岛海岭间流入东太平洋海盆,经过 CC 区,最后流向秘鲁海盆(图 1)。

由表 2 可见,沿 AABW 的流路,各区域铁锰结壳和多金属结核的 δCe 值和 Ce/La 比值总体显示逐渐减小的趋势。K 区位于德雷克海峡,靠近 AABW 的源头区,其结核的 δCe 值和 Ce/La 比值的平均值分别为 3.58 和 8.05;接下来的 CP 区,分别为 1.98 和 4.48;西北太平洋海山区,分别为 1.4 和 3.0。CP

表2 沿南极底层流迁移路径结壳的 δCe_N 值和Ce/La比值的变化Table 2 Variations of δCe_N and Ce/La ratios along the AABW migration way

	K区	CP区	西北太平洋海山区	中太平洋海山区	莱恩群岛	约翰斯顿岛	夏威夷群岛	CC区	秘鲁海盆	G区	F区
δCe	3.58	1.98	1.4	1.8	1.72	2.96	2.07	1.61	0.97	0.71	0.63
Ce/La	8.05	4.48	3.0	3.8	3.58	6.06	4.43	3.48	2.04	1.51	1.44

注: K区, CP区, CC区, 秘鲁海盆, G区, F区的数据参考郭世勤等(1994); 莱恩群岛, 夏威夷群岛, 约翰斯顿岛的数据参考许东禹等(1994)。

区之后另一支的情况如下: 中太平洋海山区结壳的 δCe 值和Ce/La比值的平均值分别为1.8和3.8; 莱恩群岛, 分别为1.72和3.58; CC区的结壳, 分别为1.61和3.48; 秘鲁海盆, 分别为0.97和2.04。这与前人(郭世勤等, 1994; Glasby et al., 1987; Kunzendorf et al., 1993)通过沉积物Ce/La比值等方法得到的结论相符。但是, 位于莱恩群岛和CC区之间的约翰斯顿岛和夏威夷群岛, 其结壳的 δCe 值和Ce/La比值的平均值则偏大, 分别为2.96和6.06及2.07和4.43, 可能与海山链的形状有关。

海底的起伏不平, 如海山、海盆等, 会对底层流产生很大的影响, 能改变底层流的流速和流向。AABW流经山坡时因堆积效应而流速加快, 到达山坡上部时还与太平洋深层水或中层水混合, 不但带来丰富的溶解氧, 而且, 因靠AABW及其引起的海山自生流的作用, 使海山斜坡等位置维持较低的沉积速率, 保证了结壳的“生长发育”。2005年, 笔者等在调查西太平洋CM3海山时遇到一个垂直距离约1000m的陡崖, 通过摄像调查发现该陡崖上部的山顶沉积物厚且平整, 不像通常在坡度较缓(海山斜坡的角度约 $5\sim 25^\circ$)的海山顶部所见到的具明显波状纹的有孔虫砂构造, 说明由于陡崖的阻隔, AABW不能沿山坡上行而导致陡崖顶部无海流并具高沉积速率, 不利于结壳的生长。可见, 如果没有AABW随海山的上升流动, 仅靠流速很慢的太平洋深层水和中层水团, 海山上就很难形成较强的流来维持结壳生长的2个基本条件: 氧化环境与极低沉积速率。但是, 在不同的海山区, 因海山链的形状不同又造成其氧化环境的较大差异。约翰斯顿岛和夏威夷群岛都是呈链式分布的海山链, 且其展布方向与AABW的流向基本垂直, AABW在达到海山链之前先经过海盆, 未被分散, 直面而来, 因地形的突然抬升使其流速加快, 溶解氧供应充分, 因此, 这2个海山区的氧化环境较强, 这种情况在大西洋也存在(Kasten et al., 1998)。而中太平洋海山区和西北太平洋海山区

则与前两者明显不同, 均为复杂的大面状分布的海山群, AABW到达后被复杂的地形所分散, 局部区域被加强, 另一些区域则被减弱, 这也可以解释表1中不同海山或同一海山不同站位间存在变异较大的 δCe 值和Ce/La比值, 但其平均值却比约翰斯顿岛和夏威夷群岛的要小得多。

白志民等(2004)分不同赋存状态测试了结壳中REE的质量分数, 结果显示, 至少有55%的REE赋存于以非晶态 FeOOH 为主且含少量石英、长石、碳氟磷灰石等矿物和玄武岩等岩屑的残渣态中, 其中, 非晶态 FeOOH 质量分数最高, 是REE的主要赋存相(其次是锰氧化物相和有机结合态相), 而且, Ce正异常仅在残渣态中存在。非晶态 FeOOH 和水羟锰矿都形成于大洋水体。在太平洋海域, 水深500~1250m范围为最低含氧带, 在此带内, 海水中 Fe^{2+} 的溶解度小于 Mn^{2+} , 且 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 所要求的氧化电位较低, 因而, 非晶态的铁的氢氧化物最先形成, 并大量吸附 Mn^{2+} 和稀土元素(特别是轻稀土元素)。一旦铁的氢氧化物脱离最低含氧带, Mn^{2+} 就被氧化为 MnO_2 , 并逐渐结晶为水羟锰矿。由于铁的氢氧化物形成在先, 且呈非晶态(容纳和吸附稀土元素的能力很强), 故其稀土元素质量分数高、轻稀土元素富集、表现出铈正异常。水羟锰矿的结晶减弱了自身的表面活性, 同时析出了一些不相容的稀土元素, 从而降低了稀土元素的质量分数, 并表现为铈负异常。由此推断, 结壳中非晶态 FeOOH 质量分数越高, 稀土元素丰度就越大, 铈正异常就越明显。结壳所处形成环境的氧化程度比结核区强一些, 因此, 结壳的Fe及REE含量高, 而结核的Fe及REE含量则低得多, 这在表2数据中也有很好的反映。

4 结论

(1) 太平洋铁锰结壳的REE含量很高, 平均为 $1.716.66 \times 10^{-6}$, 且轻稀土元素明显富集, LREE/

HREE 比值平均为 4.82, 除 MID06 样品具微弱的 Ce 负异常外, 其他铁锰结壳样品均具明显的 Ce 正异常。

(2) 铁锰结壳中不同的结构构造与 AABW 的不同活动强度相对应, 其结构构造的变化即是 AABW 活动强度变化的反映。

(3) 结壳的新壳层与大洋多金属结核的稀土元素的 Ce 异常和 Ce/La 比值可以对比, 这 2 个数据可反映结壳和结核形成环境氧化程度的大小, 其区域变化可大致反映出 AABW 的活动强度。

致 谢 作者感谢“大洋一号”调查船和青岛样品库为本研究提供的便利; 感谢南京大学地球科学系壳幔演化与成矿作用研究国家重点实验室协助完成稀土元素的定量分析; 感谢浙江大学教育学院陈端凤同学帮助查阅部分文献。

References

- Amakawa H, Ingrid J and Masuda A. 1991. Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas, and the Gulf of Bothnia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 105 : 554~565.
- Bai Z M, Wang Y B, Jiang B, Liu X, Chang Y J, Wen Z H and Pang N. 2004. Occurrence modes of REE in the Pacific cobalt-rich crust [J]. *Earth Science Frontiers*, 11(2) : 387~392 (in Chinese with English abstract).
- Chen J L. 2002. The manganese oncolites: Pelagic polymetallic nodule [M]. Beijing: Ocean Press. 1~143 (in Chinese).
- Debaar H J, German H J W and Elderfield H. 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49(9) : 1943~1959.
- DeCarlo E H. 1991. Paleoceanographic implication of rare earth element variability in a marine Fe-Mn crust from the Hawaiian Archipelago [J]. *Mar. Geol.*, 98 : 449~467.
- Dezileau L, Bareille G and Reyss L. 2000. Evidence for strong sediment redistribution by bottom currents along the southeast Indian ridge [J]. *Deep Sea Res.* (1), 47 : 1899~1936.
- Fang Y X and Jin X L. 2000. Mineral composition and occurrence characteristics of polymetallic nodule in the eastern Pacific Ocean [J]. *Oceanologia et limnologia Sinica*, 31(4) : 419~425 (in Chinese with English abstract).
- Gilbert I M, Pudsey C J and Murray W J. 1998. A sediment record of cyclic bottom-current variability from the northwest Weddell Sea [J]. *Sedimentary Geology*, 115 : 185~214.
- Glasby G P, Gwozdz R and Kunzendorf H. 1987. The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and S.W. Pacific [J]. *Lithos*, 20(3) : 97~113.
- Guo S Q, Wu B H and Lu H L. 1994. The geochemistry research on polymetallic nodule and sediment [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1~148 (in Chinese).
- Han X Q. 2001. The rhythmic growth of pelagic manganese nodules and its reponse to global climate changes (dissertation for doctor degree [D]). Supervisor: Yang S F. Hangzhou: Zhejiang University. 1~117 (in Chinese with English abstract).
- Hein J R. 1988. Cobalt and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands [J]. *Mar. Geol.*, 78 : 225~283.
- Jin X L. 1997. Metallogenic belt marine geology and deposit characteristics of polymetallic nodule in the eastern Pacific Ocean [M]. Beijing: Ocean Press. 1~443 (in Chinese).
- Kasten A, Glasby G P and Schulza H D. 1998. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow [J]. *Mar. Geol.*, 146 : 33~52.
- Kennet J P. 1982. *Marine Geology* [M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall. 1~385.
- Kunzendorf H, Glasby G P and Stoffers P. 1993. The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules, micronodules and sediments along an east-west transect in the southern Pacific [J]. *Lithos*, 30 : 45~56.
- Meng X W, Liu N and Han Y B. 2003. Ce isotopic composition of ferromanganese nodules from the CC area, the Pacific ocean: Evidence from mantle-originated Ce [J]. *Donghai Marine Science*, 21(1) : 13~18 (in Chinese with English abstract).
- Moffett J W. 1994. A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(2) : 695~703.
- Pan J H, Liu S Q and DeCarlo E. 2002a. The effects of marine phosphorization on element concentration of cobalt-rich crust [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 23(5) : 403~408 (in Chinese with English abstract).
- Pan J H, Liu S Q, Yang Y and Liu X Q. 2002b. Research on geochemical characteristics of major, trace and rare-earth elements in phosphates from the west Pacific seamounts [J]. *Geological Review*, 48(5) : 534~541 (in Chinese with English abstract).
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. *Natl. Acad. Sci.*, 96 : 3447~3454.
- Rhein M, Stramma L and Krahnemann G. 1998. The spreading of Antarctic bottom water in the tropical Atlantic [J]. *Deep Sea Res.* (1), 45 : 507~527.
- Shi X F, Peng J T and Bu W R. 2000. The study of platinum metals of ferromanganese crusts from the Pacific Ocean [J]. *Bulletion of Mineralogy, Petrology, Geochemistry*, 19(4) : 339~340 (in Chinese).
- Usui A, Nishimura A and Mita N. 1993. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific [J]. *Mar. Geol.*, 114 : 133~153.
- Wen X, DeCarlo E H and Li Y H. 1997. Interelement relationships in

- ferromanganese crusts from the central Pacific Ocean: Their implications for crust genesis [J]. *Mar. Geol.*, 136: 277~297.
- Wu G H, Zhou H Y, Yang S F and Chen H L. 2001a. Progress in the research of cobalt-rich crusts [J]. *Geological Journal of China Universities*, 7(4): 379~389 (in Chinese with English abstract).
- Wu G H, Zhou H Y, Yang S F and Chen H L. 2001b. Variations in Fe-Mn oxide mineral assemblage in Co-rich crust during its growth [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2): 137~143 (in Chinese with English abstract).
- Xu D Y, Yao D and Liang H F. 1994. The forming paleoceanic environment of ferromanganese nodules [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1~111 (in Chinese).
- Yao D, Liang H F, Zhang L J and Xu D Y. 1993. Rare earth element geochemistry of polymetallic nodules from the central Pacific [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 24(6): 572~576 (in Chinese with English abstract).
- Yao D, Zhang L J, Xu D Y and Liang H F. 1994. Growth of ferromanganese nodules and crusts: a theoretical hypothesis [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 14(2): 105~108 (in Chinese with English abstract).
- Zhang L J, Yao D and Cui R Y. 1998. A discussion on the mineralization of ferromanganese deposits on the sea floor [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 18(2): 75~80 (in Chinese with English abstract).
- Zhou H Y, Ye Y, Shen Z Y, Ni J Y and Pan J M. 2001a. Thermal-water minerals found in the surface sediments of east Pacific and its significance [J]. *Oceanologia Science*, 25(12): 27~30 (in Chinese with English abstract).
- Zhou H Y, Ye Y, Shen Z Y, Ni J Y and Pan J M. 2001b. Mineralogical and geochemical evidences for hydrothermal activity found in surface sediments in the Chinese Pioneer Area in the East Pacific [J]. *Geochimica*, 30(4): 299~304 (in Chinese with English abstract).
- 陈建林. 2002. 锰质核形石——大洋多金属结核 [M]. 北京: 海洋出版社. 1~143.
- 方银霞, 金翔龙. 2000. 东太平洋多金属结核的矿物组成及元素赋存特征 [J]. *海洋与湖沼*, 31(4): 419~425.
- 郭世勤, 吴必豪, 卢海龙. 1994. 多金属结核和沉积物的地球化学研究 [M]. 北京: 地质出版社. 1~148.
- 韩喜球. 2001. 大洋锰结核的生长韵律及其对全球气候变化的响应 (博士论文) [D]. 导师: 杨树锋. 杭州: 浙江大学. 1~117.
- 金翔龙. 1997. 东太平洋多金属结核矿带海洋地质与矿床特征 [M]. 北京: 海洋出版社. 1~443.
- 孟宪伟, 刘娜, 韩贻兵. 2003. 太平洋CC区多金属结核Ce同位素组成——幔源Ce证据 [J]. *东海海洋*, 21(1): 13~18.
- 潘家华, 刘淑琴, DeCarlo E. 2002a. 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*, 23(5): 403~408.
- 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 刘学清. 2002b. 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]. *地质评论*, 48(5): 534~541.
- 石学法, 彭建堂, 卜文瑞. 2000. 太平洋铁锰结壳铂族元素的初步研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 19(4): 339~340.
- 武光海, 周怀阳, 陈汉林. 2001a. 大洋富钴结壳研究新进展 [J]. *高校地质学报*, 7(4): 379~389.
- 武光海, 周怀阳, 杨树锋, 陈汉林. 2001b. 富钴结壳生长过程中铁锰氧化物矿物组合的变化 [J]. *矿物学报*, 21(2): 137~143.
- 许东禹, 姚德, 梁宏峰. 1994. 多金属结核形成的古海洋环境 [M]. 北京: 地质出版社. 1~111.
- 姚德, 梁宏峰, 张丽洁, 许东禹. 1993. 太平洋中部多金属结核稀土元素地球化学 [J]. *海洋与湖沼*, 24(6): 572~576.
- 姚德, 张丽洁, 许东禹, 梁宏峰. 1994. 铁锰结核结壳生长过程的一种理论假设 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 14(2): 105~108.
- 张丽洁, 姚德, 崔汝勇. 1998. 海底沉积铁锰矿床形成机制讨论 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 18(2): 75~80.
- 周怀阳, 叶瑛, 沈忠悦, 倪建宇, 潘建明. 2001a. 东太平洋表层沉积物中热水矿物组合的发现及其意义 [J]. *海洋科学*, 25(12): 27~30.
- 周怀阳, 叶瑛, 沈忠悦, 倪建宇, 潘建明. 2001b. 东太平洋中国开辟区沉积物中热水活动的矿物学及地球化学证据 [J]. *地球化学*, 30(4): 299~304.

附中文参考文献

- 白志民, 王英滨, 姜波, 刘旭, 常有军, 文智慧, 庞宁. 2004. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态 [J]. *地学前缘*, 11(2): 387~392.