

文章编号: 0258-7106 (2014) 01-0223-10

太平洋富钴结壳中碲元素的地球化学特征 及其富集机制探讨*

游国庆¹, 刘淑琴², 潘家华²

(1 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 文章通过对采自太平洋海域不同海山上 68 个结壳样品中 Te 元素地球化学特征的研究, 探讨了富钴结壳中控制 Te 元素富集的古海洋氧化还原环境及其富集机制。分析表明, 太平洋海域中大多数结壳的 $w(\text{Te})$ 变化于 $13.4 \times 10^{-6} \sim 115.8 \times 10^{-6}$, 平均 50×10^{-6} , 是海水 $w(\text{Te})$ 的 10^9 倍; 结壳中 $w(\text{Te})$ 与 Mn/Fe 比值呈正相关, 相关系数为 0.51; 与 Fe 呈负相关, 相关系数为 -0.61, 显示结壳中 Te 与 Co 有类似的地球化学特征。古海水氧化还原环境的改变是控制结壳中 Te 元素含量变化的重要因素; 能反映古海水氧化还原环境的 Ce 异常与结壳中 Te 含量基本呈同步变化趋势, Te 含量具有随古海水氧化程度减弱而降低的特征。结壳中 Te 元素的富集主要受控于其内的 Mn/Fe 比值。Te 元素的富集机制除被海水中带微弱正电荷的 FeOOH 胶体以库伦静电吸附外, 还可能与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上以一种表面络合物方式的富集机制有关。Te 进入结壳的存在形式及其在不同古海洋环境中的富集机制还有待进一步研究和探讨。

关键词 地球化学; 太平洋; 富钴结壳; Te 元素地球化学特征; 富集机制

中图分类号: P618.62

文献标志码: A

Geochemical characteristics and enrichment mechanism of tellurium in Co-rich crusts from Pacific Ocean

YOU GuoQing¹, LIU ShuQin² and PAN JiaHua²

(1 Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

In order to explore the effect of the paleoredox environment change on Te concentration and the enrichment mechanism of Te in Co-rich crusts, the authors studied the geochemical characteristics of 68 crust samples from different geographic locations and different seamounts in the Pacific Ocean. The results show that Te content of the crusts varies from 13.4×10^{-6} to 115.8×10^{-6} with a mean content of 50×10^{-6} . Te exhibits a positive correlation with Mn/Fe with a correlation coefficient of 0.51, a negative correlation with Fe with a correlation coefficient of -0.61, and similar geochemical features to Co. It is found that the change of paleoredox environment is an important factor which controls Te content variation in the crusts. Ce anomaly which reflects the change of paleoredox environment varies with Te content simultaneously, and Te content will decrease with the reduction

* 本文得到国家科技重大专项大型油气田开发研究项目(2011ZX05043-005)、中国大洋矿产资源研究和开发协会(COMRA)研究项目(DY105010410)的联合资助

第一作者简介 游国庆, 男, 1964年生, 博士, 高级工程师, 主要从事区域地质与矿产资源以及油气地质研究工作。Email: youchina@cags.ac.cn

收稿日期: 2012-12-03; 改回日期: 2013-12-11, 秦思婷编辑。

of oxidation extent. Based on systematic research and analysis, the authors consider that the enrichment mechanism of Te in the crusts is mainly controlled by the Mn/Fe ratio of the crusts, and the enrichment mechanism of Te in the crusts would be related to a kind of surface complexes mode on δMnO_2 in addition of the absorption of Te on the slightly positively charged FeOOH colloid in seawater. It is also held that the modes of occurrence of Te-dominant species that enter the crusts and their enrichment mechanism in different paleo-oceanographic environments should be further studied.

Key words: geochemistry, Pacific Ocean, Co-rich crusts, geochemical characteristics of Te element, enrichment mechanism

富钴结壳广泛分布于太平洋水下海山,是一种富含 Co、Cu、Ni、Mn、Fe、Pt、Te 及稀土元素等元素的铁锰质岩石。自上世纪八十年代开展海上调查和系统研究以来,结壳中主要元素的地球化学特征一直受到世界各国海洋地质学家的密切关注(Hein et al., 1990; 1992; 2000; Usui et al., 1997; Wen et al., 1995; 李江山等, 2007; 2012; 石学法等, 2008; 潘家华等, 2005)。近年来,受稀缺资源需求的增加及国际市场金属价格变动等因素的影响,对结壳中 Te 元素地球化学特征及其富集机制的研究逐渐引起海洋地质学家们的高度重视,并已有部分研究成果问世。

据报道,结壳中 $w(\text{Te})$ 可高达 270×10^{-6} (Anikeeva et al., 2002)。从 Te 的存在形式、电平衡及海水中热力学比较稳定的四价态 Te(IV) 比六价态 Te(VI) 少 2~3.5 倍的情况考虑,认为 Te 在海水中四价态 Te(IV) 应先被结壳表面带正电荷的 FeOOH 和水中的铁锰胶体吸附,并已进行了淋滤实验予以证明(Hein et al., 2003b)。选择性溶解实验表明,结壳中所有呈中性和负电价的含氯根、含碳酸根、含氢氧根的复杂络阴离子及含氧阴离子(如 Te、Mo、Be、Sc、Ti、Sn、Sb 等)均被带正电荷的 FeOOH 吸附,带正电荷的阳离子(如 Mn、Co、Ni、Zn、Tl 等)则被带负电荷的 MnO_2 吸附(Koschinsky et al., 2003),以及中太平洋北赤道带、麦哲伦海山区及中大西洋脊结壳中 Te/Mn 比值的稳定性及部分样品中 Te 与 Mn 相相关,认为 Te 既可与 Fe 有关,也可与 Mn 有关(Baturin, 2007b)。

综上所述,学者们对结壳中 Te 元素的富集机制存有争议。Te 元素究竟是被带正电荷的 FeOOH 所吸附,或是与 Mn 密切相关,或可能与其他富集机制有关? 值得一提的是,有关结壳中 Te 元素富集与古海洋氧化还原环境关系的研究,在国外的文献资料中尚未报道,中国在该领域的研究工作也未曾开展。

中国是一个 Te 资源相对匮乏的国家。以往,在研究太平洋多金属结核和结壳的元素地球化学特征时,主要针对的是 Cu、Co、Ni、Mn、Fe、Pt 和稀土元素等成矿元素的丰度、特征和富集机制,而对结壳中富集系数较高的 Te 元素研究不足。本文研究了西太平洋国际海域结壳中 Te 元素的地球化学特征,并探讨其形成环境和富集机制。目的是促进中国结壳资源综合评价水平的提高,为“结壳专属开发区”资源开发和综合利用奠定一定的基础。

1 太平洋结壳中 Te 元素的地球化学特征

笔者采用拖网技术对取自太平洋中国调查区 $140^\circ\text{E} \sim 175^\circ\text{W}$ 和 $0^\circ\text{N} \sim 30^\circ\text{N}$ 范围内(采样位置见图 1) 16 座不同基底(玄武岩、火山角砾岩及磷酸盐化灰岩等)海山上不同水深(1500~3000 m)环境下的 68 个结壳样品分析了 Te、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、P、Ce、Ba 等元素。此外,还对区内部分结壳和分层结壳的 50 个样品进行了稀土元素分析,样品在中国地质科学院国家地质实验测试中心采用 ICP-MS 法测定。

统计结果表明,调查区 68 个结壳中 $w(\text{Te})$ 变化于 $13.41 \times 10^{-6} \sim 115.8 \times 10^{-6}$, 标准偏差为 20.3×10^{-6} , 平均 50×10^{-6} 。该特征与中西太平洋地区结壳(103 个样品)特征相似 [$w(\text{Te})$ 变化于 $29 \times 10^{-6} \sim 191 \times 10^{-6}$, 标准偏差为 28×10^{-6} , 平均 65×10^{-6} , Hein et al., 2003b], 也与中太平洋北赤道带 [7 个样品平均 $w(\text{Te})$ 为 53×10^{-6}]、西太平洋麦哲伦海山区 [6 个样品平均 $w(\text{Te})$ 为 62×10^{-6}] 结壳特征几乎一致(Baturin, 2007b), 显示太平洋区域结壳中 $w(\text{Te})$ 相差不大,但高出北美大陆边缘结壳 [平均 $w(\text{Te})$ 为 9×10^{-6}] 及热液锰氧化物样品 [平均 $w(\text{Te})$ 为 $6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$] 数十倍之多(Hein et al., 2003b)。若与海水中平均 $w(\text{Te})$ ($2 \times 10^{-14} \sim 5$

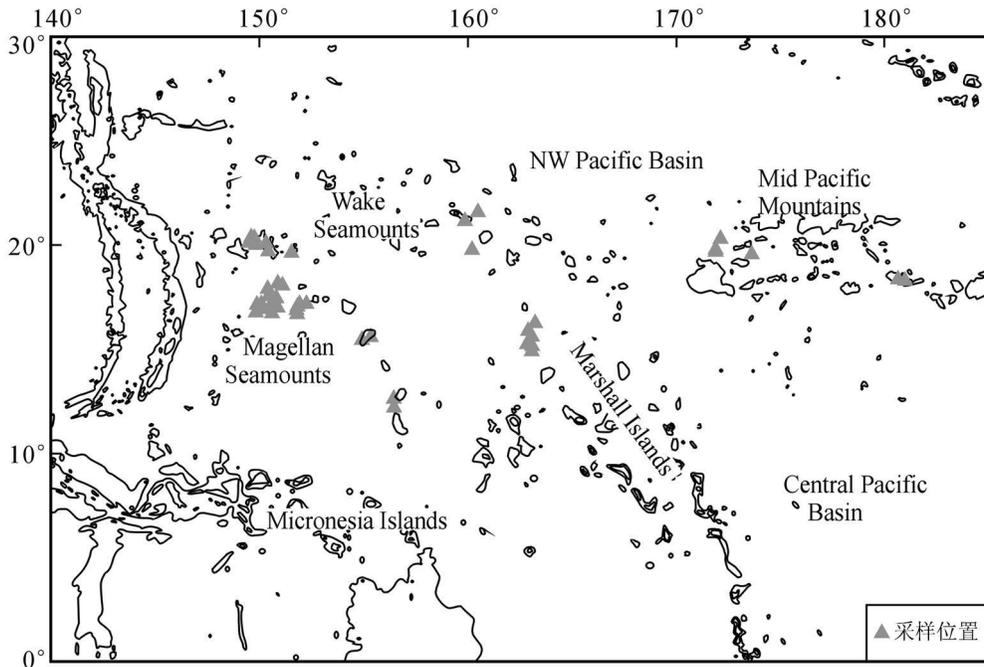


图 1 采样位置图

Fig. 1 Sampling location of the crusts in the study area

$\times 10^{-14}$, Li, 1991) 相比, 调查区结壳中平均 $w(\text{Te})$ 相当于海水的 10^9 倍; 为地壳平均 $w(\text{Te})$ (1×10^{-9} 或最高 10×10^{-9}) 的 5000 ~ 50 000 倍; 远高于中国陆地上一般铜、镍矿石 (Te 工业品位为 $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$) 及铜、铅、锌矿石 (Te 工业品位为 10×10^{-6}) 中的 $w(\text{Te})$ 。调查区结壳中 Te 元素的高度富集, 反映其在结壳中的重要性及未来对结壳资源开采所具有的重要经济意义。

表 1 列出了根据 68 个样品的空间位置和 10 个

元素分析结果计算的相关系数矩阵。表 2 为国外调查的大西洋结壳 (19 个样品)、西中太平洋结壳 (43 个样品) 及北美大陆边缘结壳 (8 个样品) 中 Te 与一些元素的相关性特征 (Hein et al., 2003b)。

由表 1 可见, 调查区结壳中 Te 元素在空间上与经度、纬度和水深的相关度低, 反映 Te 含量变化与空间位置无关; Te 与 Mn/Fe 比值、 Fe 之间的关系较为独特, 相关系数分别为 0.511 及 -0.605, 显示该区结壳中 Te 的富集可能与 Mn/Fe 比值有关, 而与

表 1 调查区结壳中 Te 与主要元素相关系数矩阵 ($n=68$)

Table 1 Correlation coefficient matrices between Te and major elements in the crusts from the study area ($n=68$)

	经度	纬度	水深	Te	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Al	P	Ba	Ce	Mn/Fe
经度	1.000													
纬度	-0.681	1.000												
水深	0.286	-0.306	1.000											
Te	-0.190	0.098	-0.287	1.000										
Mn	0.470	-0.424	0.098	0.364	1.000									
Fe	-0.257	0.198	0.259	-0.605	-0.625	1.000								
Ni	0.392	-0.345	-0.130	0.458	0.816	-0.811	1.000							
Co	0.421	-0.318	0.162	0.294	0.791	-0.510	0.723	1.000						
Cu	-0.034	-0.025	0.200	0.224	0.038	-0.293	0.146	-0.207	1.000					
Al	-0.600	0.509	-0.219	-0.274	-0.800	0.484	-0.567	-0.652	0.016	1.000				
P	-0.074	0.114	-0.379	0.407	0.031	-0.494	0.090	-0.184	0.228	-0.165	1.000			
Ba	0.292	-0.380	0.075	0.344	0.201	-0.288	0.292	-0.106	0.569	-0.253	0.352	1.000		
Ce	0.241	-0.002	0.243	0.473	0.190	-0.273	0.084	0.050	0.412	-0.378	0.365	0.503	1.000	
Mn/Fe	0.377	-0.319	-0.127	0.511	0.860	-0.889	0.936	0.710	0.173	-0.654	0.279	0.306	0.203	1.000

表 2 大西洋、西中太平洋和北美大陆边缘结壳中 Te 与主要元素相关系数矩阵(据 Hein et al., 2003b)

Table 2 Correlation coefficient matrices between Te and major elements in the crusts from the Atlantic West-central Pacific and North American Margin (after Hein et al., 2003b)

元素	大西洋结壳($n=19$)						
	Fe	Mn	Al	P	Te	Co	Ni
Mn	0.187	1					
Al	0.169	-0.442	1				
P	-0.647	-0.169	-0.323	1			
Te	-0.065	0.756	-0.488	0.149	1		
Co	0.241	0.704	-0.556	-0.059	-0.846	1	
Ni	-0.531	0.29	0	0.202	0.246	0.171	1
元素	西中太平洋结壳($n=43$)						
	Fe	Mn	Al	P	Te	Co	Ni
Mn	0.531	1					
Al	0.663	0.038	1				
P	-0.186	-0.227	-0.062	1			
Te	0.361	0.304	0.143	0.276	1		
Co	-0.194	0.364	-0.291	-0.492	-0.036	1	
Ni	-0.278	0.306	-0.36	-0.186	-0.194	0.073	1
元素	北美大陆边缘结壳($n=8$)						
	Fe	Mn	Al	P	Te	Co	Ni
Mn	0.025	1					
Al	0.344	-0.617	1				
P	0.646	0.016	-0.152	1			
Te	0.768	0.298	0.111	0.29	1		
Co	-0.166	0.8	-0.776	0.307	-0.037	1	
Ni	-0.638	0.62	-0.477	-0.678	-0.25	0.408	1

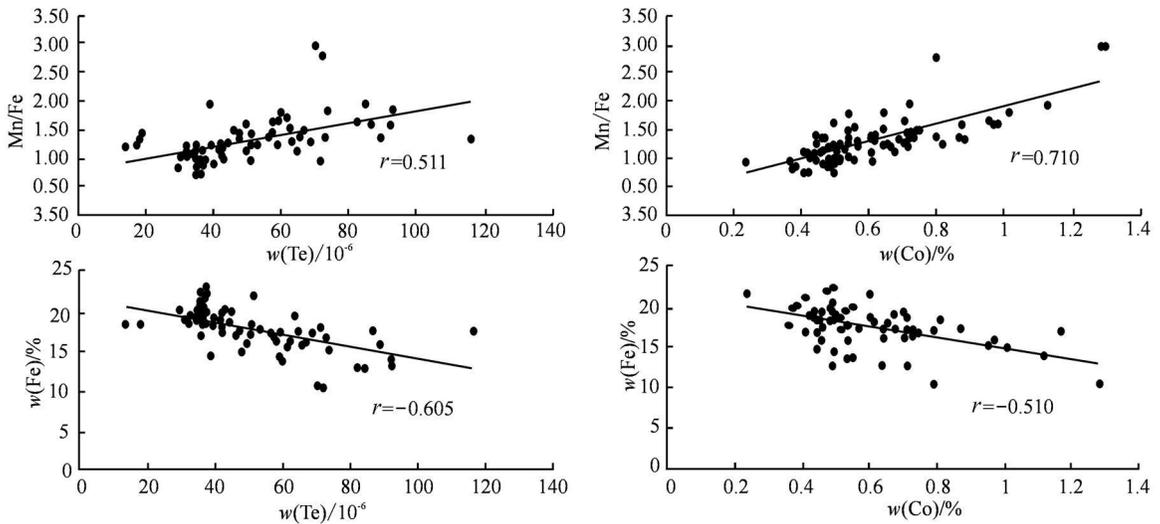


图 2 调查区结壳中 Te 和 Co 分别与 Mn/Fe、Fe 的相关性

Fig. 2 Relationship between Te, Co elements and Mn/Fe, Fe respectively in the crusts from the study area

Fe 相为负相关关系。表 2 显示, 西中太平洋结壳、北美大陆边缘结壳中 Te 与 Fe 呈正相关, 相关系数分别为 0.361 和 0.768, 大西洋结壳中 Te 与 Mn 的相关系数为 0.756。从表 1 和表 2 的对比可以看出, 调

查区结壳与大西洋、西中太平洋及北美大陆边缘结壳中 Te 与 Fe、Mn 间的相关特征, 因地理位置及样本大小不同而有所差异。

表 1 还显示, Co 与 Mn/Fe 比值、Fe 之间的相关

表 3 不同物质中元素的平均含量比值

Table 3 Ratios of average concentrations of elements in different materials

采样位置	Mn/Fe	Fe/Te	Mn/Te	Co/Te	Ce/Te
调查区结壳	1.32	4300	5200	140	20
Mid-Pacific 结壳	1.45	2000	3000	117	17.4
Magellan 结壳	1.42	2300	3300	73	16
Magellan 海山结核	1.59	3800	6000	160	20
深海沉积物	0.08	40000	3000	65	100
海水	0.5	9.3	45	2	4.7

注: “调查区结壳”为笔者分析数据, 其余均来自 Baturin(2007b)。

特征较为明显, 相关系数分别为 0.710 和 -0.510, 这与 Te 和 Mn/Fe 比值、Fe 间的相关特征非常类似。图 2 为调查区结壳中 Te、Co 元素分别与 Mn/Fe 比值、Fe 之间关系的对比图。据图 2 推测, Te 的富集亦可能与锰相有关。

表 1 中还列出了调查区结壳中 Te 元素与其他非主要成矿元素间的关系, 如 Te 与碎屑相 Al 呈负相关(相关系数为 -0.274)、与 P 呈正相关(相关系数为 0.407)、与 Ce 呈正相关(相关系数为 0.473)。由于 Te、Ce 均为变价元素, 不排除 Te 与古海洋氧化还原环境变化之间的某种依存关系; Te 与 Ba 呈正相关(相关系数为 0.344), 反映生物活动对 Te 元素富集的影响可能不大。总体上, Te 与非主要成矿元素间的关系不十分明显。

此外, 笔者还将调查区结壳与不同区域结壳、海山结核、大洋深水沉积物、海水中 Mn/Fe、Fe/Te、Mn/Te、Co/Te 及 Ce/Te 比值的对比数据列于表 3。表 3 表明, 西中太平洋地区结壳和海山结核的 Mn/Fe、Fe/Te、Mn/Te、Co/Te 及 Ce/Te 比值十分接近, 但与海水中的这些比值相差甚远, 显示结壳、海山结核具类似成因机制, 并据此推测其中的 Te 可能也具类似成因和富集机制。表 3 还显示, 结壳、海山结核和深海沉积物中, Mn/Te、Co/Te 比值较为接近, 但该特征能否反映海水中 Co、Mn、Te 元素在这些沉积物的沉积过程中可能具相似习性, 还有待进一步研究。

总之, 调查区结壳中 Te 的富集可能与 Mn/Fe 比值有关, 但古海洋氧化还原环境的变化是否影响 Te 的富集呢?

2 Te 元素富集与古海洋氧化还原环境的关系

氧化还原反应对海洋中大多数元素的分布和丰

度都有较大影响, 然而, 非氧化还原过程对不同元素的分布和丰度也有重要影响。因此, 区分不同过程对元素分布和丰度的影响一直是个难题。稀土元素, 特别是 Ce 对环境的氧化还原条件非常敏感。研究表明, 海洋沉积物中对氧化还原环境变化敏感的元素 Ce, 其异常(Ce^*)能可靠地保留古海水的 REE 特征并反映其沉积过程和形成环境。因此, 不少海洋地质学家都积极开展了海洋沉积物中 Ce 异常的研究, 并以此来探讨和理解其形成时的古物源、古海水演化以及与古海洋物种灭绝等有关的古海洋环境。如 Wright 等(1987)在分析了数百个前白垩纪沉积物中的牙形石以及磷酸盐质化石后, 认为 Ce 异常纪录了沉积物上覆海水的氧化-还原条件, 而与其后期的埋藏及成岩作用无关。又如 Decarlo(1991)对夏威夷群岛 Schumann 海山上结壳中稀土元素丰度与 Ce 异常关系的研究表明, 两者呈线性负相关关系, 相关系数为 -0.905, 其数学表达式为 $\Sigma REE = -270.15Ce^* + 1479.76$, 显示结壳中稀土元素丰度受控于沉积时的氧化还原环境。中国的学者也常利用结壳和结核中的 Ce 异常探讨古海水的氧化还原状态, 如郭世勤等(1994)利用中国 CC 区太平洋多金属结核中的 Ce 异常来探讨不同类型多金属结核的形成环境; 姜学均等(2009)认为, 中国 CC 区成岩型结核的 Ce 异常表明其形成于缺氧的微环境中; 何高文等(2011)通过太平洋结壳和结核 Ce 异常的对比, 探讨它们沉积时的古氧化还原环境等。笔者也开展了类似研究, 调查区结壳及结壳分层样品的稀土元素分析结果见表 4。

图 3 为表 4 中结壳样品的稀土元素成分经北美页岩标准化后, 其 Ce 异常[计算公式: $Ce^* = 2(Ce/Ce_N) / (La/La_N + Pr/Pr_N)$]与 Te 含量关系图。图 3 表明, 调查区结壳中 Te 含量与反映古海水氧化还原环境变化的 Ce^* 间有正相关关系, $w(Te)$ 与 Ce^* 呈正相关, 相关系数为 0.764。可见, 调查区结壳 Te 的富集与古海水的氧化还原环境有关, 古海洋氧化环境有利于 Te 元素的富集。

此外, 为探讨古海水氧化还原环境时序演化对结壳中 Te 元素富集的影响, 笔者还对结壳分层样品的稀土元素特征开展了研究。太平洋具代表性的厚层结壳具有标准的三层构造, 即自寄主岩石界面向结壳顶面(按其形成顺序)为磷酸盐化无烟煤状分层(下层)、非磷酸盐化多孔状分层(中层)和非磷酸盐化褐煤状分层(上层)。由于下层磷酸盐化结壳分层

表4 调查区结壳中稀土元素、Te和Ba、Al元素成分及Ce*

Table 4 Rare earth, Te and Ba, Al element compositions as well as Ce* in the crusts from the study area

样号	w(B)/10 ⁻⁶															w(B)/%		Ce*
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Te	Ba	Al	
CHDD46-1	295	578	55.5	242	50.9	12.5	55.9	9.0	55.0	11.3	33.3	4.7	30.3	4.7	42.5	0.15	1.44	1.06
CHDD50	342	734	72.1	309	67.6	16.3	69.6	11.1	65.2	13.0	37.3	5.2	33.4	5.0	44.0	0.13	0.84	1.1
CHID01	314	979	69.2	295	66.1	15.9	66.8	10.7	61.8	12.1	34.5	4.8	30.8	4.6	35.4	0.14	1.66	1.57
CHID04	275	597	58.2	254	56.3	13.6	57.3	9.0	53.7	10.4	30.3	4.3	27.3	4.2	28.9	0.14	2.31	1.12
CHJD13	302	770	62.3	265	57.3	13.8	58.1	9.5	55.6	11.0	31.7	4.5	29.4	4.5	34.6	0.16	1.13	1.33
CHKD05	356	715	72.0	314	66.6	16.5	70.9	11.3	68.0	13.7	39.3	5.4	35.1	5.3	36.5	0.15	0.96	1.05
CHKD06	242	485	45.1	195	40.8	10.3	46.1	7.3	46.4	9.9	29.1	4.2	26.8	4.2	34.7	0.14	2.02	1.09
fCHED47-c	305	678	59.2	259	55.2	13.5	60.8	9.5	58.0	12.0	34.7	4.9	32.2	5.0	38.6	0.15	1.52	1.19
fCHED47-b	273	1001	51.5	215	46.0	11.3	48.3	7.8	46.6	9.8	28.8	4.2	27.5	4.3	80.7	0.21	2.41	1.98
fCHED47-a	366	1293	58.8	240	44.8	10.6	47.2	7.6	45.7	9.9	29.9	4.3	27.4	4.3	43.9	0.26	0.43	2.04
fCHKD03-c	303	678	59.3	257	54.7	13.6	53.3	9.8	56.0	11.8	34.9	4.9	30.6	4.8	34.3	0.12	1.54	1.19
fCHKD03-b	252	946	53.4	224	48.4	11.4	47.5	7.8	45.5	9.0	26.2	3.7	23.5	3.5	80.1	0.19	0.85	1.93
fCHKD03-a	348	1232	63.1	274	55.7	13.7	63.5	9.8	60.1	13.1	39.3	5.4	34.7	5.4	87.3	0.27	0.33	1.95
fCH06D-c	304	742	50.0	218	45.0	12.0	53.0	8.4	46.0	9.3	24.0	3.8	22.0	3.6	45.3	0.13	1.31	1.4
fCH06D-b	254	872	41.0	167	34.0	9.0	43.0	6.4	37.0	7.5	19.0	3.1	20.0	3.3	77.5	0.18	1.27	1.98
fCH06D-a	320	1473	46.0	192	40.0	10.0	51.0	7.0	40.0	8.3	22.0	3.4	22.0	3.5	98.5	0.25	0.98	2.77
fCH15D-c	305	675	52.0	233	45.0	11.0	52.0	8.1	48.0	.5	25.0	3.9	24.0	3.6	42.9	0.14	0.43	1.25
fCH15D-b	294	849	53.0	205	44.0	11.0	50.0	7.6	44.0	8.2	21.0	3.5	20.0	3.3	61.6	0.18	0.85	1.59
fCH15D-a	273	1056	44.0	174	36.0	9.5	45.0	6.5	38.0	7.6	20.0	3.1	19.0	3.1	68.5	0.21	0.49	2.23
fCHHD59-c	259	596	42.0	177	35.0	14.0	45.0	6.9	40.0	8.5	22.0	3.6	21.0	3.6	47.1	0.13	0.79	1.32
fCHHD59-b	257	746	43.0	163	37.0	9.4	46.0	6.2	36.0	9.0	24.0	2.8	16.0	2.9	68.7	0.17	0.99	1.65
fCHHD59-a	290	982	39.0	176	33.0	9.0	49.0	6.7	40.0	9.4	24.0	3.8	24.0	4.2	57.5	0.17	0.55	2.09
fCHHD60A-c	292	826	60.6	262	40.5	11.4	52.0	8.5	53.1	10.7	29.7	3.5	20.3	1.0	55.3	0.15	0.52	1.47
fCHHD60A-b	231	986	50.9	175	37.0	12.0	50.6	7.7	52.4	8.7	23.9	3.6	34.8	3.9	89.0	0.18	1.23	2.15
fCHHD60A-a	267	1398	42.8	170	38.2	10.6	43.5	4.4	24.9	7.9	16.5	0.7	18.0	1.9	111	0.23	0.18	3.03
fCHID29-c	263	893	47.4	194	38.0	10.7	33.0	6.1	36.3	9.5	28.8	2.9	33.7	3.3	60.0	0.17	1.68	1.87
fCHID29-b	210	1081	43.1	146	35.7	10.4	32.0	5.8	36.4	10.7	27.4	3.2	29.6	4.5	84.6	0.29	3.08	2.68
fCHID29-a	339	1398	42.7	163	27.4	4.9	35.2	4.5	30.0	12.8	36.0	3.9	32.4	5.5	56.7	0.26	0.67	2.6
CH18D-1A	285	770	49.0	187	34.0	10.0	53.0	8.1	45.0	9.8	25.0	3.6	23.0	3.5	49.5	0.15	2.09	1.52
CH20D	316	787	58.0	235	50.0	13.0	60.0	10.0	53.0	11.0	26.0	3.5	23.0	3.8	35.9	0.12	2.24	1.36
CH40D	388	838	66.0	279	57.0	15.0	74.0	12.0	66.0	13.0	32.0	4.7	28.0	4.6	36.9	0.15	1.09	1.22
CHDD42	392	927	65.0	285	59.0	15.0	74.0	12.0	66.0	13.0	32.0	4.5	27.0	4.4	43.8	0.14	0.76	1.35
CH27D	365	1177	72.0	255	51.0	14.0	65.0	11.0	58.0	12.0	30.0	4.4	26.0	4.3	86.5	0.16	0.76	1.71
CH30D-2A	307	575	55.0	208	43.0	11.0	57.0	9.0	49.0	10.0	26.0	4.0	24.0	3.8	41.8	0.12	1.48	1.04
CHHD56	310	923	45.0	194	37.0	10.0	50.0	8.1	48.0	10.0	27.0	4.0	24.0	3.9	66.5	0.19	0.93	1.79
CHHD58-1	258	883	46.0	156	29.0	7.9	43.0	7.2	39.0	8.4	22.0	3.3	20.0	3.3	84.5	0.18	0.45	1.9
CH06DC	286	796	39.3	193	37.7	9.9	47.0	7.2	47.8	9.3	25.4	3.4	21.9	3.4	84.1	0.17	1.18	1.7
CH05DB	304	732	44.0	216	43.5	11.5	54.9	8.5	53.3	10.3	27.6	3.9	23.4	3.8	34.0	0.13	1.22	1.45
CH14DB	252	574	33.6	162	31.7	8.6	41.0	6.2	37.3	8.1	23.4	3.0	20.1	2.9	52.8	0.16	1.14	1.41
CH15DA	294	700	44.6	206	41.3	10.9	49.5	7.6	54.4	9.6	26.1	3.6	21.7	3.5	47.0	0.17	0.67	1.41
CHHD 66	213	818	37.0	176	26.6	9.0	42.2	5.8	41.3	7.6	24.1	3.2	20.9	2.7	72.6	0.14	1.1	2.15
CHHD 68	222	958	46.7	162	29.6	8.8	40.4	5.4	43.0	6.6	25.0	3.0	25.7	3.5	71.8	0.20	0.36	2.22
CHHD 72	300	1104	45.5	210	37.2	9.2	47.3	6.3	37.6	7.0	29.7	2.2	22.0	1.4	91.8	0.20	0.85	2.17
CHHD 75	298	1154	72.5	278	48.8	17.1	52.5	7.0	50.5	9.5	22.3	4.0	27.0	4.3	61.3	0.16	0.56	1.86
CHID 21	218	1029	43.3	157	30.2	11.2	38.2	5.0	35.5	6.5	18.2	2.3	18.5	0.4	81.9	0.21	1.24	2.5
CHKD 11B	209	1010	37.1	166	33.7	8.7	21.3	4.2	23.3	6.8	29.5	2.5	18.2	3.3	64.1	0.19	1.8	2.68
CHKD 13	230	795	39.8	191	29.7	10.6	48.7	7.4	32.0	8.0	32.2	3.2	35.8	4.6	71.1	0.16	2.42	1.94
CHKD 16	304	605	49.1	205	37.0	12.4	40.0	5.8	32.5	11.7	38.1	6.0	29.8	5.2	35.5	0.13	1.8	1.15
CHKD 18A	278	926	53.0	200	38.8	10.1	32.7	5.7	39.2	9.4	30.0	2.0	26.0	4.9	63.3	0.16	0.99	1.79
CHKD 20	286	1145	54.3	282	49.0	13.4	72.7	7.1	60.8	8.3	34.0	5.0	40.3	6.9	36.3	0.19	1.67	2.16

注: *单位为%。样品号头字母f为该样品结壳的分层样,尾部-a、-b、-c分别代表下层、中层、上层。

(下层)中,含磷矿物——碳氟磷灰石(CFA)的稀土元素异常 Ce^* 值比结壳的 Ce^* 值小 2 个数量级(表 5, 据潘家华等, 2002), 因此, 可忽略含磷矿物对分层(下层)结壳 Ce^* 值的影响。

图 4 为调查区不同海山上 7 个结壳样品中每个样品下分层、中分层和上分层结壳的 Ce 异常 (Ce^*) 和 Te 含量的变化情况。图 4a 显示, 在结壳生长过程中, 虽然个别样品的中分层和下分层 Ce 异常与其他样品略有不同, 但整体上自老至新(即自下分层至上分层) Ce 异常呈现逐渐降低的特征, 即呈现氧化程度逐渐减弱的趋势。同样, 图 4b 显示, 在自老至

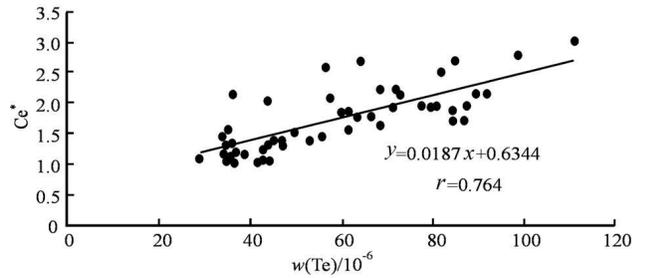


图 3 调查区结壳 $w(Te)$ 元素与 Ce^* 的关系
Fig. 3 Relationship between $w(Te)$ and Ce^* in the crusts from the area

表 5 太平洋调查区碳氟磷灰石(CFA)的 Ce 异常特征

Table 5 Ce anomaly of carbonate fluorapatite (CFA) from the Pacific surveying area

样号	CHA06-2	CHA11	CHA15-C	CHA17-1-a	CHA18-1-a	CHA19-1-a	CHA28-2-a	CHA32-A-1	CHA40	CHA-H02
Ce^*	0.04	0.08	0.04	0.06	0.18	0.07	0.05	0.09	0.05	0.12

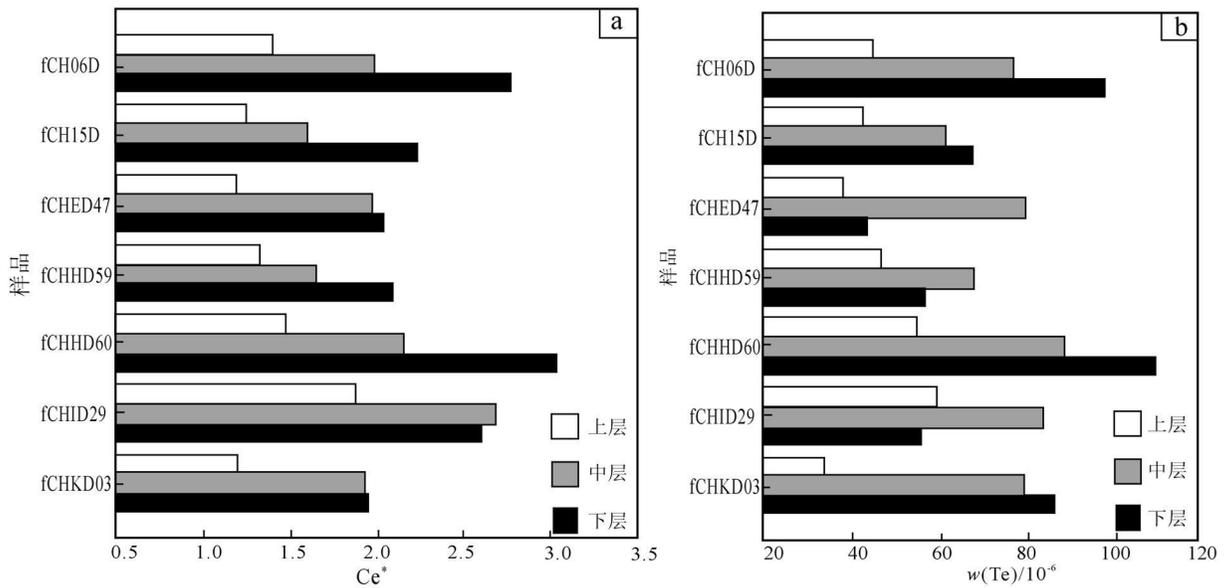


图 4 调查区结壳不同分层 Ce^* (a) 和 $w(Te)$ (b) 的变化及对比

Fig. 4 Variation and contrast of Ce^* (a) and $w(Te)$ content (b) in different sublayer crusts from the study area

新的分层中, 结壳中 Te 含量也呈现逐渐降低的特征。对比图 4a 和图 4b 可以看出, Te 含量变化与 Ce 异常变化基本呈同步变化趋势。表明调查区结壳在生长过程中, 周围古海水氧化还原环境的变化是控制结壳中 Te 含量变化的重要因素。总体上, 自老至新随古海水氧化程度逐渐降低, 结壳中 Te 含量随之减少。显然, 氧化还原环境控制了 Te 含量的变化, 并影响和控制了 Te 元素在结壳中的价态(或存在形式)变化。

结壳生长时古海洋氧化还原环境的变化主要与南极底层流的活动强弱有关。研究显示, 对结壳矿床形成及其地球化学特征起重要影响的南极底层流 (Aplin et al., 1986; Banakar et al., 1991) 是一种分布于水深 4000 m 以下的低温、高盐、高密度、高含氧量(含氧量高达 5~6 mL/L)的冷水团, 它的活动及溶解氧含量会随全球气候的变化而改变。通常, 全球气候变冷, 南极底层流活动加强, 溶解氧含量增多。富氧的南极底层流自南太平洋通过 Samoan

Passage 进入中太平洋盆地后开始进入中、西太平洋地区,在遇到该区水下海山的阻挡后,会沿着海山的边缘上升并影响调查区海山上结壳生长的氧化还原环境。图 4a 显示,自下分层至上分层,南极底层流的活动应逐渐减弱。由于南极底层流的活动和古气候在新生代期间多次发生变化(Halbach et al., 1984),古海洋氧化还原环境变化对结壳中 Te 含量的影响,还需要结合结壳剖面上大比例尺年代学的精细研究才能进行深入探讨。

3 结壳中 Te 元素富集机制的探讨

Te 元素在海水中以何种形式存在?国内外的学者都进行过探讨。Bruland(1983)认为,Te 在海水中可能主要以四价态(IV)的含氧阴离子 TeO_3^{2-} 和 HTeO_3^- 形式存在;Li(1991)认为,Te 在海水中可能以 $\text{Te}(\text{OH})_6^0$ 、 $\text{TeO}(\text{OH})_5^-$ 和 $\text{TeO}(\text{OH})_3^-$ 的形式存在;Byrne(2002)认为,Te 在海水中可能以六价态(VI)的 $\text{TeO}(\text{OH})_5^-$ 和四价态(IV)的 $\text{TeO}(\text{OH})_3^-$ 形式存在;Hein 等(2007)也认为,Te 在海水中可能以 HTeO_3^- (IV价态)形式和 H_5TeO_6^- (VI价态)形式存在,等等。总而言之,Te 在海水中基本上被推测为是以带负电荷或以中性复杂络阴离子的形式存在。

已经证实结壳中的 Co、Ni、Cu、Te、Mo、稀土元素等元素主要来自于海水,它们富集机制的淋滤(或选择性溶解)实验研究一直以海水中带正负电荷的铁锰氢氧化物胶体(FeOOH 及 MnOOH 或 $\delta\text{-MnO}_2$ 胶体)和带正负电荷的金属离子或复杂络阴离子等间以库伦静电吸附的假说为基础(Moorby et al., 1981; Koeppenkastrop et al., 1993; Hein et al., 2003b; Koschinsky et al., 1995; 2003)。该假说的理论依据是:零点电荷的 pH 值(pH of zero point of charge, 简称为 ZPC)能确定一定 pH 值条件下,某固相的表面电荷,如水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)零点电荷的 pH 值(ZPC)为 2.8(Stumm et al., 1996),深部海水的 pH 值约 8.0 左右。因此,水羟锰矿表面具过量负电荷,可以吸附海水中带正电荷的 Co、Ni、Cu 等阳离子;纯净水中无定形铁的氢氧化物零点电荷的 pH 值为 8.5(Stumm, 1992);海水中无定形 FeOOH 零点电荷的 pH 值虽至今尚无数据,但可以认为它与纯净水中无定形铁的氢氧化物零点电荷的 pH 值相近。因此,推测海水中无定形 FeOOH 的表面可带微弱正电荷,可以吸附带负电荷的 Te、Mo、稀土元素等的含

碳酸根、含氢氧根的复杂络阴离子及含氧阴离子。

但最新的研究表明,在人工合成的 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面存在着另一种元素富集模式——表面络合反应,即海水中复杂的络阴离子(或含氧阴离子等)会随环境的变化在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面形成不同结构状态的络合物。例如,在人工合成的 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面,Mo 会形成一种具畸形八面体结构的内氛络合物,而主要与 Mn 相($\delta\text{-MnO}_2$)有关(Kashiwabara et al., 2011)。该成果与原始结壳样品淋滤(或选择性溶解)实验得出的海水中带负电荷的 Mo 的含氧阴离子被带微弱正电荷的 FeOOH 以库伦静电吸附的结论(Hein et al., 2003b; Koschinsky et al., 2003)截然相反。又如,采用 X 射线吸收近边结构(XANES)光谱分析探讨 Te 在人工合成 FeOOH 和锰氧化物样品上的吸附状态后发现,在人工合成样品中,65%的四价态 Te(IV)吸附在 MnO_2 上,而吸附在 FeOOH 上的 Te 全为四价态(IV),表明 Te 也可以在 Mn 氧化物上富集(Hein et al., 2007)。显然,海水中带正电荷的离子、零电荷的中性原子、带正或负或零电荷的复杂络阴离子及含氧阴离子(特别是变价元素的)与海水中带正负电荷的铁锰氢氧化物胶体间,存在着 2 种完全不同形式的富集模式:一种以库伦静电吸附的方式实现;另一种则在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面以一种表面络合物的方式来实现。

鉴于原始样品的室内淋滤(或选择性溶解)实验,忽略了实验时溶液的 pH 值、溶液中吸附剂和被吸附物不同比例的变化、淋滤(或选择性溶解)的程度等对实验结果的影响,以及缺乏铁锰氧化物表面复杂络阴离子(或含氧阴离子等)分子结构层面上的配位环境及附着模式等结构信息,使得室内淋滤(或选择性溶解)实验只是元素富集机制研究中的一种间接方法(Kashiwabara et al., 2011)。

众所周知,元素间相关性的分析在太平洋结壳研究中一直受到高度重视并已取得重要进展。如结壳成分的年代学研究就是依据结壳中 Co 含量与其生长速率呈正相关而确立的(Puteanus et al., 1988);结壳中 Si 和 Al 及 Ca 和 P 元素间呈强正相关,也是结壳内存在碎屑铝硅酸盐和碳氟磷灰石矿物的反映(Hein et al., 1990);太平洋马绍尔群岛附近(61 个样)和密克罗尼西亚海山(24 个样)结壳样品中,Mo 与 Mn 的相关系数分别为 0.80 和 0.77,而被推断为结壳中 Mo 的富集与 Mn 相($\delta\text{-MnO}_2$)有关(Baturin et al., 2007a),以及结壳中 Co 与 Mn/Fe 比值呈正

相关,说明Co的富集与锰相矿物 δMnO_2 (占结壳矿物总量的90%以上)内的Mn/Fe比值有关(Usui et al., 2003; Hein et al., 2003a; 潘家华等, 2005)等等。同样,从调查区结壳中Te与Mn/Fe比值呈显著正相关(其显著性 P 值=0.000<0.05),与Co具类似地球化学特征以及海水中 MnOOH 表面的氧化能力远较 FeOOH 强等特点也可推断,该区结壳中Te的富集可能与锰相矿物 δMnO_2 内的Mn/Fe比值有关。

总之,调查区结壳中Te的富集除被带正电荷的 FeOOH 吸附外,还可能与 δMnO_2 表面上以一种表面络合物方式的富集有关。由于结壳中Mn/Fe比值的变化与古海洋环境的变化有关,Te进入结壳的存在形式及其在不同古海洋环境中的富集机制,还有待于进一步研究和探讨。

4 结 论

(1) 调查区绝大多数结壳的 $w(\text{Te})$ 变化于 $13.4 \times 10^{-6} \sim 115.8 \times 10^{-6}$,平均 50×10^{-6} ,是海水中平均 $w(\text{Te})$ 的 10^9 倍,相当于地壳平均 $w(\text{Te})$ 的5000~50000倍,结壳中的Te具有巨大潜在资源前景。

(2) 结壳中Te与Mn/Fe比值呈正相关,相关系数为0.51;与Fe呈负相关,相关系数为-0.61。结壳中Co与Mn/Fe比值也呈正相关,相关系数为0.71,与Fe亦呈负相关,相关系数为-0.51,显示结壳中的Te与Co一样,其富集与锰也有密切关系。

(3) 太平洋古海水氧化还原环境的变化是控制结壳中Te元素含量变化的重要因素,氧化环境有利于Te元素的富集。在结壳生长过程中,随古海水氧化程度的逐渐减弱,其Te元素含量也随之降低,两者基本呈同步变化趋势。

(4) 结壳中Te元素的富集主要受控于Mn/Fe比值。Te在海水中除被带微弱正电荷的 FeOOH 胶体以库伦静电吸附外,还可能与 δMnO_2 表面上以一种表面络合物方式的富集机制有关。由于结壳中Mn/Fe比值与古海洋环境关系密切,Te进入结壳的形式及其在不同古海洋环境中的富集机制还有待进一步研究和探讨。

志 谢 本文得到了国家科技重大专项大型油气田开发项目和中国大洋矿产资源研究开发协会国际海底区域研究项目的联合资助和支持,在此表示

衷心的感谢!此外,中国大洋矿产资源研究开发协会、中国国家海洋局第二海洋研究所、中国地质调查局广州海洋地质调查所在提供研究样品上给予了大力支持,样品的测试分析由中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,在此一并感谢!

参考文献/References

- 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. 60-82.
- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 朱克超, 宋成兵. 2011. 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, 38(2): 462-472.
- 姜学钧, 文 丽, 林学辉, 姚 德. 2009. 稀土元素在成岩型海洋铁锰结核中的富集特征及机制[J]. 海洋科学, 33(12): 114-121.
- 李江山, 方念乔, 丁 旋, 张振国, 吴长航. 2007. 富钴结壳显微构造与元素含量: 基于中太平洋MHD79样品的研究[J]. 现代地质, 21(3): 518-523.
- 李江山, 方念乔, 石学法, 任向文, 刘季花, 崔迎春. 2012. 中太平洋富钴结壳不同壳层He、Ar同位素组成[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 37(增刊): 93-100.
- 潘家华, 刘淑琴, 杨 忆, 刘学清. 2002. 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, 48(5): 534-541.
- 潘家华, DeCarb E H, 刘淑琴, 杨 忆, 游国庆. 2005. 西太平洋富钴结壳生长与富集特征[J]. 地质学报, 79(1): 124-132.
- 石学法, 任向文, 刘季花, Andreev S I. 2008. 富钴铁锰结壳的控矿要素和成矿过程——以西太平洋为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 127(3): 232-238.
- Aplin A, Michard A and Albarede F. 1986. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in Pacific ferromanganese encrustations and nodules[J]. Earth and Planetary Science Letters, 81: 7-14.
- Banakar V K and Borole D V. 1991. Depth profiles of ^{230}Th excess transition metals and mineralogy of ferromanganese crusts of the Central Indian basin and implications for paleoceanographic influence on crust genesis[J]. Chemical Geology, 94: 33-44.
- Baturin G N, Dubinchuk V T, Azamova L A and Mel'nikov M E. 2007a. Species of molybdenum, thallium, and tellurium in ferromanganese crusts of oceanic Seamounts[J]. Oceanology, 47: 415-422.
- Baturin G N. 2007b. Tellurium and thallium in ferromanganese crusts and phosphates on oceanic seamounts[J]. Doklady Earth Sciences, 413: 367-371.
- Bruland K W. 1983. Trace elements in seawater[J]. In: Riley J P and Skirrow G, eds. In chemical oceanography[C]. 8: 157-220.
- Byrne R H. 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater

- ter: The influence of pH on concentration ratios[J]. *Geochemical Transactions*, (2):b109732f.
- Decarb E H. 1991. Paleoceanographic implication of rare earth element variability in a marine Fe-Mn crust from the Hawaiian Archipelago [J]. *Marine Geology*, 98: 449-467.
- Halbach P and Puteanus D. 1984. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 68: 73-87.
- Hein J R, Schulz M S and Gein L M. 1990. Central Pacific Cobalt-rich ferromanganese crusts: Historical perspective and regional variability [A]. In: Keating B and Bolton B, eds. *Geology and Offshore mineral resources of the Central Pacific Region*, Houston, TX: Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources[C]. *Earth Science Series*, 15: 26-283.
- Hein J R, Bohrsen W A, Schulz M S, Noble M and Clague D A. 1992. Variation in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleoceanographic implication[J]. *Paleoceanography*, 7: 63-77.
- Hein J R, Koschinsky A, Bau M, Manheim F T, Kang J K and Roberts L. 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[A]. In: Cronan D S, ed. *Handbook of marine mineral deposits*[C]. CRC Press, Boca Raton, FL: 239-279.
- Hein J R, McIntyre B and 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*[R]. Korea: UMI, 29-31.
- Hein J R, Koschinsky A and Halliday A N. 2003b. Global occurrence of Tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1117-1127.
- Hein J R, Bargar J, Koschinsky A, Dunham R and Halliday A N. 2007. Sequestration of tellurium from seawater by ferromanganese crusts: A XANES/EXAFS perspective[A]. *American Geophysical Union* [C]. Fall Meeting abstract #PP13A-1029.
- Kashiwabara T, Takahashi Y, Tanimizu M and Usui A. 2011. Molecular scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 5762-5784.
- Koepfenkastro D and Decarlo E H. 1993. Uptake of rare earth elements from solutions by metal oxides[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 27: 1796-1802.
- Koschinsky A and Halbach P. 1995. Sequential leaching of ferromanganese precipitates: Genetic implication [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 5113-5132.
- Koschinsky A and James R H. 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 198: 331-351.
- Li Y H. 1991. Distribution patterns of the elements in the ocean; A Synthesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3223-3240.
- Moorby S A and Cronan D S. 1981. The distribution of elements between Co-existing phases in some marine ferromanganese-oxide deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 1855-1877.
- Puteanus D and Halbach P. 1988. Correlation of concentration and growth rate: A method for determination of ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 69: 73-85.
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid Water Interface*[M]. New York: Wiley.
- Stumm W and Morgan J J. 1996. *Aquatic Chemistry* [M]. New York: Wiley.
- Usui A and Someya M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific[A]. In: Nicholson K, Hein J R, Buhf B and Dasgupta S, eds. *Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*[C]. *Geological Society Special Publication*, 119: 177-198.
- Usui A, Matsumoto K, Sekimoto M and Okamoto N. 2003. Geological study of Cobalt-rich ferromanganese crusts using a camera-monitored drill machine in the Marshall Islands area[A]. *Proceedings of the fifth (2003) ocean mining symposium*[C], 12-15.
- Wen X Y, DeCarlo E H and Li Y H. 1995. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implication for crust genesis[J]. *Marine Geology*, 136: 279-297.
- Wright J, Schrader H and Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 631-644.
- Anikeeva L I and Kazakova V E. 2002. Cobalt-rich ores in the world ocean (VNIIOkeangeologiya, St. Petersburg) [M]. 59-98 (in Russian).