

太平洋中部多金属结核稀 土元素地球化学*

姚 德

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

梁宏峰 张丽洁 许东禹

(地质矿产部海洋地质研究所, 青岛 266071)

提要 用“海洋四号”调查船于 1986—1988 年在太平洋中部进行了 3 个航次调查, 对所取样品运用仪器中子活化方法进行了 REE 分析。结果表明: 多金属结核作为一种特殊类型的深海沉积物, 特别富含 REE。太平洋中部多金属结核大多具有 Ce 正异常。海山结壳 Σ REE 最高, 早期成岩型结核最低, 水成型结核介于二者之间。早期成岩型结核 Ce 的正异常明显弱于水成型结核, 甚至出现 Ce 的负异常。海山、丘陵区结核的 Σ REE 高于平原、凹地区结核, 且前者 Ce 异常强于后者。单个结核从下向上 Σ REE 增大, Ce 正异常增强。REE 与 Fe 和 δ -MnO₂ 呈明显的正相关, 在氧化条件下富集。影响多金属结核中 REE 分布最直接的因素是水-沉积物(或岩石)界面的氧化还原条件, 而导致环境氧化还原条件变化的地质因素则有早期成岩作用、热液作用、南极底层流等等。

关键词 多金属结核 稀土元素 氧化还原条件

太平洋中部是多金属结核最富集的海域, 其中的中太平洋海盆(以下简称 CP 区)结核以水成型为主, 矿物成分富含 δ -MnO₂, 化学成分富含 Fe, Co, Pb, 相对贫 Mn, Cu, Ni, Zn; 而东太平洋海盆的克拉里昂-克利帕顿断裂带间(以下简称 CC 区)结核早期成岩作用影响明显增强, 矿物成分钡镁锰矿增多, 化学成分富含 Mn, Cu, Ni, Zn, 贫 Fe, Co, Pb (姚 德等, 1991)。本文即在上述矿物、地球化学特征研究的基础上, 对 CP 区、CC 区多金属结核 REE 配分特征的形成控制因素作进一步的分析讨论。

1 样品与分析方法

本文所用样品是“海洋四号”调查船于 1986—1988 年的 861, 871, 881 3 个航次中, 对中太平洋、东太平洋的调查中取得的(姚 德等, 1991)。REE 含量由中国科学院高能物理研究所用仪器中子活化法分析而获得。

2 分析结果

2.1 稀土元素丰度及其变化 由表 1、表 2 可以看出, 相对于正常深海沉积物, 多金属结核明显富集 REE (平均是沉积物的 3 倍以上), 特别是对轻稀土 (LREE) 富集更甚, 其中 Ce 最明显。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2228 号。

国家自然科学基金资助, 49070263 号。陈丽蓉研究员审阅初稿, 谨致谢忱。

收稿日期: 1990 年 12 月 10 日, 接受日期: 1992 年 8 月 28 日。

表 1 多金属结核中 Mn, Fe 和 REE 含

Tab.1 Mn, Fe and REEs in selected polymetallic

站号	经度	纬度(N)	水深(m)	Mn	Fe	La	Ce
CP-1-3	177°32'E	10°0'	5 480	33.47	5.38	126	208
25B-1	179°37'E	10°44'	6 025	19.17	15.80	153	1000
CP1601	178°52'E	11°00'	6 117	20.07	19.41	231	1020
CP2405	178°28'E	9°31'	5 987	19.89	16.37	211	791
CP2-112	176°14'E	7°02'	5 369	17.68	20.10	249	796
CP0413-2	176°28'E	7°31'	5 450	20.05	19.10	229	776
CP1514	179°36'E	9°32'	6 146	20.18	16.63	198	761
CP0710	176°44'E	9°43'	4 963	18.20	16.06	221	741
CCX103	146°01'W	10°58'	5 300	24.20	12.99	199	977
CCX104	146°01'W	10°58'	5 300	33.46	5.90	95	360
CC3615	139°59'W	10°30'	4 830	23.99	6.88	109	185
CCA6FG1	141°01'W	9°00'	5 043	21.89	13.40	202	752
CCA17FG1	139°13'W	8°59'	5 025	26.24	5.03	94	225
CCA17FG2	139°13'W	8°59'	5 025	20.15	6.17	98	227
CCA45FG	141°16'W	11°14'	4 874	28.42	4.56	130	267
CCA72FG2	140°13'W	9°10'	5 077	25.26	5.16	85	188
CCA78FG	141°44'W	10°44'	5 176	24.25	13.06	199	760
CCA99' DG	141°44'W	10°45'	5 075	23.18	11.59	173	785
CCA132FG	140°23'W	10°52'	5 088	21.44	16.62	166	679
CCC41FG	143°45'W	8°00'	5 020	30.60	4.51	96	219
CCC50FG	142°29'W	7°31'	5 112	27.81	4.05	97	218
CCA99' DGC-3	141°47'W	10°45'	5 022	19.57	25.29	338	723

CP 区多金属结核的稀土总量 ($\sum \text{REE}$) ($1\ 321.13 \times 10^{-6}$) 明显高于 CC 区结核的 (648.32×10^{-6}); 多金属结核的 $\sum \text{REE}$ ($1\ 450.14 \times 10^{-6}$) 既高于 CC 区结核的, 又高于 CP 区结核的。目前多金属结核铁锰氧化物、氢氧化物直接从海水中沉淀的观点已被人们普遍接受, 而结核的物质来源则为底层水和间隙水。海山结核不受间隙水的影响, CC 区结核受间隙水的影响比 CP 区强(姚 德等, 1991)。因此, $\sum \text{REE}$ 由海山结核、CP 区结核至 CC 区结核依次降低, 这与间隙水作用有关。局部区域内, 地形对结核 REE 分布的影响十分明显, 海山、丘陵区结核 (CCA6FG1, CCA78FG, CCA99DG 和 CCA132FG) 中 REE 的丰度高于平原、凹地区结核 (CCA17FG1, CCA17FG2, CC3615 和 CCA72FG2) 的, 见表 1。

单个多金属结核内部 REE 的分布亦有变化。水成-成岩型结核的分层分析结果表明, La, Ce, $\sum \text{REE}$ 由底部至顶部呈明显增加趋势, 说明结核生长过程中从底部海水中获得的 REE 比从沉积物间隙水中获得的多。

多金属结核中 REE 的丰度还与结核矿物组成、主要元素含量密切相关。由图 1 可以看出, 结核中 $\sum \text{REE}$ 随钡镁锰矿的增多而降低; 随 $\delta\text{-MnO}_2$ 增多而增高。这说明相对于钡镁锰矿, REE 更多地富集于 $\delta\text{-MnO}_2$ 中。造成这种情况的原因可能有二: 一是 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 REE 的吸附能力比钡镁锰矿强; 二是 $\delta\text{-MnO}_2$ 形成于比钡镁锰矿更加氧化的环境中, 氧化性强有利于 REE 沉淀。多金属结核地球化学与地质统计学研究表明, 结

量[单位: Mn(%), Fe(%), REE($\times 10^{-6}$)]nodules [units: Mn(%), Fe(%), REE($\times 10^{-6}$)]

Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	δCe	LREE	HREE	ΣREE
149.0	24.20	8.05	3.8	18.00	2.41	0.690	515.25	24.26	539.51
94.5	19.70	6.57	3.6	19.30	2.69	3.307	1 273.77	25.59	1 299.36
212.0	48.90	11.60	8.6	25.00	3.65	2.009	1 523.50	37.26	1 560.76
225.0	47.10	11.10	7.1	25.10	3.04	1.625	1 285.20	35.21	1 320.41
202.0	50.60	11.70	8.4	25.60	3.11	1.509	1 309.30	37.14	1 346.44
230.0	48.40	11.80	8.0	25.60	3.03	1.498	1 295.20	36.61	1 331.81
197.0	43.10	10.60	6.9	24.30	3.00	1.705	1 209.70	34.23	1 243.93
214.0	43.70	9.82	6.0	24.60	2.90	1.500	1 229.52	33.52	1 263.04
152.0	51.10	15.20	9.6	26.50	3.33	2.356	1 394.30	39.40	1 433.70
169.0	27.10	8.41	5.2	15.00	2.09	1.339	659.41	22.31	681.72
107.0	30.60	7.31	4.1	13.60	1.67	0.756	438.91	19.37	458.28
265.0	54.60	11.60	8.1	16.70	2.58	1.496	1 285.20	27.38	1 312.58
158.0	30.40	6.66	4.9	11.00	1.49	0.866	514.26	17.37	531.63
112.0	31.20	7.21	5.5	10.20	1.50	0.983	474.91	17.20	492.11
122.0	37.10	8.24	6.6	11.10	1.98	0.928	564.34	19.66	584.00
105.0	27.20	6.14	4.7	9.66	1.41	0.911	411.14	15.78	426.92
260.0	53.50	12.00	8.1	17.80	2.83	1.537	1 284.50	28.70	1 313.20
150.0	45.10	9.94	7.3	15.10	2.29	2.101	1 163.04	24.69	1 187.73
156.0	44.00	9.78	7.3	15.40	2.54	1.848	1 054.78	25.25	1 080.03
115.0	28.90	7.00	4.7	9.59	1.69	0.946	466.30	15.93	482.23
106.0	28.20	7.00	4.5	10.50	1.49	0.969	455.70	16.53	472.23
220.0	72.40	15.60	10.8	23.70	3.94	1.069	1 369.00	38.44	1 407.44

表 2 多金属结核及伴生沉积物中 REE 的平均含量及特征值 ($\times 10^{-6}$)Tab. 2 Average contents and characteristic values of REE in polymetallic nodules and associated sediments ($\times 10^{-6}$)

样品	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	δCe	LREE	HREE	ΣREE	
结核(壳)	CP 区(平均值)	247	774	210	42.8	11.70	6.97	25.3	3.36	1.57	1285.50	35.63	1321.13
	CC 区(平均值)	113	335	140	33.2	7.77	5.41	12.1	1.84	1.17	628.97	19.35	648.32
	结壳	265	767	304	61.7	15.30	10.50	22.5	3.64	1.26	1413.50	36.64	1450.14
沉积物	CP 区(平均值)	60	82	67	15.6	3.67	2.70	7.29	1.09	0.583	228.27	11.08	239.35
	CC 区(平均值)	93	83	110	26.2	6.60	4.58	11.60	1.84	0.371	318.80	18.02	336.82
	平均值	77	83	88	20.8	5.12	3.63	9.42	1.46	0.457	273.92	14.51	288.43
北美页岩	32	73	33	5.7	1.24	0.85	3.1	0.48					

核中化学元素至少可以分五组: Mn 元素组 (Mn, Cu, Ni, Zn, Mg, Mo, Sb, Ba 等)、Fe 元素组 (Fe, Co, Pb, Ti, REE, Sr, Sc, As 等)、一般造岩元素组 (Si, Al, K, Na, Ca 等)、生物成因元素组 (P, Ca, Si, U, Th, REE 等)和易溶盐类组分 (Cl, Na, Ba 等) (姚德等, 1991)。REE 与 Fe 组元素的关系密切,因为它们的迁移、富集与氧化还原条件有关,即在氧化条件下海水中 REE 的络合物稳定性降低,同时 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 后可溶性降低,共同沉淀。

2.2 稀土元素配分特征 多金属结核中 REE 的丰度变化很大,但其配分曲线总体上

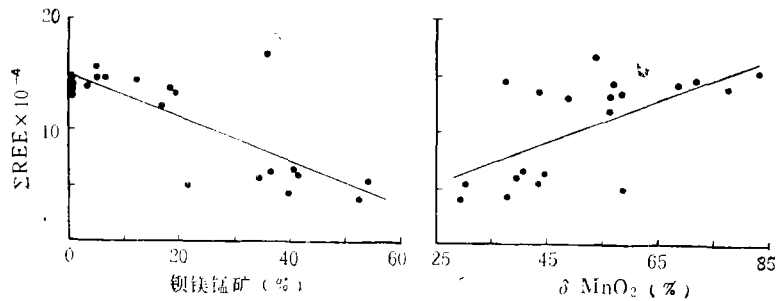
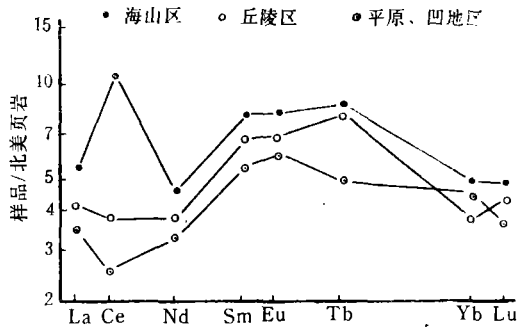
图 1 Σ REE 与锰矿物相关图Fig. 1 Correlation between Σ REE and Mn minerals

图 2 不同地形单元中结核的 REE 配分模式

Fig. 2 REE partitions of polymetallic nodules from different morphological units

呈平行分布。大多具有程度不等的 Ce 正异常,绝大部分结核中 Ce 含量占 Σ REE 的 50% 以上。相对于海水和正常沉积物来讲,多金属结核明显富集 LREE。

虽说多金属结核 REE 的配分曲线总体上呈平行分布,但并非不存在差别。不同区域、不同成因类型的结核,REE 配分特征不同,主要表现在 Ce 异常上,水成结核(大部分 CP 区结核)比早期成岩型结核(大部分 CC 区结核)具更强的 Ce 正异常。同一地区不同地形单元多金属结核 REE 配分特征亦有差别,海山高地区结核中 Σ REE 含量高,具明显的 Ce 正异常;平原凹地区结核中 Σ REE 低,Ce 的正异常不明显,甚至出现 Ce 的负异常;丘陵区结核的 REE 配分模式介于海山高地与平原凹地区结核之间,无明显 Ce 异常(图 2)。导致多金属结核 REE 配分上述变化的直接原因,亦是环境的氧化还原条件;而制约不同地形单元区水-沉积物界面氧化还原条件变化的地质因素,主要是沉积物的早期成岩作用。早期成岩作用的强弱又与沉积速率有关,沉积速率大,早期成岩作用形成的间隙水对结核形成的影响也明显。

CP, CC 两区相比,CP 区结核普遍富 Ce,即 Ce 的正异常明显,Ce 丰度一般大于 700×10^{-6} ; δ Ce 平均为 1.57。CC 区海山结核 Ce 丰度与 Ce 异常同 CP 区结核相当,其余结核 Ce 丰度相对较低; δ Ce 平均为 1.17。现代海水和正常深海沉积物大多数呈现不同程度的 Ce 负异常,个别具有 Ce 的正异常。Elderfield 和 Greaves (1981) 与 Fleet (1984) 认为,热液作用影响形成的结核具有 Ce 的负异常。但远离热液活动区的

赤道南太平洋结核亦具有 Ce 的负异常 (Elderfield et al., 1981)。由表 3、图 3 可以看出,沿 K, CP, CC, C, P 区的方向 Ce/La 比值具依次降低的趋势,这正好和南极底流流动方向一致。这是因为低温富氧的南极底层流随着远离南极,温度升高, Ce 发生氧化 ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$)而沉淀,底层水体中 Ce 的含量逐渐降低,因而形成的多金属结核和沉积物的 Ce/La 比值亦依次降低。F, G 区不在南极底流范围内,因此,具最低的 Ce/La 比值。与多金属结核共生的沉积物的 Ce/La 比值沿上述路线依次降低,结核的 Ce/La 比值与沉积物的 Ce/La 比值同步变化的事实说明它们受同样的氧化还原条件制约¹⁾。尽管同一地区的结核一般具 Ce 正异常,而沉积物几乎全部具 Ce 负异常,但其 Ce/La 比值变化是一致的。与其它变价元素相似,在氧化条件下, Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 同时沉积,导致结核中 Ce 与 Fe 的强相关。因此,南极底流亦是通过对改变洋底水-沉积物界面氧化还原条件来控制多金属结核 REE 配分的重要地质因素。

表 3 太平洋不同海区多金属结核和沉积物 Ce/La 比值

Tab. 3 Ce/La ratio of nodules and sediments from different area in the Pacific

取样位置	K	CP	CC	C	P	F	G
结 核	8.05	3.13	2.96	3.70	2.04	1.44	1.51
沉 积 物	2.12	1.37	0.89	1.09	1.08	0.60	0.66

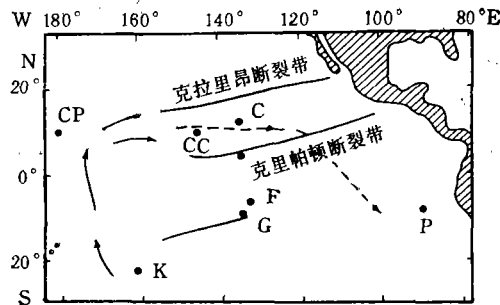


图 3 表 3 取样位置示意

Fig. 3 Sampling locations of Tab. 3 data

3 结论

多金属结核是海底 REE 最富集的地质体, 结核中 REE 的丰度与配分形式受多种地质、海洋学因素的影响。

3.1 多金属结核的直接成矿介质只有底层水和间隙水, 底层水中形成的结核 REE 丰度高, Ce 正异常明显; 受沉积物间隙水影响形成的结核 REE 丰度低, Ce 正异常不明显。

3.2 多金属结核中, REE 丰度与其矿物组成、主要元素含量有关, 含 δ - MnO_2 , Fe 高的结核 REE 丰度高, Ce 正异常明显。

3.3 海底地形对多金属结核中的 REE 丰度亦有影响, 海山高地区结核 REE 丰度高, Ce 正异常明显; 平原凹地区结核 REE 丰度低, Ce 正异常不明显, 甚至出现 Ce 的负异常。

1) 张瑞祥、许东禹等, 1990, 太平洋中部多金属结核研究报告。

3.4 控制多金属结核中 REE 分布特征的最直接的环境因素是水-沉积物界面的氧化还原条件,影响这一氧化还原条件的地质因素主要有沉积物的早期成岩作用、热液作用和南极底流等。

参 考 文 献

- 姚 德等, 1991, 太平洋中部多金属结核元素地球化学研究, 海洋地质与第四纪地质, 11 (增刊): 67—124。
 Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1981, Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 55: 163—170。
 Elderfield, H. et al., 1981, Rare earth element zonation in Pacific ferromanganese nodules, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 45: 1231—1234。
 Fleet, A. J., 1984, Aqueous and Sedimentary Geochemistry of the Rare Earths, Amsterdam, Elsevier pp. 343—373。

RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY OF POLYMETALLIC NODULES FROM THE CENTRAL PACIFIC*

Yao De

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

Liang Hongfeng, Zhang Lijie, Xu Dongyu

(Institute of Marine Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, Qingdao 266071)

ABSTRACT

Based on the rare earth element contents determined by instrumental neutron activation method in the polymetallic nodules collected from the Central and Eastern Pacific by R/V Haiyang 4 during her 861, 871 and 881 cruises of 1986—1988, the following conclusions are suggested. Polymetallic nodules, as a particular type of deep sea sediments, are very rich in rare earth elements (REE). Most of the nodules from the Central Pacific (CP area) and Eastern Pacific (CC area) have positive Ce anomalies. Σ REE is highest in polymetallic crusts from seamount, lowest in early diagenetic nodules, and between the above two values in hydrogenetic nodules. The positive Ce anomalies of early diagenetic nodules are obviously lower than those of hydrogenetic nodules. Sometimes, the early diagenetic nodules have negative Ce anomalies. Σ REE in polymetallic nodules from seamount and hill at the seafloor is higher than that of polymetallic nodules from abyssal plain and depression. The positive Ce anomalies of the former are higher also. In an individual nodule, the REE and positive Ce anomalies increase from the bottom to the top. There is a positive correlation between REE, Fe and δ -MnO₂ in polymetallic nodules. REE are concentrated in polymetallic nodules at oxidation condition. The main factor controlling REE distribution in polymetallic nodules is the Eh value at the water-sediments interface, and geological factors which can lead to variation of the Eh value are early diagenesis, hydrothermal activity, AABW, and others.

Key words Polymetallic nodule Rare earth elements Eh

* Contribution No. 2228 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.