不同成因的海洋铁锰氧化物沉积物中稀土元素的地球化学特征

姜学钧¹²,林学辉¹,姚 德³,翟世奎²

(1,青岛海洋地质研究所,山东青岛 266071;2,中国海洋大学海洋地球科学系,山东青岛 266071;3,山 东理工大学科技处,山东淄博 255049

摘要:测试了具代表性的成岩型结核和水成型结壳的稀土元素,以研究稀土元素在这两种成因的海洋铁锰氧化物沉积物的特征及其与成因的关系。稀土元素特征表明稀土元素没有参与成岩型结核的成岩作用,即没有加入到1nm水锰矿中去,而是加入到无定形铁的氧化物、氢氧化物中去。同样,稀土元素也没有直接参与水成结壳的水成作用,即没有加入到锰、铁的氧化物、氢氧化物中去,而是与钙、磷相关,推测在很大程度上是先沉淀在钙、磷相中然后才加入到水成结壳中。稀土元素在这两种类型的沉积物的分布与其成因密切相关。

关键词:海洋铁锰氧化物沉积物;成岩型结核;水成型结壳;稀土元素 中图分类号:P59 文献标识码:A 文章编号:1000-3096(2004)07-0007-06

海洋铁锰氧化物沉积物是海洋沉积物重要的自 生组分,在世界大洋中的分布是非常普遍的^圖。因为 海洋铁锰氧化物沉积物里包括水成、成岩、水热成因 的 3种基本矿物^{圖~4},即布塞尔矿(成岩作用成因)、 钡镁锰矿(水热成因)、δ-MnO₂(水热成因),因此矿 物学是区分大洋铁锰氧化物沉积物成因的最重要标 准^{IIII},从而把大洋铁锰氧化物分成 3类即成岩型、水 成型、水热型的用法得到了广泛的应用。 成岩型结核主要呈嵌入式生长在沉积物的表层,

收稿日期: 2003-12-18, 修回日期: 2004-03-08 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40076015); 中国大 洋矿产资源研究开发协会资助项目 作者简介: 姜学钧(1969-), 男,山东邹平人,在读博士,主 要从事地球化学和矿物学研究,电话: 0532-5755851 Email:jiangxj_8848@yahoo.com.cn

 $\overline{7}$

主要组成矿物为 hm 水锰矿, 富含 Cu, Ni, Mn 等化 学元素^{● · **}, 并且 Mn 含量与 Fe 含量的比值一般大于 4(m(Mn)/m(Fe)>4 其中 m 及其后括号内的元素符号 代指该种元素在铁锰沉积物中的含量,以下同)^{#**}。 水成型结核(壳)大部分直接裸露在海底,主要由 → MnO 2和 Fe 的氧化物、氢氧化物组成,富含 Fe, Co 等元 素^{● - **},并具低的 m(Mn)/m(Fe)值(一般小于 2 5), 贫 Cu, Zn, Ni 等元素^{#**}。水热型结核主要组成矿物为 水热成因的钠水锰矿和钡镁锰矿,贫 Cu, Co, Ni 等元 素^{#**}。这 3种类型的结核(壳)除组成矿物、常量元素 和过渡族元素外,稀土元素在这 3种铁锰沉积物中也 有着重大差别,并且这种差别与铁锰沉积物的晶体化 学特征、生长环境有密切的关系。而稀土元素(REE) 间具有相似的地球化学行为,在地质作用中常常同时 出现而不发生分离,但一些微小差异又可导致在成岩 成矿作用过程中发生分馏,从而可以起到示踪地质过 程及条件的作用^{響響}。

1 样品与方法

由于缺乏水热成因类型的结核,因此作者主要讨论成岩型和水成型。研究所用的成岩型结核样品和水成结壳,由"大洋一号"和"海洋四号"从东太平洋海盆区(CC区)和中太平洋海山区(2900~3300m)采得。 常、微量元素及稀土元素(表 1和表 2)由 ICP-AES分 析测试,矿物数据由X射线衍射仪测试获得。

表 1 成岩型结核中稀土元素的含量(×10⁻⁶)及参数

Tab. 1	Concentrations (× 10	-6)	of I	REE for	the	digenetic	nodules	and	parameters	associated	with	REE
--------	-----------------------	-----	------	---------	-----	-----------	---------	-----	------------	------------	------	-----

	6097	6068	6050	5889	5875 - 1	5927	6061 - 1	6052 - 1
位置 (N)	10°19.43'	10°13.40'	10°7.35′	10°1.47′	9°55.45′	9°43.40′	9°49.51′	9°43.39′
(W)	154°3.35′	154°9.30'	154°15.25′	154°21.24′	154°28.20′	154°9.21′	154°3.27′	154°21.25′
m(La)	97.53	83.9	86.97	117	140.7	97.74	96.1	93.3
<i>m</i> (Ce)	230.7	213.6	197.8	309.5	411.7	273	263	234
<i>m</i> (Pr)	27.62	25.03	24.23	32.06	38.81	29.33	,27.7	27.1
<i>m</i> (Nd)	126.4	112.1	113.6	150.5	176.3	135.7	126	117
<i>m</i> (Sm)	29.62	26.64	26.39	33.77	39.94	32.28	29.4	27
<i>m</i> (Eu)	7.55	6.7	6.81	9.12	10.37	8.27	7.77	7.08
<i>m</i> (Gd)	29.94	26.75	26.91	35.48	41.71	32.35	30.7	28.1
<i>m</i> (Tb)	4.72	4.24	4.28	5.75	6.71	5.21	4.67	4.27
<i>m</i> (Dy)	25.9	22.66	23.32	31.83	37.84	28.62	26.5	24.2
<i>m</i> (Ho)	5.44	4.63	4.87	6.35	7.84	5.76	5.34	4.85
<i>m</i> (Er)	13.5	11.55	12.58	16.08	19.33	14.31	13.4	12.6
<i>m</i> (Tm)	1.99	1.69	1.8	2.27	2.82	2	1.9	1.85
<i>m</i> (Yb)	12.77	10.85	11.84	14.89	18.9	13.88	12.6	12.1
<i>m</i> (Lu)	1.831	1.601	1.733	2.153	2.676	1.949	1.84	1.74
<i>m</i> _A (Ce)	0.97	1.01	0.94	1.1	1.21	1.11	1.11	1.01
<i>m</i> (Ce)/ <i>m</i> (La)	1.04	1.11	1	1.16	1.28	1.22	1.2	1.1
$m_{\rm A}({\rm Eu})$	1.11	1.1	1.12	1.15	1.11	1.12	1.13	1.13
m(Yb)/m(Nd)	1.08	1.03	1.11	1.05	I.14	1.09	1.06	1.1
<i>m</i> (Lu)/ <i>m</i> (Nd)	11	0.98	1.05	0.98	1.04	0.98	1	1.02

2 结果与讨论

成岩型结核表面粗糙具砂感,主要组成矿物为 lnm 水锰矿,其次为铁的氧化物和氢氧化物。主要化学成分 为 Mn,其次为 Fe Mg 并富含 Cu, Ni 等元素。因为结核中 除成岩型结核以外,还有水成型和过渡类型,因此作者 主要选择了最典型的 8个成岩型结核,即其主要矿物成 分为 hm 水锰矿,含少量 Fe 的氧化物和氢氧化物。即使 如此,在某些结核不同的部位其成因也不相同,作者主 要选取成岩作用形成的部分来分析。而水成型的铁锰氧 化物沉积物的选择则是相对比较容易的,因为铁锰结壳 都是水成成因,其主要矿物成分为 δ→MnO2和铁的氧化 物、氢氧化物,其次为少量的磷灰石,其化学成分主要为 Mn Fe 的氧化物,其次为 Ca 和 Mg 的氧化物。

表 2 水成型结壳中稀土元素的含量(×10⁻⁶)及参数

Tab.2 Concentrations ($\times 10^{-6}$) of REE for the hydrogenic crust and parameters associated with REE

样品号	MP15 - 1	MP17 - 1	MP10 - 1	MP16 - 1	MP18 - 1	MP01 - 1	MP03 - 1	MP04 - 1	MP05 - 1
<i>m</i> (La)	202	265	273	274	290	306	217	219	267
<i>m</i> (Ce)	943	840	898	1084	902	1126	690	862	851
<i>m</i> (Pr)	44.4	50.6	56	56.6	60.4	54.6	39.7	46.4	56.7
<i>m</i> (Nd)	174	208	241	236	262	229	167	186	241
m(Sm)	38	46.7	50.3	49.3	56.3	46.8	34.2	39.1	51.4
<i>m</i> (Eu)	9.18	11.4	12.6	12.1	13.8	11.4	8.43	9.85	12.5
<i>m</i> (Gd)	39.8	51.2	53.7	51.7	56.6	53.9	40.5	42.4	54.6
<i>m</i> (Tb)	5.86	7.55	8.34	7.66	8.67	7.96	5.96	6.46	8.46
m(Dy)	35.5	45.7	48.6	46.6	51.4	49.7	37.3	39.4	51.2
<i>m</i> (Ho)	7.31	9.45	9.66	9.35	9.97	10.9	8.11	8.2	10.2
<i>m</i> (Er)	20.7	27.6	27.1	26.9	28.7	32.8	22.7	23.3	29.2
<i>m</i> (Tm)	2.91	3.86	3.87	3.68	3.88	4.62	3.32	3.26	4.13
<i>m</i> (Yb)	19.8	26.5	25.2	23.6	24.7	29.6	22	21	26.8
<i>m</i> (Lu)	3.01	3.9	3.72	3.38	3.6	4.58	3.42	3.19	3.96
$m_{\rm A}({\rm Ce})$	2.17	1.57	1.58	1.88	1.48	1.87	1.6	1.85	1.5
m(Ce)/m(La)	2.05	1.39	1.44	1.73	1.36	1.61	1.39	1.73	1.4
$m_{\rm A}({\rm Eu})$	1.03	1.02	1.06	1.05	1.07	0.99	0.99	1.06	1.03
m(Yb)/m(Nd)	1.21	1.36	1.11	1.06	1	1.38	1.4	1.2	1.18
m(Lu)/m(Nd)	1.21	1.36	1.11	1.06	1	1.38	1.4	1.2	1.18

2.1 成岩型结核

成岩型结核中稀土元素的 Ce 异常值 (m_A(Ce)) $(m_A(C_e) = 2m_N(C_e)/ 细m_N(I_a) + m_N(Pr 羯 m_N 代表稀)$ 十元素北美页岩标准化后的数值,以下同)范围从 0.9到 1.21, 平均值为 1.06, 标准偏差为 0.09, m (Yb)/m(Nd) 值变化范围从 1,03到 1,11 平均值为 1.08 标准偏差为 0.03 $m(I_{\rm H})/m(N_{\rm H})$ 值变化从 0.98 到 1,05,平均值为 1,01标准偏差为 0,03, Eu 异常值 $(m_{A}(E_{H})) (m_{A}(E_{H}) = 2m_{N}(E_{H})/2m_{N}(S_{m}) + m_{N}$ (Gd **爆**)从 1,10到 1,15 平均值为 1,12 标准偏差为 0.02(表 1)。对于成岩型结核来说, Ce 异常值显示 Ce 基本无异常。m(Yb)/m(Nd)值和 m(Iu)/m(Nd)值是 可以表征 LREE(轻稀土)与 HREE(重稀土)的分异程 度的^響从上述两个比值来看在成岩型结核里, IREE 与HREE之间的分异很不明显。因此对于成岩型结核 来说,结核对于稀土元素的吸收,包括Ce,HREE, Eu, HREE 和 LREE 并没有明显的选择性。

此外, Ce 和 Mn 之间的相关系数只有一 Q 93 而 与 Fe 的相关系数达到 Q 81 同时,稀土元素总量和 Mn 之间的相关系数只有一 Q 94 而与 Fe 之间的相关 系数则达到了 Q 83 这充分说明稀土元素在成岩型 结核的形成过程中,并没有参与 1nm 水锰矿的成矿 作用,也就是并没有进入到 1nm 水锰矿的晶体内部 并占据 Mn^{2+} 或 Mn^{4+} 在 1nm 水锰矿中的位置,而是加 入到了铁的氧化物、氢氧化物中去,形成了无定形态 氧化物。 因此,在成岩型结核里无论是 Ce 还是其它 稀土元素都与铁呈明显正相关而与锰无相关关系,甚 至是负相关,即稀土元素是以铁相存在的。尽管有文 献⁴⁴⁴认为 Ce ³⁺和 Mn^{2+} 有着相近的地球化学特征,但 是从 Ce 和 Mn之间的相关系数 (一 Q 93)可知二者之 间的关系并不密切。此外 1nm 水锰矿对各种离子的 吸收是 1 nm 水锰矿形成以后进行的⁴⁴⁴⁴,因此 Ce ³⁺和 Ce ⁴⁺以及其它稀土元素并没有象 Cu ²⁺, Ni²⁺那样在 1nm 水锰矿形成以后代替 1nm 水锰矿中 Mn^{2+} 并占据 其位置,而是与 Fe ³⁺有着更相近的地球化学和晶体化 学特征,从而与铁的氧化物、氢氧化物结合到一起形 成了结晶度很差的氧化物、氢氧化物。

另一方面, m(Ce)/m(La)值从 1 00到 1 28 平均 值为 1.14 因为 m(Ce)/m(La)值可以作为氧化还原 的指示剂^{欄稿},因此,成岩型结核的生长环境不属于氧 化环境,这与研究成岩型结核生长所在的沉积物所 得的结果是相同的^{欄61%}。因为 Ce³⁺是典型的三价稀 土可溶元素,氧化以后形成 Ce(OH)4易从海水中析 出^{編%}。而成岩型结核的 m₄(Ce)平均值为 1 05 m (*Q*) / *m*(Ia) 平均值为 1.14 并没有表现出特别的正 异常,因此在成岩型结核生长的环境中 Ce³⁺不能大量 地被氧化成 Ce⁴⁺而发生沉淀,而是同其它三价稀土元 素几乎被同等程度地吸附进成岩型结核的铁的氧化 物、氢氧化物中去。

从稀土元素在成岩型结核中的丰度(表 1)和配 分模式(图 1)来看,比较典型的成岩型结核中稀土元 素的丰度是很相近的,这可能归因于成岩型结核的生 成环境相近,即生成于一种还原环境,并且元素离子 都来源于沉积物或结核本身的孔隙水中,其来源相对 比较稳定。

2.2 水成型结壳

水成型结壳中 $m_A(Ce)$ 值的变化从 1 47到 2 16 平均值为 1 72 标准偏差为 0 21 m(Yb)'m(Nd) 值变化从 1 00到 1 40 平均值为 1 21 标准偏 差为 0 13 m(Lu)/m(Nd)值变化从 0 94到 1 29 平 均值为 1 17标准偏差为 0 15 $m_A(Eu)$ 值变化从 0 99 到 1 07 平均值为 1 03 标准偏差为 0 03表 2)。

由上述数值以及稀土元素在水成结壳中的配分 模式图(图 1)可以看出, Ce 明显正异常, Ce 在水成结 壳中要比其它稀土元素更富集。而由 m(Yb)/m(Nd)值和 m(In)/m(Nd)值来看, HREE 和 IREE 之间虽然 分异程度不高, 但仍然可以看出来水成结壳要更易吸 收 HREE。





m(Ce)/*m*(La)值的变化从 1 39到 2.06 平均值 为 1.57 标准偏差为 0 22 再结合稀土元素配分模式 图(图 1)可以看出, Ce 在结壳中比其它稀土元素更易 沉淀,即更容易由可溶性的 Ce³⁺氧化为不溶性的 Ce⁴⁺ 而发生沉淀。这意味着水成结壳应形成在一种氧化条 件下,而事实上也是如此,水成结壳和水成结核是在 强而稳定的底层流情况下生成,这样可以保证水成结 核和结壳与含氧和快速流动的底层水接触^{欄0 1},从而 形成一种氧化环境。

m_A(Ce)值的变化较大,除m_A(Eu)值以外的其它 参数的标准偏差较大,这可能要归因于水成结壳生成 环境和条件的不均一性或不稳定性,尽管同为水成作 用成因和氧化条件下,但是氧化程度的变化和海水中 稀土元素供应的不稳定性,都会导致稀土元素丰度的 变化。

一般认为 δ —MnO²具有大量的表面电荷,具有很强的吸附能力^{響 34},并且锰氧化物是很重要的清除其它元素的相^{響 34},但是稀土元素在水成结壳内的富集却并不是如此。在水成结壳内 Ce 和 Mn, Fe 的相关系数分别是 0.27 - 0.11,稀土总量和 Fe, Mn 的相关系数分别是 0.004和 0.09 IREE 和 Fe, Mn 的相关系数分别是 0.01 0.12 HREE 和 Fe, Mn 的相关系数分别是 0.14 - 0.18 这表明稀土元素在水成结壳内的富集不是由铁、锰中哪一种的氧化物、氢氧化物对稀土元素有特别的吸附作用或亲和作用,尽管二者的氧化物、氢氧化物都具有比较强的吸附能力。另一方面,

Ce和Ca,P之间的相关系数分别为 Q 50和 Q 53 而稀土总量和Ca,P之间的相关系数也达到 Q 44和 Q 55 因此可以这样推测,在水成结壳生成过程中,Ce ³⁺在氧化条件下生成了Ce⁺⁺,并且Ce⁺⁺及其它三价稀土元素并没有被铁、锰的氧化物、氢氧化物所吸附而加入到其中,即没有参与水成结壳中铁、锰的水成作用,而是参与了某种生物作用,加入到了钙、磷的相中去,然后才沉淀到水成结壳内。并且钙、磷这两种元素的矿物相可能是碳酸盐和磷灰石,稀土元素首先被吸附到碳酸盐和磷灰石中去,然后这两种矿物相再与锰、铁、钴等元素一起沉淀到水成结壳中。至于稀土元素在这两种矿物相中是成何种状态存在,是以类质同相形式代替钙,还是以其它形式存在,尚需进一步研究。

3 结论

(1)把大洋铁锰氧化物沉积物分类以后再进行研 究是必要的,因为不同类型的大洋铁锰氢化物沉积物 是在不同的生成环境下生成的,具有不同的成因,从 而具有不同的物理特性和化学特性,笼统地来进行研 究很容易出现偏差。(2)稀土元素在成岩型结核的生 成过程中并没有参与成岩型结核的成岩作用即 1mm 水锰矿的成矿作用,而是加入到了铁的氧化物、氢氧 化物中夫,这与成岩型结核的成因密切有关。 (3)稀 土元素在水成结壳的生成过程中似乎并没有参与水 成结壳的水成作用,与Fe, Mn 相关系不大,而是参与 了某种生物作用发生稀土元素沉淀。(4)虽然同为大 洋铁锰氧化物沉积物,但是水成结壳中稀土元素的丰 度远远大干成岩型结核中稀土元素的丰度, 这归因干 不同的生成环境以及不同的形成过程,从而产生不同 的对稀土元素的吸附。

参考文献:

- 權器 Chauhan O S Gujar A R Rao Ch M. On the occurrence of ferromanganese microrodules from the sediments of the Begal Fan: a high terrigenous sediment input region **Earth Planet Sci Lett** 1994 128:563—573.
- 播幕 Burns R.G., Burns V.M., Stockman H.W. A review of the Todorokite—buserite problem : implication to the mineralogy of marine manganese nodule 翻譯 Am Mineral, 1983, 68: 972-980.
- 福禄 Stouff P, Boul gue J. Synthetic 10—Å and 7—Å phyllo manganates: their structures as determined by EXAF编辑 Am Mineral 1988 73: 1162—1169

- 擺爆 Usui A, Mellin T, Nohara M, et al. Structural stability of marine ¹⁰Å manganates from the Ogasawara (Bonin) Arc: implications for low— temperature hydrothemal activity開暴 Mar Geol. 1989 86: 41— 56
- 擺爆 Usui A. Nishimuna A. Mita A. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penthyn Basin, Southwestern Pacifie 翻幕 Mar Geol 1993 114: 133- 153
- 擺爆 Jeong K S Kang J K, Chough S K. Sedimentary process and manganese nodules formation in the Korea Deep Ocean Study (DODOS) area, western part of Claion—Clipperton fracture zones northeast equatorial Pacifi 備勝 Mar Geol 1994 122:125—150
- 擺穩 Matin—Banajas A, Lallier—Verges E, Leclaire L. Characteristics of manganese nodules from the Central Indian Basin: relationship with the sedimentary environmen 翻器 Mar Geol 1991 101: 249—265
- 擺爆 Kasten S Clasby G P, Schulz H D, et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flov開場 Mar Geol 1998, 146:33-52
- 擺標 Dymond J, Lyle M, Finney B et al. Ferromanganese modules from MANOP sites H S, and R — Control mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processe 翻譯 Geochim Cosmochim Acta 1984 48: 931— 949.
- 擺1錄 Skomyakova N.S. Murdmaa I.O. Local variations in distribution and composition of ferromanganese nodules in the clarion—clipperton Nodule Province翻幕 Mar Geol. 1992 103: 381—405
- 擺1場 Usui A, Bau M, Yamazaki T. Manganese microchimneys buried in the central pelagic sediments : evidence of intraplate water circulation 擺爆 Mar Geol 1997, 141: 269-285
- **擺1犦** 许东禹,姚德,梁宏峰,等.多金属结核的特征及成因撒曝 北京:地质出版社,1993 56
- 擺¹³暴 Varentsov I M, Drits V A, Gorshkov A I. Rare earth elements indicators of Mn— Fe oxy hydroxide crust forma tion on Krybov Seamount, Eastern Atlantid 開發 Mar Geol 1991, 96:71— 84.
- 擺1場 Moffet J W. The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environmen欄器 Limnol Oceanogr, 1994 39(6):1309-1318
- 擺指器 Mellin T A, Lei G B. Stabilization of 1 nm⁻ manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment:impli-

cations for the mineralogy of marine manganese concretions 獨提 Mar Geol 1993 115:67— 83.

- 147. The Chauhan O S, Rao Ch M. Influence of sedimentation on enrichment of manganese and growth of the ferromanganese micronodules. Bengal Fan Indi 編譯 Mar Geol 1999, 161:39-47
- 擺1 犦 Jung H S Lee Ch B. Growth of diagenetic ferromanganese nodules in an oxic deep—sea sedimentary environment

northeast equatorial Pacifi 4翻幕 Mar Geol, 1992, 157: 127—144.

- 擺!曝 Lin Y G, Miah M R U, Schmitt R A. Cerium: a chemical tracer for Paleo—Oceanic redox condition 開揚 Geochim Cosmochim Acta. 1988 52:1 361—1 371.
- 擺1線 De carlo E.H. Paleoceanographic implications of rare earth element variability within a Fe⁻⁻ Mn crust from the central Pacific Ocear備器 Mar Geol 1991 98: 449-467.

Geochemistry of rare earth elements for different genetic marine ferromanganese deposits

JIANG Xue jun^{1, 2}, LIN Xue hui¹, YAO De³, ZHAI Shi kui²

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071 China; 2 Marine Geology College, Ocean University of China, Qingdao 266071 China; 3 Science and Technology Department, Shandong University of Technology, Zibo 255049 China)

Received : Dec. 18 2003

Key words : maine ferromanganese deposits; diagenetic rodules; hydrogenic crust; rare earth elements

Abstract: Diagenetic nodules and hydrogenic crust formed under different genetic conditions are the two most important types of marine ferromanganese deposits. Rare earth elements (REE) of hydrogenic crusts and diagenetic nodules were analyzed to greater understand the characteristics of REE and the internal relationship between REE and the genesis of hydrogenic crusts and diagenetic nodules.

Concentration and partition of rare earth elements in ferromanganese deposits indicate that rare earth elements neither participate in the diagenesis of diagenetic nodules, nor are not incorporated into the ¹ nm manganates of the diagenetic nodules, whereas rare earth elements are incorporated into the ferric oxide and hydroxide. Rare earth elements neither participate in the hydrogenesis of the hydrogenic crust nor are incorporated into the ferromanganese oxide and hydroxide, but they are associated with Ca and P. It appears that the rare earth elements of the hydrogenic crust were first precipitated in the states of the Ca and P then incorporated into the hydrogenic crust.

(本文编辑:刘珊珊)