

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

太平洋中国开辟区铁锰结核稀土元素 和铈钕同位素特征

李志昌¹⁾ 崔汝勇²⁾ 刘文贵¹⁾

1) 国土资源部宜昌地质矿产研究所, 443003; 2) 国土资源部青岛海洋地质研究所, 266071

内容提要 从东太平洋中国开辟区南部挑选了4个铁锰结核(地理坐标, 北纬 $7.7533^{\circ} \sim 8.6866^{\circ}$, 西经 $143.875^{\circ} \sim 146.937^{\circ}$), 每个结核以内部较容易剥离面和密集的铁锰质纹层为界, 分成核部、中部和边部3部分, 共12个样品做了Ce、Nd同位素组成和REE浓度测定。另外, 从相同站位上又选择了3个结核进行了全结核的常量和微量元素浓度测定。常量与微量元素浓度测定结果证明, 被研究结核属于早期成岩型。稀土元素图形特征与以前报道不同, 从较广泛区域内挑选出的样品, 除一个基本上无Ce异常外, 其他都显示弱的负Ce异常, 平均 δCe 为0.85。更重要的特征是, 被测定的12个样品 ϵ_{Ce} 和 ϵ_{Nd} 都呈负值, 同时, ϵ_{Nd} 值高于其他大洋, 它们分别为 $-0.80 \sim -1.9$ 和 $-1.4 \sim -4.6$, 在 $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$ 坐标图上位于第Ⅲ象限。根据这些特征, 结合洋底地质环境, 可能暗示直接或间接来源于大洋亏损地幔的成矿物质在太平洋结核中占有绝对优势。结核内部壳层之间的Ce、Nd同位素组成和Ce异常强度的变化, 可能说明, 在整个结核形成期间, 成矿组分的来源曾发生过较大变化, 幔源组分的强烈活动出现在结核的形成过程中。

关键词 铁锰结核 Ce、Nd同位素 稀土元素 太平洋 中国开辟区

铁锰结核是富含Fe、Mn、Cu、Co、Ni等多种有用金属元素的海相自生沉积矿物集合体、潜在的重要矿产资源。中国对大洋铁锰结核的研究已有二十多年的历史(张明书等, 1982; 朱而勤等, 1985; 阎葆瑞等, 1992; 萧绪琦等, 1992; 边立曾等, 1996; 王公念等, 1996; 吴宣志, 1996; Yan Baorui et al., 1998; 陈建林等, 2001), 有关它们的地球化学研究, 包括REE在内(郭世勤等, 1992), 内容已经十分丰富。根据这些研究, 主要元素Mn/Fe值、 TiO_2 含量以及REE总量和它们的配分模型可以作为成因判断标志(许东禹等, 1994)。铁锰结核的Nd同位素研究也有近20年历史, 结合对海水直接测量, 断定结核与海水有一致的Nd同位素组成。同时发现, 近代太平洋、大西洋和印度洋, 彼此间无论是结核还是海水, Nd同位素组成都有明显不同, 其 ϵ_{Nd} 值分别变化在 $-4 \sim -1$, $-15 \sim -8$ 和 $-10 \sim -7$ 范围内, 太平洋显然富集放射成因Nd(Piepgars et al., 1979; 凌洪飞等, 2001)。不仅如此, 也有例子证明, 在一个泛大洋内, 不同海区的结核或海水, Nd同位素组成也有明显不同(Keto et al., 1987)。对于这种特征, 一般解释是, Nd在海水中居留时间较短, 不同大洋间Nd同位素组成的变化, 反映了环绕在它们四周的大陆壳物质的年龄和化学组成不同(凌洪飞等, 2001)。显

然, Nd同位素能够为铁锰结核研究提供重要信息。Ce同位素是一个新的地球化学示踪器, 研究历史不长, 涉及到铁锰结核的更少。但是, 过去的研究已经揭示, 在新元古代到古生代海相硅泥质沉积岩中, 从近海大陆架到深远海, 不仅在La—Ce间, Ce—Nd之间也出现明显分馏, 造成深远海相沉积岩中, Ce和Nd同位素组成出现反向不协调变化, 暗示了Ce和Nd有不同来源。据此, 李志昌等(1999)提出利用Ce—Nd同位素间的这种变化规律, 作为判断海相沉积岩沉积环境和洋底地质构造的标志。本文研究目的是, 判断这种规律是否具有普遍意义, 能否适用于海洋铁锰结核, 进而讨论铁锰结核成因、探讨成矿物质来源。为今后研究铁锰结核增添一个新的Ce同位素示踪手段。

本文所研究的铁锰结核是国土资源部广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船于1994年执行中国大洋协会“八五”第3航次大洋铁锰结核远洋调查(Dy85-3)任务时, 从东太平洋中国开辟区(C-C区)的南部采获的样品, 地理位置是北纬 $7.7533^{\circ} \sim 8.6866^{\circ}$, 西经 $143.875^{\circ} \sim 146.937^{\circ}$ 。在此以前, 1986~1989年间同样是“海洋四号”船对C-C区进行过4个航次调查, 发表了系统研究专著(许东禹等, 1994), 那时的地球化学研究内容偏重常量、微量和

注: 本文为原地质矿产部地质行业科技发展基金资助项目(编号959611)的成果。

收稿日期: 2000-12-25; 改回日期: 2001-03-05; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 李志昌, 男, 1938年生。研究员, 同位素地球化学专业。电话: 0717-6338434(O); Email: LRLZC@yc.hb.cninfo.net。

稀土元素,同位素方面仅有 Pb 和 Sr,缺少 Ce、Nd 同位素的联合研究。

1 微量和稀土元素

被研究的铁锰结核呈球形或椭球形,短轴长4~6cm,长轴6~9cm,表面菜花状,上部较光滑,下面显粗糙,半掩埋于硅质粘土和硅质软泥的洋底表层沉积物中。它们的微量和稀土元素测定结果分别列于表1和表2。微量元素测定对象为全结核。REE 用等离子体光谱(ICP)方法测定。为了调查结核内部变化,取样方法是,在每个结核从中间剖开和断面被打光后,在磨光面上分成3部分,用微型电钻钻头沿着铁锰质纹层钻取样品。核部和边部铁锰质相对富集,取得的样品以黑色金属矿物为主,目估含量占60%~80%,中间部分以黄褐色粘土质矿物为主,估计含量在80%以上。

根据表1所列3个结核的常量和微量元素含量,在(Cu+Ni)×10-Fe-Mn、Co×100-Fe-Mn、TiO₂×10-Fe-Mn 和 ΣREE×100-Fe-Mn 的三角形成因图

解上(Bonatti et al., 1972; 许东禹等, 1994),它们都落在早期成岩结核分布区内,相对于水成结核来说, Mn/Fe 值(4.98~6.24)和 Cu、Ni 含量较高, Co 和 TiO₂ 较低(图1)。另外,从表2可见,被测4个结核共12个样品的 ΣREE 含量,变化在304.5×10⁻⁶~626.7×10⁻⁶之间,与已发表的 C-C 区数据(Amakawa et al., 1991; 许东禹等, 1994)相比,处在该区高频率值600×10⁻⁶~900×10⁻⁶的变化范围以下,其中以粘土质矿物占优势的结核中间部分, ΣREE 含量又以铁锰质占优势的核部和边部更低,显示出 REE 的富集与铁锰质关系密切。在 REE 配分图形上(图2),除 Ce 以外,12个样品的北美页岩标准化曲线具有相似的图形,彼此间几乎完全平行,表明在各部分沉积过程中,3价态的 REE 基本上处于平衡状态,没有发生分馏。对于 Ce 来说,除一个样品(Dy85-3C6), δCe = 1.04 基本上属于无 Ce 异常外,其他样品都呈弱的负 Ce 异常, δCe 变化在0.62~0.97之间,平均值为0.85,而 Dy85-3A 核部和中部两个样品(Dy85-3A4和 Dy85-3A5)的 ΣREE 含量最低(分别是380.8

表 1 太平洋 C-C 区铁锰结核常量元素含量(%)

Table 1 Usual element contents (%) of ferromanganese nodules from the southern C-C zone, eastern Pacific Ocean

样号	站号	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe	Mn	Mn/Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	P ₂ O ₅	TiO ₂	Ba	As	Sr	Zr	Mo
5763F1	5763	1.18	3.16	15.80	5.24	3.95	2.58	5.86	29.19	4.98	0.22	1.49	1.30	0.037	0.12	0.46	0.62	0.20	0.006	0.057	0.026	0.052
5773F1	5773	1.12	3.10	16.27	5.38	4.08	2.76	5.54	29.55	5.33	0.19	1.43	1.40	0.034	0.12	0.46	0.58	0.20	0.007	0.059	0.025	0.053
5781F1	5781	1.23	3.18	16.91	5.59	3.80	2.68	4.82	30.09	6.24	0.16	1.42	1.47	0.029	0.14	0.48	0.52	0.21	0.006	0.057	0.021	0.056

注:样品由国土资源部青岛海洋地质研究所测定。

表 2 东太平洋 C-C 区铁锰结核稀土元素浓度(×10⁻⁶)

Table 2 REE concentrations (×10⁻⁶) of ferromanganese nodules from the southern C-C zone, eastern Pacific Ocean

样品	样品特征	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	δCe	δEu
Dy85-3A4	结核核部铁锰质约占60%	68.8	107	19.8	91.8	20.5	5.12	21.0	3.33	18.7	3.74	9.54	1.34	8.92	1.21	380.8	0.62	1.16
Dy85-3A5	结核中部粘土质约占80%	47.7	93.8	14.9	71.0	17.1	4.23	17.2	2.78	15.6	3.06	7.80	1.07	7.26	1.01	304.5	0.75	1.16
Dy85-3A6	结核边部铁锰质约占60%	71.6	163	21.6	100	22.3	5.58	23.3	3.79	20.3	4.08	10.3	1.42	9.56	1.32	458.2	0.89	1.14
Dy85-3B4	核部,铁锰质约占60%	109	219	28.9	137	30.2	7.30	29.9	4.45	25.9	5.02	13.3	1.81	13.1	1.85	626.7	0.82	1.14
Dy85-3B5	中部,粘土质约占80%	74.8	153	21.1	100	22.9	5.66	23.2	3.73	21.3	4.24	10.9	1.58	10.5	1.45	454.4	0.82	1.15
Dy85-3B6	边部,铁锰质约占60%	82.4	189	23.6	111	25.2	6.28	25.5	4.18	23.4	4.62	11.9	1.65	11.4	1.55	521.7	0.91	1.16
Dy85-3C4	核部,铁锰质约占80%	64.5	153	19.5	91.6	20.7	5.15	20.7	3.45	19.4	3.86	9.67	1.34	9.26	1.20	423.3	0.92	1.17
Dy85-3C5	中部,粘土质约占50%	48.6	106	15.1	73.8	17.5	4.37	17.1	2.80	15.6	3.01	7.72	1.06	7.18	0.96	320.8	0.82	1.18
Dy85-3C6	边部,铁锰质约占60%	60.4	162	18.3	85.4	20.6	5.14	21.4	3.41	19.6	3.85	10.0	1.41	9.60	1.32	422.4	1.04	1.15
Dy85-3D4	核部,铁锰质约占70%	106	214	28.8	131	29.7	7.36	29.8	4.88	28.0	5.48	14.4	1.99	13.5	1.78	616.7	0.83	1.16
Dy85-3D5	中部,粘土质约占80%	61.9	131	18.0	87.4	20.2	4.94	20.6	3.38	18.7	3.72	9.84	1.34	9.03	1.24	391.3	0.82	1.13
Dy85-3D6	边部,铁锰质约占70%	94.2	226	26.2	123	28.4	7.08	29.6	4.76	26.8	5.30	13.7	1.93	12.9	1.78	601.7	0.97	1.14

注:样品由国土资源部青岛海洋地质研究所测定,方法为 ICP。根据表中3个平行样测定,浓度的相对误差,除 Nd、Gd、Ho 和 Tm 为 ±0.5% 外,其余均为 ±2%~±3%。

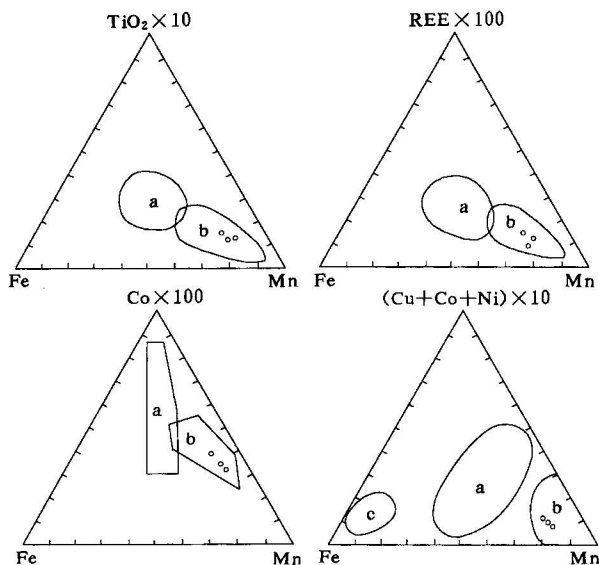


图1 东太平洋 C-C 区南部铁锰结核成因图解
(原图引自许东禹等, 1994)

Fig. 1 Triangle genesis diagram of ferromanganese nodules from the southern C-C zone, eastern Pacific Ocean

(the division of genesis is based on Xu Dongyu et al., 1994)

(a)—水生长; (b)—早期成岩生长; (c)—热液作用

(a)—Hydrogenous growth; (b)—early diagenetic growth;

(c)—hydrothermal activity

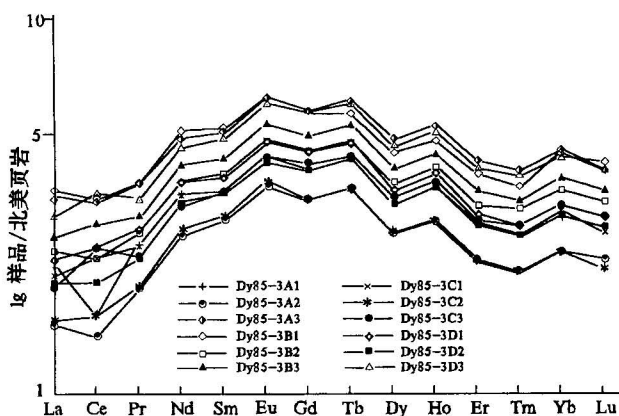


图2 东太平洋 C-C 区南部铁锰结核 REE 配分图形
(按北美页岩标准化)

Fig. 2 REE distribution pattern of ferromanganese nodules from southern C-C zone, eastern Pacific Ocean

(normalized to average of north American shales)

$\times 10^{-6}$ 和 304.5×10^{-6} , 其负 Ce 异常强度也最大 (δ Ce 分别为 0.62 和 0.75), 结核边部 REE 最高, 负 Ce

异常则趋向减弱, 直至没有异常。据许东禹等 (1994) 报道, C-C 区内分布相对广泛的 35 个结核样品的 REE 含量数据, 其中仅有两个显负 Ce 异常, 其他都是正 Ce 异常, δ Ce 变化在 1.06 ~ 2.44 之间, 平均值为 1.42。Amakawa 等 (1991) 也曾测定过太平洋的 4 个结核, 这些样品来自大洋的东、西、南、北, 分布更加广泛, 它们的 δ Ce 变化在 1.35 ~ 3.0 之间, 显示强的正异常。总之, 绝大部分铁锰结核呈正 Ce 异常。本文测定的 4 个样品, 分布在经度大约相差 3° 的较大面积内都显负 Ce 异常, 是一个值得注意的特征。

2 Ce、Nd 同位素

测定 Ce、Nd 同位素组成的样品来自结核另一半, 同样分 3 部分。核部与中间部位以较容易剥离的面 (沉积间断面?) 为界, 中间与边部以较厚铁锰质纹层为界。核部和边部样品仍然以铁锰质占优势, 中间部分以粘土质占优势。Ce、Nd 同位素比值及 La、Ce、Sm 和 Nd 四个元素含量的稀释法测定结果列于表 3。La-Ce 和 Sm-Nd 法实验程序分别与李志昌等 (1998) 及马大铨等 (1997) 的基本上相同。不同点在于, Ce 同位素测定是在同一实验室另一台 MAT261 质谱计上完成。在被研究样品测定期间, 共测定 Ce 同位素标样 JMC304 CeO_2 17 次, $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 值变化在 0.0225718 ~ 0.0225846 之间, 平均值 $0.0225771 \pm 0.0000020 (2\sigma)$ 。表 3 中列出样品的该组比值已根据 JMC304 CeO_2 标准值 0.0225762 (Makishima et al., 1987) 作了校正。6 次测定 Nd 同位素标样 La Jolla Nd_2O_3 , 其 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的平均值为 $0.511854 \pm 0.000011 (2\sigma)$ (表 3)。

4 个结核 12 个样品的共同特征是 $\epsilon_{\text{Ce}}(0)$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 都 < 0 , 分别为 $-1.9 \sim -0.8$ 和 $-4.6 \sim -1.4$, 在 $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ 图上分布于第 III 象限 (图 3), 与 Tanaka 等 (1986) 和 Amakawa 等 (1991) 曾分别报道过的, 来自太平洋中部、北部和南部等地区的结核特征基本一致。为了对比, 根据 Amakawa 等 (1991) 资料, 图 3 也表示出了大西洋、波罗的海和巴伦支海结核样品的测定结果, 它们都分布在第 IV 象限, 其 $\epsilon_{\text{Ce}}(0) > 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) < 0$, 两个同位素间变化协调, 揭示的都是来自大陆壳源区。而太平洋结核的 $\epsilon_{\text{Ce}}(0) < 0$, 唯一能解释的是, Ce 来源于近代亏损地幔, 但它们的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) < 0$, 揭示的却是大陆壳来源, 起码大部分 Nd 是来自大陆壳。在一个沉积体系中, Ce 和 Nd 之间出现了不协调变化。这种现象在湘西及邻

表 3 东太平洋 C-C 区铁锰结核 Ce、Nd 同位素数据

Table 3 Ce, Nd isotopic data of ferromanganese nodules from southern C-C zone, eastern Pacific Ocean

样号①	浓度($\times 10^{-6}$)				$\frac{^{138}\text{La}}{^{142}\text{Ce}}$	$\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Ce}}(0)$	$\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	δCe
	La	Ce	Sm	Nd							
Dy85-3A1	95.53	153.9	24.17	101.4	0.00507	0.0225704 $\pm$ 43	-0.8	0.1442	0.512416 $\pm$ 6	-4.3	0.71
Dy85-3A2	71.64	127.7	20.43	81.81	0.00459	0.0225694 $\pm$ 18	-1.2	0.1511	0.512567 $\pm$ 7	-1.4	0.76
Dy85-3A3	117.5	289.7	32.29	129.2	0.00331	0.0225687 $\pm$ 18	-1.6	0.1512	0.512402 $\pm$ 8	-4.6	1.07
Dy85-3B1	138.1	327.2	35.72	146.6	0.00345	0.0225686 $\pm$ 24	-1.6	0.1474	0.512422 $\pm$ 10	-4.2	1.04
Dy85-3B2	143.4	173.1	24.93	102.0	0.00677	0.0225682 $\pm$ 12	-1.8	0.1479	0.512490 $\pm$ 6	-2.9	0.61
Dy85-3B3	96.00	204.9	27.52	107.7	0.00383	0.0225678 $\pm$ 61	-1.9	0.1545	0.512464 $\pm$ 17	-3.4	0.92
Dy85-3C1	106.3	222.9	29.21	118.1	0.00390	0.0225702 $\pm$ 30	-0.9	0.1497	0.512428 $\pm$ 8	-4.1	0.90
Dy85-3C2	82.85	179.5	24.65	96.77	0.00377	0.0225681 $\pm$ 12	-1.8	0.1541	0.512403 $\pm$ 13	-4.6	0.92
Dy85-3C3	110.2	263.4	31.31	122.7	0.00342	0.0225689 $\pm$ 8	-1.5	0.1544	0.512443 $\pm$ 8	-3.8	1.03
Dy85-3D1	104.5	181.2	27.63	115.2	0.00471	0.0225681 $\pm$ 3	-1.8	0.1451	0.512451 $\pm$ 8	-3.6	0.75
Dy85-3D2	77.20	129.4	21.78	89.37	0.00488	0.0225691 $\pm$ 21	-1.4	0.1475	0.512431 $\pm$ 6	-4.0	0.71
Dy85-3D3	79.18	206.6	24.98	100.8	0.00313	0.0225701 $\pm$ 3	-0.9	0.1499	0.512423 $\pm$ 6	-4.2	1.06

注：样品由国土资源部海洋地质研究所测定。表中 2σ 值仅列出了与前列均值最后1或2位相当的数码。Ce 和 Nd 的同位素比值，标准化值分别采用 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=0.01688$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ ，在本批样品测定期间共17次测定标样 JMC304 CeO_2 ， $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 的平均值为 $0.0225771 \pm 0.0000020(2\sigma)$ ，表中所列的 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 值是按照该标样的标准值， $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=0.0225762$ (Goldberg et al., 1963)作了校正。7次测定标样 La Jolla Nd_2O_3 ， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511854 \pm 0.000011(2\sigma)$ 。据平行样测定 $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ 值的相对误差为 $\pm 1\%$ ， $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 为 $\pm 0.2\%$ 。① Dy85-3A1、Dy85-3A2和 Dy85-3A3分别为 Dy85-3A 结核的核部、中部和边部，分别富集 Fe、Mn 质、粘土质和铁锰质，详细内容见正文，其他样品号类同。

区晚震旦世到早二叠世黑色岩系中也同样存在。根据岩石和层序地层学研究，采自不同层位的硅、泥质岩被划分成深远海相和近浅海相，在 $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ 图上，它们分别分布在第Ⅲ和第Ⅳ象限(李志昌等，1999)。不同的是，对于被研究的洋底铁锰结核来说，远离大陆和水深超过5000 m(表3)是肯定的。

3 讨论

从被测样品的 REE 总含量、REE 配分图形和普遍存在的负 Ce 异常等特征，可以推断被研究的铁锰结核生成于较弱的氧化环境。在那里，洋底地形比较平坦，海洋生物可能富集，为高生物生产力区，同时，受低温富氧的南极底层水流影响也可能较小，整个结核以早期成岩成因类型为主。然而，负 Ce 异常的特征，不仅反映形成环境，也可能指示成矿物质来源。Elderfield 等(1981)在南太平洋 Bauer 盆地，也发现有呈负 Ce 异常的铁锰结核($\delta \text{Ce} 0.45 \sim 0.62$)，而且负 Ce 异常强度与 Mn/Fe 值成正比。一组样品当负 Ce 异常强度最强时，Mn/Fe 值最大。反之，正异常强度最强时，Mn/Fe 值最小。他们认为这是海底火山与热液活动所致，具有负 Ce 异常的含铁氢氧化物之热水溶液流进 Bauer 盆地后，在成岩作用下进入 Fe-Mn 结核，同时也造成了 REE 总量相应降低。本文所研究的铁锰结核，其 Mn/Fe 值、REE 总量和 Ce 的负异常，显然也具有类似特征，特别是 Ce、Nd 同位素测定结果更能证明，在太平洋 C-C 区铁锰结

核的形成过程中有幔源热液组分加入。结核中的 Ce、Nd 等多种金属元素，除了赋存在碎屑组份中的以外，都是来自海水，而海水中的 Ce 和 Nd 主要有两种来源，一是受侵蚀的大陆壳，通过江河迳流带人，它们现今 Ce、Nd 同位素组成特征是， $\epsilon_{\text{Ce}}(0) > 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) < 0$ ，其中上地壳 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) = -10.1$ ，下地壳 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) = -37.6$ (Faure, 1984)；二是海底下的大洋地幔，幔源组分通过海底火山活动或地幔热泉以及底层海水对 MORB 与大洋火山岩(如 OIB、OAB 等)的水解作用进入水圈，它们现今的同位素组成特征是， $\epsilon_{\text{Ce}}(0) < 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) > 0$ ，据目前所知，也仅有位于大洋下部的亏损地幔为 $\epsilon_{\text{Ce}}(0) < 0$ 。实际上，结核的 Ce、Nd 同位素组成受着这两种来源相对贡献大小的控制，而相对贡献大小又应该受结核的沉积环境与洋壳地质构造的制约。Ce 是变价元素，在氧化环境下3价态 Ce^{3+} 要转变成4价态 Ce^{4+} ，变成 CeO_2 沉淀，或被硅质与铁锰质氢氧化物胶体所吸附。因此，Ce 在海水中的居留时间仅有40~80 a 左右，比 Nd 的180~270 a 时间更短 (Goldberg, 1963)。正是这个原因使得海水中的 Ce，相对于 Nd 来说，将发生优先沉淀，Ce—Nd 间也出现分馏。但是在大陆边缘近海区，由于有陆源 Ce 的充足供应，致使这种优先沉淀导致的分馏作用并不明显。但是，随着远离大陆 Ce—Nd 间的分馏作用势必增强，至深远海区海水中陆源 Ce 分量显著下降。在这样环境下，如果海底存在幔源组分活动，铁锰结核中有幔源 Ce 加入，尽

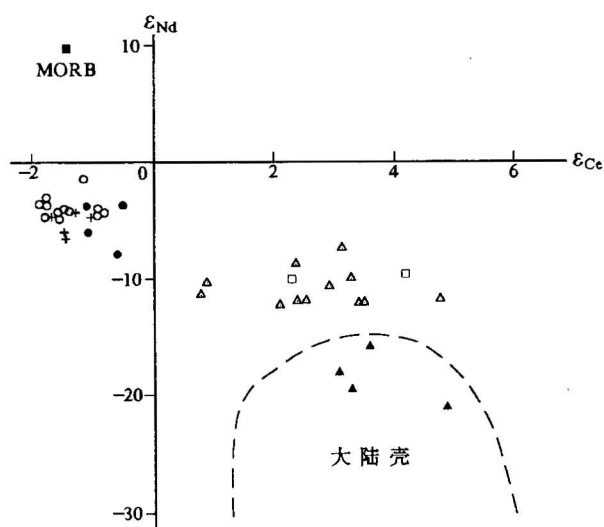
图3 铁锰结核 $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ 图

Fig. 3 $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ diagram of ferromanganese nodules from southern C-C zone, eastern Pacific Ocean, together with the data reported by Tanaka et al. (1986) and Amakawa et al. (1991)

○—太平洋(本文); ●—太平洋(据 Amakawa et al., 1991); +—太平洋(据 Tanaka et al., 1986); △—大西洋(据 Amakawa et al., 1991); ▲—波罗的海, 波的尼亚湾(据 Amakawa et al., 1991); □—巴伦支海(据 Amakawa et al., 1991)
○—Pacific Ocean (this paper); ●—Pacific Ocean (data from Amakawa et al., 1991); +—Pacific Ocean (data from Tanaka et al., 1986); △—Atlantic Ocean (data from Amakawa et al., 1991); ▲—Baltic Sea and Gulf of Bohtnia (据 Amakawa et al., 1991); □—Barents Seas (据 Amakawa et al., 1991)

管幔源组分中 Ce 的浓度较低, Ce 的总量有所下降, 但幔源 Ce 在结核中的分量提高, 相对贡献增大。当它们的贡献占到绝对优势时, 结核的 $\epsilon_{\text{Ce}}(0)$ 就表现出 <0 , 显示出幔源 Ce 特征。对于太平洋海水和铁锰结核来说, 由于有 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) > 0$ 的幔源 Nd 加入, 也使它们的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 值显著高于大陆壳值。只是由于海水中 Nd 的沉积速度相对较慢, 就是在深远海区陆源 Nd 仍占据着优势地位, 所以它们的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 仍表现出负值。总之, $\epsilon_{\text{Ce}}(0) < 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 值升高的结核, 说明在形成中有幔源组分加入。Makishima 等(1994)测定了11个太平洋洋中脊拉斑玄武岩(MORB)样品, 它们的 Ce 浓度为 $4.00 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6}$, δCe 0.91~1.03, 显弱负 Ce 异常至无异常, $\epsilon_{\text{Ce}}-1.2 \sim -1.6$, 平均-1.4。被测结核与这些数据十分吻合。因此, 很有可能这类 MORB 岩石就是结核中 Ce 的主要来源。太平洋 C-C 区位于洋底克拉里昂和克里伯顿两条转换断层之间, 东接东太平洋隆起, 西邻莱

恩群岛, 西北是夏威夷群岛, 幔源火山活动与热泉十分活跃。因此对于太平洋铁锰结核的成矿物质来源说, 应该强调幔源组分的重要性。

参 考 文 献

- 边立曾, 林承毅, 张富生, 杜德安, 陈建林, 沈华梯. 1996. 深海锰结核——核形石的新类型. 地质学报, 70(3): 232~240.
- 陈建林, 张富生, 林承毅, 史君贤, 沈华梯, 王基庆, 马维林. 2001. 太平洋中国开辟区锰结核生物成因研究. 地质学报, 75(2): 228~233.
- 郭世勤, 孙文泓. 1992. 太平洋中部锰结核的稀土元素. 地质学报, 66(2): 135~147.
- 李志昌, 方向. 1998. 鄂西黄陵地区太古宙变质岩 La-Ce 同位素体系. 地球化学, 27(2): 117~124.
- 李志昌, 陈孝红, 刘文贵. 1999. 湘西及邻区晚震旦世—早二叠世黑色岩系的沉积环境——Ce, Nd 同位素制约. 地球学报, 20(4): 368~377.
- 凌洪飞, 蒋少涌, 倪培, 张志远, 周怀阳. 2001. 新生代古海洋 Nd 同位素演化及其古环境意义. 地质论评, 47(3): 287~293.
- 马大铨, 李志昌, 肖志发. 1997. 鄂西崆岭杂岩的组成、时代及地质演化. 地球学报, 18(3): 233~241.
- 王公念, 朱克超, 叶剑平, 许洪泉, 梁朴. 1996. 多金属结核海底照片的图象识别与处理. 地质论评, 42(6): 560~563.
- 吴宜志. 1996. 海底多金属结核照片图象处理技术展望. 地质论评, 42(6): 564~565.
- 萧绪琦, 郭世勤. 1992. 太平洋中部多金属结核中锰矿物的电镜研究. 地质学报, 66(3): 219~226.
- 许东禹, 金庆焱, 梁德华. 1994. 太平洋中部多金属结核及其形成环境. 北京: 地质出版社, 192~225.
- 阎葆珊, 张胜, 胡大春. 1992. 太平洋中部微生物与多金属结核的生成关系. 地质学报, 66(2): 122~134.
- 张明书, 李绍全, 任于灿, 高金满. 1982. 试谈大洋锰结核的几个问题. 地质论评, 28(5): 494~498.
- 朱而勤, 王琦. 1985. 中国沿岸海域的铁锰结核. 地质论评, 31(5): 404~410.

References

- Amakawa H, Ingri J, Masuda A, Shimizu H. 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 Bohtnia. Earth planet. Sci. Lett., 105: 554~565.
- Bian Lizeng, Lin Chengyi, Zhang Fusheng, Du De'an, Chen Jianlin, Shen Huati. 1997. Pelagic manganese nodules——A new type of oncolite. Acta Geologica Sinica (English edition), 71(1): 43~48.
- Bonatti R, Kraemer T, Rydell H. 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: Horn D R. ed. Ferromanganese deposits on the ocean floor. Nat. Sci. Found, Washington DC, 149~166.
- Chen Jianlin, Zhang Fusheng, Lin Chengyi, Shi Junxian, Shen Huati, Wang Jiqing, Ma Weilin. 2001. Biogenesis study of manganese nodules from the Chinese Pioneer area in the Pacific Ocean. Acta Geologica Sinica, 75(2): 228~233 (in Chinese with English abstract).
- Elderfield H, Greaves M J. 1981. Negative Cerium anomalies in the rare

- earch element patterns of ferromanganese nodules. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 55:163~170.
- Faure G. 1984. *Principles of isotopic geology*. New York: Wiley, 299.
- Goldberg E G, Koide M, Schmitt R A, Smith R H. 1963. Rare earth distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, 68: 4209~4217.
- Guo Shiqin, Sun Wenhong. 1992. Rare earth elements in manganese nodules from the central Pacific Ocean. *Acta Geologica Sinica (English edition)*, 66(4): 371~384.
- Keto L S, Jacobson S B. 1987. Nd and Sr isotopic Variations of Early Paleozoic oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84:27~41.
- Li Zhichang, Fang Xiang. 1998. La-Ce isotopic systematics of archean metamorphics from Huangling, western Hubei. *Geochimica*, 27(2):117~124(in Chinese with English abstract).
- Li Zhichang, Chen Xiaohong, Liu Wengui. 1999. Depositional environments of the late Sinian—early Permian black rock series — Ce, Nd isotopic constraint. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(4):368~377(in Chinese with English abstract).
- Ling Hongfei, Jiang Shaoyong, Ni Pei, Zhang Zhiyuan, Zhou Huaiyang. 2001. Evolution of oceanic Nd isotopic composition in the Cenozoic and its environmental significance. *Geological Review*, 47(3):287~293.
- Ma Daquan, Li Zhichang, Xiao Zhifa. 1997. The constitute, geochronology and geologic evolution of the Kongling complex, western Hubei. *Acta Geoscientia Sinica*, 18(3):233~241(in Chinese with English abstract).
- Makishima A, Shimizu H, Masuda A. 1987. Precise measurement of cerium and lanthanum isotope ratios. *Mass spectroscopy*, 35(2):64~72.
- Makishima A, Masuda A. 1994. Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chemical Geology*, 118:1~8.
- Piepgars D J, Wasserburg G J, Dasch E J. 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 45:223~236.
- Tanaka T, Usui A, Masuda A. 1986. Oceanic Ce and continental Nd: multiple sources of REE in oceanic ferromanganese nodules. *Terra Cognita*, 6:144.
- Wang Gongnian, Zhu Kechao, Ye Jianping, Xu Hongquan, Liang Pu. 1996. Image processing and recognizing of seafloor polymetallic nodule photos. *Geological Review*, 42(6): 560~563 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xuanzhi. 1996. Prospects of image processing of seafloor polymetallic nodule photos. *Geological Review*, 42(6): 564~565(in Chinese).
- Xiao Xuqi, Guo Shiqin. 1992. Electron microscopic investigation on manganese minerals in the multi-metallic nodules from the middle Pacific Ocean. *Acta Geologica Sinica (English edition)*, 67(1): 33~42.
- Xu Dongyu, Jin Qinghuan, Liang Dehua. 1994. A study of polymetallic nodules in the central Pacific Ocean. Beijing: Geological publishing house, 192~225(in Chinese).
- Yan Baorui, Zhang Sheng, Hu Dachun. 1992. Genetic relation between microbial activity and the formation of polymetallic concretions in the central Pacific Ocean. *Acta Geologica Sinica (English edition)*, 66(4): 357~370.
- Yan Baorui, Zhang Xigen, Liang Dehua, Xu Dongyu, Liu Yifen, Zhang Wei. 1998. Mechanism and modes of microbial mineralogenesis of polymetallic nodules on the ocean floor. *Acta Geologica Sinica (English edition)*, 72(3):282~290.
- Zhang Mingshu, Li Shaoquan, Ren Yucan, Gao Jinnan. 1982. Several problems on oceanic manganese nodules. *Geological Review*, 28(5): 494~498(in Chinese with English abstract).
- Zhu Erqin, Wang Qi. 1985. Ferromanganese nodules in the offshore areas of China. *Geological Review*, 31(5): 404~410(in Chinese with English abstract).

REE and Ce, Nd Isotopic Characteristics of the Ferromanganese Nodules from the Chinese Pioneer Area in Eastern Pacific Ocean

LI Zhichang¹⁾, CUI Ruyong²⁾, LIU Wengui¹⁾

1) *Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, MLR, Yichang, Hubei Province, 443003*

2) *Institute of Marine Geology, MLR, Qingdao, Shandong Province, 266071*

Abstract

Four ferromanganese nodules were selected from the southern Chinese Pioneer area (C-C zone), Eastern Pacific Ocean (7.7633°~8.6866°N, 143.875°~146.937°W). Each of the four nodules was split into three portions — the core, the intermediate part and the outer part, bounded on the easily-stripped structure and the concentrated ferromanganese laminae of the nodules. Totally 12 samples were measured for the isotopic compositions of Ce and Nd, and the REE concentrations. In addition, 3 whole nodule samples selected from the same station were measured for concentrations of the major and trace elements. The measured results of the concentration of the major and trace elements demonstrate that the ferromanganese nodules studied belong to the early diagenetic type. The REE patterns show a feature that is different from previous reports (Amakawa et al., 1991; Xu Dongyu et al., 1994): all the samples collected from a wide region have weak negative Ce anomalies, with average $\delta \text{Ce} = 0.85$, except one which shows almost no Ce anomaly ($\delta \text{Ce} = 1.04$). It is more important

that both ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} values from all the 12 samples measured are negative, and the ϵ_{Nd} values are higher than those from other oceans (Piepgars et al. , 1979; Amakawa et al. , 1991), ranging from -0.8 to -1.9 and -1.4 to -4.6 respectively. They all are located in the III quadrant on the $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ coordinates diagram. According to these characteristics, combined with the ocean-floor geological environment, it might be suggested that the ore-forming materials derived directly or indirectly from the oceanic depleted mantle are dominant in the ferromanganese nodules of the Pacific Ocean. The obvious variations in the Ce and Nd compositions and the intensity of Ce anomalies (δ_{Ce} values) among the various lamella within the nodules (for example Dy85-3A and 3B) might indicate that a greater change had taken place for the sources of the ore-forming material during the whole formation process of the nodules, and strong activity of mantle-derived components had occurred in the formation of the nodules.

Key words: ferromanganese; Ce, Nd isotopes; REE; Pacific Ocean; C-C zone
