

海水稀土的 Ce 负异常特征及其启示*

任江波

国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州, 510075

鉴于稀土 (REY) 对于现代工业的重要性, 寻找和研究海洋稀土已成为一种趋势。海洋中铁锰结壳、铁锰结核以及深海泥广泛分布在海底, 这些沉积物具有高的稀土含量, 它们对海洋体系中的稀土循环及其地球化学过程具有重要的影响。虽然海水稀土含量低, 随着测试技术的提高, 上世纪 80 年代已经能够较好地分析海水中的多种稀土元素。例如, Elderfield 和 Greaves(1982)以及 De Baar 等(1983)分别在北大西洋东部以及西部建立了水柱稀土剖面。随后亦有大量的文献报道, 这些海水稀土测站广泛分布在太平洋、大西洋、印度洋及地中海地区。此外, 关于稀土在海水中的滞留时间也有大量研究 (Tachikawa 等, 2003)。

1 海水稀土的特征

经过调研太平洋、大西洋、印度洋等海域海水的稀土特征, 海水中的 ΣREY 约为 $n \times 10^{-12}$, 经北美页岩标准化后显示如下特征: 显著的负 Ce 异常、富集 HREE、高 Y/Ho 比值和正 La 异常 (图 1b)。海水稀土的这些特征是其与海洋沉积物、生物化学作用, 大洋环流, 以及源区补给的综合作用结果。目前, 研究认为海洋中的稀土来源包括有河流输入、大气沉降以及热液补充等, 而海洋中磷酸盐的化学沉淀, 铁锰氧化物等颗粒的形成, 以及其他深海沉积物又会从海水中带走稀土。这些物质从海水中带走稀土有两种形式, 第一种继承了海水中的稀土的特征, 例如磷块岩等具有与海水一致的稀土模式 (图 1c), 这种地质过程能够有效示踪海洋稀土的地质演化史; 另一种汲取了与海水相反的稀土特征 (图 1d), 例如富钴结壳等具有显著的正 Ce 异常和低 Y/Ho 比值, 这种地质过程恰恰是形成海水显著的 Ce、Y 异常特征的主要因素。

2 稀土在海洋系统中的循环作用

海洋中铁锰氧化物的储量巨大, 仅太平洋海山上的干结壳资源量达到 507~1014 亿吨 (张富元等, 2011), 仅太平洋 CC 区干结核的资源量达到 559.12 亿吨 (刘永刚等, 2009), 这些铁锰氧化物具有及其显著的 Ce 正异常 (图 1c)。把海洋中的铁锰氧化物的稀土按照北美页岩标准化, 它们盈余的 Ce 的量是全球海水亏损 Ce (图 1b) 的好几个数量级, 指示这些氧化物对海水稀土的特征具有及其重要的影响。稀土在海洋中的循环作用是源区的补充 (包括河流输入、大气沉降、热液补给等), 然后由海洋沉积物从海水中带出 (图 1 实线过程)。然而海水经过长时间的均衡作用, 海水中的稀土的丰度及配分模式已经趋于平衡, 即可将海洋稀土循环视为从源区直接进入铁锰氧化物、磷酸盐等沉积物中 (图 1 虚线过程)。如果通过进一步统计这些铁锰氧化物以及海洋磷酸盐的平均 Ce 异常特征, 通过物质平衡关系可以粗略计算出两类海洋沉积物在海洋中的比例。

3 海洋稀土特征的一些启示

海水的 Ce 负异常特征主要是海洋铁锰氧化物的作用, 海洋磷酸盐继承了海水的稀土特征。因保存环境、取样技术、测试手段的限制, 海洋中很难发现新生代以前的铁锰结壳及结核, 但在海洋中发现的磷酸盐 Ce 负异常特征可以追溯到白垩纪 (Lécuyer et al., 2004), 甚至可以追溯到显生宙 (Shields and Webb, 2004), 似乎指示了从显生宙以来都有形成海洋铁锰氧化物。

稀土中各个元素在海洋中的滞留时间问题, 若 Ce 在海洋体系中相对活跃, 它的含量相对其它稀土

注: 本文为国土资源部海底矿产资源重点实验室基金 (编号 KLMMR-2013-A-05) 资助的成果。

收稿日期: 2015-02-03; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 周健。

作者简介: 任江波, 男, 1985 年生。工程师, 主要从事地球化学和海洋地质工作。Email: दौरjb222@163.com。

元素会急剧下降,从而降低了活跃度,因此它们在海洋中出现 Ce 负异常。经过长期的这种平衡关系,

是否会出现稀土中各个元素在海洋中的滞留时间趋于一致。

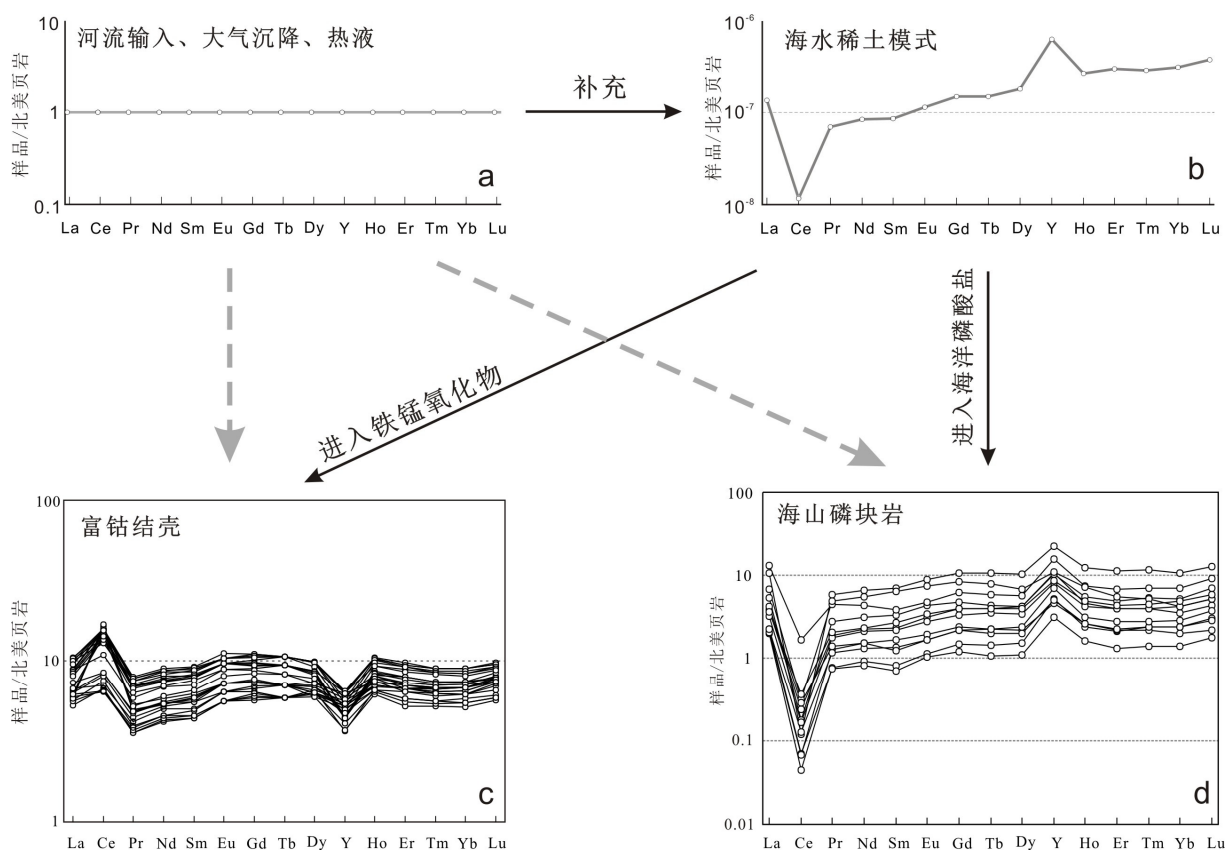


图 1 稀土在海洋系统中的循环模式 (b 海水稀土据 Alibo and Nozaki, 1999; c 结壳据任向文等, 2011; d 海山磷块岩据潘家华等, 2002)

参 考 文 献 / References

刘永刚, 杜德文, 李钟山, 等, 2009. 太平洋 CC 区及周边多金属结核分布及资源量预测. 海洋科学进展, 27(3): 342~350.

潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等, 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. 地质论评, 48(5): 534~541.

任向文, 石学法, 朱爱美, 等, 2011. 麦哲伦海山群 MK 海山富钴结壳稀土元素的赋存相态. 吉林大学学报(地球科学版), 41(3): 707~714.

张富元, 章伟艳, 朱克超, 等, 2011. 太平洋海山钴结壳资源量估算. 地球科学-中国地质大学学报, 36(1): 1~11.

Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 63(3-4): 363~372.

De Baar H, Bacon M, Brewer P. 1983. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature*, 301: 324~327.

Elderfield H, Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214~219.

Lécuyer C, Reynard B, Grandjean P. 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology*, 204(1-2): 63~102.

Shields G A, Webb G E. 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology*, 204(1-2): 103~107.