

# 东太平洋 CC 区结核及相关沉积物稀土元素特征

王汾连<sup>1)</sup>, 何高文<sup>1)</sup>, 孙晓明<sup>2)</sup>

1) 中山大学海洋学院, 广州, 510075;

2) 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

本文样品来自选取太平洋中国结核开辟区(东太平洋 CC 区西区), 为广州海洋地质调查局“海洋六号”船在大洋 23 航次期间获得。

## 1 实验方法

称取 0.1g 沉积物样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 1:1 盐酸 4mL, 加入 10mL 的氢氟酸和 1.5mL 的高氯酸, 放置在电热板上加热, 直至发烟, 蒸至干糊状, 使用 1:1 的盐酸 4mL 提取, 最后定容到 25mL, 移取 1mL 溶液使用 2%硝酸稀释至 10mL 上机测试。采用海洋沉积物标样 GBW07313、GBW07315、GBW07316 进行监测。使用仪器为单道扫描型高频电感耦合等离子体直读光谱仪(ICP-MS X Series2), 检测限为 0.01-0.1  $\mu\text{g/mL}$ , 精密度  $\text{RSD} \leq 2\%$ 。

## 2 结果和讨论

W1101MC 站位沉积物主要为硅质粘土, 其  $\Sigma\text{REE}$  含量为 286~298ppm,  $\text{LREE}=236\sim 246\text{ppm}$ ,  $\text{HREE}=48.7\sim 52.0\text{ppm}$ ,  $\text{LREE}/\text{HREE}=4.72\sim 4.84$ ; 结核的  $\Sigma\text{REE}$  含量为 1198ppm,  $\text{LREE}=1046\text{ppm}$ ,  $\text{HREE}=152\text{ppm}$ ,  $\text{LREE}/\text{HREE}=6.87$ 。W1102MCB 站位沉积物类型主要亦为硅质粘土, 其  $\Sigma\text{REE}$  含量为 309 ~ 338ppm,  $\text{LREE}=253 \sim 275\text{ppm}$ ,  $\text{HREE}=56.3\sim 63.1\text{ppm}$ ,  $\text{LREE}/\text{HREE}=4.35\sim 4.56$ ; 结核得  $\Sigma\text{REE}$  含量为 839ppm,  $\text{LREE}=723\text{ppm}$ ,  $\text{HREE}=116\text{ppm}$ ,  $\text{LREE}/\text{HREE}=6.19$ 。总体来说, 同一站位结核样品的稀土元素含量远远高于沉积物的稀土含量, 而且两者有互补的倾向, 即 W1101MC 站位沉积物的稀土含量较 W1102MCB 稀土含量低,

但是 W1101MC 站位结核的稀土含量却高。

沉积物的稀土元素经过北美页岩标准化后整体上显示 Ce 的明显负异常(图 1), 其中 W1101MC 沉积物的  $\delta\text{Ce}=0.67 \sim 0.71$ , W1102MCB 的  $\delta\text{Ce}=0.58\sim 0.63$ , 其稀土配分模式与海水基本一致, 表明沉积物中的稀土主要来自于海水。两个站位沉积物具有 MREE (Sm、Eu、Gd、Tb、Dy) 和 HREE (Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 富集的特征。结核的稀土元素配分图显示其具有明显的 Ce 正异常(W1101MC 和 W1102MCB 分别为 1.28, 1.15), 稀土配分形式较为平缓, 与以往关于东太平洋 CC 区结核的研究基本一致。

一般认为,  $\text{Ce}^{3+}$  在碱性的氧化条件下容易氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 与相邻的三价土元素相比,  $\text{Ce}^{4+}$  易发生沉淀析出,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  与 Mn 共沉淀而被结合到铁锰相(结核)中, 导致其与其他稀土元素分离, 因此海水和沉积物中的海水中 Ce 呈负异常而结核中 Ce 呈正异常, 同时也表明该区结核形成于氧化环境下。

本区结核和相关沉积物中稀土元素的差异主要为稀土富集机制不同导致的。研究表明, 海洋环境中铁锰氧化物和粘土矿物对稀土元素有很强的富集能力, 且铁锰氧化物的吸附能力强于粘土矿物(刘季花等, 1999)。本区结核富水成元素和  $\delta\text{-MnO}_2$ , 因而稀土元素富集程度高。沉积物中稀土元素主要赋存于铁锰氧化物、粘土矿物和鱼骨中, 其中鱼骨(主要为生物成因的磷灰石)越来越被认为是最主要的赋存相(Toyoda et al., 1990; Kon et al., 2014)。本区两个站位沉积物 REE 与  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量呈现正相关关系, 且发现有鱼牙骨存在, 表明沉积物中稀土元素的富集主要是由于磷酸盐物质的贡献。相

注: 本文为中国地质调查局专项项目(GZH201100303)、国土资源部公益性行业科研专项项目(201511036)和中国大洋矿产资源研究开发协会富钴结壳重大项目DY125-13-R-01课题的成果。

收稿日期: 2015-01-19; 改回日期: 2015-01-25; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 王汾连, 女, 1986年生。博士, 工程师, 海洋地质专业矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: fenlian0523@163.com。

比于同一站位的结核, 沉积物中稀土元素较低主要是由于磷酸盐物质较少 (W1101MC 沉积物的  $P_2O_5=0.30\% \sim 0.31\%$ , W1102MCB 沉积物的  $P_2O_5=0.31\% \sim 0.42\%$ , 明显低于高度富集稀土的深海粘土中  $P_2O_5$  含量 ( $>1\%$ )). 另外有研究发现沉积物中的硅质组分对稀土元素具有稀释作用(Piper, 1974b)。本区两个站位沉积物中都含有较高的硅质组分(W1101MC 和 W1102MCB 站位沉积物硅质含量分别为  $39\% \sim 48\%$  和  $27\% \sim 46\%$ ), 这亦是导致该沉积物稀土元素含量较低的原因。从沉积物本身来说, W1101MC 站位沉积物较 W1102MCB 站位沉积物稀土含量低亦是由于其较低的磷酸盐含量和较

高的硅质组分所致。

前已叙述, 海洋中稀土元素与磷关系密切。稀土元素主要来自于河水(陆源)、火山灰和海底热液喷流, 磷主要来自于河流和宇宙尘。REE 和 P 进入海洋之后主要有以下几种表现: 进入铁锰结核/结壳; 被吸附到铁锰氧化物和粘土矿物颗粒上; 进入鱼骨中; 形成独立矿物。REE 和 P 进入到有机生物体(鱼骨)之后在其未成岩之前, 如果海洋处于缺氧环境, 有机生物体会分解, 其中的 REE 和 P 会被重新释放出来, 然后再次进入到结核当中 (Rasmussen, 1996)。所以处于同一站位的结核中就会比沉积物含有更多的稀土元素。

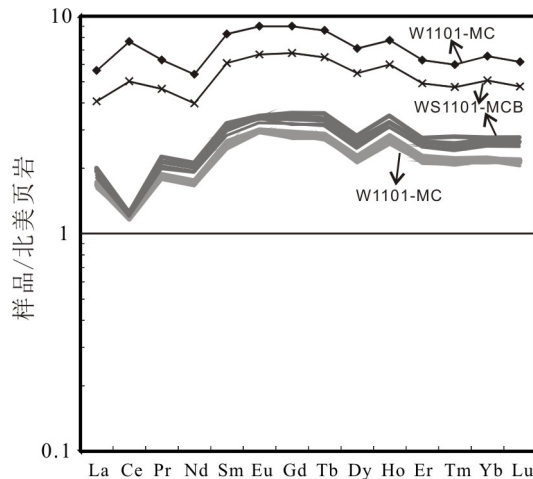


图 1 东太平洋 CC 区结核和相关沉积物 REE 元素特征. 带符号曲线为结核, 无符号曲线为沉积物。

## 参 考 文 献 / References

- 刘季花, 林学辉, 梁宏锋, 崔汝勇, 李扬. 1999. 东太平洋海底结核及相关沉积物的稀土元素地球化学特征. 海洋学报, 21(2): 134~141.
- 沈华梯. 1990. 深海沉积物中的稀土元素. 地球化学, 20(4): 340~348.
- Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, Morita S, Tsunematsu M, Okamoto N, Yano N, Tanaka M, Takagi T. 2014. Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy REE-rich Deep-Sea Mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan. Resource Geology, 64(1): 47~57.

- Piper DZ. 1974b. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phase. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38: 1007~1023.
- Rasmussen B. 1996. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus. American Journal of Science, 296: 601~632.
- Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54: 1093~1103.