

陆地和海洋古今锰矿床和锰沉积物稀土元素地球化学对比及其地质意义

符亚洲¹, 段建兵^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 101408)

地球上的现有锰矿资源主要分为两大类: 一类分布在陆地上, 从早前寒武纪到中-新生代不同地史时期形成的锰矿床; 另一类则分布在大洋中, 迄今仍在不断生长着的富含多种金属元素的海底锰结核和铁锰结壳。这些锰矿床和锰沉积物中的一部分在形态结构、矿物组成、化学成分等某些特征方面具有若干相似之处, 但它们又在矿床地质背景、成矿条件、形成机制等方面以及很多具体地质地球化学特征上存在差异。稀土元素之间由于具有相同或相近的电价和离子半径, 表现出相近的地球化学行为, 在地质作用过程中往往作为一个整体进行运移, 但又因为一些个别微小差异而会导致其在地质作用过程中发生分离, 故稀土元素被广泛应用于地球化学过程示踪。本文拟对太平洋锰结核、中太平洋铁锰结壳和云南滇东南地区的典型海相沉积锰矿床及该区土壤锰结核的稀土元素地球化学进行对比研究, 探讨这几种类型锰矿床和锰沉积物的稀土元素地球化学特征和差异、稀土元素富集机制及其指示的地质意义。

我国太平洋多金属结核合同区 3 个锰结核和中太平洋 3 个锰结核各圈层样品 ΣREE 变化范围为 $(489.82\sim 1748.72)\times 10^{-6}$, δEu 范围为 1.03~1.17, δCe 为 0.97~2.83, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 0.51~0.82, Y/Ho 为 15.63~24.03。中太平洋锰结核稀土元素含量高于合同区锰结核, 稀土元素 PAAS 标准化(下同)配分模式呈现为轻重稀土分异不明显, 强的 Ce 正异常, Y 负异常, 弱的 Eu 正异常或无异常, 与大洋水成铁锰结壳的配分模式相似, 为典型的水成成因特征。合同区锰结核稀土元素配分模式与中太平洋锰结核稍有不同, 表现为重稀土相对富集, 弱正 Eu 异常或无 Eu 异常, Ce 正异常, Y 负异常, 配分曲线呈现“M”型四分组效应, 这可能由于相对较强的成岩作用影响所致。中太平洋两个铁锰结壳剖面各壳层样品均高度富集稀土元素, ΣREE 变化范围为 $(1116\sim 3001.16)\times 10^{-6}$, δEu 范围为 1.01~1.25, δCe 为 1.14~2.48, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 0.86~1.65, Y/Ho 为 12.97~31.28。铁锰结壳各壳层稀土元素配分模式总体上呈平行分布, 除部分磷酸盐壳层显示 Y 的正异常之外, 其它壳层分配曲线基本一致, 显示轻稀土富集, 强的 Ce 正异常, Y 负异常, 弱的 Eu 正异常。海洋锰结核和铁锰结壳稀土元素配分模式均与海水的配分模式明显不同, 海水的稀土配分模式呈现重稀土富集, Ce 明显亏损, Y 明显正异常。锰结核和铁锰结壳中稀土元素富集的主要原因为铁锰氧化物/氢氧化物直接从海水中吸附和沉淀稀土元素而富集。而且这些锰沉积物中自生矿物比率较大, 而自生矿物在形成过程中能大量吸附海水中的稀土元素, 致使结壳中稀土元素总量增加。稀土元素在海水中滞留的时间短(几十年至几百年)、分布的不均匀性以及氧化还原条件局部差异等因素导致不同海域和环境条件下产出的铁锰结核和结壳的稀土元素总量变化较大。

滇东南地区斗南锰矿带 4 个锰矿床(斗南白姑、斗南嘎科、老乌、大箐)锰矿石样品 ΣREE 值范围为 $(15.04\sim 155.89)\times 10^{-6}$, 明显低于大洋铁锰沉积物的稀土含量, 与大陆沉积地壳平均值接近 $(117\times 10^{-6}$, Ronov et al., 1974), δEu 范围为 0.79~1.35, δCe 为 0.74~1.22, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 0.59~1.78, Y/Ho 为 24.09~40.49。锰矿石样品稀土配分模式显示 HREE 轻度富集, 微弱的 Ce 负异常, 弱的 Eu 正异常, Y 正异常, 部分锰矿石样品 Y/Ho 比值分布在热液范围之内(现代深海热液流体: 25~50; Douville et al., 1999), 这些特征与典

基金项目: 国家自然科学基金项目(41376080)

作者简介: 符亚洲, 男, 1978 年生, 副研究员, 矿床地球化学专业。E-mail: fuyazhou@mail.gyig.ac.cn

型海洋铁锰沉积物差异明显,表明沉积成岩作用和热液作用对成矿的影响较大(Usui et al., 1997; Bau et al., 2014),稀土元素相对贫乏可能与中三叠世斗南海盆较快的沉积速率有关,而且后期成岩作用改造使部分稀土元素流失。斗南锰矿带白显、个旧土壤锰结核 ΣREE 变化范围为 $(448.93\sim 952.41) \times 10^{-6}$, 稀土含量明显高于滇东南锰矿石而低于海洋铁锰沉积物, δEu 范围为 1.07~1.39, δCe 为 1.24~1.98, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 0.56~0.93, Y/Ho 为 13.96~22.55。尽管风化淋滤成因的土壤锰结核和大洋水成铁锰结核和结壳的成矿背景与过程差异明显,但是它们却具有较为一致的稀土元素配分模式, Ce 正异常, Eu 正异常和 Y 负异常显示海相稀土配分特点。土壤锰结核稀土元素的富集与土壤锰结核的形成过程直接相关。一般认为,土壤在渍水还原条件下,铁锰氧化物还原成 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,在 MnO_2 的催化下, Fe^{2+} 快速氧化并沉积在 MnO_2 表面,土壤进一步变干,周围的活性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 又被氧化沉积在铁锰氧化物表面,干湿交替,氧化还原的反复进行,形成铁锰聚集体。长期反复的风化淋滤过程中铁锰氧化物/氢氧化物的吸附作用可能是土壤锰结核稀土元素富集的主要原因。

参 考 文 献:

- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A. et al. 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* 381, 1-9.
- Douville E, Bienvu P, Charlou JL, et al. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 627-643.
- Ronov A B, Balashov Y A, Girin Y P. 1974. Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shell and in the crust of the Earth. *Sedimentology*, 21(2): 171-193.
- Usui, A., Someya, M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. In: Nicholson, K., Hein, J.R., Buhn, B., Dasgupta, S. (Eds.), *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits: Geological Society Special Publication*, No. 119, pp. 177-198.