

《沉积地球化学应用讲座》(九)

第九讲 沉积作用过程中稀土元素的地球化学(2)

《沉积地球化学应用讲座》编写组

(成都地质学院沉积地质矿产研究所)

六、海洋沉积物中的 REE

现代海洋沉积物中的生物组分和自生成因组分直接来自海水。这些组分中 REE 的分配情况可以说明海水和沉积物相互作用过程中 REE 的分馏作用。

(一) REE 在海洋生物相中的分布

海洋生物相主要是指海洋浮游生物的碳酸盐介壳、大陆架沉积物中产出的贝壳遗骸、大洋热带水域生长的珊瑚礁、具硅质骨架深水硅藻、放射虫以及磷酸盐质鱼骨等。

Spim(1965)测量了大西洋中不同品种的有孔虫中的 REE,发现它们的 REE 配分型式与海水极为相似,也表现 Ce 异常亏损。Turekian(1973)分析了南大西洋等地的软体动物(介壳类,翼足目)中的 La、Ce、Sm 和 Eu,其绝对浓度与上述有孔虫近于一致。Piper(1974)报道了几个海洋硅藻样品,其 REE 模式像海水,但 REE 的绝对浓度比有孔虫稍大(图 9)。采自佛罗里达海湾的现代珊瑚(Schofield 和 Haskin, 1965)以及 Schever 和 Seitz(1980)分析的更新世(22 个样品)、全新世(10 个样品)珊瑚平均 La 仅约 0.08—0.052ppm, Ce 为 2.7—0.1ppm, Sm 约 0.21—0.079ppm。页岩标准化模式(图 9)更像海水, Ce 强烈亏损。

海洋生物碳酸盐中的 REE 组成,从绝对含量来说 LREE 大于 HREE,但是它们的页岩标准化模式,都呈现 Ce 的明显亏损,反映了海水的 REE 模式特点。海洋硅质生物介壳也具有相似的稀土分布模式。这表明,海洋生物中的 REE 直接来自海水,并且在海洋生物的吸收过程中 REE 并没有发生明显的分异,在很大程度上仍保持着海水稀土配分的特点。

有关生物成因磷酸盐的 REE 组成的资料不多。就目前已有的数据来看,海底鱼骨磷灰石所含的 REE 变化大,但平均含量要比一般钙质或硅质骨骸的 REE 高得多。海洋鱼骨磷灰石也具有类似于海水的模式, Ce 亦呈明显亏损,说明海洋鱼骨中的稀土也来自海水。

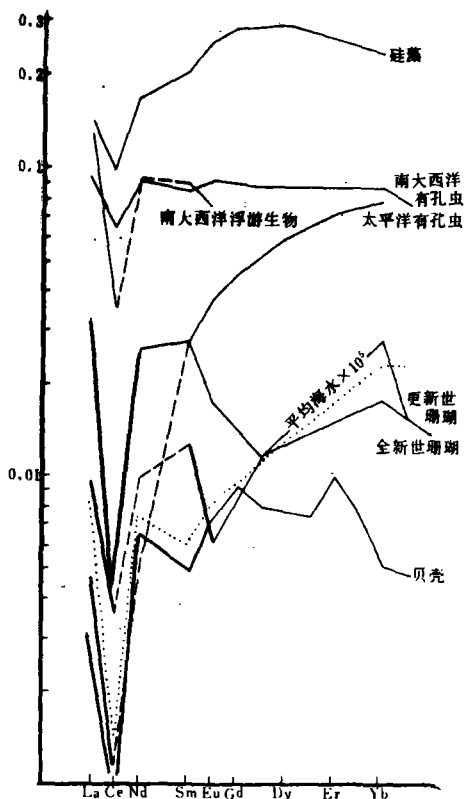


图9 生物组份的页岩标准化模式

据 Schofield 和 Haskin(1965), Elderfield (1901), Turekian 等(1972), Piper(1974), Schever 和 Seitz(1980)资料。

沉积物 REE 浓度比正常远洋沉积物低,页岩标准化模式彼此相似,表现负 Ce 异常。Kunzen-dorf 认为,三价 REE 含量与 Fe 成正相关关系,而 Fe 被认为是水成的,说明金属沉积物中的 REE 是从海水中吸收的。

洋中脊多金属沉积物的 REE 含量,首先作为最有力的证据,用来说明这些沉积物是从通过洋壳进行循环的海水热液中沉积生成的。特别是由标准化图式所呈现的负 Ce 异常,被用来作为指示沉积物的海水来源,至少指示 REE 是海水来源的。REE 在洋脊多金属沉积物中的高丰度(与海水比较而言)表明,这些沉积物肯定吸取了海水中可观数量的 REE。太平洋、大西洋中脊(Fleet, 1984)的含金属沉积物的 REE 与红海的金属沉积物中的有明显差异,这说明,在用 REE 评价热水的影响时必须谨慎从事。

2. 铁-锰结核:在世界大洋中都广泛分布着 Fe-Mn 结核和结壳。其组成主要是 Fe、Mn 的氧化物或氢氧化物,如 Todorokite 等对锰结核 REE 已进行了许多研究。

(二)自生成因组分中的 REE

自生成因组分,包括重晶石、钙十字石、蒙脱石、伊利石、磷块岩、铁-锰结核以及金属沉积物等,是海洋沉积物中最丰富的部分。有关前五类沉积物的 REE 特点,已由 Piper (1974)和 Cnrichard(1979)等进行过总结,此处不再讨论(图10,11)。下面将总结 Fe-Mn 结核和金属沉积物 REE 特征。有关这两类沉积物近年来积累了不少新的资料。

1. 金属沉积物:海底热卤水和金属沉积物的发现是深海研究最重要的成果之一。继红海热卤水池的报道之后,又相继在东太平洋隆起区发现了一系列热液喷口(Meylan 等,1981)。Courtois(1977)研究了红海金属沉积物的三个钻孔,分析了 REE 和有关元素(Th、Cr、Hf……)的分配。这些沉积物的 REE 含量低,平均 ΣREE 为 20ppm。REE 的球粒陨石标准化模式(图12)表明:LREE 强烈富集而 HREE 亏损。有的样品呈现 Eu 的正异常。这些特征与北纬13°东太平洋热液喷口群流体的 REE 极为相似(图5)。

对太平洋地区洋中脊含金属沉积物的 REE 组成也给予了极大的注意(Corliss 等, 1978; Dymond 等, 1977; Kunzendorf 等, 1985),最近系统研究了东太平洋隆起(位于太平洋板块,可可板块和纳卡兹板块三联点处)含金属的抱球虫软泥的 REE(图13)。这些

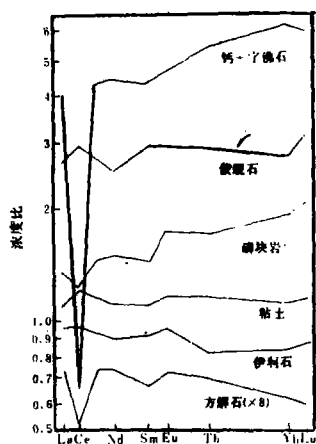


图10 REE 的页岩标准化模式

四个有孔虫(方解石),海洋磷块岩,钙十字石,北太平洋50个粘土样的平均值,其中两个粘土样(蒙脱石和伊利石)分开作图,Piper(1974)。

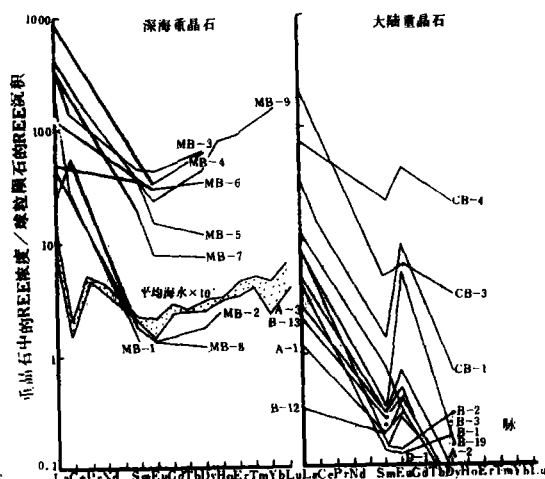


图11 重晶石的平均球粒隕石标准化 REE 模式
注意:各种类型的重晶石都具有轻REE富集,深海重晶石具下凹的形状,大陆重晶石重REE(Dy)亏损和正Eu异常(引自Cnrichard,1979)。MB—采自东太平洋和中太平洋的远洋沉积物,CB,A,B—古代沉积中热液脉、结核等。

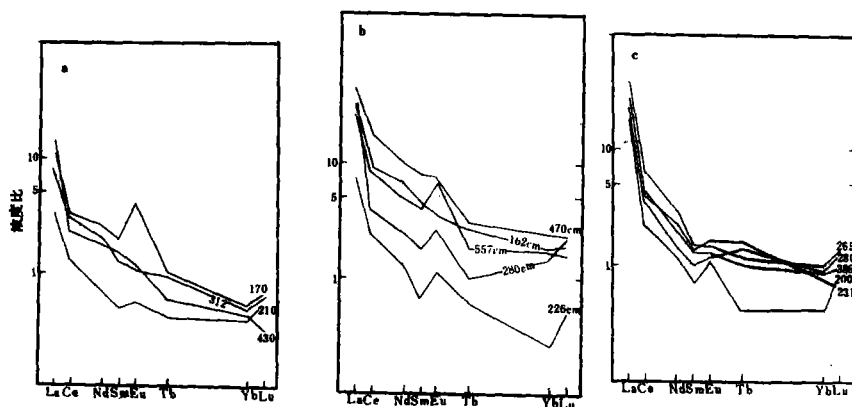


图12 红海金属沉积物的球粒隕石标准化模式

a,b—Atlantis II 钻孔,c—Chain 盆地钻孔,数字示采样深度。

REE,特别是它们富Ce,其标准化图式以呈现Ce的正异常为特征(见图14、15、16、17),但也有个别例外,无Ce异常或有负异常。

Piper(1974)在其重要的研究中指出:来自太平洋和部分大西洋、印度洋的Fe-Mn结核,REE页岩标准化模式有两种类型:水体深度小于或接近于3000m到3500m的结核,相对于Sm、En和Tb,La、Nd和Yb、Lu富集,配分曲线呈下凹的形态。而深度大于3000m的结核中中组REE富集,相应地,轻REE(Ce除外)和重REE亏损(图14,15),形成一个上凸的曲线。后来,Addy(1979)对大西洋北部的深水(>5000m)结核和微结核(<2mm),Elderfield等(1981)对太平洋的深水结核(>5000m)所做的分析都支持了这个结论。

Piper(1974)认为,浅水结核的模式与海水极为相似而与海底火山岩不同,说明结核中

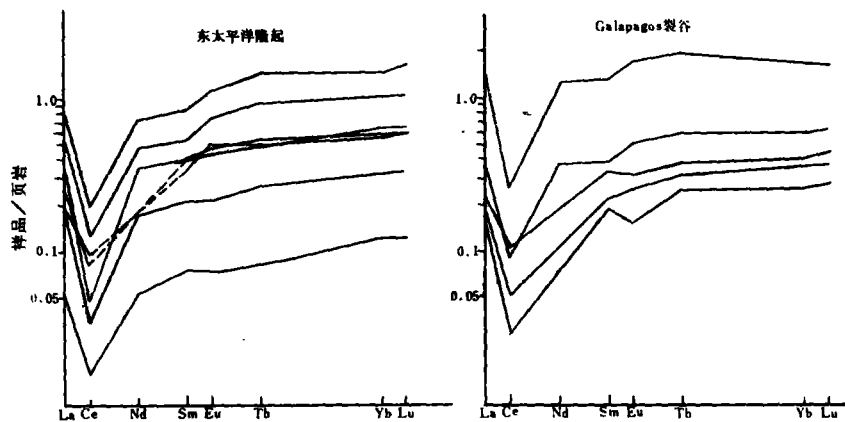


图13 东太平洋隆起区和 Galapagos 裂谷系表层金属沉积物对北美页岩(NAS)标准化的 REE 模式(引自 H.Kunzendorf 等, 1985)

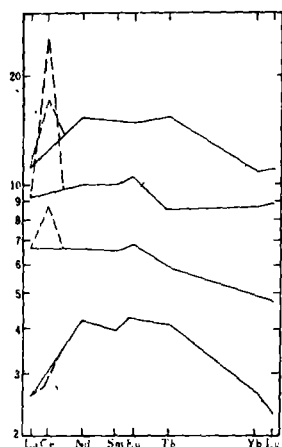
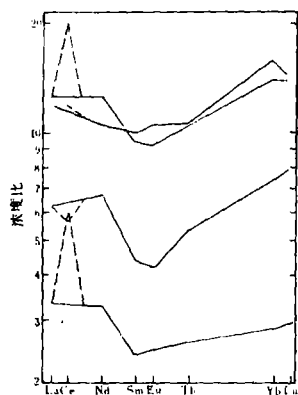


图15 水深大于3000m的太平洋地区的结核的页岩标准化模式(Piper, 1974)。

图14 水深小于3000m的太平洋地区的结核的页岩标准化模式(Piper, 1974)

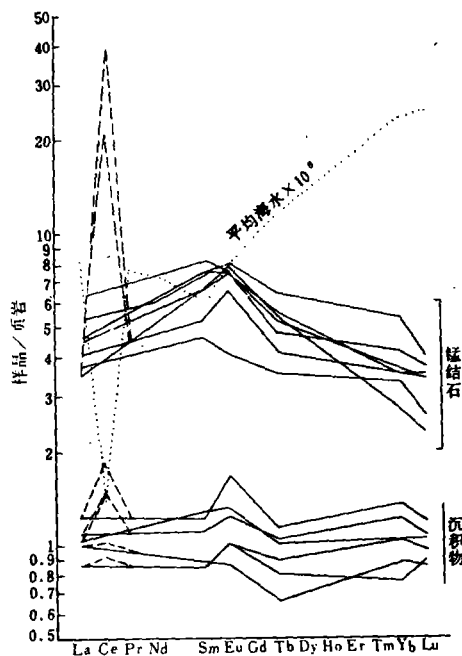


图16 大西洋西北部的 Fe-Mn 结核和其它粘土沉积物的页岩标准化 REE 模式。

所有样品均采自水深大于5000m的地区(REE数据引自 Addy, 1979),结核与微结核在矿物形态和内部结构方面相似。但微结核分布范围大,而结核一般产于沉积剖面上部。

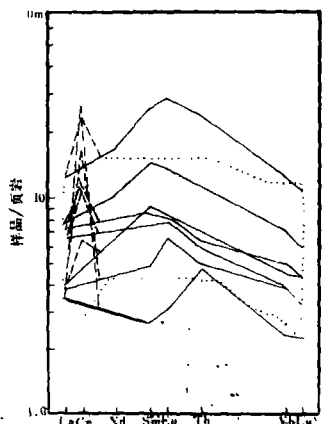


图17 大西洋北部 Fe-Mn 微结核 (<2mm)的页岩标准化模式。

点线框内为太平洋深水结核的 REE 模式的变化范围(Piper, 1974)

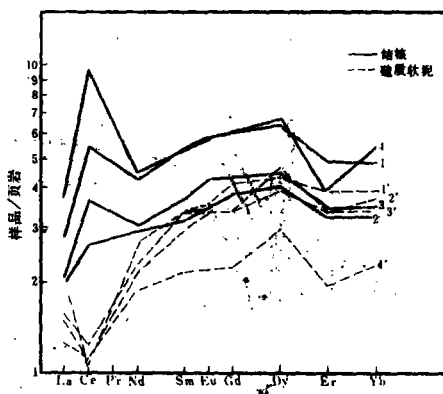


图18 中太平洋区 Fe-Mn 结核及共生硅质软泥的页岩标准化 REE 模式。

样品采自北纬 $8^{\circ}20' - 11^{\circ}51'$, 西经 $153 - 167^{\circ}50'$, 水深 $>5000\text{m}$ 。图中曲线号表示成对结核/共生沉积物, 数据引自 Elderfield, 1981)

的 REE 是从海水来的, 并没有发生强的分馏作用。而深水结核与海水 REE 模式呈镜面映象 (图15), 表明在海洋环境中 REE 在进入结核时发生了分馏。结核 REE 模式的转化深度在水深 $3000 - 3500\text{m}$ 处, 这与生物的溶解分跃面 (lysocline) 深度一致。推测方解石、文石或其它生物成因物质吸收了海洋水体中的 REE, 并向下搬运到补偿面时发生溶解, 从而造成 REE 再次进入溶液, 这些 REE 又进入深水结核中, 形成特征的深水 REE 模式。但是①浮游生物介壳 REE 丰度低, 不足以提供结核中所需要的量; ②有孔虫等具 Ca 质壳骨骼中 REE 模式与海水类似, HREE 富集 LREE 亏损, 它们重新溶解不会仅加强中组 REE 的含量。

Elderfield (1981) 研究了太平洋赤道附近的深水结核。这里产出的结核与硅质软泥共生。其页岩标准化模式与 Piper 的深水结核相似 (图18)。但结核中 REE 含量和共生硅质软泥的 REE 含量线性相关 (除 Ce 外)。结核中富铁相 REE 含量的标准化图式与海水的呈镜像关系, 而富磷相的 REE 含量的图式与生物成因的磷灰石平行。他们总结出 REE 的三种来源: ① REE 有直接的海水来源, 通过三价 REE 氢氧化物直接沉淀, 以及通过与铁胶粒或其它结核状相的共沉淀方式而结合于结核中的氢氧化物中; ② REE 虽有海水来源, 然而通过它们从深海生物载体相的解脱之后的共沉淀作用被结合的, 这种生物相是方解石或鱼骨磷灰石, 也可能是无机颗粒; ③ REE 来源于其主体相为无机碎屑的底层沉积物, 通过表面交换作用被结合到结核中。

七. REE 在沉积岩石学研究中的应用

(一) 沉积盆地物源区和构造背景分析

一般认为, 稀土元素是不活泼的, 在沉积过程中只有轻微变化。地槽区和地台区相比, 风化条件普遍较差, REE 分异较小。因此, 源岩的 REE 特征被如实的保存在由浊流和重力流作用沉积的复理石式沉积物中。

表6 鉴别沉积盆地构造背景的杂砂岩的最有效的 REE 参数

构造背景	源区类型	REE 参数						
		La	Ce	Σ REE	La/Yb	La _N /Yb _N	Σ LREE/ Σ HREE	Eu/Eu*
大洋岛弧	未切割的 岩浆弧	8±1.7	1.9±3.7	58±10	4.2±1.3	2.8±0.9	3.8±0.9	1.04±0.11
大陆岛弧	切割的岩 浆弧	2.7±4.5	5.9±8.2	146±20	11.0±3.6	7.5±2.5	7.7±1.7	0.79±0.13
安第斯型 大陆边缘	基底隆起	37	78	186	12.5	8.5	9.1	0.60
被动边缘	克拉通内 构造高地	39	85	210	15.9	10.8	8.5	0.56

Bhatia(1985)研究了澳大利亚东部五个古生代岩系的杂砂岩和泥岩样品。讨论了沉积岩的 REE 特征,源区类型和构造背景之间的关系。他发现,随着源区从安山岩到英安岩向花岗一片麻岩到古老沉积岩的变化,石英含量增加,化学上不稳定的(斜长石与火山碎屑)颗粒减少。相应地,在杂砂岩中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比值增加,同时 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 增高, Eu/Eu^* 降低。这样,占优势的源岩从安山岩到英安岩向花岗一片麻岩和沉积岩的变化,反映到了杂砂岩的 REE 特征上。

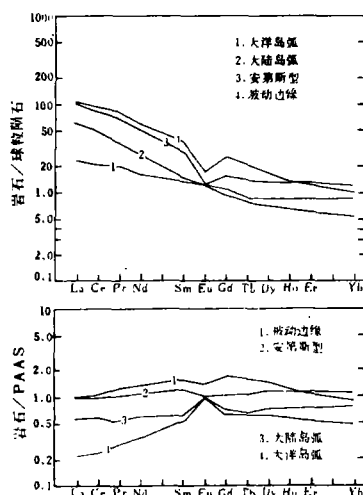


图19 各种构造背景杂砂岩的球粒陨石标准化的后太古代平均澳大利亚页岩的鉴别曲线 (据 M. R. Bhatia, 1985)。

Bhatia(1985)采用几个 REE 参数(表6),将杂砂岩与不同构造背景的安山岩、玄武岩、被动大陆边缘的沉积岩系进行类比,阐明了沉积盆地的源区和构造环境。他得出结论是地槽带的浊流沉积岩因源区类型和构造背景的不同,在 REE 特征上呈现出很大的变化。鉴别大洋岛弧型杂砂岩的标准是:REE 丰度低, La_N/Yb_N 值低(平均 $\text{La} = 8\text{ppm}$, $\text{Ce} = 19\text{ppm}$, $\Sigma\text{REE} = 58\text{ppm}$, $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 2.8$),球粒陨石模式平滑,无 Eu 异常(平均 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.0$)。来源于拉斑玄武岩岛弧火山岩的沉积物,其 REE,特别是 LREE 可能更低。在 PAAS 标准化曲线图上,可借助 LREE 的高度亏损和由正的 Eu 异常来鉴别这些沉积物(图19)。类似的 REE 模式还见于某些非造山玄武岩(E 型洋中脊玄武岩),但在这种环境中通常不存在厚层的浊流沉积岩系。大陆岛弧(以及在薄的大陆边缘上发育的岛弧)的杂砂岩显示出很大的变化,然而根据它

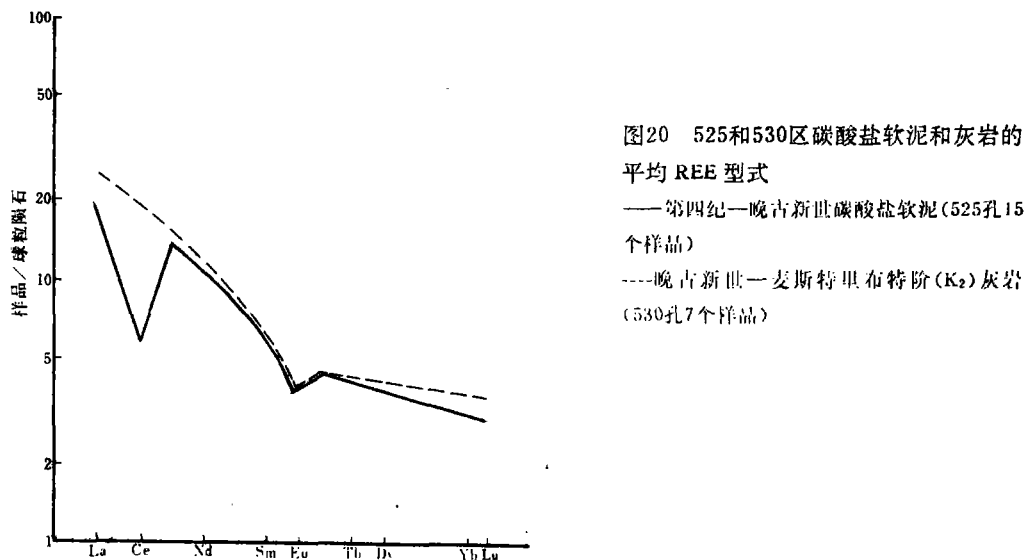
们较高的 LREE(平均 $\text{La} = 27\text{ppm}$, $\text{Ce} = 59\text{ppm}$, $\Sigma\text{REE} = 146\text{ppm}$),较高的 La_N/Yb_N 比值和小的负 Eu 异常(平均 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.79 \pm 0.13$)可与大洋岛弧相区别。在安第斯型厚的大陆边缘、被动边缘、克拉通内盆地和地台盆地上沉积的沉积岩具有上地壳(PAAS)的模式,仅仅根据 REE 特征不能区分。

(二)REE 中个别元素的异常是沉积环境氧化-还原电位的指标

海相化学沉积物中 REE 的 Ce、Eu 异常类型可作为研究古海洋水氧化还原条件的指示

标志。

Y. L. Wang 等(1986)在研究南大西洋深海沉积物的稀土元素地球化学时发现,从晚古新世到始新世的碳酸盐样品中,Ce 的亏损逐渐加大(图20)。这表明在60至54百万年时间内底层海水氧化还原条件发生了从还原到氧化的逐渐变化。碳酸盐中逐渐明显的异常说明在晚坎佩尼阶(K₂)(65百万年)南大西洋的底层海水为停滞和缺氧环境。在大约54百万年时,海水变为氧化环境,并与现在世界海洋水的氧化还原条件相似。这与南大西洋的扩张和阻碍水循环的海岭下沉是吻合的。



Shimizil 和 Masnda(1977)在研究现代深海燧石时也发现特征的负 Ce 异常,他们也认为海洋环境的氧化还原条件是造成 Ce 与其它 REE 分异的主要原因。

Fryer(1977)认为,碎屑沉积岩的 REE 含量反映了源区岩石变化,而化学沉积物可能对海水或大气圈的状态给以最好的估价。

从图21,22可以看出,早元古代(19—23亿年)化学沉积物具有正常到稍有富集的 Eu 含量;而晚元古代和显生宙富 Fe 的沉积物都显示出与它们同时代沉积的碎屑岩同样的 En 亏损;太古代的化学沉积则明显富 En。因此,En 行为的变化发生在800—1900百万年之间,这相当于游离氧进入大气圈的时间,海水大约从这个时候开始由还原状态变化为氧化状态。

八. 结语

REE 地球化学在沉积体系中的应用仍处于初期阶段,要对参与沉积、成岩作用的各种对象进行全面的评价,有待于资料的进一步积累。但是,初步的研究结果表明,在阐述沉积岩系的形成历史时,REE 的地球化学行为,尤其是与同位素等研究手段结合起来,将成为一个有力的工具。

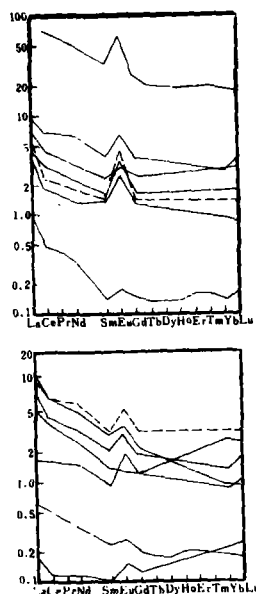


图21 太古代铁建造和其它化学沉积物的球粒陨石标准化 REE 模式 (Fryer, 1977)。

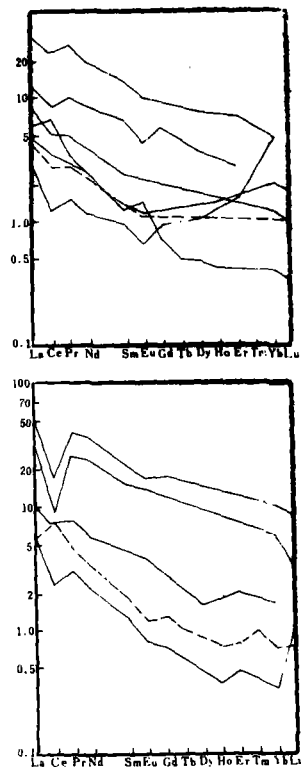


图22 元古代建造和其它化学沉积物的球粒陨石标准化 REE 模式 (Fryer, 1977)。

编后

《沉积地球化学应用讲座》共九讲,至此已全部结束。限于我们的编辑水平和有关沉积地球化学知识水平,其中问题一定不少,请读者不吝指教和帮助。同时,亦再次向讲座编写组同志们的辛勤劳动和与我们的通力合作表示谢意。

本刊编辑部
1989年3月