

张颖, 杨宝菊, 李传顺, 等. 南大西洋热液沉积物的不同相态提取方法与元素赋存状态[J]. 海洋学报, 2021, 43(3): 90–104, doi:10.12284/hyxb2021057

Zhang Ying, Yang Baoju, Li Chuanshun, et al. Sequential extraction procedure and element occurrence states of hydrothermal sediments from the South Atlantic Ridge[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(3): 90–104, doi:10.12284/hyxb2021057

## 南大西洋热液沉积物的不同相态 提取方法与元素赋存状态

张颖<sup>1,2,3</sup>, 杨宝菊<sup>1,2,3</sup>, 李传顺<sup>1,2,3</sup>, 王小静<sup>1,2,3</sup>, 汪虹敏<sup>1,2,3</sup>, 刘季花<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;  
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 本文对采自南大西洋受不同程度热液活动影响的表层沉积物样品进行了元素和矿物组成分析, 并对热液沉积物的碳酸盐相、Fe-Mn 氧化物相和残渣态进行了一系列顺序提取实验。选用不同浓度的盐酸羟胺 (HH) 和醋酸 (HAc) 混合溶液对样品的 Fe-Mn 氧化物相进行提取, 通过分析不同实验条件下 Fe-Mn 氧化物相 Ti/Nd、Ti/Pb 比值和 Fe-Mn 氧化物相、残渣态的稀土元素 (REE) 标准化配分模式及 Ce 和 Eu 异常值, 确定了不同类型热液沉积物样品 Fe-Mn 氧化物相提取的理想试剂条件均为 0.5 mol/L HH 和 25% HAc 混合溶液。研究表明, 受热液活动影响程度越高, 沉积物中 Fe、Cu、Zn 等元素含量越高, Ca、Sr、Ba 含量呈相反趋势, Mn、Pb 和 REE 未受热液活动明显影响; 随着受热液活动影响增强, Ca、Sr、Nd 在 Fe-Mn 氧化物相中所占比例增加, 在残渣态中降低, Mn、Co、Ni 和 Zn 呈相反趋势, Cu 在碳酸盐相所占比例增加, 在残渣态中降低, Pb 赋存状态不受热液活动影响, 主要赋存于 Fe-Mn 氧化物相; REE 主要赋存于残渣态, 沉积物受热液活动影响越明显, 残留相对 REE 富集能力越强, 残渣态 REE 球粒陨石标准化配分模式表现为 LREE 相对富集越来越不明显的特征。本文研究为进一步了解南大西洋热液沉积物特征和热液活动对沉积物元素赋存状态影响提供了方法和地球化学数据支持。

**关键词:** 南大西洋; 热液沉积物; 相态提取; 元素赋存状态

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)03-0090-15

### 1 引言

海底热液沉积物是形成于洋中脊和弧后盆地等海底热液活动区的一种富含 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 等元素的未固结深海沉积物, 由热液流体携带的细小颗粒物、热液烟囱体垮塌碎屑、火山碎屑、生物壳体 and 陆源物质组成。不同构造环境的热液区为热液沉积

物提供了不同物源, 导致不同海区热液沉积物组成有差异。近年来, 在南大西洋中脊发现了若干热液活动区<sup>[1-3]</sup>, 目前对南大西洋中脊热液活动区的构造环境、地质特征<sup>[4-5]</sup>和成矿作用<sup>[6]</sup>等有了一定认识, 相关的调查发现, 南大西洋热液区主要发育在洋脊轴部新生火山脊、非转换不连续带、裂谷壁、内角高地等构造位置, 热液成矿的物质主要来源于基性岩洋壳; 对该

收稿日期: 2020-02-14; 修订日期: 2020-06-28。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40976038); 国际海域资源调查与开发“十三五”规划项目(DY135-S2-2-03, DY135-S2-2-01); 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室开放基金资助项目(MGQNLN-KF201815); 国家重点基础研究发展计划(2013CB429704)。

作者简介: 张颖(1986—), 女, 山西省晋中市人, 主要从事海洋沉积物元素与同位素分析研究。E-mail: zhangyinghj@163.com

\* 通信作者: 刘季花(1965—), 女, 研究员, 主要从事海洋沉积地球化学方面研究。E-mail: jihliu@fio.org.cn

区域热液硫化物<sup>[7-9]</sup>也进行了一定的研究,揭示硫化物以网脉矿、烟囱体、块状硫化物丘等形式产出,部分块状硫化物富集Cu、Zn、Co等金属,具有潜在经济价值。相比之下,由于针对热液沉积物中不同组分的提取尚未建立统一方法,有关南大西洋热液沉积物元素地球化学组成和元素赋存状态方面的数据资料仍然十分有限,仅有少数关于热液沉积物中常、微量及稀土元素含量及分布的报道<sup>[10-11]</sup>。

将沉积物中不同结合形态元素相分离的顺序萃取方法是研究沉积物源和沉积环境的重要手段<sup>[12]</sup>。铁锰氧化物结合态是热液源组分在沉积物中的主要赋存形式<sup>[13]</sup>。研究认为,铁锰氧化物通过对周围水体中元素的清扫作用,可从周围海水获得大量元素,所以沉积物中的自生铁锰氧化物组分记录了同时期周围海水的元素和同位素信息,可用于揭示沉积物来源和运输机制、指示洋流循环等<sup>[14-16]</sup>。采用顺序提取法对热液沉积物中的铁锰氧化物相进行提取可获得丰富的海底热液信息。目前,学者们在Bayon等<sup>[14,17]</sup>沉积物顺序提取实验方法的基础上,对冲绳海槽中部<sup>[13]</sup>、胡安·德·富卡洋中脊(Juan de Fuca Ridge)<sup>[18]</sup>和东太平洋海隆<sup>[19-20]</sup>等区域采集的受热液活动影响沉积物进行了顺序提取分析,来评估热液活动对沉积物的元素地球化学贡献和赋存状态的影响,并根据相关信息来推断海水与热液两个端元的混合过程。张颖等<sup>[21]</sup>针对不同成因类型海洋沉积物样品进行了相态提取条件实验,结果表明,不同类型样品Fe-Mn氧化物相提取的理想试剂条件是有区别的,热液沉积物受到了海底热液作用影响,与普通深海沉积物的元素赋存状态存在较大差别,所以针对不同类型热液沉积物进行条件实验来建立最佳实验流程很有必要。目前还未有人针对南大西洋热液沉积物开展不同相态提取方法的研究。

本文针对南大西洋受不同程度热液活动影响的沉积物建立了不同相态提取方法,依次对热液沉积物的碳酸盐相、铁锰氧化物相和残渣态进行提取,分析了南大西洋不同类型热液沉积物的元素组成及其在不同相态中的分布特征,评估了热液活动对南大西洋沉积物元素组成及赋存状态的影响。

## 2 地质背景、样品及方法

### 2.1 地质背景与样品描述

本文研究所用的3个表层沉积物均采自南大西洋洋中脊热液活动区,分别于2012年大洋26航次、2015年大洋33航次采用电视抓斗获得。其中,样品

26II-04位于热液活动区北部,采样点位于洋中脊一处转换断层与洋脊交汇处,附近广泛发育枕状熔岩和玄武岩角砾,硫化物和岩石蚀变明显<sup>[4]</sup>,取样站位距离热液喷口约1.1 km,取样水深3 149 m,样品类型为黏土和烟囱碎屑混合物,颜色呈红褐色,无特殊气味。样品26V-04也位于该热液活动区北部,采样点位于洋中脊中央裂谷的新火山脊上,附近整体地形起伏较大,发育多处陡坎、悬崖,海底覆盖枕状玄武岩,局部可见薄层沉积物<sup>[8]</sup>,并发现多处活动的硫化物烟囱体,硫化物以黄铁矿为主,含少量黄铜矿和闪锌矿<sup>[22]</sup>,取样站位距离热液喷口约0.7 km,取样水深3 032 m,样品类型为黄褐色钙质黏土,钙质生物为有孔虫和翼足类生物碎屑,另外还有少量褐色火山玻璃及黑色微结核。样品33II-12位于该热液活动区南部,采样点附近发育玄武岩、硫化物以及热液沉积物,硫化物蚀变严重,表面覆盖红色铁氧化物,取样站位距离热液喷口约8 km,取样水深2 764 m,样品类型为黄褐色钙质黏土。

### 2.2 矿物组成分析

采用日本理学的D/max 22500型转靶X射线衍射仪对3个沉积物样品进行X射线粉晶衍射分析(XRD),测试工作在自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室完成。

### 2.3 热液沉积物相态提取方法

研究区热液沉积物主要由碳酸盐相、铁锰氧化物相和残渣态组成。各相的提取方法都是建立在Bayon等<sup>[14]</sup>与Gutjahr等<sup>[16]</sup>改进方法基础上的,具体分析流程如下:

(1)碳酸盐相:准确称取5份烘干后沉积物样品0.5~1.5 g(根据实际样品情况),置于50 mL聚丙烯离心管中,根据样品碳酸盐含量,分两次加入40~60 g 10%的醋酸(优级纯,美国Sigma-Aldrich西格玛奥德里奇,文中缩写为HAc)溶解,并进行振荡处理约4 h,以3 500 rad/min的转速离心分离20 min,将离心后上清液通过硝酸钾纤维滤膜(0.45 μm)进行过滤,过滤后溶液置于聚四氟乙烯杯中,蒸干,定容至50 mL待测。加入约40 g去离子水于残余物中,搅拌后再次离心2~3次;并将离心管干燥称重,残渣用于下一步提取。

(2)铁锰氧化物相:在上步得到的残余物中分别加入25 g不同浓度的盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OH·HCl,文中缩写为HH)与体积分数为25%醋酸(HAc)的混合溶液,做2个空白样,置于90 °C的水浴锅中加热3 h,每隔30 min搅拌一次。离心分离,将离心后上清液通过硝

酸钾纤维滤膜(0.45  $\mu\text{m}$ )过滤,过滤后溶液置于聚四氟乙烯杯中,蒸干,以 2%  $\text{HNO}_3$  定容至 10 mL 待测。残余物用去离子水洗至中性。

(3)残渣态:将第 2 步的残渣蒸干后研磨均匀,准确称取 50 mg 样品于 PTFE 内胆中,分别加入 1.5 mL  $\text{HNO}_3$  和 HF,拧紧盖放入不锈钢套内,置于烘箱内 190 $^\circ\text{C}$  加热 48 h。冷却后取出 PTFE 内胆,置于电热板上加热蒸干两次,加入 3 mL 高纯  $\text{HNO}_3$ (1 : 1, V/V)和 0.5 mL 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 Rh 内标溶液。拧紧盖放入不锈钢套内,置于烘箱内 150 $^\circ\text{C}$  加热 12 h。冷却后取出 PTFE 内胆,转移至 100 mL PET 瓶内,用 2% 的  $\text{HNO}_3$  定容,摇匀待测。

本文采用体积分数为 25% 的 HAc 分别配置 5 个不同浓度(2.0 mol/L, 1.0 mol/L, 0.5 mol/L, 0.25 mol/L, 0.1 mol/L)的 HH 溶液对沉积物中的 Fe-Mn 氧化物相进行提取。实验所用试剂均为优级纯。

#### 2.4 主、微量元素分析

采用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES, iCAP6300, 美国 Thermo Fisher 公司)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, X series II, 美国 Thermo Fisher 公司)分别对全岩样品、除碳酸盐后样品及淋滤出碳酸盐、Fe-Mn 氧化物提取液和残渣态样品进行常、微量元素测试。

全岩样品、除碳酸盐后样品、碳酸盐相提取液、铁锰氧化物提取液和残渣态中主量元素及部分微量

元素(Ba、Co、Cr、Cu、Sr、Zn 和 Zr)的浓度采用 ICP-OES 测试,稀土元素和其他微量元素的浓度采用 ICP-MS 测定,分析工作均在自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室完成。

使用美国 SPEX CertiPrep 公司生产的 Multi-element solution 1、Multi-element solution 2 和 Multi-element solution 4 三种多元素混合标准溶液逐级稀释的方法配制混合标准系列溶液,介质为 2%  $\text{HNO}_3$ 。ICP-OES 和 ICP-MS 均采用 2%  $\text{HNO}_3$  为空白,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。然后对样品溶液及标准监控溶液进行测定。测试的标准监控溶液 REE 和微量元素测试相对误差为 0.1%~7.5%,主量元素为 0.5%~5.0%。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 矿物组成

样品的 X 射线衍射结果显示(图 1),样品 33II-12 和 26V-04 矿物组成基本相似,33II-12 主要由方解石和少量岩盐组成,26V-04 站点除了方解石、岩盐外,还包含少量斜长石、石英。样品 26III-04 主要由绿泥石,少量黄铁矿以及针铁矿、磁铁矿和赤铁矿等铁的氧化物、斜长石、岩盐组成。

#### 3.2 热液沉积物全岩和非碳酸盐组分地球化学组成

热液沉积物全岩及非碳酸盐组分的常、微量及稀土元素含量见表 1。

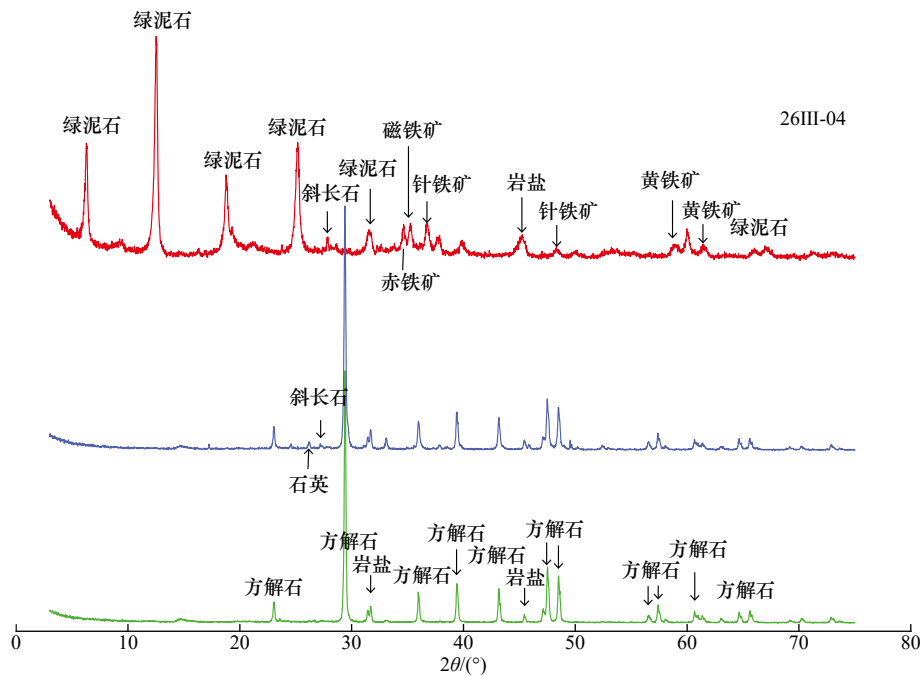


图 1 南大西洋不同类型热液沉积物样品 X 射线衍射图

Fig. 1 The XRD patterns of different sediment samples from the South Atlantic

表1 样品全岩及非碳酸盐组分化学分析结果

Table 1 The chemical composition of three sediment samples and the carbonate-free fraction

	样品号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Ti	Al/Ti	Ba	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	V	Mo
全样	33II-12	1.00	48.33	1.94	0.31	1.78	0.75	0.18	446	42.3	162	1 620	15	19	69	22	6.35	38	1.62
	26V-04	3.49	41.31	4.17	0.30	2.31	1.91	0.17	2 092	31.5	300	1 734	23	27	416	112	37	83	1.16
	26III-04	13.33	0.84	25.80	0.21	1.32	15.43	0.21	5 071	49.7	9.67	52	110	84	10 012	976	163	433	16.12
非碳酸盐	33II-12	11.99	2.35	23.36	1.56	1.00	3.70	1.92	4 826	-	1 765	143	150	140	791	233	84	612	15.72
	26V-04	13.23	7.66	17.39	0.48	1.84	5.59	0.69	8 514	-	1 175	181	86	100	1 805	314	166	472	4.42
	26III-04	10.33	0.50	25.16	0.21	0.31	13.16	0.21	5 340	-	1.98	10	100	83	5 259	944	189	581	13.10

	样品号	Pb	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
全样	33II-12	11.85	1.15	0.32	11.85	14.10	2.75	11.06	2.43	0.60	2.42	0.41	2.63	0.50	1.38	0.21	1.19	0.18	15.90
	26V-04	23.93	0.90	0.36	10.55	13.63	2.61	11.19	2.62	0.77	2.69	0.48	3.03	0.59	1.74	0.26	1.54	0.24	18.13
	26III-04	12.57	0.55	4.79	5.33	10.68	1.92	9.22	2.90	0.79	3.32	0.67	4.67	0.91	2.81	0.41	2.49	0.42	25.01
非碳酸盐	33II-12	145	10.96	1.31	36.31	169	8.68	34.23	6.99	1.99	7.15	1.23	7.87	1.53	4.41	0.69	4.26	0.66	44.15
	26V-04	107	2.67	0.62	14.64	48.24	4.14	18.03	4.57	1.59	4.96	0.96	6.32	1.27	3.63	0.58	3.54	0.56	32.45
	26III-04	12.91	0.53	4.42	4.56	9.82	1.66	8.16	2.59	0.67	2.84	0.64	4.45	0.91	2.60	0.41	2.55	0.42	23.93

注:氧化物单位为%,其他元素单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

不同站位全样元素组成显示(图2),样品26III-04的Fe、Cu、Zn等元素含量明显高于样品26V-04和33II-12,样品33II-12和26V-04的Ca、Sr、Ba含量明显较高,其中CaO含量都在40%以上,这与样品XRD结果一致,主要与方解石组成有关。

对于碳酸盐组分含量高的样品,常规全样分析会对其他组分产生稀释作用<sup>[23]</sup>,进而掩盖其所蕴含的地质作用信息,所以为了去除碳酸盐组分的“稀释效应”,进而识别热液活动信号,对样品的非碳酸盐组分进行了分析。样品非碳酸盐组分各元素含量显示,样品33II-12和26V-04均含有高的Fe,含量为23.36%和17.39%,与26III-04中Fe含量(25.2%)无明显差别,此外33II-12和26V-04的Mn、Cu、Pb、Zn含量也较高,分别为1.92%和0.69%、791  $\mu\text{g/g}$ 和1 805  $\mu\text{g/g}$ 、145  $\mu\text{g/g}$

和107  $\mu\text{g/g}$ 、233  $\mu\text{g/g}$ 和314  $\mu\text{g/g}$ 。其中,Mn和Pb的含量高于26III-04中的含量(0.21%,12.91  $\mu\text{g/g}$ ),Cu和Zn的含量低于26III-04中的含量(5 259  $\mu\text{g/g}$ ,944  $\mu\text{g/g}$ )。但33II-12和26V-04中Sr和Ba含量远高于26III-04。非碳酸盐组分分析结果说明,样品26V-04中尽管含有大量的钙质生物,但是也受到了来自热液区热液物质的贡献;样品33II-12附近当时虽暂未发现热液活动,但样品地球化学数据显示该样品金属元素Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd等略高于周围样品,推测有潜在热液活动存在,并且对附近沉积物产生了影响,随后在该区域附近发现了新热液区。

研究认为受热液活动影响海区附近沉积物与非热液区相比,金属元素含量有明显差别。冲绳海槽热液区附近沉积物较非热液区明显富集Fe、Mn、Cu、

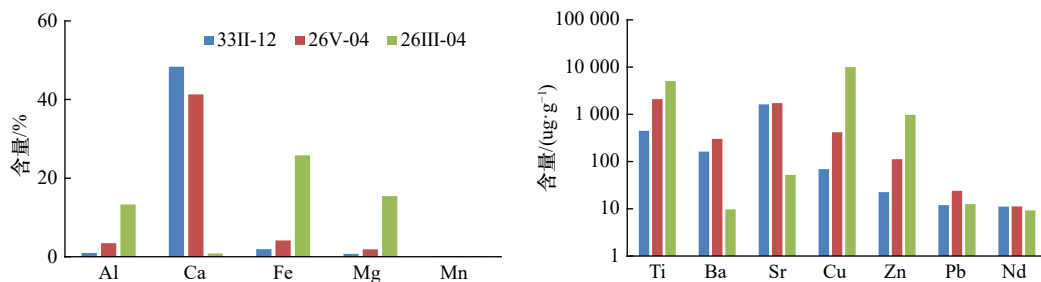


图2 不同站位样品元素含量变化

Fig. 2 Changes of element contents of three samples from different areas

Pb、Zn、As 等元素<sup>[24-25]</sup>。东太平洋海隆 13°N 附近喷口沉积物比远端沉积物更富集 Fe、Cu 和 Zn 元素<sup>[20]</sup>，南大西洋中脊越靠近热液区沉积物中 Fe、Mn、Cu、Zn、V、Co 元素含量越高<sup>[11]</sup>。将研究样品全样的元素含量进行对比可以看出，元素 Fe、Cu、Zn 的含量变化从大到小依次为 26III-04、26V-04、33II-12，而 Ca、Sr、Ba 的含量呈相反的趋势，与 Xin 等<sup>[11]</sup>的研究结果基本一致。样品 26III-04 与 26V-04 都在热液喷口附近，33II-12 较远，但通过肉眼观察和 XRD 全岩矿物组成看出，样品 26V-04 和 33II-12 受热液活动的影响不显著，样品 26III-04 沉积物中的烟囱碎屑及全岩矿物组成中的硫化物和铁的氧化物组成说明，该样品明显受到了热液活动的物质贡献。结合样品的 XRD 分析结果及上述元素含量的变化可很好地反映样品受热液活动影响程度从大到小依次为 26III-04、26V-04、33II-12。

热液活动未对南大西洋表层沉积物中 Mn、Pb 和稀土元素含量产生明显影响，这与冲绳海槽中部热液活动对沉积物中 Mn、Pb 元素有重要贡献明显不

同<sup>[26]</sup>。热液区沉积物 26III-04 中 Fe 的含量与冲绳海槽中部取得的热液沉积物中含量(25.3%~29.1%)基本一致<sup>[27]</sup>。

### 3.3 热液沉积物样品不同相态提取实验条件优化

#### 3.3.1 回收率分析

回收率分析可以反映处理流程中元素的丢失、污染以及复杂操作过程代入的误差，是衡量数据质量的重要参数<sup>[13]</sup>。分别选取碳酸盐含量高的样品 26V-04 和含量低的样品 26III-04，进行不同浓度 HH 条件下 Fe-Mn 氧化物相提取的回收率计算(表 2)，各特征元素的回收率基本在 80%~120% 之间。说明样品的整个处理流程中各元素基本未发生丢失和污染，实验数据是可靠的。

#### 3.3.2 碳酸盐相提取的醋酸浓度选择

由于样品 26III-04 的碳酸盐含量较低(约为 5.5%)，本文对 HAc 浓度变化对提取出的该样品碳酸盐相各元素浓度影响进行了研究。分别采用浓度为 5% 和 10% 的 HAc 对样品中碳酸盐相进行提取，图 3 给出了代表性元素含量随 HAc 浓度的变化，可以看出，

表 2 不同实验条件下元素回收率 (%)

Table 2 The recovery rate of elements under different experimental conditions (%)

样品号	C(HH)/(mol·L <sup>-1</sup> )	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Nd
26V-04	2	94.7	112.1	92.0	94.7	90.1	95.7	93.7	83.3	122.9	96.7	90.0	122.6	100.8	87.1
	1	93.1	111.9	88.4	93.3	91.4	89.9	93.6	86.1	122.2	96.5	87.2	123.0	97.7	86.2
	0.5	89.4	111.4	88.4	90.5	88.5	88.3	93.5	82.1	119.3	96.1	89.4	112.3	98.3	85.5
	0.25	95.3	112.0	93.2	98.0	92.6	97.1	93.6	87.7	129.3	100.0	91.8	124.6	90.6	88.8
	0.1	91.3	111.4	97.6	88.6	91.1	94.4	93.8	84.1	121.0	111.9	97.9	116.1	121.1	91.2
26III-04	2	102.1	107.0	98.4	100.5	95.8	97.3	98.2	94.6	97.9	92.9	97.9	116.7	92.5	91.5
	1	88.5	98.3	98.2	92.0	95.4	97.6	93.9	92.6	100.0	92.2	97.9	121.1	91.7	92.9
	0.5	95.2	97.4	98.0	95.4	95.7	97.3	93.7	91.5	97.4	93.5	98.4	116.7	91.9	94.4
	0.25	101.8	93.0	97.5	102.2	94.5	97.5	91.7	92.7	99.5	92.8	98.6	123.6	90.0	94.3
	0.1	104.0	92.3	101.5	101.3	96.7	100.5	93.0	92.9	104.9	95.4	102.4	119.6	100.0	94.0

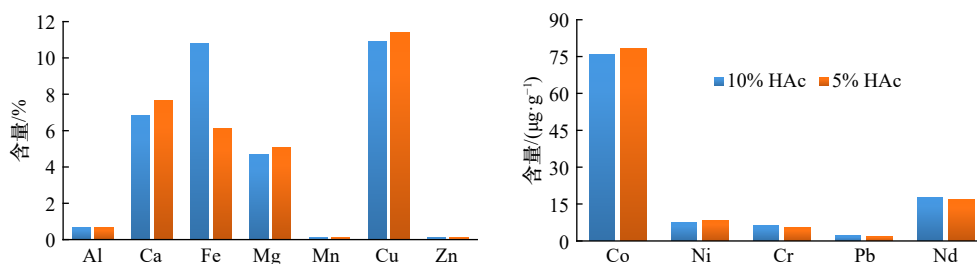


图 3 热液沉积物样品 26III-04 碳酸盐相中各元素含量随醋酸浓度变化

Fig. 3 Changes of element contents in carbonate phase with the concentration of acetic acid of sample 26III-04

HAc 在 5% 和 10% 浓度条件下, 除 Fe 外, 其他元素含量基本相同, 说明 HAc 浓度对碳酸盐相 Fe 的提取影响较大, Fe 的赋存状态不稳定。碳酸盐相中其他元素在 5% HAc 浓度条件下已经得到完全提取, HAc 浓度升高不会将非碳酸盐组分的元素提取到碳酸盐相中。

### 3.3.3 不同实验条件下热液沉积物各相态元素提取率及浓度变化

表 3 给出了不同实验条件下提取出的沉积物各相态百分比。样品受热液活动影响程度越高, 碳酸盐相所占比例越低, Fe-Mn 氧化物相和残渣态所占比例增加, 受热液活动影响大的沉积物样品 26III-04 残渣态占全样的 84% 以上。HH 浓度变化对样品各相态提取率有明显影响, 尤其提取出的 Fe-Mn 氧化物相随着 HH 浓度升高而增加。

从表 4 可以看出, 样品 Fe-Mn 氧化物相中各元素的提取率基本都随着 HH 浓度升高而增加。对各样品 Fe-Mn 氧化物相 Nd、Pb 影响尤其显著, 随着 HH 浓度增加 Nd、Pb 的萃取比例明显提高。结合各实验条件下不同相态各元素含量(表 5), 样品 Fe-Mn 氧化物相 Mn、Sr、Co 都随 HH 浓度升高而降低, Ti 都随 HH 浓度升高而升高, 对残渣态中这些元素含量基本无影响; 在样品 26III-04 中, Fe-Mn 氧化物相的 Cu 随 HH 浓度升高而明显降低, Zn 随 HH 浓度升高而升高, 样品 33II-12 和 26V-04 的 Cu 无明显变化, Zn 随 HH 浓度升高而降低; 残渣态中 Pb 和 Nd 都随 HH 浓度升高而明显降低, Fe-Mn 氧化物相 Pb 呈增加趋势, Nd 变化不明显。HH 浓度变化对样品中各相态的 Al、Ca、Fe、Mg、Ni 和 Cr 影响不明显。

### 3.3.4 不同实验条件下热液沉积物各相态中元素比

有研究结果显示, 海洋沉积物中的 Al、Ti 含量通常与岩石碎屑组分含量有关<sup>[28-29]</sup>。由表 4 可以看出,

Al 有部分赋存于碳酸盐相和 Fe-Mn 氧化物相, 但 Ti 几乎全部赋存于残渣态, 与其他学者的研究结果一致<sup>[18,30]</sup>, 因此推断认为沉积物中 Ti 主要来自碎屑物质, 所以沉积物中 Ti 比 Al 更适合用做碎屑源区的指标。

Al/Ti 比值是过量铝存在的有效指标, Al/Ti 比值越大, 说明自生铝越富集。3 个样品的 Al/Ti 比值远高于大陆地壳成因中的值(约为 16.7)<sup>[31]</sup>, 都在 30 以上, 样品 26III-04 的 Al/Ti 比值接近 50(表 1), 指示这些样品可能受到一定程度热液作用的影响<sup>[27]</sup>。

从表 5 可以看出, HH 浓度对样品 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Ti 比值影响很大, 3 个样品 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Ti 比值随着 HH 浓度降低而增加, 残渣态中比值基本一致。样品 Fe-Mn 氧化物相中 Pb 和 Nd 的含量远高于残渣态, 残渣态中 Pb 和 Nd 的含量都随 HH 浓度降低而升高, 说明在 HH 浓度低的条件下有部分 Fe-Mn 氧化物相中 Pb 和 Nd 进入残渣态中, 未得到完全提取。残渣态中 Ti/Pb、Ti/Nd 比值都远高于 Fe-Mn 氧化物相(为几百到几千倍), Fe-Mn 氧化物相和残渣态的 Ti/Pb、Ti/Nd 比值都随着 HH 浓度的降低而降低。Ti 在 Fe-Mn 氧化物相中的含量随着 HH 浓度的降低而降低, 说明在 HH 浓度高的条件下, 会有部分残渣态被提取到 Fe-Mn 氧化物相中, 发生过量提取。

### 3.3.5 不同实验条件下热液沉积物各相态稀土元素配分模式

由样品不同相态的 REE 球粒陨石标准化配分模式(图 4)可以看出, 样品的 Fe-Mn 氧化物相 REE 标准化配分模式随 HH 浓度变化基本呈现出相同趋势, HH 浓度变化对残渣态 REE 配分模式影响较明显。表 6 给出了不同实验条件下各相态稀土元素  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  值, 随着 HH 浓度升高, 样品 33II-12 和 26V-04 Fe-Mn 氧化物相的 Ce 正异常值增大, 残渣态 Ce 正异常

表 3 不同实验条件下提取出的沉积物各相态百分比 (%)

Table 3 Proportion of main phases from experimental investigations (%)

C(HH)/(mol·L <sup>-1</sup> )	样品33II-12			样品26V-04			样品26III-04		
	碳酸盐相	Fe-Mn氧化物相	残渣态	碳酸盐相	Fe-Mn氧化物相	残渣态	碳酸盐相	Fe-Mn氧化物相	残渣态
2	92.57	1.33	6.10	76.71	3.05	20.24	5.14	10.86	84.00
1	92.54	1.07	6.38	78.10	2.79	19.11	5.54	9.32	85.14
0.5	92.58	0.90	6.52	78.23	2.56	19.20	5.46	7.92	86.62
0.25	92.95	0.69	6.37	77.37	1.99	20.64	5.38	6.59	88.02
0.1	-	-	-	77.11	2.09	20.80	5.23	5.10	89.67

注: -表示无数据。

表 4 不同实验条件下代表性元素在各相态中百分比 (%)

Table 4 Percentage of representative elements in different chemical phase from leaching tests (%)

样品号	相态	C(HH)/(mol·L <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Ti	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Nd		
33II-12	碳酸盐相		4.67	99.61	2.53	56.06	13.35	0.28	99.07	0.00	56.99	30.41	26.19	4.74	2.02	73.61		
		Fe-Mn氧化物相	2	4.21	0.12	30.66	4.91	82.65	2.18	0.30	90.96	23.63	26.01	24.87	11.09	90.69	15.68	
			1	3.98	0.13	27.64	4.59	83.68	1.41	0.35	90.07	26.02	24.35	25.67	8.42	84.21	16.47	
			0.5	3.13	0.12	22.97	3.89	83.74	0.96	0.32	89.25	23.96	19.98	22.02	7.55	68.25	13.62	
	残渣态	2	2.68	0.11	19.84	3.32	82.71	0.47	0.30	88.01	22.90	17.92	19.89	6.38	47.78	11.57		
		1	2.68	0.11	19.84	3.32	82.71	0.47	0.30	88.01	22.90	17.92	19.89	6.38	47.78	11.57		
		0.5	2.68	0.11	19.84	3.32	82.71	0.47	0.30	88.01	22.90	17.92	19.89	6.38	47.78	11.57		
		0.25	2.68	0.11	19.84	3.32	82.71	0.47	0.30	88.01	22.90	17.92	19.89	6.38	47.78	11.57		
	26V-04	碳酸盐相		4.49	95.80	2.04	27.45	8.89	0.09	97.38	0.00	30.36	28.80	39.50	6.08	1.51	60.67	
			Fe-Mn氧化物相	2	5.75	0.21	39.15	6.72	73.26	2.70	0.83	63.68	21.83	40.33	28.93	9.87	90.86	19.08
				1	5.32	0.21	36.78	5.44	74.10	1.49	0.86	64.37	20.32	39.47	28.25	7.70	84.61	18.83
				0.5	4.58	0.18	32.69	3.67	73.95	0.79	0.81	65.57	18.01	34.29	25.90	6.33	65.32	16.35
残渣态		2	4.07	0.16	29.85	3.14	72.32	0.36	0.78	61.64	16.48	28.79	24.04	5.12	51.39	14.83		
		1	3.96	0.18	26.40	3.65	73.18	0.21	0.82	64.03	16.02	20.75	21.71	5.03	23.48	13.02		
		0.5	3.96	0.18	26.40	3.65	73.18	0.21	0.82	64.03	16.02	20.75	21.71	5.03	23.48	13.02		
		0.25	3.96	0.18	26.40	3.65	73.18	0.21	0.82	64.03	16.02	20.75	21.71	5.03	23.48	13.02		
26III-04		碳酸盐相		0.25	34.76	1.87	1.30	2.49	0.00	58.50	3.56	0.55	56.66	4.39	0.19	0.99	10.29	
			Fe-Mn氧化物相	2	3.13	22.60	26.96	3.07	25.97	0.51	23.98	30.41	5.09	30.57	21.60	5.21	86.90	50.91
				1	2.57	16.22	21.73	2.66	24.51	0.22	19.94	29.72	4.15	27.77	15.23	3.59	80.86	47.42
				0.5	1.81	12.92	17.23	2.01	23.71	0.10	18.02	25.61	3.12	25.47	11.28	2.82	68.97	41.70
	残渣态	2	1.25	11.32	14.36	1.53	22.85	0.04	16.46	24.80	2.43	22.72	8.51	2.02	56.00	35.10		
		1	0.91	10.22	13.57	1.46	22.92	0.02	16.21	24.73	2.43	22.47	7.33	2.04	42.27	31.73		
		0.5	0.91	10.22	13.57	1.46	22.92	0.02	16.21	24.73	2.43	22.47	7.33	2.04	42.27	31.73		
		0.25	0.91	10.22	13.57	1.46	22.92	0.02	16.21	24.73	2.43	22.47	7.33	2.04	42.27	31.73		

值减小, Fe-Mn 氧化物相和残渣态的 Ce 异常值相差越来越大; 两个样品 Fe-Mn 氧化物相的 Eu 异常无明显变化, 样品 33II-12 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的 Eu 异常相差越来越大, 样品 26V-04 无明显变化; 说明在

HH 浓度为 0.1 mol/L 和 0.25 mol/L 的低浓度条件下, 残渣态有 Fe-Mn 氧化物相的混入, 对样品 33II-12 和 26V-04 不适用。

随着 HH 浓度升高, 样品 26III-04 Fe-Mn 氧化物

表5 不同实验条件下各相态中元素含量和元素比

Table 5 Element concentrations and element ratios in different chemical phase from leaching tests

样品号	相态	C(HH)/(mol·L <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Ti	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Nd	Al/Ti	Ti/Pb	Ti/Nd	
33II-12	碳酸盐相		0.05	58.15	0.05	0.40	0.02	1.13	1 450	0.00	17	22	6	0.39	0.23	7.52	228	4.95	0.15	
	Fe-Mn氧化物相	2	3.88	6.27	50.78	3.09	10.99	787	404	835	589	1 589	521	67	921	143	26	0.85	5.48	
		1	3.58	6.33	44.97	2.84	11.48	500	440	907	664	1 525	549	61	822	145	38	0.61	3.45	
		0.5	3.32	6.95	45.73	2.81	14.25	396	476	1 076	709	1 537	577	58	833	142	44	0.48	2.79	
		0.25	3.59	8.44	49.69	3.13	18.57	244	589	1 393	880	1 698	659	64	740	157	78	0.33	1.56	
	残渣态	2	13.79	1.88	18.20	3.78	0.06	5 796	125	13.67	58	433	171	83	12	13	12.59	478	440	
		1	13.82	2.28	19.10	4.09	0.07	5 851	124	16.82	73	476	173	105	23	15	12.50	259	398	
		0.5	13.49	1.99	20.45	3.86	0.08	5 632	121	17.84	71	534	189	93	50	17	12.68	112	329	
		0.25	13.40	2.21	21.02	4.02	0.11	5 625	120	20.52	75	520	193	96	84	20	12.61	67	281	
	26V-04	碳酸盐相		0.19	57.34	0.10	0.64	0.02	2.42	2045	0.00	13	150	51	3.54	0.47	7.65	419	5.15	0.32
		Fe-Mn氧化物相	2	6.23	3.26	49.25	3.99	3.74	1 775	444	393	240	5 328	956	146	720	61	19	2.47	29.07
			1	6.19	3.40	48.59	3.47	4.19	1 007	500	449	243	5 687	989	125	710	65	33	1.42	15.45
0.5			5.56	3.14	47.00	2.47	4.41	567	513	474	229	5 350	1 010	102	600	61	52	0.94	9.29	
0.25			6.80	3.72	58.34	2.96	5.82	369	640	614	293	6 029	1 244	118	561	74	98	0.66	4.97	
残渣态		0.1	6.02	3.87	51.31	2.95	5.50	197	641	580	253	4 618	1 136	102	325	64	162	0.61	3.10	
		2	14.65	9.12	11.14	5.88	0.14	9 613	144	33.71	79	614	157	187	9	9.75	8.07	1 056	985	
		1	15.30	9.23	11.78	6.22	0.14	9 692	142	36.22	86	666	158	203	17	10.04	8.36	572	966	
		0.5	14.71	8.28	12.51	6.08	0.14	9 535	142	33.22	86	765	179	187	41	10.88	8.17	235	877	
26III-04		碳酸盐相		0.66	5.97	9.09	3.84	0.10	2.45	568	70.79	8.67	10 0847	802	6.91	2.20	16.61	1 417	1.12	0.15
		Fe-Mn氧化物相	2	3.92	1.87	62.98	4.38	0.49	231	112	291	38.58	26 192	1899	91	93	39.55	90	2.48	5.84
			1	3.25	1.43	59.04	4.04	0.53	118	104	324	37.43	27 490	1 560	76	100	43.53	145	1.18	2.72
	0.5		2.89	1.33	55.05	3.74	0.61	63	110	325	32.29	30 133	1 368	68	101	45.83	244	0.62	1.37	
	0.25		2.57	1.34	54.78	3.65	0.70	29	118	383	30.84	32 031	1 242	62	96	46.29	477	0.30	0.62	
	残渣态	0.1	2.48	1.55	69.64	4.48	0.92	19	153	495	42.03	42 069	1 433	78	104	53.84	683	0.18	0.36	
		2	15.65	0.46	21.50	17.65	0.17	5 843	10.60	81.72	92.53	1 414	841	214	1.68	3.90	14.18	3 485	1 499	
		1	13.46	0.45	22.72	15.99	0.17	5 797	10.79	79.57	94.22	1 638	902	223	2.46	4.27	12.29	2 360	1 359	
		0.5	14.34	0.46	23.61	16.41	0.17	5 692	11.58	82.07	91.17	1 970	935	213	4.01	4.85	13.33	1 421	1 173	
		0.25	15.17	0.43	23.94	17.41	0.17	5 616	11.27	82.81	92.24	2 169	952	224	5.53	5.42	14.30	1 016	1 036	
		0.1	15.28	0.43	24.71	16.96	0.17	5 683	11.81	81.57	95.49	2 380	985	213	7.96	5.62	14.23	714	1 010	

注:氧化物单位为%,其他元素单位为μg/g。

相和残渣态的Ce负异常值基本一致,Eu异常相差越来越大,说明HH浓度对其Ce异常影响很小,根据样品Eu异常判断,在HH浓度为0.1 mol/L的低浓度条件下,样品的Fe-Mn氧化物相未提取完全,残渣态中

有Fe-Mn氧化物相混入,不适用于样品Fe-Mn氧化物相的提取。

本研究在计算稀土元素特征值时所采用的计算公式为

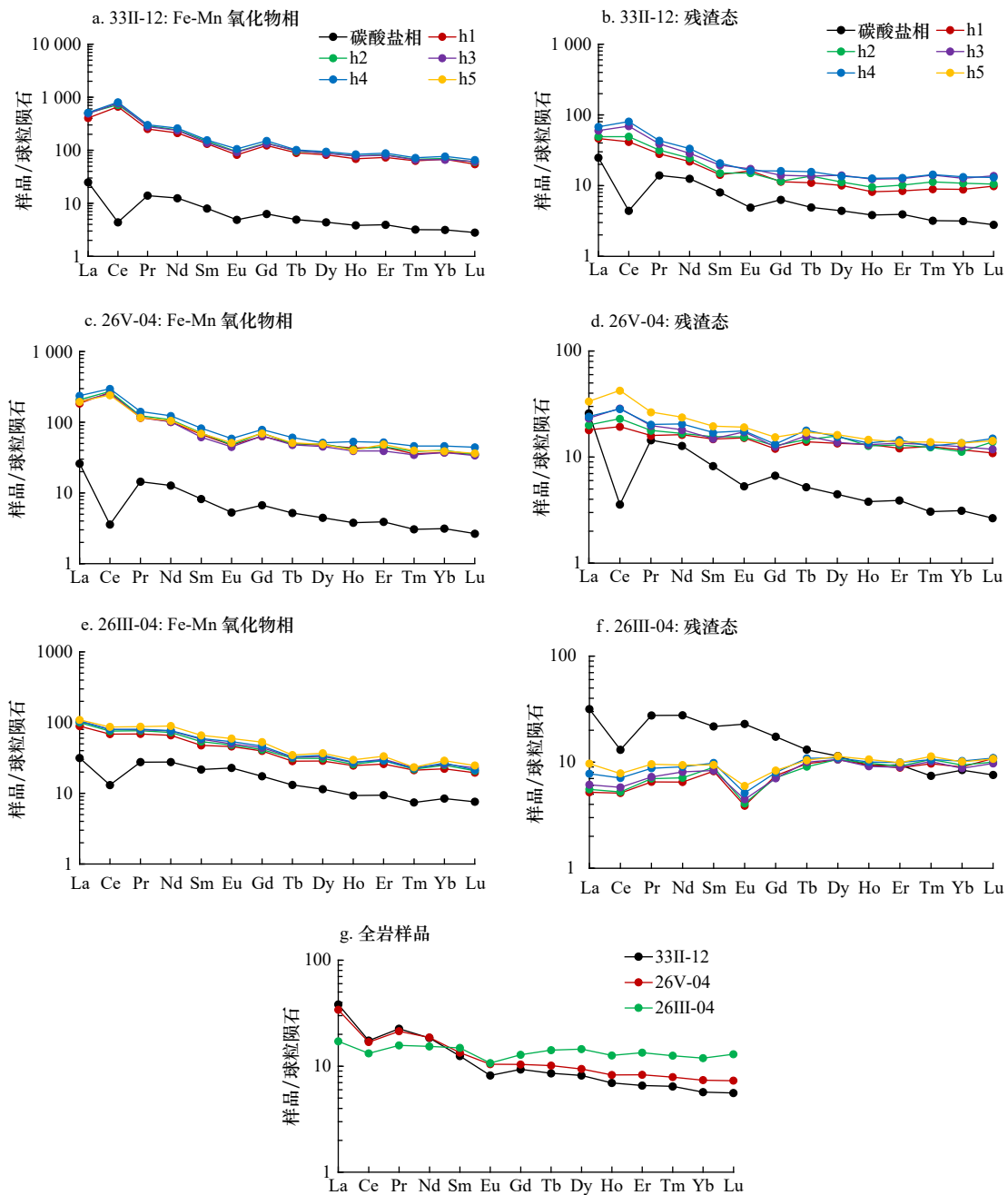


图 4 样品全岩、碳酸盐相、Fe-Mn 氧化物相和残渣态的稀土元素球粒陨石标准化模式图  
(球粒陨石标准化值据文献 [32])

Fig. 4 Chondrite-normalized REE distribution patterns in bulk sediments of different phases in hydrothermal sediments from South Atlantic (normalization values according to the reference [32])

$$\delta Ce = \frac{Ce_N}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\left(\frac{La_N + Pr_N}{2}\right)}, \quad (1)$$

$$\delta Eu = \frac{Eu_N}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\left(\frac{Sm_N + Gd_N}{2}\right)}, \quad (2)$$

式中, 所用角标“N”表示稀土元素标准化, 在 Ce 和 Eu 无异常时, Ce 和 Eu 的含量为 Ce\* 和 Eu\*。

### 3.3.6 样品不同相态提取实验条件选择

从表 4 和表 5 分析结果可以看出, 样品 Fe-Mn 氧

化物相提取所采用的 HH 浓度对各相态中多个元素含量有明显影响, 为了获得各样品最佳的 Fe-Mn 氧化物相提取试剂条件, 需要结合不同实验条件下得到的 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的元素比和 REE 配分模式来确定。

样品在 HH 浓度为 2 mol/L 和 1 mol/L 条件下 Ti 含量和 Ti/Nd、Ti/Pb 比值远高于其他含量下的(表 5), 说明 HH 浓度在 2 mol/L 和 1 mol/L 条件下浓度过高,

表 6 不同实验条件下各相态稀土元素  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  值Table 6  $\delta\text{Ce}$  ratios and  $\delta\text{Eu}$  ratios of different chemical phase from leaching tests in hydrothermal sediments on the South Atlantic

C(HH)/(mol·L <sup>-1</sup> )	33II-12				26V-04				26III-04			
	Fe-Mn氧化物相		残渣态		Fe-Mn氧化物相		残渣态		Fe-Mn氧化物相		残渣态	
	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$
2	2.02	0.68	1.12	1.26	1.75	0.73	1.14	1.13	0.86	1.05	0.87	0.50
1	1.82	0.64	1.22	1.13	1.64	0.68	1.22	1.09	0.86	1.01	0.84	0.51
0.5	2.00	0.66	1.40	1.03	1.60	0.71	1.34	1.26	0.87	0.98	0.87	0.58
0.25	1.98	0.68	1.45	0.88	1.57	0.73	1.28	1.16	0.86	1.02	0.86	0.57
0.1	-	-	-	-	1.55	0.74	1.41	1.10	0.88	1.00	0.81	0.67

注: -表示无数据。

Fe-Mn 氧化物相发生过量提取, 有残渣态混入。结合各样品 Fe-Mn 氧化物相中的 Ti 含量和 Ti/Nd、Ti/Pb 比值, 以及 REE 标准化配分模式和 Fe-Mn 氧化物相、残渣态的 Ce 和 Eu 异常值分析, 各样品在 HH 浓度为 0.5 mol/L 条件下进行 Fe-Mn 氧化物相提取能够有效将 Fe-Mn 氧化物相与残渣态分离。

#### 3.4 热液沉积物中各元素在不同相态中的分布

在 HH 浓度为 0.5 mol/L 条件下各样品的 Fe-Mn 氧化物相能准确提取, 分析结果可反映不同类型热液沉积物中各元素的赋存状态。从图 5 可以看出, 受热液活动影响较小的样品 33II-12 和 26V-04 各元素的赋存状态基本相同, 受热液活动影响明显的 26III-04 与其他两个样品差别较大。样品随着受热液活动影响增强, Ca、Sr、Nd 在 Fe-Mn 氧化物相所占比例增加, 残渣态降低; Mn、Co、Ni 和 Zn 在 Fe-Mn 氧化物相所占比例降低, 残渣态明显增加; Cu 在碳酸盐相所占比例增加, 残渣态降低。

受热液活动影响小的沉积物中, Ca、Sr 主要赋存于碳酸盐相, 所占比例都在 95% 以上, 这是因为 Sr 的离子半径与 Ca 相似, 易于类质同象替换 Ca, 受热液活动影响大的 26III-04 中缺乏碳酸盐, 因而 Sr 含量也低<sup>[20]</sup>。3 个样品 Pb 主要赋存于 Fe-Mn 氧化物相, 所占比例超过 65%, 说明铁锰氧化物对 Pb 有很强的吸附清除作用<sup>[18]</sup>。Fe 主要赋存于残渣态, 这是因为盐酸羟胺与醋酸混合溶液对结晶良好的黄铁矿溶解效果不好<sup>[19-20]</sup>, 样品 26III-04 的 XRD 结果显示含有黄铁矿, 所以 Fe 在残渣态比例明显高于 Fe-Mn 氧化物相, 超过 80%。Cu 在残渣态中所占比例发生明显变化, 随着受热液活动影响增强, 残渣态所占比例明显降低, 与冲绳海槽中部受热液活动影响沉积物特征一致<sup>[24]</sup>,

也进一步说明, 热液活动对沉积物中 Cu 赋存状态有明显影响。Zn 在 26III-04 的赋存状态与其他两个样品明显不同, 主要赋存于残渣态(84%), 可能是由于热液柱中的 Zn 会与 Fe 结合到硫化物矿物中<sup>[19]</sup>, 具体原因还有待进一步研究。Nd 在受热液活动影响小的沉积物 33II-12 和 26V-04 中主要存在于碳酸盐相, 分别为 73% 和 60%, 可能是由于生物成因碳酸盐矿物对稀土元素的吸附作用, 26III-04 的 Nd 在碳酸盐相中仅占 10%, 在 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中基本相同。

受热液活动影响小的沉积物样品 33II-12 和 26V-04 中, REE 在各相态中分布特征基本一致, 主要赋存于碳酸盐相(约分别为 68% 和 48%), 33II-12 中 REE 在 Fe-Mn 氧化物相和残渣态所占比例差别不大, 与普通深海沉积物样品赋存状态相同<sup>[19]</sup>。26V-04 中, 残渣态含量次之(约 30%), Fe-Mn 氧化物相最少。受热液活动影响大的 26III-04 与受热液活动影响小的沉积物明显不同, REE 主要赋存于残渣态中(约 62%), Fe-Mn 氧化物相次之(约 30%), 碳酸盐相含量最少(约 7%), 与受热液活动影响的东太平洋海隆样品呈现出相同的赋存模式<sup>[19]</sup>, 说明沉积物受热液活动影响越明显, 残留相对 REE 富集作用越强。

3 个样品碳酸盐相的 REE 球粒陨石标准化配分模式(图 4), 均表现为明显的 Ce 负异常, 受热液活动影响小的沉积物表现为弱的 Eu 负异常, 与海水的 REE 球粒陨石标准化模式相似<sup>[33]</sup>。样品 33II-12 和 26V-04 Fe-Mn 氧化物相与碳酸盐相不同, 具有明显的 Ce 正异常, 其 REE 特征与海洋自生作用形成的铁锰结壳相似<sup>[34-35]</sup>, 水成型铁锰结壳中的 REE 来自海水, 因为海水中的铁锰氧化物对 Ce 有氧化清除作用, Ce 容易以 CeO<sub>2</sub> 的形式与铁锰氧化物共沉淀<sup>[36-37]</sup>, 因

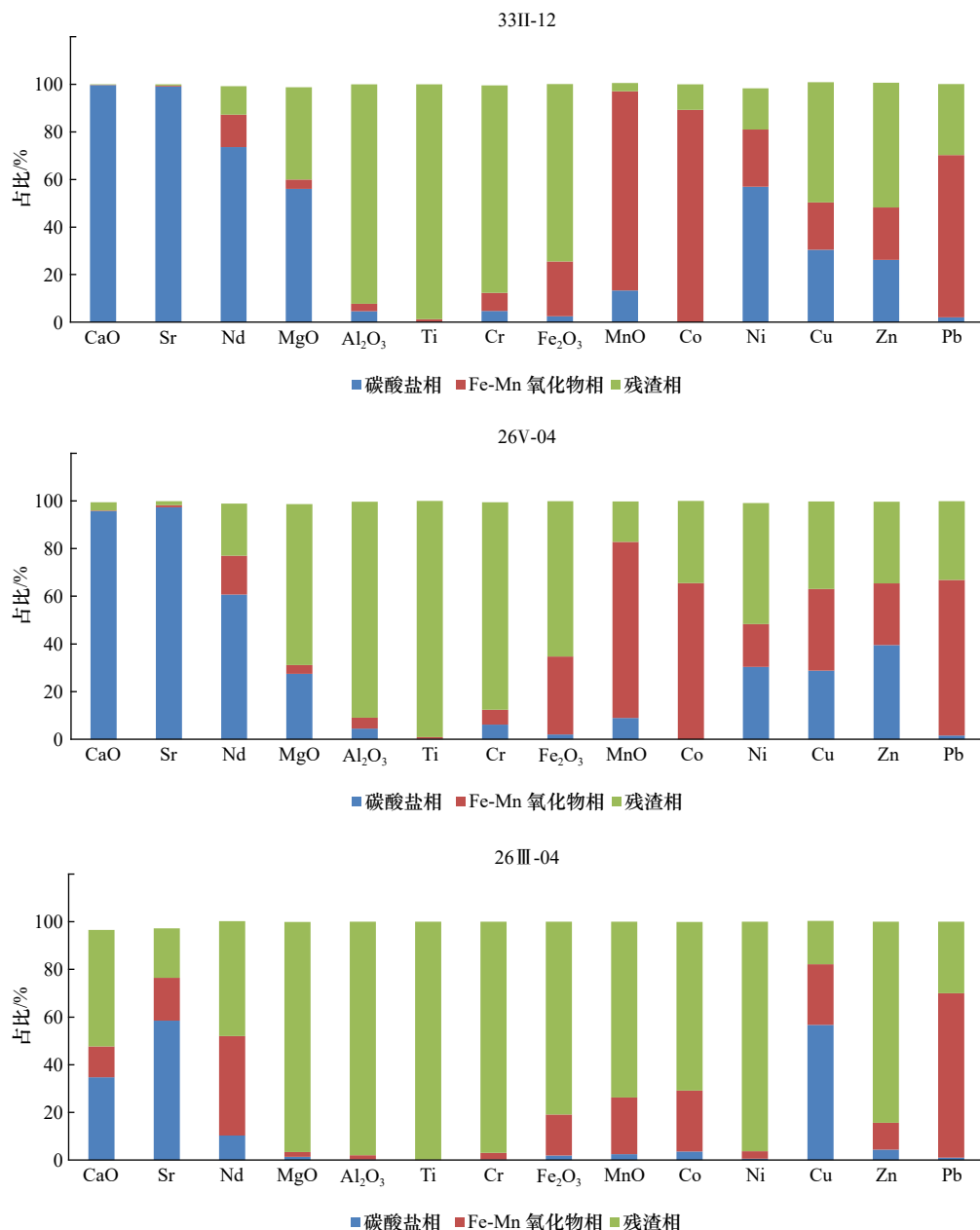


图5 样品中元素赋存状态

Fig. 5 Element occurrence states of different hydrothermal sediments

此富含铁锰的沉积物一般表现出 Ce 正异常, 说明沉积物中的 Fe-Mn 氧化物相组成可能受到了水成型铁锰结壳的影响<sup>[38]</sup>。根据样品 26V-04 的 REE 配分模式也可推断, 观察到的黑色碎屑为铁锰微结核。样品 26III-04 的 Fe-Mn 氧化物相表现为弱的 Ce 负异常, 无 Eu 异常, 研究认为, 热液来源的铁锰氧化物总是显示 Ce 负异常或无异常<sup>[36, 39]</sup>。

受热液活动影响小的沉积物残渣态 REE 球粒陨石标准化配分模式基本表现为 Ce 正异常和弱的 Eu 负异常, 与之相反, 受热液活动影响大的样品 26III-04 残渣态则表现出弱 Ce 负异常和明显的 Eu 负异

常。样品随着受热液作用影响的增强, 残渣态表现为 LREE 相对富集越来越不明显的特征。Klinkhammer 等<sup>[40]</sup>的研究认为, 玄武岩中的斜长石在高温蚀变作用过程中通过离子交换, 使热液流体 REE 出现明显的 Eu 负异常, 热液沉积物 26III-04 的 REE 球粒陨石配分模式还表明, 在热液沉积物形成过程中, 除 Eu 外, 其他稀土元素均未发生明显分馏<sup>[33]</sup>。热液沉积物样品 26III-04 与大西洋中脊块状硫化物和黑烟囱流体的 REE 球粒陨石标准化分布模式完全不同<sup>[6, 33, 41]</sup>, 这些样品均表现为 Eu 的正异常, 也进一步说明残渣态中缺乏硫化物或者硫化物占极少量, 与样品的 XRD

分析结果一致。

图 4g 给出了 3 个样品全岩的 REE 球粒陨石标准化配分模式均表现为 Ce 负异常和弱的 Eu 负异常,随着受热液活动影响的增强,表现为 LREE 相对富集越来越不明显的特征,与残渣态基本一致。

从表 5 各相态元素含量可以看出,受热液活动影响小的样品 33II-12 和 26V-04 中,过渡元素 Co、Ni、Cu、Zn 在 Fe-Mn 氧化物相中含量远高于残渣态,有的在 10 倍以上。各样品 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Ti 比值高于残渣态,尤其在受热液影响明显的沉积物 26III-04 中,与东北太平洋取得的沉积物样品得到的值基本一致(约 206 g/g)<sup>[18]</sup>,Al 在 Fe-Mn 氧化物相中含量很高,反映出 Fe-Mn 氧化物组分中 Al 的显著富集。有研究表明,铁锰氧化物通过表面络合作用吸附水体中溶解的 Al,所以可能导致 Fe-Mn 氧化物相中 Al 的存在<sup>[42-43]</sup>。

## 4 结论

(1)对南大西洋不同类型热液沉积物的碳酸盐相、Fe-Mn 氧化物相和残渣态进行了一系列顺序提取实验,结果表明,热液沉积物中 Fe-Mn 氧化物相提取的理想试剂条件为 0.5 mol/L 盐酸羟胺和 25% 醋酸的混合溶液。

(2)南大西洋不同类型热液沉积物各元素分布特征显示,受热液活动影响程度越高,沉积物中 Fe、

Cu、Zn 等元素含量越高,Ca、Sr、Ba 含量呈相反的趋势,Mn、Pb 和稀土元素含量未受到热液活动明显影响。

(3)热液沉积物样品不同相态提取实验结果显示,随着受热液活动影响增强,Ca、Sr、Nd 在 Fe-Mn 氧化物相所占比例增加,残渣态降低;Mn、Co、Ni 和 Zn 在 Fe-Mn 氧化物相所占比例降低,残渣态明显增加;Cu 在碳酸盐相所占比例增加,残渣态降低。Pb 赋存状态不受热液活动影响,主要赋存于 Fe-Mn 氧化物相;受热液活动影响越明显的沉积物,残留相对稀土元素的富集能力越强,REE 主要赋存于残渣态。

(4)不同类型热液沉积物 Fe-Mn 氧化物相与残渣态 REE 球粒陨石标准化配分模式显示,受热液活动影响较小的沉积物样品 33II-12 和 26V-04 Fe-Mn 氧化物相具有明显的 Ce 正异常和弱的 Eu 负异常,受热液活动影响大的沉积物 26III-04 的 Fe-Mn 氧化物相表现为弱的 Ce 负异常和无 Eu 异常。受热液活动影响较小的沉积物残渣态基本表现为 Ce 正异常和弱的 Eu 负异常,与之相反,受热液活动影响大的沉积物残渣态则表现出弱 Ce 负异常和明显的 Eu 负异常。样品随着受热液作用影响增强,残渣态表现为 LREE 相对富集越来越不明显的特征。说明海底热液活动对沉积物中元素赋存状态有很明显影响。

## 参考文献:

- [1] German C R, Bennett S A, Connelly D P, et al. Hydrothermal activity on the southern Mid-Atlantic Ridge: Tectonically- and volcanically-controlled venting at 4-5°S[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(3/4): 332-344.
- [2] Haase K M, Koschinsky A, Petersen S, et al. Diking, young volcanism and diffuse hydrothermal activity on the southern Mid-Atlantic Ridge: the Lilliput field at 9°33'S[J]. *Marine Geology*, 2009, 266(1/4): 52-64.
- [3] Tao Chunhui, Li Huaiming, Yang Yaomin, et al. Two hydrothermal fields found on the Southern Mid-Atlantic Ridge[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(9): 1302-1303.
- [4] Li Bing, Shi Xuefa, Wang Jixin, et al. Tectonic environments and local geologic controls of potential hydrothermal fields along the Southern Mid-Atlantic Ridge (12-14°S)[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 181: 1-13.
- [5] Schmid F, Peters M, Walter M, et al. Physico-chemical properties of newly discovered hydrothermal plumes above the Southern Mid-Atlantic Ridge (13°-33°S)[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2019, 148: 34-52.
- [6] Li Bing, Yang Yaomin, Shi Xuefa, et al. Characteristics of a ridge-transform inside corner intersection and associated mafic-hosted seafloor hydrothermal field (14.0°S, Mid-Atlantic Ridge)[J]. *Marine Geophysical Research*, 2014, 35(1): 55-68.
- [7] 李兵, 石学法, 杨耀民, 等. 南大西洋 14.0°S 热液区热液硫化物矿物学特征及地质意义[J]. *矿物学报*, 2015, 35(1): 35-43.  
Li Bing, Shi Xuefa, Yang Yaomin, et al. Mineralogy and geological significance of hydrothermal deposits from the 14.0°S hydrothermal field, South Mid-Atlantic Ridge[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35(1): 35-43.
- [8] Wang Shujie, Li Huaiming, Zhai Shikui, et al. Geochemical features of sulfides from the Deyin-1 hydrothermal field at the southern Mid-Atlantic Ridge near 15°S[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2017, 16(6): 1043-1054.
- [9] Wang Shujie, Li Huaiming, Zhai Shikui, et al. Mineralogical characteristics of polymetallic sulfides from the Deyin-1 hydrothermal field near 15°S, southern Mid-Atlantic Ridge[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(2): 22-34.
- [10] 李景喜, 朱志伟, 尹晓斐, 等. 南大西洋中脊表层沉积物中稀土元素的含量及分布模式分析[J]. *分析化学*, 2015, 43(1): 21-26.  
Li Jingxi, Zhu Zhiwei, Yin Xiaofei, et al. Analysis of contents and distribution patterns of rare earth elements in surface sediments of the

- south Mid-Atlantic Ridge[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(1): 21–26.
- [11] Xin Huang, Chen Shuai, Zeng Zhigang, et al. The influence of seafloor hydrothermal activity on major and trace elements of the sediments from the South Mid-Atlantic Ridge[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2017, 16(5): 775–780.
- [12] 刘菲菲, 于增慧, 高玉花, 等. 海洋沉积物的顺序萃取方法及其在冲绳海槽热液影响沉积物中的应用[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(5): 137–144.
- Liu Feifei, Yu Zenghui, Gao Yuhua, et al. Sequential extraction procedure for marine sediments and application to the Middle Okinawa Trough[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2008, 28(5): 137–144.
- [13] 于增慧, 高玉花, 翟世奎, 等. 冲绳海槽中部沉积物中热液源组分的顺序淋滤萃取研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 55(4): 665–674.
- Yu Zenghui, Gao Yuhua, Zhai Shikui, et al. Resolving the hydrothermal signature by sequential leaching studies of sediments from the middle of the Okinawa Trough[J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 55(4): 665–674.
- [14] Bayon G, German C R, Boella R M, et al. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3/4): 179–199.
- [15] Frank M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input[J]. *Reviews of Geophysics*, 2002, 40(1): 1–38.
- [16] Gutjahr M, Frank M, Stirling C H, et al. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3/4): 351–370.
- [17] Bayon G, German C R, Burton K W, et al. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of Aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3/4): 477–492.
- [18] Sun Zhilei, Cao Hong, Yin Xijie, et al. Precipitation and subsequent preservation of hydrothermal Fe-Mn oxides in distal plume sediments on Juan de Fuca Ridge[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 187: 128–140.
- [19] 李康, 曾志刚, 殷学博, 等. 东太平洋海隆13°N和赤道附近表层沉积物中的元素赋存状态[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(3): 53–60.
- Li Kang, Zeng Zhigang, Yin Xuebo, et al. Mode of element occurrence in surface sediments from East Pacific Rise near 13°N and the equator[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(3): 53–60.
- [20] 荣坤波, 曾志刚, 武力, 等. 东太平洋海隆13°N表层含金属沉积物物质组成与元素赋存状态[J]. *海洋科学*, 2018, 42(7): 70–79.
- Rong Kunbo, Zeng Zhigang, Wu Li, et al. Composition and element occurrence states of recent metalliferous sediments from the East Pacific Rise at 13°N[J]. *Marine Sciences*, 2018, 42(7): 70–79.
- [21] 张颖, 张辉, 王小静, 等. 海洋沉积物不同相态中Sr、Nd同位素提取方法研究[J]. *海洋学报*, 2020, 42(2): 155–166.
- Zhang Ying, Zhang Hui, Wang Xiaojing, et al. Sequential extraction of Sr and Nd isotope from Fe–Mn oxyhydroxide and detrital in marine sediments[J]. *Haiyang Xuebao*, 2020, 42(2): 155–166.
- [22] Wang Hao, Li Xiaohu, Chu Fengyou, et al. Mineralogy, geochemistry, and Sr-Pb isotopic geochemistry of hydrothermal massive sulfides from the 15.2°S hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 180: 220–227.
- [23] Plank T, Langmuir C H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle[J]. *Chemical Geology*, 1998, 145(3/4): 325–394.
- [24] 赵一阳, 翟世奎, 李永植, 等. 冲绳海槽中部热水活动的新记录[J]. *科学通报*, 1997, 42(7): 574–577.
- Zhao Yiyang, Zhai Shikui, Li Yongzhi, et al. New records of submarine hydrothermal activity in middle part of the Okinawa Trough[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(7): 574–577.
- [25] 杨宝菊, 吴永华, 刘季花, 等. 冲绳海槽表层沉积物元素地球化学及其对物源和热液活动的指示[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(2): 25–37.
- Yang Baoju, Wu Yonghua, Liu Jihua, et al. Elemental geochemistry of surface sediments in Okinawa Trough and its implications for provenance and hydrothermal activity[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(2): 25–37.
- [26] 翟世奎, 于增慧, 杜同军. 冲绳海槽中部现代海底热液活动在沉积物中的元素地球化学记录[J]. *海洋学报*, 2007, 29(1): 58–65.
- Zhai Shikui, Yu Zenghui, Du Tongjun. Elemental geochemical records of modern seafloor hydrothermal activities in sediments from the central Okinawa Trough[J]. *Haiyang Xuebao*, 2007, 29(1): 58–65.
- [27] Hu Qiannan, Zhang Xin, Jiang Fuqing, et al. Geochemical characteristics of hydrothermal sediments from Iheya North Knoll in the Okinawa Trough[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2017, 35(4): 947–955.
- [28] Bloemssa M R, Zabel M, Stuut J B W, et al. Modeling the joint variability of grain size and chemical composition in sediments[J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 280: 135–148.
- [29] Dymond J. Geochemistry of Nazca Plate surface sediments: an evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital and hydrogeneous sources[J]. *Geological Society of America Memoirs*, 1981, 154(12): 133–173.
- [30] Dunk R M, Mills R A. The impact of oxic alteration on plume-derived transition metals in ridge flank sediments from the East Pacific Rise[J]. *Marine Geology*, 2006, 229(3/4): 133–157.
- [31] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*[M]. Oxford: Blackwell Scientific, 1985: 312.

- [32] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[J]. *Developments in Geochemistry*, 1984, 2: 63–114.
- [33] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3511–3524.
- [34] Jiang Xuejun, Lin Xuehui, Yao De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197–203.
- [35] Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary[J]. *Chemical Geology*, 1974, 14(4): 285–304.
- [36] Kuhn T, Bau M, Blum N, et al. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe–Mn crusts from the Central Indian Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 163(1/4): 207–220.
- [37] Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J, et al. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(4): 513–528.
- [38] Li Zhenggang, Chu Fengyou, Jin Lu, et al. Major and trace element composition of surface sediments from the Southwest Indian Ridge: evidence for the incorporation of a hydrothermal component[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2016, 35(2): 101–108.
- [39] Elderfield H, Greaves M J. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 55(1): 163–170.
- [40] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5105–5113.
- [41] 曾志刚, 翟世奎, 赵一阳, 等. 大西洋中脊TAG热液活动区中热液沉积物的稀土元素地球化学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1999, 19(3): 59–66.
- Zeng Zhigang, Zhai Shikui, Zhao Yiyang, et al. Rare earth element geochemistry of hydrothermal sediment from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1999, 19(3): 59–66.
- [42] Murray R W, Leinen M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3869–3878.
- [43] Kryc K A, Murray R W, Murray D W. Al-to-oxide and Ti-to-organic linkages in biogenic sediment: relationships to paleo-export production and bulk Al/Ti[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211(1/2): 125–141.

## Sequential extraction procedure and element occurrence states of hydrothermal sediments from the South Atlantic Ridge

Zhang Ying<sup>1,2,3</sup>, Yang Baoju<sup>1,2,3</sup>, Li Chuanshun<sup>1,2,3</sup>, Wang Xiaojing<sup>1,2,3</sup>, Wang Hongmin<sup>1,2,3</sup>, Liu Jihua<sup>1,2,3</sup>

(1. *First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 3. *Laboratory for Marine Geology and Environment, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China*)

**Abstract:** In this study, elemental and mineral compositions of three surface sediments collected from the South Atlantic Ridge affected by hydrothermal activities of various degrees were analyzed, and series of extraction experiments for carbonate phase, Fe-Mn oxide phase and insoluble residual phase were carried out. Mixed reagent of hydroxylamine hydrochloride (HH) with different concentrations and 25% acetic acid (HAc) were used to extract Fe-Mn oxide phase from the sample. In order to corroborate the reliability of the extracting methods, Ti/Nd and Ti/Pb ratios of the Fe-Mn oxide phase, rare earth elements (REE) patterns as well as  $\delta\text{Ce}$  and  $\delta\text{Eu}$  ratios of different chemical phase were used to determine that the ideal reagent conditions for extracting Fe-Mn oxide phase from three different types of hydrothermal sediments were all 0.5 mol/L HH in 25% acetic acid. The results show that the higher the degree of influence of hydrothermal activities, the higher the contents of Fe, Cu, Zn and other elements in the sediments, and the contents of Ca, Sr and Ba show an opposite trend. Manganese, Pb and REE are not significantly affected by hydrothermal activities. As the influence of hydrothermal activity increases, the proportion of Ca, Sr and Nd increases in the Fe-Mn oxide phase and decreases in the residual phase, while Mn, Co, Ni and Zn have an opposite trend, and the proportion of Cu increases in the carbonate phase and decreases in the residual phase. Lead is not affected by the influence strength of hydrothermal activity and mainly occurs in the Fe-Mn oxide phase. REE

mainly occur in the residue state. The occurrence state of REE shows that the more significant influence by the hydrothermal activities of the sediments, the more enrichment of REE in the residual phase. And the chondrite-normalized REE patterns of the residual phase exhibit that the enrichment of light REE are less obvious. This study provides methods for extracting hydrothermal fractions and valuable geochemical data for further understanding of the characteristics of hydrothermal sediments and the effects of hydrothermal activities on the occurrence state of elements in the South Atlantic Ridge.

**Key words:** South Atlantic Ridge; hydrothermal sediment; sequential leaching; element occurrence states