

稀土元素在成岩型海洋铁锰结核中的富集特征及机制

姜学钧^{1,2}, 文 丽^{1,2}, 林学辉^{1,2}, 姚 德³

(1. 国土资源部海洋油气资源与海洋环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 3. 山东理工大学资源与环境学院, 山东 淄博 255049)

摘要:借助相分析中的偏提取方法对取自东太平洋深海平原上的成岩型铁锰结核进行了选择性提取实验以研究稀土元素在其中各矿物或氧化物相中的分布模式以及铁氧化物和锰氧化物对稀土元素的吸附机制。结果显示, 尽管 1 nm-水锰矿相对无定形铁的氧化物/氢氧化物而言是成岩型结核中的优势矿物, 但是稀土元素主要富集在无定形铁的氧化物/氢氧化物中。虽然稀土元素在海水中主要是以碳酸盐络合物的形式存在, 但是无定形铁的氧化物/氢氧化物则是从海水中获得自由稀土元素离子来络合, 而 1 nm-水锰矿则直接吸附稀土元素的碳酸盐络合物。因此, 无定形铁的氧化物/氢氧化物对稀土元素来说具有比 1 nm-水锰矿更强的络合能力。成岩型结核的 Ce 负异常是由于成岩型结核形成于缺氧微环境中, 该环境不能把可溶性的 Ce³⁺ 氧化成不溶性的 Ce⁴⁺ 发生沉淀。

关键词:稀土元素; 成岩型铁锰结核; 选择性提取实验; 地球化学; 吸附机制

中图分类号: P595; P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)12-0114-08

成岩型结核多呈嵌入式生长在沉积物的表层, 主要组成矿物为锰氧化物即 1 nm-水锰矿, 富含 Cu, Ni, Mn 等化学元素^[1~3], 并且具高的 Mn/Fe 比值 (往往大于 4)^[4]。此外, 成岩型结核也含有较为丰富的稀土元素(REE), 而且稀土元素在其中的富集在很大程度上受控于铁、锰氧化物从海水中对稀土元素的吸附、清除作用^[5~7], 尤其是其中铁的氧化物/氢氧化物对稀土元素的富集^[8,9]起到了重要的作用。铁、锰氧化物对稀土元素的吸附实验则显示铁氧化物和锰氧化物(δ -MnO₂)对于稀土元素具有相似的吸附能力^[10~12], 并且铁的氧化物/氢氧化物可以导致 Ce 正异常^[13]。然而上述关于稀土元素在铁锰结核(壳)中的富集很多都是通过观察稀土元素和结核(壳)中的铁、锰元素的相关性得出的, 并且没有探讨富集机制^[5~9], 而相关性有时并不能真实地反映元素的地球化学行为。此外, 许多实验都是设置在特定的条件下, 如利用自由稀土元素离子^[10]或者是把溶液的 pH 值取在一个固定的、较窄的范围内且往往都是酸性介质^[12,13], 这与自然的海水之间都有着显著的差别, 因此实验结果能否真实反映稀土元素在天然海水中的地球化学行为仍然难以确定。本文将利用化学上的相分析手段-选择性提取实验来研究稀

土元素在海洋成岩型铁锰结核中的富集特征和成因机制以及 Ce 异常的环境指示意义。

1 材料和方法

1.1 材料

在本文中利用的样品为中国大洋矿产开发协会“大洋一号”科学考察船在 2003 年东太平洋深海平原利用拖网取得的两个站位的成岩型铁锰结核(样品号为 ET0302 和 ET0303, 在本文中只用到 ET0303), 整体呈灰黑色, 表面粗糙呈草莓状并黏附有褐黄色黏土; 形状呈椭球状, 长半径约 8.0 cm, 短半径约 5.5 cm, 横截面呈近圆形, 直径约 4.5 cm; 结核的核心偏向一侧, 从核心向外可以分为明显的 4 层, 分层取样, 依次为 ET0303-1, ET0303-2, ET0303-3 和 ET0303-4(8°35′01″N, 154°03′06″W)(表 1), 以便研究在环境稍有不同的条件下形成的铁锰结核的比较。

收稿日期: 2009-04-08; 修回日期: 2009-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40076015); 中国大洋协会项目

作者简介: 姜学钧(1969-), 男, 山东邹平人, 副研究员, 博士, 主要从事地球化学和矿物学研究。E-mail: jiangxj_qimg@yahoo.com.cn

表 1 样品特征

Tab. 1 Characteristics of the samples

样品号	特征	厚度 (cm)
ET0303-1	核心呈近球形,直径约 0.9 cm,灰黑色,附有少许黄褐色黏土	0.9
ET0303-2	灰色,比核心附带稍多的黄色黏土	0.8
ET0303-3	结构疏松,灰黑色,黏附有黄褐色黏土	0.9
ET0303-4	灰黑色,结构较其他层稍显致密	0.5

1.2 实验方法

1.2.1 样品的化学和矿物学测试

将样品在 110℃ 下烘干,用玛瑙研钵研磨到约 200 目以下。取 0.1 g 用 HClO₄, HCl 和 HNO₃ 溶解,用等离子体发射光谱仪 (ICP/ES) (法国 JY-38S) 来测定其中部分常、微量元素。等离子体光谱仪的仪器短时稳定性:相对标准偏差 (RSD) ≤ 1.0%; 长期稳定性:RSD ≤ 3.0%。稀土元素则用等离子体质谱测定。样品的矿物成分用 X-射线衍射仪 (日本理学) 来测定。

1.2.2 选择性提取实验

成岩型结核中的主要矿物相包括锰氧化物、无

定形铁的氧化物/氢氧化物、结晶态铁的氧化物/氢氧化物以及硅酸盐等物相成分,因此,在对成岩型结核分层样品进行选择提取实验时分为以下步骤: (1) 水溶性/可交换/碳酸盐类结合态的元素的提取 (L1); (2) 锰氧化物结合的元素提取 (L2); (3) 无定形铁的氧化物/氢氧化物结合的元素提取 (L3); (4) 结晶质铁的氧化物结合的元素提取 (L4); (5) 硅酸盐残渣结合的元素提取 (L5) (图 1)。提取液中的常量元素用等离子体发射光谱仪 (ICP/ES) (法国 JY-38S) 来测定,而稀土元素则用等离子体质谱仪来测定。

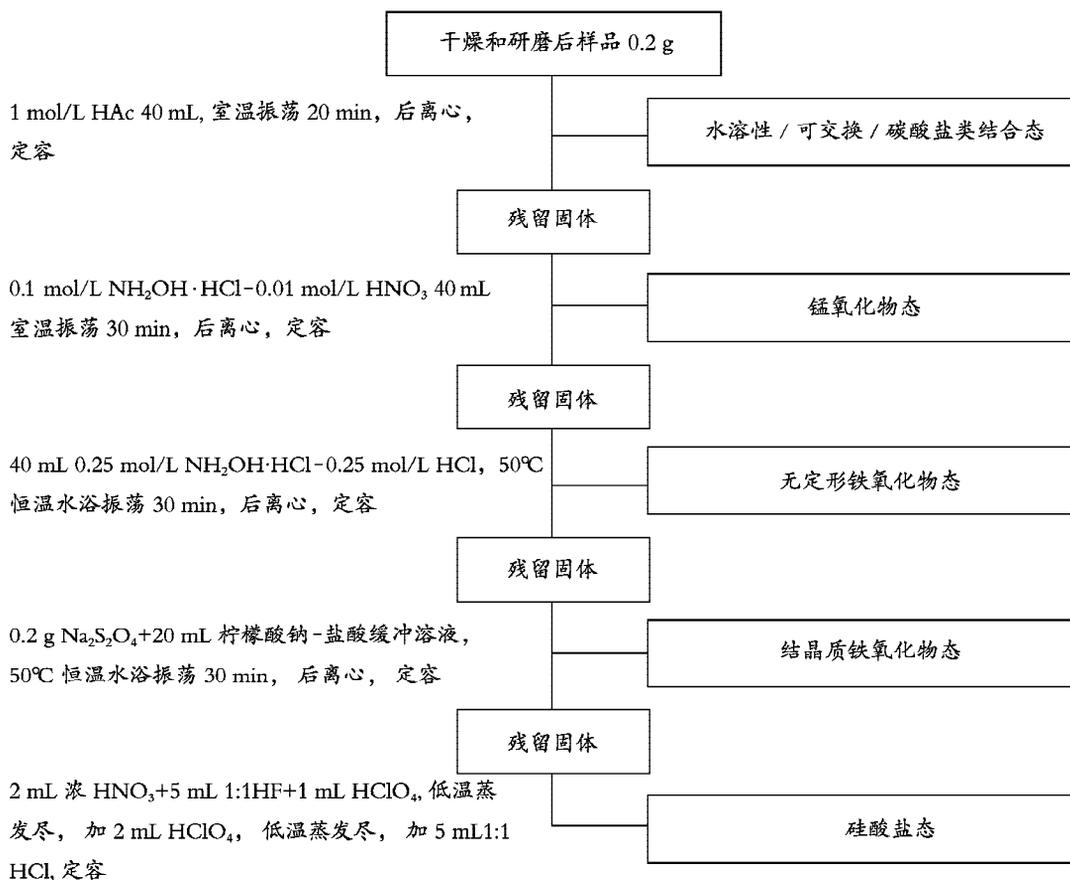


图 1 选择性提取实验步骤

Fig. 1 Steps of the selective dissolution experiments

2 分析结果

2.1 常、微量元素以及矿物测试结果

样品中的锰含量远大于铁含量, $C(\text{Mn})/C(\text{Fe})$ 值范围为 4.38~15.15; 含有丰富的过渡金属元素

表 2 样品中常量元素和某些微量元素的质量分数

Tab. 2 Concentrations of the major elements and several trace elements of the samples

样品	元素的质量分数(%)											元素的质量分数($\times 10^{-6}$)		$C(\text{Mn})/C(\text{Fe})$
	Mn	Fe	Ca	Ni	Cu	P	Ba	Ti	Mg	Al	Co	Zn	Sr	
ET0303-1	32.22	4.2526	1.471	1.783	2.008	0.1375	0.3248	0.330	2.9259	2.5077	0.334	1532	580.5	7.58
ET0303-2	31.98	3.5671	1.336	1.401	1.620	0.1294	0.3463	0.211	2.7083	2.520	0.154	1549.5	509	8.97
ET0303-3	32.39	2.1392	1.367	1.314	1.351	0.1187	0.159	0.163	2.3206	2.041	0.129	2248.5	396.3	15.15
ET0303-4	29.67	6.7705	1.696	1.403	1.054	0.1553	0.1511	0.424	1.8373	2.208	0.186	1619	512	4.38

表 3 样品和北美页岩中稀土元素的质量分数以及海水中稀土元素的体积分数

Tab. 3 Concentrations of REE in diagenetic nodule subsamples, the North America shale and the seawater

样品	样品和北美页岩中稀土元素的质量分数($\times 10^{-6}$)以及海水中稀土元素的体积分数($\times 10^{-12}$)													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ET0303-1	102.7	234.3	28.84	128.1	32.36	7.213	30.9	4.75	26.43	5.28	13.9	2	12.8	1.89
ET0303-2	92.74	178.9	26.77	116.8	30.13	6.782	27.6	4.38	24	4.73	12.2	1.78	11.4	1.65
ET0303-3	65.24	142.3	20.63	91.01	23.95	5.289	21.5	3.37	18.17	3.58	9.11	1.28	8.43	1.2
ET0303-4	110.9	306.3	32.46	133.9	34.86	7.836	32.7	5.2	27.13	5.39	14.1	1.99	12.8	1.88
北美页岩 ^[14]	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.50	3.1	0.48
海水 ^[15] *	4.26	1.46	0.58	2.64	0.49	0.14	0.8	0.13	1.04	0.31	1.08	0.17	1.17	0.22

* 稀土元素在西太平洋 2 473 m 深处的体积分数

样品的矿物成分主要由 1 nm-水锰矿和无定形铁的氧化物/氢氧化物构成, 还含有微量的石英、长

Cu, Ni 以及碱金属元素, 只含有少量的 Ti 和 Co 等 (表 2), 显示出样品为典型的成岩型结核。样品 ET0303-1, ET0303-2, ET0303-3 和 ET0303-4 的 ΣREE 分别达到 710.87×10^{-6} , 614.91×10^{-6} , 471.36×10^{-6} 和 808.36×10^{-6} (表 3)。

石、黏土矿物和 $\delta\text{-MnO}_2$ (图 2)。结核的类型也可以从样品的主要矿物成分得到验证。

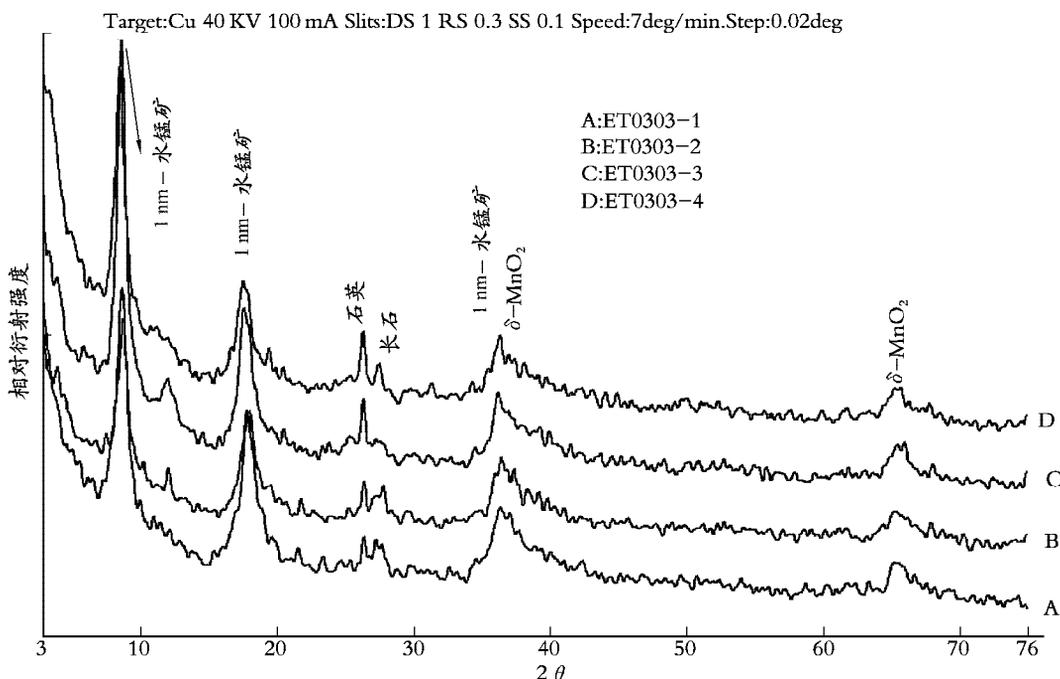


图 2 四个结核分层样品的 X-射线衍射图谱

Fig. 2 The powder XRD patterns of the subsamples

2.2 选择性提取实验

由分步提取实验结果可知回收的 REE 有 90% 以上在第二步和第三步中提取出来,而在第 1,4,5 步中提取出来的 REE 总和占回收的 REE 的 10% 以下,即 90% 以上的 REE 都以 Mn 氧化物和无定形 Fe 的氧化物/氢氧化物的形式存在,而以可溶性、结晶质铁和硅酸盐形式存在的 REE 要少于 10% (表 4)。此外,虽然结核 4 个分层样品生长在稍有不同的环

境中,稀土元素和其他的元素含量差别也比较大,但是这些差别并没有在选择性提取实验中系统地表现出来,表明环境条件对稀土元素在成岩型结核中的分布影响较小而只与结核中的矿物成分或氧化物有密切关系,即稀土元素只是与结核的类型密切相关,这显示本文中选取的样品对成岩型结核来说具有良好的代表性。

Tab. 4 The results of the selective dissolution experiments of subsamples of the diagenetic ferromanganese nodules

提取步骤	结核分层样品的选择性提取实验各提取步骤元素质量分数 ($\times 10^{-6}$)																
	Mn	Fe	P	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ET0303-1-L1	1744.5	0.0	154.51	2.43	—	1.04	6.06	0.91	—	1.35	0.20	1.03	0.16	0.37	0.03	0.08	—
ET0303-1-L2	345988.8	5319.2	106.97	64.20	103.06	11.56	42.44	7.87	2.59	8.24	0.97	5.38	1.01	2.66	0.38	1.90	0.32
ET0303-1-L3	10600.4	22959.0	772.27	39.37	108.23	9.83	83.50	21.89	5.72	20.10	3.77	22.26	3.97	10.90	1.73	11.32	1.70
ET0303-1-L4	4809.4	11902.7	173.99	4.98	—	0.86	3.48	0.58	0.10	0.42	0.07	0.50	0.11	0.40	0.05	0.40	0.09
ET0303-1-L5	63.7	5091.9	5.48	1.47	4.08	0.29	1.05	0.24	0.10	0.21	0.02	0.14	0.03	0.10	0.02	0.12	0.02
合计	363206.7	45272.8	1213.224	112.46	215.37	33.58	136.52	31.49	8.51	30.33	5.03	29.31	5.28	14.42	2.19	13.81	2.13
质量分数*	322251.7	42525.7	1375.352	102.70	234.30	28.84	128.10	32.36	7.21	30.88	4.75	26.43	5.28	13.88	2.00	12.75	1.89
回收率(%)	112.71	106.46	88.2	109.5	91.9	116.4	106.6	97.3	118.0	98.2	105.8	110.9	100.0	103.9	109.7	108.3	113.0
ET0303-2-L1	2496.7	0.0	135.63	2.21	—	1.03	6.20	0.96	—	1.40	0.21	1.09	0.18	0.37	0.02	0.09	—
ET0303-2-L2	340374.0	5119.9	140.92	58.93	90.65	11.63	44.57	8.65	2.72	8.27	1.06	5.71	1.09	2.78	0.36	1.91	0.31
ET0303-2-L3	20523.1	18675.0	832.42	34.62	76.70	16.63	71.01	19.13	5.01	16.73	3.14	18.96	3.39	9.23	1.49	9.19	1.37
ET0303-2-L4	159.2	4403.0	122.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ET0303-2-L5	118.5	8377.5	28.38	1.64	2.68	0.35	1.24	0.22	0.06	0.22	0.03	0.16	0.03	0.11	0.02	0.13	0.02
合计	363671.4	36575.3	1259.812	97.40	170.03	29.64	123.02	28.96	7.79	26.62	4.44	25.92	4.69	12.49	1.89	11.32	1.70
质量分数*	319889.6	35671.3	1294.359	92.74	178.9	26.77	116.8	30.13	6.782	27.61	4.375	24	4.733	12.17	1.777	11.39	1.648
回收率(%)	113.69	102.53	97.3	105.0	95.0	110.7	105.3	96.1	114.9	96.4	101.5	108.0	99.1	102.6	106.2	99.4	103.4
ET0303-3-L1	1330.1	0.0	107.30	0.91	—	0.61	4.20	0.49	—	0.96	0.14	0.71	0.11	0.22	0.01	—	—
ET0303-3-L2	348312.2	1975.9	93.72	44.66	83.12	11.19	45.04	9.09	2.48	9.06	1.29	6.93	1.28	3.30	0.47	2.57	0.41
ET0303-3-L3	8151.2	16468.2	637.14	21.25	51.32	9.95	43.48	12.02	3.32	10.79	2.10	12.01	2.13	5.78	0.93	5.89	0.92
ET0303-3-L4	4155.0	3586.4	191.89	3.00	—	0.66	3.16	0.51	0.01	0.32	0.07	0.41	0.09	0.25	0.03	0.34	0.07
ET0303-3-L5	29.2	1921.7	35.15	0.57	—	0.12	0.45	0.03	0.00	0.06	0.01	0.06	0.01	0.04	0.00	0.03	0.00
合计	361977.6	23952.2	1065.20	70.39	134.45	22.53	96.33	22.13	5.82	21.19	3.62	20.12	3.62	9.58	1.44	8.82	1.40
质量分数*	323994.2	21392.3	1187.6056	65.24	142.3	20.63	91.01	23.95	5.289	21.53	3.366	18.17	3.584	9.113	1.276	8.434	1.196
回收率(%)	111.72	111.97	89.7	107.9	94.5	109.2	105.8	92.4	110.0	98.4	107.5	110.7	101.0	105.1	113.0	104.6	117.3
ET0303-4-L1	667.5	0.0	57.03	8.52	—	0.91	5.32	0.74	—	1.21	0.18	0.94	0.16	0.34	0.02	0.06	—
ET0303-4-L2	317721.1	5536.0	53.90	44.33	81.29	7.71	28.84	5.40	1.61	6.42	0.82	4.77	0.92	2.39	0.34	1.86	0.32
ET0303-4-L3	5097.9	55710.1	981.19	58.47	172.20	24.30	99.44	24.61	6.29	23.25	4.03	22.84	4.06	11.33	1.78	11.21	1.70
ET0303-4-L4	4429.9	7303.9	166.98	3.15	—	0.74	3.44	0.55	0.03	0.44	0.11	0.52	0.11	0.36	0.05	0.35	0.07
ET0303-4-L5	47.7	5279.0	31.65	1.79	2.90	0.39	1.44	0.26	0.08	0.24	0.03	0.17	0.03	0.11	0.02	0.11	0.02
合计	327964.1	73829.0	1290.759	116.26	256.39	34.05	138.48	31.56	8.01	31.55	5.16	29.23	5.28	14.52	2.21	13.58	2.10
质量分数*	296733.3	67705.4	1553.93	110.9	306.3	32.46	133.9	34.86	7.836	32.73	5.203	27.13	5.385	14.07	1.986	12.8	1.875
回收率(%)	110.52	109.04	83.1	104.8	83.7	104.9	103.4	90.5	102.2	96.4	99.1	107.7	98.0	103.2	111.3	106.1	112.2

注:“—”表示元素质量分数低于仪器检出限;“*”表示样品中各元素质量分数

由结核分层样品中 Fe, Mn 以及 REE 的回收率 (Mn, Fe, REE 的回收率分别为 $(L1_{Mn} + L2_{Mn} + L3_{Mn} + L4_{Mn} + L5_{Mn})/T_{Mn}$ (样品中锰含量)、 $(L1_{Fe} + L2_{Fe} + L3_{Fe} + L4_{Fe} + L5_{Fe})/T_{Fe}$ (样品中铁含量) 和 $(L1_{REE} + L2_{REE} + L3_{REE} + L4_{REE} + L5_{REE})/T_{REE}$ (样品中稀土元素含量)) 值可知, 分步提取实验是有效的。REE 在第二步中的回收率在不同样品中稍有差别, 分别为 39%, 44%, 52% 和 27%, 平均值为 40.5% ($\sigma = 10.5$); 同样, 在第三步中的回收率也不相同, 分别为 55%, 53%, 43% 和 68%, 平均值为 54.75% ($\sigma = 10.3$)。虽然有文献报道 Mn 和 Fe 在铁锰氧化物中有共同沉积的趋势^[16], 但是成岩型结核样品 ET0303-1, ET0303-2, ET0303-3 和 ET0303-4 中 Mn 含量是 Fe 含量的 4.38~15.14 倍。对比 REE 在这两种氧化物中所占的百分含量和 Fe, Mn 这两种氧化物在成岩型结核分层样品中的相对百分含量可知 REE 主要是赋存于无定形铁的氧化物/氢氧化物中, 而不是 1 nm-水锰矿中。

3 讨论

3.1 稀土元素在铁的氧化物/氢氧化物和锰氧化物中的富集及成因机制

稀土元素的碳酸盐络合物是现代海水中稀土元素的主要表现形式, 其中轻稀土元素 (LREE) 占到 80% 以上、重稀土元素 (HREE) 占到 90% 以上^[17] 并且是以 $REE(CO_3)_2^-$ 和 $REE(CO_3)^+$ 这两种形式存在, 少量的稀土元素以自由离子或水合离子存在, 其中 $REE(CO_3)^+$ 是 LREE 的存在形式, $REE(CO_3)_2^-$ 是 HREE 的存在形式^[18]。

1 nm-水锰矿的零电荷点的 pH 值 (ZPC) 为 3.98 左右^[19], 海水的 pH 值在 7.9~8.4 之间^[20], 因此 1 nm-水锰矿表面具有过量的负电荷, 可以从海水中吸附带正电的阳离子或离子团, 从而能吸附 REE

$(CO_3)^+$; 无定形铁的氧化物/氢氧化物的 ZPC 则达到 8.5 左右^[21], 这导致无定形铁的氧化物/氢氧化物在海水中近于电中性的, 即使表面带电荷也只有轻微过量的正电荷, 从而在某种程度上可以使无定形铁的氧化物/氢氧化物吸附少量的 $REE(CO_3)_2^-$; 因此无定形铁的氧化物/氢氧化物倾向于吸附 HREE, 而锰氧化物倾向于吸附 LREE, 这与选择性提取实验的结果是一致的 (第二步中提取出的稀土元素的 $(Yb/Nd)_{NASC}$ 和 $(Lu/Nd)_{NASC}$ 平均值分别只有 0.56 ($\sigma = 0.09$) 和 0.59 ($\sigma = 0.11$); 第三步中提取出的稀土元素的 $(Yb/Nd)_{NASC}$ 和 $(Lu/Nd)_{NASC}$ 平均值分别达到 1.37 ($\sigma = 0.10$) 和 1.34 ($\sigma = 0.11$))。另一方面, 如前文所述, 比较结核中锰氧化物和铁氧化物/氢氧化物的量以及在这两个相中赋存的 ΣREE 可以得知在表面吸附方面, 尽管锰氧化物即 1 nm-水锰矿比无定形铁的氧化物/氢氧化物由表面电荷引起的吸附能力更强, 但是 REE 主要赋存于无定形铁的氧化物/氢氧化物中。显然, 除了由氧化物表面所带电荷引起的吸附外, 氧化物的络合能力和方式也是影响 REE 在成岩型结核中富集的重要因素, 其中金属离子与氢氧化物表面的羟基通过进行质子交换从而沉淀在氢氧化物表面^[22,23] 也是一种非常重要的方式。

为了能清楚说明稀土元素在成岩型结核形成时在铁、锰氧化物之间的分配, 特根据下式 (K_D^M 为 REE 在沉积物和海水之间的分配系数, $[M]_{Fe}$ 是 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物中的浓度, $[M]_{Mn}$ 是 REE 在 1 nm-水锰矿中的浓度, $[M]_{sw}$ 为海水中 REE 的浓度):

$$K_D^M = [M]_{Fe/Mn} / [M]_{sw}$$

来计算出 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物以及 1 nm-水锰矿和海水之间的分配系数, 并做出 $\lg(K_D^M)_{Fe/Mn}$ 分配模式图 (图 3, 图 4)。

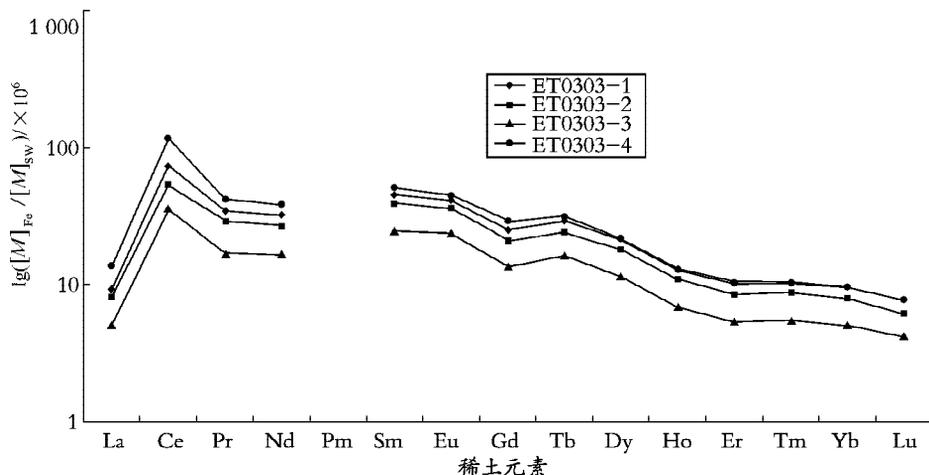


图 3 稀土元素在无定形铁的氧化物/氢氧化物和海水之间的分配模式图

Fig. 3 Logarithm of the distribution coefficient (K_D^M) of individual REE between amorphous ferric oxide/hydroxides and seawater

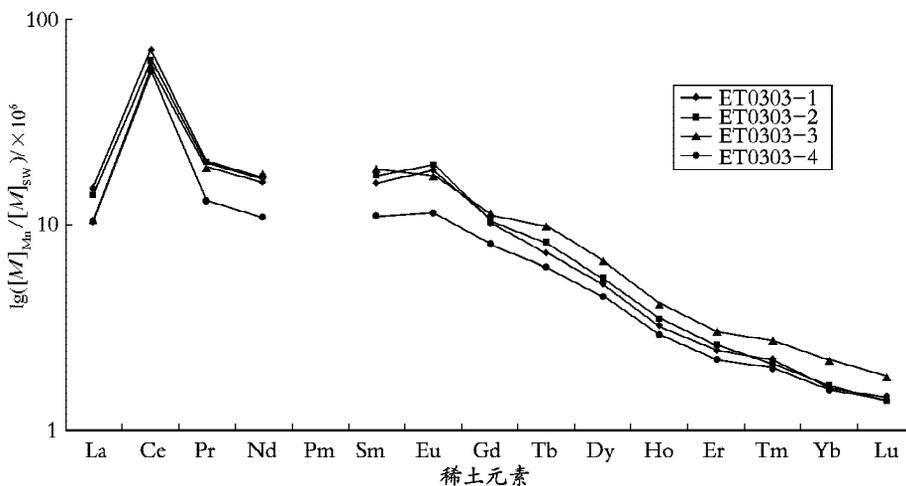


图 4 稀土元素在锰氧化物和海水之间的分配系数模式图

Fig. 4 Logarithm of the distribution coefficient (K_D^M) of individual REE between 1 nm-manganates and seawater

由于无定形铁的氧化物/氢氧化物中的 Ce 对于海水来说是强烈的正异常,所以我们观察和分析成岩型结核中铁的氧化物/氢氧化物中的稀土元素和海水之间的分配模式时只观察第二组、第三组和第四组稀土元素,可以发现这三组稀土元素具有非常明显的“稀土元素四分组效应”(图 3),这表明水成型结壳中铁的氧化物/氢氧化物表面的羟基与稀土元素离子本身之间发生了络合作用,从而使得稀土元素离子和氧化物表面之间由于 4f 电子层的排斥作用出现四分组效应。而这种“四分组效应”表现出稀土元素离子 4f 电子与无定形铁的氧化物/氢氧化物表面之间产生斥力时 4f 电子的静电(Racah)参数的不同^[24],这也显示自由稀土元素离子与无定形铁的氧化物/氢氧化物表面之间直接通过羟基和氧桥连接,这表明无定形铁的氧化物/氢氧化物表面的羟基在与稀土元素结合时发挥了重要的作用,属于专属吸附。可见,成岩型结核中无定形铁的氧化物/氢氧化物直接与海水中自由稀土元素离子络合,显示出无定形铁的氧化物/氢氧化物比碳酸根对 REE 具有更强的络合作用。

我们观察稀土元素在 1 nm-水锰矿和海水之间的分配模式图(图 4)可以发现,这几层样品的稀土元素分配系数非常一致,但是稀土元素本身的某些特性,例如“四分组效应”在 1 nm-水锰矿所赋存的 REE 中没有表现。这表明不是稀土元素离子本身被吸附到 1 nm-水锰矿的表面,只是稀土元素离子的络合物被吸附到了 1 nm-水锰矿的表面,而在海水中稀土元素是以碳酸盐的络合物的形式存在,这显示是 REE 的碳酸盐络合物被吸附到了 1 nm-水锰矿的表

面。这也显示了 1 nm-水锰矿对海水中稀土元素的吸附没有系统的选择性,而只是根据稀土元素在海水中的状态来选择性地吸附。此外,虽然大半径的碱金属离子、碱土金属离子可以进入 1 nm-水锰矿的隧道中以及过渡金属离子和碱土金属离子可以进入 1 nm-水锰矿结构的隧道壁中并对 1 nm-水锰矿结构的稳定性起到了非常重要的作用^[25,26],但是稀土元素离子的外层电子构型和离子半径与上述两类离子相差较大,这导致稀土元素离子不能进入 1 nm-水锰矿的结构并对其结构产生影响。可见,1 nm-水锰矿对稀土元素的络合或结合能力要弱于无定形铁的氧化物/氢氧化物对稀土元素的络合能力。

3.2 稀土元素的 Ce 异常

结核分层样品除 ET0303-4 外都具有明显的负异常,这 4 个样品的 Ce 异常值($Ce_{AN} = 2 (Ce_{sample}/Ce_{NASC}) / (La_{sample}/La_{NASC} + Pr_{sample}/Pr_{NASC})$)^[27]分别为 0.94, 0.78, 0.84 和 1.11;结核各分层样品 Mn 氧化物中 REE 的 Ce_{NASC} 异常值平均值为 0.84 ($\delta = 0.10$),无定形 Fe 的氧化物/氢氧化物中 REE 的 Ce_{NASC} 异常值平均值为 0.83 ($\delta = 0.22$),可见成岩型结核中无论是 1 nm-水锰矿中还是无定形 Fe 的氧化物/氢氧化物中 Ce_{NASC} 都是负异常,这表明无论是 1 nm-水锰矿还是无定形铁的氧化物/氢氧化物都不能使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 而发生沉淀的。此外,在成岩型结核存在的表层沉积物中有一锰氧化物还原带或缺氧微环境^[1,3,28],这种缺氧微环境的存在使得 Ce^{3+} 不能被大量氧化成 Ce^{4+} 而沉淀在 1 nm-水锰矿或是无定形 Fe 的氧化物/氢氧化物上。

4 结论

虽然成岩型结核中的锰氧化物含量是铁氧化物含量的数倍之多,但是稀土元素主要赋存于无定形铁的氧化物/氢氧化物中。无定形铁的氧化物/氢氧化物对于海水中稀土元素的络合能力要明显强于1 nm-水锰矿对稀土元素的络合能力。尽管稀土元素在海水中存在形式是碳酸盐的络合物,但是无定形铁的氧化物/氢氧化物主要是络合REE的自由稀土元素离子,而1 nm-水锰矿则是络合海水中稀土元素和碳酸根的络合物。在成岩型结核形成的表层沉积物中有一缺氧微环境或者是氧化物还原带,此微环境不能使得可溶性的Ce³⁺氧化成不溶性的Ce⁴⁺发生沉淀,从而在成岩型结核中Ce表现出明显的负异常;成岩型结核中无论是1 nm-水锰矿还是无定形铁的氧化物/氢氧化物都不能把可溶性的Ce³⁺氧化成不溶性的Ce⁴⁺而发生沉淀。成岩型结核中HREE和LREE的分异主要是由于结核中无定形铁的氧化物/氢氧化物对HREE的倾向性的吸附作用。

致谢:感谢“大洋一号”科学考察船上的船员和科学家们在取样过程中的无私帮助和合作。

参考文献:

[1] Jeong K S, Kang J K, Chough S K. Sedimentary process and manganese nodules formation in the Korea Deep Ocean Study (DODOS) area, western part of Clarion-Clipperton fracture zones, northeast equatorial Pacific [J]. **Marine Geology**, 1994, 122: 125-150.

[2] Matin-Barajas A, Lallier-Verges E, Leclaire L. Characteristics of manganese nodules from the Central Indian Basin: Relationship with the sedimentary environment [J]. **Marine Geology**, 1991, 101: 249-265.

[3] Kasten S, Glasby G P, Schulz H D, *et al.* Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of Oceanic bottom water flow [J]. **Marine Geology**, 1998, 146: 33-52.

[4] Skorniyakova N S, Murdmaa I O. Local variations in distribution and composition of ferromanganese nodules in the clarion-clipperton Nodule Province [J]. **Marine Geology**, 1992, 103: 381-405.

[5] De Carlo E H, McMurtry G M. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific [J]. **Chemical Geology**, 1992, 95: 235-250.

[6] De Carlo E H. Paleocceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crusts from the central Pacific Ocean [J]. **Marine Geology**, 1991, 98: 449-467.

[7] Usui A, Bau M, Yamazaki T. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments; evidence of intraplate water circulation? [J]. **Marine Geology**, 1997, 141: 269-285.

[8] Pattan J N, Banakar V K. Rare earth element distribution and behaviour in buried manganese nodules from the Central Indian Basin [J]. **Marine Geology**, 1993, 112: 303-312.

[9] Dutta K, Charya R, Nair A G C, *et al.* Application of k0-based INAA method in the studies of rare earth and other elements in manganese nodules from Indian Ocean [J]. **Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences**, 2005, 6: 139-143.

[10] Koeppenkastrop D, De Carlo E H. Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach [J]. **Chemical Geology**, 1992, 95: 251-263.

[11] Byrne R H, Kim K H. Rare earth element scavenging in seawater [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1990, 54: 2 645-2 656.

[12] Ohta A, Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2000, 65: 695-703.

[13] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, *et al.* Comparison of the partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1996, 60: 1 709-1 725.

[14] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1988. 155.

[15] Zhang J, Nazoki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1996, 60: 4 631-4 644.

[16] Tebo B M, He L M. Microbially mediated oxidative precipitation reactions [A]. Grundl T, Sparks D L. Mineral-Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms (715) [C]. USA: American Chemical Society, 1999. 393-414.

[17] Erel Y, Stolper E M. Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1992, 57: 513-518.

[18] Luo Y R, Byrne R H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2003, 68: 691-699.

[19] Tan Wenfeng, Liu Fan, Huang Qiaoyun, *et al.* Determination of point of zero charge of manganese oxides using an improved salt titration method [A]. World Congress of

- Soil Science Organizing Committees. 18th World Congress of Soil Science [C]. Philadelphia, Pennsylvania, USA: World Congress of Soil Science Organizing Committees, 2006.
- [20] Yao W, Millero F J. Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater [J]. **Environmental Science & Technology**, 1996, 30: 536-541.
- [21] Sverjensky D A, Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1996, 60: 3 773-3 797.
- [22] Schindler P W, Stumm W. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxides minerals [A]. Stumm W. Aquatic Surface Chemistry: Chemical processes at the Particle-Water Interface [C]. New York: John Wiley and Sons, 1987. 83-110.
- [23] Tang Jianwu, Johannesson K H. Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2005, 69: 5 247-5 261.
- [24] Davranche M, Pourret O, Gruau G, *et al.* Adsorption of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanidetetrad effect suppression [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2005, 69: 4 825-4 835.
- [25] Mellin T A, Lei G. Stabilization of 10A-manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions [J]. **Marine Geology**, 1993, 115: 67-83.
- [26] 姜学钧, 林学辉, 姚德. 钠离子对于海洋成因 1 nm-水锰矿结构稳定性的影响 [J]. **地球科学**, 2009, 34: 6-12.
- [27] De Carlo E H. Paleooceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crusts from the central Pacific Ocean [J]. **Marine Geology**, 1991, 98: 449-467.
- [28] Chauhan O S, Rao Ch M. Influence of sedimentation on enrichment of manganese and growth of the ferromanganese micronodules, Bengal Fan, India [J]. **Marine Geology**, 1999, 161: 39-47.

Enrichment mechanism of rare earth element in marine diagenetic ferromanganese nodule

JIANG Xue-jun^{1,2}, WEN Li^{1,2}, LIN Xue-hui^{1,2}, YAO De³

(1. Key Laboratory of Marine Oil and Gas Resources and Marine Environment, the Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 3. Institute of Resources and Environment, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Received: Apr. , 8, 2009

Key words: rare earth elements; diagenetic nodules; selective dissolution experiments; geochemistry; combination mechanism

Abstract: A series of selective dissolution experiments was conducted on marine diagenetic ferromanganese nodule to investigate the distributions of rare earth elements (REE) and the mechanism of combination between REE and the marine diagenetic ferromanganese nodule. The enrichments of REE are mainly attributed to amorphous ferric oxide/hydroxide rather than to 1 nm-manganates. The REE in seawater are more strongly combined by amorphous ferric oxide/hydroxide than by 1 nm-manganates. Amorphous ferric oxide/hydroxide preferentially combines free REE³⁺ in modern seawater, while 1 nm-manganates combine the REE-carbonate complexes. The slightly negative Ce anomalies in both amorphous ferric oxide/hydroxide and 1 nm-manganates indicate that Ce³⁺ can not be oxidized to Ce⁴⁺ to precipitate due to the reducing or oxygen depletion zone in the bottom sediments in which the diagenetic nodules were formed.

(本文编辑:刘珊珊)