

# 太平洋西北海域海水中钇与 稀土元素的地球化学\*

张 劲 天川裕史 野崎羲行

(日本东京大学海洋研究所)

**提要** 海水样品是在东京大学海洋研究所科学考察船(淡青丸KT)93-14次航海期间,于1993年9月12日在日本伊豆-小笠原海沟海域(29°05'N, 142°51'E, 水深9500m)采集的。采用化学萃取-反萃取分离法并结合等离子质谱仪,对样品进行分析研究。结果表明,海水中重稀土相对于轻稀土富集,相对于重稀土和轻稀土来说,中稀土有一定程度的亏损。钇浓度从海水表面随深度的增加而逐渐增加,与稀土元素一样在海水断面上呈营养盐型分布。同时还发现Ho是稀土中与Y相关性最好的元素,并指出Ho/Y的浓度比同样可以用来示踪海洋中水团的移动。

**关键词** 海水 钇 稀土元素 等离子质谱分析 太平洋西北海域

海水中稀土元素的浓度非常低,只有几个到数十个pmol/kg,其准确分析要求极高精度的化学分离方法和极高感度的仪器。迄今为止,海水稀土元素浓度的分析方法主要有中子活化法和同位素稀释法。但这两种方法都有缺点,前者不仅分析精度较低,而且对核素半衰期较短的稀土元素(如Pr, Er等)则显得相当困难;后者虽然分析精度非常高,但对某些单同位素的稀土元素(Pr, Tb, Ho和Tm)则通常无能为力。Shabani等(1990)最早用化学萃取-等离子质谱法分析了模拟海水和3个太平洋深层海水的稀土元素浓度,得到了较理想的结果。本文以西北太平洋的远洋海水为对象,改善并补充了Shabani的等离子质谱分析法,首次大量成功地测定了海水中稀土元素的浓度分布。

人们早就认为Y的化学性质及地球化学行为与稀土元素极为相似。最近,Byrne等(1993)提出了海水中Y与稀土元素的相关数学模型。遗憾的是至今已发表的海水中Y的浓度数据却非常少(Shabani et al., 1990)。本工作用上述等离子质谱法同样非常成功地分析了海水中Y的浓度,并证实了海水断面上Y的营养盐型分布以及Y与稀土元素特别是Ho的相关性。

## 1 样品采集与分析方法

利用东京大学海洋研究所科学考察船(淡青丸KT)于1993年9月12日在日本伊豆-小笠原海沟海域(29°05'N, 142°51'E, 水深9500m)采集了海水样品。采样

\* 日本文部省资助。张劲,女,出生于1967年6月30日,博士研究生。

Shabani博士对分析实验、刘丛强教授对文稿提出宝贵意见,赵一阳教授审阅全文,谨志谢忱。

收稿日期:1994年11月30日,接受日期:1995年1月18日。

时,将设置有12只容量为10L的高质聚乙烯采水桶的CTD/NISKIN-ROSSETE支架沉于海水中,得到从海洋表面到深度3500m的12层海水。在船上测定海水的营养盐浓度和盐度。装海水的容器(高密度聚丙烯样品瓶)是事前用6mol/L硝酸浸洗过的,海水不经过滤立即用超纯盐酸(6mol/L)酸化到pH值小于2后运回实验室。

用萃取-反萃取法将Y与稀土元素从1L海水中分离出来,蒸干并配制成1%左右的硝酸溶液后直接用于等离子质谱仪的分析。萃取剂是含有0.25mol/L的35%2-乙基-一氢磷酸盐与65%2-乙基-二氢磷酸盐的庚烷。铟作为整个分离流程的内标在流程一开始就被加入到分液漏斗中。为了控制等离子质谱仪分析时的感度摆动,将Cd加入到样品溶液中作为第二个内标。用于等离子质谱分析的各元素的同位素是 $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ 和 $^{175}\text{Lu}$ 。分析过程中经确认无同位素等质量干扰效应,而且象 $\text{BaO}^+$ 和 $\text{REEO}^+$ 等的影响也完全可以忽略。

整个化学分离流程的平均回收率均大于95%。重稀土元素以及Y的等离子质谱分析精度为2%—3%,轻稀土元素则为5%左右。分析中所用的海水未经过滤,根据Sholkovitz等(1994)的研究结果,远洋海水中粒子的稀土浓度还不到海水的4%,说明完全可以忽略不计粒子对海水稀土浓度的贡献。分析流程的本底相对于表面海水来说,La、Pr和Nd约占10%,中、重稀土及Y只占5%或更低,Ce的本底却达到20%—40%,这可能主要是由于采样及分析过程中受污染所致,因此本文不对Ce作详细讨论。另外,对5个深层海水(深度为2000m)的重复性浓度分析,Y和重稀土的重复性误差是 $\pm 3\%$ ,而轻稀土也在5%左右。

## 2 结果与讨论

### 2.1 海水中的稀土元素分布

海水温度、盐度、溶解氧和营养盐数据以及稀土元素分析结果见表1。图1是太平洋西北海域海水中Y和稀土元素的垂直分布图。其中La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb以及Lu的结果与Piepgras等(1992)、Klinkhammer等(1983)的数据非常一致。

表1 太平洋西北海域海水的温度、盐度、溶解氧、营养盐、钇和稀土元素浓度(pmol/kg)

Tab.1 The results of temperature, salinity, dissolved oxygen, nutrients, yttrium and rare earth elements in seawater of the western North Pacific (concentrations of Y and REEs in pmol/kg units)

深度 (m)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	盐度	溶解氧 (ml/L)	$\text{SiO}_2$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$\text{PO}_4$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	Y	La	Pr	Nd	Sm
0	28.2	34.610		0.0	0.00	69.8	4.72	1.25	4.99	1.16
25	28.12	34.597	4.61	0.0	0.01	71.1	3.28	0.78	3.70	1.11
99	19.03	34.865	5.51	(5.1) <sup>1)</sup>	0.04	72.0				1.43
199	17.68	34.820	5.44	0.8	0.22	77.5	4.65	0.90	3.57	1.10
397	14.90	34.615	4.74	8.9	0.70	90.7	5.95	1.46	5.81	1.35
695	6.61	34.071	3.74	59.4	2.05	160.8	15.98	3.75	16.06	2.72
993	3.95	34.253	1.36	119.2	2.93	210.8	21.94	3.71	15.65	3.39
1486	2.60	34.491	1.23	159.3	3.02	248.3	26.28	4.03	18.65	3.91
1980	1.97	34.597	2.22		3.17	270.9				4.52
2472	1.71	34.638	2.90	163.6	2.69	273.6	30.19	5.01	22.09	5.09
2963	1.58	34.660	3.25	164.8	2.62	280.0	33.53	6.13	25.67	5.41
3453	1.50	34.673	3.55	161.7	2.45	289.2	35.06	7.43	32.47	6.49

续表 1

深度 (m)	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	0.32	1.76	0.33	2.45	0.64	2.03	0.27	1.59	0.23
25	0.30	1.58	0.32	2.33	0.62	1.99	0.26	1.45	0.22
99	0.30	(3.04) <sup>1)</sup>	0.38	2.26	0.62	2.05	0.28	1.61	0.25
199	0.30	1.66	0.32	2.45	0.66	2.09	0.29	1.55	0.24
397	0.37	2.05	0.38	2.91	0.79	2.63	0.36	2.13	0.34
695	0.70	4.13	0.73	5.42	1.49	4.92	0.71	4.58	0.75
993	0.93	5.10	0.96	7.04	1.98	6.70	1.00	6.58	1.15
1486	1.08	6.01	1.07	8.17	2.32	8.00	1.18	7.98	1.40
1980	1.18	7.74	1.24	9.26	2.60	9.07	1.38	9.47	1.64
2472	1.39	7.35	1.31	9.88	2.74	9.30	1.41	9.42	1.63
2963	1.43	7.81	1.42	10.62	2.94	10.00	1.52	10.25	1.79
3453	1.67	9.13	1.58	11.51	3.07	10.11	1.49	10.10	1.72

1) 对括号中的数值有疑问。

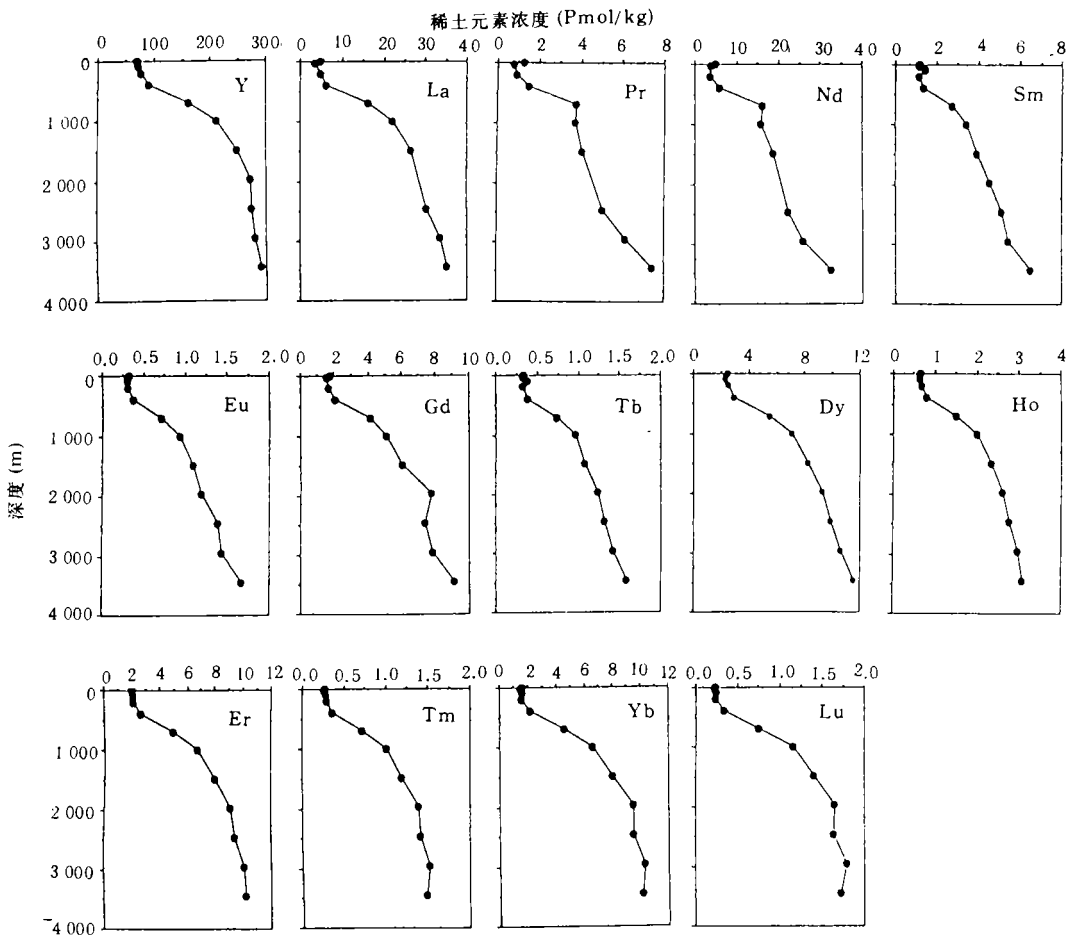


图1 太平洋西北海域Y与稀土元素浓度的垂直分布

Fig.1 The vertical profiles of Y and REEs (pmol/kg) in the western North Pacific

单一同位素的 Pr, Tb, Ho 以及 Tm 与 De Baar 等 (1983) 报道的大西洋的数据相比, 虽各元素的分布趋势非常相似, 但浓度却高到 30% 左右, 可以认为这是海域不同的反映。比起 De Baar 等(1983)的结果, 作者所测定的稀土元素分布曲线显然要光滑得多。Y 明显地与稀土元素一样 (Ce 除外), 在海水断面上呈营养盐型分布。

当用页岩标准化研究海水稀土元素浓度时, 可以得到如图 2 所示的配分模式。显然, 这是一个很典型的海水稀土元素配分模式, 即轻稀土亏损, 重稀土富集, 而 Ce 显负的异常 (尽管 Ce 的数据并不十分可靠, 为方便比较起见, 仍将 Ce 的数据附于本图中)。这种海水的稀土分布特征主要是由于重稀土的离子半径比轻稀土小, 在海水中容易和  $\text{CO}_3^{2-}$  等形成稳定的络合物, 不易被粒子所吸附而停留在海水中的结果。海水中的 Ce 由于具有两种化学价态而显示出与相邻稀土元素不同的化学性质。Ce 在海水中常从可溶性的三价态被氧化成不溶性的四价, 最后多以  $\text{CeO}_2$  形式与  $\text{MnO}_2$  同时从海水中沉淀下来。因此, 海水中 Ce 的浓度表现为从海水表面向下而逐渐降低, 在深于 1 000 m 以后其浓度则达到一定值, 几乎不再变化。

稀土元素的分异作用在元素浓度比值的垂直分布图上则反映得更为清晰 (图 3)。La/Yb 比值在水柱断面上变化相当小, 特别在水深达 1 000 m 之后其值几乎保持不变。但 La/Sm 与 Dy/Yb 则不同, 它们分别随深度的增加而增加和减小, 呈镜像垂直分布曲线并表现出最大与最小值。这意味着相对于轻稀土和重稀土元素来说, 中稀土元素更优先地被粒子吸附而从海水中沉降下来。

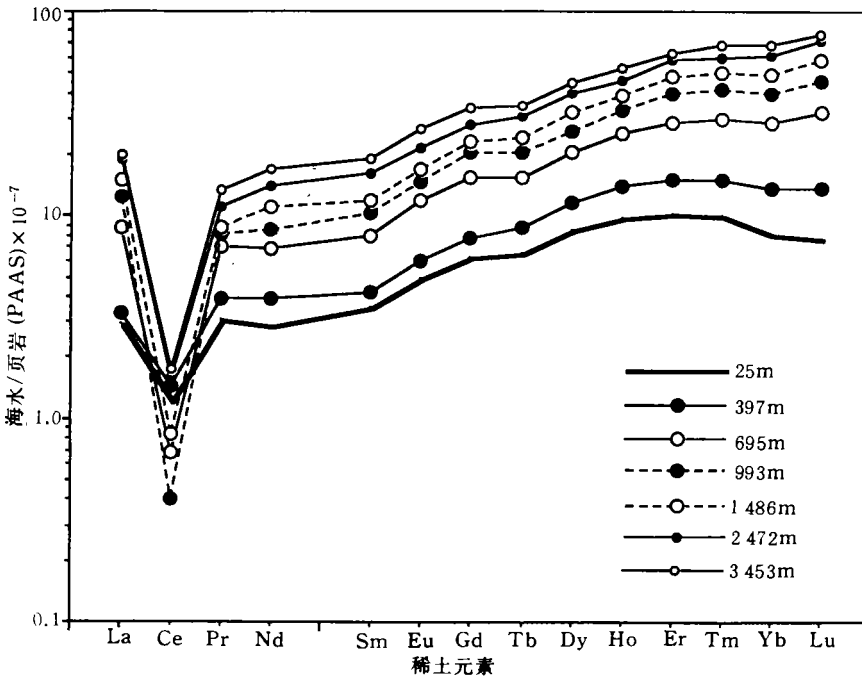


图 2 太平洋西北海域海水的稀土元素配分模式

Fig.2 The Shale-normalized REE patterns for the seawater in western North Pacific

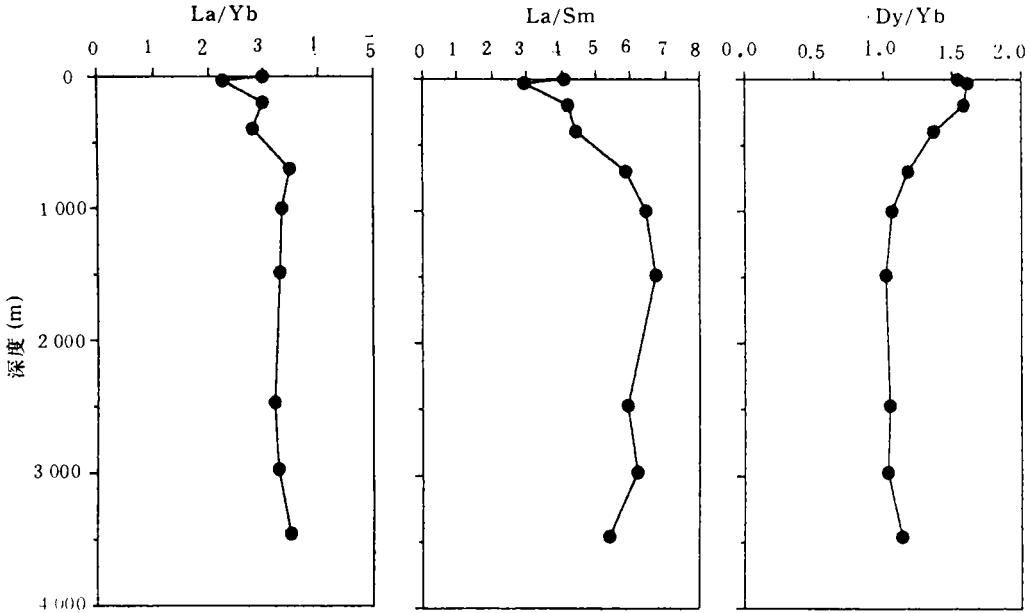


图3 稀土元素的摩尔浓度比值在海水垂直剖面上的分布

Fig.3 Variations of mole ratios of La to Yb, La to Sm and Dy to Yb with seawater depth in western North Pacific

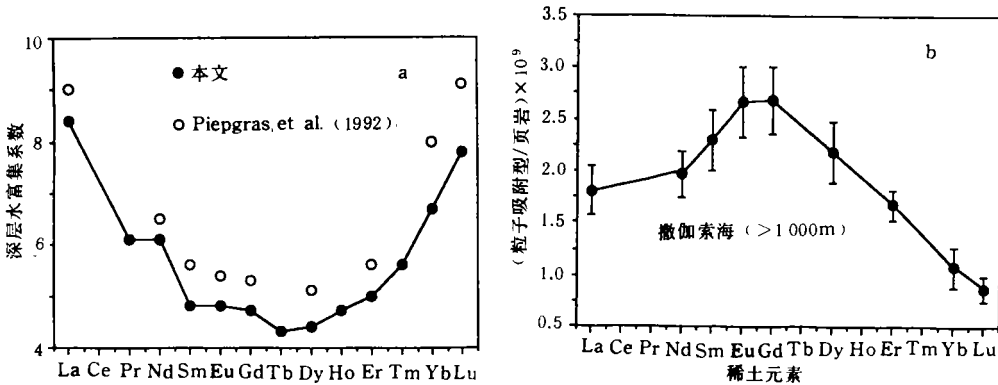


图4 稀土元素深水富集系数的分布 (a) 及悬浮粒子表面吸附性物质的稀土元素配分模式 (b) (Sholkovitz et al., 1994)

Fig.4 Variation of deep water enrichment factors with REE atomic number (a) and the difference in particle-reactive ability of REEs

用富集系数的变化更能说明中稀土与轻、重稀土元素在海水断面上的分异 (图4a)。

Broecker 等 (1982) 定义深层相对于表层海水的微量元素的富集系数  $E_{DW}$  为:

$$E_{DW} = (1 - fg) / (1 - g)$$

其中,  $g$  表示在海洋表层被粒子吸附而除去的元素浓度的百分数;  $f$  表示在海洋深层通过粒子的再溶解而重新释放的元素浓度的百分数。为了简便起见, 定义富集系数

$E_{DW}$  为:  $E_{DW} = C_{3000} / C_{表}$  和  $C_{表}$  分别代表 3 000 m 深度以及表层海水的稀土浓度。

计算表明,轻稀土和重稀土的富集系数较高,而中稀土的富集系数则较低,在图 4a 中富集系数的变化近似抛物线分布。Piepgras 等 (1992) 的数据也表现出同样的趋势。最近 Sholkovitz (1994) 对撒伽索 (Sargasso) 海中悬浮粒子进行了醋酸 → 盐酸 + 硝酸 → 盐酸 + 硝酸 + 氟硼酸的逐步化学溶解实验,并对不同阶段产物进行了分析。结果发现,粒子的最外层部分 (主要是被吸附物质) 与粒子的核心部分 (主要是陆源物质,如页岩) 的稀土组成完全不同。图 4b 是用页岩标准化后的这种最外层吸附性物质中的稀土配分模式。这种分配模式与海水中的分布 (图 4a) 曲线呈镜像关系,这又为粒子优先吸附中稀土这一推论提供了新的有力证据。

**2.2 Y 与稀土的海洋化学相关性** 一般认为, Y 与稀土元素的化学性质极其相似。以下,我们将以实际数据为基础详细考察它们的海洋化学相关性。如图 5 所示, Y 与所有的稀土元素的浓度相关系数都高于 0.90。而且还不难发现,除 La 外,从轻稀土到重稀土相关系数逐渐增大,特别是 Ho 以后的重稀土,居然全部高于 0.99。这种 Y 与稀土特别是重稀土的极好的相关性是由它们相似的原子半径所决定的。另外,不同于其它的轻稀土, La 与 Y 的相关性也极好,这也许与它们最外层电子的排列中 4f 轨道上都没有电子这一特征有关。

为了确定稀土元素中何种元素与 Y 最为相似,我们可假设一个极端,即该元素须同时满足以下两个条件: (1) 和 Y 的相关系数:  $R^2 = 1$ ; (2) 海水中的富集系数和 Y 相同,

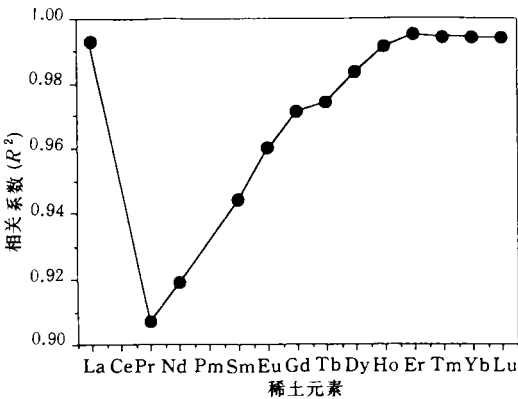


图 5 Y 与稀土元素的浓度相关系数的变化图  
Fig.5 The pattern of correlation coefficients ( $R^2$ ) of Y versus REEs with increasing atomic number

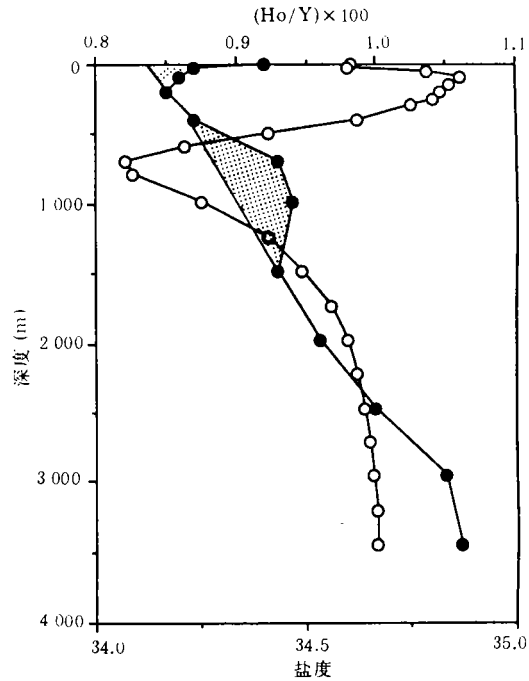


图 6 Ho/Y 与盐度在海水垂直断面上的分布  
Fig.6 The vertical profiles of Ho/Y concentration ratio and salinity of seawater in the western North Pacific  
● 为 Ho/Y 值; ○ 为盐度。

即  $E_{Dw}(Y) = E_{Dw}(REE)$ 。但如图 5 所示,  $E_{Dw}(Y)$  只有 4.0, 比所有稀土元素的富集系数都低, 证明富集系数与 Y 完全一致的稀土元素并不存在。不难发现, 若是将条件范围稍稍放宽到  $E_{Dw} = 4.5 \pm 0.2$  和  $R^2 > 0.99$  之后, 只有 Ho 这一元素能同时满足上述两个条件。这意味着 Ho 与 Y 的地球化学行为最为相似。这一结果与 Y 和 Ho 的原子半径很接近, 而且具有几乎相等的碳酸盐络合物稳定常数的事实相吻合 (Lee et al., 1993)。

在图 6 中, Ho 与 Y 的浓度比值从表面海水向下逐渐减小, 在水深 200 m 左右显示出最小值 ( $0.85 \times 10^{-2}$ ), 随后又逐渐增大; 在水深 3000 m 处达到了它的最大值 ( $1.06 \times 10^{-2}$ )。可以看出 Ho/Y 与盐度构成了比较好的镜像垂直分布, 这说明 Ho/Y 的比值不仅仅只反映海水与粒子的反应过程, 也同时可成为海域水团移动的地球化学过程的示踪。到目前为止, 在考察海洋中稀土元素的分布时常常用 Si 来作为比较对象 (如 Klinkhammer et al., 1983; De Baar et al., 1985), 这种比较显然无多大地球化学意义。而从以上讨论的 Y 和 REE 的地球化学相关性来看, Y 可成功地充当 REE 的地球化学和海洋学研究的比较对象。

海水的平均 Ho/Y 比值为 0.01 (Nance et al., 1976), 远洋沉积物 (Turekian et al., 1961; Rankin et al., 1979) 和页岩 (Haskin et al., 1966; Nance et al., 1976) 大约为 0.025, 锰结核中为 0.05 (Kawabe, 1991)。Ho/Y 比值的这一分布间接证明重稀土元素比 Y 更容易被粒子吸附。实际上这种 Ho 比 Y 更易于被粒子所吸附的现象并不难于理解。比如 Byrne 等 (1993) 曾指出, 在与有机配位体络合时, 相对于 Ho 来说, Y 的络合行为其实更接近于轻稀土的 Sm。这就暗示了粒子吸附 Y 或 Ho 的行为实际上反映了 Y, Ho 与粒子表面的有机物质或者海水中的碳酸盐离子络合物形成时相互竞争的结果。

综上所述, 对海水中 Y 和 REE 的化学相关性的考察, 使我们能从更新的角度和更广的范围来认识稀土元素的相似相异性, 并有利于加深对海洋中微量元素的地球化学的理解。在周期表上与 REE 同列的还有一个元素 Sc, 虽然 Sc 与 Y 和 REE 的物理化学性质相差较远, 但根据 Brewer 等 (1972) 的研究结果, 海水中 Sc 的浓度也呈现随深度增加而增加分布趋势。今后在 Sc-Y-REE 的同时分析以及提高 Ce 的分析精度的问题上, 还有待做更多的努力和尝试。

### 3 结论

**3.1** 本研究以化学萃取-反萃取分离法为手段, 结合等离子质谱分析仪, 首次成功地大量测定了海水中 Y 与稀土元素的浓度, 弥补了中子活化和同位素稀释法不能完全测定所有稀土元素浓度的缺点。

**3.2** 所获得的稀土元素浓度的高精度和准确度数据进一步证实和完整了稀土元素在海水断面上的垂直分布以及在海水中的配分模式, 在海水中重稀土相对于轻稀土富集, 而相对于重稀土和轻稀土来说, 中稀土有一定程度的亏损。

**3.3** Y 的浓度从海水表面的 70 pmol/kg 随深度逐渐增加到水深 3500 m 左右的 290 pmol/kg, 证明了其与稀土元素在海水断层上具有同样的营养盐型分布这一推测。

**3.4** 计算证明 Ho 是与 Y 相关性最好的稀土元素。Ho/Y 的浓度比值可以用作海洋中

水团移动以及水团源区的极好示踪。

### 参 考 文 献

- Brewer, P. G., et al., 1972, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **16**: 111—116.
- Byrne, R. H. et al., 1993, *Mar. Chem.*, **44**: 121—130.
- De Baar, H. J. W. et al., 1983, *Nature*, **301**: 324—327.
- De Baar, H. J. W. et al., 1985, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 1943—1959.
- Haskin, M. A. et al., 1966, *Science*, **154**: 507—509.
- Kawabe, I. et al., 1991, *Geochem. J.*, **25**: 31—44.
- Klinkhammer, G. et al., 1983, *Nature*, **297**: 185—188.
- Lee, J. H. et al., 1993, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 295—302.
- Nance, W. B. et al., 1976, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 1534—1551.
- Pieprgras, D. J. et al., 1992, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 1851—1862.
- Rankin, P. C. et al., 1979, *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodules Province*. Plenum Publ. (New York), pp. 681—697.
- Shabani, M. B. et al. 1990, *Anal. Chem.*, **62**: 2709—2714.
- Sholkovitz, E. R. et al., 1994, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 1567—1579.
- Turekian, K. K. et al., 1961, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**: 175—192.



## YTTRIUM AND RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY IN THE SEAWATER OF THE WESTERN NORTH PACIFIC

Zhang Jin, Hiroshi Amakawa, Yoshiyuki Nozaki

(*Division of Marine Inorganic Chemistry, Ocean Research Institute, University of Tokyo, Japan*)

**Abstract** The studied seawater samples were collected on September 12, 1993, at Izu-Ogasawara Trench ( $29^{\circ} 05' N$ ,  $142^{\circ} 51' E$ ; water depth, 9 500 m) during the KT93-14 cruise (R/V Tansei-Maru of Tokyo University). Y and REEs have been measured by using a method involving solvent extraction and back-extraction and subsequent measurements on ICP-MS.

REEs and Y, in general, increase in concentration with depth. Heavy REEs reach a maximum concentration at about 2 000 m and then decrease or keep constant to the bottom, while light REEs continue to increase in concentration with depth. The shale-normalized REE patterns, as studied by previous workers, show enrichment of heavy REEs over light REEs, which is conventionally interpreted as a result of strong complexation of heavy REEs relative to light REEs in seawater. Middle REEs show slight depletion relative to both light and heavy REEs in deep water. The first detailed depth-profile of Y(III) presented here in seawater with the lanthanide in the North Pacific provides significant insights into the comparative behaviors of Y and REEs in seawater. The concentrations of Y range 70—290 pmol/kg and show the “nutrient-like” profile best resembling that of Ho amongst the other REEs, in agreement with an expectation based on the similarity in their ionic radii and hence stability constants of complexation with carbonate ion. Yet variation of Ho/Y ratios in seawater reflects a difference in complexation of Y and Ho with soft organic ligands on the surface of particulate matter during scavenging and the movement of water mass.

**Key words** Seawater Yttrium Rare earth elements ICP-MS Western North Pacific