

海洋磷酸盐对稀土元素的超常富集作用

任江波, 何高文, 邓希光

自然资源部海底矿产资源重点实验室, 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州, 510075

关键词: 稀土元素; 深海沉积物; 富稀土磷酸盐

通过对西太平洋富稀土深海沉积物研究进一步证实, 深海沉积物中稀土元素 (REY) 的富集与 P 和 Ca 密切相关, 并与生物磷灰石的发育成正比。西太平洋研究区稀土赋存载体之间的定量关系可表达为: $\sum\text{REY}=0.002\times[\text{Al}_2\text{O}_3]+0.004\times[\text{MnO}]+0.057\times[\text{P}_2\text{O}_5]-235.7$ (单位为 $\mu\text{g/g}$)。深海沉积物中磷酸盐组分的稀土含量极高, $\sum\text{REY}$ 平均为 $27635 \mu\text{g/g}$, $\sum\text{REY}/\text{P}_2\text{O}_5$ 大于 0.75, 比海洋磷块岩以及陆上沉积型磷矿高 1~2 个数量级, 称为“富稀土磷酸盐”。深海沉积物中的 P 大部分以富稀土磷酸盐形式存在, 稀土富集程度随 P 含量的增加而增加。低沉积速率、 $\sum\text{REY}$ 背景值高、深水非碳酸盐沉积环境是形成富稀土磷酸盐的关键因素。深海沉积物稀土富集过程中, 磷的堆积是基础, 富稀土磷酸盐的形成是关键。

1 磷酸盐组分对稀土富集的贡献

笔者等对西太平洋沉积物柱状样开展了矿物学、地球化学分析, 并进行了一系列化学浸出实验, 以研究沉积物中磷酸盐和非磷酸盐对稀土元素的富集作用 (任江波等, 2013)。酸淋滤结果显示, 深海沉积物中的磷酸盐组分的 $\sum\text{REY}$ 均值达到 $27635 \mu\text{g/g}$, $\sum\text{REY}/\text{P}_2\text{O}_5$ 均值大于 0.75, 比海洋磷矿高 1~2 个数量级, 称之为富稀土磷酸盐 (任江波等, 2017; Ren Jiangbo et al., 2022)。笔者等发现沉积物柱状样中稀土的富集与生物磷灰石颗粒的量成正比 (Ren Jiangbo et al., 2022)。根据全球样品化学数据, 我们发现 $\sum\text{REY}$ 与 P_2O_5 关系密切 (Ren Jiangbo et al., 2021)。全球样品的线性回归定量约束显示, $\sum\text{REY}$ 与 Al_2O_3 、 MnO 和 P_2O_5 关系如表 1 所示。这些公式均具有较高的相关系数 (R), 其中

西太平洋研究区的 R 达到 0.98 (表 1), 能够很好约束稀土元素与这些组分之间的关系。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 对稀土元素的富集系数在 0.001~0.002 之间, 表明铝硅酸盐的稀土丰度低且稳定 (表 1)。最近的研究也显示, 黏土和沸石的 $\sum\text{REY}$ 通常小于 $300 \mu\text{g/g}$ (王汾连等, 2016; Liao Jianlin et al., 2019)。尽管它们对稀土元素富集的贡献较低, 但它们确实存在。 $[\text{MnO}]$ 对稀土元素的富集系数在 -0.002~0.004 之间, 指示铁锰氧化物组分对稀土元素的富集的贡献有限。深海沉积物中的 P 大部分以富稀土磷酸盐形式存在, 稀土富集程度随 P 含量的增加而增加 (图 1)。

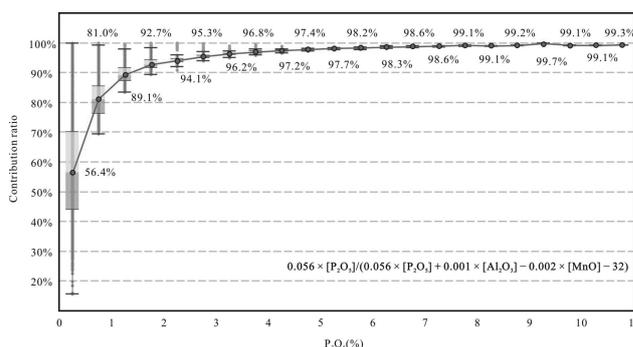


图 1 磷酸盐组分对 $\sum\text{REY}$ 的贡献随 P_2O_5 含量的变化关系 (据 Ren Jiangbo et al., 2021)

2 磷酸盐稀土元素的超常富集机制

磷酸盐组分、富稀土沉积物均具有与海水相似的 Ce 负异常、Y 正异常独特稀土模式, 指示了主要的海水来源。然而海水的稀土元素含量极低, 生物颗粒的可逆吸附, 促进海水稀土元素“自上而下”的迁移 (图 2), 并在沉积物—海水界面附近释放和富集。磷酸盐组分的沉积通量和对稀土元素的富集能力远远大于铁锰氧化物, 尽管后者强烈的选择性富集对海水稀土模式影响很大, 稀土元素最终主

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 42002085、U2244222) 和中国地质调查局项目 (编号: DD20230646) 的成果。

收稿日期: 2023-12-10; 改回日期: 2024-02-05; 责任编辑: 方向。DOI: 10.16509/j.georeview.2024.s1.037

作者简介: 任江波, 男, 1985 年生, 硕士, 正高级工程师, 主要从事地球化学和海洋矿产研究; Email: dourjb222@163.com。

要赋存在磷酸盐组分中。沉积物内部孔隙水系统较为脆弱，没有稳定的稀土补给，即使铁锰氧化物发生稀土溶解，亦不足以改变磷酸盐组分的稀土组

成。稀土元素很少在沉积物内部发生迁移；然而，底流对表层沉积物的侵蚀和分选会进一步累积粗粒生物磷灰石和富集稀土元素。

表 1 各赋存对稀土元素贡献的定量关系 (据 Ren Jiangbo et al., 2022)

序号	公式 (μg/g)	限制条件	样品数	相关系数
1	$\sum REY=0.057 \times [P_2O_5]+67.0$		6319	0.95
2	$\sum REY=0.055 \times [P_2O_5]+0.001 \times [Al_2O_3]-44.2$		6319	0.96
3	$\sum REY=0.056 \times [P_2O_5]+0.001 \times [Al_2O_3]-0.002 \times [MnO]-32.5$		6319	0.96
4	$\sum REY=0.001 \times [Al_2O_3]+48.5$	$P_2O_5 \leq 0.25\%$	2679	0.87
5	$\sum REY=0.056 \times [P_2O_5]+0.001 \times [Al_2O_3]+0.001 \times [MnO]-29.5$	$MnO \leq 3\%, Fe_2O_3 \leq 8\%$	4461	0.98
6	$\sum REY=0.057 \times [P_2O_5]+0.002 \times [Al_2O_3]+0.004 \times [MnO]-235.7$	研究区	1471	0.98

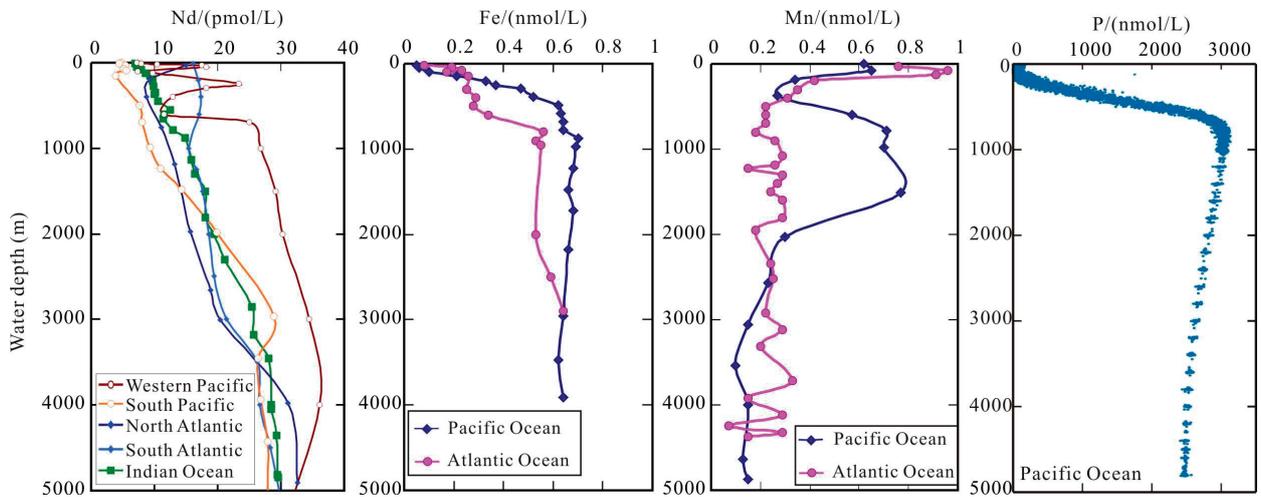


图 2 远洋水柱中溶解态 Nd、Fe、Mn、P 浓度的纵向剖面(据 Ren Jiangbo et al., 2022)

参 考 文 献 / References

任江波, 何高文, 朱克超, 邓希光, 刘纪勇, 傅飘儿, 姚会强, 杨胜雄, 孙卫东. 2017. 富稀土磷酸盐及其在深海成矿作用中的贡献. 地质学报, 91(6): 1312~1325.

任江波, 姚会强, 朱克超, 邓希光, 刘永刚. 2013. 西太平洋海山区富钴结壳的稀土元素特征及其意义. 地质论评, 59(z1): 1248~1249.

王汾连, 何高文, 孙晓明, 杨阳, 赵天平. 2016. 太平洋富稀土深海沉积物中稀土元素赋存载体研究. 岩石学报, 32(7): 2057~2068.

Liao Jianlin, Sun Xiaoming, Li Dengfeng, Sa Rina, Lu Yang, Lin Zhiyong, Xu Li, Zhan Runze, Pan Yuguang, Xu Huifang. 2019. New Insights into Nanostructure and Geochemistry of Bioapatite in REE-Rich Sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-Contrast Imaging Studies. Chemical Geology, 512: 58~68.

Ren Jiangbo, Jiang Xuexiao, He Gaowen, Wang Fenlian, Yang Tianbang,

Luo Shuaijie, Deng Yinan, Zhou Jianhou, Deng Xiguang, Yao Huiqiang, Yu Hongxia. 2022. Enrichment and sources of REY in phosphate fractions: Constraints from the leaching of REY-rich deep-sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 335: 155~168.

Ren Jiangbo, Liu Yan, Wang Fenlian, He Gaowen, Deng Xiguang, Wei Zhenquan, Yao Huiqiang. 2021. Mechanism and Influencing Factors of REY Enrichment in Deep-Sea Sediments. Minerals, 11(2): 196.

REN Jiangbo, HE Gaowen, DENG Xiguang: Super enrichment of rare earth elements in marine phosphate components

Keywords : rare earth elements and yttrium; deep-sea sediments; REY-rich phosphate components