

自然水中的稀土元素及其表生过程

王 仲 武

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

关键词 稀土元素、自然水体、地球化学行为

利用稀土元素在不同岩石中的含量和配分模型,可以探讨地质过程和物质来源。同时,不同的表生水具有不同酸碱度和含有不同的离子及有机质成分,以及物源环境和岩性的差异,对稀土元素的溶解、迁移和再分配起着决定性的作用。

1 稀土元素的物源和淋失

稀土元素具相对难熔与抗风化作用的抗蚀变作用的特性^[1],随岩石不同而赋存的种类、含量和方式也不同。对于火成岩来说,主要赋存在锆石、辉石和角闪石中,以 HREE 为主;磷灰石和独居石所赋存的 REE 在酸性岩浆岩中占有较大的比重,以 LREE 为主。对于变质岩来说,角闪岩相地体几乎使所有的 REE 和部分过渡元素保存在绿帘石中,麻粒岩相岩石以正 Eu 异常为特征,相对富集 LREE^[1]。碳酸岩含有较低的稀土,而与生物有关的沉积岩相对富集 HREE,在沉积环境中,粘土矿物聚集了大量 REE,在部分沉积岩中几乎占其全部。

稀土元素在矿物和岩石中的不同分配,决定了其抗风化能力的差异,不同的风化产物导致 REE 的重新分配和再迁移。大气环境、围岩成分和地下水的循环以及地表水的交换,决定了淋滤液的离子成分、酸碱度、离子电位和活化度的差异,从而决定了 REE 淋失强度和分馏效应。

风化作用的强弱导致残留矿物种类和颗粒大小的不同,较强的风化使残留矿物颗粒变细,粘土成分增强,REE 容易以离子状态和胶粒悬浮状态发生迁移,反之则使 REE 成分发生残留,特别是石榴石和辉石等抗风化矿物。

Nesbitt^[2]发现,富含 CO₂ 和有机酸的酸性水使 REE 成为三价离子,并可能以碳酸盐、氢氧化物或自由离子形式沿裂隙向下迁移,由于部分接触蚀变岩相,使 pH 值升高,导致稀土的沉淀、离子交换和矿物吸附。HREE 较 LREE 有更大的活性,因而更有利于与其它阴离子配合而迁走,或被松散的氢氧化物、残余角闪石和云母所吸附发生迁移和异地沉积^[3~4]。

Condie 等^[5]研究美国科罗拉多古风化剖面发现,从剖面底部到顶层,REE 的含量逐渐上升,达最大值后又明显下降。LREE 在剖面中与母岩相比明显降低,具明显 Eu 负异常和微弱的 Ce 负异常,其中 75% 的 REE 包含在粘土矿物中,25% 的 REE 包含在锆石和磷灰石中,这一研究与其它研究者的结果^[3~6]相似,说明 REE 的分馏、淋失和迁移。

2 稀土元素在地表水和海水中的迁移

稀土元素兼具金属离子和共价亲和能力的双重特性,决定了它在溶液中既可以单独呈金属阳离子出现,又可以配合离子和吸附态形式存在^[1],具体表现为溶解态($<0.001\mu\text{m}$)、胶态($0.01\sim0.45\mu\text{m}$)和悬浮态($>0.45\mu\text{m}$)三种形式,理论上认为三者可以分别造成 HREE、Ce 和 Eu 异常、LREE 的富集。

稀土元素的溶解态主要表现为配合离子和正的金属离子两种形式。由于大部分稀土元素次外层的电子处于未充满状态,一般情况下不容易失去电子,只有在高氧化性的酸性状态下才能表现出来。在洋中脊的水岩交换环境^[7]和古酸性陆相火山岩环境,稀土元素首先容易以自由阳离子形式淋滤出来,发生短距离迁移^[3~4]。最容易的溶解态迁移形式为配合状态,它们通过未充满的电子轨道与极性较强的离子以多次配位或环状螯合配位等形式结合发生迁移^[7],但是对总的 REE 再分配贡献不太大,特别是在重新沉积的岩石 REE 总量方面,HREE 的分馏和迁移更为明显。表生环境下,地表水多表现为酸性和弱碱性,所含离子成分以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 Cl^- 等为主,同时溶解有少量的 SO_2 、F 等;在火山活动较频繁的海洋环境, F^- 、 HSO_4^- 等占有较重要的位置。Millero^[8]利用稀土元素的化学性质推导出常温下水溶液中的活度和浓度计算方法,并将不同盐度下 CO_2 对水溶液(特别是海水)热力学性质的影响表达为:

$$\ln K = A + B/T + C \ln T \quad (A, B \text{ 和 } C \text{ 均为盐度的作用系数})。$$

Seyfried^[9]通过高温高压实验和 F 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 之间的转换得出 F 在 300℃时的浓度可能为洋中脊未发生交换的浓度,从而可以了解 F 对 REE 溶解及迁移的影响。值得一提的是,Zhong and Mucci^[10]证明了稀土元素在碳酸岩和水之间的分馏和交换,其中稀土元素主要通过三价离子与 Ca^{2+} 的相互替代来实现这一过程,从而使溶液的 HREE 相对富集,碳酸岩相对富集 LREE。Byrne 等^[11]探讨了 PO_4^{3-} 与 REE 关系,估计了 (REEPO_4) 作为主要 P 配合形式存在的可能性;Wood(1990)和 Byrne(1992)对比水中主要阴离子与 REE 的结合关系,确定了酸性条件($\text{pH}=4\sim6$)下,REE 主要以 REE^{3+} 和 REESO_4^+ 存在;在 $\text{pH}=7\sim9$,主要以 (REEPO_4) 和 $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^+$ 为主,而在碱性较强($\text{pH}>9$)时,则主要以 $\text{REE}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{REE}(\text{CO}_3)^+$ 形式迁移,在 $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^+]>10^{-3}$ 时,稀土元素的磷配合形式占有重要地位。

鉴于 Ce 和 Eu 在稀土元素中的独特性,它在水中的迁移较难,一般与生物活动较密切(Sholkovitz 1991), CePO_4 和胶体吸附可能是 Ce 的主要迁移形式(Byrne, 1995),而 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 可能对铀的迁移贡献较大^[12]。但在长期氧化还原条件下,Eu、Ce 可达到 25%~75% 的淋失和迁移,相对其它稀土元素更明显,对此还有待进一步的研究和探讨。

REE 的胶态和吸附态形式主要通过粘土矿物和 Fe、Mn 氢氧化物和氧化物的细粒和微细粒形式进行,受水的 Eh 值、悬浮物成分等因素的影响较大,当 pH 值升高时,吸附比较容易,但是该形式的迁移可能导致 REE 的近距离沉淀。Lee 和 Byrne^[13]利用稀土元素与其线性自由能关系给出了 REE 与胶态的方程:

$$\log_e \beta_n(M) = I_n(M) + S_n(M) \log_e \beta_n(\text{Gd})。$$

M 为三价稀土元素, $I_n(M)$ 和 $S_n(M)$ 为描述 $\beta_n(M)$ 对携带有稀土元素胶体贡献的系数。

该方程可定量阐述不同复杂阴离子对 REE 的作用。虽然 REE 的胶态和吸附态形式在水中的存留时间较短,但对海洋和湖泊沉积物中的贡献最大。

3 稀土元素在不同水体中的分配

河流随季节、流经地区地质和地理环境的不同,对 REE 的影响具有很大的区别。Ronov 等^[14]认为 LREE 在河流中相对富集,对海洋中的稀土贡献较大,特别是 La 元素;有人^[15]认为源自页岩地区的水相对富集 REE;但是它与河水中悬浮物和溶解质的稀土模型相矛盾;而

Horn 和 Adams(1966)与 Goldberg 和 Arrhenius(1958)通过分析,证明 98% 的 REE 源自悬浮物,5%源自溶解态,对海洋的贡献也是如此^[16],说明河流汛期的巨大作用。

Sholkovitz^[17]分析亚马逊河入海口的水样发现,稀土元素从易沉淀的胶结物中发生迁移进入海水的顺序为:LREE>MREE>HREE,Ce 相对 La 和 Nd 的迁移较强,主要生物作用干扰,使 Ce(III)氧化向 Ce(IV)转变所致,从而导致河水的稀土元素分配模型接近海洋。

海洋中稀土元素分配变化较大。随海水深度的变化,稀土元素总量和分馏都有较明显的变化。在 Sargasso 海,稀土总量从海水浅部向深部依次升高,Ce 的正异常在表层(100 m 之内)最大(相对深部 10 倍之大),然后逐渐减小,中深部基本保持恒定,Nd 也随深度的加大而升高(2.9%~11.8μg/g)。大气携带物质与海水的交换是海水表层部分 REE 升高一个重要原因(50%)^[18]。Elderfield(1982)研究其它海水也有此结果,LREE 在深部较富集,Eu 负异常在表层最大,然后突然减小,接着连续重复该现象,总的趋势逐渐减小。海水中稀土元素主要源自大气、陆源和海底沉积与海底火山活动,生物作用、水岩交换、洋气交换和洋内离子、悬浮颗粒活动是保持海水稀土元素分配和迁移的基本机制^[18]。

海水与河水最明显的不同表现在 Ce 负异常,Ce 在海水中的存留时间最短,比其它 REE 更快地从海水中迁出,可能以 CeO₂ 的形式沉淀。Carpenter 和 Granr 的实验支持这种观点^[1]。

稀土元素在水中分配的总体趋势为,北冰洋中层水含量最高,其它依次为:北大西洋深部水、北洋底层水、陆架水、河流水(与页岩相当)^[16]。

4 稀土元素分配研究中需要注意和解决的问题

稀土元素在页岩中的分配及其在陆源水和海水中的分配和迁移紧密相关^[15],同时页岩中稀土元素的含量与不同地质时代和构造背景也有关。2.5Ga 既是 Archean-Proterozoic(A/P)界限,又是地球深部强烈活动和表层海源沉积组成发生较大变化的一个分界点^[19~20]。Sm/Nd 一直作为标定地层变化和物质来源的主要标志,在 A/P 边界从 0.21 降低到 0.19,变化幅度仅为 15%,但 Th/Sc 却从 0.5 升高至 1.0,然后突然降至 0.7,变化幅度大于 100%,因此利用 Eu 异常变化和 Th/Sc 比值更利于岩石圈演化和水中 REE 分配的研究^[21]。

REE 在水中的分配、页岩中的物质平衡及线性分析表明,粘土在搬运和储存稀土方面显得更重要,但考虑到 Eu 的一致性和 REE 的分配,碎屑岩应该是风化作用、水搬运和沉积过程的联合产物,页岩、河流悬浮物和近海沉积物有粗线条的 REE 分配相似模型^[19],但多数研究结果表明后两者 HREE 分散,这主要是由于在处理样品时重矿物未完全溶解的缘故^[19]。Sholkovitz^[21]重新分析不同的样品,并对比当前普遍使用的 REE 标准,发现 HREE 的分析普遍偏低。Gromet 等^[22]利用新的溶解方法代替传统熔样方法,发现 HF 熔样法分别失去了 24%、60%、72%和 60%的 60%的 Gd、Dy、Er 和 Yb,Ce、Nd、Sm 和 Eu 均降低 10%左右,Sholkovitz^[21]重复其他样品,HREE 普遍降低 50%~100%,锆石和部分含稀土的重矿物在 HF 溶液中很难或不溶解,从而造成分析中 HREE 含量的降低。对比所有标准,NASC 和 PAAS 比较好,总体代表了太古代陆壳沉积的平均稀土组成。鉴于上述情况,目前使用偏硼酸锂熔样是解决这一难题最好的办法。值得指出的是以前许多有关水和沉积成岩过程中 HREE 扩散而 LREE 相对富集的结论应该给以重新评估和研究。

参 考 文 献

- 1 Henderson P. Rare earth element geochemistry. Elsevier Science Publishers B V, 1984, 346~365, 492~494
- 2 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 1979, 279: 206~210
- 3 Nesbitt H W and Young G M. Formation and diagenesis of weathering profiles. *J Geol*, 1989, 97: 129~147
- 4 Nesbitt H W, Markovics G and Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 1659~1666
- 5 Condie K, Dengate J and Cullers R L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(2): 279~294
- 6 Price R C, Gray C M, Wilson R E, Frey F A and Taylor S R. The effects of weathering on REE, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia. *Chem Geol*, 1991, 93: 245~265
- 7 Seyfried Jr W E. Low temperature basalt alteration by seawater, an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 1937~1947
- 8 Millero F J. The Thermodynamics of the carbonic acid system in seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 45: 2085~2089
- 9 Seyfried Jr W E and Ding K. The hydrothermal chemistry of fluoride in seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(6): 1063~1071
- 10 Zhong S and Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 443~453
- 11 Byrne R H, Lee J H and Bingle L S. Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2729~2735
- 12 Klinkhammer G P and Palmer M R. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1799~1806
- 13 Lee J H and Byrne R H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 1127~1137
- 14 Ronov et al. Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem, Int*, 25
- 15 Høgdahl. Distribution of the Lanthanides in the water and sediments of the river Gironde in France, Summary, Marine radioactive studies. IAEA Research Agreement Coordinated Programme, Morocco, 1970
- 16 Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geol*, 1974, 14: 285~304
- 17 Sholkovitz R E. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2182~2190
- 18 Jeandel C, Bishop J K and Zindler A. Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(3): 535~547
- 19 Condie K C. Another look at rare earth elements in shales. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2527~2531
- 20 McLennan S M, Hemming S R, Taylor S R and Eriksson K A. Early Proterozoic crustal evolution: Geochemical and Nd-Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(6): 1153~1177
- 21 Sholkovitz R E. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem Geol*, 1990, 88: 333~347
- 22 Gromet L P, Dymet R F, Haskin L A and Korotev R L. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristic. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2469~2482