

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, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.02.016

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, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.02.016

海洋沉积物不同相态中 Sr、Nd 同位素提取方法研究

张颖^{1,2,3}, 张辉^{1,2,3}, 王小静^{1,2,3}, 刘季花^{1,2,3*}, 汪虹敏^{1,2,3}, 朱爱美^{1,2,3}, 胡宁静^{1,2,3}

(1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 海洋沉积与环境地质自然资源部重点实验室, 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: 海洋沉积物中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的 Sr、Nd 同位素组成能够敏感地指示洋流循环及物质来源, 但实验室对沉积物中上述相态的 Sr 和 Nd 同位素的提取易产生过量或提取不完全, 进而影响同位素测定结果的准确性, 因此制定有效的提取流程显得非常重要。本文采用不同浓度盐酸羟胺 (Hydroxylamine Hydrochloride, HH) 与醋酸 (Acetic Acid, HAc) 混合溶液对中印度洋海盆深海沸石黏土、北极半深海沉积物以及安达曼海近海沉积物的 Fe-Mn 氧化物相进行提取, 残渣态用 HNO₃-HF 高压密闭消解法溶解, 测定了各相态的主微量元素含量及 Sr、Nd 同位素组成, 通过分析不同实验条件下得到的 Fe-Mn 氧化物相与残渣态的稀土元素 (REE) 配分模式、Al/Nd 含量比值及 Sr、Nd 同位素组成, 建立了 3 种不同成因类型海洋沉积物不同相态的化学提取方法。提取深海沸石黏土中 Fe-Mn 氧化物相的理想试剂条件为 0.25 mol/L HH 和 15% HAc, 北极半深海沉积物和安达曼海近海沉积物的试剂条件为 0.5 mol/L HH 和 15% HAc。该方法可以准确获得沉积物中 Fe-Mn 氧化物相与残渣态的 Sr、Nd 同位素组成信息, 为古海洋学的研究提供方法支持。

关键词: 海洋沉积物; 相态提取; 铁锰氧化物; 残渣态; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd

中图分类号: P736.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2020)02-0155-12

1 引言

海洋沉积物的放射性成因 Sr、Nd 同位素组成已成为示踪陆源风化输入^[1-4]和洋流循环^[5-8]最重要的手段之一, 因此准确提取沉积物不同化学相态及测定赋存其中的元素和同位素组成成为深入开展古海洋学和沉积物来源研究的关键。目前, 对沉积物中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中同位素组成的研究引人关注。这是因为海洋沉积物中 Fe-Mn 氧化物相多是海水自生成因, 其 Sr、Nd 同位素组成记录了沉积时底层海水的信息^[9-11], 进而通过 Nd 同位素的演化来示踪

相关洋流循环和环境变化; 同时, 海洋沉积物的残渣态组分是陆源风化和海底火山物质风化产物, 在河流、风力、海底水流和构造活动等作用下带入沉积场所而沉降, 残渣态中 Sr、Nd 同位素组成可揭示物质来源和运输机制^[12-15]。

Tessier 等^[16]根据元素进入沉积物的最初积聚机制不同, 将水体沉积物元素的赋存形态分为 5 种: 可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态。后人在 Tessier 顺序提取法的基础上, 对提取剂和提取条件进行了改进^[8-10,17], 应用于相关领域研究。我国学者针对海洋沉积物热

收稿日期: 2019-01-29; 修订日期: 2019-04-09。

基金项目: 国际海域资源调查与开发“十三五”规划项目(DY135-R2-1-01, DY135-R2-1-03); 国家自然科学基金项目(41676053); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41706068, 41606075)。

作者简介: 张颖(1986—), 女, 山西省晋中县人, 助理工程师, 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

液源组分^[18]、元素在不同相态分配特征^[19-20]等方面的顺序提取方法开展了研究,取得了不少成果。但是,在针对沉积物 Fe-Mn 氧化物相和残渣态等不同相态 Sr、Nd 同位素的提取尚缺少有效的方法和流程,限制了我国古海洋学在这方面的研究,为此,迫切需要对海洋沉积物建立科学的相态实验方法。

目前,在对海洋沉积物 Fe-Mn 氧化物组分的顺序提取中,一般使用盐酸羟氨与醋酸混合溶液作为提取试剂,通过改变试剂浓度来对不同样品该相态进行提取。Bayon 等^[9]针对东南大西洋的沉积物样品建立了 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的提取方法,但将该方法应用于西北大西洋的沉积物样品时,发生了 Fe-Mn 氧化物相的过度提取,这是因为采用的提取试剂浓度过高,不适用于该海区的沉积物样品类型^[10]。海洋沉积物中的 Fe-Mn 氧化物主要吸附在沉积物颗粒的表面,在提取中很容易产生提取不完全或过度提取,会同时影响 Fe-Mn 氧化物相和其他相态的同位素结果,所以提取试剂浓度的选择至关重要。另外,在如何判断不同实验条件下各相态提取程度,国内外也没有统一的方法。我们将结合其他地球化学证据^[8, 10, 21-22],从多个角度对各相态的提取程度进行评价,为不同相态同位素数据的获得提供科学的实验方法。

本文选取了 3 种不同成因类型沉积物样品(中印度洋海盆深海沸石黏土、北极格陵兰海半深海沉积物、安达曼海近海碎屑沉积物),在 Bayon 等^[9]分析方法的基础上,对盐酸羟氨(HH)与醋酸(HAc)混合溶液进行了多个浓度的配置,并将残渣态的熔样方法改为 HNO₃-HF 高压密闭消解法。采用不同浓度盐酸羟氨与醋酸混合溶液对样品中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态进行了顺序提取,并对其元素含量及同位素进行测定,从元素与同位素两方面评估了各提取条件下两相态的提取效率,针对不同类型样品确立了最佳提取条件,建立了提取 Fe-Mn 氧化物组分和残渣态同位素的方法,该提取方法的应用将会为我们更好地了解各海域海水 Nd 同位素演化及洋流、环境变化和沉积物物源信息提供精准、可靠的

科学数据,为古海洋学研究提供方法支撑。

2 实验部分

2.1 样品描述

随着我国海洋科考任务的增多,取得了从近海到深海、赤道到极地等全球很多海区的沉积物样品。不同海区沉积物样品来源不同,元素赋存形态也有较大差别,应根据样品类型来建立不同相态提取方法。本文选取分别采自中印度洋海盆的深海黏土 GC19(编号 A)、北极格陵兰海半深海沉积物 IS4C(编号 B)以及安达曼海近海沉积物 ADM-S18(编号 C)为研究对象,具体采样信息见表 1。

深海黏土是远洋沉积物的主要类型之一,物质组成较为复杂,在大洋中广泛分布,同时,我国在中印度洋海盆发现了大面积的富稀土沉积物,所以针对深海沉积物我们选择了中印度洋海盆的深海黏土为研究对象。北极海域具有特殊的地理环境和沉积特征,冰碛物和火山源沉积物是极地海洋沉积物的重要来源,极地半深海沉积物是研究中常见的沉积物类型之一,所以针对半深海沉积物本文选择北极格陵兰海沉积物为研究对象。安达曼海是印度洋东北部的边缘海,与世界各边缘海基本相同,沉积物来源主要为河流输入,沉积物类型主要为陆源碎屑沉积物,陆源碎屑沉积物作为研究中常见的沉积物类型之一,为了更好地了解陆源碎屑沉积物的相态提取条件,选择了安达曼海沉积物为研究对象。

表 2 给出了 3 个样品常、微量元素及稀土元素的含量。3 个样品采自不同的海区,沉积物类型不同,样品中各元素含量有很大差别。样品 A 为深海沉积,根据显微镜下对沉积物 A 的涂片鉴定,主要由黏土矿物、石英、长石、钙十字沸石和微结核组成。由于样品 A 中含有铁锰微结核,元素 Fe、方解石均为 15% 左右。Mn 和稀土元素含量明显高于样品 B 和 C。样品 B 为半深海沉积,由原地浮游生物碎屑及平流缓慢扩散输入的悬浮陆源粉砂、黏土组成。样品

表 1 3 个沉积物样品采样信息和特征

Table 1 Sample locations and characteristics of sediments analyzed in this study

实验编号	样品号	海区	纬度	经度	水深/m	粒级组分/%			沉积物类型
						砂	粉砂	黏土	
A	GC19	中印度洋海盆	3°53'S	8°55'E	4 643	0.03	68.84	31.16	深海黏土(含有铁锰微结核)
B	IS4C	格陵兰海	68°42'N	14°48'W	1 595	5.36	61.98	32.66	黏土质粉砂
C	ADM-S18	安达曼海	6°57'S	97°55'E	335	20.05	71.09	8.88	砂质粉砂

表 2 3 个样品中主、微量元素及稀土元素含量(主量元素单位:%,微量元素单位: 10^{-6})Table 2 Contents of major(%), trace and rare earth elements(10^{-6}) of 3 samples from different areas

样品	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Ba	Sr	Zn	Zr	Cr	Co	Ni
A	11.38	4.14	13.22	2.68	3.12	3.76	5.02	2.59	0.59	38.32	404	322	243	200	43	249	765
B	10.34	16.52	5.99	1.87	2.28	0.21	3.55	0.21	0.86	38.37	593	654	77	132	60	23	35
C	10.86	7.49	3.63	1.85	2.05	0.04	3.22	0.13	0.49	50.71	217	317	75	190	54	9	27

样品	Cu	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
A	680	434	271	212	65.6	281	60.72	14.50	56.8	10.61	66.9	13.04	37.25	5.51	33.67	5.53	1 133
B	30	23	28	57	6.7	25	4.95	1.35	4.46	0.74	4.57	0.85	2.38	0.38	2.33	0.35	139
C	18	24	31	63	7.1	26	5.04	0.91	4.30	0.73	4.40	0.83	2.44	0.39	2.47	0.39	149

B 的全岩 X 射线衍射矿物组成分析显示, 含有较多的基性斜长石、角闪石等组份。样品 C 为近海沉积物, 沉积物来源主要为伊洛瓦底江输入的陆源碎屑物质^[23], 对样品 C 进行了全岩 X 射线衍射矿物组成分析, 石英含量为 44.8%, 钾长石、云母、方解石均为 15% 左右。

2.2 沉积物相态连续提取方法

在海洋沉积物 Fe-Mn 氧化物相提取过程中, 提取试剂及其浓度的选择是实验成功的关键。本文依盐酸羟胺和醋酸浓度针对 3 个样品设计了 12 组实验(表 3)。

表 3 不同浓度盐酸羟胺 ($C_{\text{H-H}}$) 与不同质量百分比浓度醋酸 (C_{HAc}) 混合溶液条件

Table 3 The mixture of hydroxylamine hydrochloride and acetic acid at different concentrations

编号	$C_{\text{H-H}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{HAc}}/\%$	编号	$C_{\text{H-H}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{HAc}}/\%$
a1	2.00	15	b1	2.00	25
a2	1.00	15	b2	1.00	25
a3	0.50	15	b3	0.50	25
a4	0.25	15	b4	0.25	25
a5	0.10	15	b5	0.10	25
a6	0.04	15	b6	0.04	25

Fe-Mn 氧化物的提取方法综合了 Bayon 等^[9]与 Gutjahr 等^[10]流程, 将沉积物分为可交换态、碳酸盐相、铁锰氧化物相和残渣态 4 个部分, 提取步骤说明如图 1 所示。样品在实验前需研磨均匀, 实验用水均为 Milli-Q 水。

2.3 常微量元素及稀土元素分析方法

准确称取 50 mg 残渣态样品于 PTFE 内胆中, 分

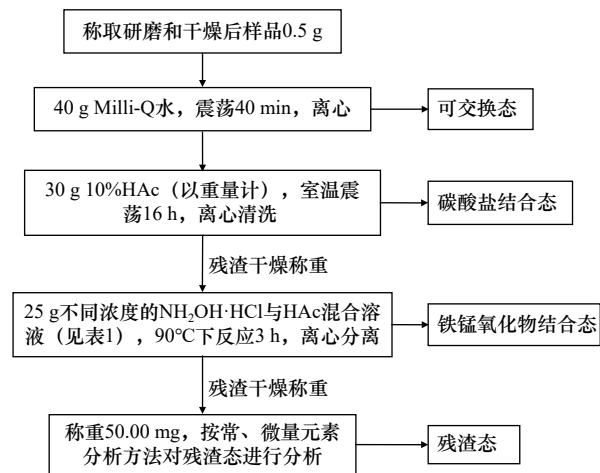


图 1 连续相态提取实验流程

Fig. 1 Flowchart of the procedures for sequential extraction experiment

别加入 1.5 mL HNO₃ 和 HF, 拧紧盖放入不锈钢套内, 置于烘箱内 190°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 HNO₃(1:1, V/V) 和 0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 内标溶液。拧紧盖放入不锈钢套内, 置于烘箱内 150°C 加热 12 h。冷却后取出 PTFE 内胆, 转移至 100 mL PET 瓶内, 用 2% 的 HNO₃ 定容, 摇匀。全岩样品的预处理过程与残渣态样品相同。铁锰氧化物提取液在电热板上加热蒸干后加入 2 mL 浓 HNO₃, 以彻底除去过量的还原剂, 然后用 2% HNO₃ 定容, 上机测试。

全岩样品、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、Ni、Sr、Zn 和 Zr)的浓度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)测试, 稀土元素和其他微量元素的浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, X series II, 美国 Thermo Fisher 公司)测定, 全岩样品的 Si 采用波长色散 X 射

线荧光光谱(WDXRF, Zetium, 荷兰 PANalytical 公司)直接压片法测定,分析工作均在自然资源部海洋沉积与环境地质重点实验室完成。

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% HNO₃。ICP-OES、ICP-MS 采用的标准系列溶液质量浓度分别见表 4、表 5。ICP-OES 和 ICP-MS 均采用 2% HNO₃ 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%,主量元素测试相对误差为 0.5%~5.0%。

表 4 ICP-OES 标准溶液浓度

Table 4 Concentrations of standard solutions measured by ICP-OES

溶液	混合标液编号				
	空白	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
多元素混合标准溶液 1/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.000	0.025	0.125	0.250	1.250
多元素混合标准溶液 2/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.000	0.100	0.500	1.000	5.000
多元素混合标准溶液 4/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.000	0.025	0.125	0.250	1.250

表 5 ICP-MS 标准溶液浓度

Table 5 Concentrations of standard solutions measured by ICP-MS

溶液	混合标液编号					
	空白	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
多元素混合标准溶液 1/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.00	0.50	2.50	5.00	25.00	50.00
多元素混合标准溶液 2/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.00	1.00	5.00	10.00	50.00	100.00
多元素混合标准溶液 4/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.00	1.00	5.00	10.00	50.00	100.00

2.4 Sr、Nd 同位素分析方法

采用离子交换树脂分别对 Fe-Mn 氧化物和残渣态提取液中的 Sr、Nd 同位素进行分离纯化。用 AG50W-X12 树脂的离子交换柱分离总稀土和 Sr,用 P507 萃淋树脂的离子交换柱分离稀土中的 Sm 和 Nd,具体流程见文献^[24]。样品的 Sr、Nd 同位素在自然资源部第一海洋研究所海洋沉积与环境地质重点实验室采用英国 Nu 公司生产的高精度多接收等离子体质谱(HR-MC-ICP MS)进行分析。元素 Sr、Nd 的全流程空白值分别为 (10±5) ng、(1.9±0.1) ng,均小于样品含量的 0.3%,可忽略不计。

Sr 同位素测定采用美国标准局 NBS987 标样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710\ 280\pm 8(2\sigma, n=48)$ 来监控分析质量,标准化值 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 为 0.119 4^[25]。Nd 同位素用标样 Shin Etsu JNdi-1 来监控分析质量, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的测试值为 0.512 114±3 (2 σ , $n=60$), 标准化值 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.712\ 9$ ^[26]。Nd 同位素组成用 ϵ_{Nd} 来表示 ($\epsilon_{\text{Nd}} = [(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{样品}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} - 1] \times 10\ 000$), 其中现代球粒陨石的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值为 0.512 638^[27]。

采用 GBW04411 铷-锶年龄标准物质(武汉地质矿产研究所提供)监控实验样品前处理流程,测定的 GBW04411 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.759 992±6,与参考值 0.759 99±0.000 20 在误差范围内一致。采用 GBW04419 钐-钕地质年龄标准物质(中国计量科学研究院提供)监控实验样品前处理流程,测定的 GBW04419 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.512 725±0.000 002,与参考值 0.512 725±0.000 007 在误差范围内一致。

3 结果与讨论

3.1 不同实验条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中元素提取率

对 3 个样品分别按表 3 中 12 个条件进行化学相态提取,并计算常、微量元素在各化学相态中的提取比例。其中代表性元素在 Fe-Mn 氧化物相及残渣态中所占全样比例见表 6。可以看出,采用 HH 与 HAc 的混合溶液对样品的 Fe-Mn 氧化物相进行提取,Fe-Mn 氧化物相各元素浓度随着提取溶液中 HH 浓度的升高而增加;在 HH 浓度相同的条件下,15%(V/V)和 25%(V/V)两个配比 HAc 对 Fe-Mn 氧化物相中各元素的提取比影响很小,基本可忽略。

不同类型沉积物样品中各元素的赋存形态很不均衡,除 Al 和 Fe 主要以残渣态为赋存形式外,3 个样品中其他元素在 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中的比例存在明显差别。样品 A 中 Ca 在 Fe-Mn 氧化物相的比例为 13%~29%,远高于样品 B(约 1.5%)和 C(约 3%),而且 Fe-Mn 氧化物相 Ca 随 HH 浓度升高而增加,这是由于样品 A 中含有钙十字沸石,可能在 Fe-Mn 氧化物相提取中沸石中的元素也被溶出。样品 B 和 C 中 Ca 基本以碳酸盐相为主。样品 A 中 Sr 在 Fe-Mn 氧化物相的比例也远高于样品 B 和 C,也可能是铁锰结核中的生物碳酸盐未在碳酸盐相时溶解。Mn 在样品 A 和 B 中主要以 Fe-Mn 氧化物相形式存在,Fe-Mn 氧化物相和残渣态含量占全样的 80% 左右,在样品 C 中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态仅占全样的 45% 左右,从表 2 可以看出,样品 C 中 MnO 的含量

表 6 不同提取条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态元素在全样中的百分含量 (%)

Table 6 Percentage of representative elements in different chemical phase from leaching tests(%)

样品	Al		Ca		Fe		Mn		Sr		Nd	
	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	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
Aa1	3.85	74.41	20.97	6.41	18.90	64.47	69.27	1.63	24.21	13.39	89.25	8.47
Aa2	2.94	79.29	24.00	11.30	16.58	70.33	70.85	2.32	29.31	15.40	78.94	22.18
Aa3	2.57	79.77	22.98	15.31	15.20	70.27	71.23	2.97	29.66	17.18	68.01	32.84
Aa4	2.35	82.31	20.80	16.27	15.44	73.57	74.84	3.77	29.64	18.30	55.01	39.24
Aa5	2.02	80.89	17.34	19.02	13.42	74.22	72.81	4.46	26.41	20.05	41.92	47.78
Aa6	2.12	77.81	13.15	16.17	9.75	77.66	68.83	5.68	20.08	19.55	39.32	43.71
Ab1	4.16	78.86	28.71	7.82	20.03	65.61	70.54	1.46	31.83	14.17	87.82	13.71
Ab2	3.51	79.27	29.08	10.59	17.72	68.76	73.57	2.02	34.78	15.26	83.04	20.81
Ab3	3.04	78.96	23.05	15.16	15.60	71.30	71.89	2.63	30.16	16.87	63.51	32.52
Ab4	2.90	78.48	18.52	14.73	14.89	68.84	72.13	2.86	26.81	17.34	56.14	32.85
Ab5	2.61	77.94	18.22	23.32	12.98	71.60	70.41	3.53	27.50	20.75	41.00	54.47
Ab6	2.56	78.16	13.89	24.33	10.29	78.28	67.42	5.12	21.92	22.25	35.13	55.45
Ba1	2.79	73.04	1.39	7.15	13.52	72.17	57.92	17.40	2.57	15.25	21.03	60.89
Ba2	3.02	74.83	1.51	8.39	13.52	74.87	60.79	20.02	2.78	16.24	20.63	62.41
Ba3	2.82	76.16	1.49	7.18	11.84	75.14	60.94	20.97	2.75	16.00	17.30	62.84
Ba4	2.75	74.39	1.54	9.27	11.17	74.63	61.72	21.79	2.74	17.38	15.87	68.06
Ba5	2.41	69.88	1.81	9.07	9.34	70.64	61.47	21.37	2.66	16.89	12.58	69.46
Ba6	2.13	75.66	1.56	9.90	7.68	77.46	60.13	23.73	2.50	18.38	10.42	74.77
Bb1	3.15	74.53	1.52	9.27	15.02	70.18	61.09	20.08	2.69	17.72	22.40	61.46
Bb2	2.96	72.56	1.41	9.60	13.05	70.72	59.34	20.70	2.60	17.52	19.92	65.92
Bb3	3.19	71.04	1.53	8.94	13.18	71.29	60.97	20.10	2.71	16.88	18.42	66.93
Bb4	2.49	74.03	1.23	9.68	9.81	74.43	52.69	21.77	2.22	17.78	12.97	64.60
Bb5	2.40	73.56	1.31	9.75	9.38	73.72	57.13	21.94	2.25	18.19	12.19	72.92
Bb6	2.32	70.02	1.37	9.24	8.57	74.95	57.32	21.81	2.30	16.73	10.57	70.51
Ca1	2.76	76.38	3.50	1.48	20.46	63.62	19.54	25.69	3.70	9.26	25.14	54.90
Ca2	2.42	76.86	3.38	1.44	18.36	65.49	18.50	26.84	3.56	9.35	20.27	60.77
Ca3	1.98	78.41	3.30	1.46	16.31	68.99	16.74	27.80	3.44	9.51	16.99	65.14
Ca4	1.50	88.44	3.45	1.27	14.22	84.72	15.98	31.54	3.58	9.27	11.81	73.32
Ca5	1.11	84.03	3.18	1.47	12.66	80.19	14.61	30.73	3.34	9.29	8.23	72.85
Ca6	0.85	77.62	3.13	1.81	10.33	77.92	26.23	30.76	3.16	9.46	5.37	75.11
Cb1	3.07	79.39	3.27	1.28	22.11	65.14	19.26	24.99	3.37	8.99	23.97	56.20
Cb2	2.54	80.61	2.95	1.54	18.05	68.60	18.62	26.52	3.16	9.28	20.08	59.01
Cb3	1.94	74.29	2.71	1.50	14.67	65.01	15.75	26.52	2.86	9.23	14.27	59.30
Cb4	2.28	97.25	3.10	0.90	19.03	94.02	18.13	30.04	3.28	9.01	15.04	70.71
Cb5	1.29	74.53	3.12	1.71	13.34	67.18	15.25	28.49	3.17	9.34	8.69	65.65
Cb6	0.89	68.32	3.04	1.97	10.58	63.13	13.41	27.92	3.06	9.53	5.89	68.85

远低于其他两个样品。Nd 在样品 B 和 C 中主要以残渣态形式存在, 样品 A 中 Nd 在 Fe-Mn 氧化物相的比例随 HH 浓度升高而增加, 与 Ca 的情况相同, 这也进一步说明, Nd 有部分来源于沸石。钙十字沸石作为海洋自生矿物, 对稀土元素具有强的富集能力。

3.2 不同实验条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中 Sr、Nd 同位素组成

表 7 给出了不同实验条件下提取出的 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中 Al、Sr 和 Nd 元素含量, Al/Nd 比值及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值和 ϵ_{Nd} 值。

一般认为, 海洋沉积物提取出的 Fe-Mn 氧化物相在没有残渣态混入的情况下, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应该与海水的比值一致。Sr 元素在海水中的停留时间长达数百万年, 远长于海水的混合时间, 所以现代各大洋中的 Sr 浓度及其同位素组成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 基本一致^[28-29], 现代海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.709 18^[29-30]。因此, 可通过提取出的 Fe-Mn 氧化物组分 Sr 同位素值来评价 Fe-Mn 氧化物相是否有残渣态的混入^[8,21-22]。

从图 2d 可以看出, 样品 A 的残渣中 Sr 浓度随着 HH 提取浓度的升高逐渐降低, 同时, 残渣态中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值逐渐增加(图 2a)。在 a3、a4、b2 和 b3 实验条件下, Fe-Mn 氧化物相中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本接近现代海水的比值 0.709 18, 说明在 HH 浓度低于一定值时, 样品 Fe-Mn 相的 Sr 未提取完全, 残渣态中有 Fe-Mn 氧化物相的混入, 使残渣态中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值偏低; HH 浓度过高, 又会造成 Fe-Mn 氧化物相中 Sr 的过量提取, 发生残渣态的混入, 使 Fe-Mn 氧化物相中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值偏高。

样品 B 的残渣态中 Sr 浓度在 HH 浓度相同的条件下, 采用 25% HAc 提取后残渣态中 Sr 含量高于 15% HAc 提取条件(图 2e), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与之相反(图 2b), 说明对于样品 B 来说 15% HAc 条件更合适。在 15% HAc 条件下, 残渣态中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随着 HH 提取浓度的升高而增加, 达到 0.5 mol/L 时基本保持稳定, 说明 HH 浓度低于 0.5 mol/L 时 Fe-Mn 氧化物相中 Sr 依然残留在残渣态中, 未提取完全; HH 浓度为 2 mol/L 时 Fe-Mn 氧化物相中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值升高, 说明 Fe-Mn 氧化物相混入了残渣态 Sr, 发生了过量提取。值得注意的是, 样品 B 的 Fe-Mn 氧化物相 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在 0.708 52~0.708 70 之间, 低于现代海水的比值 0.709 18, 火山物源具有较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 说明该区有火山物源的混入, 格陵兰海紧邻冰岛, 该火山灰很可能来自于冰岛的火山喷发。

样品 C 的 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中 Sr 浓度与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随着 HH 提取浓度的升高变化不大(图 2f),

Fe-Mn 相中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本接近现代海水的比值 0.709 18(图 2c)。

从图 2 可以看出, 3 个沉积物 Fe-Mn 氧化物相中 Nd 的含量随着提取试剂 HH 浓度的升高而增加, 相对于 HH 浓度 HAc 浓度的影响基本可忽略, 而 ϵ_{Nd} 值并未随着提取试剂 HH 和 HAc 浓度而发生明显变化, 波动范围基本在误差范围内 ($\pm 0.27\epsilon_{\text{Nd}}$)。从图中 ϵ_{Nd} 与 Nd 含量的关系可以看出, 残渣态 ϵ_{Nd} 值随着 HH 浓度变化范围较大, Fe-Mn 氧化物相的 Nd 逐渐从残渣态中提取出来。所以在 HH 低于一定浓度时, Fe-Mn 氧化物相的 Nd 未提取完全, 残渣态有 Fe-Mn 氧化物相中 Nd 的混入, 但提取的 Fe-Mn 氧化物相中 Nd 都是海水来源的, 未受残渣态中 Nd 的影响^[31], 可以反映沉积时底层海水的 Nd 同位素组成信息。

从以上 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中 Sr、Nd 同位素组成来看, 样品 A 在 a3、a4、b2 和 b3 实验条件下, 样品 B 在 a2、a3 条件下, 样品 C 在 a3、b3 条件下, 提取出的 Fe-Mn 氧化物相中 Nd 均是海水自生成因的, 残渣态的 Sr 也基本无 Fe-Mn 氧化物相的混入。

海水中的 Nd 主要通过陆源物质和海底火山物质输入。由于不同陆源区域输入海洋的 Nd 同位素比值不同, 从而使海洋各水团获得了不同的 Nd 同位素信息^[32-35]。Nd 在海水中的停留时间约 400~2 000 a^[6,36-38], 而大洋洋流的混合时间约为 1 500 a^[39], 所以 Nd 被认为是洋流示踪的保守元素。3 个样品在上述各实验条件下, 样品 A 得到的 Fe-Mn 氧化物相的 ϵ_{Nd} 值为 -7.0 左右, 与印度洋现代深层水的 Nd 同位素值 (-7~-8)^[40] 一致。样品 B 的 Fe-Mn 氧化物相 ϵ_{Nd} 值为 -3.5 左右, 也进一步说明有火山活动发生, 火山物质富含放射性成因 Nd。样品 C 的 Fe-Mn 氧化物相 ϵ_{Nd} 值接近 -10, 与测得的伊洛瓦底江 ϵ_{Nd} 值 (-10.7)^[41] 基本一致, 更进一步说明该区域海水的 Nd 同位素主要来源于伊洛瓦底江陆源物质的输入。

3.3 不同实验条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中稀土元素配分模式

海洋沉积物中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的稀土分布模式也是评价 Fe-Mn 氧化物相中是否有残渣态混入的主要方法^[9,31]。从 3 个沉积物样品 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中稀土元素含量对后太古宙澳大利亚页岩 (PAAS)^[42] 标准化模式图(图 3)可以看出, 3 个样品的 Fe-Mn 氧化物相与残渣态稀土分布模式有明显的差异。从图 3a、图 3d 样品 A 的两个相态稀土分布模式可以看出, 与海水的稀土分布模式相似, 均显示出显著的负 Ce 异常特征和中稀土元素 (MREE) 富

表 7 不同提取条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中元素浓度及 Sr、Nd 同位素比值

Table 7 Al, Sr and Nd concentration and Sr, Nd isotope ratios of Fe-Mn oxyhydroxide leaching phases and the respective detrital fraction

样品	Fe-Mn 氧化物相							样品	残渣态						
	Al/%	Sr/ 10^{-6}	Nd/ 10^{-6}	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}	Al/Nd		Al/%	Sr/ 10^{-6}	Nd/ 10^{-6}	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}	Al/Nd
				$\pm 0.000\ 02$	$\pm 0.000\ 014$	± 0.27							$\pm 0.000\ 02$	$\pm 0.000\ 014$	± 0.27
Aa1	0.29	97	290	0.709 63	0.512 285	-6.9	9.9	Aa1	6.59	63	39	0.719 05	0.512 207	-8.4	1 671
Aa2	0.21	113	239	0.710 11	0.512 278	-7.0	8.8	Aa2	6.69	69	98	0.717 95	0.512 249	-7.6	680
Aa3	0.18	114	205	0.70925	0.512 279	-7.0	9.0	Aa3	6.63	76	143	0.716 95	0.512 265	-7.3	462
Aa4	0.17	116	181	0.70925	0.512 279	-7.0	9.5	Aa4	6.72	80	168	0.717 28	0.512 267	-7.2	399
Aa5	0.15	102	136	0.70979	0.512 282	-6.9	10.7	Aa5	6.58	87	204	0.716 10	0.512 264	-7.3	322
Aa6	0.16	80	134	0.709 91	0.512 274	-7.1	11.9	Aa6	6.49	87	192	0.716 37	0.512 267	-7.2	339
Ab1	0.30	121	286	0.710 70	0.512 275	-7.1	10.4	Ab1	6.69	64	61	0.718 85	0.512 230	-8.0	1 094
Ab2	0.25	133	265	0.709 38	0.512 274	-7.1	9.5	Ab2	6.68	69	92	0.718 14	0.512 254	-7.5	725
Ab3	0.22	115	204	0.709 24	0.512 284	-6.9	10.6	Ab3	6.55	75	142	0.717 25	0.512 270	-7.2	462
Ab4	0.21	106	185	0.709 72	0.512 272	-7.1	11.5	Ab4	6.58	78	145	0.716 97	0.512 258	-7.4	455
Ab5	0.19	109	134	0.70961	0.512 271	-7.2	14.4	Ab5	6.53	93	240	0.715 63	0.512 267	-7.2	272
Ab6	0.18	85	112	0.709 21	0.512 277	-7.0	16.5	Ab6	6.38	97	238	0.716 12	0.512 271	-7.2	268
Ba1	0.25	27	8.32	0.709 04	0.512 443	-3.8	296	Ba1	6.56	164	29	0.711 93	0.512 232	-7.9	2 294
Ba2	0.26	28	7.99	0.708 63	0.512 457	-3.5	324	Ba2	6.67	173	29	0.711 46	0.512 311	-6.4	2 293
Ba3	0.24	29	6.72	0.708 68	0.512 461	-3.5	363	Ba3	6.83	172	29	0.711 71	0.512 277	-7.1	2 318
Ba4	0.24	28	6.18	0.70858	0.512 449	-3.7	387	Ba4	6.62	185	32	0.710 99	0.512 357	-5.5	2 090
Ba5	0.21	27	4.80	0.70854	0.512 443	-3.8	429	Ba5	6.20	179	32	0.710 72	0.512 366	-5.3	1 924
Ba6	0.18	26	4.07	0.708 53	0.512 436	-3.9	450	Ba6	6.62	192	34	0.710 71	0.512 356	-5.5	1 935
Bb1	0.27	28	8.67	0.708 70	0.512 453	-3.6	313	Bb1	6.69	190	29	0.710 90	0.512 320	-6.2	2 319
Bb2	0.25	27	7.59	0.708 70	0.512 456	-3.6	335	Bb2	6.52	188	31	0.710 80	0.512 326	-6.1	2 105
Bb3	0.28	28	7.30	0.708 62	0.512 447	-3.7	381	Bb3	6.38	181	31	0.711 01	0.512 344	-5.7	2 030
Bb4	0.22	23	5.09	0.708 59	0.512447	-3.7	423	Bb4	6.57	189	30	0.710 82	0.512 355	-5.5	2 191
Bb5	0.21	23	4.65	0.708 57	0.512 444	-3.8	447	Bb5	6.52	193	34	0.710 68	0.512 327	-6.1	1 929
Bb6	0.20	24	4.15	0.708 52	0.512 444	-3.8	491	Bb6	6.21	177	33	0.710 94	0.512 340	-5.8	1 899
Ca1	0.20	15	8.21	0.709 62	0.512 127	-10.0	249	Ca1	5.93	40	22	0.727 62	0.511 989	-12.7	2 723
Ca2	0.18	15	6.73	0.709 62	0.512 131	-9.9	266	Ca2	5.96	40	24	0.727 64	0.511 977	-12.9	2 476
Ca3	0.14	14	5.46	0.709 55	0.512 136	-9.8	264	Ca3	6.01	40	26	0.727 42	0.511 992	-12.6	2 356
Ca4	0.11	15	3.73	0.709 37	0.512 142	-9.7	296	Ca4	6.78	39	29	0.726 80	0.512 017	-12.1	2 362
Ca5	0.08	14	2.64	0.709 39	0.512 149	-9.5	311	Ca5	6.46	39	29	0.727 45	0.512 025	-12.0	2 258
Ca6	0.06	13	1.73	0.709 33	0.512 137	-9.8	358	Ca6	5.94	40	29	0.726 41	0.512 001	-12.4	2 023
Cb1	0.23	14	7.77	0.709 39	0.512 144	-9.6	290	Cb1	6.14	38	22	0.728 08	0.511 960	-13.2	2 765
Cb2	0.19	13	6.50	0.709 67	0.512 124	-10.0	285	Cb2	6.18	39	23	0.727 32	0.511 991	-12.6	2 674
Cb3	0.14	12	4.60	0.709 46	0.512 136	-9.8	308	Cb3	5.64	39	23	0.727 56	0.511 967	-13.1	2 453
Cb4	0.17	13	4.84	0.709 44	0.512 141	-9.7	347	Cb4	7.50	38	28	0.726 75	0.512 021	-12.0	2 692
Cb5	0.10	13	2.86	0.709 44	0.512 136	-9.8	339	Cb5	5.79	40	26	0.727 38	0.512 026	-11.9	2 223
Cb6	0.07	12	1.92	0.709 36	0.512 131	-9.9	340	Cb6	5.16	40	27	0.726 55	0.512 005	-12.4	1 942

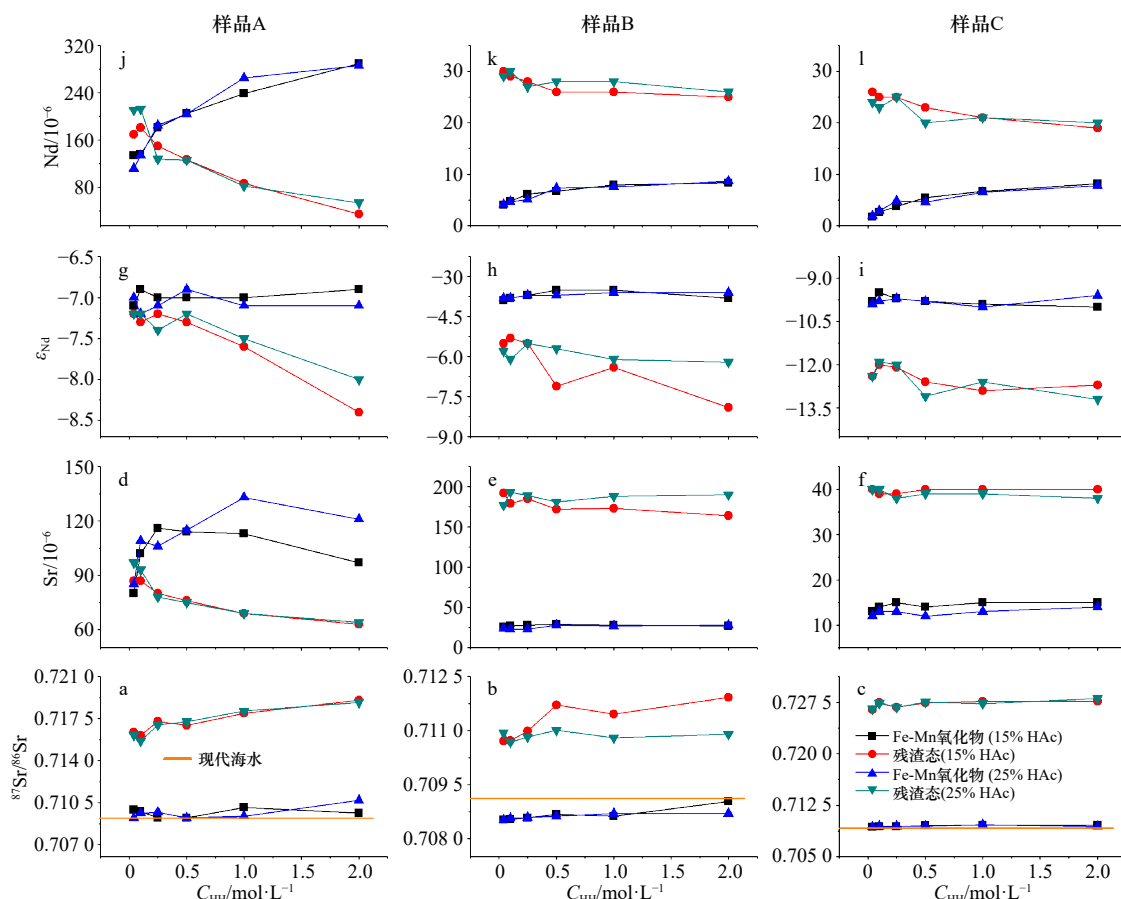


图 2 不同实验条件下 Sr、Nd 同位素结果

Fig. 2 Sr and Nd isotope results from experimental investigations

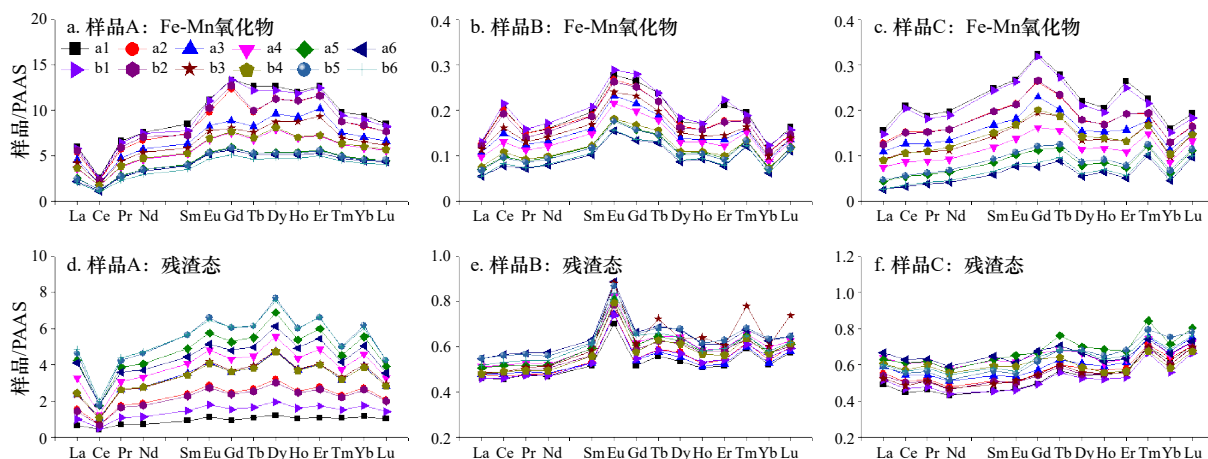


图 3 3 种类型沉积物中 Fe-Mn 氧化物相和残渣态的稀土元素后太古宙澳大利亚页岩标准化模式图

Fig. 3 Normalized REE with Post-Archean Australian Shale Composite of both Fe-Mn fraction and residue from three types of sediments

集,随着 HH 浓度升高,Fe-Mn 氧化物相的 MREE 富集越来越明显,残渣态稀土元素分布模式图趋于平缓型,这是由于残渣态的钙十字沸石与铁锰氧化物形成的海水条件一致,随着 HH 浓度升高,钙十字沸石中稀土元素被提取到 Fe-Mn 氧化物相。

样品 B 在不同 HH 提取浓度下,Fe-Mn 氧化物相

PAAS 标准化模式都表现为 MREE 富集和 Ce 弱正异常的特征。随着 HH 提取浓度升高,Ce 正异常越来越明显,表明该样品中 Fe-Mn 相的稀土元素特征与海洋自生作用形成的铁锰结壳相似^[43];残渣态组分则表现出 Eu 正异常的平缓线型,这一特征也正说明该样品中有较明显的基性火山物质。样品 C 中 Fe-Mn 相的

稀土元素 PAAS 标准化模式也表现出 MREE 富集的特征,随着 HH 提取浓度升高, Ce 正异常越来越明显;残渣态呈现为无明显 Ce、Eu 异常、重稀土稍有富集分布模式,与地壳稀土分布模式相似。

沉积物残渣态与 Fe-Mn 相中稀土元素表现为不同的配分模式,也可进一步说明 HH 在一定浓度条件下,沉积物的 Fe-Mn 相 REE 已提取完全,Fe-Mn 相 REE 主要是海水来源的,未有残渣态 REE 信号的混入。

3.4 不同实验条件下 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中元素比

评估海洋沉积物中各相态提取情况的另一种方法是其 Al 元素含量^[10]。海洋沉积物中 Al 主要来自于陆源碎屑物质,与岩石或碎屑沉积物相比,水成型 Fe-Mn 结壳具有低的 Al/Nd 比值,这是因为 Fe-Mn 氧化物结壳对微量元素的吸附能力远强于 Al^[44],稀土元素以氧化物形式与铁锰氧化物共沉淀。

对本文 3 个沉积物样品的残渣态与 Fe-Mn 氧化

物相中 Al/Nd 比值进行了计算(见表 7),可以看出,Fe-Mn 氧化物相中 Al 和 Nd 元素含量都随着 HH 浓度升高而增加,但 Al/Nd 比值在逐渐减小,残渣态中 Al/Nd 比值在逐渐增大(图 4)。样品 A 的 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Nd 比值基本在 10 左右,低于 Fe-Mn 结壳的 Al/Nd 比值 70^[44],在 HH 浓度为 1 mol/L 条件下,Fe-Mn 相中 Al/Nd 比值达到最低;样品 B 和 C 的残渣态与 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Nd 比值随着 HH 浓度的增加相差逐渐增大,在 HH 浓度大于 0.5 mol/L 条件下,可达到 10 倍左右。其他相关研究中得到的残渣态中的 Al/Nd 比值一般为 Fe-Mn 氧化物相的一到两个数量级^[31],与本文得到的结果一致。

由此认为,沉积物提取出的 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Nd 比值越小,残渣态与 Fe-Mn 氧化物相中 Al/Nd 比值相差越大,说明提取的 Fe-Mn 氧化物相都是自生成因的^[10]。

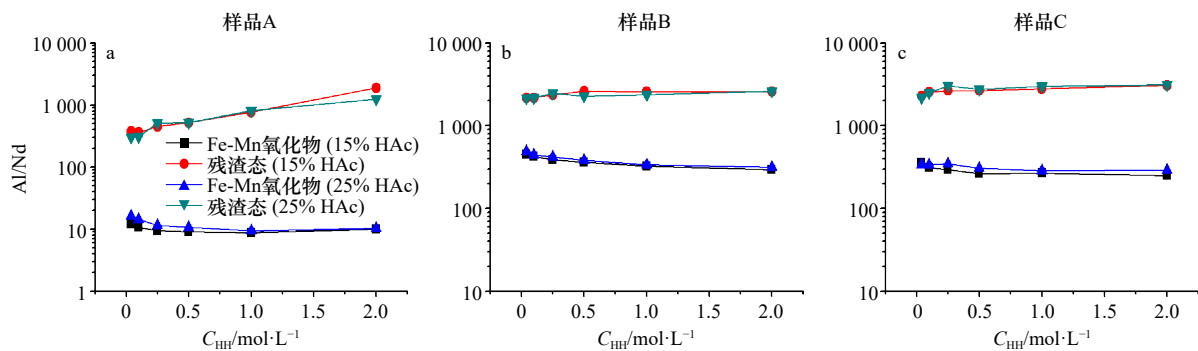


图 4 3 个样品 Fe-Mn 氧化物相和残渣态中元素 Al/Nd 的比值

Fig. 4 Element ratios (Al/Nd) for Fe-Mn fraction and residue of the three samples presented

通过结合样品在不同实验条件下 Sr、Nd 同位素组成,Fe-Mn 氧化物相与残渣态的 REE 配分模式和 Al/Nd 比值,分别选择实验条件 a4(0.25 mol/L HH, 15% HAc)、a3(0.5 mol/L HH, 15% HAc)、a3(0.5 mol/L HH, 15% HAc)为样品 A(印度洋深海黏土)、样品 B(北极半深海沉积物)、样品 C(安达曼海近海碎屑沉积物)的标准提取方法。在以上条件下,基本可以确定沉积物 Fe-Mn 氧化物相中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 与海水一致,Fe-Mn 氧化物相未受到残渣态的污染,同时残渣态中无 Fe-Mn 相 Sr 的混入,残渣态的 Sr 同位素组成可提供沉积物物源信息;提取出的 Fe-Mn 氧化物相中 Nd 是海水来源的,能够准确提供沉积时周围海水的 Nd 同位素组成信息。

4 结论

本文对采自不同海区的海洋沉积物样品开展了一系列顺序淋滤提取实验,首先用去离子水去除了沉

积物的可交换态,然后用 10% 的醋酸溶液提取出碳酸盐相,后采用不同浓度的盐酸羟氨和醋酸混合溶液对海洋沉积物样品的铁锰氧化物相进行提取,对各试剂条件下提取出的铁锰氧化物相与残渣态中 Sr、Nd 同位素组成、REE 配分模式和 Al/Nd 比值进行分析,建立了不同成因类型海洋沉积物的相态提取方法。分别选择 0.25 mol/L HH 和 15% HAc 试剂条件为深海沸石黏土,0.5 mol/L HH 和 15% HAc 为北极火山碎屑沉积物和近海陆源碎屑沉积物铁锰氧化物相的最佳提取条件。该提取方法的建立对于研究各海区沉积物元素在不同相态中的分布及赋存形式具有重要意义,各相态同位素组成的分析可为古海洋学研究提供更精确、丰富的沉积物同位素信息。但是本文只针对 3 种类型的海洋沉积物样品建立了各相态的提取方法,以后工作中我们还需针对其他类型的样品开展研究。

参考文献:

- [1] Franzese A M, Hemming S R, Goldstein S L, et al. Reduced Agulhas leakage during the last glacial maximum inferred from an integrated provenance and flux study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 250(1/2): 72–88.
- [2] Hemming S R, van de Flierdt T, Goldstein S L, et al. Strontium isotope tracing of terrigenous sediment dispersal in the Antarctic Circumpolar Current: implications for constraining frontal positions[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8(6): Q06N13.
- [3] Stumpf R, Frank M, Schönfeld J, et al. Climatically driven changes in sediment supply on the SW Iberian shelf since the Last Glacial Maximum[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(1/2): 80–90.
- [4] Delmonte B, Basile-Doelsch I, Petit J R, et al. Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 220, 000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods[J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66(1/2): 63–87.
- [5] Stichel T, Frank M, Rickli J, et al. The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 317-318: 282–294.
- [6] Molina-Kescher M, Frank M, Hathorne E. South Pacific dissolved Nd isotope compositions and rare earth element distributions: water mass mixing versus biogeochemical cycling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 171–189.
- [7] Pahnke K, Goldstein S L, Hemming S R. Abrupt changes in Antarctic intermediate water circulation over the past 25, 000 years[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(12): 870–874.
- [8] Rutberg R L, Hemming S R, Goldstein S L. Reduced north Atlantic deep water flux to the glacial southern ocean inferred from neodymium isotope ratios[J]. *Nature*, 2000, 405(6789): 935–938.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Palmer M R, Elderfield H. Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(3): 409–417.
- [12] Asahara Y, Tanaka T, Kamioka H, et al. Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from Rb–Sr isotopic systematics[J]. *Chemical Geology*, 1999, 158(3/4): 271–291.
- [13] Asahara Y, Takeuchi F, Nagashima K, et al. Provenance of terrigenous detritus of the surface sediments in the Bering and Chukchi seas as derived from Sr and Nd isotopes: implications for recent climate change in the Arctic regions[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2012, 61-64: 155–171.
- [14] Grousset F E, Parra M, Bory A, et al. Saharan wind regimes traced by the Sr–Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: last glacial maximum vs today[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1998, 17(4/5): 395–409.
- [15] Yasuda T, Asahara Y, Ichikawa R, et al. Distribution and transport processes of lithogenic material from the Amur River revealed by the Sr and Nd isotope ratios of sediments from the Sea of Okhotsk[J]. *Progress in Oceanography*, 2014, 126: 155–167.
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [17] Quevauviller P, Rauret G, Muntau H, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349(12): 808–814.
- [18] 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.
- [19] 邹亮, 韦刚健. 顺序提取法探讨沉积物中主量元素在不同相态的分配特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(2): 133–140.
Zou Liang, Wei Gangjian. Distribution of major elements in sediment by sequential extraction procedures[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 133–140.
- [20] 杨丽, 高爱国, 张延频, 等. 西北冰洋表层沉积物中重金属的赋存形态研究[J]. *台湾海峡*, 2012, 31(4): 451–458.
Yang Li, Gao Aiguo, Zhang Yanpo, et al. Study on the speciation of heavy metals in the sediments of the western Arctic Ocean[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2012, 31(4): 451–458.
- [21] Piotrowski A M, Goldstein S L, Hemming S R, et al. Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries[J]. *Science*, 2005, 307(5717): 1933–1938.
- [22] Piotrowski A M, Goldstein S L, Hemming S R, et al. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 225(1/2): 205–220.
- [23] 曹鹏, 石学法, 李巍然, 等. 安达曼海南部海域表层沉积物稀土元素特征及其物源指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(5): 57–67.
Cao Peng, Shi Xuefa, Li Weiran, et al. Rare earth element geochemistry of surface sediments in southeastern Andaman Sea and implications for provenance[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 57–67.

- [24] 何莲花, 张俊, 高晶晶, 等. 地质样品Sr和Nd同位素的化学分离方法改进[J]. *海洋科学进展*, 2014, 32(1): 78–83.
He Lianhua, Zhang Jun, Gao Jingjing, et al. Improvement of the method for chemical separations of Sr and Nd in geological samples[J]. *Advances in Marine Science*, 2014, 32(1): 78–83.
- [25] Steiger R H, Jäger E. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 36(3): 359–362.
- [26] Tanaka T, Togashi S, Kamioka H, et al. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium[J]. *Chemical Geology*, 2000, 168(3/4): 279–281.
- [27] Jacobsen S B, Wasserburg G J. Sm–Nd isotopic evolution of chondrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 50(1): 139–155.
- [28] Palmer M R, Elderfield H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 1985, 314(6011): 526–528.
- [29] Henderson G M, Martel D J, O’Nions R K, et al. Evolution of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over the last 400 ka: the absence of glacial/interglacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 128(3/4): 643–651.
- [30] Mokadem F, Parkinson I J, Hathorne E C, et al. High-precision radiogenic strontium isotope measurements of the modern and glacial ocean: limits on glacial–interglacial variations in continental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 415: 111–120.
- [31] Du Jianghui, Haley B A, Mix A C. Neodymium isotopes in authigenic phases, bottom waters and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 193: 14–35.
- [32] Molina-Kescher M, Frank M, Hathorne E C. Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(9): 3502–3520.
- [33] 赵葵东, 蒋少涌, 郑新源, 等. 海洋Nd同位素演化及古洋流循环示踪研究[J]. *地学前缘*, 2009, 16(5): 160–171.
Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong, Zheng Xinyuan, et al. Nd isotope evolution of ocean waters and implications for paleo-ocean circulation[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(5): 160–171.
- [34] 吴琼, 刘志飞. Nd同位素方法应用于示踪古洋流的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2010, 25(2): 220–229.
Wu Qiong, Liu Zhifei. Research advance in tracing evolution pattern of paleo-currents by using Nd isotpic composition[J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(2): 220–229.
- [35] Tachikawa K, Arsouze T, Bayon G, et al. The large-scale evolution of neodymium isotopic composition in the global modern and Holocene ocean revealed from seawater and archive data[J]. *Chemical Geology*, 2017, 457: 131–148.
- [36] Frank M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input[J]. *Reviews of Geophysics*, 2002, 40(1): 1001.
- [37] Tachikawa K, Roy-Barman M, Michard A, et al. Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(14): 3095–3106.
- [38] Stumpf R, Frank M, Schönfeld J, et al. Late quaternary variability of Mediterranean outflow water from radiogenic Nd and Pb isotopes[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(19/20): 2462–2472.
- [39] Broecker W S, Gerard R, Ewing M, et al. Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1960, 65(9): 2903–2931.
- [40] Bertram C J, Elderfield H. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(9): 1957–1986.
- [41] Colin C, Turpin L, Bertaux J, et al. Erosional history of the Himalayan and Burman ranges during the last two glacial–interglacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171(4): 647–660.
- [42] 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 Publication, 1985: 312.
- [43] 姜学钧, 林学辉, 姚德, 等. 稀土元素在水成型海洋铁锰结壳中的富集特征及机制[J]. *中国科学: 地球科学*, 2011, 54(2): 197–203.
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.
- [44] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[M]//Cronan D S. *Handbook of Marine Mineral Deposits*. Boca Raton: CRC Press, 1999: 239–279.

Sequential extraction of Sr and Nd isotope from Fe–Mn oxyhydroxide and detrital in marine sediments

Zhang Ying^{1,2,3}, Zhang Hui^{1,2,3}, Wang Xiaojing^{1,2,3}, Liu Jihua^{1,2,3}, Wang Hongmin^{1,2,3},
Zhu Aimei^{1,2,3}, Hu Ningjing^{1,2,3}

(1. *First Institute of Oceanography, Ministry Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, Ministry 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: The radiogenic isotope composition of neodymium (Nd) and strontium (Sr) extracted from Fe-Mn oxyhydroxide and detrital in marine sediments indicated potential for investigate present and past oceanic circulation or input of terrigenous material. However, the isotope compositions of elements obtained from the Fe-Mn oxyhydroxide fraction and detrital are easily disturbed by each other originating from the extraction process, will affect the isotope composition of these fractions. Therefore, it is very important to establish a rigorous leaching procedure that can be used to separate both Fe-Mn oxyhydroxide and the detrital fraction from the same marine sediment sample for Nd and Sr isotopic analysis. In this study, the mixture reagent of hydroxylamine hydrochloride (HH) and acetic acid (HAc) at 12 different concentrations were used to extract Fe-Mn oxyhydroxide fraction and detrital from zeolite clay of the Central Indian Ocean Basin, bathyal sediment of Arctic and offshore marine sediment of the Andaman Sea. Detrital was dissolved by HF-HNO₃ system with high-pressure closed digestion method. Elements concentration and Sr and Nd isotope ratios in these fractions were measured. To corroborate the reliability of the extracting methods, REE patterns, Al/Ca ratios, as well as Sr and Nd isotope compositions were applied to assess the absence of detrital contributions to the extracted solutions and to support the seawater origin of the Nd isotope ratios in the Fe-Mn oxyhydroxide fraction. The result showed that different genetic types of sediments have different extraction reagents. The ideal reagent concentration for extraction of Fe-Mn oxyhydroxide fraction from zeolite clay is 0.25 mol/L HH in 15% acetic acid, for bathyal sediment of Greenland Sea and offshore marine sediment is 0.5 mol/L HH in 15% acetic acid. This method can accurately obtain the Sr and Nd isotopic composition of Fe-Mn oxyhydroxide and residue state in marine sediments, providing method support for the study of paleoceanography.

Key words: marine sediment; extraction; Fe-Mn oxyhydroxide; detritus; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd