doi:10.3799/dqkx.2015.087

太平洋中部富 REY 深海粘土的地球 化学特征及 REY 富集机制

朱克超,任江波,王海峰,陆红锋

广州海洋地质调查局,广东广州 510075

摘要:深海沉积物中的稀土资源是一种新发现的、潜在的海底稀土资源.对太平洋中部重力活塞取样获得的 90 个深海粘土样品的矿物组分、常量和稀土化学分析结果进行了系统分析,并与中北太平洋以及西北太平洋南鸟岛附近海域深海沉积物稀土元素地球化学特征进行了对比.研究结果表明:太平洋中部深海粘土以富含沸石、富 P 及富 REY 为特征,其碎屑矿物中含有较多的鱼牙骨,其 P₂O₅ 与 CaO 之间、P₂O₅、CaO 与∑REY 之间呈良好的正相关关系;其稀土分布模式表现为明显的 Ce 负异常、一定程度的重稀土元素富集和 Y 正异常.太平洋中部深海粘土 REY 富集的主要原因是深海粘土中含有过量的磷酸盐组分,推测过量的磷酸盐组分是由于深海粘土中鱼牙骨碎屑的加入引起的.在北太平洋海域,未受到热液活动影响的条件下,富REY 的深海沉积物的稀土元素富集机制具有统一性和普遍性,可以归纳为深海沉积物中高 REY 磷酸盐的混入作用. 关键词:太平洋中部;深海粘土;沉积物;富 REY 深海泥;磷酸盐;地球化学.

中图分类号: P736.4 文章编号: 1000-2383(2015)06-1052-09

收稿日期: 2014-07-24

Enrichment Mechanism of REY and Geochemical Characteristics of REY-Rich Pelagic Clay from the Central Pacific

Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng, Lu Hongfeng

Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: REE resources from deep-sea sediments is a kind of newly discovered and latent REE resources deposited on the ocean floor. Mineral component, major element and rare earth element analysis of 90 pelagic clay samples by piston core from the central Pacific have been conducted and compared with the geochemical chemistry of pelagic sediments from the central North Pacific and Minami-Torishima area in the western North Pacific in this study. The results show that the pelagic clay from the central Pacific is rich in phillipsite, P, and REY, and significant fish teeth debris are contained in detrital component of pelagic clay; CaO and P_2O_5 , CaO, P_2O_5 and Σ REY are positively correlated, and characterized by clear Ce negative anomaly and certain HREE enrichment and Y positive anomaly in REE distribution. The REY enrichment of pelagic clay from the central Pacific is mainly caused by excess phosphate component which may have resulted from the fish teeth debris mixed in the pelagic clay. The REY enrichment mechanism of REY-rich pelagic sediments in the North Pacific with no hydrothermal effect shows uniformity and universality, which can be attributed to the admixture of high-REY phosphate in the pelagic clay. **Key words**; central Pacific; pelagic clay; sediment; REY-rich deep-sea mud; phosphate; geochemistry.

近年来赋存于深海沉积物中的稀土资源被认为 是继大洋多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之 后的潜在海底金属资源(Kato *et al.*, 2011;张富元 等,2011),富含 REY 的深海泥或深海沉积物(指富 含重稀土元素 Gd-Lu 和 Y)在岩性上主要为 2 种类 型:一种为多金属软泥,主要分布于东南太平洋,稀

基金项目:中国地质调查局大洋调查与研究项目(No.GZH201100303-05).

作者简介:朱克超(1967一),男,教授级高工,主要从事大洋固体矿产研究. E-mail. kczhu2006@163. com

引用格式:朱克超,任江波,王海峰,等,2015.太平洋中部富 REY 深海粘土的地球化学特征及 REY 富集机制.地球科学——中国地质大学学报,40(6):1052-1060.

土成矿特征表现为稀土含量高、成矿层较薄,分布于 沉积柱状样的表层,主要受到东太平洋海降(EPR) 热液活动的影响.另一种为沸石粘土和远洋红粘土, 主要分布于中北太平洋区,稀土成矿特征表现为稀 土含量较低,分布于沉积柱状样的浅表层以及中下 层,成矿层较厚,未受到 EPR 热液活动的影响(Kato et al., 2011). Rasmussen et al. (1998)认为海水中 的稀土元素主要通过粘土和 Fe/Mn 氢氧化物颗粒 吸附、吸附和结合进入铁锰结核、结合进入含磷酸盐 的鱼骨碎屑、结合进入与海水反应生成的次生矿物 (如钙十字沸石、鲕绿泥石与海绿石)、自生矿物沉淀 等方式输出到(广义的)海洋沉积物中.很多学者研 究了深海沉积物稀土元素的地球化学特征,认为深 海沉积物中稀土元素的富集与深海沉积物中磷酸盐 矿物(或磷灰石鱼骨碎屑)密切相关(Piper, 1974; Toyoda et al., 1990; Toyoda and Tokonami, 1990; Plank and Langmuir, 1998; Dubinin, 2004; Takebe, 2005;张霄字等, 2013; Kon et al., 2014). Kon et al. (2014)认为西北太平洋南鸟岛附近海域 富含 REY 的深海泥的稀土元素分配模式与磷灰石 鱼骨碎屑相似,深海泥中富含 REY 的主要载体是 磷灰石.

2013 年广州海洋地质调查局"海洋六号"船在 太平洋中部海域进行大洋调查期间取得了 30 个重 力活塞柱状样样品.本文对其中 90 个深海粘土样品 的矿物组分、常量和稀土化学分析结果进行了系统 分析,并与中北太平洋以及西北太平洋南鸟岛附近 海域深海沉积物稀土元素地球化学特征(Kato et al., 2011; Kon et al., 2014)进行了对比,探讨了 在未受到热液活动影响的条件下太平洋富含 REY 的深海沉积物稀土元素富集机制.

1 样品处理及测试方法

样品由 2013 年大洋航次调查获得,重力活塞取 样位置位于太平洋中部海域(图 1),笔者首先对获 得的柱状样样品进行岩性观察,随后在实验室进行 了涂片鉴定和碎屑矿物鉴定,挑选了 4 个柱状样 90 个深海粘土样品,并对 90 个深海粘土样品进行了常 量元素、微量元素和稀土元素分析.

沉积物样品进行化学分析前先将样品烘干,粉碎并研磨至200目,105℃烘干后放置于干燥器中. 主量元素制样流程:称取一份样品做烧失量,另称取 0.6g样品和6gLi₂B₄O₇-LiBO₂-LiF混合熔剂(质



图 1 太平洋中部重力柱取样位置示意 Fig. 1 The location of piston core in the central Pacific

量比为 4.5:1:0.4) 于 50 mL 瓷坩埚, 然后转移至 铂一金合金坩埚兼铸模内混匀,加入 0.5 mL NH4NO3 饱和溶液和7滴 LiBr 饱和溶液,再置于 高频感应熔样机上制得熔融玻璃片待测,主量元素 (Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K和P)测试使用 X 荧光光谱仪(Axios XRF),检测限为 0.01%~ 0.10%,精密度 RSD≤2%. 微量和稀土元素制样流 程:称样约0.1g,将试样置于Teflon 溶样罐中,加1 滴超纯水润湿,加4mL 50%的 HCl、10mL HF 和 2 mL HClO₄ 摇匀,置于电热板加热蒸干溶液.加入 4 mL 50%的 HCl,摇匀至充分溶解;加超纯水冲洗 容壁,加热至溶液澄清透亮,约 30 min 后冷却并转 移定容至 25 mL,待测. 微量元素(Cu,Co,Ni,Zn, Sr、Ba和V)使用ICP-OES,其他微量元素和稀土元 素使用 ICP-MS 仪器,检测限为 0.01~0.1 µg/mL, 精密度 RSD≤2%,采用深海沉积物 GBW07313、 GBW07315 和 GBW07316 进行监控,所有样品在广 州海洋地质调查局实验测试所测试完成.

2 结果

2.1 涂片鉴定

太平洋中部 90 个深海粘土样品的涂片鉴定结 果表明,大多数为沸石粘土或含沸石深海粘土,在显 微镜视域中观察到沸石含量多数为 15%~50%,最 高达到 65%(图 2).

2.2 碎屑矿物鉴定

太平洋中部深海沉积物样品中碎屑矿物鉴定流 程主要包括称样、脱泥、筛选、磁选和电磁选,对非磁 性部分再进行人工淘洗,把分析样品分为磁性部分 (矿物)、电磁性部分(矿物)、重部分(矿物)和轻部分 (矿物)等.随后把分选好的各部分采用实体显微镜进



图 2 太平洋中部深海粘土中的沸石晶体

Fig. 2 The phillipsite crystal in the pelagic clay from the central Pacific

单偏光×250,样品号 REUL001-23,视域中沸石含量 65%,可见少 量微结核





Fig. 3 The fish teeth debris in the pelagic clay from the central Pacific

样品号 REUL001-23,视域中主要碎屑矿物有沸石、鱼牙骨与微结核

行观察鉴定.太平洋中部深海粘土 90 个样品的碎屑 矿物的鉴定结果表明,主要的碎屑矿物组分有沸石与 鱼牙骨,其次为硅质与微结核(图3),其他碎屑矿物有 磁铁矿、黑云母、辉石、角闪石、火山玻璃、长石、石英 等,含量极低.主要的碎屑矿物的特征为:沸石多为长 条状集合体,浅黄色至黄色,透明,硬度中等;鱼牙骨 为粒状或尖齿状,乳白色,透明或半透明,为鱼牙残体 或鱼骨残体,硬度小,油脂光泽;微结核为结核状、土 状、块状等集合体,黑色,硬度小,半金属或土状光泽.

2.3 太平洋中部深海粘土的化学成分

表1列出了太平洋中部90个深海粘土样品的 常量元素、稀土元素含量以及稀土参数的最大、最小 以及平均值,同时列出了Kato et al. (2011)文献中 挑选的中北太平洋(包含西北太平洋)37个测站、 990个样品化学分析结果按沉积物类型归类的统计 值,这37个测站主要位于中北太平洋,部分位于西 北太平洋,测站位置远离 EPR,没有受到热液活动 的影响.在 990 个样品中,其中 284 个样品标明的沉 积物类型为深海粘土,其余706个样品为其他类型 沉积物或未标明沉积物类型(Kato et al., 2011). 图 4 表示了太平洋中部 90 个样品的稀土元素分布 模式及与中北太平洋深海沉积物的对比. 从表 1 和 图 4 可以看出,本次研究的太平洋中部深海粘土相 对于中北太平洋深海粘土具有 P_2O_5 、Y 和 Σ REY 含量较高的特点,太平洋中部深海粘土 90 个样品的 P_2O_5 、Y和 Σ REY的平均值分别为 1.70%、 334.81×10⁻⁶和991.07×10⁻⁶,中北太平洋深海粘 土 284 个样品的 P_2O_5 、Y 和 Σ REY 的平均值分别 为0.83%、144.37×10⁻⁶和610.01×10⁻⁶.太平洋 中部深海粘土与中北太平洋深海粘土的稀土分布模 式相似,均表现为明显的 Ce 负异常、无明显 Eu 异 常和一定程度的重稀土元素富集.太平洋中部深海 粘土的稀土分布模式还表现为一定程度的 Y 正异 常,而中北太平洋深海粘土的Y正异常程度较低. 太平洋中部深海粘土 90 个样品的 &Ce、&Eu、Lan/ Yb_N 和 Y_N/Ho_N 的平均值分别为 0.35、0.97、0.73 和 1.37; 中北太平洋深海粘土 284 个样品的 & Ce、 δEu、La_N/Yb_N和 Y_N/Ho_N的平均值分别为 0.46、 1.09、0.76 和 1.03. 总之,太平洋中部深海粘土具有 富含沸石、富含 P、富含 Y 和富含 REY 的特征.

2.4 太平洋中部深海粘土元素含量之间的关系

图 5 和图 6 表示了太平洋中部深海粘土主要元 素与 REY 之间的关系以及主要常量元素之间的关 系,同时表示了中北太平洋深海粘土、中北太平洋其 他类型及未知类型沉积物的元素之间关系,其目的是 分析该海域深海沉积物富集 REY 的主要控制因素.

从图 5a、5b 和图 5c 可以看出在太平洋中部深 海粘土(90 个样品)和中北太平洋深海粘土(284 个 样品)、中北太平洋所有类型沉积物(990 个样品) 中, P_2O_5 与 Σ REY 均表现为良好的正相关关系,相 关系数分别为0.78、0.83 和0.83;Y 与 Σ REY 也表 现为良好的正相关关系,相关系数分别为0.99、 0.96与0.97;同时 P_2O_5 与 Y 也表现为良好的正相 关关系,相关系数分别为0.77、0.88 与0.86;说明 在北太平洋海域所有类型深海沉积物中 REY 和 Y 的富集均与 P 的含量呈良好的正相关关系.

从图 5d 可以看出在太平洋中部深海粘土(90 个样品)、中北太平洋深海粘土(284 个样品),CaO 与∑REY 均表现为良好的正相关关系,相关系数分 别为 0.77 与 0.79.由于深海粘土中不含钙质生物 来源的钙,所以深海粘土中钙的含量较低,在太平洋

表 1 太平洋中部深海粘土的常量元素(%)、稀土元素(10⁻⁶)及特征参数结果统计

Table 1 Statistics of the content of major element (%), REE(10⁻⁶) and REE parameters of the pelagic clay from the central Pacific

区域	太平洋中部①			中北太平洋 ^②			中北太平洋 ^③		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
SiO ₂	45.88	55.69	50.14	23.66	71.20	50.30	2.72	81.33	51.28
TiO_2	0.31	0.77	0.56	0.12	1.82	0.52	0.01	3.12	0.41
Al_2O_3	11.06	16.24	14.54	2.98	21.00	12.50	0.22	21.55	7.88
Fe_2O_3	3.92	9.13	6.49	2.36	33.10	10.00	0.12	33.76	5.41
MnO	0.54	1.97	1.33	0.04	7.57	1.85	0.04	11.76	0.75
MgO	2.24	4.7	3.22	1.44	6.69	3.52	0.27	10.70	2.46
CaO	1.39	6.99	3.12	0.77	4.15	2.08	0.39	68.43	14.48
Na_2O	3.99	7.75	5.46	—	_	—	—	—	—
K_2O	2.34	4.31	3.36	0.89	5.37	3.02	0.01	5.54	1.57
P_2O_5	0.45	4.38	1.70	0.13	2.25	0.83	0.04	3.31	0.47
La	64.10	344.00	156.62	33.28	175.22	94.79	5.31	209.68	44.37
Ce	56.60	136.00	100.68	23.32	190.60	95.26	1.69	126.20	41.83
Pr	17.40	60.50	37.30	10.00	51.09	28.84	1.28	52.74	12.58
Nd	77.00	272.00	168.80	33.86	212.97	115.44	5.31	193.22	51.66
Sm	17.10	60.20	37.68	8.18	50.01	27.61	1.21	45.30	11.84
Eu	4.19	12.90	8.16	1.82	12.43	6.73	0.26	11.42	2.92
Gd	18.10	65.30	40.42	6.76	56.46	28.97	1.43	46.82	12.96
Tb	2.96	11.00	6.74	1.07	8.43	4.38	0.23	7.37	1.94
Dy	16.90	65.70	39.49	6.36	52.56	26.61	1.51	45.71	11.99
Ho	3.67	15.20	9.02	1.26	10.76	5.30	0.32	9.19	2.43
Er	9.71	40.10	24.08	3.62	30.41	14.85	0.94	25.52	6.91
Tm	1.33	5.80	3.41	0.52	4.14	2.05	0.14	3.54	0.96
Yb	8.48	34.90	20.72	3.46	25.83	12.87	0.88	21.89	6.12
Lu	1.27	5.25	3.15	0.54	3.93	1.93	0.13	3.13	0.92
Υ	92.90	626.00	334.81	31.84	329.84	144.37	8.20	249.31	68.28
Σ REY	430.91	1 748.77	991.07	201.52	1 132.54	610.01	31.80	944.61	277.74
δСе	0.19	0.67	0.35	0.17	1.34	0.46	0.10	1.73	0.45
δEu	0.91	1.13	0.97	0.95	1.18	1.09	0.86	1.53	1.08
$\mathrm{La}_\mathrm{N}/\mathrm{Yb}_\mathrm{N}$	0.30	1.08	0.73	0.53	1.17	0.76	0.43	1.36	0.76
Y_N/H_{ON}	0.97	1 67	1 37	0.84	1 21	1 03	0.44	1 51	1 07

注:①本次研究的太平洋中部深海粘土 90个样品,由广州海洋地质调查局实验测试所分析;②中北太平洋深海粘土 284个样品;③中北太 平洋其他类型和未知类型沉积物 706个样品(据 Kato *et al.*, 2011);稀土参数相对北美页岩计算据 Gromet *et al.*(1984).







图中不同区域的稀土含量取值范围与表1相对应

中部深海粘土(90 个样品)中 CaO 的含量最大值为 6.99%(表1),而钙质沉积物(指图 5d 中 CaO 的含 量大于 10%的数据点)的∑REY 明显偏低,反映了 钙质生物来源的钙对 REY 的稀释作用.

从图 5e 可以看出 Fe₂O₃ 与 Σ REY 的关系不明 显. 从图 5f 可以看出在太平洋中部深海粘土(90 个 样品)中, MnO 与 Σ REY 表现为明显正相关关系, 而中北太平洋深海粘土(284 个样品)中,随着 MnO 的增大, Σ REY 有增大的趋势.

从图 6 和图 5g 可以看出,在太平洋中部深海粘 土(90 个样品)中,SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量变化范围 很小,SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量平均值分别为 50.14% 和 14.54%(表 1),SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量大部分落 在典型的太平洋深海粘土线附近区域(Li and Schoonmaker, 2003)(图 5g),SiO₂、Al₂O₃ 与 Σ REY 无 相关关系.在中北太平洋深海粘土(284 个样品)中, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量变化范围较大,可能有部分硅



图 5 太平洋中部深海粘土主要元素与 REY 之间的关系 Fig. 5 The content of main element versus REY of the pelagic clay from the central Pacific 数据来源参见表 1



图 6 SiO₂, Al₂O₃ 与∑REY 的关系 Fig. 6 SiO₂ and Al₂O₃ versus ∑REY

来源于硅质生物,随着 SiO₂ 的增大, Σ REY 有减小的趋势(图 6),反映了硅质生物来源的硅对 REY 有一定的稀释作用.

从图 5h 看出,在太平洋中部深海粘土(90 个样 品)和中北太平洋深海粘土(284 个样品)中,P₂O₅ 和 CaO 均表现为良好的正相关关系,相关系数分别 达到 1.00 和 0.93,也表明深海粘土中 P 和 Ca 是以 一定的方式结合成为磷酸盐矿物的形式存在.

3 讨论

3.1 太平洋中部深海粘土化学成分的基本特征

深海粘土中的生物碎屑残骸含量小于 30%,以 非生物成因的粘土组分为主,粘土组分占 50%~ 75%以上. 深海粘土主要由各种风力搬运的粘土矿 物(包括海洋自生的粘土矿物)和石英、长石、辉石等 细粒矿物,还有火山灰、鱼骨骼、铁锰微结核及宇宙 尘组成,碳酸钙含量非常低(张富元等,2012, 2013). 太平洋深海粘土中还富集自生的过渡元素 Mn、Co、Cu、Ni和生物成因元素 Ba,这些自生的过 渡元素 Mn、Co、Cu、Ni 与深海粘土中锰的氧化物相 有关(Glasby, 1991; Li and Schoonmaker, 2003). 典型的太平洋深海粘土的化学成分相对于本次研究 的太平洋中部深海粘土,不含过量的磷酸盐矿物组 $分,具有低 P、低 Ca、低 Y 和低<math>\Sigma$ REY 的特点,其中 $P_2O_5 = 0.34\%$, CaO = 1.4%, Y = 40 × 10⁻⁶ 和 Σ REY=273.86×10⁻⁶(表 2).如果不考虑深海粘 土中的自生组分,典型的太平洋深海粘土组分主要 来源于亚洲内陆的风尘物质(Glasby, 1991; Li and Schoonmaker, 2003).

表 2 典型的太平洋深海粘土及磷灰石的常量元素(%)、稀 土元素含量(10⁻⁶)及稀土参数

Table 2 Content of major element (%), REE(10^{-6}) and REE parameters of Pacific pelagic clay and apatite

类型	太平洋深 海粘土 ^①	太平洋深 海粘土 ^②	高 REY 磷 灰石 ^③	低 REY 磷 灰石 ^③	
SiO_2	53.50	54.90	2.05	1.32	
TiO_2	0.77	0.78	0.05	0.02	
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	15.90	16.60	0.53	0.35	
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	9.30	7.70	0.42	0.32	
MnO	0.87	0.56	0.09	0.06	
MgO	3.50	3.40	0.54	0.25	
CaO	1.40	0.70	44.70	44.70	
Na_2O	3.80	1.30	1.02	1.26	
K_2O	3.00	2.70	0.11	0.06	
P_2O_5	0.34	0.25	27.32	31.21	
La	42.00	—	3 100.00	270.00	
Ce	101.00	—	1 200.00	110.00	
Pr	10.00	—	900.00	71.00	
Nd	43.00	—	4 000.00	320.00	
Sm	8.35	—	920.00	75.00	
Eu	1.85	—	230.00	19.00	
Gd	8.30	—	1 100.00	92.00	
Tb	1.42	—	170	16	
Dy	7.40	—	1 000.00	100.00	
Ho	1.50	—	210.00	23.00	
Er	4.10	—	590.00	72.00	
Tm	0.57	—	80.00	11.00	
Yb	3.82	—	500.00	77.00	
Lu	0.55	—	77.00	13.00	
Υ	40.00	—	6 800.00	760.00	
Σ REY	273.86	—	20 877.00	2 029.00	
ðСе	1.15	—	0.17	0.19	
∂Eu	1.02	—	1.04	1.04	
$\mathrm{La}_\mathrm{N}/\mathrm{Yb}_\mathrm{N}$	1.10	—	0.62	0.35	
Y_N/Ho_N	1.03	_	1.25	1.27	

注:①据 Li and Schoonmaker, 2003;②据 Bischoff et al., 1979;③据 Kon et al., 2014;稀土参数相对北美页岩计算据 Gromet et al., 1984.



图 7 太平洋中部深海粘土的元素富集系数

Fig. 7 Enrichment factor of element of the pelagic clay from the cental Pacific

数据参见表 1、表 2

图 7 表示了太平洋中部深海粘土和中北太平洋 深海粘土的常量元素、Y 和∑REY 的平均值对应于 典型的太平洋深海粘土的富集系数,从图 7 可以看 出,太平洋中部深海粘土和中北太平洋深海粘土均 具有富 Mn、富 Ca、富 P、富 Y 和富∑REY 的特征, 而太平洋中部深海粘土 Ca、P、Y 和∑REY 的富集 程度较高.

笔者用太平洋深海粘土与磷酸盐的二元混合模 式合理地解释富 Ca、富 P、富 Y 和富∑REY 的深海粘 土化学成分的形成. 在太平洋深海沉积物 CaO 与 Σ REY 的关系图(图 5d)和 P_2O_5 与 CaO 的关系图(图 5h)中,均有明显的线性相关关系数据点沿着相关直 线分布,这些数据点代表了深海粘土数据点取值范 围,相关直线向坐标原点方向延伸,接近原点的数值 点表示了太平洋深海粘土的一个低 P、低 Ca、低 Y 和 低 Σ REY的端员组分,这个端元组分应该与中北太 平洋深海粘土(284 个样品)的 P_2O_5 、CaO、Y 和 Σ REY的最小值接近,即 P₂O₅ = 0. 13%、CaO= 0.77%, Y=31.84×10⁻⁶和 Σ REY=201.52×10⁻⁶, 这些数值比典型的太平洋深海粘土略低(表 1,表 2). 另外一个高 Ca、高 P、高 Y 和高 Σ REY 端元组分为高 REY 磷灰石(表 2,图 4). 以上 2 个端元组分按不同比 例混合可以形成富 Ca、富 P、富 Y 和富 Σ REY 的太平 洋深海粘土的稀土元素分布模式(图 4).

3.2 富 REY 的太平洋深海沉积物的稀土元素富 集机制

从本文 2.4 节太平洋深海沉积物元素之间关系 的论述中,可以得出,北太平洋海域内任何类型的深 海沉积物(包括深海粘土)的 Y 含量和∑REY 均与 深海沉积物中磷酸盐的含量密切相关.由于深海沉

积物中硅质生物组分和钙质生物组分均对稀土元素 有稀释作用,所以钙质软泥和硅质软泥类沉积物的 Σ REY 相对深海粘土较低,而深海粘土是富集稀土 元素最多且最有利的沉积物类型(Kato et al., 2011),本次研究的太平洋中部深海粘土也证明了这 一观点. 但是典型的太平洋深海粘土的 Σ REY 并不 高,其值为273.86×10⁻⁶(表2),只有当太平洋深海 粘土中混入了过量的磷酸盐组分,其Y含量和 Σ REY才能快速增加:如本次研究的太平洋中部深 海粘土由于含有过量磷酸盐组分,其Y和∑REY 的平均含量分别是典型的太平洋深海粘土的 8.4 倍 和 3.6 倍(图 7),其∑REY 最大值为 1 749×10⁻⁶, 是典型的太平洋深海粘土的 6.4 倍(表 1,表 2).由 于太平洋深海沉积物中含沸石深海粘土类沉积物普 遍富 REY,所以 Kato et al. (2011)认为沸石粘土和 远洋红粘土是有利的富集 REY 的沉积物类型.由 于沸石本身稀土含量不高,如西太平洋南鸟岛附近 海域沸石 Σ REY=110×10⁻⁶,南太平洋海盆沸石 Σ REE=259.8×10⁻⁶~592.9×10⁻⁶,对沉积物中 REY的贡献不大(Dubinin, 2000; Kon et al., 2014). 一般富含沸石的深海粘土通常富 REY,但是 实际控制深海粘土的 Y 含量和∑REY 的主要因素 并不是沸石含量,而是深海粘土中的磷酸盐含量.大 量的研究表明在太平洋部分海域以及西北太平洋海 域深海沉积物中稀土元素的富集与深海沉积物中含 有磷酸盐矿物(或磷灰石鱼骨碎屑)密切相关(Piper, 1974; Toyoda et al., 1990; Toyoda and Tokonami, 1990; Plank and Langmuir, 1998; Dubinin, 2004; Takebe, 2005;张霄字等, 2013; Kon et al., 2014).本次研究也表明,在中太平洋和中北太 平洋海域,深海沉积物中稀土元素的富集也与深海 沉积物中含有过量的磷酸盐组分密切相关,本次研 究的太平洋中部深海粘土的碎屑矿物中也发现了较 多的鱼牙骨碎屑,推测鱼牙骨碎屑的加入对深海粘 土的 P 含量和 Σ REY 的增高起了重要作用(Kon *et* al., 2014). 所以在整个北太平洋海域, 深海沉积物 中稀土元素的富集机制具有统一性和普遍性,笔者 把北太平洋海域深海沉积物富 REY 的稀土元素富 集机制归纳为深海沉积物中高 REY 磷酸盐的混入 或加入作用,这代表了在未受到热液活动影响的条 件下太平洋深海沉积物中稀土元素的富集机制.在 西北太平洋南鸟岛海域发现两个富 REY 柱状样深 海沉积物:海底之下 8.2 m 处, Σ REY 达到 5000× 10^{-6} ;海底之下 3.0 m 处, Σ REY 达到 6 500×10⁻⁶ (Suzuki, 2013). ∑REY 局部异常高的现象,也可以 用深海沉积物柱状样的局部层位混入较多的高 REY 磷酸盐合理解释. 值得注意的是,太平洋海山 厚层富钴结壳中老壳层的磷酸盐化作用也造成了老 壳层稀土含量的增大和明显的 Y 正异常(Bau *et al*.,1996). 对于太平洋中部深海粘土和中北太平 洋深海粘土, Mn 与∑REY 有一定的正相关关系 (图 5f),说明在深海粘土中自生锰的氧化物相对稀 土元素也有一定的富集作用(Takebe, 2005).

4 结论

(1)太平洋中部深海粘土以富含沸石、富 P 和富 REY 为特征,其碎屑矿物中含有较多的鱼牙骨,其 P₂O₅ 与 CaO 之间以及 P₂O₅、CaO 与∑REY 之间呈 良好的正相关关系;其稀土分布模式表现为明显的 Ce 负异常、一定程度的重稀土元素富集和 Y 正异常. 太平洋中部深海粘土 REY 富集的主要原因是深海粘 土中含有过量的磷酸盐组分,推测过量的磷酸盐组分 是由于深海粘土中鱼牙骨碎屑的加入引起的.

(2)在北太平洋海域,未受到热液活动影响的条件下,富 REY 的深海沉积物的稀土元素富集机制具有统一性和普遍性,可以归纳为深海沉积物中高 REY 磷酸盐的混入作用.

References

- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., et al., 1996. Comparison of the Partitioning Behaviors of Yttrium, Rare Earth Elements, and Titanium between Hydrogenetic Marine Ferromanganese Crusts and Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10):1709-1725. doi:10. 1016/0016-7037(96)00063-4
- Bischoff, J. L., Heath, G. R., Leinen, M. L., 1979. Geochemistry of Deep-Sea Sediments from the Pacific Manganese Nodule Province: DOMES Sites A, B, and C. In: Bischoff, J. L., Piper, D. Z., eds., Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. Plenum Press, New York, 397-436. doi:10.1007/ 978-1-4684-3518-4_12
- Dubinin, A. V., 2000. Geochemistry of Rare Earth Elements in Oceanic Phillipsites. *Lithology Mineral Resources*, 35:101-108. doi:10.1007/BF02782672
- Dubinin, A. V., 2004. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. Lithology Mineral Resources, 39 (4): 289-307. doi:10.1023/B:LIMI.0000033816.14825. a2

- Glasby, G. P., 1991. Mineralogy, Geochemistry, and Origin of Pacific Red Clays: A Review. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 34 (2): 167 - 176. doi: 10. 1080/00288306. 1991. 9514454
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A., et al., 1984.
 The 'North American Shale Composite': Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2469 2482. doi: 10. 1016/0016-7037(84)90298-9
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., et al., 2011. Deep-Sea Mud in the Pacific Ocean as a Potential Resource for Rare-Earth Elements. *Nature Geoscience*, 4:535-539. doi:10.1038/NGEO1185
- Kon, Y., Hoshino, M., Sanematsu, K., et al., 2014. Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy REE-Rich Deep-Sea Mud from Minami-Torishima Area, Southeastern. *Resource Geology*, 64 (1): 47 - 57. doi: 10. 1111/rge. 12026
- Li, Y. H., Schoonmaker, J. E., 2003. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In: Mackenzie, F. T., Holland, H. D., Turekian, K. K., eds., Treatise on Geochemistry, Volume 7. Elsevier. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/07088-2
- Piper, D. Z., 1974. Rare Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A Summary. *Chemical Geology*, 14: 285-304. doi:10.1016/0009-2541(74)90066-7
- Plank, T., Langmuir, C. H., 1998. The Chemical Composition of Subducting Sediment and Its Consequences for the Crust and Mantle. *Chemical Geology*, 145: 325 – 394. doi:10.1016/S0009-2541(97)00150-2
- Rasmussen, B., Buick, R., Taylor, W. R., 1998. Removal of Oceanic REE by Authigenic Precipitation of Phosphatic Minerals. Earth and Planetary Science Letters, 164: 135–149. doi:10.1016/S0012-821X(98)00199-X
- Suzuki, K. , 2013. Discovery and Distribution of Mud Containing Very High Concentrations of Rare Earth Elements and Yttrium around Minami-Torishima Island. Press Release of Jamstec, Yokosuka.
- Takebe, M. ,2005. Carriers of Rare Earth Elements in Pacific Deep-Sea Sediments. The Journal of Geology, 113: 201-215.
- Toyoda, K., Nakamura, Y., Masuda, A., 1990. Rare Earth Elements of Pacific Pelagic Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1093 – 1103. doi: 10. 1016/0016 – 7037 (90)90441 – M
- Toyoda, K., Tokonami, M., 1990. Diffusion of Rare-Earth Elements in Fish Teeth from Deep-Sea Sediments. *Nature*, 345:607-609. doi:10.1038/345607a0

- Zhang, F. Y., Zhang, W. Y., Zhang, X. Y., et al., 2012. Key Technique and Scheme of Classification and Nomenclature for Deep Sea Sediments. *Earth Science—Journal* of China University of Geoscience, 37(1):93-104 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. Y., Zhang, W. Y., Zhang, X. Y., et al., 2013. Classification and Nomenclature of Deep Sea Sediments. China Ocean Press, Beijing (in Chinese).
- Zhang, F. Y., Zhang, W. Y., Zhu, K. C., et al., 2011. Resource Estimation of Co-Rich Crusts of Seamounts in the Pacific. *Earth Science—Journal of China University of Geoscience*, 36(1):1—11 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. Y., Deng, H., Zhang, F. Y., et al., 2013. Enrichment and Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements in Deep-Sea Mud from Seamount Area of Western Pacific.

Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 31(6): 729-737 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 张富元,章伟艳,张霄宇,等,2012. 深海沉积物分类与命名的 关键技术和方案,地球科学——中国地质大学学报,37 (1):93-104.
- 张富元,章伟艳,张霄宇,等,2013. 深海沉积物分类与命名. 北京:海洋出版社.
- 张富元,章伟艳,朱克超,等,2011.太平洋海山钴结壳资源量 估算.地球科学——中国地质大学学报,36(1):1-11.
- 张霄宇,邓涵,张富元,等,2013.西太平洋海山区深海软泥中 稀土元素富集的地球化学特征.中国稀土学报,31(6): 729-737.

(上接 964 页)

- 潘保田,高红山,李炳元,等,2004. 青藏高原层状地貌与高原 隆升. 第四纪研究,24(1): 50-57.
- 钱洪,唐荣昌,1997.成都平原的形成与演化.四川地震,(3): 1-7.
- 汤安国,杨昕,2000. ArcGIS 地理信息系统空间分析实验教 程.北京:科学出版社,480.
- 唐文清,张清志,刘宇平,等,2012. 汶川地震后龙门山断裂带 活动特征. 沉积与特提斯地质,32(4):106-110.
- 唐熊,陶晓风,2009. 雅安地区青衣江流域第四纪阶地特征分 析. 沉积学报,27(1): 137-141.
- 王焕,李海兵,司家亮,等,2013. 汶川地震断裂带结构特征与 龙门山隆升的关系. 岩石学报,29(6): 2048-2060.
- 王岩,2011. 龙门山晚新生代地表剥蚀与均衡抬升(博士学位 论文). 北京:中国地质大学.
- 王岩,刘少峰,2013.龙门山晚新生代均衡反弹隆升的定量研 究.现代地质,27(2):239-247.

- 许强, 董秀军, 2011. 汶川地震大型滑坡成因模式. 地球科学——中国地质大学学报, 36(6): 1134-1142.
- 徐锡伟,闻学泽,叶建青,等,2008. 汶川 Ms8.0 地震地表破裂 带及其发震构造. 地震地质,30(3): 597-629.
- 许志琴,李化启,侯立炜,等,2007. 青藏高原东缘龙门山锦屏 山造山带的崛起——大型拆离断层和挤出机制. 地质通 报,26(10): 1262-1276.
- 袁俊杰,陶晓风,2008.四川名山一丹棱地区青衣江流域的砾 石层特征及水系演化.四川地质学报,28(1):6-12.
- 张会平,2006. 青藏高原东缘一东北缘典型地区晚新生代地 貌过程研究(博士学位论文).北京:中国地质大学.
- 张世民,丁锐,毛昌伟,等,2010. 青藏高原东缘龙门山山系构 造隆起的地貌表现. 第四纪研究,30(4): 791-802.
- 赵国华,李勇,闫亮,等,2014. 汶川 Ms8.0级地震后龙门山构 造地貌及地表侵蚀过程研究——以湔江海子段河为例. 四川地震,(1):15-23.