

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.258>



中国富钴结壳合同区海水的稀土元素特征及其意义

任江波, 邓希光, 邓义楠, 何高文, 王汾连, 姚会强

广州海洋地质调查局国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 510075

摘要:通过对西太平洋34件海水样品的稀土元素(Σ REY: REE+Y)测试及其与研究区富钴结壳稀土耦合特征分析, 揭示了海水稀土特征及其成因。海水的稀土含量随水深呈现逐渐增加的趋势, Σ REY范围为 $14.0 \times 10^{-12} \sim 65.5 \times 10^{-12}$, 平均值为 31.9×10^{-12} , 其中Y的绝对值(均值为 $6.0 \times 10^{-12} \sim 24.1 \times 10^{-12}$)和相对值($(Y/Ho)_N$ 均值为1.98)均较高, La含量次之(均值为 $1.8 \times 10^{-12} \sim 11.6 \times 10^{-12}$), Ce含量相对较低(均值为 $2.4 \times 10^{-12} \sim 8.8 \times 10^{-12}$), δ Ce范围为0.33~1.03(均值为0.66), $(La/Yb)_N$ 平均值为0.71。海水稀土元素北美页岩标准化后显示左倾模式, 具有显著的Ce负异常、Y正异常和无明显的Eu异常特征。研究区普遍发育水成因的富钴结壳, 即其稀土元素和其他组分均源自海水。富钴结壳的稀土含量相对海水富集6~7个数量级, 其Ce正异常和Y负异常的稀土模式与海水构成良好的耦合关系, 指示富钴结壳类组分对海水稀土清扫具有选择性, 是造成海水稀土模式的重要因素。海山上发育的磷块岩以及周围盆地深海泥中的磷酸盐组分, 它们具有较高的稀土含量和类似于海水的稀土模式, 指示海洋磷酸盐消耗稀土时并未分馏而是继承海水模式。海水独特的稀土模式特征是补给与消耗平衡作用的结果, 铁锰氧化物和海洋磷酸盐是两种典型的海洋自生组分, 它们对海水稀土特征的形成至关重要。

关键词: 稀土元素; 海水; 富钴结壳; 海洋磷酸盐; 麦哲伦海山区; 地球化学。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2019)10-3529-12

收稿日期: 2018-12-28

Rare Earth Element Characteristics and Its Geological Implications for Seawater from Cobalt-Rich Ferromanganese Crust Exploration Contract Area of China

Ren Jiangbo, Deng Xiguang, Deng Yinan, He Gaowen, Wang Fenlian, Yao Huiqiang

Key Laboratory of Marine Mineral Resources of Ministry of Land and Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: The contents of rare earth elements and yttrium (REY) are determined using ICP-MS spectrometry in 34 seawater samples obtained from various depths from Caiwei Guyot and Weijia Guyot in western Pacific. Based on the data, the vertical profile of Σ REY content of seawater column are established in cobalt-rich ferromanganese crust exploration contract area of China. The contents of rare earth element in seawater increase gradually with the water depth. The Σ REY contents range from 14.0×10^{-12} to 65.5×10^{-12} , with an average of 31.94×10^{-12} . Both the absolute content and relative content of Y are high, ranging from 6.0×10^{-12} to 24.1×10^{-12} , with mean $(Y/Ho)_N$ value of 1.98, followed by La, with content ranging from 1.8×10^{-12} to 11.6×10^{-12} . Ce is relatively low, with contents ranging from 2.4×10^{-12} to 8.8×10^{-12} . And the δ Ce is from 0.33 to 1.03, with mean value of 0.66. The NASC-normalized REY patterns show left mode, with mean $(La/Yb)_N$ value of 0.71, obvious negative Ce anomalies,

基金项目: 国际海域资源调查与开发“十三五”课题(Nos. DY135-R2-1-05, DY135-C1-1-04); 自然资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(No. KLMMR-2017-A-01); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)项目(No. GML2019ZD0106); 国家自然科学基金(No. 41803026); 中国地质调查局项目(No. DD20191009)。

作者简介: 任江波(1985—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事地球化学和海洋地质研究。ORCID:0000-0003-3936-0516. E-mail:dourjb222@163.com

引用格式: 任江波, 邓希光, 邓义楠, 等, 2019. 中国富钴结壳合同区海水的稀土元素特征及其意义. 地球科学, 44(10):3529—3540.

positive Y anomaly and no obvious Eu anomaly. Aqueous cobalt-rich ferromanganese crust is widely distributed in the study area, whose rare earth elements and other components are derived from seawater. The rare earth content of cobalt-rich crusts is 6–7 orders of magnitude higher than that of seawater, while NASC-normalized REY patterns of cobalt-rich ferromanganese crust show remarkable positive Ce and negative Y anomaly. This coupling relationship indicates that cobalt-rich ferromanganese crust components are selective for the cleaning rare earth elements of sea water, causing seawater rare earth anomaly. Both the phosphate rock developed on the seamounts and the phosphate components in the deep mud of the surrounding basin have high rare earth contents and a rare earth pattern similar to that of seawater. These phenomena indicate that the marine phosphate is not fractionated but inherited the REE patterns of seawater. The unique characteristics of REE patterns of seawater are the result of the balance between supply and consumption. Ferromanganese oxide and marine phosphate are two typical marine autogenic components, which are essential for the formation of REE patterns of seawater.

Key words: rare earth element; seawater; ferromanganese crust; marine phosphate; magellan seamount cluster; geochemistry.

稀土是地球化学性质极其相似的一组元素，它们的相对含量在地质环境和过程中很难改变，因此这组元素被广泛应用于源区示踪。海水中的稀土含量极低， ΣREY 约为 $n \times 10^{-12}$ ，以前对海水稀土元素全分析的报道较少。但随着测试技术的发展，20世纪80年代已经能够较好地分析海水中的多种稀土元素。例如，Elderfield and Greaves (1982) 和 De Baar *et al.* (1985) 分别在北大西洋东部马德拉海角深海盆地以及西部马尾藻海建立起水柱稀土含量剖面。研究认为，稀土在海水中的滞留时间只有几百年到几千年，大部分LREE元素滞留时间低于海水循环的周期 (Alibo and Nozaki, 1999)，因此稀土元素相对于 Sr、Os、K、Na 等元素更容易从海水中移出。这与各海域中海水的 Nd 同位素特征相符，即其数值并不均一，如现今太平洋海水的 ϵ_{Nd} 约为 -3，印度洋海水的 ϵ_{Nd} 约为 -8，大西洋海水的 ϵ_{Nd} 约为 -13 (Ling *et al.*, 1997; Stichel *et al.*, 2012)。海水中稀土元素的含量在横向上有一定的区域性，在纵向上表现出随水深有逐渐增加的趋势，然而几乎所有海域的海水稀土模式均显示 Ce 负异常和 Y 正异常特征 (Elderfield and Greaves, 1982; Greaves *et al.*, 1991; Bertram and Elderfield, 1993; Alibo and Nozaki, 1999)。

研究认为海水中 PO_4^{3-} 与 REE^{3+} 具有极低的溶度积常数，因此海水中稀土含量极大地受到无机磷酸盐的制约 (Jonasson *et al.*, 1985; Byrne and Kim, 1993; Liu and Byrne, 1997)。海洋磷酸盐的形成消耗了大量的稀土元素，它们不能分异海水中的稀土模式，因此磷酸盐常用来示踪地质历史时期的海水稀土特征 (潘家华等, 2002; Lécuru *et al.*, 2004; Shields and Webb, 2004)。麦哲伦海山是富钴结壳富集区，富钴结壳是富含铁、

锰、钴、铂、稀土等金属的沉积矿产，其中 ΣREY 高达 2000×10^{-6} 或甚至更高 (任江波等, 2016)。西太平洋海山富钴结壳为水成成因 (Van De Flierdt *et al.*, 2004; 任向文等, 2011)，指示这些富钴结壳同样从海水中消耗大量的稀土元素。海洋磷酸盐与海水均显示出显著的负 Ce 异常特征，而富钴结壳却显示出显著的正 Ce 异常特征。海水稀土特征是源区的补给、海洋环境中磷酸盐及铁锰氧化物等物质的消耗、以及其他生物化学作用和大洋环流等的综合作用结果。本研究从麦哲伦海山区采薇和维嘉平顶海山采集分层海水样品，建立富钴结壳富集区海水的稀土含量剖面，并以海水与海洋沉积物之间的关系为研究重点，探讨海水的稀土元素特征及其成因。

1 研究区地质背景

西太平洋海山是太平洋最古老的板内岩浆热点产物，形成时代集中在 120~90 Ma (任江波等, 2016)，被认为是最具资源潜力的富钴结壳富集区 (Koppers *et al.*, 2003; Müller *et al.*, 2008)。麦哲伦海山区位于西太平洋海山最西边，邻近东马里亚纳海盆东北缘，延伸方向为 NNW，延长近 1 200 km，主要由相对独立的平顶海山构成，海山顶水深 800~1 500 m。2014 年中国大洋协会与国际海底管理局签订了 3 000 km^2 的富钴结壳勘探合同区，共 150 个区块，其中 75 个区块位于麦哲伦采薇海山群，另 75 个区块位于嘉偕平顶海山群 (图 1)。采薇平顶海山玄武质基岩 Ar-Ar 年代学结果为 90.8~92.3 Ma，维嘉平顶海山玄武质基岩 Ar-Ar 年代学结果为 118.1~119.9 Ma (Koppers *et al.*, 2003)。

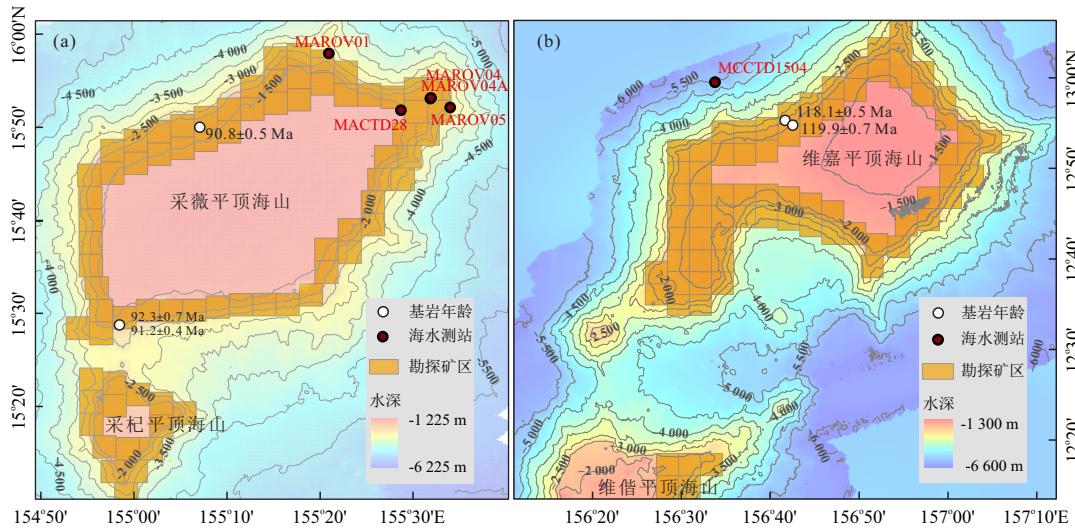


图1 中国富钴结壳勘探合同区位置图

Fig. 1 The location of cobalt-rich ferromanganese crust exploration contract area of China
海山基岩年龄数据据Koppers *et al.*(2003)

2 样品分析结果

2.1 样品分析方法

站位MACTD28和MCCTD1504使用SBE 917 Plus CTD采水器采集水样,作业前在甲板上设置好采水层次.MACTD28位于采薇平顶海山东北边缘,采集海水13层,采样水深范围为5~1 455 m.MCCTD1504位于维嘉平顶海山西北山麓,采集海水17层,采样水深范围为5~5 300 m.此外,在采薇平顶海山东北山顶边缘使用ROV(带采水罐)采集4个站位的近底海水样品,分别为MAROV01(2 372 m)、MAROV04(1 760 m)、MAROV04A(1 760 m)、MAROV05(2 376 m).采水成功后在现场测试pH、溶解氧[DO]、活性磷酸盐、亚硝酸盐、铵盐.每一层位收集海水500 mL,加0.5 mL纯HNO₃保存,带回陆上实验室进行海水稀土元素测试.海水样品未经过过滤,处理流程:准确量取40 mL水样品,加0.5 mL 20 mg/L的Ga标准溶液,充分混合.采用2 mol NaOH(电子纯)调节pH到9.0,充分摇匀,有白色絮状沉淀.将其放置于离心机进行离心,转速3 000 r/min,然后取沉淀物,并用高纯水湿润.用5%的HNO₃溶解,并将其转移至5 mL离心管内,准确定容到4 mL.采用ThermoFisher公司ICAP Q型ICP-MS测定微量元素和稀土元素.海水样品稀土含量极低,每件样品取双份用于对照试验,分析结果为测试数据扣除试剂空白.表层海水稀土含量接近测试检测线,分析误差相对较大,但稀土含量随水深

增加而增加的趋势较好.水深超过300 m的海水样品稀土含量相对较高,分析误相对较小(10%).采用大洋海水(NASS-6)加标回收方法监控数据质量,加标回收率介于93%~103%,稀土元素测试在青岛斯八达分析测试有限公司完成.

2.2 分析结果

MACTD28、MCCTD1504、MAROV01、MAROV04、MAROV04A、MAROV05共6个站位34件海水样品的水深和稀土元素分析测试结果详见附表1.海水的稀土含量极低,ΣREY范围为14.0×10⁻¹²~65.5×10⁻¹²(平均值为31.9×10⁻¹²),Y含量最高(6.0×10⁻¹²~24.1×10⁻¹²,平均值为12.5×10⁻¹²),La含量次之(1.8×10⁻¹²~11.6×10⁻¹²,平均值为4.8×10⁻¹²),Ce含量相对较低(2.4×10⁻¹²~8.8×10⁻¹²,平均值为4.9×10⁻¹²),δCe(0.5La_N+0.5Pr_N,全文均使用北美页岩标准化)范围为0.33~1.03(均值为0.66).海水稀土元素内部具有良好的相关性,例如Nd与Y之间相关性达到0.91,Yb与Y之间相关性达到0.99(图2).Y相对其他稀土含量高,(Y/Ho)_N比值范围为1.37~2.40,平均值为1.98.ΣLREE比ΣHREE高,然而北美页岩标准化具有相对较高的HREE,(La/Yb)_N平均值为0.71(图2).Nd-Y、Yb-Y、Nd/Y-Y等元素之间良好的相关性说明不同层位的海水稀土含量变化较大,然而其稀土模式是相对稳定的(图2).

稀土元素随水深有逐渐增加的趋势,例如MCCTD1504站位Y含量在表层5 m最低为6.00×

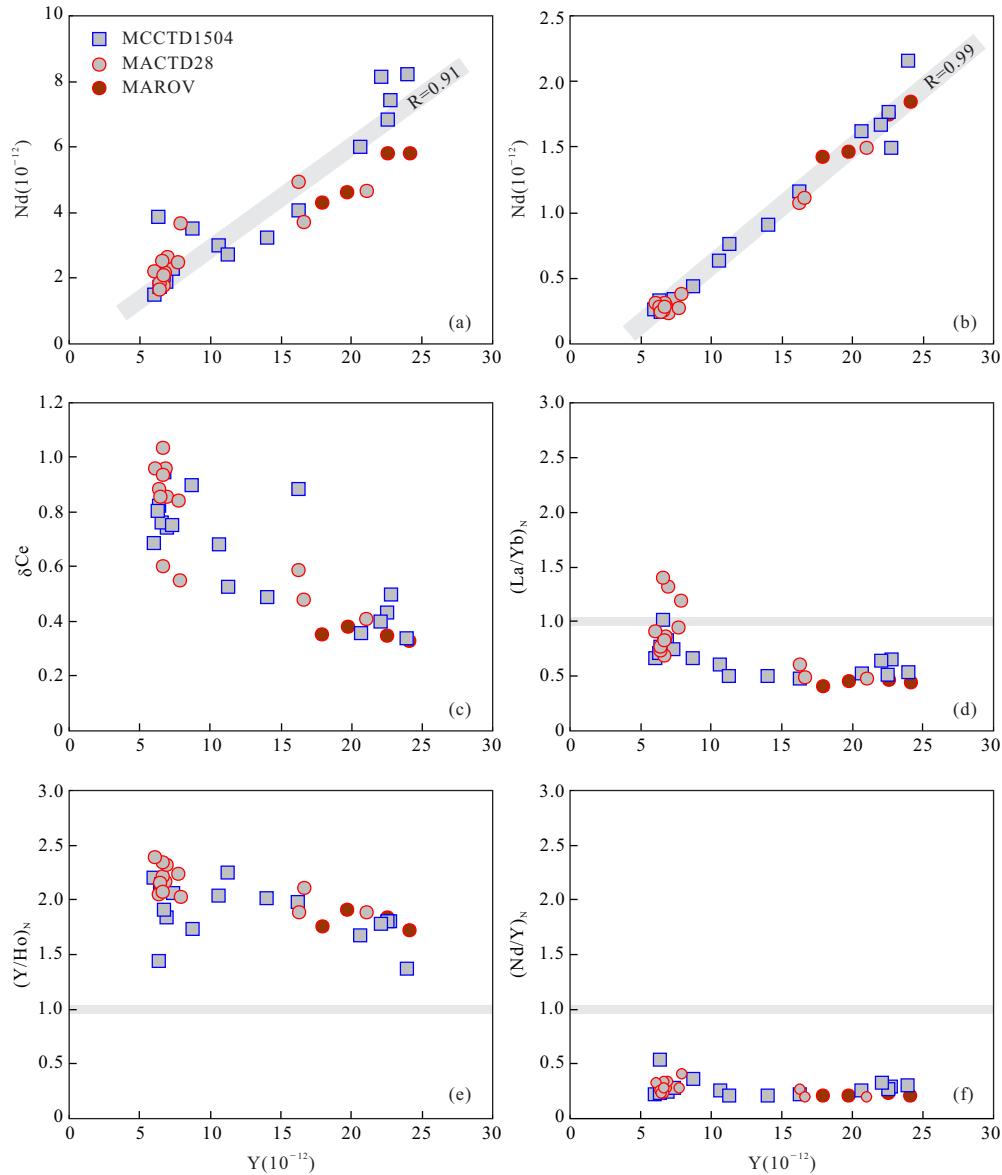


图 2 海水稀土含量及相关比值

Fig. 2 Plots of Y vs. rare earth elements of cobalt-rich ferromanganese crust

10^{-12} , 在 3 937 m 处最高为 23.92×10^{-12} , 在 2 000 m 以前含量迅速增加, 2 000 m 后变化范围很小(图 3). 其他稀土元素与 Y 在纵向剖面具有相似的变化趋势, 除 Ce 外, 元素丰度表现出偶数元素高于相邻的奇数元素, 服从奥多—哈斯金法则(图 3). 图 4 展示了 MACTD28 和 MCCTD1504 站位海水稀土含量纵向剖面与溶解氧含量、pH 值、 PO_4^{3-} 特征(溶解氧含量、pH 值、 PO_4^{3-} 数据据大洋 36 航次现场报告). 溶解氧和 pH 值具有相似的变化曲线, 500~1 500 m 之间出现低值. PO_4^{3-} 与稀土具有逐渐增加的趋势, 其浓度在 150 m 以浅基本低于 0.2 $\mu\text{mol}/\text{L}$, 在 150 m 以下逐渐升高, 并在 1 000 m 深处左右

达到最大(接近 2.9 $\mu\text{mol}/\text{L}$). 与表层海水营养盐浓度不同, 稀土元素在表层含量并不接近零. 海水稀土元素北美页岩标准化后显示微弱左倾模式, 具有显著的 Ce 负异常、Y 正异常和无明显的 Eu 异常特征(图 5).

3 讨论

3.1 海水的稀土元素特征

大洋海水中的稀土主要为溶解态, 以 REE^{3+} , REECO_3^+ , $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$, REEOH^{2+} 等形式存在, 其中 REECO_3^+ 络合离子最为常见(Byrne and Kim, 1990; Bau and Koschinsky, 2006). 西太平洋中国富

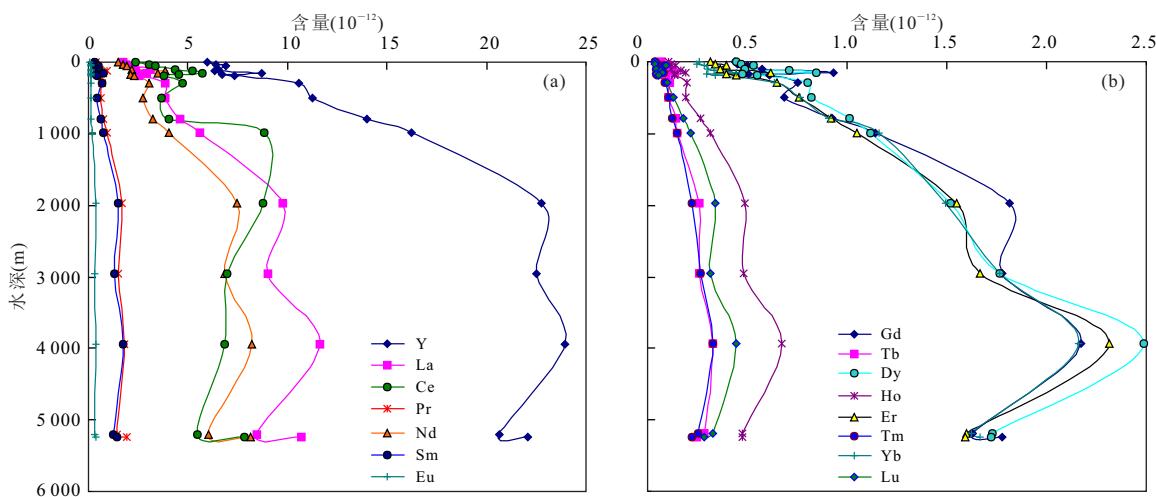
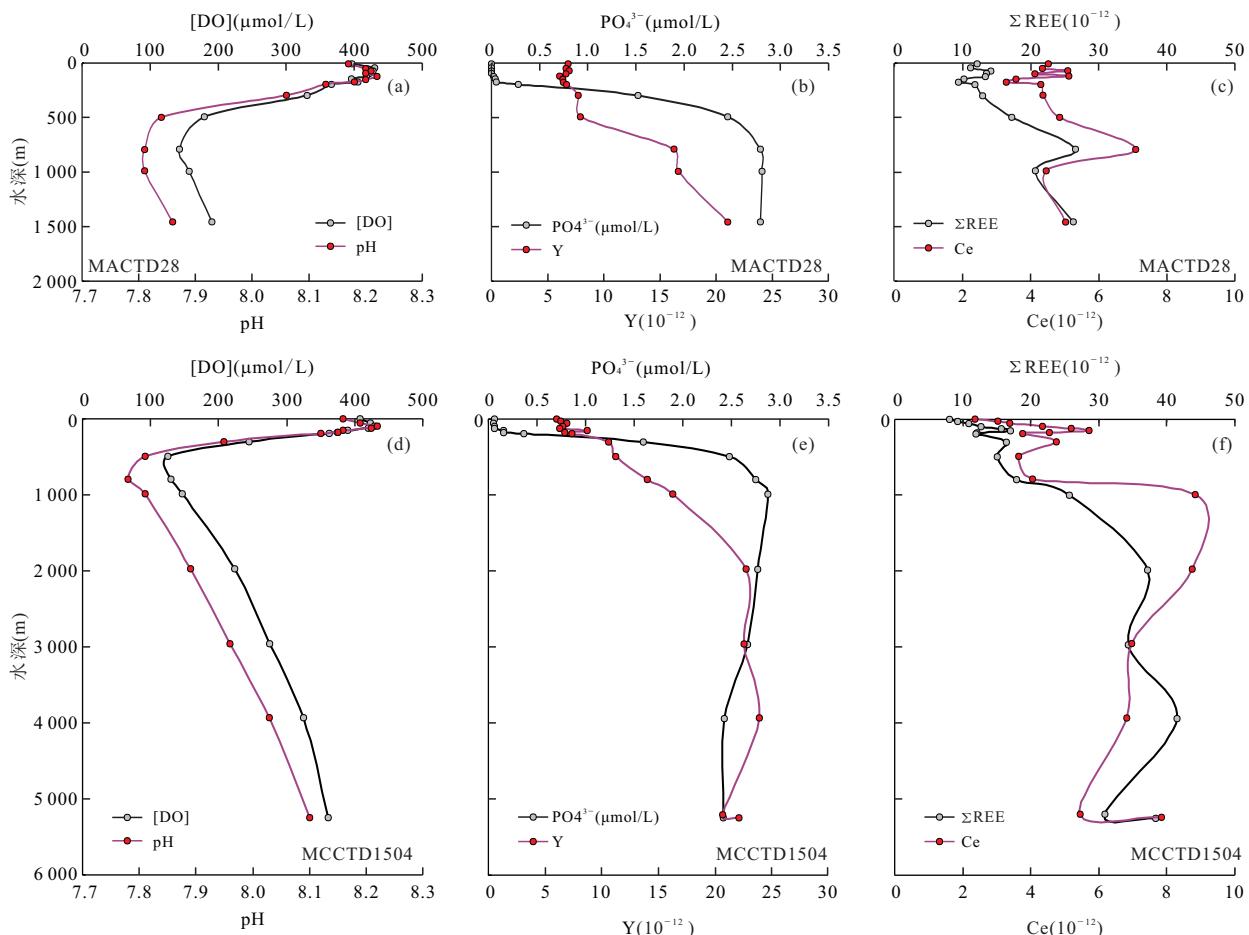


图3 MCCTD1504测站各稀土元素含量剖面特征

Fig. 3 The rare earth element profile of seawater column of site MCCTD1504

图4 MACTD28和MCCTD1504测站稀土含量剖面与溶解氧含量、pH值、 PO_4^{3-} 特征Fig. 4 [DO], pH, PO_4^{3-} and REE characteristics of seawater column of sites MACTD28 and MCCTD1504

钴结壳合同区海水 ΣREY 范围为 $14.0 \times 10^{-12} \sim 65.5 \times 10^{-12}$, 其中 Y 含量最高, 稀土元素之间具有良好的相关性(图 2), 水柱中各稀土元素以及稀土总

量(ΣREY)随水深呈现逐渐增加的趋势(图 3). 研究区海水稀土含量剖面与磷酸盐、硅酸盐等营养盐曲线具有一定的相似度, 呈现逐渐增加的趋势. 然

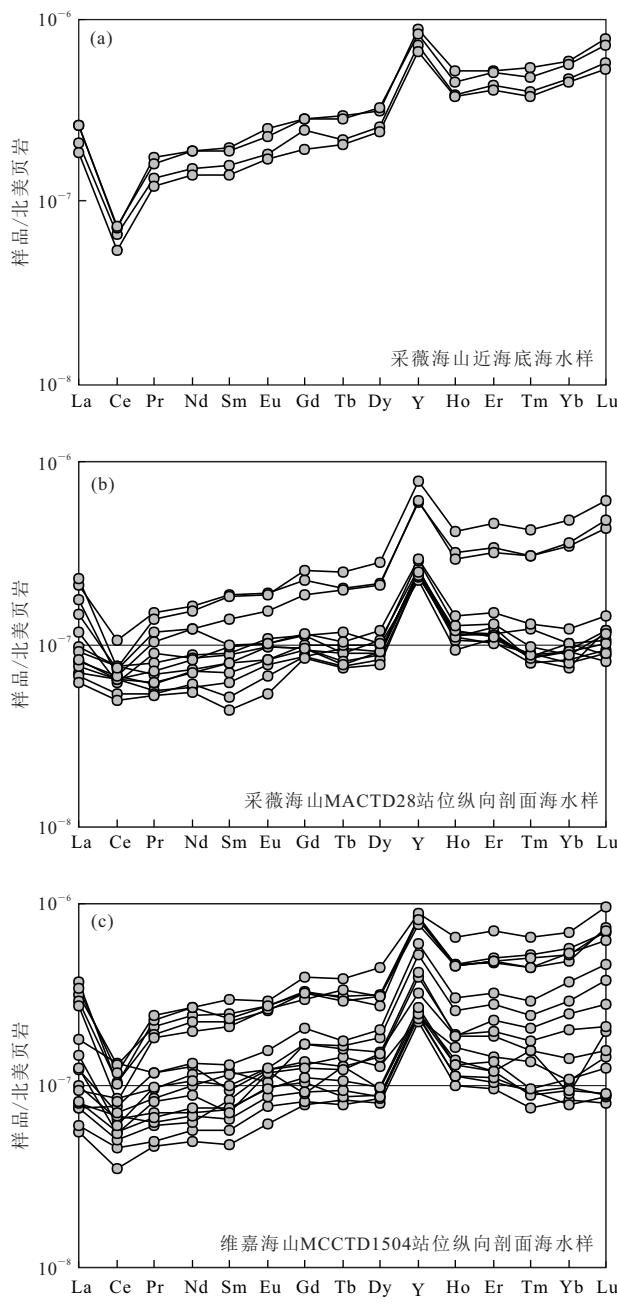


图 5 海水稀土元素北美页岩标准化图

Fig. 5 NASC-normalized REY patterns for seawater

而磷酸盐等在表层被浮游植物通过光合作用充分利用,导致其含量趋近于零。浮游生物的降落发生降解和矿化使得中深层水中的磷酸盐增高,并在1 000 m水深达到最大。有机物的矿化导致了该层位溶解氧的降低和海水酸化,剖面中[DO]和pH值在500~1 000 m出现最低值(图4)。海水表层稀土含量相对磷酸盐并非降到最低,在此区间稀土含量波动较大,然而海水稀土含量纵向剖面与磷酸盐等营养盐以及[DO]和pH值显示一定的相关性,指示海洋生物作用以及相关的海水物理和化学参数的

变化对海水稀土元素的影响不可忽视。

稀土元素在海水中的滞留时间短,表现为Nd同位素明显的区域性分化,例如现今太平洋海水的 ϵ_{Nd} 约为-3,印度洋海水的 ϵ_{Nd} 约为-8,大西洋海水的 ϵ_{Nd} 约为-13(Ling *et al.*, 1997)。目前,研究认为海洋中的稀土来源包括河流输入、大气沉降、海水与洋底岩石之间的水岩反应以及沉积物的释放(Elderfield and Greaves, 1982; Greaves *et al.*, 1999; Bau and Koschinsky, 2006)。其中幔源物质富放射成因Nd,因此海洋玄武岩Nd同位素显示亲幔源属性(任江波等, 2013);而壳源物质相反,世界上一些主要河流的水样品 ϵ_{Nd} 为-44~-6.7,显示亲陆源组分(Banner, 2004)。中、西太平洋富钴结壳以及海盆中的铁锰结核的 ϵ_{Nd} 集中在-6.5~-2.5(Ling *et al.*, 1997; Albarède *et al.*, 1998),海水与地质历史时期形成的铁锰自生矿物的Nd同位素特征相吻合,指示研究区海水稀土元素补给主要来自陆源风化产物(赵葵东等, 2009)。

研究区海水稀土元素北美页岩标准化后为左倾模式,深层海水的HREE更为富集,显示 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值较低,而浅层海水稀土模式相对平坦。浅层海水一方面受到陆源组分和大气降水的影响,另一方面受到海洋自生矿物的制约,以及有机颗粒对浅层海水稀土的吸附并向下输送,这些因素均可能是浅层和深层海水稀土模式产生差异的原因。与大多数开放海域的海水稀土模式一致,研究区海水具有显著的Ce负异常和Y正异常特征,这种特征甚至可以追溯到久远的地质历史时期(Elderfield and Greaves, 1982; De Baar *et al.*, 1985; Bertram and Elderfield, 1993; Zhang and Nozaki, 1996; Alibo and Nozaki, 1999)。海水的稀土模式被记录在海洋磷酸盐岩中,通过对浅海灰岩中如牙形石等生物磷灰石碎屑的研究,Lécuyera *et al.*(2004)认为现代海水的稀土模式可以追溯到晚白垩世。通过研究海洋磷块岩,Shields and Webb(2004)认为海水的稀土模式自显生宙以来很少改变。海水独特的稀土元素特征是补给与消耗平衡作用的结果,海洋铁锰氧化物和海洋磷酸盐是海洋中巨大的稀土储存体,接下来即探讨这两类海洋自生矿物对海水稀土元素的制约。

3.2 富钴结壳对海水稀土元素的制约

富钴结壳主要分布在水深400~4 000 m的海山边缘和斜坡上,在800~2 500 m形成富集带(马维林

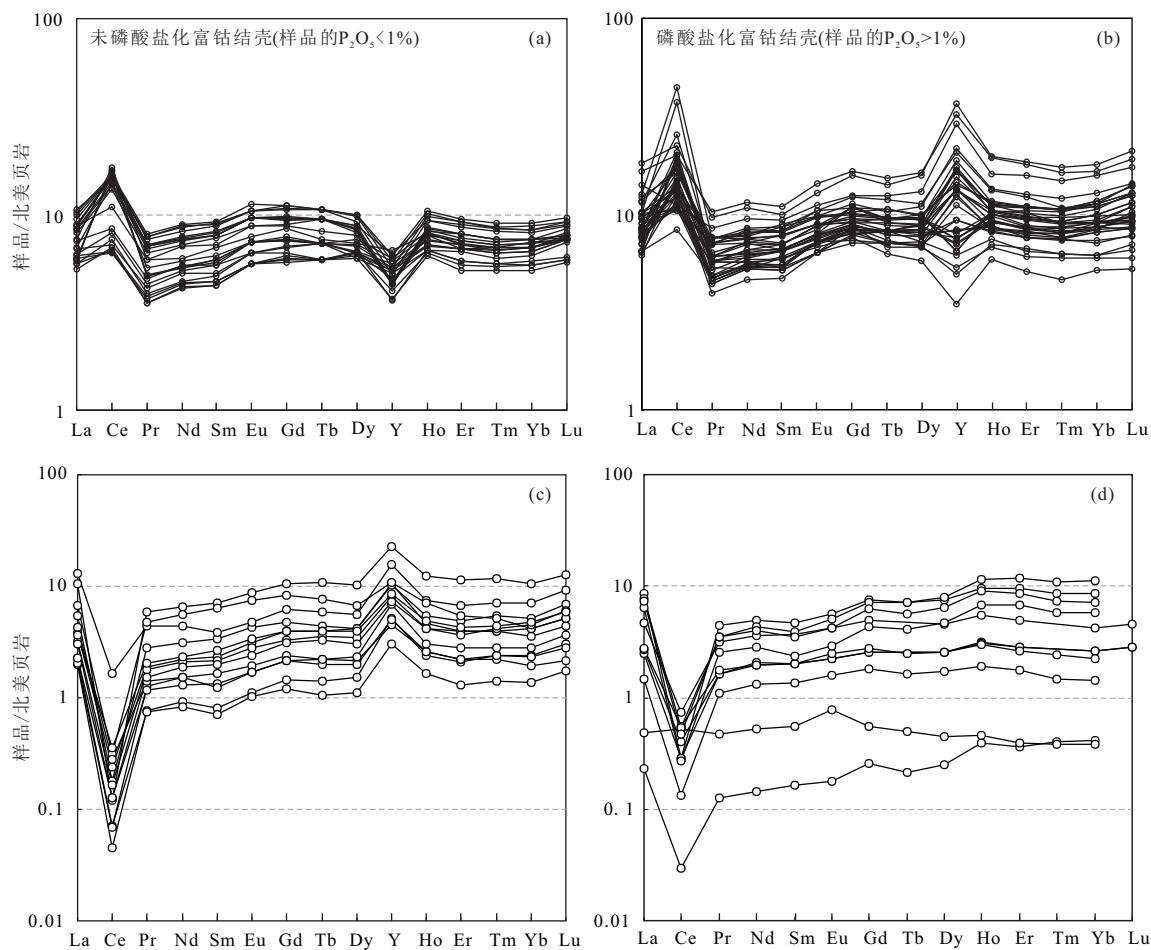


图6 西太平洋海山富钴结壳(a~b)和海洋磷块岩(c~d)稀土元素北美页岩标准化图

Fig. 6 NASC-normalized REY patterns for ocean phosphorites(a—b) and ocean phosphorites(c—d)

图a,b数据据任向文等(2011);任江波等(2017a);图c数据来自西太平洋海山磷块岩据潘家华等(2002);图d数据据McArthur and Walsh(1984);Hein *et al.*(1993)

等, 2014). 水溶液中, 稀土元素受到Fe、Mn氧化物颗粒的制约(任江波等, 2016; 郑天亮等, 2017). 研究区富钴结壳的 Σ REY一般超过 2000×10^{-6} , 部分能够高达 5000×10^{-6} , 其中Ce含量接近总 Σ REY的50%, 且表现为 Σ REY越高Ce的比例越高(Hein *et al.*, 2012; 任江波等, 2016, 2017a). 数据显示, 西太平洋包括麦哲伦海山群、马尔库斯—威克海山群、马绍尔海山群和中太平洋海山群的富钴结壳稀土元素北美页岩标准化后均显示出显著的Ce正异常特征, 未发生磷酸盐化的富钴结壳显示为Y负异常特征, 磷酸盐化的富钴结壳大部分显示为Y正异常特征(图6c~6d). 研究区0.01~0.02 mm厚的富钴结壳相当于5 000 m的海水稀土总量; 0.02~0.04 mm厚的富钴结壳的Ce盈余可以填补5 000 m海水的稀土Ce亏损. 中国富钴结壳合同区结壳的厚度最大可达20 cm, 普遍超过4 cm. 富钴结壳显著的Ce正异

常和Y负异常特征与海水耦合的稀土模式, 指示富钴结壳对于形成海水Ce负异常和Y正异常(或高(Y/Ho)_N比值)至关重要.

富钴结壳的生长速率一般不超过5 mm/Ma, 其发育和富集需要足够的时间(Halbach *et al.*, 1983). 西太平洋海山富钴结壳生长可以追溯至晚白垩世(Klemm *et al.*, 2005), 海底洋壳年龄范围为120~90 Ma, 麦哲伦海山链形成时间早于88 Ma, 是富钴结壳的理想生长地(Koppers *et al.*, 2003; 任江波等, 2016). 西太平洋富钴结壳发生多期磷酸盐化事件(Hein *et al.*, 1993), 往往发生在底部老壳层, 常常出现碳氟磷灰石矿物(Koschinsky *et al.*, 1997; 崔迎春等, 2008). 磷酸盐化结壳的稀土特征可以用磷酸盐组分和结壳组分混合模拟, 因磷酸盐强烈富集Y, 混合后显示Y正异常; 同理因结壳强烈富集Ce, 混合后也应显示Ce正异常(任江波等, 2017a).

西太平洋深海盆地沉积物表面分布大量的多金属结核,例如最近在南鸟岛附近发现了丰度极高的多金属结核,它们与富钴结壳同属于水成成因的铁锰氧化物,具有类似的成分和稀土含量和模式特征(Machida and Fujinaga, 2016). 西太平洋多金属结核相对于富钴结壳分布范围更广,它们同样具有较高的稀土含量. 西太平洋富钴结壳等稀土元素的富集及其与海水稀土的耦合关系,指示它们对海水稀土 Ce 负异常和 Y 正异常模式的形成具有重要的制约作用.

3.3 海洋磷酸盐岩对海水稀土元素的制约

磷酸盐沉积对海洋中稀土元素同样具有重要的制约作用,研究认为海水中 PO_4^{3-} 与 REE^{3+} 具有极低的溶度积常数($10^{-26} < K < 10^{-24}$),深层海水的 PO_4^{3-} 与 REE^{3+} 接近饱和,易析出含稀土的磷酸盐沉淀(Jonasson *et al.*, 1985; Byrne and Kim, 1993; Liu and Byrne, 1997). 本研究海水纵向剖面显示超过 1 000 m 水深稀土和磷酸盐的含量均不再增加且相对稳定,即可能指示 PO_4^{3-} 与 REE^{3+} 已达到饱和状态(图 4). 磷块岩是海洋中常见的一种磷酸盐岩,它们广泛发育在大陆架、大陆斜坡、海底高原、洋脊、洋岛和珊瑚岛的泻湖以及板内海山(Hein *et al.*, 1993). 西太平洋海山上发育有大量磷块岩,其 ΣREY 一般低于 $1 000 \times 10^{-6}$,且变化大(潘家华等, 2002). 西太平洋海山磷块岩稀土模式具有类似海水显著 Ce 负异常和显著 Y 正异常特征,与海水稀土模式的差异仅仅表现为 $(\text{La/Yb})_N$ 比值较小,即稀土模式相对平坦(图 6a). 其他海域(如中太平洋及印度洋)的海山磷块岩均具有类似的特征(图 6b),指示海山磷块岩不能分异而是继承了海水的稀土模式. 浅海沉积物中的鱼牙、牙形石、脊椎、肤齿等生物磷灰石同样存在类似海水 Ce 负异常特征,然而因其埋藏在沉积物中,可能受到孔隙水的影响,因此高沉积速率情况下有大量的生物磷灰石并非都具有类似海水的稀土模式特征(Lécuyer *et al.*, 2004). 分布在海山、海底高原、洋中脊等硬质基底上的海洋磷块岩普遍具有类似海水的稀土模式,它们极少受到孔隙水的影响,其稀土模式继承了海水的特征,因此常常用来反映地质历史时期的海水稀土模式(McArthur and Walsh, 1984; Lécuyer *et al.*, 2004; Shields and Webb, 2004).

根据对太平洋 2 000 多件样品的分析,Kato *et al.* (2011)发现太平洋多数站位的深海泥具有较高

的稀土含量,并认为深海泥可能是一种巨大的潜在稀土资源. 随后的研究发现深海泥中 ΣREY 与 P 具有较好的相关性,磷酸盐组分的稀土含量高,是深海泥稀土的主要提供者(Yasukawa *et al.*, 2014; 任江波等, 2015; 朱克超等, 2015). 例如从深海沉积物中挑选出来的鱼牙等生物磷灰石具有 ΣREY 达到 $9 300 \times 10^{-6} \sim 32 000 \times 10^{-6}$ (Toyoda and Tokonami, 1990; Kon *et al.*, 2014),通过稀 HCl 对磷酸盐和稀土元素的淋洗实验,计算出深海泥中的磷酸盐具有 ΣREY 范围为 $9 495 \times 10^{-6} \sim 28 287 \times 10^{-6}$,深海泥中的磷酸盐组分具有与海山磷块岩以及海水相似的 Ce 负异常和高 Y/Ho 特征(任江波等, 2017b). 磷块岩在海洋中分布广,而深海泥中的磷酸盐组分分布更广、沉积更厚,它们消耗了海水中巨量的稀土元素,指示其必定对海水稀土产生重要的影响.

3.4 海水稀土元素与海洋沉积物之间的关系

现代海水以及古海水的稀土模式显著 Ce 负异常以及 Y 正异常特征,指示了海洋沉积物从海水中消耗稀土的过程中同样应该形成 Ce 和 Y 的异常特征. 因此,如果在海洋沉积物中发现其稀土模式并不具有 Ce 和 Y 的异常特征,那么可以初步考虑稀土元素并非来自海水,很可能是继承其他物质. 目前海洋中有铁锰氧化物(包括富钴结壳和多金属结核)、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硫化物、钙十字沸石等自生矿物可能对海水稀土产生影响. 其中碳酸盐在海洋中的量最大,具有类似海水的稀土模式特征,然而碳酸盐的稀土含量低,其自身可能不含稀土元素,若有少量磷酸盐混入其中即可造成类似的特征,因此对于碳酸盐的稀土特征有待进一步研究. 钙十字沸石自生稀土含量并不高,例如 Kon *et al.* (2014)研究发现深海泥中的沸石颗粒的 ΣREY 范围为 $60 \times 10^{-6} \sim 170 \times 10^{-6}$. Dubinin(2000)挑选出远洋粘土中的沸石其 ΣREY 最高不超过 750×10^{-6} ,而且在沸石聚合体中存在磷灰石或铁羟基氧化物包裹体. 一般海洋热液硫化物稀土含量低,其稀土元素受到热液流体的影响,常常表现出类似热液的高 LREE/HREE 比值和显著 Eu 正异常特征. 这种特征一般限制在热液喷口附近,很少参与海水稀土循环作用(曾志刚等, 2009; 陶春辉等, 2011). 相对于其他海洋自生组分,海洋铁锰氧化物和磷酸盐具有较高的稀土储量,其中显示 Ce 正异常的海洋自生组分以铁锰氧化物为代表,显示 Ce 负异常特征的组

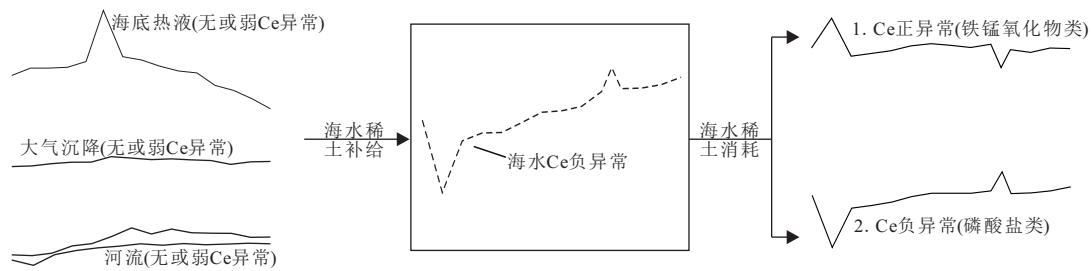


图7 海水稀土元素补给与消耗示意图

Fig. 7 Sketch map of supply and consume of seawater REY

分以磷酸盐为代表。

尽管铁锰氧化物稀土模式中显著Ce正异常的成因还存在争议,但我们可以理解它们消耗海水稀土元素具有选择性,例如因其选择Ce排斥Y,因此稀土模式显示Ce正异常和Y负异常特征。根据资源量的估算,富钴结壳和多金属结核的稀土高达 $n \times 10^9$ t,未达到资源型的海洋铁锰氧化物可能更多(刘永刚等,2009;张富元等,2011,2015),而由海水的稀土浓度推算海水稀土总量约 $n \times 10^7$ t(Alibo and Nozaki, 1999),前者的量远远超过后者。富钴结壳及多金属结核等铁锰氧化物从海水中消耗大量的Ce,降低海水中Ce的相对浓度,应导致Ce进入结壳中的速率降低,从而减弱结壳Ce异常程度。然而事实是,富钴结壳从地质历史时期到现在的稀土特征均表现出显著的Ce正异常,相对于其他REY,海水中的Ce浓度绝对值并不低。因此,考虑铁锰氧化物消耗海水中稀土时要考虑其他海洋沉积物的共同作用,一并纳入到海水稀土元素的补充和消耗的系统中。

显生宙以来的海水与现代海水的稀土模式均具有Ce负异常,海水中稀土的含量和相对含量变化不大(Lécuyer et al., 2004; Shields and Webb, 2004)。因此铁锰氧化物类组分从海水中消耗稀土元素可以用图7解释,根据物质守恒原理,海水稀土元素的补给应该等于海水稀土元素的消耗。如果海洋中仅仅存在铁锰氧化物类组分从海水中带走稀土元素,那么它们的稀土模式应与物源供给相同。铁锰氧化物与磷酸盐是目前认识到海洋自生组分中对海水溶解态稀土影响最大的两类物质,铁锰氧化物对稀土的选择性吸收主要为Ce和Y,而海水及磷酸盐均具有与铁锰氧化物耦合的稀土模式,根据他们的总稀土含量和稀土模式,指示他们可以达成图7中的平衡。

4 结论

(1) 观测并总结了富钴结壳区的海水稀土的纵向剖面特征,稀土含量随水深有逐渐增加的趋势,ΣREY变化范围为 $14.0 \times 10^{-12} \sim 65.5 \times 10^{-12}$,其中Y的绝对值和相对值均高($6.0 \times 10^{-12} \sim 24.1 \times 10^{-12}$),(Y/Ho)_N平均值为1.98。海水稀土元素北美页岩标准化后显示微弱左倾模式,具有显著的Ce负异常、Y正异常和无明显的Eu异常特征。

(2) 研究区是水成成因的富钴结壳富集区,其稀土配分模式与海水呈镜像关系,富钴结壳丰度大,指示这些组分对海水中稀土元素清扫具有选择性,是造成海水稀土模式Ce负异常和高Y/Ho比值的重要因素。

(3) 海山上的磷块岩以及海盆深海泥的磷酸盐组分,它们具有与海水稀土模式类似的Ce和Y异常和稀土模式特征,指示远洋磷酸盐继承了海水稀土模式特征。

(4) 海水独特的稀土元素特征是补给与消耗平衡作用的结果,稀土的补给往往不具有显著的Ce和Y异常,富钴结壳、多金属结核、海洋磷酸盐等海洋自生矿物的消耗造成海水稀土元素的分馏,海水的稀土特征与这些海洋沉积物关系密切。

致谢:参加中国大洋36航次的科考人员付出了辛勤劳动,审稿专家为本文提出了良好的意见和建议,在此一并感谢。

附表见本刊官网(<http://www.earth-science.net>)。

References

- Albarède, F., Simonetti, A., Vervoort, J. D., et al., 1998. A Hf-Nd Isotopic Correlation in Ferromanganese Nodules. *Geophysical Research Letters*, 25(20): 3895–3898. <https://doi.org/10.1029/1998gl900008>
- Alibo, D. S., Nozaki, Y., 1999. Rare Earth Elements in Seawater: Particle Association, Shale-Normalization, and

- Ce Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3—4): 363—372. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00279-8)
- Banner, J.L., 2004. Radiogenic Isotopes: Systematics and Applications to Earth Surface Processes and Chemical Stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65(3—4): 141—194. [https://doi.org/10.1016/s0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/s0012-8252(03)00086-2)
- Bau, M., Koschinsky, A., 2006. Hafnium and Neodymium Isotopes in Seawater and in Ferromanganese Crusts: The “Element Perspective”. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3—4): 952—961. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.067>
- Bertram, C.J., Elderfield, H., 1993. The Geochemical Balance of the Rare Earth Elements and Neodymium Isotopes in the Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(9): 1957—1986. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90087-d](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90087-d)
- Byrne, R.H., Kim, K. H., 1990. Rare Earth Element Scavenging in Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2645—2656. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3)
- Byrne, R.H., Kim, K. H., 1993. Rare Earth Precipitation and Coprecipitation Behavior: The Limiting Role of PO_4^{3-} on Dissolved Rare Earth Concentrations in Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 519—526. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90364-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90364-3)
- Cui, Y.C., Shi, X.F., Liu, J.H., et al., 2008. Effects of Phosphatization on the Elemental Association of Cobalt-Rich Crusts. *Geological Science and Technology Information*, 27(3):61—67(in Chinese with English abstract).
- De Baar, H.J.W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., et al., 1985. Rare Earth Elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1943—1959. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90089-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4)
- Dubinin, A.V., 2000. Geochemistry of Rare Earth Elements in Oceanic Phillipsites. *Lithology and Mineral Resources*, 35(2): 101—108. <https://doi.org/10.1007/bf02782672>
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The Rare Earth Elements in Seawater. *Nature*, 296(5854): 214—219. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Greaves, M.J., Elderfield, H., Sholkovitz, E. R., 1999. Aeolian Sources of Rare Earth Elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68(1—2): 31—38. [https://doi.org/10.1016/s0304-4203\(99\)00063-8](https://doi.org/10.1016/s0304-4203(99)00063-8)
- Greaves, M.J., Rudnicki, M., Elderfield, H., 1991. Rare Earth Elements in the Mediterranean Sea and Mixing in the Mediterranean Outflow. *Earth and Planetary Science Letters*, 103(1—4): 169—181. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(91\)90158-e](https://doi.org/10.1016/0012-821x(91)90158-e)
- Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D., et al., 1983. Co-Fluxes and Growth Rates in Ferromanganese Deposits from Central Pacific Seamount Areas. *Nature*, 304(5928): 716—719. <https://doi.org/10.1038/304716a0>
- Hein, J.R., Conrad, T.A., Frank, M., et al., 2012. Copper-Nickel - Rich, Amalgamated Ferromanganese Crust - Nodule Deposits from Shatsky Rise, NW Pacific. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(10): 1—23. <https://doi.org/10.1029/2012gc004286>
- Hein, J.R., Yeh, H.W., Gunn, S.H., et al., 1993. Two Major Cenozoic Episodes of Phosphogenesis Recorded in Equatorial Pacific Seamount Deposits. *Paleoceanography*, 8(2): 293—311. <https://doi.org/10.1029/93pa00320>
- Jonasson, R.G., Bancroft, G.M., Nesbitt, H. W., 1985. Solubilities of some Hydrous REE Phosphates with Implications for Diagenesis and Sea Water Concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(10): 2133—2139. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90071-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90071-7)
- 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(8): 535—539. <https://doi.org/10.1038/ngeo1185>
- Klemm, V., Levasseur, S., Frank, M., et al., 2005. Osmium Isotope Stratigraphy of a Marine Ferromanganese Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1—2): 42—48. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.07.016>
- 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 Japan. *Resource Geology*, 64(1): 47—57. <https://doi.org/10.1111/rge.12026>
- Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Pringle, M. S., et al., 2003. Short-Lived and Discontinuous Intraplate Volcanism in the South Pacific: Hot Spots or Extensional Volcanism?. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(10): 1—49. <https://doi.org/10.1029/2003gc000533>
- Koschinsky, A., Stascheit, A., Bau, M., et al., 1997. Effects of Phosphatization on the Geochemical and Mineralogical Composition of Marine Ferromanganese Crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4079—4094. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00231-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00231-7)
- Lécuyer, C., Reynard, B., Grandjean, P., 2004. Rare Earth Element Evolution of Phanerozoic Seawater Recorded in Biogenic Apatites. *Chemical Geology*, 204(1—2): 63—102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.003>

- Ling, H.F., Burton, K.W., O'Nions, R.K., et al., 1997. Evolution of Nd and Pb Isotopes in Central Pacific Seawater from Ferromanganese Crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1–2): 1–12. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(96\)00224-5](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(96)00224-5)
- Liu, X. W., Byrne, R. H., 1997. Rare Earth and Yttrium Phosphate Solubilities in Aqueous Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8): 1625–1633. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00037-9](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00037-9)
- Liu, Y. G., Du, D. W., Li, Z. S., et al., 2009. Estimation of Polymetallic Nodule Distribution and Resource Quantity in the CC Zone and Its Adjacent Areas of the Pacific Ocean. *Advances in Marine Science*, 27(3): 342–350(in Chinese with English abstract).
- Ma, W.L., Yang, K.H., Bao, G.S., et al., 2014. Spatial Distribution Study of Cobalt-Rich Crusts Ore Formation on the Central Pacific Seamount. *Acta Oceanologica Sinica*, 36(7):77–89(in Chinese with English abstract).
- Machida, S., Fujinaga, K., et al., 2016. Geology and Geochemistry of Ferromanganese Nodules in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island. *Geochemical Journal*, 50(6): 539–555. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0419>
- McArthur, J.M., Walsh, J. N., 1984. Rare-Earth Geochemistry of Phosphorites. *Chemical Geology*, 47(3/4): 191–220. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90126-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90126-8)
- Müller, R. D., Sdrolias, M., Gaina, C., et al., 2008. Age, Spreading Rates, and Spreading Asymmetry of the World's Ocean Crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(4): 1–42. <https://doi.org/10.1029/2007gc001743>
- Pan, J.H., Liu, S.Q., Yang, Y., et al., 2002. Research on Geochemical Characteristics of Major, Trace and Rare-Earth Elements in Phosphates from the West Pacific Seamounts. *Geological Review*, 48(5): 534–541(in Chinese with English abstract).
- Ren, J. B., He, G. W., Yao, H. Q., et al., 2016. Geochemistry and Significance of REE and PGE of the Cobalt-Rich Crusts from West Pacific Ocean Seamounts. *Earth Science*, 41(10): 1745–1757(in Chinese with English abstract).
- Ren, J. B., He, G. W., Yao, H. Q., et al., 2017a. The Effects of Phosphatization on the REY of Co-rich Fe-Mn Crusts. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 37(2): 33–43 (in Chinese with English abstract).
- Ren, J. B., He, G. W., Zhu, K. C., et al., 2017b. REY-Rich Phosphate and Its Effects on the Deep-Sea Mud Mineralization. *Acta Geologica Sinica*, 91(6):1312–1325(in Chinese with English abstract).
- Ren, J. B., Wang, L. L., Yan, Q. S., et al., 2013. Geochemical Characteristics and Its Geological Implications for Basalts in Volcaniclastic Rock from Daimao Seamount. *Earth Science*, 38(Suppl.1):10–20(in Chinese with English abstract).
- Ren, J. B., Yao, H. Q., Zhu, K. C., et al., 2015. Enrichment Mechanism of Rare Earth Elements and Yttrium in Deep-Sea Mud of Clarion-Clipperton Region. *Earth Science Frontiers*, 22(4): 200–211(in Chinese with English abstract).
- Ren, X. W., Shi, X. F., Zhu, A. M., et al., 2011. Existing Phase of Rare Earth Elements in Co-Rich Fe-Mn Crusts from Seamount MK of Magellan Seamount Cluster. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 41(3): 707–714 (in Chinese with English abstract).
- Shields, G.A., Webb, G. E., 2004. Has the REE Composition of Seawater Changed over Geological Time? *Chemical Geology*, 204(1–2): 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.010>
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., et al., 2012. The Hafnium and Neodymium Isotope Composition of Seawater in the Atlantic Sector of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 317: 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.025>
- Tao, C. H., Li, H. M., Huang, W., et al., 2011. Mineralogical and Geochemical Features of Sulfide Chimneys from the 49°39'E Hydrothermal Field on the Southwest Indian Ridge and Their Geological Inferences. *Chinese Science Bulletin*, 56(28–29): 2413–2423(in Chinese).
- Toyoda, K., Tokonami, M., 1990. Diffusion of Rare-Earth Elements in Fish Teeth from Deep-Sea Sediments. *Nature*, 345(6276): 607–609. <https://doi.org/10.1038/345607a0>
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D. C., et al., 2004. New Constraints on the Sources and Behavior of Neodymium and Hafnium in Seawater from Pacific Ocean Ferromanganese Crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3827–3843. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.009>
- Yasukawa, K., Liu, H., Fujinaga, K., et al., 2014. Geochemistry and Mineralogy of REY-Rich Mud in the Eastern Indian Ocean. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2014.07.005>
- Zeng, Z. G., Chen, D. G., Yin, X. B., et al., 2009. Elemental and Isotopic Compositions of the Hydrothermal Sulfide

- on the East Pacific Rise near 13°N. *Science China Ser.D Earth Science*, 39(12): 1780—1794(in Chinese).
- Zhang, F.Y., Zhang, W.Y., Ren, X.W., et al., 2015. Resource Estimation of Co-Rich Crusts of Seamounts in the Three Oceans. *Haiyang Xuebao*, 37(1): 88—105(in Chinese with English abstract).
- 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*, 36(1): 1—11(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare Earth Elements and Yttrium in Seawater: ICP-MS Determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji Basins of the Western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4631—4644. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(96\)00276-1](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(96)00276-1)
- Zhao, K.D., Jiang, S.Y., Zheng, X.Y., et al., 2009. Nd Isotope Evolution of Ocean Waters and Implications for Paleo-Ocean Circulation. *Earth Science Frontiers*, 16(5): 160—171(in Chinese with English abstract).
- Zheng, T.L., Deng, Y.M., Lu, Z.J., et al., 2017. Geochemistry and Implications of Rare Earth Elements in Arsenic-Affected Shallow Aquifer from Jianghan Plain, Central China. *Earth Science*, 42(5): 693—706(in Chinese with English abstract).
- Zhu, K.C., Ren, J.B., Wang, H.F., et al., 2015. Enrichment Mechanism of REY and Geochemical Characteristics of REY-Rich Pelagic Clay from the Central Pacific. *Earth Science*, 40(6): 1052—1060(in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 崔迎春,石学法,刘季花,等,2008.磷酸盐化作用对富钴结壳元素相关性的影响.地质科技情报,27(3):61—67.
- 刘永刚,杜德文,李钟山,等,2009.太平洋CC区及周边多金属结核分布及资源量预测.海洋科学进展,27(3):342—350.
- 马维林,杨克红,包更生,等,2014.中太平洋海山富钴结壳成矿的空间分布规律研究.海洋学报(中文版),36(7):77—89.
- 潘家华,刘淑琴,杨忆,等,2002.西太平洋海山磷酸盐的常量、微量和稀土元素地球化学研究.地质论评,48(5):534—541.
- 任江波,何高文,姚会强,等,2016.西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义.地球科学,41(10):1745—1757.
- 任江波,何高文,姚会强,等,2017a.磷酸盐化对富钴结壳稀土元素的影响.海洋地质与第四纪地质,37(2):32—42.
- 任江波,何高文,朱克超,等,2017b.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,王嘹亮,鄢全树,等,2013.南海玳瑁海山玄武质火山角砾岩的地球化学特征及其意义.地球科学,38(S1):10—20.
- 任江波,姚会强,朱克超,等,2015.稀土元素及钇在东太平洋CC区深海泥中的富集特征与机制.地学前缘,22(4):200—211.
- 任向文,石学法,朱爱美,等,2011.麦哲伦海山群MK海山富钴结壳稀土元素的赋存相态.吉林大学学报(地球科学版),41(3):707—714.
- 陶春辉,李怀明,黄威,等,2011.西南印度洋脊49°39'E热液区硫化物烟囱体的矿物学和地球化学特征及其地质意义.科学通报,56(28—29):2413—2423.
- 曾志刚,陈代庚,殷学博,等,2009.东太平洋海隆13°N附近热液硫化物中的元素、同位素组成及其变化.中国科学(D辑:地球科学),39(12):1780—1794.
- 张富元,章伟艳,任向文,等,2015.全球三大洋海山钴结壳资源量估算.海洋学报,37(1):88—105.
- 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,36(1):1—11.
- 赵葵东,蒋少涌,郑新源,等,2009.海洋Nd同位素演化及古洋流循环示踪研究.地学前缘,16(5):160—171.
- 郑天亮,邓娅敏,鲁宗杰,等,2017.江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义.地球科学,42(5):693—706.
- 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,40(6):1052—1060.