

深海富 REY 泥中稀土元素赋存载体及其富集机制研究进展

杨娅敏^{1,3}, 曾志刚^{1,2,3,4}, 殷学博^{1,2,4}, 荣坤波¹, 舒云超⁵

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266061; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院 海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 5. Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA)

摘要: 综合前人发表的关于太平洋、大西洋以及印度洋等深海沉积物中稀土元素含量的数据, 本文为系统地阐述了全球深海富 REY 泥(REY-rich mud)的分布, 分析了不同沉积环境下富 REY 泥中稀土元素的赋存载体及其控制因素, 并进一步探讨了赋存载体中稀土元素的富集机制。研究发现深海富 REY 泥主要分布在太平洋和印度洋的深海盆地中, 其中西北太平洋南岛附近海域沉积物中稀土元素最为富集, 是较为有利的稀土资源勘探潜力区。邻近热液区, 深海沉积物中稀土元素含量受热液活动影响较大, 稀土元素的主要赋存相是 Fe-Mn 水合(氢)氧化物, 可能是热液流体扩散过程中, 颗粒物中的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物等吸附(scavenge)海水中的稀土元素所致。而在远离热液区的正常深海富 REY 泥中, 高磷含量以及低沉积速率是导致其稀土含量相对较高的主要因素, 赋存载体主要是生物成因磷灰石(鱼牙骨碎屑)。在磷灰石早期成岩阶段, 海水和孔隙水中的 REY 进入磷灰石, 在羟基磷灰石晶格中 REE^{3+} 与磷灰石中的 Ca^{2+} 发生类质同象替代: $REE^{3+}+Na^{+} \leftrightarrow 2Ca^{2+}$ 和 $REE^{3+}+Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}+P^{5+}$, 使其不断地富集稀土元素, 但这还需要进一步研究。

关键词: 稀土元素; 赋存载体; 富集机制; 深海富 REY 泥

中图分类号: 736.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2019)08-0093-15

DOI: 10.11759/hyxx20181129002

稀土元素(REY)是一组化学性质极为相似的元素, 主要是由镧系(REE)和铈(Y)等元素组成^[1]。由于稀土元素独特的物理和化学性质, 因而被广泛应用于新型绿色能源、航空、航天、国防以及电子信息工业等领域^[2-4], 科学家预测未来 25 年全球对稀土资源的需求将会以每年至少 6 % 的速度增长^[5]。

虽然地壳中的某些稀土元素含量比 Cu、Pb、Ag 以及 Pt 族元素含量要高, 但由于分布较为分散, 难以聚集成矿, 因此全球范围内真正可供开采的稀土矿床相对较少^[6]。稀土矿床主要集中在中国、澳大利亚、美国、俄罗斯以及泰国等国家。其中, 中国以占全球稀土量 42.3 % 的份额供应着全球 84.7 % 的稀土消耗量^[7]。

基于稀土资源重要的应用价值和对其供应短缺的担忧, 近年来世界各国都加大了对稀土资源勘探和开发的力度, 并在澳大利亚、南非、南北美洲以及斯堪的纳维亚半岛勘探出了小型的陆上矿床^[8]。而以日本为首的国家则将目光转向了具有丰富矿产资源的海底, 2011 年 Kato 等^[4]首次在太平洋发现了富

REY 泥, 引起了全球对深海沉积物中潜在稀土资源的关注。通过对东南太平洋和北太平洋夏威夷岛附近的 2037 个深海沉积物样品中稀土元素含量的分析,

收稿日期: 2018-11-29; 修回日期: 2019-04-30

基金项目: 国家全球变化与海气相互作用专项(GASI-GEOGE-02); 中国科学院国际合作局对外合作项目(133137KYSB20170003); 泰山学者工程专项(ts201511061); 中国大洋协会“十三五”国家专项基金(DY135-G2-01-02); 国家重点基础研究计划(2013CB429700); 国家自然科学基金中国基金会(41325021); 青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山科技创新计划项目(2015ASKJ03, 2016ASKJ13)

[Foundation: National Programme on Global Change and Air-Sea Interaction, No. GASI-GEOGE-02; the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences, No. 133137KYSB20170003; the Special Fund for the Taishan Scholar Program of Shandong Province, No. ts201511061; the National Special Fund for the 13th Five Year Plan of COMRA, No. DY135-G2-01-02; the National Key Basic Research Program of China, No. 2013CB429700; the National Natural Science Foundation of China, No. 41325021; the Scientific and Technological Innovation Project Financially Supported by Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, No. 2015ASKJ03, No. 2016ASKJ13]

作者简介: 杨娅敏(1990-), 女, 山东聊城人, 博士研究生, 主要从事海洋沉积学研究, E-mail: yangyale13@mails.ucas.ac.cn; 曾志刚, 通信作者, 研究员, 主要从事海底热液活动研究, E-mail: zgzeng@ms.qdio.ac.cn

前人估测稀土元素总量(Σ REY)最高的一个站位附近 1 km^2 范围内的沉积物就可提供全球每年稀土消耗量的五分之一($105\,000 \text{ t}$)^[4, 9]。随后,在东印度洋^[10-11]和北大西洋^[5]深海盆地中也相继发现了高稀土含量的沉积物。除此之外,在西北太平洋南鸟岛附近区域发现的具有极高稀土含量的深海沉积物($>5\,000 \mu\text{g/g}$),成功引起了采矿业的关注^[12]。与传统的陆上稀土矿相比,深海富REY泥具有稀土元素含量高(尤其是重稀土元素)、资源量丰富、多分布在海底浅层沉积物中,易于勘探和开发、放射性元素 U、Th 含量较低以及提取流程简单的优势^[4]。因此,深海富REY泥是继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后发现的又一具有重大资源潜力的海底金属矿产资源。

深海富REY泥中稀土元素赋存载体和富集机制的了解程度是制约海底稀土资源勘探和开发进度的关键。前人对深海富REY沉积物开展了大量的矿物学和地球化学的研究工作,在富稀土的沉积物类型和稀土元素赋存载体方面取得了明显的进展^[4, 13],但是在沉积物中稀土元素的富集机制方面研究相对薄弱,且对于其富集过程存在较多争议。因此,本文在综合前人已发表的全球各大洋沉积物中稀土含量的基础之上,系统地分析全球深海中富REY泥的分布,确定不同沉积环境下富REY泥中稀土元素的赋存载体及其控制因素,并进一步探讨赋存载体中稀土

元素的富集机制,提出现今稀土元素研究中尚存在的一些问题,以期为进一步研究提供一些认识和思路。

1 深海富REY泥的分布

深海富REY泥是指REY含量较高($>400 \mu\text{g/g}$)的深海沉积物^[4, 13],在全球海域中分布较为广泛。太平洋地区,深海富REY泥分布区域主要集中在西北太平洋南鸟岛附近区域($20^\circ\text{N}\sim 30^\circ\text{N}$, $150^\circ\text{E}\sim 160^\circ\text{E}$)、北太平洋夏威夷岛的两侧($3^\circ\text{N}\sim 20^\circ\text{N}$, $130^\circ\text{W}\sim 170^\circ\text{W}$)以及南太平洋东部区域($5^\circ\text{S}\sim 20^\circ\text{S}$, $90^\circ\text{W}\sim 150^\circ\text{W}$)等。其中,南鸟岛南部附近海底稀土元素最为富集,研究发现海底之下 $2\sim 4 \text{ m}$ 浅层沉积物中稀土含量较高, Σ REY 最高可达 $6\,799 \mu\text{g/g}$ ^[14-16]。2018年,日本首次在该区 105 km^2 范围内估计出 $1\,200\,000 \text{ t}$ 的稀土氧化物资源量($0\sim 10 \text{ mbsf}$),是有利的海底稀土资源勘探潜力区。其次,南太平洋东部海底沉积物稀土元素也较为富集, Σ REY 变化范围为 $1\,000\sim 2\,230 \mu\text{g/g}$, Σ HREE(Gd-Lu)值为 $200\sim 430 \mu\text{g/g}$ ^[4],明显接近华南离子吸附型矿床(Σ REY 的范围为 $500\sim 2\,000 \mu\text{g/g}$, Σ HREE 值为 $50\sim 200 \mu\text{g/g}$)。而夏威夷岛东西两侧深海泥中稀土元素含量中等, Σ REY 值为 $400\sim 1\,000 \mu\text{g/g}$, Σ HREE 为 $70\sim 180 \mu\text{g/g}$ 。

除广泛分布在太平洋区域^[4, 14-16]外,深海富REY泥还常见于印度洋^[10, 17]深海盆地中(图1),且多

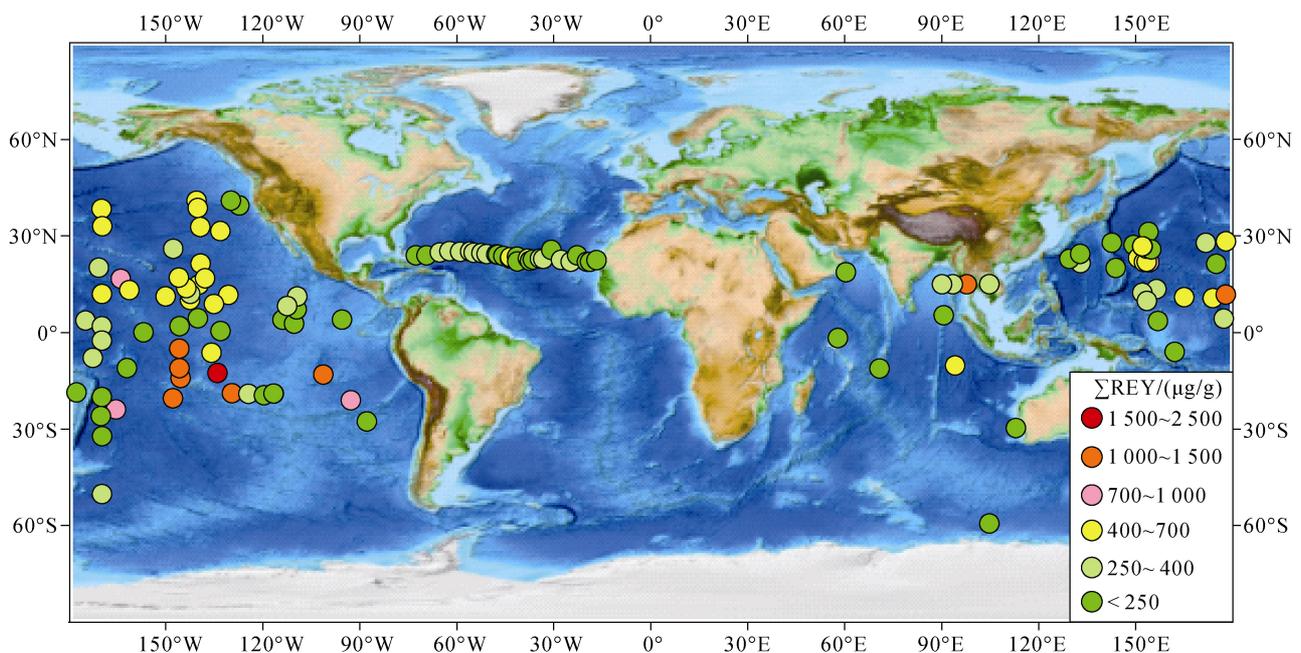


图1 全球深海浅层沉积物中 Σ REY含量分布图(图中数据见表1)

Fig. 1 Distribution of Σ REY contents for shallow sediments in the Global Deep Sea (Table 1 for the data in the figure)

表 1 全球深海浅层沉积物中的 Σ REY 含量
Tab. 1 Σ REY contents for shallow sediments in the Global Deep Sea

样品位置	航次	样品编号	样品经纬度		水深/m	样品深度/ mbsf	深海浅层沉积物		δ Ce		
			X 经度	Y 纬度			Σ REY/(μ g/g)	Σ HREE/(μ g/g)			
东北太平洋	DSDP/ODP	Site 33	127°29.81'W	39°28.48'N	4 284	16.9	160	18.1	1.14	0.95	
	DSDP/ODP	Site 36	130°06.58'W	40°59.08'N	3 273	0.58	198	23.1	1.14	0.97	
	DSDP/ODP	Site 37	140°43.11'W	40°58.74'N	4 682	9.0	931	136	1.11	0.75	
	DSDP/ODP	Site 38	140°21.27'W	38°42.12'N	5 134	31.5	1 120	179	1.13	0.30	
	DSDP/ODP	Site 39	139°34.29'W	32°48.28'N	4 929	13.4	1 055	171	1.16	0.20	
	DSDP/ODP	Site 172	133°22.36'W	31°32.23'N	4 767	20.5	681	97.8	1.05	0.56	
	DSDP/ODP	Site 319	101°31.46'W	13°01.04'S	4 296	0.56	1 312	224	1.05	0.18	
	DSDP/ODP	Site 597A	129°46.22'W	18°48.43'S	4 163	0.65	2 228	406	1.07	0.13	
	DSDP/ODP	Site 598	124°40.61'W	19°00.28'S	3 699	2.32	983	177	1.07	0.16	
东南太平洋	DSDP/ODP	Site 599	119°52.88'W	19°27.09'S	3 654	2.34	217	38.6	1.07	0.15	
	DSDP/ODP	Site 600	116°50.45'W	18°55.70'S	3 398	3.51	95.1	16.5	1.04	0.20	
	DSDP/ODP	Site 601	116°52.11'W	18°55.22'S	3 433	11.7	89.0	16.3	1.06	0.10	
	DSDP/ODP	Site 602	116°54.68'W	18°54.41'S	3 535	0.93	174	30.8	1.02	0.25	
	DSDP/ODP	Site 74	136°05.80'W	06°14.20'S	4 431	21.6	1 957	327	1.06	0.15	
	DSDP/ODP	Site 75	134°16'W	12°31'S	4 181	1.50	1 634	272	1.06	0.18	
	DSDP/ODP	Site 76	145°39.64'W	14°05.90'S	4 598	4.33	1 744	284	1.07	0.23	
	KH71-5	KH71-5-10-2	146°03.5'W	04°58.5'S	4 960	2.02	1 227	206	1.08	0.19	
	KH71-5	KH71-5-12-3	146°01.5'W	11°01.4'S	4 830	0.96	1 395	236	1.05	0.28	
太平洋	KH71-5	KH71-5-15-2	148°02'W	20°23'S	4 615	0.10	1 301	192	1.08	0.42	
	KH71-5	KH71-5-42-2	88°03'W	27°34.8'S	3 690	1.29	102	16.4	1.06	0.45	
	KH71-5	KH71-5-44	93°W	21°S		1.23	1 479	226	1.04	0.40	
	DSDP/ODP	Site 288	161°49.53'E	05°58.35'S	3 000	0.47	69.5	11.7	1.12	0.36	
	DSDP/ODP	Site 596	165°39.27'W	23°51.20'S	5 701	17.6	2 144	297	1.06	0.65	
	DSDP/ODP	Site 834A	177°51.74'W	18°34.06'S	2 692	14.9	117	18.3	1.33	0.31	
	西南太平洋	KH68-4	KH68-4-25-2	170°01.6'W	19°59.1'S	5 300	7.15	257	34.4	1.11	1.00
		KH68-4	KH68-4-29-2	170°19.5'W	25°54.4'S	5 600	8.25	261	42.2	1.13	1.01
		KH68-4	KH68-4-31-3	169°56.3'W	32°09.2'S	5 650	3.00	189	21.4	1.00	1.35
KH68-4		KH68-4-39-2	169°58.9'W	50°07.2'S	5 190	4.51	645	84.2	1.01	0.77	
北中太平洋	DSDP/ODP	Site 311	179°44.25'E	28°07.46'N	5 775	6.98	798	118	1.10	0.73	
	KH70-2	KH70-2-5-3	170°05.7'W	38°25.5'N	5 245	10.6	1 283	208	1.12	0.34	

续表

样品位置	航次	样品编号	样品经纬度		水深/m	样品深度/ mbsf	深海浅层沉积物			
			X 经度	Y 纬度			Σ REY/(μ g/g)	Σ HREE/(μ g/g)	δ Eu	δ Ce
北中太平洋	KH70-2	KH70-2-7-3	169°53.5'W	33°01.9'N	5 420	8.51	738	104	1.09	0.87
	DSDP/ODP	Site 463	174°40.07'E	21°21.01'N	2 525	0.49	163	24.2	1.05	0.51
	DSDP/ODP	Site 46	171°26.30'E	27°53'N	5 769	6.35	399	52.6	1.06	0.80
中太平洋	DSDP/ODP	Site 65	176°59.16'E	04°21.21'N	6 130	1.51	507	91.6	1.10	0.35
	DSDP/ODP	Site 68	164°10.36'W	16°43.32'N	5 467	2.31	1 133	193	1.09	0.29
	DSDP/ODP	Site 164	161°30.98'W	13°12.14'N	5 499	37.0	1 068	178	1.09	0.28
	DSDP/ODP	Site 166	175°04.80'W	03°45.70'N	4 962	1.37	637	118	1.11	0.29
	DSDP/ODP	Site 168	173°35.90'E	10°42.20'N	5 420	44.0	864	146	1.10	0.27
	DSDP/ODP	Site 170	177°37'E	11°48'N	5 792	9.91	1 113	186	1.10	0.28
	DSDP/ODP	Site 313	170°57.15'W	20°10.52'N	3 484	4.51	793	142	1.09	0.20
	DSDP/ODP	Site 316	157°07.71'W	00°05.44'N	4 451	1.00	117	19.7	1.09	0.30
	DSDP/ODP	Site 317	162°15.78'W	11°00.09'S	2 598	0.04	45.5	7.70	1.08	0.16
	DSDP/ODP	KH73-4	KH73-4-9	172°48.6'W	07°49.9'S	5 390	5.52	370	54.9	1.14
东赤道太平洋	DSDP/ODP	KH68-4	169°58.5'W	12°00'N	5 050	9.21	835	134	1.10	0.40
	DSDP/ODP	KH68-4	170°00.5'W	01°59.5'N	5 470	4.99	378	63.3	1.12	0.52
	DSDP/ODP	KH68-4	169°59.7'W	02°28.4'S	5 130	4.00	386	63.6	1.11	0.50
	DSDP/ODP	Site 571	114°08.53'W	03°59.84'N	3 962	3.07	236	40.0	1.09	0.28
西赤道太平洋	DSDP/ODP	Site 851	110°34.31'W	02°46.22'N	3 760	26.0	130	23.2	1.11	0.19
	DSDP/ODP	Site 83	95°44.25'W	04°02.80'N	3 646	15.5	206	37.6	0.80	0.28
	DSDP/ODP	Site 853	109°45.08'W	07°12.66'N	3 716	20.3	466	84.0	1.10	0.19
	DSDP/ODP	Site 854	109°35.65'W	11°13.43'N	3 568	17.8	621	103	1.09	0.30
	DSDP/ODP	KH71-5	KH71-5-53-2	112°42.1'W	08°15.3'N	3 380	5.27	488	80.4	1.02
中赤道太平洋	DSDP/ODP	Site 807	156°37.49'E	03°36.42'N	2 804	0.41	80.9	12.5	1.13	0.36
	DSDP/ODP	Site 573	133°18.57'W	00°29.91'N	4 301	21.0	217	37.6	1.07	0.28
	DSDP/ODP	Site 71	140°18.91'W	04°28.28'N	4 419	12.4	235	41.8	1.13	0.27
	DSDP/ODP	Site 160	130°52.81'W	11°42.27'N	4 940	10.6	656	107	1.09	0.33
中赤道太平洋	DSDP/ODP	Site 162	140°02.61'W	14°52.19'N	4 854	8.85	624	101	1.10	0.31
	DSDP/ODP	Site 163	150°17.52'W	11°14.66'N	5 230	44.6	851	143	1.05	0.25
	DSDP/ODP	Site 1215A	147°55.99'W	26°01.77'N	5 396	10.5	1 079	163	1.14	0.48

太平洋

续表

样品位置	航次	样品编号	样品经纬度		水深/m	样品深度/ mbsf	深海浅层沉积物			
			X 经度	Y 纬度			Σ REY(μ g/g)	Σ HREE(μ g/g)	δ Eu	δ Ce
中赤道太平洋	DSDP/ODP	Site 1216A	139°28.79'W	21°27.16'N	5 153	24.7	851	130	1.15	0.35
	DSDP/ODP	Site 1217A	138°06'W	16°52.01'N	5 342	12.9	717	115	1.09	0.39
	DSDP/ODP	Site 1218A	135°22'W	08°53.37'N	4 826	18.9	708	130	1.11	0.34
	DSDP/ODP	Site 1220A	142°45.49'W	10°10.60'N	5 218	13.2	834	156	1.10	0.26
	DSDP/ODP	Site 1221A	142°41.65'W	12°02'N	5 175	10.9	562	95.8	1.12	0.23
	DSDP/ODP	Site 1222A	143°53.35'W	13°48.98'N	4 989	23.0	933	165	1.09	0.35
	KH70-2	KH70-2-9-3	146°12.3'W	17°05'N	4 950	0.97	883	145	1.08	0.40
	KH71-5	KH71-5-7-2	145°59'W	02°00.8'N	4 550	5.00	180	29.8	0.92	0.35
	DSDP/ODP	Site 199	156°10.30'E	13°30.80'N	6 090	64.4	623	100	1.17	0.45
	DSDP/ODP	Site 869	164°44.97'E	11°00.09'N	4 827	0.50	791	132	1.09	0.25
西太平洋	KH73-4	KH73-4-5	151°48'E	12°23.2'N	5 920	9.52	433	63.4	1.18	0.59
	KH80-3	KH80-3-22	153°42.9'E	31°16.2'N	5 750	8.02	217	27.5	1.12	1.35
	KH80-3	KH80-3-30	153°13.5'E	09°50.6'N	5 480	3.51	489	79.5	1.18	0.42
	KH84-1	KH84-1-30	149°06.7'E	27°13.3'N	5 800	1.50	206	24.3	1.06	1.00
	KR13-02	KR13-02-PC01	150°30'E	23°09'N	5 714	0.51	450	69.3	1.10	0.52
	KR13-02	KR13-02-PC02	150°30'E	23°09'N	5 715	5.50	1 099	164	1.08	0.39
西北太平洋	KR13-02	KR13-02-PC03	152°19'E	21°55'N	5 685	13.18	539	84.0	1.12	0.59
	KR13-02	KR13-02-PC04	152°39'E	21°56'N	5 720	8.29	4 969	2 387	1.08	0.23
	KR13-02	KR13-02-PC05	153°56'E	21°59'N	5 735	2.97	67 698	3 243	1.08	0.16
	KR13-02	KR13-02-PC06	153°59'E	21°51'N	5 735	6.49	2 564	447	1.11	0.28
	KR13-02	KR13-02-PC07	153°10'E	22°00'N	5 732	8.97	912	135	1.10	0.56
	MR13-E02Leg2	PC01	153°04'E	26°04'N	5 936	9.07	301	36.3	1.12	0.94
	MR13-E02Leg2	PC02	154°34'E	25°50'N	5 864	11.6	281	32.5	1.08	1.00
	MR13-E02Leg2	PC03	154°34'E	25°50'N	5 866	14.6	262	28.4	1.08	1.02
	KR14-02	KR14-02-PC01	151°51'E	26°49'N	6 027	0.55	287	28.8	1.15	1.02
	KR14-02	KR14-02-PC02	151°55'E	26°49'N	6 006	6.08	1 445	244	1.08	0.37
KR14-02	KR14-02-PC03	151°46'E	26°46'N	6 052	3.00	288	37.2	1.11	0.88	
KR14-02	KR14-02-PC04	151°48'E	26°49'N	6 031	3.83	1 585	262	1.09	0.37	

太平洋

续表

样品位置	航次	样品编号	样品经纬度		水深/m	样品深度/ mbsf	深海浅层沉积物			δCe
			X 经度	Y 纬度			$\Sigma\text{REY}(\mu\text{g/g})$	$\Sigma\text{HREE}(\mu\text{g/g})$	δEu	
大西洋 北大西洋		RC10-277	72.9°W	24.0°N	5 407	4-6	82.4	6.88	1.14	2.18
		RC11-243	69.6°W	24.0°N	5 407	30-32	224	18.0	1.04	1.03
		VM17-2	65.5°W	24.9°N	5 303	200-202	310	25.8	1.09	1.20
		VM16-15	62.5°W	25.3°N	5 810	880-882	271	21.2	1.09	1.20
		VM09-34	59.2°W	25.1°N	5 879	500-502	280	21.0	1.07	1.23
		RC10-10	56.1°W	25.2°N	5 925	500-502	308	23.0	1.08	1.35
		RC10-13	55.0°W	24.8°N	5 300	85-87	299	23.2	1.07	1.25
		VM25-33	52.6°W	24.7°N	941	40-42	353	38.9	1.11	0.75
		VM25-32	51.0°W	24.4°N	5 464	100-102	355	28.0	1.08	1.33
		VM25-30	48.0°W	24.3°N	4 096		190	18.7	1.06	0.85
		VM10-93	47.5°W	24.2°N	3 574	100-102	65.1	7.89	1.03	0.55
		VM31-152	45.8°W	23.8°N	4 174	200-202	48.7	6.36	1.06	0.51
		VM10-89	43.8°W	23.0°N	3 523	630-632	77.8	9.29	1.06	0.62
		TH1-54S	43.8°W	23.1°N	3 840	50-52	156	16.3	1.06	0.79
		VM20-242	43.7°W	23.4°N	4 565	635-637	465	52.2	1.09	0.82
		AT180-118	41.6°W	23.6°N	4 500	200-202	195	16.8	1.08	0.98
		VM20-241	41.5°W	22.1°N	4 372	100-102	151	15.3	1.07	0.87
		VM10-88	38.2°W	23°N	4 971	400-402	513	51.2	1.11	0.88
		AT181-001	37.6°W	22.3°N	3 895	65-67	8.01	0.96	1.05	0.46
		RC21-2	36.7°W	22.7°N	3 895	20-22	194	16.9	1.08	1.00
		VM22-212	34.5°W	23.0°N	6 081	750-752	391	42.0	1.10	0.79
		VM10-87	33.5°W	22.9°N	5 329	420-422	262	21.1	1.00	1.00
		D11805-7-S1	31.0°W	25.7°N	6 129	15-17	134	12.1	1.07	0.90
		D11805-7-S2	31.0°W	25.7°N	6 129	38-40	136	12.2	1.07	0.91
		D10311-S1	31.0°W	25.7°N	6 133	5-7	292	23.6	1.07	1.22
		D10311-S2	31.0°W	25.7°N	6 133	40-42	316	24.6	1.08	1.30
		D11805-5-S1	31.0°W	25.7°N	5 554	59-71	133	11.8	1.07	0.91
	D11805-5-S2	31.0°W	25.7°N	5 554	96-98	134	11.9	1.07	0.91	
	VM27-255	28.0°W	22.6°N	5 554	81-83	279	21.6	1.08	1.17	

续表

样品位置	航次	样品编号	样品经纬度		水深/m	样品深度/ mbsf	深海浅层沉积物		δCe	
			X 经度	Y 纬度			$\Sigma\text{REY}(\mu\text{g/g})$	$\Sigma\text{HREE}(\mu\text{g/g})$		
大西洋		VM32-52	25.0°W	22.0°N	5 220	38~40	266	21.6	1.08	1.18
		KA74-4	23.0°W	24.0°N	4 838	323~325	209	18.9	1.11	0.93
		VM23-99	20.0°W	22.0°N	4 118	85~87	118	11.9	1.07	0.79
		VM29-170	20.0°W	22.0°N	4 455	7~9	103	10.1	1.11	0.76
		VM30-54	19.0°W	22.0°N	3 506	140~142	81.3	7.79	1.07	0.81
		KM1-46	17.0°W	22.5°N	1 221	50~52	66.2	6.07	1.09	0.83
印度洋		DSDP Site 213	93°53.77'E	10°12.71'S	5 609	119	1 113	163	1.06	0.67
		DSDP Site 223	60°07.78'E	18°44.98'N	3 633	35.3	96	10.8	1.11	0.89
		DSDP Site 236	57°38.85'E	1°40.62'S	4 487	47.5	159	16.6	1.10	0.94
		DSDP Site 238	70°31.56'E	11°09.21'S	2 832	12.5	43	6.95	1.04	0.35
		DSDP Site 259	112°41.78'E	29°37.05'S	4 696	27.4	296	34.3	1.06	0.78
		DSDP Site 267	104°29.30'E	59°15.74'S	4 522	6.00	233	17.5	0.98	1.14
印度洋		ODP Site758A	90°21.673'E	5°23.049'N	2 924	1.97	177	16.5	0.83	0.94
		48	104°29.30'E	16°02'N		2.5	372	46.2	1.20	
	苏联调查船	56	97°30.3'E	15°48'N		2.5	1 135	156	1.25	
		63	93°10.4'E	15°44'N		2.5	343	39.8	1.21	
		74	89°50.5'E	15°44'N			374	43.4	1.21	

注: 太平洋数据来自文献[4, 14-16]; 东印度洋数据来自文献[10, 17]、北大西洋数据来自文献[5]。

集中在东印度洋附近海域。样品资料数据显示, 印度洋沉积物中 ΣREY 含量变化范围为 15.7~1 113 $\mu\text{g/g}$, ΣHREE 的含量为 2.72~173 $\mu\text{g/g}$ ^[10]。其中, 沃顿盆地(Wharton Basin)沉积物中稀土含量较为丰富, 尽管未检测到 Tm、Pr 和 Tb 等元素, ΣREY 含量仍为 1 135 $\mu\text{g/g}$ ^[18]。除此之外, 还在中印度洋红色粘土中发现较高的稀土含量, ΣREY 最高可达 747 $\mu\text{g/g}$ ^[19], 虽明显低于太平洋海盆沉积物中的稀土元素含量, 但仍然具有较大的稀土资源勘探潜力。

大西洋深海沉积物相较于太平洋和印度洋海盆沉积物中稀土元素含量最低(图 1), ΣREY 含量为 7.99~513 $\mu\text{g/g}$, ΣHREE 的含量为 0.993~56.3 $\mu\text{g/g}$ 。其中, 含 Fe-Mn 微核的红色粘土中 ΣREY 相对较高, 含量为 209~316 $\mu\text{g/g}$ ^[5]。关于大西洋深海沉积物中稀土元素的研究还相对较少, 需要进一步开展相关的工作。

2 深海沉积物中稀土元素富集的影响因素

深海沉积物一般是指沉积在水深大于 2 000 m 且开阔的大洋底部的沉积物, 主要由生物遗骸、自生沉积、风成尘、火山灰以及陆源粘土物质和冰筏碎屑等组成^[20]。影响深海沉积物中稀土元素富集的因素有很多, 其中沉积物类型、沉积速率、元素含量等是最主要的因素。

2.1 沉积物类型

根据沉积物成因类型的不同, 深海富 REY 沉积物主要分为以下两种类型: ①多金属沉积物, 主要是分布在热液区附近或受热液活动影响的区域, 例如东太平洋海隆区域(East Pacific Rise); ②深海沉积的远洋粘土或沸石粘土, 广泛分布在远离热液区或未受热液活动影响的海域, 例如北太平洋的中部和西部区域, 是最为重要的深海富 REY 沉积物类型^[21]。

研究发现, 深海沉积物中稀土元素含量受沉积物矿物组成的控制比较明显^[5]。沸石粘土和磷酸盐-沸石粘土较于远洋粘土其稀土元素含量相对较高, 具体表现为太平洋深海沉积物中, 钙质软泥-远洋粘土(313.0~3 002 $\mu\text{g/g}$)-沸石粘土(520.5~6 798.4 $\mu\text{g/g}$), ΣREY 呈现出逐渐升高的趋势。其中, 南鸟岛附近海域磷酸盐-沸石粘土中 REY 含量最高可达 6 799 $\mu\text{g/g}$ 。而在东印度洋海底沉积物中, 则表现为放射虫-硅藻软泥(113~383 $\mu\text{g/g}$)-放射虫-硅藻红粘土(115~257 $\mu\text{g/g}$)-

远洋粘土(301~517 $\mu\text{g/g}$)-沸石粘土(448~620 $\mu\text{g/g}$)-含 Fe-Mn(氢)氧化物-沸石粘土(669~1 113 $\mu\text{g/g}$), 稀土元素含量逐渐升高^[17]。

磷酸盐-沸石粘土主要由粘土矿物、沸石以及生物成因磷灰石(鱼牙骨碎屑)、微结核以及少量的石英、长石等碎屑矿物等组成。远洋黏土相较于沸石黏土, 其黏土含量更高, 一般在 70 %以上。硅质软泥和钙质软泥中硅质或钙质化石含量大于 30 %, 其稀土含量最低, 可能是与快速沉积的生物硅质(放射虫)和碳酸盐的稀释作用有关^[4]。

2.2 沉积速率

深海富 REY 泥多分布在沉积速率低、无明显生物成因碳酸盐或是硅质物质稀释的海区。除沉积物类型外, 沉积速率也是影响深海沉积物中稀土元素富集的主要因素之一, 总体来看, 随着沉积速率的增大, 深海沉积物中 ΣREY 含量呈现出明显降低的趋势, 尤其当沉积速率大于 0.5 cm/ka 时, ΣREY 含量趋于最低值^[4]。全球各大洋、大洋内不同海域沉积速率明显不一, 太平洋中高 REY 含量的沉积物, 主要分布在沉积速率相当缓慢(<0.5 cm/ka)^[4]的海域。此外, 大西洋中沉积物的平均沉积速率明显高于太平洋中的, 对比北大西洋和太平洋深海沉积物中的 ΣREY 含量发现, 虽然在北大西洋沉积物中, 远洋红粘土中 ΣREY 含量最高, 但却仍未占到太平洋深海富 REY 泥中 ΣREY 含量的 1/4, 认为可能与大西洋较高的沉积速率有关^[5]。

沉积物速率对 ΣREY 含量的影响主要表现为, 远离热液活动区, 缓慢的沉积速率有利于生物成因磷灰石(鱼牙骨)和水成的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物充分地吸附海水中的稀土元素, 使其在沉积物中缓慢地沉淀下来^[10]; 而靠近热液活动区附近, 缓慢的沉积速率则有助于热液柱中的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物充分吸附海水中的稀土元素, 从而使其在沉积物中不断富集。

2.3 沉积物元素组分

深海沉积物中稀土元素含量与沉积物化学元素组分之间存在着一定的相关性。虽然 ΣREY 与 Al_2O_3 含量之间关系不太明显(图 2a), 但 ΣREY 与 TiO_2 含量之间关系表现密切, 具体表现为(图 2b): ①低 Ti 趋势, 深海高 ΣREY 的沉积物中 TiO_2 的含量普遍较低(w.t(TiO_2)<1%)。由于 Ti 主要代表陆源组分, 相对 Al 元素受热液活动影响较小, 因此 Ti 含量可认为是代表陆源组分含量的指标^[22]。在远离大陆的深海沉

积物中，陆源组分含量相对较低。②陆源碎屑富 Ti 趋势，Ti 含量明显升高，而 ΣREY 值则较低。 ΣREY

与 TiO_2 之间的关系指示陆源组分对深海沉积物中稀土元素含量的影响可能相对较小。

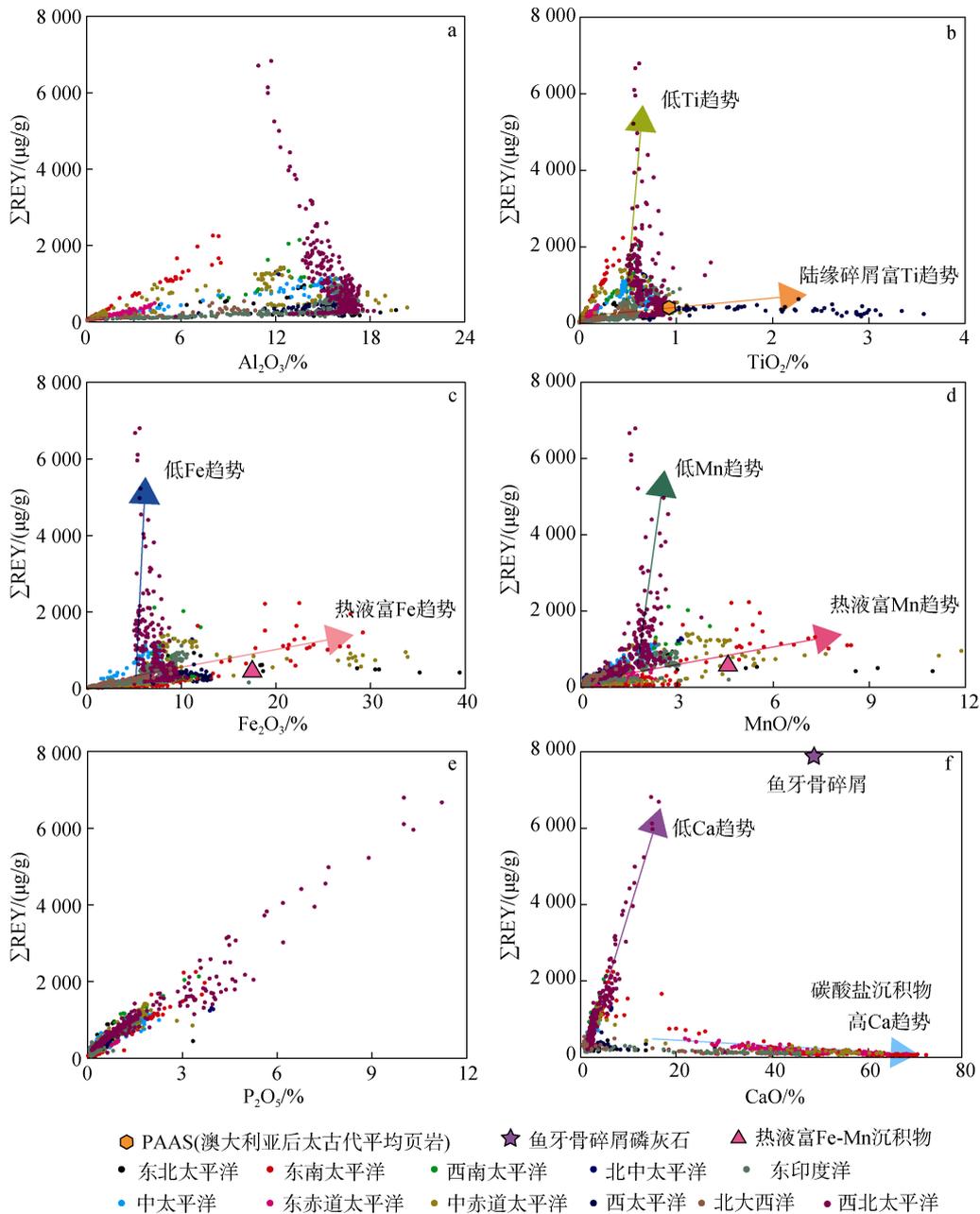


图 2 深海沉积物 ΣREY 含量与沉积物主量元素关系图

Fig.2 ΣREY versus P_2O_5 、 CaO and other oxides of sediments cores samples in the Global

注：数据来源：PAAS 数据引自文献[27]；鱼牙骨碎屑数据引自文献[28]；热液富 Fe-Mn 沉积物数据引自文献[29]；太平洋数据引自文献[4, 14-16]；东印度洋数据引自文献[10, 17]；北大西洋数据引自文献[5]

ΣREY 与 Fe、Mn 元素的关系也较为密切，可以分为两类：①热液富 Fe、Mn 趋势，主要代表邻近热液区或受热液活动影响较大的多金属沉积物。 ΣREY 含量中等(500~2 000 $\mu\text{g/g}$)，与 Fe、Mn 元素之间表现出良好的相关性(图 2c、图 2d)，指示在邻近热液区，

热液组分对沉积物中 ΣREY 值影响相对较大；②低 Fe、Mn 趋势，主要代表远离热液区的深海沉积物， ΣREY 含量较高，最高可接近 7 000 $\mu\text{g/g}$ 。

ΣREY 与 P_2O_5 含量之间呈现出极好的正相关关系(图 2e)，且相关系数达 0.9 以上， P_2O_5 是沉积物中磷

酸盐的主要组成成分,因此认为磷酸盐类可能是深海富 REY 沉积物中稀土元素主要的赋存载体^[13, 23-24]。

Σ REY 与 CaO 含量之间的关系可分为两类: ①低 Ca 趋势, CaO 含量相对较低, 指向鱼牙骨(生物碎屑磷灰石)方向, 西北太平洋的沸石磷酸盐粘土主要落在此趋势上, Σ REY 含量相对较高, 与 CaO 含量之间呈现出正相关关系(图 2f), 指示高 Σ REY 值可能与粘土中生物成因磷酸钙有关。②高 Ca 趋势, CaO 含量较高, 主要由钙质软泥组成, 钙质组分含量较高, 镜下可见大量的有孔虫和颗石藻碎屑, Σ REY 与 CaO 含量之间呈现出负相关关系(图 2f), 指示低 Σ REY 含量可能是与沉积物中高碳酸盐组分有关, 其原因可能是海水中稀土元素的浓度直接影响着碳酸盐晶格中 REE(尤其是 LREE(La-Eu))的分配^[25]。因此, 碳酸盐组分的加入会明显稀释深海沉积物中 Σ REY 含量, 致使其 Σ REY 值较低^[4, 26]。

3 深海富 REY 泥中稀土元素赋存载体及其富集机制

前人对深海富 REY 泥中稀土元素的赋存载体研究相对较多, 认为沸石、粘土矿物、微结核、Fe-Mn 水合(氢)氧化物以及生物成因磷灰石(鱼牙骨碎屑)等都可能是深海富 REY 泥中稀土元素的赋存载体^[4-5, 17, 20, 23, 30-32]。然而, 前人对赋存载体中稀土元素的富集机制研究甚少, 且不同的沉积环境下, 稀土元素的赋存载体及其富集机制均存在明显的差异, 需要进一步总结和分析。

3.1 深海富 REY 泥中稀土元素赋存载体

3.1.1 铁锰水合(氢)氧化物

Kato 等^[4]研究发现, 东太平洋海隆胡安·德富卡(Juan de Fuca Ridge)附近区域多金属沉积物明显富集稀土元素, 且该区中深层海水显示出 $\delta^3\text{He}$ 异常特征, 而 $\delta^3\text{He}$ 异常正是由附近热液柱扩散漂移引起的。多金属沉积物球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线上表现出 δEu 正异常^[31, 33], 具有与海底硫化物和喷口流体稀土元素配分型式相似的特征^[34-35]。研究还发现多金属沉积物中稀土元素含量, 尤其是 LREE 和 La 含量与(Fe+Mn)/Al 具有良好的相关性, 明显的 δCe 负异常, 表现出热液流体和海水的双重特征^[36]。除此之外, Barrett 和 Jarvis 对 leg92 多金属沉积物研究时发现 Σ REY 质量累积速率(mass accumulation rate)与 Fe 和 Mn 含量之间存在明显的相关性^[37]。以

上特征均指示热液区附近沉积物中 Σ REY 含量可能受热液活动中 Fe-Mn 水合(氢)氧化物的影响相对较大。通过化学顺序淋滤法对多金属沉积物中的稀土元素赋存状态分析, 发现多金属沉积物中稀土元素多赋存于热液活动相关的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物相中^[38]。Fe-Mn 水合(氢)氧化物的稀土元素配分模式显示出 δEu 正异常和轻稀土略富集的特征, 认为其主要形成于热液流体与少量海水混合的过程中, 并大量吸附周围海水中的微量元素^[39-40]。

3.1.2 磷灰石

生物成因磷灰石是构成鱼骨碎屑等生物磷酸盐的主要成分^[17]。大量沉积物元素地球化学研究发现 P_2O_5 、CaO 与 Σ REY 之间存在着良好的正相关关系, 元素含量比的统计结果显示沉积物中 CaO/ P_2O_5 的比值为 1.7~1.9, 接近生物成因磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$)中 CaO/ P_2O_5 的理论值 1.3^[17]。Takebe 对太平洋远洋沉积物研究发现, Ca/P 含量比值与碳氟磷灰石中元素比值一致^[41], 且 P 元素含量与稀土元素含量之间存在强烈的正相关性, 指示生物成因磷灰石是深海缓慢沉积的稀土元素必要的赋存矿物。Kashiwabara 等^[13, 24]进一步通过 X 射线吸收精细结构(XAFS)和微区 X 射线荧光光谱(μ -XRF, micro-focused X-ray fluorescence)对深海富 REY 泥中 Y, Ce, Fe 和 P 元素分析, 确定磷灰石是稀土元素主要的赋存矿物。Paul 等^[42]对赤道太平洋中部的克拉里昂-克利珀顿区(Clarion Clipperton Zone, CCZ)深海沉积物研究时发现, 元素含量的相关性分析和顺序淋滤均指示磷酸钙相(生物成因磷灰石)控制着硅质软泥中 REY 分布。此外, Kon 等^[43]对日本南鸟岛附近的深海沉积物中的生物碎屑磷灰石进行了 LA-ICP-MS 原位微区的精确测试, 发现磷灰石矿物中 REY 含量极高(9300~32000 $\mu\text{g/g}$)且具有明显的 δCe 负异常, 也证实了生物成因磷灰石对深海富 REY 泥中稀土元素含量的贡献, 是稀土元素重要的载体矿物^[24, 43]。

除生物成因磷灰石外, Kashiwabara 等^[13]通过对 Y 元素的 XAFS K-edge 研究还发现, 在东太平洋海隆附近的多金属沉积物中自生成因磷灰石也是常见的稀土元素赋存载体。自生成因磷灰石主要是由 Fe-Mn 水合(氢)氧化物吸附的 PO_4^{3-} , 在有机质降解驱动成岩氧化反应过程中, 氧化分解或是氧化铁的还原溶解可以将其吸附的 PO_4^{3-} 释放进入孔隙水中, 与来自海水、粘土矿物蚀变产生的以及碳酸盐溶解产生的 Ca^{2+} 相结合形成自生的磷灰石^[44]。

3.1.3 钙十字沸石

钙十字沸石是深海沉积物中典型的自生矿物,其形成可能与火山碎屑物质的海解作用有关^[45]。Kato 等^[4]基于多因子统计分析,发现沸石粘土和沸石-磷酸盐粘土中 REY 含量相对较高,认为钙十字沸石也是深海沉积物中 REY 的重要载体矿物。然而,近年来对西太平洋沸石粘土中的钙十字沸石、斜发沸石的原位微区分析,却发现沸石颗粒中 REY 含量较低,为 29.36~256 $\mu\text{g/g}$ ^[28],且沸石颗粒并不能直接从海水中吸附稀土元素,因此认为沸石并不是富 REY 泥中稀土元素的主要载体矿物。

尽管钙十字沸石与深海沉积物中稀土元素富集之间的关系尚不清楚^[4],但沸石粘土中 REY 含量较高却是不争的事实。Dubinn^[45]研究发现钙十字沸石晶格中可能不能容纳 REY,认为可能是其集合体中含有富 REY 的磷灰石和铁锰羟基氧化物,是造成沸石粘土中高 REY 含量的主要原因。张霄宇等^[32]通过对西太平洋海山区和东太平洋 CC 区 18 个站位的 40 个沉积物样品元素分析测试,发现沸石粘土中 REY 含量较远洋粘土以及钙质软泥高,认为热液来源的铁锰水合(氢)氧化物以及机械混入的含磷矿物可能是导致沸石粘土中 REY 含量较高的原因,而沸石本身不是沉积物中稀土元素的载体矿物。除沸石集合体中机械混入的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物和含磷矿物导致其 REY 含量增加外,研究还发现较低的沉积速率也可以促使沉积物中稀土元素的富集,导致钙十字沸石与 ΣREY 之间呈现出假相关性^[10, 17]。

那么,沸石粘土中 REY 含量相对较高的原因是什么?钙十字沸石与高 ΣREY 含量之间的关系又是什么?这些问题都还需要进一步的研究。

除此之外,有研究表明粘土组分中的蒙脱石、高岭石和伊利石等粘土矿物,尤其是蒙脱石,可以通过吸附作用使 REY 富集。然而,王汾连等^[28]通过对太平洋富 ΣREY 沉积物研究发现,含微结核和粘土物质的沉积物中, ΣREY 含量也相对较低,分别为 246~334 $\mu\text{g/g}$ 和 230~330 $\mu\text{g/g}$,且这两种物质在沉积物中所占百分含量相对较小,其稀土含量仅占沉积物中稀土总量的百分之几。因此,认为沉积物中的微结核和粘土矿物不是稀土元素富集的主要赋存载体。

综上所述,根据其沉积环境受热液活动影响程度的不同可划分为:热液活动区附近,深海富 REY 泥中稀土元素赋存载体主要是热液来源的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物和自生成因磷灰石;而在远离热液活

动区或未受热液活动影响的正常深海沉积物中稀土元素的主要赋存载体是生物成因磷灰石(鱼牙骨碎屑)。关于钙十字沸石是否是稀土元素的载体矿物,现今仍存在较多争议,需要进一步研究和分析。

3.2 深海富 REY 泥中稀土元素的富集机制

综合前人对深海富 REY 泥中稀土元素的分析,根据沉积物所处的沉积环境有无受到热液活动的影响,将富集机制分为两类:①邻近热液区,多金属沉积物中稀土元素的富集主要与热液活动中 Fe-Mn 水合(氢)氧化物的吸附作用有关^[4];②远离热液区或是受热液活动影响较小的区域,深海富 REY 泥中稀土元素的富集主要是与生物成因磷酸盐的混入作用有关^[20, 32, 46]。而磷酸盐中高稀土含量的原因主要是在磷灰石早期成岩阶段,海水和孔隙水中的 REY 进入磷灰石中,在羟基磷灰石晶格中,REE³⁺不断扩散进入并取代磷灰石矿物中的 Ca²⁺逐渐富集形成的。

(1) Fe-Mn 水合(氢)氧化物的吸附作用

邻近热液区或受热液活动影响的,如东太平洋海隆区域附近的多金属沉积物中,稀土元素含量明显受控于热液组分中的 Fe、Mn 元素(图 2c, 图 2d)。热液活动对沉积物中稀土元素的影响主要表现为,在热液流体上升至喷口处时,与周围海水相遇,形成与热液流体物理化学性质区别较大的热液柱^[36],在压力和密度差的作用下上浮,到达中性浮力面发生侧向扩散,形成热液羽状流。而高温热液流体在扩散过程中,不断与海水混合,由于 pH 和温度的骤然变化,产生的颗粒中大量的 Fe-Mn 水合(氢)氧化物(铁锰氧化物和铁锰氢氧化物)悬浮物,会不断吸附周围海水中稀土元素^[47],随后热液颗粒物质下降,海水中的微量和稀土元素附着或共同沉降下来^[48],形成富 REY 的多金属沉积物^[4, 47],并造成周围海水稀土元素的亏损^[49],使得沉积物中稀土元素具有热液和海水的双重特征。

但这仍未能解释远离热液区或未受热液活动影响的深海富 REY 泥中稀土元素的富集机制,如西北太平洋南鸟岛附近海域。

(2) 高 ΣREY 磷酸盐的混入作用

对来自西北太平洋的沉积物研究分析发现,高 ΣREY 含量主要是分布在沸石-磷酸盐粘土中,且 ΣREY 与 P₂O₅显示出明显的正相关性(图 2e)^[14-16]。因此,前人提出在北太平洋等远离热液区或未受热液活动影响的区域,高 ΣREY 磷酸盐物质的混入作

用是造成深海富 REY 沉积物中稀土元素富集的主要机制^[17, 21, 28, 32]。

但为何生物成因磷酸盐中 Σ REY 含量如此之高? 前人研究发现磷酸钙中的稀土元素经过北美页岩标准化后的配分型式类似于海水的稀土配分型式^[23], 指示其稀土元素主要是来源于海水或是孔隙水。此外, REE³⁺能与磷酸钙中的 Ca²⁺发生类质同象^[46], 海水中的稀土元素可以直接进入磷酸钙中^[50]。基于现代鱼骨碎屑中的稀土元素含量相对较低, 研究认为沉积物磷酸钙中高 REY 含量主要受控于生物碎屑磷灰石早期成岩阶段^[42], REY 可能通过电荷平衡耦合取代生物磷灰石晶格中的 Ca²⁺: REE³⁺+Na⁺↔2Ca²⁺和 REE³⁺+Si⁴⁺↔Ca²⁺+P⁵⁺^[1, 51-52]。

但同时也存在问题, 稀土元素既能与生物磷酸盐中的 Ca²⁺类质同象, 碳酸盐中的 Ca²⁺含量也较高, 但为何其 Σ REY 含量较低? 生物成因磷酸盐中的高 Σ REY 含量的原因是什么?

因此, 深海富 REY 泥中稀土元素形成及其富集机制尚无定论, 研究中还存在着许多的问题和争议, 需要进一步的研究。

4 结论

本文基于前人已发表的全球各大洋沉积物中稀土含量的数据, 阐述了全球深海富稀土泥的分布, 较为系统地分析了不同沉积环境下富 REY 泥中稀土元素的赋存载体及其控制因素, 并进一步探讨了赋存载体中稀土元素的富集机制, 得出以下几点结论和认识:

(1) 深海富 REY 泥中稀土资源储量大, 分布范围广, 主要分布在太平洋和印度洋部分海区。其中, 西北太平洋南鸟岛附近区域, 稀土资源最为丰富, 是有利的稀土资源勘探潜力区。

(2) 影响深海沉积物中稀土元素富集的因素较多, 其中沉积物类型、元素组分以及沉积速率是其主要的控制因素。

(3) 不同的沉积环境下, 深海富 REY 泥中稀土元素的赋存载体以及富集机制具有明显的不同。邻近热液区, 稀土元素多赋存在与热液活动相关的铁锰(氢)氧化物相中, 其富集机制与 Fe-Mn 水合(氢)氧化物的吸附作用有关。而在远离热液区或是受热液活动影响较小的沸石粘土和远洋粘土中, 稀土元素主要赋存在生物成因磷灰石(鱼牙骨碎屑)中, 其富集与高 Σ REY 磷酸盐的混入作用有关。海水和孔隙

水中的 REE³⁺主要是通过扩散-取代磷酸盐中 Ca²⁺方式在磷灰石中完成富集的。

参考文献:

- [1] Liao J, Sun X, Li D, et al. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. *Chemical Geology*, 2019, 512: 58-68.
- [2] Alonso E, Sherman A M, Wallington T J, et al. Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies[J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46(6): 3406-3414.
- [3] Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, et al. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis?[J]. *Gondwana Research*, 2015, 27(2): 776-785.
- [4] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature geoscience*, 2011, 4(8): 535-539.
- [5] Menendez A, James R H, Roberts S, et al. Controls on the distribution of rare earth elements in deep-sea sediments in the North Atlantic Ocean[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 100-113.
- [6] Humphries M. Rare earth elements: the global supply chain[EB/OL]. 2013: 1-27.
- [7] Ober J A. Mineral commodity summaries 2016[R]. US Geological Survey, 2016.
- [8] Orris G J, Grauch R I. Rare earth element mines, deposits and occurrences[M]. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2002.
- [9] Hatch G P. Dynamics in the global market for rare earths[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 341-346.
- [10] Yasukawa K, Nakamura K, Fujinaga K, et al. Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: Implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean[J]. *Geochemical Journal*, 2015, 49(6): 621-635.
- [11] Zhang X, Tao C, Shi X, et al. Geochemical characteristics of REY-rich pelagic sediments from the GC02 in central Indian Ocean Basin[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(10): 1047-1058.
- [12] Takaya Y, Yasukawa K, Kawasaki T, et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements[J]. *Scientific reports*, 2018, 8(1): 1-8.
- [13] Kashiwabara T, Toda R, Nakamura K, et al. Synchrotron X-ray spectroscopic perspective on the formation mechanism of REY-rich muds in the Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 240: 274-292.
- [14] Ohta J, Yasukawa K, Machida S, et al. Geological factors responsible for REY-rich mud in the western North

- Pacific Ocean: Implications from mineralogy and grain size distributions[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6): 591-603.
- [15] Iijima K, Yasukawa K, Fujinaga K, et al. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6): 557-573.
- [16] Fujinaga K, Yasukawa K, Nakamura K, et al. Geochemistry of REY-rich mud in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6): 575-590.
- [17] Yasukawa K, Liu H, Fujinaga K, et al. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 93: 25-36.
- [18] Pattan J N, Rao C M, Higgs N C, et al. Distribution of major, trace and rare-earth elements in surface sediments of the Wharton Basin, Indian Ocean[J]. *Chemical Geology*, 1995, 121(1-4): 201-215.
- [19] Pattan J N, Parthiban G. Geochemistry of ferromanganese nodule-sediment pairs from Central Indian Ocean Basin[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 40(2): 569-580.
- [20] 张富元, 章伟艳, 张霄宇, 等. 深海沉积物分类与命名[M]. 北京: 海洋出版社, 2013.
Zhang Fuyuan, Zhang Weiyan, Zhang Xiaoyu, et al. *Classification and Nomenclature of Deep Sea Sediments*[M]. Beijing: China Ocean Press, 2013.
- [21] 朱克超, 任江波, 王海峰, 等. 太平洋中部富 REY 深海粘土的地球化学特征及 REY 富集机制[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2015, 40(6): 1052-1060.
Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng, et al. Enrichment mechanism of REY and geochemical characteristics of REY-rich pelagic clay from the Central Pacific[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2015, 40(6): 1052-1060.
- [22] Kim H J, Kim J, Pak S J, et al. Geochemical characteristics of sinking particles in the Tonga arc hydrothermal vent field, southwestern Pacific[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 116: 118-126.
- [23] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy REE-rich Deep-Sea Mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64(1): 47-57.
- [24] Kashiwabara T, Toda R, Fujinaga K, et al. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and μ -XRF using high-energy synchrotron radiation[J]. *Chemistry Letters*, 2013, 43(2): 199-200.
- [25] Zhong S, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [26] Dubinin A V, Rozanov A G. Geochemistry of rare earth elements and thorium in sediments and ferromanganese nodules of the Atlantic Ocean[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2001, 36(3): 268-279.
- [27] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 1985, 94(4): 57-72.
- [28] 王汾连, 何高文, 孙晓明, 等. 太平洋富稀土深海沉积物中稀土元素赋存载体研究[J]. *岩石学报*, 2016 32 (7): 2057-2068.
Wang Fenlian, He Gaowen, Sun Xiaoming, et al. The host of REE+ Y elements in deep-sea sediments from the Pacific Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(7): 2057-2068.
- [29] Rong K, Zeng Z, Yin X, et al. Smectite formation in metalliferous sediments near the East Pacific Rise at 13°N[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37(9): 67-81.
- [30] Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 1093-1103.
- [31] Ruhlin D E, Owen R M. The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(3): 393-400.
- [32] 张霄宇, 邓涵, 张富元, 等. 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[J]. *中国稀土学报*, 2013, 31(6): 729-737.
Zhang Xiaoyu, Deng Han, Zhang Fuyuan, et al. Enrichment and geochemical characteristics of rare earth elements in deep-sea mud from seamount area of Western Pacific[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2013, 31(6): 729-737.
- [33] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(5): 627-643.
- [34] Zeng Z, Chen D, Yin X, et al. Elemental and isotopic compositions of the hydrothermal sulfide on the East Pacific Rise near 13 N[J]. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(2): 253-266.
- [35] Zeng Z, Ma Y, Yin X, et al. Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(8): 2679-2693.
- [36] 于增慧, 杜同军, 翟世奎. 冲绳海槽中部热液活动区岩芯沉积物稀土元素地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2010(5): 676-682.
Yu Zenghui, Du Tongjun, Zhai Shikui. *Geochemical*

- characteristics of the rare earth element compositions in the sediment core from the hydrothermal fields in Okinawa Trough[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2010(5): 676-682.
- [37] Barrett T J, Jarvis I. Rare-earth element geochemistry of metalliferous sediments from DSDP Leg 92: The East Pacific Rise transect[J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(3-4): 243-259.
- [38] 刘季花. 东太平洋沉积物稀土元素和 Nd 同位素地球化学特征及其环境指示意义[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2004.
- Liu Jihua. The geochemistry of REEs and Nd isotope in deep-sea sediments from the eastern Pacific and their geological implications[D]. Qingdao: Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology), 2004.
- [39] Zeng Z G, Chen S, Wang X Y, et al. Mineralogical and micromorphological characteristics of Si-Fe-Mn oxyhydroxides from the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin[J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 55(12): 2039-2048.
- [40] Zeng Z, Ouyang H, Yin X, et al. Formation of Fe-Si-Mn oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin: Mineralogical and geochemical evidence[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 60: 130-146.
- [41] Takebe M. Carriers of rare earth elements in Pacific deep-sea sediments[J]. *The Journal of geology*, 2005, 113(2): 201-215.
- [42] Paul S A L, Volz J B, Bau M, et al. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 56-72.
- [43] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy REE-rich Deep-Sea Mud from M inami-T orishima Area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64(1): 47-57.
- [44] Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones; a major sink for oceanic phosphorus[J]. *American Journal of Science*, 1996, 296(6): 601-632.
- [45] Dubinin A V. Geochemistry of rare earth elements in oceanic phillipsites[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2000, 35(2): 101-108.
- [46] 王汾连, 何高文, 姚会强, 等. 深海沉积物中的稀土矿产资源研究进展[J]. *中国地质*, 2017, 44(3): 449-459.
- Wang Fenlian, He Gaowen, Yao Huiqiang, et al. The progress in the study of REE-Rich deep-sea sediments[J]. *Geology in China*, 2017, 44(3): 449-459.
- [47] German C R, Klinkhammer G P, Edmond J M, et al. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean[J]. *Nature*, 1990, 345(6275): 516-518.
- [48] Hongo Y, Obata H, Gamo T, et al. Rare Earth Elements in the hydrothermal system at Okinawa Trough back-arc basin[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(1): 1-15.
- [49] Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46(3): 217-235.
- [50] McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 1984, 47(3-4): 191-220.
- [51] Pan Y, Fleet M E. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 13-49.
- [52] Hughes J M, Rakovan J F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals[J]. *Elements*, 2015, 11(3): 165-170.

Advances in research on the host and the enrichment mechanism of REY-rich mud in deep-sea Sediments

YANG Ya-min^{1, 3}, ZENG Zhi-gang^{1, 2, 3, 4}, YIN Xue-bo^{1, 2, 4}, RONG Kun-bo¹, SHU Yun-chao⁵

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266061, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071, China; 5. Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA)

Received: Nov. 29, 2018

Key words: REY; host-phase; enrichments mechanism; Deep-sea REY-rich mud

Abstract: Based on the previously published data on the content of rare-earth elements in deep-sea sediments such as those in the Pacific, Atlantic, and Indian Oceans, the distribution of the REY-rich mud is elaborated in this paper. Furthermore, the hosts and the controlling factors of rare-earth elements in the REY-rich mud in different sedimentary environments are analyzed, and the enrichment mechanisms of the hosts are discussed. The REY-rich mud was found to be mainly distributed in the deep basins of the Pacific and the Indian Oceans, and the REY was extremely enriched around Minamitorishima Island, which can be regarded as a potential mineral resource for rare-earth elements. Near hydrothermal activity areas, the concentration of REY was largely controlled by the hydrothermal activity. The data also indicated that one of the main hosts for the REY was Fe-Mn oxyhydroxides precipitated from hydrothermal plume, which can scavenge the rare earth elements from ambient seawater in the process of hydrothermal fluid diffusion. Away from the vents, the high phosphorus content and low sedimentation rate were the main controlling factors for the higher content of rare earth elements. The major carrier was biogenic apatite (i.e., fish debris), and the REY from the seawater as well as pore water could be incorporated into the bioapatite during the early stage of diagenesis. Moreover, $\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ and $\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$ may be substitution schemes in the bioapatite crystal lattice; however, this needs further research.

(本文编辑: 康亦兼)