

李杰军, 刘洪娜, 王小静, 等. 东南太平洋富稀土沉积早期成岩过程研究及其指示意义[J]. 海洋学报, 2024, 46(2): 40–51, doi:10.12284/hyxb2024007

Li Jiejun, Liu Hongna, Wang Xiaojing, et al. The study on the early diagenetic processes in REY-rich sediments in Southeast Pacific Ocean and its indicative significance[J]. Haiyang Xuebao, 2024, 46(2): 40–51, doi:10.12284/hyxb2024007

东南太平洋富稀土沉积早期成岩过程研究 及其指示意义

李杰军¹, 刘洪娜¹, 王小静¹, 李力^{1,2,3*}, 石学法^{1,2,3*}

(1. 自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266061; 2. 崂山实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266237; 3. 山东省深海矿产资源开发重点实验室, 山东青岛 266061)

摘要: 富稀土深海沉积物作为一种潜在矿产资源, 近年来备受关注。研究发现, 稀土元素 (REY) 和钇 (Y) 元素的富集过程很可能发生在沉积物-海水界面 (SWI), 但目前针对富稀土沉积物的早期成岩过程研究较少。本研究采集了东南太平洋富稀土海区两个站位的沉积物短柱, 解析了 REY 在 SWI 的早期成岩过程及其对 REY 在沉积物中富集机制的影响。孔隙水中较低的 Fe、Mn 和较高的 Mo、U、V 浓度表明研究区沉积物处于氧化环境。对比底层海水中 REY, 孔隙水中的 REY 呈中稀土 (MREE) 富集特征。沉积物中 REY 的主要富集相态为磷酸盐相, 而孔隙水中 REY 及其配分模式可能受控于沉积物中磷酸盐的含量。本研究表明, 在稀土元素早期成岩过程中, 原本与铁锰相等其他相态结合的 REY 重新进入到孔隙水中, 最终被磷酸盐相吸附和埋藏, 早期成岩过程是深海沉积物中 REY 富集的重要机制。

关键词: 早期成岩; 孔隙水; 稀土元素; 沉积物; 东南太平洋

中图分类号: P736.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2024)02-0040-12

1 引言

稀土元素 (REE) 和钇 (Y) 元素 (统称 REY) 是电子产品和一些新型材料制造的关键元素, 其需求在过去 20 年里急速增长^[1-5]。因此, 富含 REY (特别是中、重稀土) 的深海沉积物被视为潜在矿产资源, 近年来备受关注^[6-7]。石学法等^[8]将 REY 含量超过 700 $\mu\text{g/g}$ 的深海沉积物定义为富稀土沉积物。研究发现, 生物磷灰石颗粒 (鱼骨、鱼牙) 可能是深海沉积物中 REY 的主要载体, 其 REY 含量一般高于 $9 \times 10^3 \mu\text{g/g}$, 有些部位甚至高达 $32 \times 10^3 \mu\text{g/g}$ ^[9-11]。但活的鱼牙、

鱼骨中 REY 含量一般较低, 仅为 1~427 $\mu\text{g/g}$, 因此, 鱼牙、鱼骨对 REY 的富集过程应发生在鱼死亡后^[5,9]。同时, 沉积物中生物磷灰石的 REY 含量不随埋藏深度增加而增加^[10,14-15], 表明其对 REY 的富集可能主要发生在沉积物-海水界面 (Sediment-Water Interface, SWI)。孔隙水是 REY 在固相-液相间迁移转化的重要过渡介质, 对孔隙水的研究有助于深入了解 REY 在 SWI 的早期成岩过程^[16-17]。孔隙水中的溶解态 REY 因其含量低、基体复杂、样品体积小, 测试极具挑战^[18-19], 所以国内外学者运用矿物学和地球化学的方法对深海沉积物中 REY 的含量及其主要赋存载

收稿日期: 2023-10-24; 修订日期: 2023-12-10。

基金项目: 国家自然科学基金 (42076046, 91858209); 国际海域资源调查与开发“十三五”项目 (DY135-R2-1); 山东泰山学者攀登计划资助项目 (tspd20181216)

作者简介: 李杰军 (1998—), 男, 四川省遂宁市人, 研究方向为海洋地球化学。E-mail: 1178148695@qq.com

* 通信作者: 李力 (1976—), 女, 研究员, 研究方向为海洋地球化学。E-mail: Li.Li@fio.org.cn; 石学法 (1965—), 男, 研究员, 研究方向为海洋地质。E-mail: xfshi@fio.org.cn

体的研究较多,而针对孔隙水中的 REY 在 SWI 的早期成岩过程的研究相对匮乏。

本研究在东南太平洋富稀土海区内采集了两根沉积物短柱,测定了孔隙水中 REY 及其氧化还原敏感元素(Redox Sensitive Elements, RSEs)(Fe、Mn、Mo、U、V)的垂向分布,结合沉积物和上覆海水的 REY 数据及其他相关参数,阐明了 REY 在海水、孔隙水、沉积物三相中的分布特征、配分模式、赋存相态,探讨了 REY 在 SWI 的迁移转化过程及其规律,为深入了解 REY 在沉积物中的富集机制提供了参考。

2 材料和方法

2.1 研究区域

研究区域位于东南太平洋海隆两侧的鲍尔海盆和蒂基海盆。东南太平洋东部具有相对复杂的海脊和海山系统,东太平洋海隆(East Pacific Rise, EPR)是典型的快速-超快速扩张洋脊,其全扩张速率约为 80~200 mm/a^[20-21]。该洋脊高出海底约 2 000~4 000 m^[5],

在东南太平洋大致呈南北走向,两侧伴有较多转换断层,且有强烈的热液和火山活动^[22-23]。该区域分为多个深海盆地(图 1b),包括蒂基海盆、鲍尔海盆、尤潘基海盆等。蒂基海盆位于 EPR 西侧,马克萨斯群岛南部,水深在 4 000~4 600 m 之间,海盆形状不规则,整体南窄北宽,岩芯沉积物基本以远洋红黏土、钙质超微化石软泥为主^[24-25]。鲍尔海盆位于 EPR 10°S 东侧、加拉帕哥斯海隆以西海域,其西侧为威尔克斯断裂带,水深 4 000~5 000 m,受热液活动影响显著,沉积物以多金属软泥为主,其次为钙质软泥^[26]。尤潘基海盆矿物组成以黏土矿物为主(~50%),其次还含有钙十字沸石(~15%)、铁锰微结核(~15%)、少量的生物磷灰石(~5%)和方解石(~5%),此外还有陆源碎屑物质,如石英、长石等(~10%)^[5]。蒂基海盆除生物磷灰石含量(~7.5%)略高于尤潘基海盆,碳酸盐矿物含量(~2.5%)略低于尤潘基海盆外,其余各矿物组成含量与尤潘基海盆相当^[27]。

南太平洋东部水团较为丰富(图 1a),研究区海水

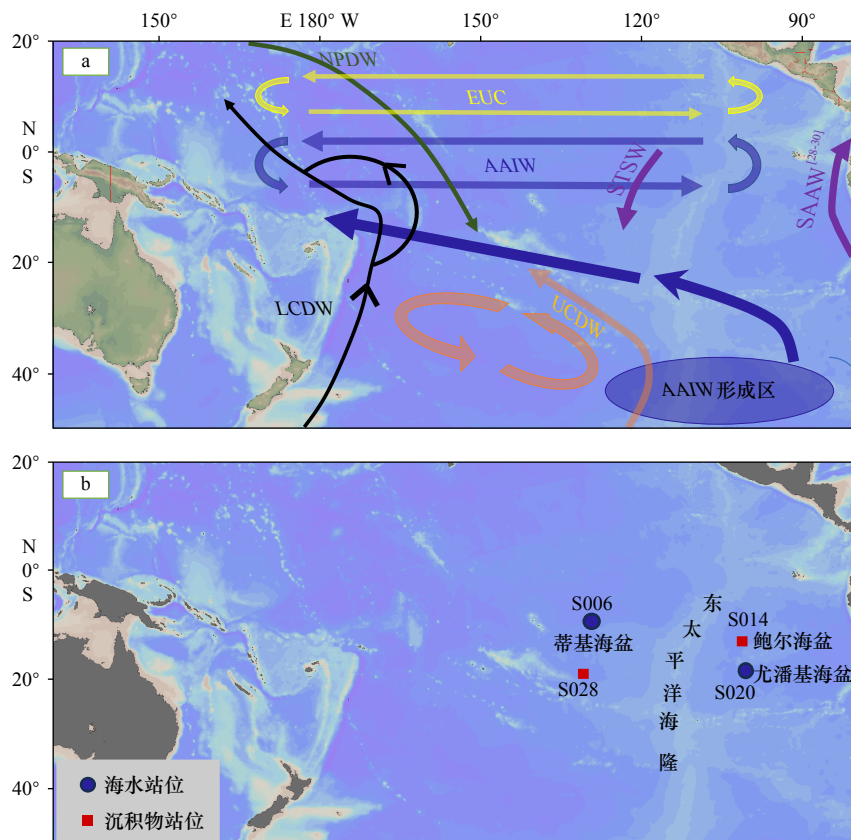


图 1 南太平洋水团运移路径^[28-30](a)和南太平洋研究区站位(b)

Fig. 1 Water mass migration path in South Pacific Ocean^[28-30] (a) and station locations in the study area of South Pacific Ocean (b)

STSW: 亚热带表层水, SAAW: 亚南极水, AAIW: 南极中层水, NPDW: 北太平洋深层水, LCDW: 下环极深层水, UCDW: 上环极深层水, EUC: 赤道潜流。S006、S020 海水站位参考自文献^[30]

STSW: Subtropical Surface Water, SAAW: Subantarctic Water, AAIW: Antarctic Intermediate Water, NPDW: North Pacific Deep Water, LCDW: Lower Circumpolar Deep Water, UCDW: Upper Circumpolar Deep Water, EUC: Equatorial Undercurrent. Stations S006 and S020 refer to reference^[30]

主要受亚热带表层水(Subtropical Surface Water, STSW)、亚南极水(Subantarctic Water, SAAW)、南极中层水(Antarctic Intermediate Water, AAIW)以及北太平洋深层水(North Pacific Deep Water, NPDW)的影响^[28-30]。

2.2 样品采集

2018年3-5月,本研究搭载大洋46航次“向阳红01”科考船在位于EPR两侧的鲍尔海盆的S014站位(水深为4271 m;采样深度为31 cm)和蒂基海盆的S028站位(水深为4313 m;采样深度为38.5 cm)采集沉积物短柱样品各两根,采样站位如图1b所示。

使用箱式插管在同一站位采集两根沉积物短柱样品,其中一根采集后转移至充满N₂的手套袋内,应用Rhizon采样器(Rhizonsphere公司,荷兰)采集孔隙水(10 cm以上间隔1 cm, 10 cm以下间隔2 cm)用于氧化还原敏感元素(Fe、Mn、Mo、U、V,统称为RSEs)的分析测试,采集的孔隙水酸化至pH=2保存。另一根短柱使用陶瓷刀进行分层取样(10 cm以上间隔1 cm, 10 cm以下间隔2 cm),采集的沉积物使用离心机(7000 r/min, 10 min)收集孔隙水并过滤后(0.22 μm),酸化至pH=2保存。

S006、S020站位海水样品使用CTD(Sea-Bird 911 plus)上的Niskin采样瓶采集。样品采集后,用预先清洗过的C-flex管(Cole-Parmer公司)两端分别连接采样瓶及预先清洗过的AcroPak囊式过滤器(0.2 μm, Pall公司),通过便携式蠕动泵进行抽滤。过滤后的海水样品收集于已洗净的低密度聚乙烯(LDPE)采样瓶中,并加入高纯硝酸(Fisher公司, Optima级)酸化至pH为2,拧紧瓶盖,然后套入两层塑料袋,常温密封保存用于溶解态REY的分析。实验所需的注射器、离心管以及针头滤器等均需事先清洗干净,清洗过程均在超净实验室的洁净台下操作完成。先用10% HCl浸泡24 h,之后用Milli-Q水冲洗3~5遍,并晾干备用。

2.3 样品分析

2.3.1 沉积物主、微量元素

沉积物样品冷冻干燥后,称取约50 mg研磨好的样品放入于Teflon溶样罐,依次加入1 mL浓HCl、1 mL浓HNO₃和1 mL浓HF,在烘箱内190℃加热48 h;在电热板上加热蒸干后,加入1.5 mL浓HNO₃、1.5 mL Milli-Q水及Rh内标后,置于烘箱内150℃加热8 h;2% HNO₃定容,待测。Al、Ca、Fe、Mn、Ti、P和Ba的元素含量采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, ICAP 7000 series, Thermo Fisher公司)进行测试,REY的含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, XII series, Thermo Fisher公司)进行测试。

2.3.2 孔隙水中REY测试

溶解态REY的分析测试采用Liu等^[18]的方法,简单来说,预富集前将6.5 mL孔隙水样品用Milli-Q水(pH=2)稀释至13 mL,再加入In内标混匀,最后用自动预富集系统(seaFAST, ESI公司)离线模式进行富集。具体富集过程为:先用1 mol/L HNO₃清洗富集系统;然后加入5 mL NH₄AC缓冲溶液调节树脂(Nobias PA1®)pH≈6,紧接着将孔隙水样品通过树脂,再一次通过缓冲溶液和超纯水,去除树脂上残余的Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺等离子;最后用1 mL 1.4 mol/L的HNO₃将富集在树脂柱上的REY洗脱,随后用ICP-MS在碰撞池模式下进行测试。通过标准海水CASS-5和NASS-6来确定REY分析的精密度和准确度,实测值与报道值吻合较好,空白值较低(表1)。分析过程中通过在空白样品中加入一系列混标的方法来确定REY的回收率,REY的回收率在80%~120%之间。

2.3.3 孔隙水中氧化还原敏感元素

孔隙水样品用2%的HNO₃稀释20倍,使用ICP-MS在碰撞池模式下进行分析测试,所有样品中加入Sc、Rh和In作为内标。通过标准海水NASS-6(加拿大国家研究委员会)来确定Mo、U、V方法的精密度和准确度,实测值与认证值吻合较好(表2)。另外通过在随机选择的10%的样品中加入混标的方法来确定方法回收率,并校正元素的基质效应。分析结果表明,RSEs的加样回收率一般在90%~116%之间。

2.4 稀土异常值的计算

样品的分析均在自然资源部第一海洋研究所的千级洁净实验室中进行。沉积物和孔隙水的REY含量一般使用澳大利亚后太古页岩(PAAS)进行标准化^[34];元素Gd、Y异常值以及中稀土富集程度(MREE/MREE*)的计算参照以下公式^[25,30]:

$$\text{Gd}/\text{Gd}^* = 2 \times \text{Gd}_n / (\text{Eu} + \text{Tb})_n, \quad (1)$$

$$\text{Y}/\text{Y}^* = 2 \times \text{Y}_n / (\text{Dy} + \text{Ho})_n, \quad (2)$$

$$\text{MREE}/\text{MREE}^* = (\text{Gd} + \text{Dy})_n / (\text{Nd} + \text{Yb})_n, \quad (3)$$

式中,n指REY含量经PAAS标准化后的数值。

3 结果与讨论

3.1 孔隙水地球化学分布特征

3.1.1 孔隙水中氧化还原敏感元素分布特征

孔隙水中RSEs的垂向分布如图2所示。两个站位溶解态Fe、Mn浓度([Fe]_{diss}、[Mn]_{diss})极低,仅为0.05~0.3 μmol/L(图2a,图2c),远低于近岸还原环境下孔隙水中Fe、Mn的浓度([Fe]_{diss} = 25~200 μmol/L,

表1 标准海水 (CASS-5、NASS-6) REY 浓度分析结果与前人结果比较以及实验流程平均空白值和检测限 (单位: pmol/L)
Table 1 The analyzed REY concentrations of certified seawater samples (CASS-5 and NASS-6), compared with the reported values in literature, and average blank value, detection limits of dissolved REY (unit: pmol/L)

元素	CASS-5		NASS-6		空白值($n=4$)	检测限
	测试值	报道值 ^a	测试值	报道值 ^b		
Y	195.6 ± 2.7	— ^c	225.7 ± 1.4	229.0 ± 23.0	0.61 ± 0.22	0.66
La	57.5 ± 1.8	56.5 ± 1.3	70.4 ± 1.3	74.4 ± 4.3	0.37 ± 0.07	0.22
Ce	24.2 ± 1.1	24.1 ± 2.2	25.6 ± 0.9	30.0 ± 3.8	0.69 ± 0.10	0.29
Pr	8.2 ± 0.1	7.8 ± 1.1	10.6 ± 0.3	11.4 ± 1.1	0.05 ± 0.02	0.06
Nd	37.3 ± 1.2	34.8 ± 1.6	45.6 ± 2.8	46.3 ± 1.4	0.31 ± 0.07	0.21
Sm	8.4 ± 1.1	8.2 ± 0.4	7.8 ± 0.8	8.4 ± 1.2	0.04 ± 0.03	0.08
Eu	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.2	0.03 ± 0.02	0.05
Gd	8.0 ± 0.7	7.8 ± 1.0	9.6 ± 0.4	8.9 ± 1.3	0.07 ± 0.02	0.07
Tb	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.3	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1	0.01 ± 0.01	0.02
Dy	7.8 ± 0.3	7.8 ± 0.5	9.5 ± 0.7	10.0 ± 0.5	0.06 ± 0.04	0.12
Ho	2.1 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.4 ± 0.2	0.01 ± 0.01	0.02
Er	6.9 ± 0.3	6.4 ± 0.2	8.1 ± 0.4	8.0 ± 0.4	0.03 ± 0.03	0.08
Tm	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.0	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.01 ± 0.00	0.01
Yb	6.3 ± 0.6	6.3 ± 0.2	7.6 ± 0.3	7.7 ± 0.4	0.02 ± 0.02	0.05
Lu	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.0	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1	0.01 ± 0.01	0.03

注: 数据为平均值 ± 标准偏差; a. 基于文献[31–32]计算的CASS-5中REY浓度的平均值; b. 基于文献[31–33]计算的NASS-6中REY浓度的平均值; c. 未有报道。

表2 标准海水 (NASS-6) 分析结果

Table 2 Analytical results of the reference seawater (NASS-6)

NASS-6	Mo浓度/(nmol·L ⁻¹)	U浓度/(nmol·L ⁻¹)	V浓度/(nmol·L ⁻¹)
测量值($n=17$)	103.6 ± 4.5	12.8 ± 0.4	30.1 ± 2.5
标准值	103.1 ± 7.5	12.6 ^a	28.7 ± 3.3

a. 未认证, 仅供参考(加拿大国家研究委员会)。

[Mn]_{diss} = 16~180 μmol/L)^[17, 35–36]。S014 站位孔隙水中 [Fe]_{diss}、[Mn]_{diss} 随深度的增加无明显变化(图 2a), 而 S028 站位在 25 cm 以下 [Mn]_{diss} 略有升高(图 2c)。S014 站位溶解态 Mo、U、V 浓度范围为 105~145 nmol/L、7~10 nmol/L 和 40~52 nmol/L; S028 站位溶解态 Mo、U、V 浓度范围为 124~187 nmol/L、7~12 nmol/L 和 28~42 nmol/L(图 2b, 图 2d)。

早期成岩过程中, 底层海水的溶解氧浓度以及有机碳再矿化速率决定了 SWI 的氧化还原程度。根据底层海水溶解氧的浓度, 可将界面氧化还原环境划分为氧化(> 63 μmol/L)、亚氧(< 63 μmol/L)和缺氧(0 μmol/L)状态^[37]。本研究区底层海水的溶解氧浓度

约为 180 μmol/L(CTD 所携带的溶解氧探头测得), 表明研究区 SWI 处于氧化环境^[35, 37], 沉积物短柱中 [Fe]、[Mn] 主要以铁锰氧化物存在, 因此在孔隙水中浓度较低(图 2a, 图 2c)。随着深度的增加, 溶解氧含量逐渐耗尽, 铁锰氧化物开始被还原^[36, 38], 从而观察到 S028 站位孔隙水中 [Fe]_{diss}、[Mn]_{diss} 在 25 cm 以下逐渐升高(图 2c)。Homoky 等^[38] 研究发现, 当远洋沉积物的孔隙水中存在溶解氧和 NO_x 时, 孔隙水中的 [Fe]_{diss} (0.03~0.22 μmol/L) 也明显高于海水中 [Fe]_{diss}, 且其同位素组成与成岩物质的 Fe 同位素组成无明显差异、远高于还原溶解 Fe 的同位素组成, 因此这部分 [Fe]_{diss} 应是成岩物质风化(非还原溶解)所释放的胶体态 Fe, 研究区孔隙水中存在的 [Fe]_{diss} 可能也主要为成岩物质风化所释放的胶体态 Fe。相对于 Fe 和 Mn, 孔隙水中 Mo、U、V 在表层相对富集(图 2b, 图 2d)。Mo 和 V 的富集可能与表层颗粒物有机质的降解释放有关, 而 U 的富集可能是由底层水向下扩散导致^[36]。随着深度的增加进入铁锰氧化物的还原区, Mo、U、V 从铁锰氧化物中释放进入孔隙水使得含量升高^[36, 39], 本研究中 S028 站位 25 cm 以下 Mo、U、V 浓度的升高

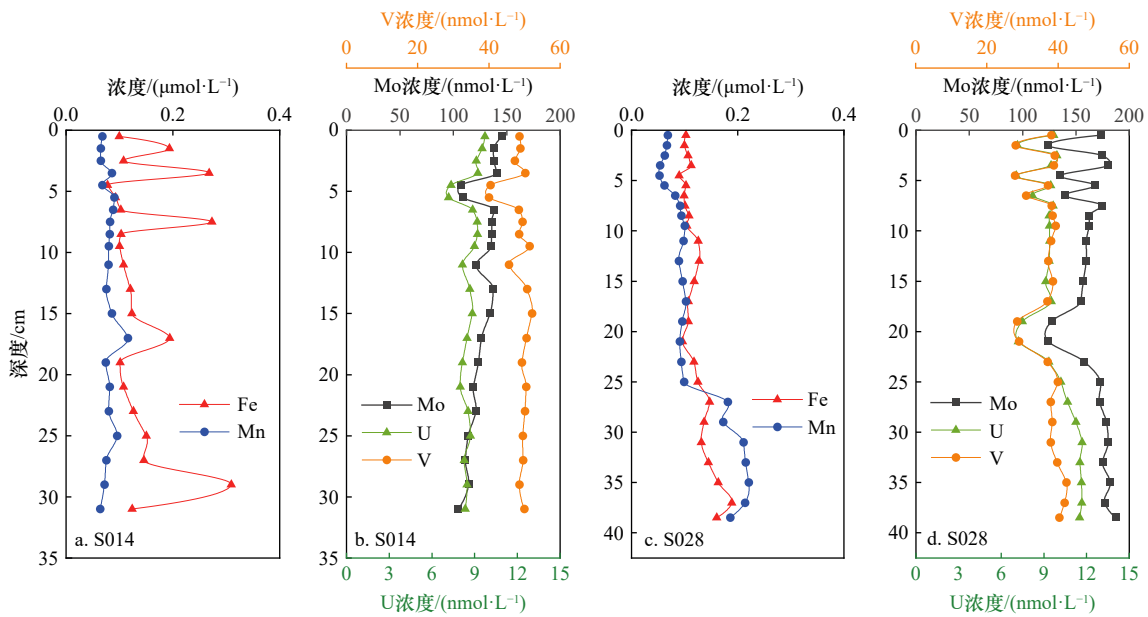


图2 S014(a, b)、S028(c, d) 站位孔隙水中溶解态 Fe、Mn 和 Mo、U、V 浓度的垂向分布

Fig. 2 Vertical distributions of dissolved Fe, Mn, Mo, U, V concentration in pore-water of core S014 (a, b) and S028 (c, d)

与此有关(图 2d)。总体来说, 底层海水中较高的溶解氧浓度以及孔隙水中较低的 $[\text{Fe}]_{\text{diss}}$ 、 $[\text{Mn}]_{\text{diss}}$ 和较高的 Mo、U、V 浓度表明沉积物短柱基本处于氧化状态。

3.1.2 孔隙水 REY 垂向分布特征及其配分模式

孔隙水中溶解态 REY 浓度 ($[\text{REY}]_{\text{diss}}$) 的垂向分布特征如图 3a 所示。S014 站位 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 范围为 200~1 557 pmol/L, 平均值为 585 pmol/L, 在表层 10 cm 内变化不大, 10 cm 以下随深度升高, 均值达到约 1 100 pmol/L, 峰值在 23 cm 处; S028 站位 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 介于 291~1 304 pmol/L, 平均值为 478 pmol/L, 其垂相浓度

变化不大, 在 19 cm 处出现峰值。Deng 等^[40-41] 在西太平洋表层孔隙水中 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 可高达 8 500~34 000 pmol/L, Haley 等^[17] 在加利福尼亚边缘和秘鲁纳斯卡岭中观测到的 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 的最大值可达 5 800 pmol/L, Abbott 等^[42] 在俄勒冈陆架的站位孔隙水中发现 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 可达 10 909 pmol/L。与前人在西太平洋、美国西海岸陆架报道的数据相比(5 800~34 000 pmol/L), 本研究海区的孔隙水中 $[\text{REY}]_{\text{diss}}$ 偏低。

海水中颗粒物下沉过程中对溶解态 REY 有清扫作用, 部分颗粒物沉降到沉积物表面, 在早期成岩过

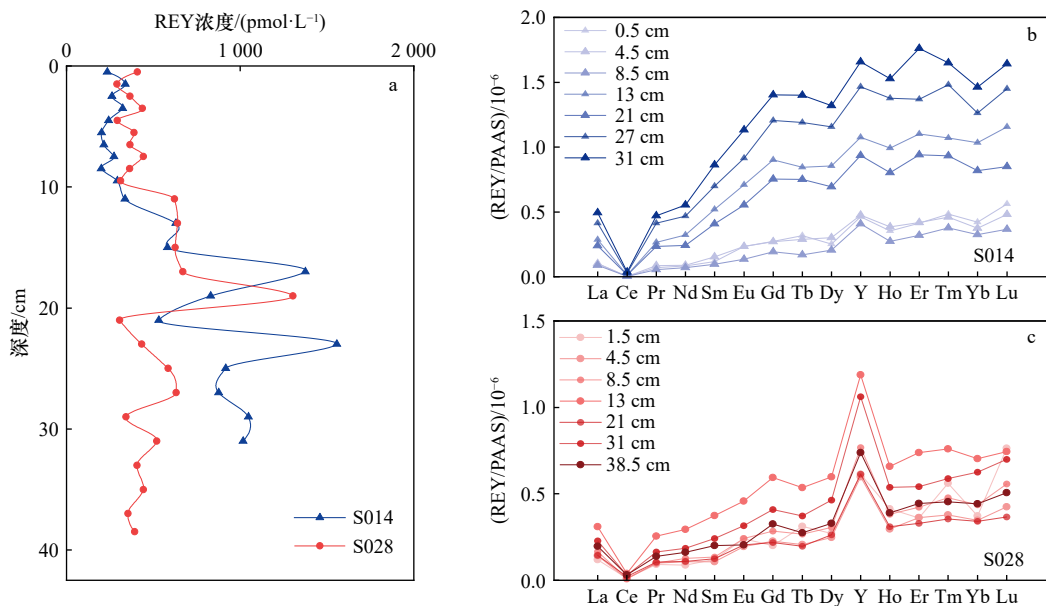


图3 孔隙水中稀土元素随深度的变化及 PAAS 标准化配分曲线

Fig. 3 Variations of REY and PAAS shale-normalized distribution in the pore-water with depth

程中, 被吸附在颗粒物上的 REY 可通过有机质降解或铁锰氧化物还原溶解等过程, 重新被释放进入孔隙水^[17, 40-41, 43]。如前所述, 研究区表层沉积物基本处于氧化状态, 未发生 Fe 氧化物还原溶解过程, 其孔隙水中的 $[Fe]_{diss}$ 可能来自成岩物质风化^[38], 而孔隙水中 $[REY]_{diss}$ 也可能来自于这一过程的伴随产物^[40-41]。同时, 本课题组之前研究显示, 研究区沉积物中总有机碳(TOC)含量整体较低, 仅为 0.10%~0.13%, 但其表层(0~10 cm) TOC 含量较底层(10~40 cm)偏高 0.03%^[25], 我们认为仍存在有机质降解的过程。因此, 表层孔隙水中 $[REY]_{diss}$ 的产生也可能与有机质降解相关。同时, 较深层(25~38.5 cm)沉积物中应存在一定程度的微还原环境, 导致 RSEs 的波动(图 2c), 伴随铁锰氧化物的还原过程, 也会释放一些溶解态 REY 进入孔隙水^[17]。

将两个站位孔隙水的 REY 数据采用 PAAS 进行标准化(图 3b, 图 3c), 两个站位的 REY 配分模式有明显差异, S014 站位呈显著中稀土(MREE)、重稀土(HREE)富集模式(图 3b), 而 S028 站位则更类似海水、呈 HREE 富集模式(图 3c)。Fe 氧化物还原溶解和沉积物中磷酸盐相吸附的减少可能是导致孔隙水中 MREE 相对富集的原因^[17, 40-41], 如前所述, 研究区沉积物基本处于氧化状态, S014 站位未受 Fe 氧化物还原溶解的影响(图 2a), 因此, 我们推测 S014 站位孔隙水呈中、重稀土富集模式可能是受磷酸盐吸附的影响。此外, 两个站位都观测到有轻微的 Gd 正异常以及明显的 Y 正异常(图 3c, 图 3d)。孔隙水中的 Gd 正异常(1.0~1.4)与研究区测得的海水 Gd 正异常(1.0~1.3)相当^[30]。富含 Gd 的城市废水排入海洋可能是导致海水中 Gd 正异常的一个原因^[44-45]; 其次, Gd 的 4f 电子层处于半充满状态, 与碳酸盐的络合能力更强, 较其相邻元素在水中更易稳定存在^[30]。与 Gd 不同, 孔隙水 Y 的正异常(1.1~2.5)则明显低于海水(2.1~4.0)。水体中 Y 的正异常是由于其与相邻元素地球化学性质的差异, 导致其被去除的速率偏低, 例如 Ho 在水体中被清扫的速率是 Y 的两倍^[41, 46]。此外, 孔隙水中的 Y 正异常低于海水可能是受沉积物吸附作用的影响。

海水(S020、S006 站位)与孔隙水(S014、S028 站位)中 REY 的垂相分布特征如图 4 所示, 其中 $(La/Sm)_n$ 、 $(La/Yb)_n$ 和 $(Sm/Yb)_n$ 分别代表 LREE/MREE、LREE/HREE 和 MREE/HREE 的比值。对比发现, 两个站位浅层孔隙水(0~10 cm)中 $[REY]_{diss}$ 与底层海水相似或略低。但相比底层海水, 两个站位孔隙水中 $(La/Sm)_n$ 较低, $(Sm/Yb)_n$ 较高, $(La/Yb)_n$ 比值与底层海水相当或略低, 均显示 MREE 相对富集(MREE/MREE*)

的特征。前人研究显示, 颗粒物在海水中会优先清扫 LREE、MREE, 因此在 SWI 的早期成岩过程中, 颗粒物上原先吸附的 LREE、MREE 会被优先释放进入孔隙水, 从而导致表层孔隙水中 LREE、MREE 相对富集^[17, 47-48]。在太平洋其他海域, 表层孔隙水中 LREE、MREE 相对富集的情况也有相关的报道^[40, 48]。

3.2 沉积物地球化学分布特征

沉积物中的常量元素和 REY 含量的垂向分布如图 5 所示。S014 站位沉积物中 REY 含量为 $(915 \pm 80) \mu\text{g/g}$, P_2O_5 含量为 $(1.28 \pm 0.08) \text{wt.}\%$, Al_2O_3 含量为 $(4.38 \pm 0.31) \text{wt.}\%$, CaO 含量为 $(15.02 \pm 2.74) \text{wt.}\%$, MnO 含量为 $(4.57 \pm 0.27) \text{wt.}\%$, Fe_2O_3 含量为 $(14.87 \pm 1.05) \text{wt.}\%$, Ba 含量为 $(14.80 \pm 1.29) \text{mg/g}$ 。S028 站位沉积物中 REY 含量为 $(1993 \pm 100) \mu\text{g/g}$, P_2O_5 含量为 $(2.51 \pm 0.14) \text{wt.}\%$, Al_2O_3 含量为 $(9.18 \pm 0.49) \text{wt.}\%$, CaO 含量为 $(8.10 \pm 2.62) \text{wt.}\%$, MnO 含量为 $(4.75 \pm 0.28) \text{wt.}\%$, Fe_2O_3 含量为 $(17.95 \pm 0.86) \text{wt.}\%$, Ba 含量为 $(2.75 \pm 0.14) \text{mg/g}$ 。

针对沉积物中各参数的相关性分析显示(表 3), REY 含量与 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 之间呈显著正相关($p < 0.01$), 与 CaO 含量呈显著的负相关($p < 0.05$), 显示研究区 REY 的赋存相态为磷酸盐、铝硅酸盐和铁锰氧化物, 与前人研究结果一致^[5, 49-50]。

沉积物中稀土元素配分模式如图 6 所示, 均为 MREE 富集模式, 呈明显的 Ce、Yb 负异常以及 Y、Tm 正异常。该配分模式与前人在尤潘基盆地对沉积物中生物磷灰石原位分析的 REY 配分模式非常类似(图 6), 显示研究区沉积物中 REY 的主要赋存相态可能为生物磷灰石^[5, 9, 50-51]。

Fe/Ti 比值可用于指示沉积物受热液影响的程度, 通常其比值大于 20 即被认为受到了热液影响^[5]。S014 和 S028 站位沉积物中的 Fe/Ti 比值分别为 76~84 和 27~31(均大于 20), 指示两个站位的沉积物均可能受到热液影响。此外, 沉积物中 Ba 的浓度也可用于指示沉积物受热液影响的程度, 热液流体中的 Ba 浓度(1~119 $\mu\text{mol/L}$)远高于海水中的 Ba 浓度(40~100 nmol/L), 研究区沉积物中较高的 Ba 浓度可能是受热液的影响^[5, 52-53]。比较两个站位, S014 站位的 Fe/Ti 比值和 Ba 含量远高于 S028 站位(图 5g), 显示其受热液影响程度可能更高。同时, S014 站位 CaO 含量明显高于 S028 站位(图 5b)。因此, 我们认为钙质组分和热液释放颗粒快速沉降的稀释作用是导致 S014 站位的 REY 含量明显低于 S028 站位的主要原因^[14, 49, 54]。

3.3 早期成岩过程中稀土元素的迁移和富集机制

对比来看, 两个站位孔隙水的 REY 配分模式存

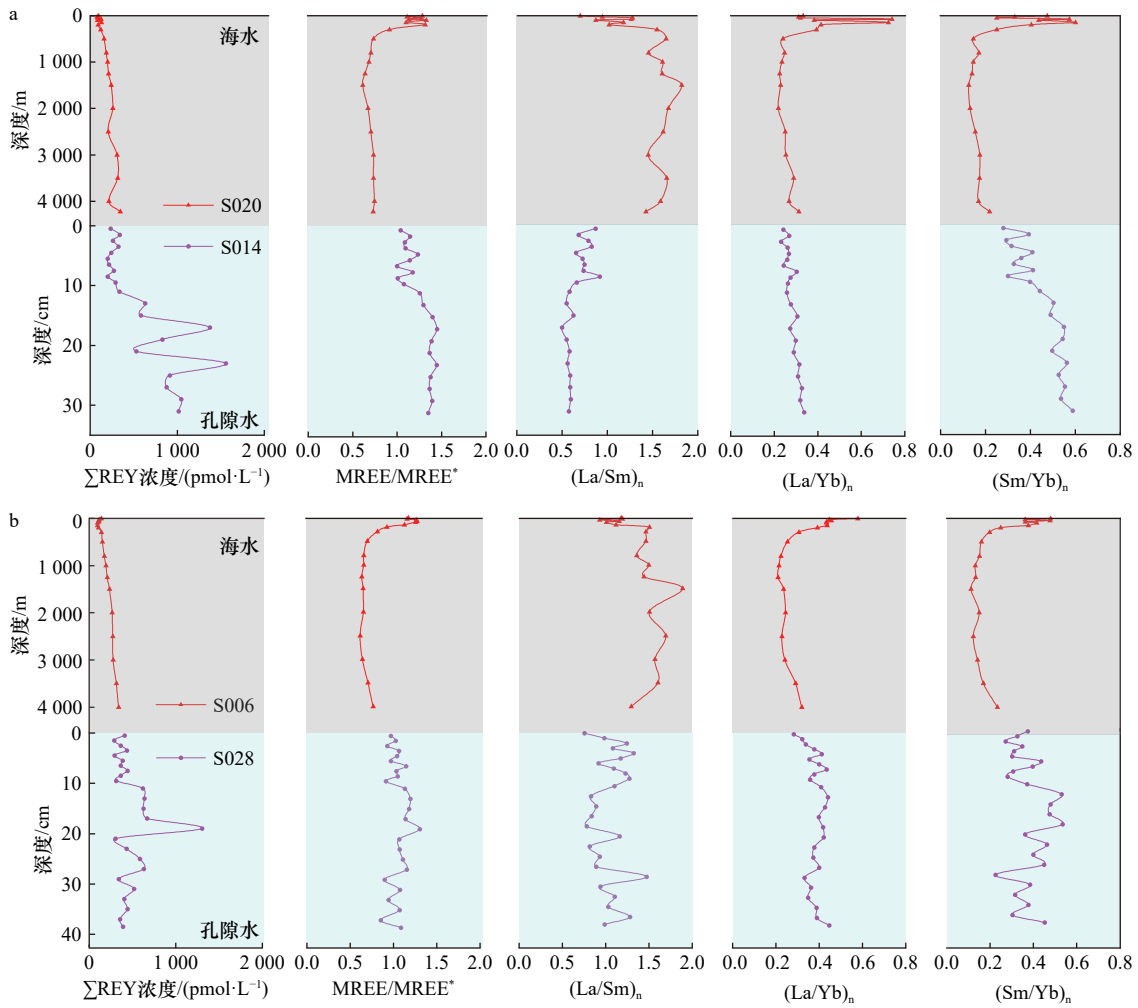


图 4 海水和孔隙水中稀土元素的分异特征

Fig. 4 Differentiation characteristics of REY in seawater and pore-water

S006 和 S020 站位参考自文献 [30]

Station S006 and S020 refer to reference [30]

表 3 沉积物中各组分和 REY 元素含量的皮尔森相关性分析

Table 3 Pearson correlation analysis result among other compositions and REY in sediment cores

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	REY
Al ₂ O ₃	1					
CaO	-0.85**	1				
Fe ₂ O ₃	0.90**	-0.95*	1			
MnO	0.43*	-0.42*	0.41*	1		
P ₂ O ₅	0.99**	-0.85**	0.90**	0.45**	1	
REY	0.99**	-0.85**	0.90**	0.41*	0.99**	1

注: **相关性在0.01水平上显著(双尾); *相关性在0.05水平上显著(双尾)。

在明显差异, S014 站位呈中、重稀土富集模式(图 3b), S028 站位呈重稀土富集模式(图 3c)。沉积物中, REY

的配分模式均呈中、重稀土富集, 与生物磷灰石的 REY 配分模式极为类似(图 6), 但 S028 站位的磷酸盐含量(2.27 wt.%~2.74 wt.%)和 REY 含量(1 824~2 165 μg/g)远高于 S014 站位的磷酸盐含量(1.15 wt.%~1.46 wt.%)和 REY 含量(827~1 106 μg/g)(图 5f, 图 5h)。

如 3.1.2 节所述, 通过氧化环境下的成岩物质风化、有机质降解以及小尺度还原溶解等过程, 原本与铁锰颗粒物以及有机质结合的 REY 可析出, 这部分 REY 随后可能被磷酸盐相吸附, 最终赋存于磷酸盐相, 即存在一个 REY 从铁锰相、有机质迁移至磷酸盐相的过程[5, 41, 48]。我们认为, 在这个迁移转化的过程中, 沉积物中磷酸盐的含量有可能决定孔隙水中溶解态 REY 的分布特征[41]。一方面, 比较两根柱子的数据我们发现, 沉积物中磷酸盐含量较低的 S014 站位, 其沉积物中 REY 含量也较低, 对孔隙水中 REY 的吸附能力较弱, 从而观察到 S014 站位孔隙水中 REY 浓度在深部较

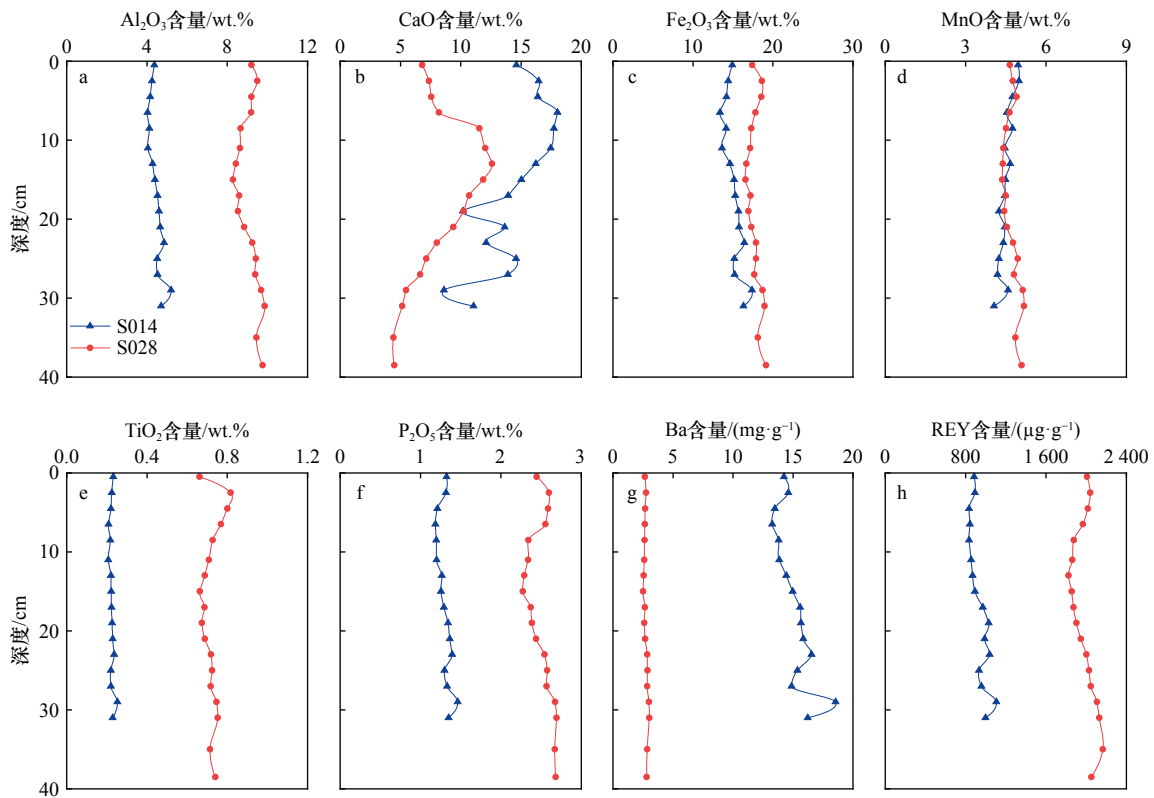


图5 沉积物常、微量元素的垂向分布特征

Fig. 5 Vertical distributions of sediment major and trace elements

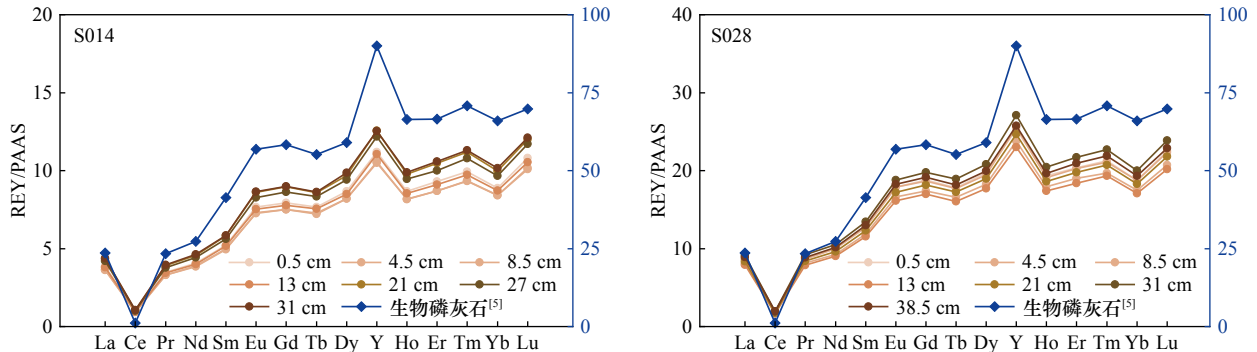


图6 沉积物中稀土元素标准化(PAAS)配分曲线

Fig. 6 PAAS shale-normalized REY distribution in sediments

S028 站位偏高(图 3a)。另一方面, S014 站位孔隙水呈 MREE 富集模式(图 3b), 且未受 Fe 氧化物还原溶解的影响(图 2a), 根据整体沉积物和生物磷灰石中的 REY 配分模式显示, 磷酸盐相应优先富集中、重稀土(图 6), 从而导致沉积物中磷酸盐含量较低的 S014 站位中孔隙水呈中、重稀土富集的配分模式(图 3b)。由此我们推论, 研究区沉积物中磷酸盐的吸附程度可能是孔隙水中 REY 浓度及其配分模式的决定因素, 孔隙水作为 REY 从铁锰相、有机质迁移至磷酸盐相的过渡相态, 在磷酸盐相对 REY 的富集过程中起到关键作用。

石学法等^[8]在全球大洋中划分了 4 个富稀土成矿带, 分别为东南太平洋成矿带(700~2 738 $\mu\text{g/g}$)、中-

东太平洋成矿带(700~1 732 $\mu\text{g/g}$)、西太平洋成矿带(700~7 974 $\mu\text{g/g}$)和中印度洋海盆-沃顿海盆成矿带(700~1 987 $\mu\text{g/g}$)。研究区位于东南太平洋成矿带, 两个站位 REY 含量介于 830~2 165 $\mu\text{g/g}$ 之间(图 5h), 属于富稀土沉积物。目前, 超过碳酸盐饱和深度的水深、低沉积速率以及氧化环境被认为是富稀土沉积形成的前提条件^[8, 14]。研究区水深超过 4 000 m, 位于碳酸盐饱和和深度下, 其受钙质组分稀释作用影响较小; 其次, 研究区沉积物类型以远洋红黏土和多金属软泥为主, 受陆源碎屑、火山碎屑的影响较小, 具有较低沉积速率(约 0.22 cm/ka)^[25], 鱼牙、微结核等 REY 的主要赋载体能更有效吸收海水中的 REY; 此外,

研究区水团丰富(图 1a),同时受南极绕极流(ACC)的影响^[5],为底层海水带来了充足的溶解氧(CTD携带的溶解氧探头测得浓度为 180 $\mu\text{mol/L}$),这些环境条件都有利于沉积物中 REY 的富集。目前关于富稀土沉积物中 REY 的来源存在一定的争议,由于观测到生物磷灰石和海水 REY 配分模式的相似性,部分学者认为生物磷灰石中的 REY 主要来源于海水^[5,9,55],但活体鱼牙、鱼骨中的 REY 含量远低于深海富稀土沉积物中生物磷灰石中的 REY 含量^[12-13]。因此,生物磷灰石(鱼牙、鱼骨)对 REY 的富集应主要发生在 SWI^[14],且研究表明,水体中的 REY 进入生物磷灰石(鱼牙)的扩散系数极低(约 70 mm^2/Ma),导致生物磷灰石直接从海水中吸收 REY 并大量富集较为困难^[56]。近期研究发现,水成成因的微结核向成岩微结核转变的过程中会从铁锰相释放 REY,并最终被生物磷灰石重新吸收^[5,57],表明孔隙水可能是生物磷灰石中 REY 富集的来源。通过本研究,我们猜想稀土在 SWI 的富集过程也有类似过程发生。即在早期成岩过程中,原先与铁锰相、有机质等结合的 REY 会释放进入孔隙水,继而被磷酸盐吸附并最终埋藏,该过程是深海沉积物完成稀土富集的重要机制。

4 结论

本研究测试分析了东南太平洋富稀土区两根沉

积物短柱中的 REY 和常量元素含量、孔隙水中的氧化还原敏感元素和溶解态 REY 浓度及其垂向分布特征,得出以下结论:

(1)研究区所采集的沉积物短柱基本处于氧化状态。孔隙水中溶解态 REY 的来源应主要包括成岩物质风化溶解、有机质降解以及铁锰氧化物的还原溶解。相较于之前的研究报道,研究区孔隙水的溶解态 REY 浓度整体偏低。对比底层海水,孔隙水中 REY 均呈中稀土相对富集(MREE/MREE*)的特征。

(2)两根沉积物短柱的 REY 含量和其他地化参数均有差异。S014 站位磷酸盐和 REY 含量相较 S028 较低,其 Ba、Ca 含量及 Fe/Ti 比值明显高于 S028 站位,显示 S014 站位受热液颗粒沉降和钙质生物碎屑影响较大。结合两根短柱孔隙水中溶解态 REY 的含量和配分模式差异,我们推测磷酸盐的吸附可能是导致孔隙水中 REY 差异的主要因素。

(3)孔隙水是早期成岩过程中接固、液相的重要相态。根据本研究数据我们推测,REY 从铁锰相及有机质等固相上还原溶解或解吸附进入至孔隙水,最终被磷酸盐相吸附并埋藏,因此早期成岩过程是深海沉积物富集稀土的重要机制。

致谢: 对大洋第 46 航次全体船员和科考队员为采集样品所付出的艰辛努力,谨致谢忱!

参考文献:

- [1] Elshkaki A. Sustainability of emerging energy and transportation technologies is impacted by the coexistence of minerals in nature[J]. *Communications Earth & Environment*, 2021, 2(1): 186.
- [2] Hatch G P. Dynamics in the global market for rare earths[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 341-346.
- [3] Chakhmouradian A R, Wall F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more)[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 333-340.
- [4] Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact[J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285-1303.
- [5] Zhou Tiancheng, Shi Xuefa, Huang Mu, et al. The influence of hydrothermal fluids on the REY-rich deep-sea sediments in the Yupanqui Basin, eastern South Pacific Ocean: constraints from bulk sediment geochemistry and mineralogical characteristics[J]. *Minerals*, 2020, 10(12): 1141.
- [6] Szamalek K, Konopka G, Zglinicki K, et al. New potential source of rare earth elements[J]. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*, 2013, 29(4): 59-76.
- [7] 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.
- [8] 石学法,毕东杰,黄牧,等. 深海稀土分布规律与成矿作用[J]. *地质通报*, 2021, 40(2/3): 195-208.
Shi Xuefa, Bi Dongjie, Huang Mu, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 195-208.
- [9] Bi Dongjie, Shi Xuefa, Huang Mu, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the western North Pacific Ocean: constraints on the enrichment processes of rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104318.
- [10] 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): 5763.
- [11] 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.

- [12] Labs-Hochstein J, MacFadden B J. Quantification of diagenesis in Cenozoic sharks: elemental and mineralogical changes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(19): 4921–4932.
- [13] Elderfield H, Pagett R. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1986, 49: 175–197.
- [14] Ren Jiangbo, Liu Yan, Wang Fenlian, et al. Mechanism and influencing factors of REY enrichment in deep-sea sediments[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 196.
- [15] Liao Jianlin, Sun Xiaoming, Li Dengfeng, et al. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. *Chemical Geology*, 2019, 512: 58–68.
- [16] Elderfield H, Sholkovitz E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 82(3/4): 280–288.
- [17] Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265–1279.
- [18] Liu Hongna, Li Li, Wang Xiaojing, et al. Determination of Rare Earth Elements in pore water samples of marine sediments using an off-line preconcentration method[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 81(4): 553–563.
- [19] Hatje V, Bruland K W, Flegal A R. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1®resin: method development and application in the San Francisco Bay plume[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 160: 34–41.
- [20] Dick H J B, Lin Jian, Schouten H. An ultraslow-spreading class of ocean ridge[J]. *Nature*, 2003, 426(6965): 405–412.
- [21] Rouxel O, Shanks III W C, Bach W, et al. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10 N[J]. *Chemical Geology*, 2008, 252(3/4): 214–227.
- [22] Lupton J E, Craig H. Excess ³He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 133–139.
- [23] Faure V, Speer K. Deep circulation in the eastern South Pacific Ocean[J]. *Journal of Marine Research*, 2012, 70(5): 748–778.
- [24] 周天成, 石学法. 东南太平洋蒂基海盆深海富稀土沉积富集机制 [C]//中国稀土学会 2021 学术年会论文摘要集. 成都: 中国稀土学会, 2021.
- Zhou Tiancheng, Shi Xuefa. Genesis of REY-rich deep-sea sediments in the Tiki Basin, eastern South Pacific Ocean[C]//Abstracts of the Annual Academic Conference of the Chinese Society of Rare Earths. Chengdu: The Chinese Society of Rare Earths, 2021.
- [25] 刘洪娜. 东南太平洋富稀土区沉积物-海水界面稀土元素的地球化学特征研究 [D]. 青岛: 自然资源部第一海洋研究所, 2021.
- Liu Hongna. The geochemical recycling of rare earth elements at sediment-seawater interface in the REY-rich sediments of southeastern Pacific Ocean[D]. Qingdao: First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, 2021.
- [26] 王汾连, 何高文, 任江波, 等. 太平洋不同海域深海沉积物的稀土元素地球化学特征对比研究 [J]. *岩石学报*, 2023, 39(3): 719–730.
- Wang Fenlian, He Gaowen, Ren Jiangbo, et al. Comparative study on the geochemical characteristics of rare earth elements in deep-sea sediments from different regions of the Pacific Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(3): 719–730.
- [27] Zhou Tiancheng, Shi Xuefa, Huang Mu, et al. Genesis of REY-rich deep-sea sediments in the Tiki Basin, eastern South Pacific Ocean: evidence from geochemistry, mineralogy and isotope systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104330.
- [28] Molina-Kescher M, Hathorne E C, Osborne A H, et al. The influence of basaltic islands on the oceanic REE distribution: a case study from the tropical South Pacific[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018, 5: 50.
- [29] Grenier M, Jeandel C, Lacan F, et al. From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2013, 118(2): 592–618.
- [30] 刘洪娜, 李力, 任艺君, 等. 南太平洋富稀土海区海水中的溶解态稀土元素空间分布特征研究 [J]. *海洋学报*, 2023, 45(1): 1–12.
- Liu Hongna, Li Li, Ren Yijun, et al. The spatial distribution characteristics of dissolved rare earth elements in seawater of REY-enriched region in South Pacific Ocean[J]. *Haiyang Xuebao*, 2023, 45(1): 1–12.
- [31] Wang B S, Lee C P, Ho T Y. Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: the influence of low level Mg and Ca[J]. *Talanta*, 2014, 128: 337–344.
- [32] Rousseau T C C, Sonke J E, Chmeleff J, et al. Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution – sector field ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(4): 573–584.
- [33] Garcia-Solsona E, Jeandel C. Balancing rare earth element distributions in the northwestern Mediterranean Sea[J]. *Chemical Geology*, 2020, 532: 119372.
- [34] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific, 1985.
- [35] 任艺君. 长江口低氧区沉积物-海水界面氧化还原敏感元素的响应机制研究 [D]. 青岛: 自然资源部第一海洋研究所, 2019.
- Ren Yijun. Study on response mechanism of redox sensitive elements at sediment-seawater interface in low oxygen zone of Yangtze River Estuary[D]. Qingdao: First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, 2019.
- [36] Wang Xiaojing, Li Li, Liu Jihua, et al. Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the northern Okinawa Trough[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 38(12): 14–25.
- [37] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(7): 1273–1293.
- [38] Homoky W B, Conway T M, John S G, et al. Iron colloids dominate sedimentary supply to the ocean interior[J]. *Proceedings of the Na-*

- tional Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(13): e2016078118.
- [39] Sani R K, Peyton B M, Amonette J E, et al. Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr) oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(12): 2639–2648.
- [40] Deng Yinan, Ren Jiangbo, Guo Qingjun, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16539.
- [41] Deng Yinan, Guo Qingjun, Zhu Jiang, et al. Significant contribution of seamounts to the oceanic rare earth elements budget[J]. *Gondwana Research*, 2022, 112: 71–81.
- [42] Abbott A N, Haley B A, McManus J, et al. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 154: 186–200.
- [43] Sholkovitz E R, Piepgras D J, Jacobsen S B. The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(11): 2847–2856.
- [44] Hatje V, Bruland K W, Flegal A R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4159–4168.
- [45] Bau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143(1/4): 245–255.
- [46] Nozaki Y, Zhang Jing, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1/2): 329–340.
- [47] De Baar H J W, Bruland K W, Schijf J, et al. Low cerium among the dissolved rare earth elements in the central North Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 5–40.
- [48] 车宏, 胡邦琦, 丁雪, 等. 西太平洋深海沉积物孔隙水稀土元素地球化学特征及意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(1): 75–86. Che Hong, Hu Bangqi, Ding Xue, et al. Rare earth element geochemistry characteristics and implications of pore-water from deep sea sediment in Western Pacific Ocean[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(1): 75–86.
- [49] Prakash L S, Ray D, Paropkari A L, et al. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits[J]. *Chemical Geology*, 2012, 312–313: 127–137.
- [50] Takebe M. Carriers of rare earth elements in Pacific deep-sea sediments[J]. *The Journal of Geology*, 2005, 113(2): 201–215.
- [51] Liao Jianlin, Chen Jieyun, Sun Xiaoming, et al. Quantifying the controlling mineral phases of rare-earth elements in deep-sea pelagic sediments[J]. *Chemical Geology*, 2022, 595: 120792.
- [52] Hsieh Y T, Bridgestock L, Scheuermann P P, et al. Barium isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal vent fluids: a source of isotopically heavy Ba to the ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 292: 348–363.
- [53] Hsieh Y T, Henderson G M. Barium stable isotopes in the global ocean: tracer of Ba inputs and utilization[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 473: 269–278.
- [54] Yasukawa K, Nakamura K, Fujinaga K, et al. Tracking the spatiotemporal variations of statistically independent components involving enrichment of rare-earth elements in deep-sea sediments[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 29603.
- [55] Yasukawa K, Liu Hanjie, 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.
- [56] Toyoda K, Tokonami M. Diffusion of rare-earth elements in fish teeth from deep-sea sediments[J]. *Nature*, 1990, 345(6276): 607–609.
- [57] 孙懿, 石学法, 鄢全树, 等. 中印度洋海盆富稀土沉积地球化学特征及富集机制研究 [J]. *海洋学报*, 2022, 44(11): 42–62. Sun Yi, Shi Xuefa, Yan Quanshu, et al. The study on geochemical characteristics and enrichment mechanism of deep sea REY-rich sediments in the Central Indian Ocean Basin[J]. *Haiyang Xuebao*, 2022, 44(11): 42–62.

The study on the early diagenetic processes in REY-rich sediments in Southeast Pacific Ocean and its indicative significance

Li Jiejun¹, Liu Hongna¹, Wang Xiaojing¹, Li Li^{1,2,3}, Shi Xuefa^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China; 3. Key Laboratory of Deep Sea Mineral Resources Development, Shandong (preparatory), Qingdao 266061, China)

Abstract: As potential mineral resources, rare earth elements (REY) and yttrium enriched sediments in the deep sea have attracted a lot of attention in recent years. It has been shown by studies that the enrichment process of REY is

most likely to occur at the sediment-water interface (SWI), however studies on the early diagenetic processes in REY-enriched sediments are in general lacking. In this paper, we collected two short sediment cores in REY-enriched sediments in the Southeast Pacific Ocean, then we had conducted an in-depth analysis on the early diagenesis process of REY at SWI and its influence on the enrichment mechanism of REY in deep-sea sediment. The low Fe, Mn concentration and high Mo, U and V concentration in pore-water indicated that the sediment cores were in oxic environment. Compared to the REY in overlying water column, the dissolved REY in pore-water characterized by a middle rare earth elements (MREE). In sediment, phosphate phase is the main phase of REY, while the distribution pattern of REY in pore-water may be controlled by the phosphate content in sediments. Our results show that during the early diagenetic processes, the REY initially combined with Fe/Mn phase and other phases re-released into the pore-water, which is subsequently adsorbed by and eventually buried with the phosphate phase. Therefore, the early diagenetic process is an important mechanism of REY enrichment in deep sea sediments.

Key words: early diagenetic process; pore-water; rare earth elements; sediment; Southeast Pacific Ocean