

张霄宇, 黄牧, 石学法, 等. 中印度洋洋盆 GC11 岩心富稀土深海沉积的元素地球化学特征[J]. 海洋学报, 2019, 41(12): 51–61, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.12.005

Zhang Xiaoyu, Huang Mu, Shi Xuefa, et al. The geochemical characteristics of rare earth elements rich deep sea deposit of Core GC11 in central Indian Ocean Basin[J]. Haiyang Xuebao, 2019, 41(12): 51–61, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.12.005

中印度洋洋盆 GC11 岩心富稀土深海沉积的元素地球化学特征

张霄宇^{1,2}, 黄牧^{3,4}, 石学法^{3,4}, 黄大松¹

(1. 浙江大学 地球科学学院, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学 海洋研究院, 浙江 舟山 316021; 3. 自然资源部第一海洋研究所, 海洋沉积与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266061; 4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 对中印度洋洋盆的沉积 GC11 岩心开展了主量元素、微量元素和稀土元素分析研究, 根据主微量元素相关性特征、稀土元素富集程度以及澳大利亚后太古代平均页岩归一化模式特征, 初步探讨了 GC11 岩心的沉积地球化学特征, 以及影响稀土元素富集的可能因素。研究表明, GC11 岩心稀土元素总量在 $400.64 \times 10^{-6} \sim 742.74 \times 10^{-6}$, 平均值为 658.41×10^{-6} , 略低于邻近海域的 GC02 岩心, 与沃顿海盆 DSDP213 岩心中含沸石型深海粘土层位中的稀土元素含量相当。 δCe 负异常明显, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 0.42, 显示重稀土相对富集的特点。稀土元素与 P_2O_5 呈显著正相关性, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 的平均值为 2.3, 表明生物钙磷灰石可能是稀土元素的主要载体矿物, 而铁锰水合物可能对富集稀土元素有一定的促进作用, 但影响不大; GC11 岩心中 δCe 负异常程度远低于 GC02 岩心, 略低于 DSDP213 岩心, 中稀土富集特征与 GC02 和 DSDP213 岩心基本一致。不同程度陆源物质的混入可能是导致以上不同岩心中稀土元素富集程度和分馏特征的主要原因。

关键词: 富稀土深海沉积; 稀土元素地球化学; 物质来源; 中印度洋洋盆; GC11 岩心

中图分类号: P724; P736.4¹

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2019)12-0051-11

1 引言

早在 20 世纪中期, Piper^[1] 就曾指出太平洋的深海黏土中富集相当数量的稀土元素, 并指出含沸石型深海黏土对深海系统中稀土元素的通量平衡具有重要作用。近年来关于深海黏土中稀土元素的研究焦点更多地集中在稀土元素的赋存矿物和形态、物质来源等基础问题。2011 年 Kato 等^[2] 对太平洋 78 个柱样沉积物的 2 037 个样品进行了稀土元素化学分析, 认为在南太平洋东部和北太平洋中部的软泥中富含

大量稀土元素和金属钇 (REY), 甚至推测在 REY 含量最高的一个站位周围 1 km² 范围内富集的稀土元素资源可提供世界稀土元素 1/5 的需求量, 指出了含沸石型富稀土深海黏土的潜在资源价值。我国是较早关注深海黏土中稀土元素富集现象的国家, 在中国大洋协会“国际海底区域研究开发‘十一五’和‘十二五’项目”等系列项目的支持下, 分别在印度洋中央洋盆、东太平洋 CC 区的中国多金属结核矿区和太平洋中部海域发现了富含稀土的深海沉积物, 以钙十字沸石和稀土元素的紧密共生为最大特点而明显区别于

收稿日期: 2018-10-29; 修订日期: 2019-05-06。

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC602305); 国家自然科学基金面上项目 (41773005); 中国大洋矿产资源研究开发协会“十三五”课题 (DY135-R2-1-01)。

作者简介: 张霄宇 (1972—), 女, 浙江省平湖市人, 主要从事海洋资源与环境研究。E-mail: zhang_xiaoyu@zju.edu.cn

多金属软泥^[3-4]。但是目前有关印度洋富稀土深海沉积的相关研究相对较少。有鉴于此,本文以大洋30航次(DY-30)第5航段在中印度洋洋盆采集到的一根长2 m的沉积GC11岩心为研究对象,从沉积物剖面上主量元素、微量元素以及稀土元素的地球化学特征入手,研究了中印度洋洋盆深海黏土中稀土元素富集的地球化学特征,并与邻近海域的GC02岩心以及沃顿海盆的DSDP213站位的富稀土层位进行了稀土元素地球化学特征的比较,初步探讨了深海黏土中稀土元素的可能物质来源、富集机制以及影响因素。

2 地质背景

中印度洋洋盆东以90°E海岭为界,西与中印度洋中脊和查戈斯-拉卡代夫海岭相交,北至印度和斯里兰卡,南临东南印度洋中脊北部(图1)。在此区域内,分布着一系列北东-南西向到南北向的断裂带,如73°E断裂带、76°30'E断裂带、79°E断裂带、83°E断裂带和86°E断裂带等^[5]。测深数据显示中印度洋洋盆分布着大量的孤立海山和互相平行或平行于断裂带的海山,其特征与太平洋非热点火山很相似^[6]。尽管目前对中印度洋洋盆的板内火山和热液活动的了解不够深入,但有足够的证据表明板内火山和热液活动的存在^[7]。根据Nath等^[8]的研究,在中印度洋洋盆北部主要受到陆源碎屑沉积的控制,这些陆源碎屑主要为来自印度次大陆的河流沉积物;在约5°~15°S,主要是硅质软泥的分布区,这里水深普遍超过5 000 m,远离大陆,因此钙质沉积和陆源碎屑的影响较小。在硅质软泥分布区的南部,则是中印度洋洋盆铁锰结核的主要产区。在靠近洋中脊和海岭的区域,水深相对较浅,广泛分布了钙质沉积物。而在

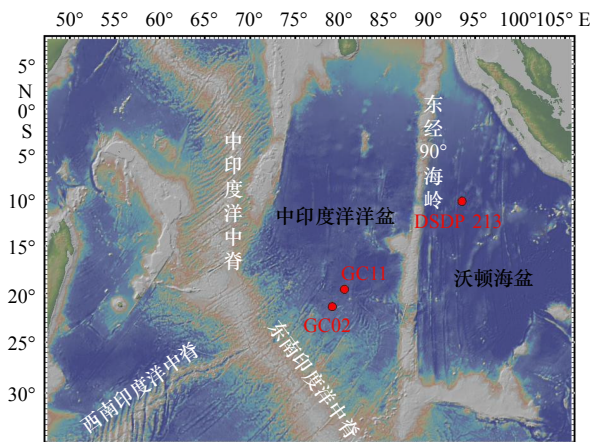


图1 GC11岩心的采样点位置

Fig. 1 Schematic diagram of the sampling point position of the Core GC11

15°S以南,由于远离大陆,受陆源物质的影响较小;同时,海洋初级生产力水平与赤道区域相比较低,该区域主要分布的沉积物类型为深海黏土。

3 样品与方法

3.1 样品采集

大洋30航次第5航段于2015年从中印度洋洋盆19.54°S, 80.49°E、水深5 106 m处,通过重力取样器获得一根200 cm的沉积GC11岩心,具体位置见图1。岩心整体质地均匀,呈红褐色。对岩心进行自上而下按照10 cm间隔取样,共分割出20个样品,编号依次为H1~H20。每个分割样取5 g左右,先用去离子水进行洗盐操作,并于40°C的温度下烘干。然后用玛瑙杵仔细研磨至200目以下,以备烧失量、主量元素、微量元素和稀土元素的测定。

3.2 测试分析方法

沉积物涂片鉴定参照“大洋多金属结核矿产勘查规程”(GB/T 17229-1998)以及翟世奎^[9]的定名原则对GC11岩心沉积物进行涂片鉴定,结果见表1。样品研磨至200目后在1 000°C条件下加热6 h,然后称量加热前后样品质量上的变化获得烧失量(LOI)。主量元素的测定使用X荧光光谱法(XRF),微量元素的测定使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),稀土元素的测定使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。

3.3 稀土元素特征参数计算

本次研究采用的稀土元素特征参数的计算方法统一规定如下:

稀土元素和金属钇的总含量 $\sum REY = \sum (REE, Y)$; 轻稀土元素含量 $LREE = \sum (La, Ce, Pr, Nd)$; 中稀土元素含量 $MREE = \sum (Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho)$, 由于Pm在自然界中含量过低,难以检测,本文所有的计算都未统计Pm; 重稀土含量 $HREE = \sum (Er, Tm, Yb, Lu)$;

$$\text{轻重稀土比值} (La/Yb)_N = \frac{La_N}{Yb_N} \quad (1)$$

$$\text{轻中稀土比值} (La/Sm)_N = \frac{La_N}{Sm_N} \quad (2)$$

$$\text{中重稀土比值} (Sm/Yb)_N = \frac{Sm_N}{Yb_N} \quad (3)$$

$$\text{铈异常} \delta Ce = \frac{2Ce_N}{La_N + Pr_N} \quad (4)$$

$$\text{铕异常} \delta Eu = \frac{2Eu_N}{Sm_N + Gd_N} \quad (5)$$

式中, N 代表经标准化后的元素值; $REY_N = \frac{REY_{\text{样品}}}{REY_{\text{页岩}}}$ 。

采用澳大利亚后太古代平均页岩(post-Archean Australian Shale, PAAS)进行标准化,具体值见表2。

表 1 GC11 岩心沉积物涂片鉴定结果

Tab. 1 The results of smear identification of sediments in Core GC11

序号	岩心深度/cm	镜下图片	放大倍数	描述	定名
01	1~2		10×10	镜下见大量生物碎片,主要为放射虫,以及少量球状硅藻,同时可见大量的鱼牙骨和长条状沸石,几乎未见有孔虫等钙质生物,硅质生物占了视域的50%~60%	黏土质放射虫软泥
02	14~15		10×5	镜下见大量生物碎片,主要为有孔虫壳体,同时见有放射虫碎体,亦见少量硅藻,鱼牙骨及沸石,有孔虫壳较为完整,钙质生物占视域的15%~25%,硅质生物占视域的10%~15%	含硅质和钙质黏土
03	24~25		10×10	镜下见大量的生物碎片,主要为放射虫壳体及鱼牙骨屑,偶见有孔虫碎体,硅质生物占视域的50%以上	放射虫软泥
04	54~55		10×20	镜下可见大量鱼牙骨及沸石颗粒,少量的放射虫壳体(约5%),钙质生物几乎难以见到	沸石黏土
05	80~81		10×20	镜下可见大量鱼牙骨及沸石颗粒,少量放射虫(不大于5%),钙质生物难以见到	沸石黏土
06	119~120		10×50	镜下可见较多的沸石颗粒,鱼牙骨难以见到,偶见少量放射虫(不大于5%),钙质生物难以见到	沸石黏土
07	159~160		10×20	镜下可见较多的沸石颗粒,鱼牙骨难以见到,偶见少量放射虫(不大于5%),钙质生物难以见到	沸石黏土
08	199~200		10×10	镜下多见沸石颗粒,可见有少量的鱼牙骨,硅质生物及钙质生物几乎不可见	沸石黏土

4 结果与讨论

4.1 岩心沉积物元素分布特征

4.1.1 主量元素分布特征

GC11 岩心中, Al_2O_3 含量范围为 15.42%~

16.95%, CaO 含量范围为 1.24%~1.40%, 总铁含量 TFe_2O_3 含量范围为 8.52%~9.20%, K_2O 的含量范围为 2.39%~2.80%, P_2O_5 的含量范围为 0.51%~0.60%, SiO_2 的含量范围为 48.91%~50.78%, TiO_2 的含量范围为 0.66%~0.75%, LOI 的含量分布范围为 9.72%~

表 2 澳大利亚后太古代平均页岩的稀土元素含量^[10]

Tab. 2 Rare earth element content of the post-Athena average shale in Australia^[10]

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
含量/ 10^{-6}	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.08	4.66	0.774	4.68	0.991	2.85	0.405	2.82	0.433	27

11.27%，各主量元素特征值见表 3。

在岩心剖面分布上，除了样品 H2 和 H5(孔深分别为 15 cm 和 55 cm)中主量元素有较大波动之外，其余各层位上主量元素的含量变化不大，见图 2。H2 和 H5 层位的最大特征是 SiO₂ 含量明显较高，分别达 56.26% 和 58.04%，Na₂O 含量也较高，分别达 5.51% 和 4.04%，由于样品在进行元素分析前采用去离子水进行洗盐处理，因此这 2 个层位中 Na₂O 含量的高值显然和海水无关，可能和 Na 在沉积物中赋存矿物有关，有待进一步的研究分析。其他主量元素的含量在这 2 个层位上均不同程度变低，对所有层位进行了过剩 Si 的计算，发现只有 H2 和 H5 这 2 个样品存在过剩 Si，过剩 Si 的含量在 20%~26% 之间，说明这 2 个层位的样品受到了硅质生物沉积的重要影响，但是 K₂O 和 LOI 含量无明显变化。GC11 岩心上主量元素的垂直分布特征符合涂片鉴定获得的深海沉积

物类型的主要代表性成分。

4.1.2 微量元素分布特征

GC11 岩心沉积物中各微量元素的特征值见表 4。

微量元素和稀土元素在剖面上均匀分布，但在 H2 和 H5 层位上出现低值(仅 Rb 的含量略有升高)，这与除了 SiO₂ 以外的大部分主量元素一致，表明快速的硅质生物沉积对沉积物中微量元素和稀土元素含量的稀释作用，部分微量元素的垂直分布见图 3。

为了评价微量元素和稀土元素在沉积物剖面上的富集情况，以上地壳丰度数据^[11]为参考标准，对本次研究的样品进行富集系数(样品中某元素的含量/上地壳中该元素的丰度)的计算，结果见图 4。

从微量元素的富集系数来看，微量元素在沉积物中的富集情况差别较大，基本可以总结出 2 个特征：(1)亲硫的微量元素如 Co、Cu、Mo、Ni、Pb 等富集系数较高，这可能与这些元素自生或热液成因有关；(2)

表 3 主量元素特征值 (wt%)

Tab. 3 Characteristic values of main elements (wt%)

	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI
平均值	16.40	1.32	8.90	2.53	3.06	2.53	3.31	0.56	49.60	0.71	10.48
最大值	16.95	1.40	9.20	2.80	3.22	2.63	4.02	0.60	50.78	0.75	11.27
最小值	15.42	1.24	8.52	2.39	2.80	2.37	2.46	0.51	48.91	0.66	9.72
标准差	0.42	0.03	0.20	0.14	0.12	0.08	0.35	0.03	0.43	0.03	0.37
H2	12.32	1.04	5.95	2.52	2.25	1.58	5.51	0.30	56.26	0.46	11.37
H5	13.57	1.09	6.16	2.97	2.02	1.62	4.04	0.32	58.04	0.47	9.55

注：LOI为烧失量。H2层位孔深为15 cm；H5层位孔深为55 cm。TFe₂O₃代表总铁含量。

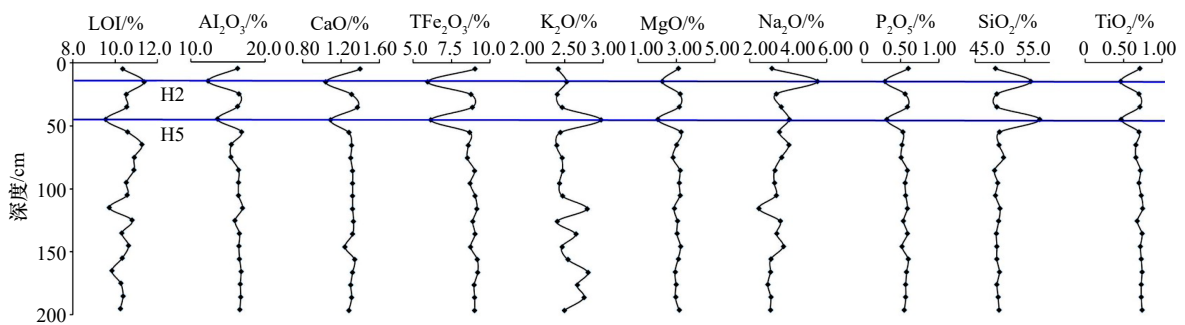


图 2 GC11 岩心主量元素垂直分布特征

Fig. 2 Vertical distribution characteristics of main elements in the Core GC11

表 4 GC11 岩心微量元素和稀土元素含量 (10⁻⁶)
Tab. 4 Contents of trace elements and rare earth elements in the Core GC11 (10⁻⁶)

	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Hf	In	Li	Mo	Nb	Ni
平均值	1 631	205.67	41.06	5.16	441.72	24.09	5.01	0.14	59.54	57.01	13.12	516.67
最大值	2 250	224.00	51.00	5.49	474.00	25.50	5.40	0.16	71.20	68.20	14.30	556.00
最小值	1 200	182.50	38.00	4.77	386.00	22.20	4.50	0.13	51.20	33.00	11.80	467.00
标准差	267	9.15	2.69	0.19	22.77	0.94	0.23	0.01	5.67	7.76	0.64	24.14
H2	1 480	136.50	27.00	4.39	286.00	16.70	3.50	0.10	38.60	20.40	9.90	342.00
H5	1 205	136.50	27.00	5.50	293.00	18.70	4.20	0.11	42.90	20.60	11.40	323.00

	Pb	Rb	Sc	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zn	Zr
平均值	80.39	83.04	25.89	202.78	0.92	19.81	2.27	125.61	9.19	146.39	194.39
最大值	89.30	90.60	27.90	215.00	1.09	22.30	2.46	133.00	10.10	152.00	211.00
最小值	72.70	78.60	23.40	190.00	0.77	17.70	1.98	115.00	8.20	137.00	177.00
标准差	4.56	3.09	1.35	7.09	0.10	1.52	0.14	4.97	0.60	4.82	9.25
H2	65.80	83.30	19.20	162.00	0.79	17.75	2.03	84.00	9.10	112.00	129.00
H5	69.10	107.50	18.50	159.50	0.94	21.70	2.58	82.00	9.00	106.00	145.00

注: H2层位孔深为15 cm; H5层位孔深为55 cm。

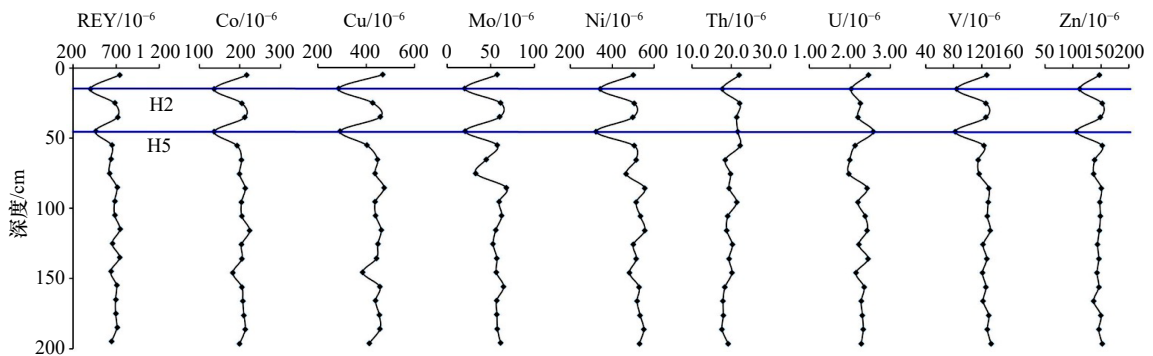


图 3 GC11 岩心部分微量元素和稀土元素垂直分布特征

Fig. 3 Vertical distribution characteristics of trace elements and rare earth elements in the Core GC11

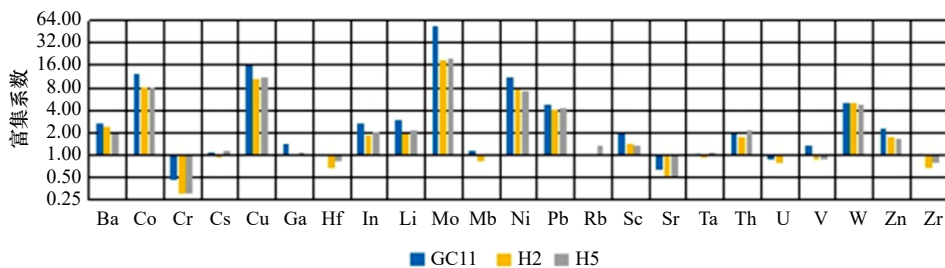


图 4 GC11 岩心微量元素平均富集系数

Fig. 4 The average enrichment factors of trace elements in the Core GC11

H2 层位孔深为 15 cm; H5 层位孔深为 55 cm

H2:15 cm below seafloor; H5: 55 cm below seafloor

亲石的微量元素如 Ga、Cs、Hf、Nb、Rb、Sc、Ta、U、V、Zr 等其富集系数多与 1 接近, 一般认为, 这些元素大多来自碎屑物质, 这与深海黏土的基本成分是一致的。

4.1.3 稀土元素富集特征

沉积物岩心中稀土元素表现为明显的富集(图 5), 富集程度最高的是 Gd, 富集系数为 7.1, Y 的富集程

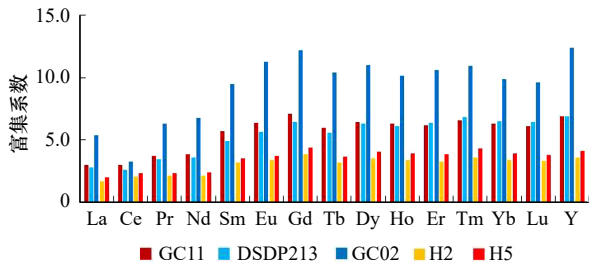


图 5 GC11、DSDP213 和 GC02 岩心稀土元素平均富集系数及比较

Fig. 5 Average enrichment factor and comparison of rare earth elements in GC11, DSDP213 and GC02 cores

GC11 岩心 H2 层位孔深为 15 cm; H5 层位孔深为 55 cm
H2:15 cm below seafloor; H5: 55 cm below seafloor

度仅次于 Gd, 总体来说, 中、重稀土的富集系数要明显高于轻稀土的富集系数, 中稀土和重稀土富集的特征显著, 这和太平洋发现的富稀土深海黏土中的稀土元素特征一致。稀土元素在沉积剖面上分布均匀, 在 H2 和 H5 层位上富集系数明显低于其他层位。与印度洋已有的其他沉积物岩心比较, 本次研究中 GC11 沉积物中稀土元素的富集系数要明显低于邻近的 GC02 岩心, 而与东印度洋沃顿海盆 DSDP213 岩心的相当, 见图 5。

4.2 稀土元素特征值和配分模式

岩心沉积物中稀土元素的特征值见表 5。总的来说, 稀土元素的特征值在剖面上基本一致, GC11 剖面

表 5 稀土元素特征值 (澳大利亚后太古代平均页岩 (PAAS) 归一化, PAAS 数据参考文献 [10])

Tab. 5 Rare earth elements characteristic values (post-Archean Australian Shale (PAAS) normalized, PAAS data refer to reference[10])

	层位/cm	$\sum REY/10^{-6}$	δCe	δEu	$(La/Gd)_N$	$(La/Yb)_N$	LREE/MREE	LREE/HREE	MREE/HREE
H1	0~10	735.56	0.87	1.08	0.40	0.53	4.25	13.07	3.07
H2	10~20	400.64	1.06	1.04	0.41	0.58	4.85	15.64	3.23
H3	20~30	679.22	0.89	1.07	0.39	0.52	4.33	13.24	3.06
H4	30~40	711.97	0.88	1.10	0.43	0.56	4.44	13.77	3.10
H5	40~50	457.12	1.06	1.02	0.43	0.58	4.92	15.31	3.11
H6	50~60	647.70	0.88	1.07	0.40	0.55	4.36	13.65	3.13
H7	60~70	636.13	0.91	1.08	0.40	0.56	4.45	14.23	3.20
H8	70~80	619.32	0.93	1.11	0.40	0.59	4.45	14.57	3.27
H9	80~90	707.86	0.85	1.08	0.41	0.54	4.25	13.16	3.09
H10	90~100	680.30	0.89	1.06	0.41	0.55	4.37	13.62	3.12
H11	100~110	682.17	0.83	1.07	0.39	0.51	4.12	12.70	3.09
H12	110~120	742.74	0.84	1.08	0.40	0.57	4.24	13.75	3.24
H13	120~130	651.93	0.89	1.08	0.38	0.51	4.20	12.97	3.09
H14	130~140	738.42	0.84	1.12	0.40	0.55	4.26	13.48	3.16
H15	140~150	635.25	0.88	1.10	0.40	0.52	4.36	13.29	3.04
H16	150~160	705.34	0.80	1.07	0.39	0.53	4.14	12.96	3.13
H17	160~170	691.36	0.85	1.11	0.41	0.56	4.26	13.46	3.16
H18	170~180	692.79	0.86	1.10	0.42	0.58	4.44	14.05	3.16
H19	180~190	707.43	0.85	1.13	0.42	0.58	4.38	13.92	3.18
H20	190~200	644.98	0.85	1.07	0.39	0.53	4.18	13.13	3.14
Min	/	400.64	0.80	1.02	0.38	0.51	4.12	12.70	3.04
Max	/	742.74	1.06	1.13	0.43	0.59	4.92	15.64	3.27
Ave	/	658.41	0.89	1.08	0.40	0.55	4.36	13.70	3.14
GC02	/	1072.17	0.56	1.13	0.42	0.63	3.72	12.02	3.24
DSDP213	/	628.22	0.81	1.08	0.41	0.49	4.21	11.60	2.77

上轻、中稀土分馏作用和轻、重稀土分馏作用明显, $(La/Gd)_N$ 和 $(La/Yb)_N$ 的变化范围分别为 0.38~0.43 和 0.51~0.59, 中稀土元素相对最为富集, 表明不同层位的样品之间稀土元素的分馏程度差异微弱。但是在 H2 和 H5 层位上有显著差异, 具体表现在: (1) δCe 在 H2 和 H5 中均为 1.06, 略大于 1, 而在其他层位中均小于 1, 在 0.80~0.93 之间, 总体上各个样品 Ce 异常较弱; (2) δEu 异常总体都较弱, 在 1.02~1.13 之间。H2 和 H5 层位上 δEu 具有最低值, 分别为 1.04 和 1.02。

总体看来, GC11 岩心 $\sum REY$ 、 δCe 、 $(La/Gd)_N$ 和 $(La/Yb)_N$ 的变化范围均与东印度洋沃顿海盆的 DSDP213 岩心的富稀土深海黏土较为相似^[12], 比较相邻海域的 GC02 岩心, 其 Ce 负异常程度明显要高得多, $\sum REY$ 也明显高得多。GC02 岩心的 $(La/Yb)_N$ 平均值为 0.63, 均高于 GC11 和 DSDP213 岩心的。但是 LREE/HREE 为 12.02, 低于 GC11 岩心的 13.70, 但是高于 DSDP 岩心的 11.60, 并且 GC02 具有最高的 MREE/HREE 值, 为 3.24, 表明 GC02 站位的中重稀土富集程度均大于 GC11 岩心。

岩心不同层位沉积物的稀土元素的配分模式见图 6。可以看出, 除了富集程度不同之外, GC11 和

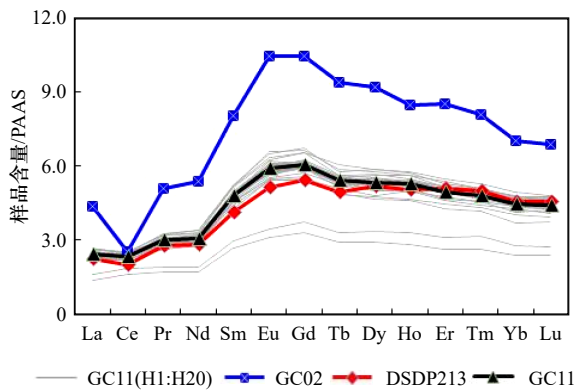


图 6 样品稀土元素相对澳大利亚后太古代平均页岩(PAAS)归一化配分模式及与其他区域富稀土深海黏土的比较

Fig. 6 Sample vs. post-Archean Australian Shale (PAAS) normalized partitioning pattern of rare earth elements and comparison with other regions of rare earth-rich deep sea clay

GC11 不包括 H2 和 H5 层位; GC02 位于中印度洋洋盆; DSDP213 位于东印度洋沃顿海盆; 以上数据均为沉积岩心的平均值, 见参考文献 [5, 12]

GC11 does not include H2 and H5 horizons; GC02 is located in the central Indian Ocean Basin; DSDP213 is located in the Wharton Basin of the east Indian Ocean; the above data are average values of sedimentary cores, see references [5, 12]

GC02 岩心, 以及 DSDP213 岩心的归一化模式没有很大不同, 都表现为显著的中稀土富集的特征, 中稀土富集程度略微大于 DSDP213 岩心的富稀土深海黏土, 但是明显小于 GC02 岩心的, 富集型式与 GC02 的富稀土深海黏土更加相似一些, 表明 3 个岩心的富稀土深海沉积在稀土元素的物质来源和富集机制上应该存在着一致性。

5 讨论

5.1 稀土元素的载体矿物

已有的研究多认为生源磷灰石(赋存于鱼牙等物质中)是富稀土深海黏土中稀土元素的重要载体矿物^[12-14]。本岩心结果表明, 在所有的主量元素中, P_2O_5 与 $\sum REY$ 的正相关程度最高(图 7a), 进一步支持了生源磷灰石作为稀土元素载体矿物的观点。

GC11 岩心沉积物中 CaO/P_2O_5 的比值在 2.23~3.47 之间, 平均值为 2.45; 若剔除 H2 和 H5 层位的数据, 则平均值为 2.34, 高于邻近海域 GC02 岩心的平均值 2.05(剔除明显热液混染的层位), 以及 DSDP213 岩心 UNIT 2 的平均值(2.13)^[12]; 这表明印度洋已经发现的富稀土深海沉积物中 CaO/P_2O_5 比值略高于钙氟磷灰石中的比值 1.62, 在鱼牙骨等生物磷灰石中的 CaO/P_2O_5 比值的分布范围内, 并且 CaO/P_2O_5 的比值越高, REY 比值明显降低(图 8), 表明鱼牙骨等钙氟磷灰石是稀土元素的主要载体。

$\sum REY$ 与 TFe_2O_3 和 MnO 均存在一定的相关性(图 7b, 图 7c), 指示铁锰悬浮颗粒在海水中扩散的时候可能吸收了一定的稀土元素, 为稀土元素的富集做了一定的贡献, 但与典型的中印度洋洋盆锰结核相比, 后者具有明显的 Ce 正异常^[15], 与沉积物岩心中 Ce 负异常显然不同, 因此铁锰氧化物应该不是主要的稀土元素载体矿物。

由于富集稀土元素的深海黏土往往具有与钙十字沸石共生的现象, 因此, 很长一段时间内, 钙十字沸石被认为是稀土元素可能的载体矿物, 富稀土沉积物中 K_2O 往往与 $\sum REY$ 具有较高的正相关^[2] 似乎也为钙十字沸石作为稀土元素的载体矿物提供了佐证。Kon 等^[13] 对单个的钙十字沸石进行了 LA-ICP-MS 分析, 发现在富稀土深海黏土中, 钙十字沸石的稀土元素含量很低, 认为深海黏土中稀土元素与钙十字沸石共生很可能与两者都发育在极慢速的沉积环境有关。并且, 综合不同区域的文献资料, 可以发现 K_2O 与 $\sum REY$ 的相关性差异巨大, 有的甚至是负相关^[5]。在本研究中, 岩心剖面上 K_2O 与 $\sum REY$ 几乎表现为不

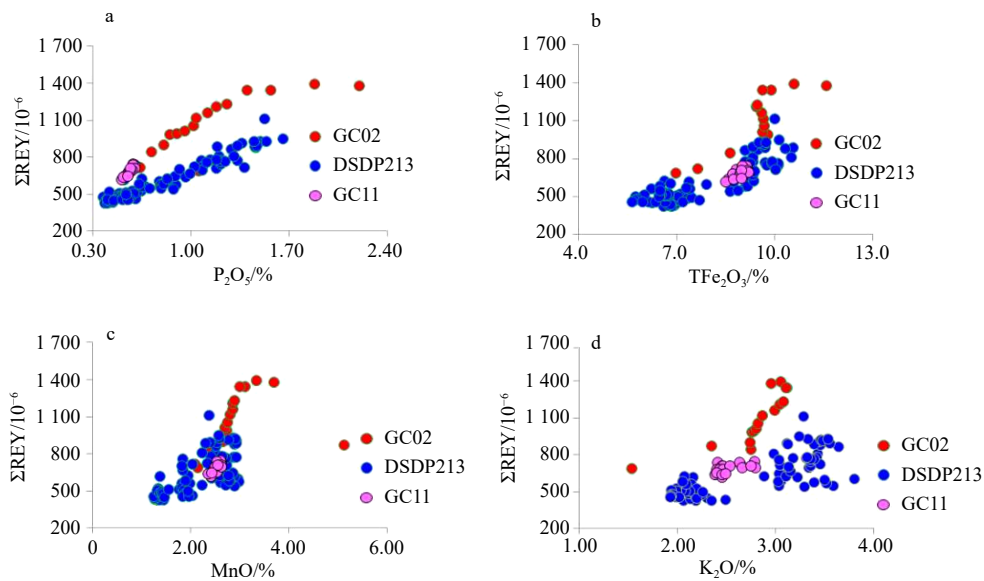


图 7 主要元素与 Σ REY 的散点图(GC11 岩心不包括 H2 和 H5 层位)

Fig. 7 Scatter plot of the main element and Σ REY (Core GC11 excludes H2 and H5 horizons)

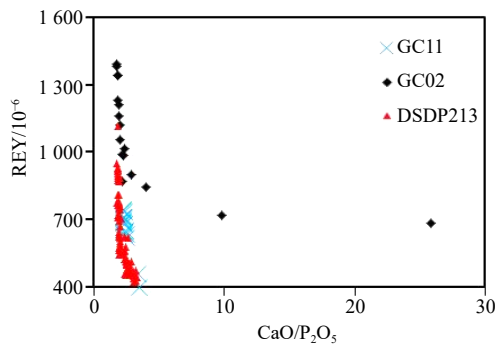


图 8 印度洋不同沉积物岩心富稀土深海沉积中 CaO/P₂O₅ 比值比较

Fig. 8 Comparison of CaO/P₂O₅ ratios in rare earth-rich deep sea sediments from different sediment cores in the Indian Ocean

相关,也质疑了钙十字沸石与稀土元素的可能相关性,见图 9。

5.2 物质来源

本研究采用特征元素比值对 GC11 沉积物可能的物质来源进行探讨,以获得不同物质来源对沉积物中稀土元素富集程度以及归一化模式特征的影响。

一般认为,对于深海黏土,过剩铝(Al_{ex})可以指示火山组分,过剩硅(Si_{ex})一般认为可以指示硅质生物组分,Ti 的含量一般认为可以指示陆源组分^[16]。计算表明,只有 H2 和 H5 这 2 个样品存在 Si_{ex} ,但这两个样品 Σ REY 最低,指示硅质生物沉积稀释了沉积物中稀土元素含量。图 9 分别展示了 Σ REY 与 Al_{ex} 和 TiO_2 的散点图,可以看到 TiO_2 与 Σ REY 呈弱的正相关,而 Al_{ex} 与 Σ REY 几乎不相关,指示陆源物质对稀土元素的贡献可能有一定的影响,但是这种影响是微弱的,而火山物质对稀土元素的贡献似乎也并不明显。Mascarenhas-Pereira 和 Nath^[17] 在分析中印度洋洋盆沉积物时采用 Co/Zn 来判断沉积物是否受热液影响,其原理是 Co 是典型的海洋自生元素,而 Zn 可能来自热液。本研究中所有样品的 Co/Zn 比值都在 1.22~1.52 之间,全部大于 1,可见热液对岩心的影响是不明显的。因此,热液应该不对岩心稀土元素的富集起重要贡献。

一般认为, Y/Ho 比值是区分黏土矿物来源的有

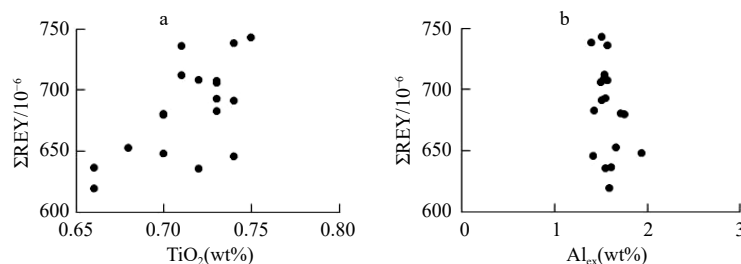


图 9 TiO_2 、过剩铝(Al_{ex})与 Σ REY 的散点图(不包括 H2 和 H5 层位;过剩元素的计算方法参考文献 [16])

Fig. 9 Scatter plot of TiO_2 , Al_{ex} and Σ REY (excludes H2 and H5 horizons; calculation method for excess elements refer to referenc[16])

效指标。相比较水柱中稳定存在的Y元素, Ho很容易被清扫进入沉积物,造成海水中的Y/Ho可达60~70,约2倍于陆源硅铝质碎屑沉积物(25~30)^[18-19]。本研究表明GC11岩心中Y/Ho变化为25.6~29.5,平均值为27.6,远远低于海水的Y/Ho值,而与陆源碎屑沉积物的接近,略低于东印度洋沃顿海盆DSDP213站位富稀土层位中(Y/Ho变化为24.9~31.37,平均值为28.3),明显低于GC02岩心(Y/Ho变化为29.7~33.4,平均值为31.0),见图10。Zhang等^[20]的研究认为,不同富稀土深海沉积的Y/Ho比值可能与沉积物的物源差异有关,并且可能对其中稀土元素的富集程度和稀土元素特征值产生影响。Yasukawa等^[12]结合Fe₂O₃数据,认为相比较太平洋低铁的富稀土深海沉积,沃顿海盆富稀土沉积中有Fe₂O₃相对富集的现象,可能代表了陆源物质的输入,对古地理的重构表明该区域当时存在着南部非洲来源的陆源风尘输入,同时可能还受火山碎屑物质的影响。GC11和DSDP213以及GC02的Y/Ho比值差异可能表明,相比较GC02岩心的富稀土深海沉积,GC11和DSDP213沉积物中更多地受到了陆源碎屑物质的影响,轻稀土亏损相对较弱,中、重稀土富集程度略低,δCe负异常不显著。

目前,鱼类的牙齿、骨屑等生源磷灰石作为富稀土深海沉积中稀土元素的主要载体矿物已经得到学界的普遍认同^[12-14, 20]。已有的研究表明,生物活体中稀土元素的含量可忽略不计,生源磷灰石要富集如此规模的稀土元素可能与沉积期后的早期对海水和沉积物孔隙水中稀土元素的快速吸附过程有关。并且越来越多的证据表明,可能是沉积物孔隙水,而不是海水,是稀土元素的直接来源^[21-22]。

6 结论

本次研究基于中印度洋洋盆沉积物GC11岩心的主微量以及稀土元素检测数据,开展了富稀土黏土中稀土元素特征分析,并进一步探讨稀土元素的可能来源以及影响沉积物中稀土元素富集特征的可能影响

参考文献:

- [1] Piper D Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(7): 1007-1022.
- [2] 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.
- [3] 朱克超, 任江波, 王海峰. 太平洋中部富REY的深海沉积物的地球化学特征及化学分类[J]. *矿物学报*, 2015, 35(S1): 807. Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng. Geochemical characteristics and chemical classification of REY-rich pelagic sediments from the central Pacific Ocean[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35(S1): 807.
- [4] 朱克超, 任江波, 王海峰. 太平洋中部富REY深海沉积物的地球化学特征及化学分类[J]. *地球学报*, 2016, 37(3): 287-293.

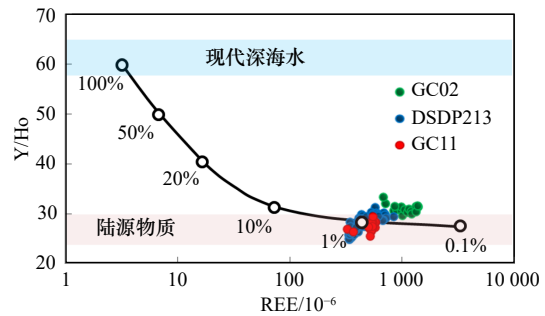


图10 GC11岩心中Y/Ho-REE散点图及与GC02、DSDP213岩心的比较

Fig. 10 Y/Ho-REE scatter plot in GC11 core and comparison with GC02 and DSDP213 cores

因素,结果表明:(1)GC11岩心中稀土元素含量除了H2和H5层位,稀土元素总量 \sum REY在619.32~742.74 μ g/g之间,中、重稀土元素的平均富集系数明显大于轻稀土,与DSDP213站位基本一致,略低于邻近海域的GC02。(2)研究区域内快速的硅质生物沉积对稀土元素以及其他微量元素具有明显的稀释作用。(3)稀土元素的主要载体矿物可能是生源磷灰石。铁锰氧化物可能携带了部分稀土元素,但不是稀土元素的主要载体矿物。沉积物中不同的物质来源可深刻影响其中稀土元素的富集程度和特征,相比较邻近海域的GC02岩心,GC11岩心中陆源成分可能更多些,由此造成其相对较低的稀土元素含量,不太显著的Ce负异常,以及中、重稀土元素富集程度相对较低。

GC11岩心中富含稀土元素的发现,是继岩心GC02之后,在印度洋洋盆中部关于富稀土深海沉积的又一发现,表明在印度洋洋盆中部可能广泛分布着富集稀土元素的深海黏土。虽然可能由于陆源物质的混入,造成了两根岩心中稀土元素特征值的细微差异,但是不同站位稀土元素富集的地球化学特征具有一致性,表明了稀土元素在研究区域内相同的富集机制,有可能成为潜在的稀土元素矿产资源。

- Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng. Geochemical characteristics and chemical classification of REY-rich pelagic sediments from the central Pacific Ocean[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2016, 37(3): 287–293.
- [5] 黄大松. 中印度洋洋盆沸石型深海粘土地球化学特征及其对稀土元素富集过程的指示意义[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Huang Dasong. Geochemical characteristics zeolite clay from the central Indian Ocean Basin and the implications for enrichment process of REY[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [6] Mukhopadhyay R. Post-Cretaceous intraplate volcanism in the central Indian Ocean Basin[J]. *Marine Geology*, 1998, 151(1/4): 135–142.
- [7] Iyer S D. Evidences for incipient hydrothermal event(s) in the central Indian Basin: a review[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(1): 77–86.
- [8] Nath B N, Roelandts I, Sudhakar M, et al. Rare Earth element patterns of the central Indian Basin sediments related to their lithology[J]. *Geophysical Research Letters*, 1992, 19(12): 1197–1200.
- [9] 翟世奎. 海洋地质学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2018.
Zhai Shikui. *Marine Geology*[M]. Qingdao: China Ocean University Press, 2018.
- [10] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169–200.
- [11] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[M]//Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2003: 1–64.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1–14.
- [16] Pattan J N, Jauhari P. Major, trace, and rare earth elements in the sediments of the central Indian Ocean Basin: Their source and distribution[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2001, 19(2): 85–106.
- [17] Mascarenhas-Pereira M B L, Nath B N. Selective leaching studies of sediments from a seamount flank in the central Indian Basin: Resolving hydrothermal, volcanogenic and terrigenous sources using major, trace and rare-earth elements[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 121(1/4): 49–66.
- [18] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557–1565.
- [19] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2(4): 1021–1024.
- [20] Zhang Xiaoyu, Tao Chunhui, Shi Xuefa, 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.
- [21] Bright C A, Cruse A M, Lyons T W, et al. Seawater rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(6): 1609–1624.
- [22] Trotter J A, Barnes C R, McCracken A D. Rare earth elements in conodont apatite: Seawater or pore-water signatures?[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 462: 92–100.

The geochemical characteristics of rare earth elements rich deep sea deposit of Core GC11 in central Indian Ocean Basin

Zhang Xiaoyu^{1,2}, Huang Mu^{3,4}, Shi Xuefa^{3,4}, Huang Dasong¹

(1. School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China; 3. Key Laboratory of Marine Sedimentary and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 4. Laboratory for Marine Geology and Environment, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China)

Abstract: Measurement of major elements, trace elements and rare earth elements (REY) for sediment Core GC11 collected in the central Indian Ocean Basin were performed. Based on the analysis of interelemental correlation, REY enrichment and post-Archean Australian Shale (PAAS) normalization style, the factors impacting the REY enrichment are discussed. The study suggests that: the total amount of REY varies from 400.64×10^{-6} to 742.74×10^{-6} , with an average of 658.41×10^{-6} , which is slightly lower than that of Core GC02, however, is equivalent to that of the zeolite-bearing rich deep-sea deposit in the Core DSDP213. The sediment exhibits distinct negative abnormal δCe and lower $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ of 0.42, with obvious positive correlation between REY and P_2O_5 . The average value of $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio is 2.3, demonstrating that the bio-apatite may be the main host mineral of REY. Although there is positive correlation between REY and Fe and Mn, hydroxyl hydrate of Fe and Mn have low impact to the enrichment of REY for the distinct negative abnormal δCe . The mixture with the terrigenous materials maybe the main cause inducing the differences of REY enrichment degree, δCe and PAAS normalization style.

Key words: REY rich deep sea deposit; REY geochemical characteristics; material sources; central India Ocean Basin; Core GC11