

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, doi:10.12284/hyxb2022135

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, doi:10.12284/hyxb2022135

中印度洋海盆富稀土沉积地球化学特征及富集机制研究

孙懿^{1,2,3}, 石学法^{1,2*}, 鄢全树^{1,2}, 刘希军^{3*}, 于森^{1,2}, 黄牧^{1,2}, 毕东杰^{1,2}, 李佳^{1,2}, 朱爱美^{1,2}, 高晶晶^{1,2}, 汪虹敏^{1,2}, 张兆祺^{1,2,3}

(1. 自然资源部第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 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; 3. 桂林理工大学 广西隐伏金矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 本文对中印度洋海盆深海富稀土沉积区两根柱样 GC02 和 GC06 开展了沉积物涂片观察, X-射线衍射分析, 主量、微量和稀土元素分析, 以及单矿物原位微区地球化学分析等, 探讨了其地球化学特征、物质来源及稀土元素 (REY) 的富集机制。结果表明, GC02 柱状沉积物类型为钙质黏土和沸石黏土, GC06 柱状沉积物类型为钙质黏土、含沸石黏土和沸石黏土。稀土元素主要在含沸石黏土和沸石黏土中富集。北美页岩标准化 (NASC) 配分模式指示沉积物的 REY 主要来源于海水, 矿物学和地球化学等特征表明该地区沉积物陆源组分可能主要源于澳大利亚的风尘物质。元素相关性和 CaO/P₂O₅ 比值等指示了深海富稀土沉积中 REY 的主要赋存矿物为生物磷灰石 (鱼牙/骨等), 其次为铁锰微结核。本文总结和探讨了深海富稀土沉积的形成机制, 完善了深海富稀土沉积形成过程的概念模型。

关键词: 中印度洋海盆; 富稀土深海沉积物; 地球化学; 稀土来源; 赋存矿物; 富集机制

中图分类号: P736.21*2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)11-0042-21

1 引言

2011年, Kato等^[1]发现中北太平洋区和东南太平洋区的部分深海沉积物中富含稀土元素 (REY, 包括 REE 和 Y), 推断其资源量可能远远超过全球的陆地稀土储量, 随后许多学者对太平洋深海富稀土沉积物展开了大量的研究^[2-11]。迄今, 关于太平洋富稀土沉积的沉积物类型和分布规律, 稀土元素的赋存矿物、来源、富集机制和影响因素等方面的研究取得了不

少进展。已有研究表明, 太平洋富稀土沉积物类型主要为沸石黏土和远洋黏土^[1-2, 6, 12-16], 广泛分布在深海盆地^[17]。前人研究表明沉积物中 REY 的主要赋存矿物包括生物磷灰石^[11-14, 18-20]、黏土矿物^[21-22]、热液成因的微结核^[1]以及水成/成岩微结核^[23]等。关于印度洋深海富稀土沉积的研究较少。随着研究的深入, 科学家们发现印度洋的深海富稀土沉积在矿物学特征、地球化学特征、REY 特征等方面与太平洋的深海富稀土沉积特征具有高度的相似性。例如, Yasukawa

收稿日期: 2022-03-14; 修订日期: 2022-05-25。

基金项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项 (2021QNLMO20003-1); 国家自然科学基金 (91858209, 41706061); 中国大洋矿产资源研究项目 (DY135-R2-1-01); 泰山学者攀登计划项目 (tspd20181216); 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室开放基金资助项目 (MGQNLMO201901)。

作者简介: 孙懿 (1996—), 男, 河北省沧州市人, 研究方向为地质资源与地质工程。E-mail: sunyij_777@163.com

* **通信作者:** 石学法 (1965—), 男, 山东省昌邑市人, 研究员, 研究方向为海洋沉积和成矿作用。E-mail: xfshi@fio.org.cn; 刘希军 (1980—), 男, 甘肃省张掖市人, 教授, 研究方向为元素/同位素地球化学, 地幔动力学和火成岩岩石学。E-mail: xjunliu@glut.edu.cn

等^[24-25]认为印度洋区的深海富稀土沉积的稀土元素总量(ΣREY)与中北太平洋区富稀土沉积区的 ΣREY 相似,REY的富集与生物磷灰石和水成微结核有关。石学法等^[17]初步划分了包括印度洋在内的4个深海稀土成矿带,认为深海富稀土沉积在全球深海盆地中广泛存在。本文以中国大洋第34和39航次在中印度洋海盆南部获取的GC02和GC06两个柱状沉积物为研究对象,开展了矿物学和地球化学测试分析,并与印度洋不同区域的柱状沉积物特征进行了对比,查明了REY主要赋存矿物相为生物磷灰石和微结核,探讨了富稀土沉积物的形成机制,总结和改善了中印度洋富稀土沉积物富集的概念模型。

2 地质背景

中印度洋海盆位于印度洋中脊的东部,90°E海岭的西侧,印度板块和孟加拉湾海底扇的南部(图1),面积为 $7 \times 10^6 \text{ km}^2$,水深为4 500~5 600 m^[26]。

受控于陆源物质输入和碳酸盐补偿深度(CCD)等因素的影响,中印度洋海盆表层沉积物类型呈现南北分带^[27]。中印度洋海盆北部(5°S以北)靠近大陆架,主要为河流输入的印度次大陆沉积物^[28];在5°~15°S区域,平均水深在5 000 m以下,钙质生物碎屑和陆源碎屑沉积影响较小,主要为硅质软泥沉积;15°S以南不再受北部陆源物质浊流输入的影响^[29-30],且该区域水深大于5 000 m,在CCD之下,受钙质沉积的影响较小,主要为深海黏土沉积。中印度洋海盆南部地区沉积速率整体较低,为0.8~1.5 mm/ka^[31]。

风可携带、搬运陆源粉尘物质入海。印度洋10°S以南,全年受东南信风的影响;10°S以北,季风呈季节性的风向变化^[32]。Maher等^[33]通过观察卫星吸收气溶胶指数绘制了全球沙尘的主要输送路径,与盛行季风风向几乎一致(图1a)。

3 样品与方法

本文研究的两站沉积物采样点相距352 km,均位于东南印度洋中脊东北侧500 km左右(图1)。GC02柱状岩心(经纬度坐标为21.38°S,75.47°E,采样水深为4 391 m,样长3.00 m)和GC06柱状岩心(经纬度坐标为21.97°S,78.82°E,采样水深为4 627 m,样长2.52 m)分别为“大洋一号”科考船在大洋34航次(2015年)和大洋39航次(2016年)利用重力柱状采样器所采集。两站柱状沉积物均为深褐色深海黏土,结构均一。对两柱状沉积物分别以10 cm间隔取样,每个样品层厚2 cm。对GC02、GC06柱状沉积物进行了涂片鉴定、

主量元素、微量元素和稀土元素测试分析。选取GC06站位进行X-射线衍射(XRD)分析,并挑选其主要层位的鱼牙、微结核和钙十字沸石开展了原位微区分析。

所有实验均在自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室完成。具体实验步骤如下:

(1)涂片制作。参考Rothwell^[34]的方法,取火柴头大小沉积物全岩样品,置于载玻片上,滴1~2滴蒸馏水后用牙签涂匀,烘干,将熔化的冷杉胶均匀涂抹在沉积物上,盖上盖玻片,并挤出气泡。

(2)X-射线衍射分析。将取得的散装样品分为两份。其中一份样品在冷冻干燥(温度在0°C以下)后,用玛瑙研钵研磨至全部粒径小于40 μm (约350目),在低于60°C的温度下烘干,冷却至室温后,采用D/max-2500 X-衍射仪测定。使用旋转阳极铜靶X-ray(Cu $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)对粉末样品进行测定。在2°/min,扫描0°~75°2 θ 的设定下进行,并使用MDI Jade6软件识别其主要矿物组成。矿物相对含量参考Biscaye^[35]对沉积物中矿物的计算方法(矿物含量=半峰宽 \times 衍射峰高 \times 相对因子)。

(3)地球化学分析。另一份样品在冷冻干燥后,在玛瑙研钵中研磨至全部粒径小于74 μm (约200目),待测。测试方法参考《海洋沉积物化学分析方法》(GB/T 20260-2006),精确称量0.05 g样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入1.5 mL HNO_3 和1.5 mL HF,在烘箱中190°C加热48 h。冷却后蒸干,加入1 mL HNO_3 蒸至湿盐状,再加入3 mL体积分数为50%的 HNO_3 和0.5 mL Rh内标溶液(1 mg/kg),在烘箱中150°C保持12 h,冷却后定容至50 mL,待进行主量元素测试。从中取出10 mL再次定容至20 mL,再进行微量、稀土元素测试。主量元素采用Thermo Fisher Scientific公司生产的iCAP6300型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定;微量元素和稀土元素采用Thermo Fisher Scientific公司生产的X Series 2型电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。采用国家标准物质GBW07309(GSD-9)、GBW07317和GBW07316进行监控,绝对误差控制在5%以下。

(4)电子探针分析。将获取的另一份样品过200目筛,残留样品随后烘干,在显微镜下挑选鱼牙/骨、微结核及沸石制备环氧树脂靶,根据Gao等^[36]描述的方法,进行电子探针测试。探针强度为15 kV,电流为10 nA,直径为1 μm ,分析误差小于2%。

(5)激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析。电子探针分析之后,用激光剥蚀系统在矿物相同部分进行激光取样。激光剥蚀系统为193 nm ArF准分子激

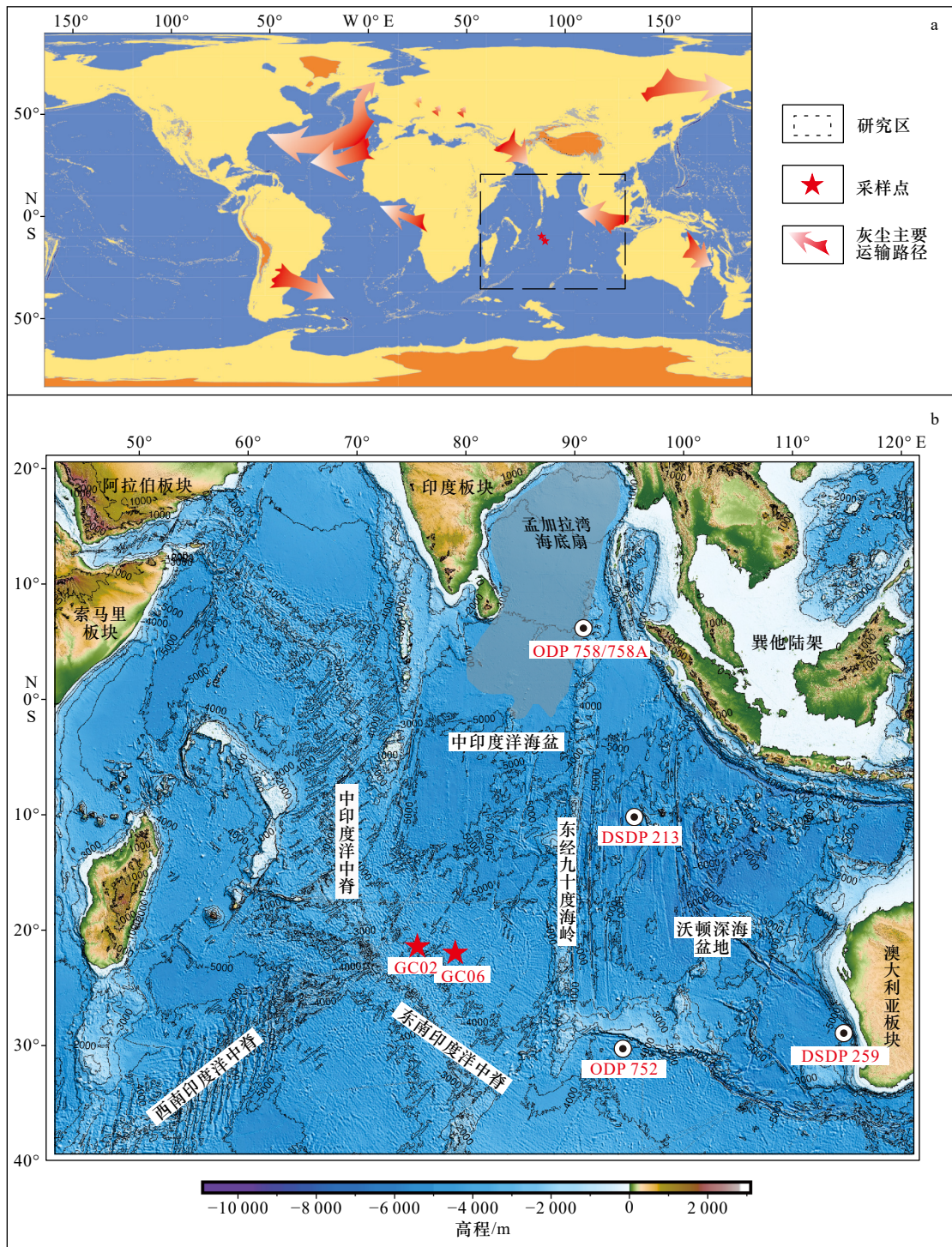


图 1 采样位置及研究区地质背景

Fig. 1 Sampling location and geological background of the study area

a. 全球主要风尘物质运输路径图(参考文献 [33]); b. 样品采样点位置图。底图数据来自 GEBCO (<http://www.gebco.net>)

a. Major global transport routes of eolian dust (refer to reference [33]); b. schematic diagram of the sampling positions. Base map data from GEBCO (<http://www.gebco.net>)

光剥蚀系统(GeoLasHD),通过 iCAP RQ 获得离子信号强度。实验过程中,斑点大小为 $32\ \mu\text{m}$,能量密度为 $5\ \text{J}/\text{cm}^2$,重复频率为 $5\ \text{Hz}$ 。外部校准样品为 NIST SRM 610, NIST SRM 612, BHVO-2G, BIR-1G, TB-1G

和 GSD-2G。使用 ICPMSDataCal-12 处理原始数据。元素分析的准确度大于 5%,精确度大于 10%。

稀土数据采用北美页岩(The North American Shale Composite, NASC)进行标准化,具体值见表 1。

表 1 北美页岩的稀土元素平均含量^[37]Table 1 Average value of the rare earth elements content in the North American shale^[37]

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
含量/(mg·kg ⁻¹)	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.2	27	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48

4 结果

4.1 沉积物类型

根据 GC02 和 GC06 柱状沉积物涂片鉴定结果(图 2), 确定 GC02 柱状沉积物类型主要为钙质黏土(黏土 50%~75%, 硅质生物 0%~25%, 钙质生物 25%~50%)和沸石黏土(黏土 75%~90%, 硅质生物 0%~25%, 钙质生物 0%~25%, 沸石含量 > 10%), GC06 柱状沉积物类型主要为钙质黏土(黏土 50%~75%, 硅质生物 0%~25%, 钙质生物 25%~50%)、含沸石黏土(黏土 75%~90%, 硅质生物 0%~25%, 钙质生物 0%~25%, 沸石含量 0%~10%)和沸石黏土(黏土 75%~90%, 硅质生物 0%~25%, 钙质生物 0%~25%, 沸石含量 > 10%)。

4.2 沉积物矿物组成

X-射线衍射图谱显示 GC06 柱状沉积物中含有伊利石、蒙脱石、石英、钙十字沸石、长石等矿物(图 3)。尽管涂片中可以明显看到大量的生物磷灰石(鱼牙/骨等), 然而 XRD 分析却没有明显的检测到, 一方面可能是由于样品中岩盐的峰值较高, 并且和磷灰石的峰(2 θ : 31.8~32.1)相近^[35], 掩盖掉磷灰石的峰。另一方面, 生物磷灰石是一种晶体结构高度无序并且晶格中元素可以被高度取代的矿物^[38], 因此结晶程度较差的生物磷灰石可能未被 XRD 分析检测到。

4.3 全岩地球化学特征

4.3.1 全岩主量元素特征

样品的主量元素特征值见表 2。GC02 和 GC06 柱状沉积物主量元素在纵向上的变化与沉积物类型有关(图 4)。除两个钙质黏土层外, 主量元素基本稳定。钙质黏土层最大的特征是 CaO 含量明显偏高, 变化范围为 3.32 wt%~21.82 wt%, 其他主量元素略微偏低。造成这种现象的原因是钙质黏土层含有较多的钙质生物碎屑(图 2), 导致了 CaO 的含量偏高, 其他主量元素的含量相对偏低。钙质黏土层 CaO 的高含量也导致了 CaO/P₂O₅ 的比值高于其他层位。由于 Σ REY 随深度的增加而增加, 我们可以推测在研究样品中 REY 的富集可能并未随埋藏过程而停止。

根据各主量元素和 Σ REY 之间的相关性分析(表 3), 不同类型沉积物主量元素和 Σ REY 的相关性存在差异。在钙质黏土中, MnO 和 Σ REY 的相关性最好, 相关系数 r 为 0.992, 其次是 P₂O₅, 相关系数 r 为 0.985; SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、K₂O、MgO、TiO₂ 和 Σ REY 的相关性系数 r 均在 0.6 以上; Na₂O 和 Σ REY 的相关性最差, 相关系数 r 为 0.300; CaO 和 Σ REY 呈负相关, 相关系数 r 为 -0.702。在含沸石黏土中, P₂O₅ 和 Σ REY 的相关性最好, 相关系数 r 为 0.978, 其次是 MnO、CaO 和 K₂O, 相关性系数 r 分别为 0.964、0.952 和 0.926; TFe₂O₃ 和 Σ REY 的相关性系数 r 为 0.668; SiO₂、Al₂O₃、MgO、Na₂O、TiO₂ 和 Σ REY 呈负相关。在沸石黏土中, P₂O₅ 和 Σ REY 的相关性最好, 相关系数 r 为 0.876, 其次是 K₂O 和 MnO, 相关性系数分别为 0.797 和 0.793; SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、TiO₂ 和 Σ REY 呈负相关。

4.3.2 全岩微量元素特征

如图 5 所示, 沉积物类型变化的地方, 微量元素有明显的变化。两站柱状沉积物整体上随深度的变化趋势基本一致, 大部分微量元素随深度的增加而增加, Th 随深度的增加而逐渐减少。V、Zn、Ni、Co、Cu、Mo、U、Zr 和 Hf 在纵向上的变化趋势和 Σ REY 的变化趋势相似。在沉积物中, δ Ce 小于 1, 随着深度的增加, δ Ce 呈现逐渐减小的趋势, 和 Σ REY 的变化趋势相反; δ Eu 大于 1, 随深度的增加逐渐增加, 和 Σ REY 的变化趋势基本相同。

4.3.3 全岩稀土元素特征

GC02 和 GC06 柱状沉积物的 REY 北美页岩 (NASC) 标准化配分模式图见图 6a。样品总体上均表现为 Ce 的负异常、中-重稀土略富集的“平坦型”配分模式。图 6b 显示了不同类型的沉积物中 Σ REY 存在明显差异, Σ REY 在沸石黏土、含沸石黏土、钙质黏土、硅质软泥和钙质软泥中逐渐降低。

4.4 矿物原位地球化学分析特征

鱼牙/骨、微结核的原位主量元素和稀土元素特征见表 4 至表 7。鱼牙/骨中的主要氧化物为 CaO (42.42 wt%~52.66 wt%) 和 P₂O₅ (32.63 wt%~41.02 wt%), 平均含量分别为 46.91 wt% 和 37.88 wt%。鱼牙/骨的 Σ REY 范围为 480.55~27 225.97 mg/kg。微结核中主

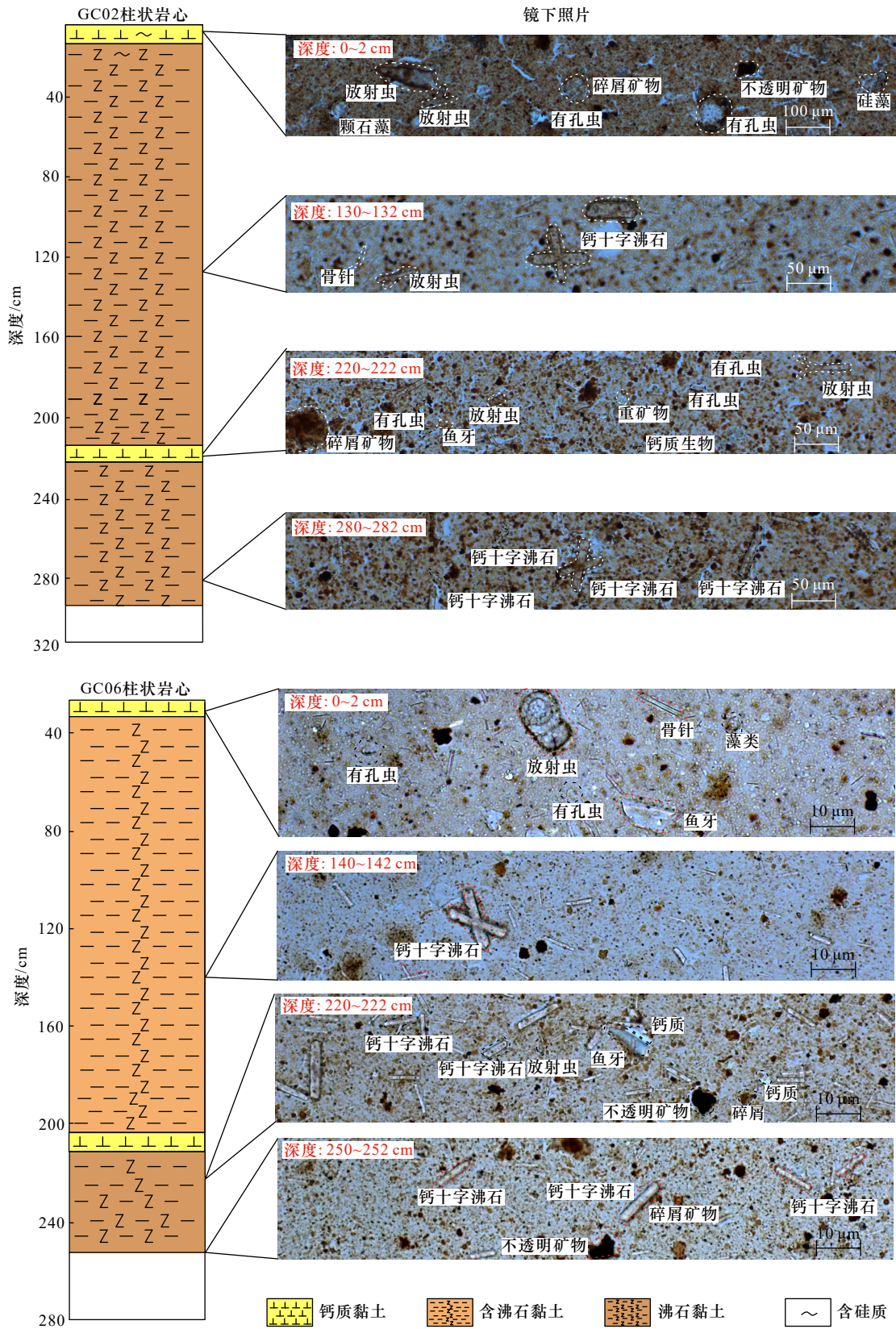


图2 GC02 和 GC06 柱状沉积物类型和典型涂片照片

Fig. 2 Core sediments types and typical smear photos of column cores GC02 and GC06

要的氧化物为 MnO (25.82 wt%~55.85 wt%) 和 FeO (0.61 wt%~23.01 wt%), 平均含量分别为 40.24 wt%

和 13.16 wt%。微结核的 Σ REY 范围为 177.31~2 109.70 mg/kg。

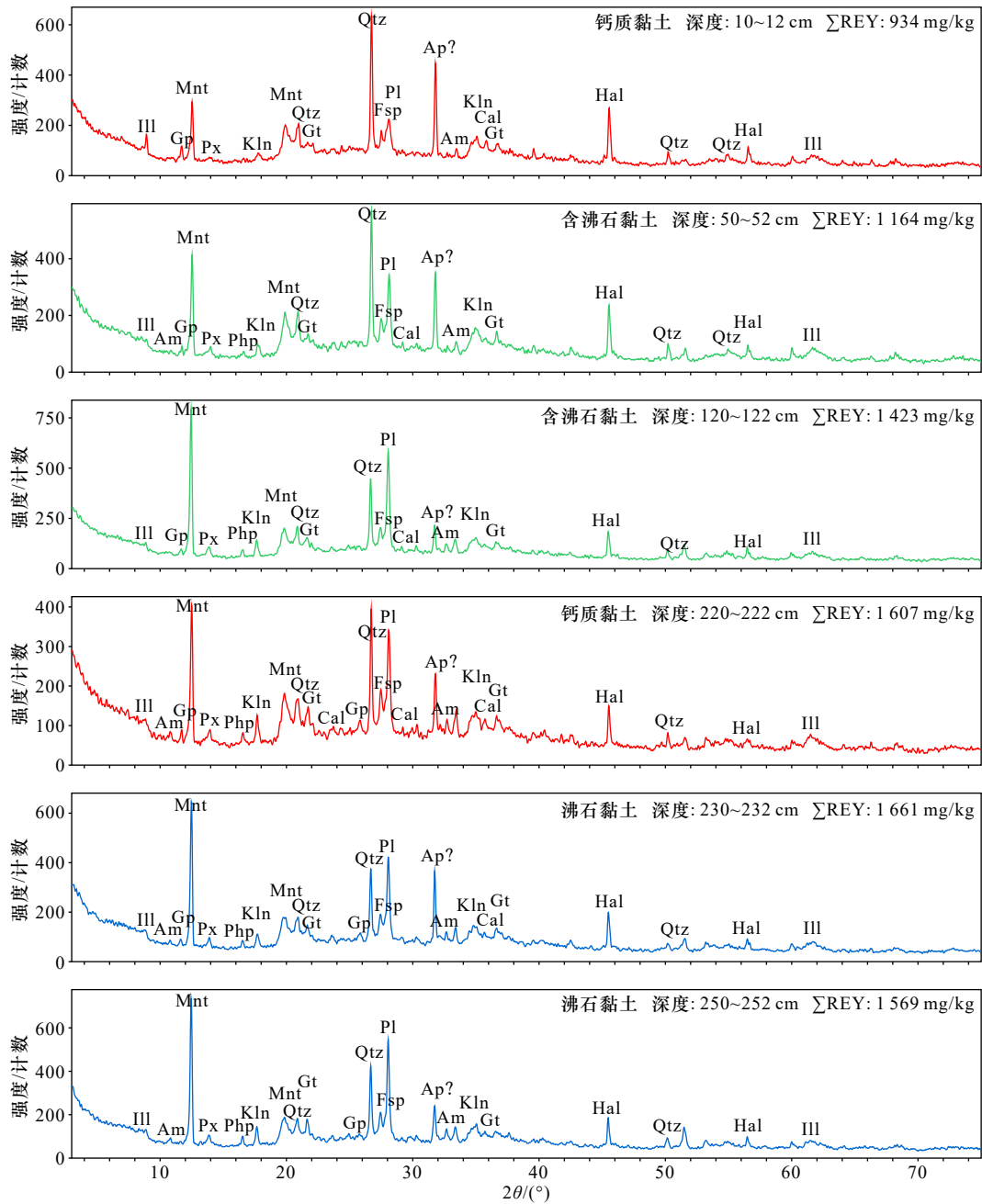


图3 GC06柱样沉积物X-射线衍射特征图

Fig. 3 X-Ray diffraction characteristics of sediment samples from GC06

Mnt: 蒙脱石; Qtz: 石英; Php: 钙十字沸石; Ill: 伊利石; Fsp: 钾长石; Pl: 斜长石; Gt: 针铁矿; Hal: 岩盐; Ap: 磷灰石; Px: 辉石; Am: 角闪石; Cal: 方解石; Kln: 高岭石; Gp: 石膏

Mnt: Montmorillonite; Qtz: Quartz; Php: Phillipsite; Ill: Illite; Fsp: Feldspar; Pl: Plagioclase; Gt: Goethite; Hal: Halite; Ap: Apatite; Px: Pyroxene; Am: Amphibole; Cal: Calcite; Kln: Kaolinite; Gp: Gypsum

5 讨论

5.1 黏土矿物的主要来源

蒙脱石/伊利石(M/I)反映了陆源黏土含量的大小,比值越小,则陆源黏土含量越高,火山蚀变源黏土含量越低^[39-41]。本研究的钙质黏土、含沸石黏土和沸石黏土中M/I的平均值分别为0.18、0.14和0.17。已

有研究表明大西洋沉积物中的M/I为0.29~0.55,几乎全为陆源黏土^[39],本文中的M/I小于大西洋中的M/I,可以推断样品中黏土主要以陆源黏土为主。

为探究风尘物质具体的来源,可用判别函数(DF)拟合判别^[42-43],表达式为

$$DF = (C_{1X}/C_{2X}) / (C_{1L}/C_{2L}) - 1, \quad (1)$$

式中, C_{1X} 、 C_{2X} 表示样品元素含量; C_{1L} 、 C_{2L} 表示目

表 2 样品主量元素特征值 (单位: wt%)

Table 2 Characteristic values of major element contents (unit: wt%)

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
钙质黏土	最小值	26.84	7.59	3.32	6.32	1.61	1.90	1.98	4.40	0.51	0.33
	最大值	42.54	12.66	21.82	11.26	2.85	2.99	3.71	5.96	1.93	0.57
	平均值	37.96	11.30	8.37	9.52	2.40	2.72	2.79	5.36	0.99	0.51
含沸石黏土	最小值	43.12	12.35	1.79	9.76	2.64	2.88	2.68	4.86	0.72	0.57
	最大值	45.62	13.74	2.55	10.77	2.99	3.15	3.39	5.81	1.39	0.68
	平均值	44.20	13.27	2.16	10.27	2.84	3.00	3.11	5.12	1.12	0.63
沸石黏土	最小值	40.06	11.75	2.06	10.61	2.62	2.75	3.10	4.86	0.98	0.53
	最大值	43.74	13.54	3.39	12.89	3.02	3.17	3.67	6.08	2.01	0.65
	平均值	41.80	13.08	2.38	11.82	2.82	3.00	3.35	5.39	1.30	0.60

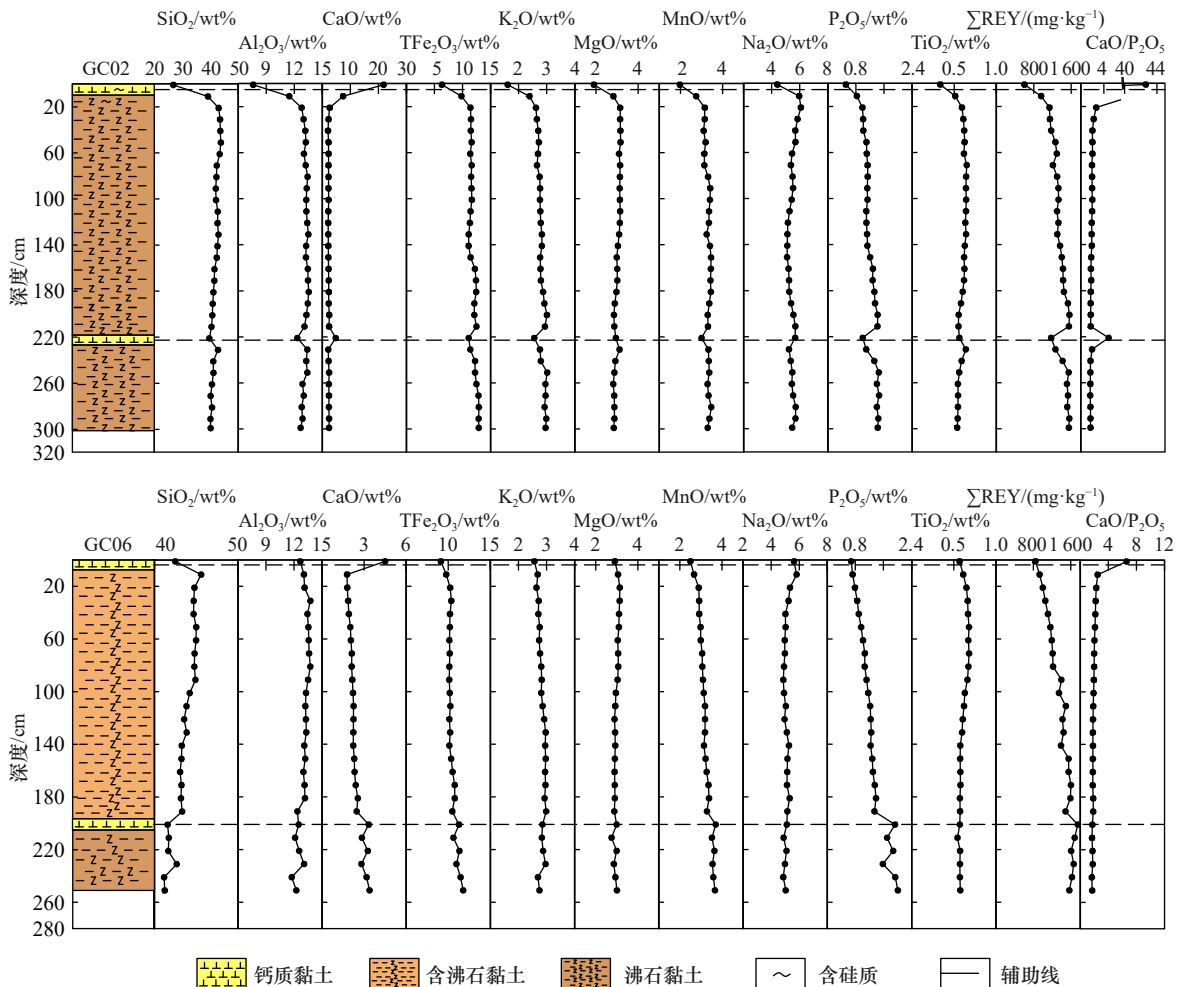


图 4 GC02 和 GC06 柱状沉积物主量元素和稀土元素总量随深度分布

Fig. 4 Major element and Σ REY (REE and Y) contents distribution with depth for sediment samples from GC02 and GC06

标物源元素含量。 $|DF| < 0.5$, 表明研究样品和目标物源相近, 且越接近 0, 则两种物质的源区越接近^[42-43]。本文选取了相对稳定的 Al、Ti 和 Zr、Hf 元素

来判别沉积物中黏土矿物的潜在源区。前人研究认为该地区陆源物质的潜在源区为南非卡拉哈里沙漠 (Kalahari desert)^[44] 和澳大利亚墨累-达令盆地 (Mur-

表 3 样品主量元素和稀土元素总量的相关性系数

Table 3 Correlation coefficients between major element and \sum REY (REE and Y) contents in the sediments

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	\sum REY
钙质黏土	SiO ₂	1									
	Al ₂ O ₃	0.994	1								
	CaO	-0.988	-0.997	1							
	TFe ₂ O ₃	0.847	0.886	-0.917	1						
	K ₂ O	0.964	0.966	-0.983	0.936	1					
	MgO	0.981	0.994	-0.999	0.930	0.981	1				
	MnO	0.710	0.726	-0.781	0.915	0.872	0.787	1			
	Na ₂ O	0.869	0.899	-0.869	0.727	0.764	0.875	0.418	1		
	P ₂ O ₅	0.533	0.532	-0.597	0.757	0.731	0.599	0.956	0.147	1	
	TiO ₂	0.991	0.999	-0.999	0.902	0.973	0.998	0.750	0.890	0.559	1
	\sum REY	0.631	0.642	-0.702	0.858	0.813	0.708	0.992	0.300	0.985	0.668
含沸石黏土	SiO ₂	1									
	Al ₂ O ₃	0.567	1								
	CaO	-0.847	-0.467	1							
	TFe ₂ O ₃	-0.706	-0.295	0.694	1						
	K ₂ O	-0.897	-0.500	0.901	0.546	1					
	MgO	0.879	0.620	-0.883	-0.465	-0.926	1				
	MnO	-0.887	-0.382	0.965	0.773	0.888	-0.839	1			
	Na ₂ O	0.069	-0.398	-0.266	-0.102	-0.160	0.061	-0.361	1		
	P ₂ O ₅	-0.888	-0.427	0.981	0.652	0.943	-0.911	0.977	-0.328	1	
	TiO ₂	0.848	0.767	-0.690	-0.482	-0.801	0.865	-0.645	-0.384	-0.699	1
	\sum REY	-0.882	-0.412	0.952	0.668	0.926	-0.900	0.964	-0.304	0.978	-0.710
沸石黏土	SiO ₂	1									
	Al ₂ O ₃	0.375	1								
	CaO	-0.451	-0.755	1							
	TFe ₂ O ₃	-0.431	0.347	-0.502	1						
	K ₂ O	-0.333	0.356	-0.492	0.666	1					
	MgO	0.793	0.426	-0.351	-0.271	-0.513	1				
	MnO	-0.052	0.053	-0.367	0.276	0.527	-0.197	1			
	Na ₂ O	-0.116	-0.010	0.192	0.170	-0.226	0.112	-0.719	1		
	P ₂ O ₅	-0.363	-0.396	0.013	0.265	0.486	-0.541	0.779	-0.562	1	
	TiO ₂	0.766	0.620	-0.501	-0.250	-0.339	0.892	0.008	-0.211	-0.467	1
	\sum REY	-0.406	-0.088	-0.236	0.459	0.797	-0.658	0.793	-0.542	0.876	-0.466

ray-Darling basin)^[45], 同时考虑地理位置, 本文也比较了孟加拉扇的沉积物数据。DF 拟合判别结果见

表 8 和表 9。

由表 8 和表 9 可知, 中印度洋海盆沉积物的陆源

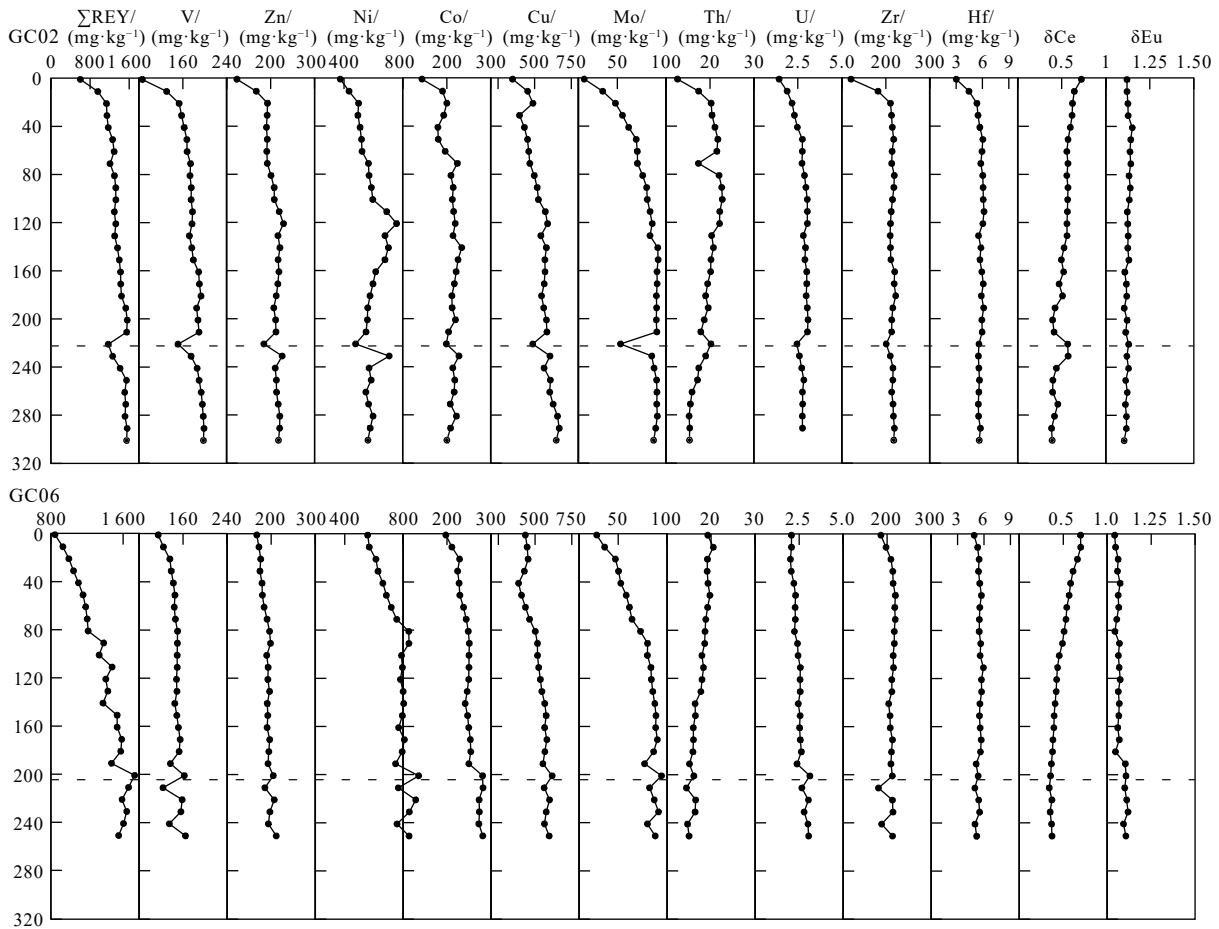


图 5 GC02 和 GC06 柱状沉积物微量元素和 δCe 、 δEu 随深度分布

Fig. 5 Distributions of trace element contents and δCe , δEu with depth in sediments from GC02 and GC06

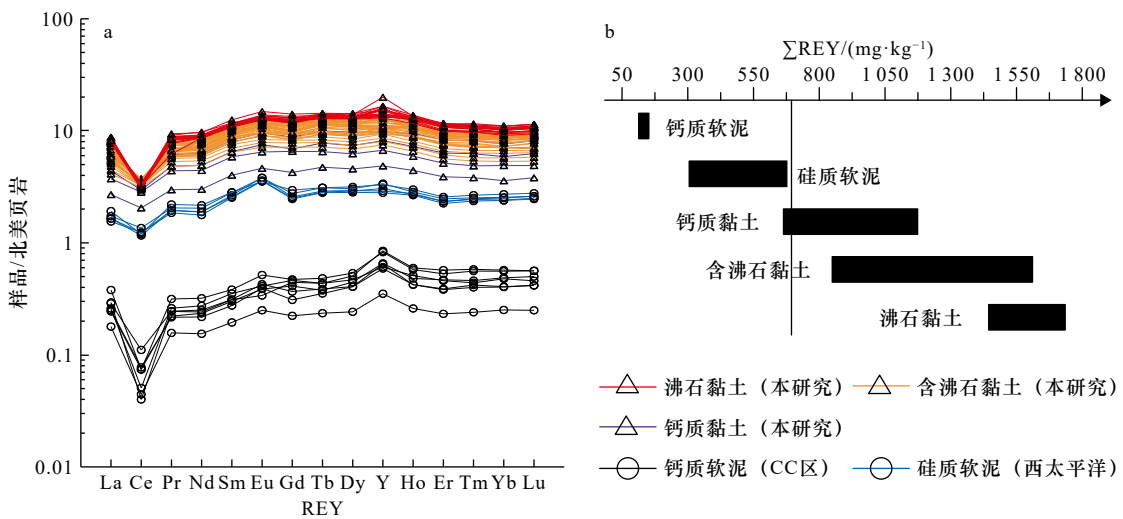


图 6 不同类型深海沉积物的北美页岩标准化配分模式 (太平洋 CC 区钙质软泥和西太平洋硅质软泥数据参考文献 [2]; 北美页岩数据参考文献 [37], 下文相同)

Fig. 6 North American shale standardized (NASC)-normalized REY patterns for different types of deep-sea sediments (the data of calcareous ooze from the CC Zone of the Pacific Ocean and siliceous ooze from the western Pacific Ocean refer to reference [2]; NASC date refer to reference [37], the same as below)

物质更接近澳大利亚墨累-达令盆地的沉积物。孟加拉扇沉积物和澳大利亚沉积物 Al/Ti 的 DF 数值相

近, 但孟加拉扇沉积物 Zr/Hf 的 DF 要大于澳大利亚的沉积物, 并且研究表明由恒河和雅鲁藏布江输入至

表 4 鱼牙/骨的原位主量元素特征值 (单位: wt%)

Table 4 Characteristic values of major element contents for fish teeth/bones (unit: wt%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	F	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O
Min	0.56	0.08	0	0	0	32.63	0	0
Max	1.29	0.46	0.29	4.27	0.73	41.02	0.09	0.04
Ave	0.90	0.26	0.04	2.64	0.03	37.88	0.03	0.01
	CaO	SO ₃	CoO	TiO ₂	CuO	MnO	FeO	NiO
Min	42.42	0.08	0	0	0	0	0	0
Max	52.66	1.31	0.19	0.10	0.19	0.08	2.26	0.06
Ave	46.91	0.52	0.03	0.01	0.03	0.01	0.09	0.01

表 5 鱼牙/骨的原位稀土元素特征值 (单位: mg/kg)

Table 5 Characteristic values of rare earth element contents for fish teeth/bones (unit: mg/kg)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Min	65.88	3.39	18.65	81.97	17.05	4.75	25.86	3.86
Max	3 313.65	904.16	1 038.16	4 765.49	1 275.60	300.89	1 627.31	250.79
Ave	1 016.35	207.46	270.77	1 172.90	289.57	73.65	381.27	60.89
	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REY
Min	25.34	184.90	5.90	16.00	2.25	14.07	2.88	480.55
Max	1 586.88	10 069.98	331.56	959.10	140.98	829.39	170.17	27 225.97
Ave	401.24	2 817.15	87.23	261.20	39.88	243.94	45.29	7 368.81

表 6 微结核的原位主量元素特征值 (单位: wt%)

Table 6 Characteristic values of major element contents for micronodules (unit: wt%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	F	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O
Min	0	0.67	0.43	0	1.06	0	0.01	0
Max	0.39	6.26	13.00	0.45	22.10	1.64	0.13	1.68
Ave	0.13	1.70	1.97	0.10	4.53	0.30	0.06	0.12
	CaO	SO ₃	CoO	TiO ₂	CuO	MnO	FeO	NiO
Min	1.72	0	0	0.05	0.10	25.82	0.61	0.15
Max	4.29	0.51	2.10	2.37	2.34	55.85	23.01	2.46
Ave	3.19	0.30	1.02	1.01	0.54	40.24	13.16	0.65

孟加拉扇的物质最远可到达 5°S^[48], 而本研究区位于 20°~25°S 之间, 因此受到孟加拉扇物源的影响很小。结合全球范围内风尘物质的运输路径 (图 1a), 推断研究区沉积物可能主要源于澳大利亚的风尘物质。但是, 陆源风尘物质在该研究区沉积过程中所发生的物理化学变化以及对稀土元素在沉积中富集的影响等问题, 需要进一步的研究。

5.2 REY 的载体矿物

已有较多的研究揭示了富稀土深海沉积物中稀土元素主要赋存在生物磷灰石中^[49-51]。本文研究结果表明, \sum REY 和 P₂O₅ 的相关性最好 (表 3), 相关性系数 r 为 0.9。研究区沉积物中的 P 主要来自生物磷灰石 (鱼牙/骨等)^[50], 反映了生物磷灰石在 REY 富集过程中扮演着重要的角色。随着 P₂O₅ 含量的增

表 7 微结核的原位稀土元素特征值 (单位: mg/kg)

Table 7 Characteristic values of rare earth element contents for micronodules (unit: mg/kg)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Min	17.36	100.21	4.63	17.28	3.57	0.79	3.84	0.49
Max	151.85	1 833.82	36.26	156.72	36.03	8.44	42.79	4.67
Ave	71.11	1 118.55	13.09	48.74	10.63	2.64	12.10	1.78
	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REY
Min	3.46	9.17	0.76	2.07	0.25	1.59	0.27	177.31
Max	34.42	151.07	5.97	19.00	2.23	13.10	2.10	2 109.70
Ave	10.85	42.16	2.16	6.31	0.98	6.53	0.97	1 348.61

表 8 GC02 和 GC06 柱状沉积物判别函数 (DF) 计算 (Al/Ti)

Table 8 Discriminant function (DF) calculation for sediments in GC02 and GC06 (Al/Ti)

目标地区样品号	卡拉哈里沙漠	墨累-达令盆地	孟加拉扇
GC02	0.31	0.15	0.13
GC06	0.31	0.14	0.12

注: 卡拉哈里沙漠数据参考文献[46], 墨累-达令盆地数据参考文献[47], 孟加拉扇数据参考文献[24-25]。

表 9 GC02 和 GC06 柱状沉积物判别函数 (DF) 计算 (Zr/Hf)

Table 9 Discriminant function (DF) calculation for sediments in GC02 and GC06 (Zr/Hf)

目标地区样品号	卡拉哈里沙漠	墨累-达令盆地	孟加拉扇
GC02	0.41	0.01	0.13
GC06	0.33	0.04	0.06

注: 卡拉哈里沙漠数据参考文献[46], 墨累-达令盆地数据参考文献[47], 孟加拉扇数据参考文献[24-25]。

加, 沉积物中的 $\sum REY$ 是逐渐增加的(图 7a)。此外, 原位分析结果表明生物磷灰石的 $\sum REY$ 最高, 为 480.55~27 225.97 mg/kg, 平均值为 7 368.81 mg/kg, 因此生物磷灰石(鱼牙/骨等)是本样品中 REY 的主要赋存矿物。这进一步支持了富稀土深海沉积物中稀土元素主要赋存在生物磷灰石中的观点。

富稀土沉积(>700 mg/kg)的 CaO/P_2O_5 比值在 0~2 之间(图 8a)。样品中生物磷灰石 CaO/P_2O_5 的范围为 0.76~1.58, 平均值为 1.23, 小于前人的数据(1.30~1.90, 参考文献 [24])(图 8b)。这可能在生物磷灰石中发生如下反应^[23, 52]:



REY³⁺ 替换掉生物磷灰石中的 Ca^{2+} , 导致 CaO/P_2O_5

比值降低。图 8b 显示了不同类型沉积物中生物磷灰石的 CaO/P_2O_5 比值无明显差异, 因此沉积物类型和生物磷灰石的 CaO/P_2O_5 比值之间无明显关系。造成图 8a 中钙质黏土层 CaO/P_2O_5 比值较高的原因, 可能是沉积物中含有大量的钙质生物。图 7b 显示了当 CaO 的含量高于 10% 时, 随着 CaO 含量的增加, $\sum REY$ 是逐渐减少的, 因此钙质生物壳体对沉积物中 REY 的富集具有稀释作用, 这一结果支持了前人的结论^[1, 7, 24]。

铁锰微结核在生长过程中, 会吸附大量稀土元素^[1]。 $\sum REY$ 与 TFe_2O_3 和 MnO 均存在一定的相关性(表 3), 由此推断铁锰微结核对研究区深海沉积物中 REY 的富集具有贡献作用。原位分析结果显示, 铁锰微结核 $\sum REY$ 也较高, 平均值 $\sum REY$ 为 1 348.61 mg/kg, 说明铁锰微结核也为沉积物贡献了 REY。随着 TFe_2O_3 和 MnO 含量的增加, $\sum REY$ 的含量也是增加的(图 7c, 图 7f)。然而, GC02 和 GC06 柱状岩心沉积物的 NASC 配分模式和生物磷灰石中的 NASC 配分模式相似, 呈现 Ce 的负异常(图 9a, 图 9c), 而铁锰微结核中的 NASC 配分模式呈现 Ce 的正异常(图 9c)。在富稀土沉积中, 随着 δCe 的增加, $\sum REY$ 是逐渐减少的(图 7e)。综上, 铁锰微结核是研究区样品 REY 的次要赋存矿物。

$\sum REY$ 和钙十字沸石的含量呈正相关关系(图 10d), 然而, 原位分析结果显示了钙十字沸石中的平均 $\sum REY$ 仅为 78.38 mg/kg, 表明钙十字沸石不是稀土元素的主要赋存矿物。

综上, 在 GC02 和 GC06 柱状沉积物中稀土元素的主要赋存矿物为生物磷灰石(鱼牙/骨等), 其次是铁锰微结核, 而钙十字沸石不富集稀土元素。

5.3 REY 的来源

前人研究表明, 海水是富稀土沉积物中稀土元素

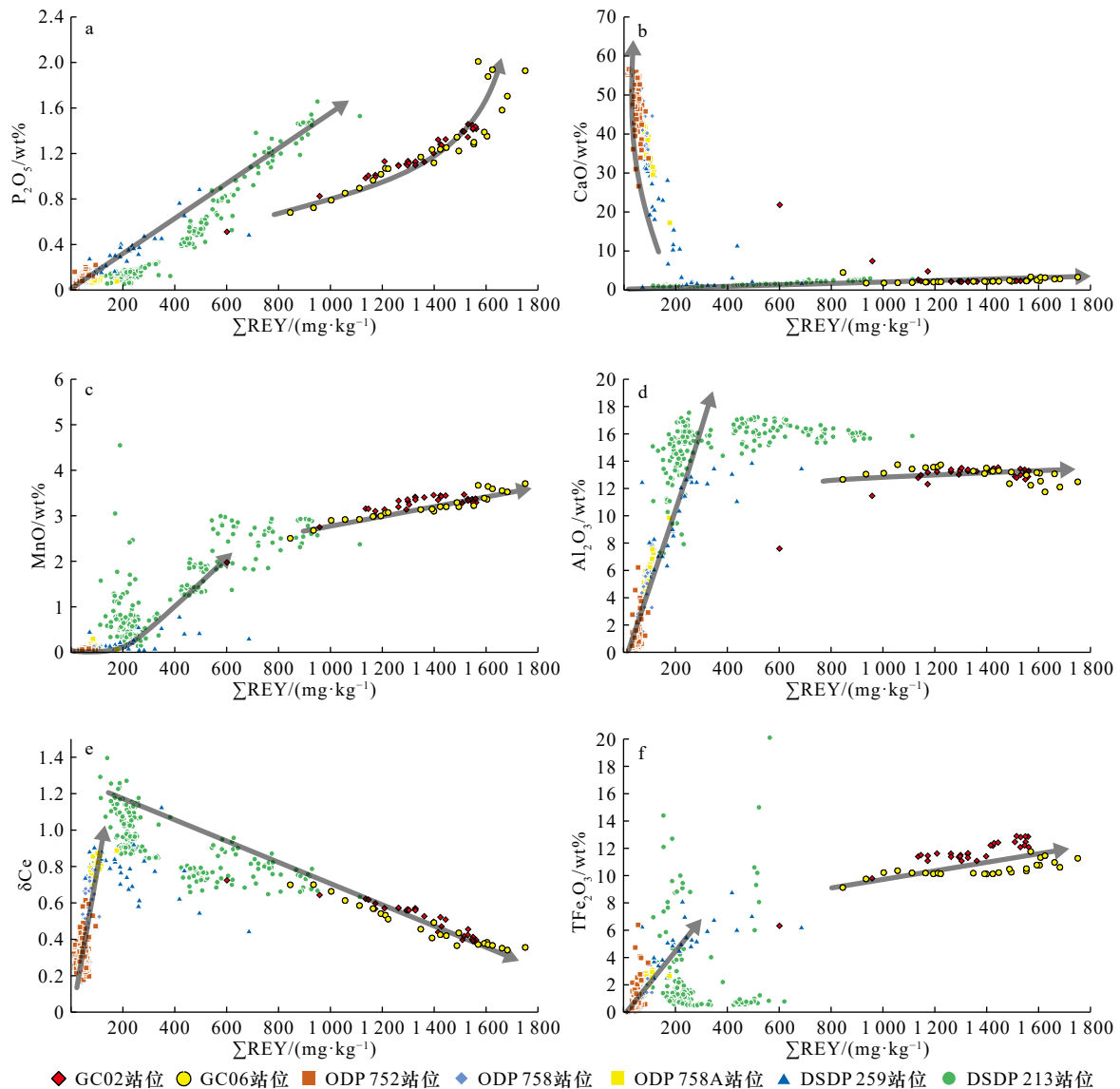


图 7 印度洋不同区域柱状沉积物中稀土元素总量(ΣREY)和 P_2O_5 、 CaO 、 MnO 、 Al_2O_3 、 δCe 、 TFe_2O_3 相关关系(DSDP 和 ODP 站位数据参考文献 [24–25])

Fig. 7 Cross-plots of ΣREY versus P_2O_5 , CaO , MnO , Al_2O_3 , δCe and TFe_2O_3 for sediments from different regions in the Indian Ocean (the DSDP and ODP site data refer to references [24–25])

的主要来源^[10–11, 24, 50]。本研究对比了中印度洋海盆的玄武岩样品、澳大利亚风尘物质、海水、孔隙水和热液的 NASC 标准化配分模式(图 9a, 图 9b), 结果显示本研究样品 NASC 配分模式与海水 NASC 配分模式相似(图 9b), 表现出中-重稀土富集和 Ce 负异常的特征, 说明海水是深海富稀土沉积物中的直接来源。

Y 和 Ho 具有非常相似的离子半径和相同的价态, 在许多地质过程中耦合, 具有极少的分馏^[59–60]。海洋活动却可以将 Y、Ho 分离出来, 海水中的铁锰氧化悬浮物优先“清除”Ho^[61], 导致海洋来源的沉积物中 Y/Ho 的比值更高^[62–63]。因此, Y/Ho 的比值可以用来评估碎屑矿物对沉积物的影响。在 Y/Ho– ΣREY 的

图解中, 研究区的大部分样品落在了陆源碎屑的区域(图 11), 表明大部分样品受到了陆源碎屑的影响, 该陆源碎屑来自澳大利亚的风尘物质(见 5.1 节)。ODP 752 站位沉积物受到陆源的影响较小, 其 ΣREY 的范围也比较小。因此可以推测陆源碎屑矿物的加入可能会对深海沉积物中富集 REY 造成影响, 然而这种影响是一定的。当然, 这种假设需要进一步的数据验证。

5.4 REY 在鱼牙中的富集过程

研究表明鱼牙通过吸附作用吸附海水中的 REY 时, 不会发生 REY 元素之间的分馏^[64–65], 而替换作用主要发生在沉积物-水界面, 可能会发生元素的分馏^[66]。我们观察到样品中的鱼牙与新鲜鱼牙的 NASC 标准

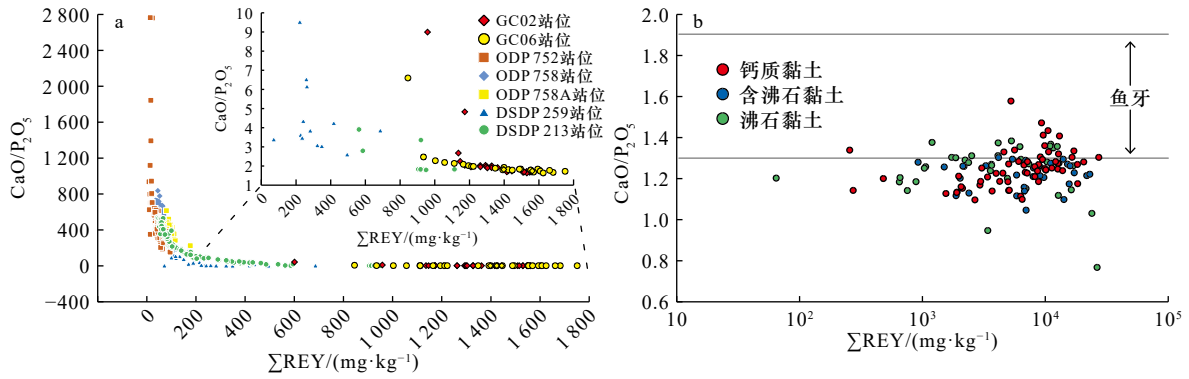


图 8 GC02 和 GC06 柱状沉积物及其中鱼牙 CaO/P₂O₅-ΣREY 相关关系

Fig. 8 Cross-plots of CaO/P₂O₅ versus ΣREY for sediments and fish teeth from GC02 and GC06

a. 印度洋不同站位沉积物的 CaO/P₂O₅-ΣREY; b. 样品中鱼牙 CaO/P₂O₅-ΣREY。鱼牙中 CaO/P₂O₅ 的范围(1.30-1.90)参考文献 [53], DSDP 和 ODP 站位数据参考文献 [24-25]

a. Cross-plot of CaO/P₂O₅ versus ΣREY for sediments from different stations in the Indian Ocean; b. cross-plot of CaO/P₂O₅ versus ΣREY for fish teeth in GC02 and GC06. The range of CaO/P₂O₅ in fish teeth (1.30-1.90) refer to reference [53], and the DSDP and ODP site data refer to references [24-25]

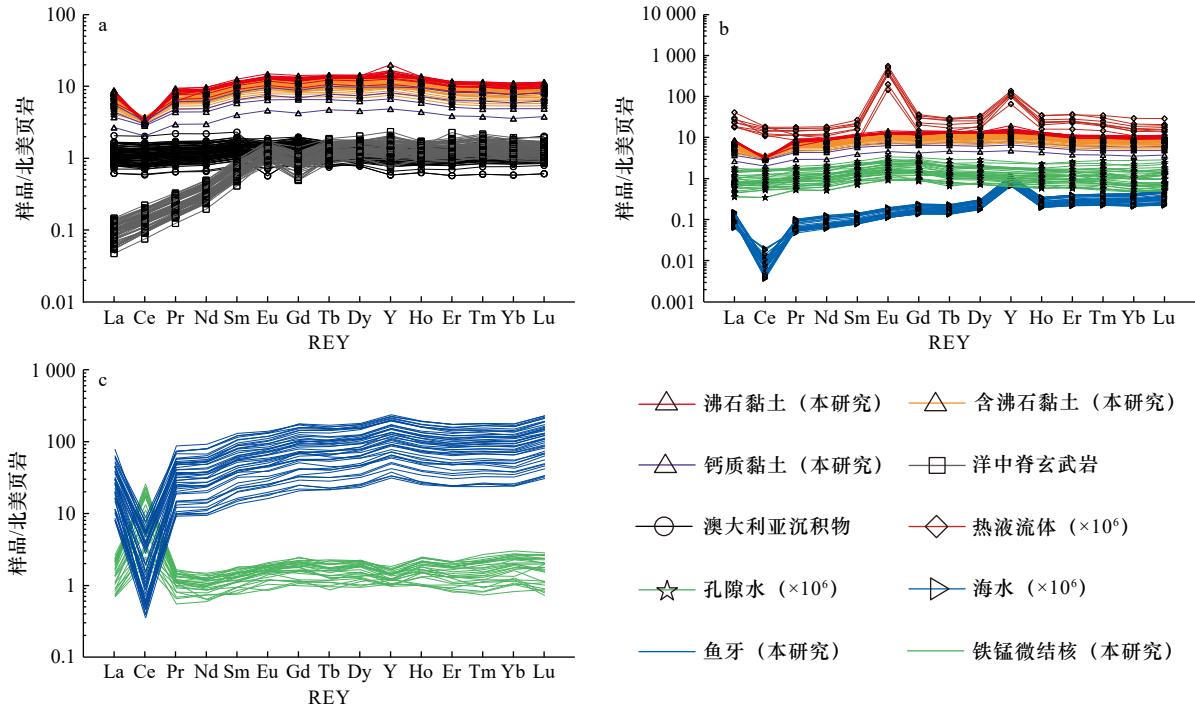


图 9 不同物质稀土元素含量的北美页岩标准化配分模式图对比

Fig. 9 North American shale standardized-normalized rare earth elements patterns for different materials

洋中脊玄武岩数据参考文献 [54]; 澳大利亚风尘沉积物数据参考文献 [55]; 孔隙水数据参考文献 [56]; 海水数据参考文献 [57];

热液数据参考文献 [58]; 北美页岩标准化数据参考文献 [37]

Mid-ocean ridge basalt data refer to reference [54]; Australian wind-dust sediment data refer to reference [55]; pore water data refer to reference [56]; seawater data refer to reference [57]; hydrothermal data refer to reference [58]; NASC data refer to reference [37]

配分模式存在明显的差别(图 12), 表明在样品的鱼牙中发生了替换作用, 这与 5.2 节中的结论一致。

研究样品中鱼牙根部比中部、尖部的 ΣREY 更高, 而鱼牙尖部和中部的 Ce 负异常更加明显(图 12)。鱼牙从根部到中部再到尖部, ΣREY 是依次减少的, 这表明鱼牙从根部开始“吸收”REY, 逐渐向尖部扩

散, 这与前人的实验结果相同^[10-11, 23]。

为了探究上述现象的原因, 我们对样品中的微结核进行了研究。研究区的微结核为水成微结核/成岩微结核混合型(图 13)。水成微结核可以向成岩微结核转化^[11], 该过程会发生部分微量元素的迁移, 尤其是 Ce 的迁移^[67-71]。分别选取了典型的水成微结核和

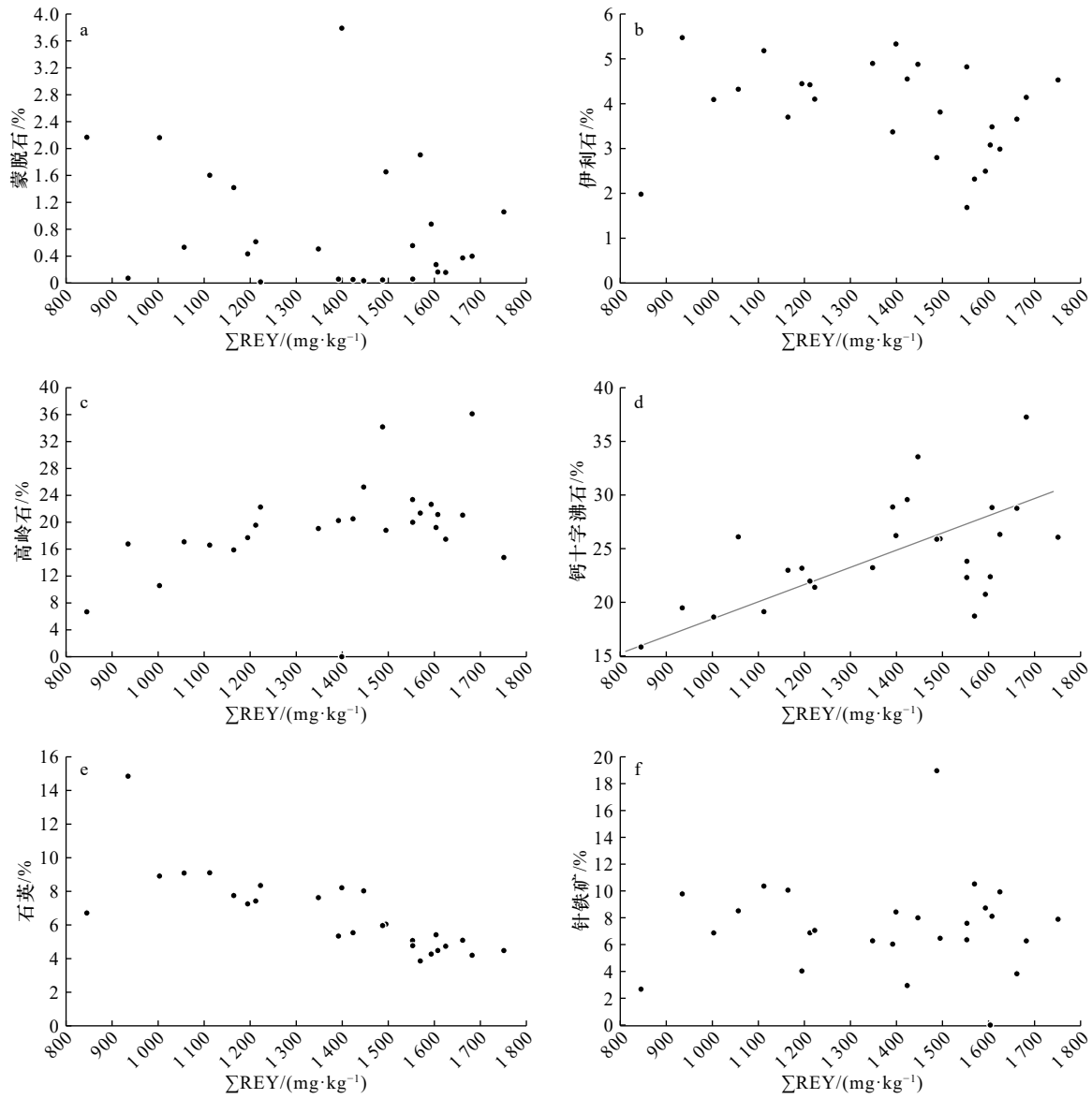


图 10 研究样品中矿物含量和稀土元素总量(Σ REY)相关关系
 Fig. 10 Cross-plot of Σ REY versus mineral contents in the studied samples

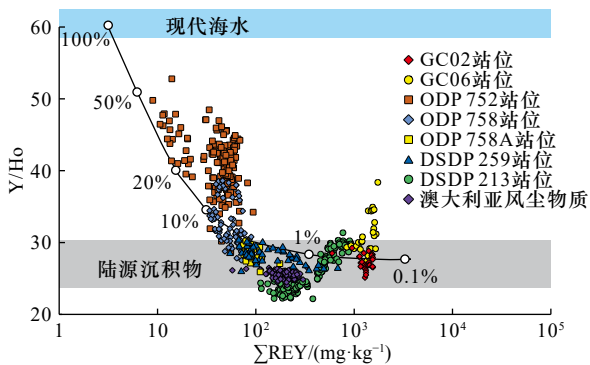


图 11 印度洋不同地区的柱样沉积物
 $Y/Ho-\Sigma$ REY 散点图的比较
 Fig. 11 Plot of $Y/Ho-\Sigma$ REY for sediments from different parts of the Indian Ocean

成岩微结核的 REY, 比较了 NASC 标准化配分模式 (图 14)。水成微结核有明显的 Ce 正异常, 并且含有更高的 Σ REY。由此可以合理的推断, 在早期的成岩过程中, 水成微结核向成岩微结核转化, 并释放了 REY 到海水或孔隙水中 (图 14)。释放的 REY 具有较高 δCe , 随后被生物磷灰石捕获^[11, 50]。因此, 造成了鱼牙不同部位 Ce 异常的差别 (图 12)。

5.5 富稀土沉积物的形成过程

在上述研究基础上, 本文总结和完善了中印度洋海盆富稀土沉积物形成过程的概念模型 (图 15)。极慢的沉积速率被认为是影响深海富稀土沉积的关键因素^[1-2, 10-11, 17, 25, 50, 74-77]。ODP 752 站位采样深度为 1086 m, ODP 758 站位采样深度为 2924 m^[24-25], 均位于 CCD 之上^[78], 因此 ODP 752 站位和 ODP 758 站位沉积物的沉

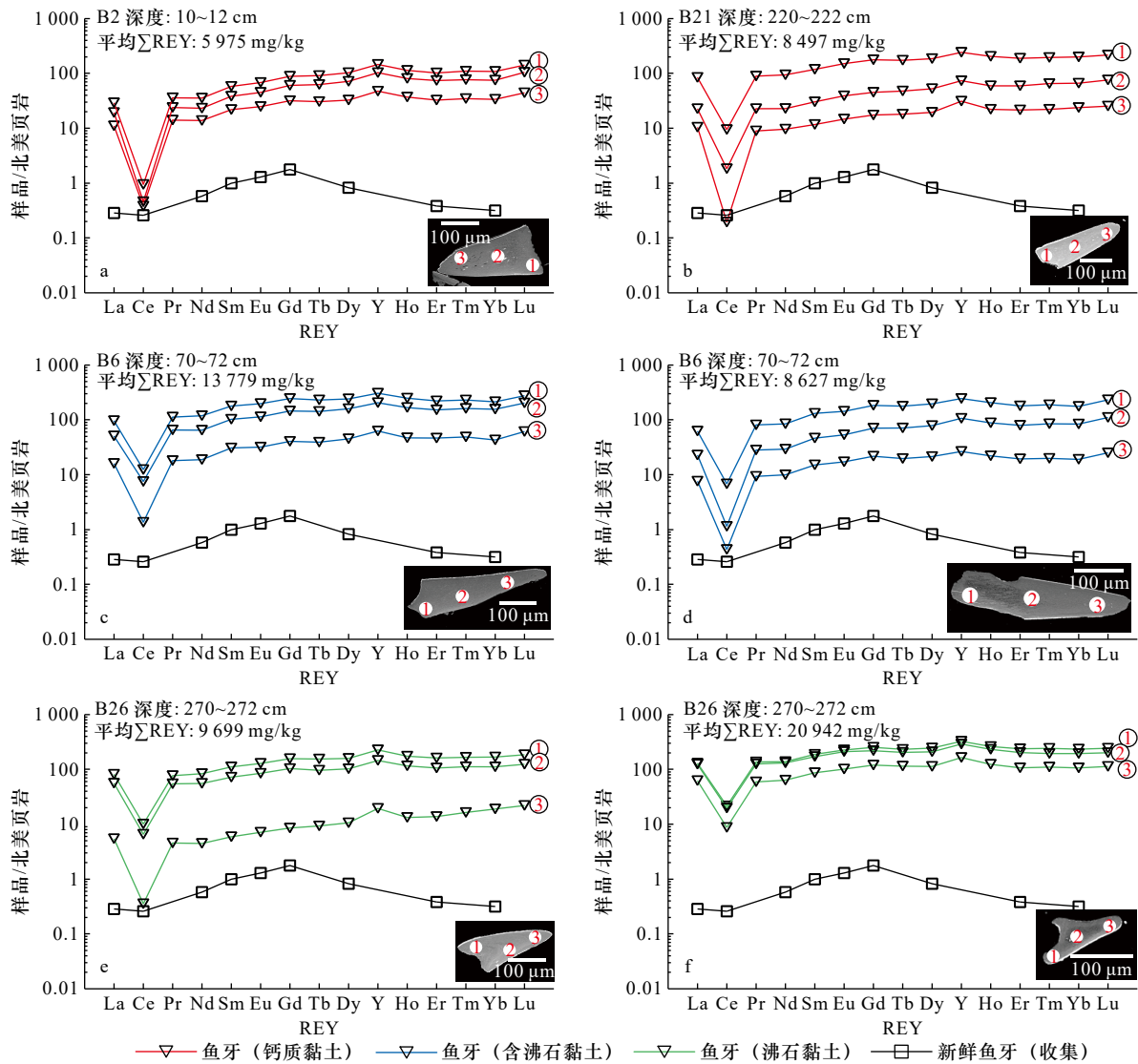


图 12 GC06 柱状沉积物中鱼牙不同部分的北美页岩标准化配分模式对比

Fig. 12 Comparison of North American shale standardized-normalized rare earth elements patterns for different parts of fish teeth from the sediments from GC06

积速率较快。DSDP 259 站位采样深度为 4 696 m, 然而该站距离澳大利亚陆架较近(图 1), Y/Ho 数据表明该站位沉积物受到陆源的影响较大(图 11), 因此 DSDP 259 站位的沉积速率较快。尽管 DSDP 213 站位的采样深度为 5 609 m, 位于 CCD 之下, 然而 DSDP 213 站位的沉积物大部分受到孟加拉扇冲积物的影响^[24-25], Y/Ho 的数据也支持这一结论(图 11), 因此我们推测 DSDP 213 站位的沉积速率相对中等。于森等^[45]对印度洋沉积物进行了铀系测年, 结果显示了 34V 航段样品平均沉积速率为 1.3~3 mm/ka。于森等^[45]取样位置与研究区距离较近, 因此沉积速率可能大致相同, 为较缓慢的沉积速率。综上, 研究样品中的 Σ REY 高于 ODP 752 站、DSDP 259 站、DSDP 213 站和 ODP 758 站位沉积物, 可能是受到沉积速率的影响。

在本研究区, 首先风尘物质(主要为一些细小的碎屑矿物)在海水表面缓慢沉降。同时, 鱼类脱落牙齿或死亡的鱼牙、鱼骨也在沉降。水成微结核开始形成并一起在水柱中沉降。在水成微结核沉降的过程中, “清除”海水中的 REY^[1, 11]。生物磷灰石(鱼牙/骨)在沉降过程中, 可能吸附微量的 REY(这一假设未得到有效证明)。在沉积物-水界面, 生物磷灰石根部首先和 REY 发生离子置换反应, 稀土元素替换掉生物磷灰石晶体中的 Ca^{2+} , 并随着时间的推移, 从根部向尖部扩散(图 12)。在早期成岩过程中, 水成微结核向成岩微结核的转化^[50], 并释放稀土元素(以 Ce 正异常为特征, 图 14)到海水或孔隙水中, 释放的 REY 被生物磷灰石捕获, 因此造成了沉积物的稀土元素 NASC 标准配分模式和海水 NASC 标准配分模

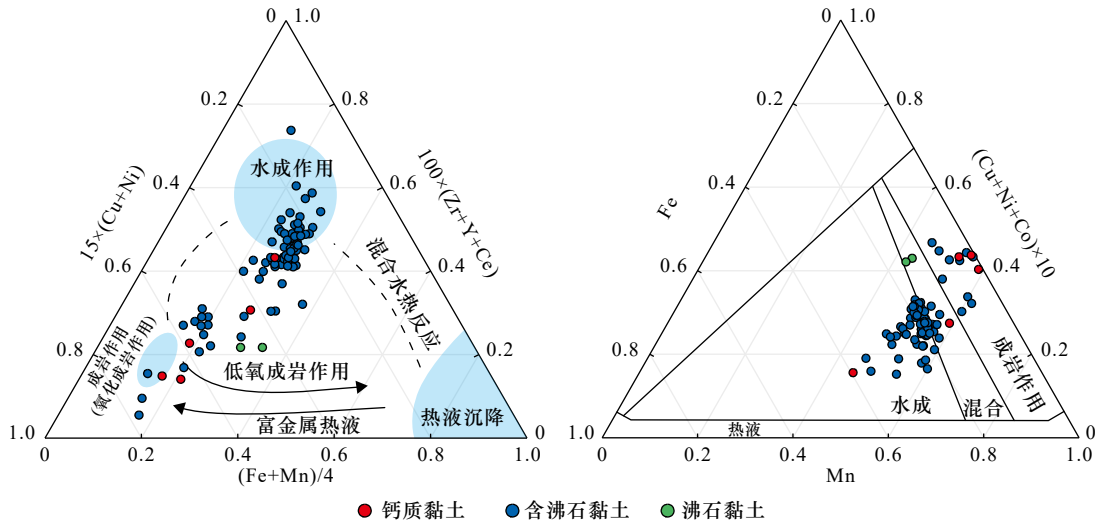


图 13 GC06 柱状沉积物中微结核类型判别图

Fig. 13 Discrimination schemes for the genetic classification of the micronodules from the sediments in GC06

a. 底图参考文献 [72], 图中虚线表示混合两种成因过程的趋势, 即水成作用和热液作用、水成作用和成岩作用之间存在连续体。实线箭头表示两种作用相互不影响, 即只与一种作用相关; b. 底图参考文献 [73]

Picture on a refer to reference [72], the dotted present the mixing trends between two genetic processes highlighting the continuum existing between hydrogenetic-hydrothermal crusts and hydrogenetic-diagenetic nodules, solid arrows show evolution trends of a sample set related to only one genetic process without influence of another one; picture on b refer to reference [73]

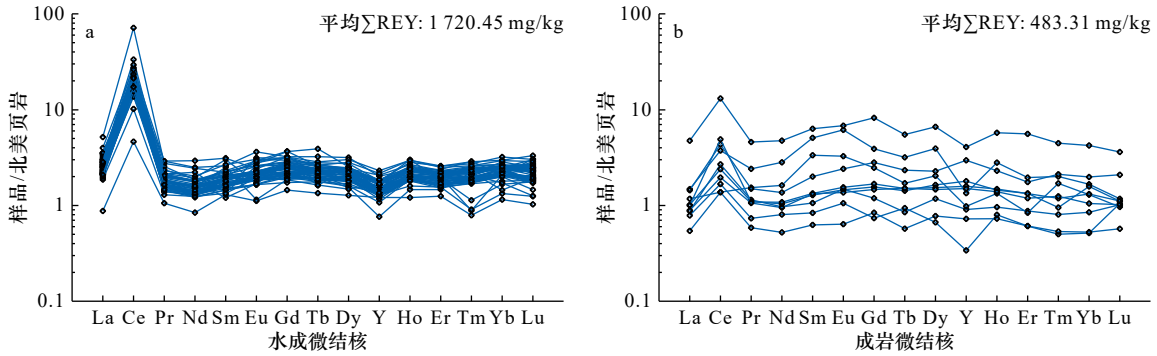


图 14 GC06 柱样沉积物中水成微结核和成岩微结核的北美页岩标准化配分模式

Fig. 14 North American shale standardized-normalized rare earth elements patterns of hydrogenetic and diagenetic micronodules in sediments from GC06

式 Ce 的微弱差异 (图 9b)。

海水和孔隙水之间的溶液可以在沉积物-水界面发生交换, 该交换与沉积物的渗透率有关, 远洋黏土比大陆架和斜坡沉积物的渗透率更低^[56]。本研究样品为渗透率低的远洋黏土(见 3.1 节), 因此研究样品比 ODP 752、DSDP 259、DSDP 213 和 ODP 758 站位的沉积物中海水和孔隙水“交换率”更低, 极大的保存了稀土元素。

6 结论

通过对中印度洋海盆南部 GC02 和 GC06 站位柱状岩心沉积物样品系统的矿物学和地球化学研究, 得到以下主要认识:

(1) 中印度洋海盆富稀土沉积物类型主要为含沸石黏土和沸石黏土。不同类型的沉积物中稀土元素含量存在差异, 稀土元素含量在沸石黏土、含沸石黏土和钙质黏土等沉积物中通常依次减少。

(2) 涂片鉴定及 X-射线衍射分析等综合结果显示, 研究区深海沉积物中主要由石英、钾长石、斜长石、黏土矿物、钙十字沸石、生物磷灰石和针铁矿等矿物组成。根据表征陆源特征的 Zr/Hf 和 Al/Ti 比值, 并结合中印度洋地区的季风特征, 判定研究区沉积物中黏土矿物主要为来源于澳大利亚的风尘物质。

(3) 研究区富稀土沉积物全岩及单矿物的矿物学和地球化学特征表明, 沉积物中稀土元素主要赋存在生物成因磷灰石(鱼牙/骨等)中, 其次为铁锰微结

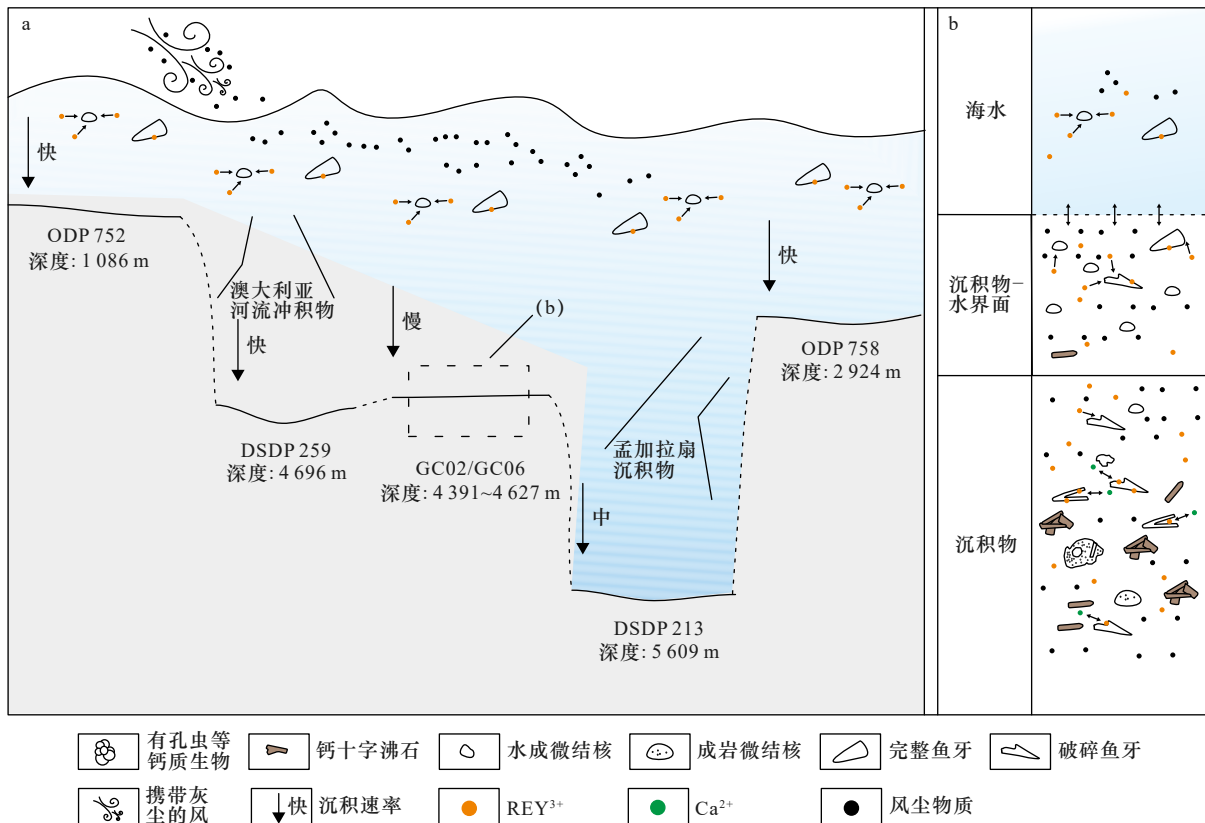


图 15 深海富稀土沉积形成过程示意

Fig. 15 Schematic diagram for the formation process of deep-sea rare earth elements-rich sediments

核。钙十字沸石不富集稀土元素。稀土元素主要以离子替换方式进入生物磷灰石的晶格中。

(4) 深海富稀土沉积中 REY 配分模式表现为中-重稀土富集、明显负 Ce 异常的特征, 与海水 REY 配分模式相似, 推测海水是深海富稀土沉积中稀土元素的直接来源。

(5) 总结完善了中印度海盆深海富稀土沉积形成过程的概念模型。首先, 在鱼牙/骨、水成微结核和风尘物质一起在海底沉积的过程中, 鱼牙/骨和水成微

结核富集海水中的 REY。沉积后, 水成微结核经历成岩演化过程并释放部分 REY, 被鱼牙/骨捕获。风尘物质的沉积使得沉积物的渗透率更低, 有利于上述反应的进行。

致谢: 感谢中国大洋 34 航次和 39 航次全体科考队员和船员的辛勤工作, 感谢实验室老师们无私帮助, 感谢在论文写作过程中各位老师和同学给予的支持和帮助。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 黄牧. 太平洋深海沉积物稀土元素地球化学特征及资源潜力初步研究[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2013. Huang Mu. Preliminary study on geochemical characteristics and resource potential of rare earth elements in Pacific deep-sea sediments[D]. Qingdao: The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, 2013.
- [3] 黄牧, 刘季花, 石学法, 等. 东太平洋CC区沉积物稀土元素特征及物源[J]. *海洋科学进展*, 2014, 32(2): 175-187. Huang Mu, Liu Jihua, Shi Xuefa, et al. Geochemical characteristics and material sources of rare earth elements in sediments from the CC area in the eastern Pacific Ocean[J]. *Advances in Marine Science*, 2014, 32(2): 175-187.
- [4] 黄牧, 石学法, 刘季花, 等. 太平洋表层沉积物中 δCe 特征探讨[J]. *矿物学报*, 2015(S1): 762-763. Huang Mu, Shi Xuefa, Liu Jihua, et al. The characteristics of δCe in Pacific surface sediments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015(S1): 762-763.
- [5] 黄牧, 石学法, 毕东杰, 等. 深海稀土资源勘查开发研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(10): 2665-2681. Huang Mu, Shi Xuefa, Bi Dongjie, et al. Advances on study of exploration and development of deep-sea rare earth resources[J]. *The*

- Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(10): 2665–2681.
- [6] 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.
- [7] 任江波, 姚会强, 傅飘儿, 等. 深海富稀土泥的发现及其成矿规律[J]. *矿床地质*, 2014, 33(S1): 123–124.
Ren Jiangbo, Yao Huiqiang, Fu Piaoer, et al. Discovery and metallogenic regularity of rare earth-rich mud in deep sea[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(S1): 123–124.
- [8] 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.
Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng. Geochemical characteristics and chemical classification of REY-rich pelagic sediments from the Central Pacific Ocean[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2016, 37(3): 287–293.
- [9] 王汾连. 太平洋深海粘土的REE和Nd同位素特征及物源意义[J]. *地质论评*, 2017, 63(S1): 201–202.
Wang Fenlian. The characteristics of REE and Nd isotopes and their provenance significance of the pelagic sediments from the Pacific Ocean[J]. *Geological Review*, 2017, 63(S1): 201–202.
- [10] Zhou T, Shi X, Huang M, 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.
- [11] 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.
- [12] 黄大松, 张霄宇. 中印度洋洋盆深海沉积泥的稀土元素载体和来源[J]. *矿物学报*, 2015, 35(S1): 761.
Huang Dasong, Zhang Xiaoyu. Rare earth element carriers and sources of deep-sea sedimentary mud in the Central Indian Ocean Basin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35(S1): 761.
- [13] 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.
- [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] 王汾连, 何高文, 王海峰, 等. 马里亚纳海沟柱状沉积物稀土地球化学特征及其指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(4): 67–75.
Wang Fenlian, He Gaowen, Wang Haifeng, et al. Geochemistry of rare earth elements in a core from Mariana Trench and its significance[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(4): 67–75.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 方明山, 石学法, 肖仪武, 等. 太平洋深海沉积物中稀土矿物的分布特征研究[J]. *矿冶*, 2016, 25(5): 81–84.
Fang Mingshan, Shi Xuefa, Xiao Yiwu, et al. Research on distribution characteristics of rare earth mineral of deep sea sediments in the Pacific Ocean[J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25(5): 81–84.
- [19] Sa Rina, Sun Xiaoming, He Gaowen, et al. Enrichment of rare earth elements in siliceous sediments under slow deposition: a case study of the central North Pacific[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 94: 12–23.
- [20] Liao Jianlin, Sun Xiaoming, Wu Zhongwei, et al. Fe-Mn (oxyhydr) oxides as an indicator of REY enrichment in deep-sea sediments from the central North Pacific[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 112: 103044.
- [21] 尹延鸿, 孙嘉诗, 侯贵卿, 等. 东太平洋573孔始新世末渐新世初地层特征及稀土元素地球化学[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2002, 32(1): 29–33.
Yin Yanhong, Sun Jiashi, Hou Guiqing, et al. The characteristics and REEs geochemistry in the strata from late Eocene to early Oligocene in Site 573, the eastern Pacific[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2002, 32(1): 29–33.
- [22] 刘季花. 太平洋东部深海沉积物稀土元素地球化学[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1992, 12(2): 33–42.
Liu Jihua. Geochemistry of REE of deep sea sediments in the East Pacific Ocean[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1992, 12(2): 33–42.
- [23] 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.
- [24] 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.

- [25] 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.
- [26] Das P, Iyer S D, Hazra S. Petrological characteristics and genesis of the Central Indian Ocean Basin basalts[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(5): 1154–1170.
- [27] Dutkiewicz A, Müller R D, O’Callaghan S, et al. Census of seafloor sediments in the world’s ocean[J]. *Geology*, 2015, 43(9): 795–798.
- [28] 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.
- [29] Mudholkar A V, Pattan J N, Parthiban G. Geochemistry of deep-sea sediment cores from the Central Indian Ocean Basin[J]. *Indian Journal of Marine Sciences*, 1993, 22(4): 241–246.
- [30] Jauhari P, Iyer S D. A comprehensive view of manganese nodules and volcanics of the Central Indian Ocean Basin[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2008, 26(4): 231–258.
- [31] Borole D V. Late pleistocene sedimentation: a case study of the central Indian Ocean Basin[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1993, 40(4): 761–775.
- [32] Schott F A, McCreary Jr J P. The monsoon circulation of the Indian Ocean[J]. *Progress in Oceanography*, 2001, 51(1): 1–123.
- [33] Maher B A, Prospero J M, Mackie D, et al. Global connections between Aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99(1/2): 61–97.
- [34] Rothwell R G. *Minerals and Mineraloids in Marine Sediments: An Optical Identification Guide*[M]. Dordrecht: Springer, 1989.
- [35] Biscaye P E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans[J]. *GSA Bulletin*, 1965, 76(7): 803–832.
- [36] Gao Jingjing, Liu Jihua, Li Xianguo, et al. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(1): 109–117.
- [37] Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, et al. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(12): 2469–2482.
- [38] Boskey A L. Mineralization of bones and teeth[J]. *Elements*, 2007, 3(6): 385–391.
- [39] 刘季花. 判别海洋沉积物物质来源的几种地球化学标志[J]. *海洋地质动态*, 1994(1): 1–3.
Liu Jihua. Several geochemical signatures to distinguish the origin of marine sediment materials[J]. *Marine Geology Frontiers*, 1994(1): 1–3.
- [40] 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: 中国科学院海洋研究所, 2004: 1–100.
Liu Jihua. The geochemistry of REEs and Nd isotope in deep-sea sediments from the eastern Pacific and their geological implications[D]. Qingdao: The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2004: 1–100.
- [41] Chamley H. *Clay Sedimentology*[M]. Berlin: Springer, 1989: 269–280.
- [42] 邱忠荣, 马维林, 张霄宇, 等. 西北太平洋表层沉积物地球化学特征及其物源指示意义[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2020, 47(3): 345–354, 369.
Qiu Zhongrong, Ma Weilin, Zhang Xiaoyu, et al. Geochemical characteristics of surface sediments in Northwest Pacific and their indication of material sources[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2020, 47(3): 345–354, 369.
- [43] 李双林, 李绍全. 黄海YA01孔沉积物稀土元素组成与源区示踪[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(3): 51–56.
Li Shuanglin, Li Shaoquan. REE composition and source tracing of sediments from core YA01 in Yellow Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2001, 21(3): 51–56.
- [44] Hovan S A, Rea D K. The Cenozoic record of continental mineral deposition on Broken and Ninetyeast Ridges, Indian Ocean: southern African aridity and sediment delivery from the Himalayas[J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(6): 833–860.
- [45] 于淼, 石学法, 李传顺, 等. 中印度洋海盆富稀土沉积物物质来源[C]//中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文集. 杭州: 中国矿物岩石地球化学学会, 2019.
Yu Miao, Shi Xuefa, Li Chuanshun, et al. Sources of rare earth-rich sediments in the central Indian Ocean Basin[C]//Abstracts of the 17th Annual Academic Conference of the Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Hangzhou: CSMPG, 2019.
- [46] Ringrose S, Harris C, Huntsman-Mapila P, et al. Origins of strandline duricrusts around the Makgadikgadi Pans (Botswana Kalahari) as deduced from their chemical and isotope composition[J]. *Sedimentary Geology*, 2009, 219(1/4): 262–279.
- [47] Douglas G B, Hart B T, Beckett R, et al. Geochemistry of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system: a conceptual isotopic/geochemical model for the fractionation of major, trace and rare earth elements[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1999, 5(2): 167–194.
- [48] Emmel F J, Curray J R. The Bengal submarine fan, northeastern Indian Ocean[J]. *Geo-Marine Letters*, 1983, 3(2/4): 119–124.
- [49] 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.
- [50] Yu Miao, Shi Xuefa, Huang Mu, et al. The transfer of rare earth elements during early diagenesis in REY-rich sediments: an example from the Central Indian Ocean Basin[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 136: 104269.

- [51] 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.
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.
- [52] Sha L K, Chappell B W. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(22): 3861–3881.
- [53] Nemliher J G, Baturin G N, Kallaste T E, et al. Transformation of hydroxyapatite of bone phosphate from the ocean bottom during fossilization[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2004, 39(5): 468–479.
- [54] Nakamura K, Kato Y, Tamaki K, et al. Geochemistry of hydrothermally altered basaltic rocks from the Southwest Indian Ridge near the Rodriguez Triple Junction[J]. *Marine Geology*, 2007, 239(3/4): 125–141.
- [55] Marx S K, Kamber B S. Trace-element systematics of sediments in the Murray-Darling Basin, Australia: sediment provenance and palaeoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(8): 1221–1237.
- [56] 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.
- [57] Nozaki Y, Alibo D S. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 205(3/4): 155–172.
- [58] 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.
- [59] Zhang J, Amakawa H, Nozaki Y. The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(24): 2677–2680.
- [60] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1/2): 329–340.
- [61] Bau M, Möller P, Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1/2): 123–131.
- [62] 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.
- [63] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2(4): 2000GC000109.
- [64] 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.
- [65] Grandjean P, Cappetta H, Michard A, et al. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 84(2/3): 181–196.
- [66] Chen Jianbo, Algeo T J, Zhao Laishi, et al. Diagenetic uptake of rare earth elements by Bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 181–202.
- [67] Manceau A, Lanson M, Takahashi Y. Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(10): 2068–2083.
- [68] Atkins A L, Shaw S, Peacock C L. Nucleation and growth of todorokite from birnessite: implications for trace-metal cycling in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 109–125.
- [69] Atkins A L, Shaw S, Peacock C L. Release of Ni from birnessite during transformation of birnessite to todorokite: implications for Ni cycling in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 189: 158–183.
- [70] Liu Yuwei, Li Yan, Chen Ning, et al. Cu(II) sorption by biogenic birnessite produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1: structural differences from abiotic birnessite and its environmental implications[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(10): 1361–1374.
- [71] Li Dengfeng, Fu Yu, Liu Qiaofen, et al. High-resolution LA-ICP-MS mapping of deep-sea polymetallic micronodules and its implications on element mobility[J]. *Gondwana Research*, 2020, 81: 461–474.
- [72] Josso P, Pelleter E, Pourret O, et al. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 3–15.
- [73] Bonatti E, Kraemer T F, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[C]/Ferromanganese Deposits on the sea Floor. New York: Arden House, 1972.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] Tanaka E, Nakamura K, Yasukawa K, et al. Chemostratigraphy of deep-sea sediments in the western North Pacific Ocean: implications for genesis of mud highly enriched in rare-earth elements and yttrium[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103392.
- [77] 邓义楠, 任江波, 郭庆军, 等. 太平洋西部富稀土深海沉积物的地球化学特征及其指示意义[J]. 岩石学报, 2018, 34(3): 733–747.
Deng Yi'nan, Ren Jiangbo, Guo Qingjun, et al. Geochemistry characteristics of REY-rich sediment from deep sea in western Pacific, and

their indicative significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(3): 733–747.

[78] Van Andel T H. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 187–194.

The study on geochemical characteristics and enrichment mechanism of deep sea REY-rich sediments in the Central Indian Ocean Basin

Sun Yi^{1,2,3}, Shi Xuefa^{1,2}, Yan Quanshu^{1,2}, Liu Xijun³, Yu Miao^{1,2}, Huang Mu^{1,2}, Bi Dongjie^{1,2}, Li Jia^{1,2},
Zhu Aimei^{1,2}, Gao Jingjing^{1,2}, Wang Hongmin^{1,2}, Zhang Zhaoqi^{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, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In this paper, sediment smear observations, X-ray diffraction analyses, major, trace and rare earth elements analyses, and *in situ* micro zone geochemical analyses of single minerals were carried out on samples of core GC02 and GC06 from the rare earth-rich deep-sea sediments in the Central Indian Ocean Basin to explore their geochemical characteristics, material sources and enrichment mechanisms of rare earth elements (REY). The results show that the sediment types of core GC02 are calcareous clay and zeolitic clay, and the sediment types of core GC06 are calcareous clay, zeolite-bearing clay and zeolitic clay. Rare earth elements are enriched in zeolite-bearing clays and zeolitic clays. The North American Shale Composite (NASC) Standardized patterns of REY in the sediments indicate a possible seawater origin. Mineralogical and geochemical signatures indicate that the terrestrial fraction of these sediments in the study area should be the eolian dust material originated primarily from Australian. Elemental correlations and CaO/P₂O₅ ratios indicate that the main host mineral of REY in REY-rich deep-sea sediments is bioapatite (fish teeth/bone), followed by Fe-Mn micronodule. This study summarizes and discusses the formation mechanism of REY-rich sediments and improves a conceptual model for the formation process of REY-rich sediments.

Key words: Central Indian Ocean Basin; rare earth-rich deep-sea sediments; geochemistry; rare earth sources; REY-host minerals; enrichment mechanism