

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020102601

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

车宏¹, 胡邦琦^{1,2}, 丁雪², 宋维宇², 郭建卫², 崔汝勇², 邓义楠³

1. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 青岛 266237

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

3. 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510075

摘要:为探索深海孔隙水中稀土元素的生物地球化学循环过程,对太平洋菲律宾海九州-帕劳海脊东、西两侧的两个钻孔沉积物进行了高精度的孔隙水采样工作,分析了主、微量元素和稀土元素的地球化学特征,并对稀土元素的浓度、配分模式以及分馏特征进行了详细的讨论。结果表明:这两个钻孔沉积物均处于氧化环境,表现出海水-沉积物界面和浅层孔隙水(2.5~20 cm)中相对富集轻稀土和中稀土,而中层(25~60 cm)和深层沉积物(>65 cm)孔隙水中则相对富集重稀土元素的特征。初步推断有机质和锰(氢)氧化物的分解和吸附作用是造成孔隙水中稀土元素分馏的主要因素。相比于九州-帕劳海脊的东、西两侧海域,孔隙水中的稀土元素浓度和分馏程度存在一定的差异,周围环境中的矿物组成和锰(氢)氧化物等是其主要的控制因素,但是研究区域深海孔隙流体并不能为海洋贡献稀土元素。

关键词:稀土元素;孔隙水;微量元素;地球化学;菲律宾海

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

Rare earth element geochemistry characteristics and implications of pore-water from deep sea sediment in Western Pacific Ocean

CHE Hong¹, HU Bangqi^{1,2}, DING Xue², SONG Weiyu², GUO Jianwei², CUI Ruyong², DENG Yinan³

1. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

2. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China

3. Key laboratory of Marine Mineral Resources of Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510075, China

Abstract: In order to explore the biogeochemical process of the rare earth elements in deep sea pore water, high-precision samples were collected from the two stations of the Philippine Sea. Geochemical characteristics of the main elements, trace elements and REE are analyzed and the concentration, distribution and fractionation of the REE discussed in details. It is found that both the two stations are in an oxidizing environment. HREE and MREE are enriched around the water-sediment interface and in the shallow pore water (2.5~20 cm), while MREE and HREE enriched in the middle (25~60 cm) and lower layers of sediments. We believe that the decomposition and adsorption of organic matter and Mn oxide are the main factors for the fractionation of REE in pore water. Concentrations and fractionations of REE in pore water are found different in the East and West sides of the Kyushu Palau Ridge because of the difference in volcanic activities, mineral composition and Mn oxide in the surrounding environment. However, the pore fluid of the study area makes no contribution of REE to the ocean.

Key words: rare earth element; pore water; trace elements; geochemistry; Philippine Sea

稀土元素(REE)作为一组紧密共生的元素族,由于其化学性质的特殊性使其被广泛用于海洋科学、地球化学以及工业等领域中^[1-5]。稀土元素不仅

为海洋物质来源、循环及海洋动力学过程的研究提供了有力的证据^[6-11],也成为探索各种地球化学过程的有效指标^[12-15]。目前,稀土元素在现代工业需求

资助项目:国家自然科学基金面上项目“菲律宾海盆底层水体性质对中更新世气候转型的响应机制”(41976192),“西太平洋深海盆地孔隙水稀土元素特征及其对沉积物稀土富集机制初探”(41803026);自然资源部海洋生态环境科学与工程重点实验室开放课题“盐度锋面对长江口海域稀土元素物质循环过程的影响”(MESE-2019-04);中国地质调查局项目(DD20191010)

作者简介:车宏(1988—),女,博士,助理研究员,主要从事痕量元素与同位素地球化学研究, E-mail: hche@qnlm.ac

通讯作者:胡邦琦(1983—),男,博士,研究员,主要从事海洋沉积与矿产资源调查评价工作, E-mail: bangqihu@gmail.com

收稿日期:2020-10-26; **改回日期:**2020-12-14. 蔡秋蓉编辑

中占有非常重要的地位^[5,16],但是由于资源短缺的问题,使得人们把稀土资源的开发利用转向深海富稀土泥中^[17-20],虽然利用矿物学、地球化学等方法在深海稀土元素的来源与富集机制方面的研究取得了一定的进展,但也存在争议。海水中稀土元素最主要的来源是河流输送和大气沉降^[21-24],但是在河口低盐度区域,因为胶体的吸附作用导致稀土元素被大量的清除,且有机物质对稀土元素的清除表现为轻稀土(LREE)>中稀土(MREE)>重稀土(HREE),这最终导致海水中的稀土元素呈现出中重稀土富集的趋势^[25-27]。随后, Kim 等发现地下水会将大量的稀土元素输入到海洋中,并认为这是海水中稀土元素的另一个重要来源^[28];同时 Chen 等的研究证明了浅海及大陆架区域再矿化的孔隙水向海洋中输入稀土元素的量可达到河流的 10 倍以上^[24],而深海斜坡沉积物相也可以通过孔隙水向海水中释放大量的稀土元素,并将沉积物孔隙水释放出的稀土元素视为海水稀土元素新的重要组成部分^[25,29]。

孔隙水作为联系海水和沉积物的介质,是痕量元素在固相-液相间相互运移的重要场所,也是痕量元素经过海洋循环的关键过程之一^[30-31]。虽然过去的几十年间对湖泊^[32]、近海^[33]以及部分开阔大洋^[13]沉积物孔隙水中的稀土元素的生物地球化学循环过程有了较大的研究进展^[23,25,29],但是对于开阔大洋沉积物孔隙水中稀土元素的迁移和循环分析工作仍较为匮乏,深入开展深海沉积物孔隙水中稀土元素的研究可为海洋中稀土元素的来源以及探讨深海富稀土沉积物的成因机制提供关键佐证^[34-39]。因此,本文对菲律宾海九州-帕劳海脊东、西两侧钻孔沉积物中的孔隙水进行了采样分析,探讨了孔隙水中主、微量元素以及稀土元素的地球化学特征,并通过与底层海水中稀土元素特征的比较,旨在探讨不同沉积环境中稀土元素的迁移转化规律,以及影响孔隙水中稀土元素分布的因素,为探索深海孔隙水中稀土元素的生物地球化学循环过程及富稀土沉积物的来源和机制奠定研究基础。

1 样品与分析方法

1.1 采样背景

研究区域位于菲律宾海九州-帕劳海脊附近(图 1),2018 年 8 月通过搭载“张謇号”科考船对研究区域开展了详细的地质调查,本文选取了 XTZZ40(九州-帕劳海脊东侧,14°54.72'N、133°45.06'E,

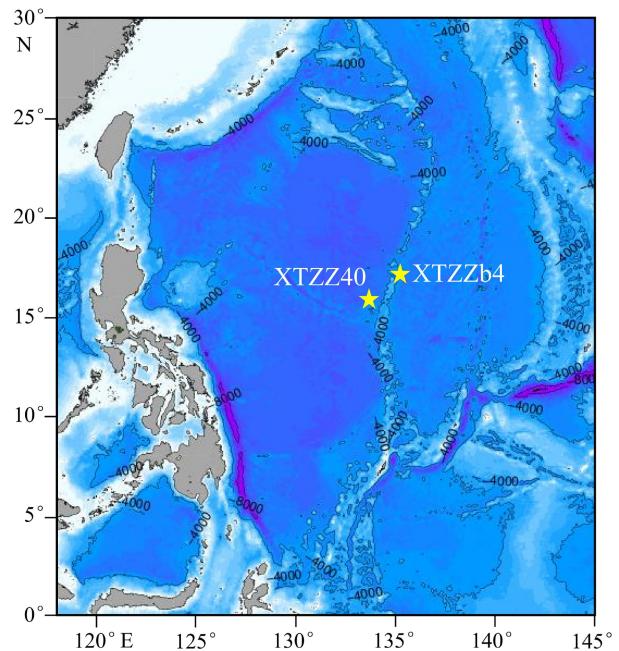


图 1 菲律宾海研究区域采样站位图

Fig.1 Location of the study area in the Philippine Sea

水深 4 590 m)和 XTZZb4(九州-帕劳海脊西侧,15°51.78'N、135°49'E,水深 4 887 m)两个站位进行了孔隙水中稀土元素地球化学过程研究。两个柱状沉积物取样深度均为顶部 100 cm,为深海红黏土,上下均一,孔隙水中 Mn 离子的含量普遍较低(0.003~0.045 μm),并未达到 Mn 离子在次还原环境达到的浓度值(>20 μm)^[40-41],表明沉积物基本处于氧化环境。

1.2 孔隙水样品的采集和保存

对两个站位 0~100 cm 深度沉积物中的孔隙水样品进行高精度负压采集(荷兰 Rhizosphere 公司,型号为 Rhizon 19.21.23F,取样头长 5 cm,孔径 0.2 μm),采样深度分别为:2.5、7.5、10、15、17.5、20、22.5、25、27.5、30、32.5、35、40、45、47.5、50、60、65、70、75、80、90、95、100 cm,然后将采集的样品装入 PEDF 材质的样品瓶中(收集孔隙水的样品瓶预先在 2% 的王水中浸泡 24 h,然后再浸泡在 2% 的 HCl 中 24 h,之后用 Milli Q 水冲洗至中性,洁净实验室内晾干,备用),加入超纯浓盐酸(Merck),调节 pH<2,4 °C 保存。

1.3 样品的分析方法

本研究对两个站位共计 36 个孔隙水样品中的主、微量元素(K、Ca、Mn、Co、Cu、Zn、Sr、Mo)及稀土元素(La-Lu)进行了测定。

(1)样品中的主、微量元素测定方法:准确量取 0.1 mL 孔隙水样品,加 2% 硝酸溶液稀释到 10 mL;

采用美国热电 IRIS Intrepid XSP II ICP-OES 测试常量元素 (K、Ca); 采用美国瓦里安 820MS 测试 Mn、Co、Cu、Zn、Sr、Mo 元素。

(2) 样品中阴离子测定方法: 采用美国戴安 ICS-600-DX 测定 SO_4^{2-} 。

(3) 孔隙水中稀土元素的测定方法^[13]: 准确量取 4 mL 孔隙水样品, 加 0.2 mL 10 mg/L 的 Ga 标准溶液, 充分混匀; 采用 2 M NH_4OH (电子纯) 调节 pH 到 9.0, 充分摇匀, 有白色絮状沉淀; 离心机 3 000 r/min 离心, 取沉淀物, 并用高纯水润湿; 用 5% HNO_3 溶解沉淀物后将其转移到 5 mL 离心管内, 准确定容到 4 mL 并进行测定。

样品中的主、微量元素及稀土元素的测定均在中科院海洋研究所完成, 使用 PE 公司 DRC II 型 ICP-MS 电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 进行测试, 加标回收率为 93%~103%, 其中稀土元素的含量采用澳大利亚后太古代页岩 (PAAS) 进行标准化^[42]; Ce/Ce^* 、 Eu/Eu^* 和 $\text{MREE}/\text{MREE}^*$ 的计算参照以下公式:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3 \times \text{Ce}/2(\text{La} + \text{Nd})$$

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3 \times \text{Eu}/2(\text{Sm} + \text{Tb})$$

$$\text{MREE}/\text{MREE}^* = 2 \times \text{MREE}/(\text{LREE} + \text{HREE})。$$

2 结果

孔隙水样品中主量元素, 微量元素及稀土元素的分析结果见表 1 和表 2。两个站位孔隙水中的主、微量元素的分布特征存在较大的差异 (表 1), 但平均浓度的大小均表现为: $\text{K} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Co}$ 。其中在 XTZZb4 站位孔隙水中 Mn、Co、Cu、Ca、Sr、Mo 元素的高含量区域主要集中在浅层 (< 10 cm), 对于 XTZZ40 站位, Cu 和 Zn 元素的高含量区除了表层以外, 40~50 cm 层也是其主要的高浓度集中层。两根柱子中 Mo 元素的剖面分布也略有不同 (图 2L), XTZZ40 站位随着深度的增加, Mo 元素浓度有逐渐升高的趋势, 但 XTZZb4 站位样品中除表层和深层外 (> 80 cm), Mo 元素随深度的增加没有明显的变化。另外, Ca 元素在 XTZZ40 站位随着深度的增加, 浓度的变化相对平稳, 但在 XTZZb4 站位则波动较大, 且两根样品柱 Ca 元素之间的浓度存在约 1.2 倍的差异 (图 2I)。

柱状沉积物 XTZZ40 (海脊东侧, 图 1) 孔隙水中总稀土浓度 (ΣREE) 范围波动较大 (图 2F): 为 43~293 pmol/kg, 平均值为 138 pmol/kg ($n=12$), 且高浓度的稀土元素主要集中在 25~60 cm 层; 位于海脊西侧的柱状沉积物 XTZZb4 孔隙水中 ΣREE 随柱深

的增加变化范围较小, 为 106~148 pmol/kg, 平均值为 124 pmol/kg ($n=24$), 高浓度的稀土元素主要集中在表层 (图 2F)。总体来说, 两个站位 25~60 cm 柱深的孔隙水中, XTZZ40 站位稀土元素的平均浓度约为 XTZZb4 站位的 2 倍。

采用 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 、 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 和 $\text{Sm}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 的比值分别代表轻稀土、中稀土和重稀土之间的比值关系, 其中 XTZZ40 站位孔隙水中的 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 、 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 和 $\text{Sm}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 的平均比值分别为 0.75 ($n=12$, 0.44~1.57)、0.81 ($n=12$, 0.64~0.92)、0.92 ($n=12$, 0.54~1.87), 而 XTZZb4 站位孔隙水中的 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 、 $\text{Nd}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 和 $\text{Sm}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 的平均比值分别为 0.54 ($n=24$, 0.40~0.76)、0.91 ($n=24$, 0.61~1.27)、0.62 ($n=24$, 0.39~0.94) (图 2A、B、C)。两个站位样品中 REE 的配分模式均表现为轻微的向左倾斜, 并且重稀土与轻稀土的比值 (HREE/LREE) 均大于 1 (图 2E), 表明两个站位均呈现出轻微的重稀土富集的特征。研究站位 XTZZ40 站位中稀土富集度 ($\text{MREE}/\text{MREE}^*$) 在 0~25 cm 以浅的沉积物孔隙水中呈现出逐渐升高的趋势, 而在 25~60 cm 的沉积物孔隙水中趋于稳定, 随后随着深度的增加又出现波动 (65~100 cm); 相对而言, XTZZb4 站位中稀土富集度从表层至深层基本保持稳定 (图 2D)。

两个站位孔隙水中的 Eu/Eu^* 平均值分别为 0.91 ($n=12$, XTZZ40) 和 0.94 ($n=24$, XTZZb4)。强烈的 Eu 正异常值出现在 XTZZb4 站位 20 cm 层 ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=2.72$), 虽然两个站位 75~95 cm 层均有轻微 Eu 正异常值的出现, 但是在 XTZZ40 站位的其余层位中均未呈现出 Eu 异常值 (图 2H)。另外, XTZZ40 和 XTZZb4 两个站位孔隙水中 Ce/Ce^* 的平均值分别为 0.72 ($n=12$) 和 0.59 ($n=24$) (图 2G), 但 XTZZ40 站位 65 cm 层的孔隙水中呈现出明显的 Ce 正异常现象 ($\text{Ce}/\text{Ce}^*=1.38$), 其余站位均为负异常。

3 讨论

3.1 稀土元素的配分模式

底层海水和孔隙水是海底水-沉积物界面主要的物质运输载体, 在底层海水与孔隙水相互作用的过程中, 底层海水对孔隙水中的稀土元素分布会有一些影响, 从而导致孔隙水中 REE 的组成相对底层海水有一定的延展性, 但是通过本研究结果发现, 两个站位孔隙水中的稀土元素浓度均明显低于底层海水 (表 2) (其中 5~3 500 m 水深稀土元素

表1 孔隙水中主量元素和微量元素的分析结果
Table 1 Concentrations of major and trace elements in the pore-water

站位	深度/cm	Ca/(mg/L)	K/(mg/L)	Mn/(ng/L)	Co/(ng/L)	Cu/(ng/L)	Zn/(ng/L)	Sr/(μ g/L)	Mo/(μ g/L)
XTZZ40	2.5	259	367	796	5.5	108	2 574	6 561	9.17
	7.5	259	363	428	2.3	50	1 713	6 663	6.78
	10	259	392	414	3.1	52	2 137	6 593	10.4
	25	258	394	346	3.4	65	1 449	6 432	9.34
	42.5	259	425	390	6.5	135	2 984	6 386	11.1
	45	259	433	445	5.1	253	3 955	6 465	11.4
	55	255	431	445	4.0	60	958	6 409	12.9
	60	265	441	421	4.5	73	947	6 929	12.4
	65	261	450	664	6.3	111	2 758	6 648	12.3
	75	267	433	397	3.7	52	1 634	6 154	11.8
	95	263	405	376	5.7	59	927	6 379	13.6
100	305	457	233	2.9	106	1 116	6 510	16.2	
XTZZ64	2.5	311	403	184	2.6	70	1 098	6 858	14.7
	7.5	315	421	389	4.8	41	1 311	6 845	9.02
	10	323	447	2 451	28.4	372	1 983	6 976	8.25
	15	267	411	586	6.6	126	2 164	6 238	4.17
	17.5	285	439	771	4.7	102	1 748	6 560	9.07
	20	288	446	649	6.1	113	2 965	6 584	9.71
	22.5	302	454	493	4.5	185	2 573	6 667	9.81
	25	305	443	601	4.0	90	1 806	6 564	8.20
	27.5	319	453	480	5.6	109	1 477	6 738	9.65
	30	282	408	1 219	10.3	142	1 731	6 307	9.38
	32.5	301	434	330	3.4	107	1 406	6 074	8.19
	35	313	452	215	5.6	72	1 536	6 754	10.1
	40	303	444	379	4.0	79	1 067	6 605	7.03
	45	300	446	313	3.2	57	1 025	6 588	8.48
	47.5	301	441	749	12.1	101	1 215	6 660	9.48
	50	300	434	521	8.8	68	1 178	6 570	7.18
	60	290	445	290	3.3	63	1 609	6 604	9.59
	65	313	465	191	2.8	48	1 044	6 563	7.82
	70	303	449	600	5.4	124	2 062	6 481	8.60
75	303	450	480	4.2	114	5 675	6 476	8.85	
80	314	461	436	4.7	64	1 873	6 350	9.04	
90	303	514	820	7.8	160	1 953	6 425	15.7	
95	330	488	451	3.9	174	1 671	6 808	14.7	
100	326	483	936	6.3	96	1 590	6 491	13.0	

表 2 孔隙水中稀土元素的分析结果
Table 2 Concentration of REEs in the pore-water

pmol/kg

站位	深度/cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
XTZZ40	2.5	46.39	27.47	1.85	7.48	1.28	0.13	1.14	0.01	0.61	0.04	1.54	0.17	0.63	
	7.5	21.11	32.86	1.85	7.69	1.54	0.24	1.55	0.14	0.86	0.07	2.13	0.18	0.79	0.04
	10	12.23	20.50	1.13	5.00	0.93	0.05	0.84	0.04	0.40	0.01	1.47	0.15	0.22	0.05
	25	69.26	96.41	8.15	31.97	5.57	1.26	5.53	1.02	5.27	1.10	6.96	0.71	3.10	0.50
	42.5	49.76	26.83	7.04	30.59	6.06	1.27	6.93	1.00	5.42	1.15	4.66	0.74	3.82	0.48
	45	67.64	94.41	6.95	27.25	5.24	0.99	5.49	0.53	3.75	0.89	6.71	0.48	2.97	0.43
	55	116.28	90.07	9.16	39.21	7.99	1.03	8.33	1.12	6.90	1.12	6.38	0.86	4.42	0.53
	60	47.02	53.73	5.35	22.91	4.12	0.84	5.92	0.72	4.41	1.01	4.93	0.49	3.33	0.47
	65	11.24	29.78	1.82	7.55	1.84	0.18	1.38	0.05	1.11	0.05	2.31	0.20	1.07	0.05
	75	33.66	50.47	7.27	35.83	6.16	1.66	7.31	1.03	6.08	0.98	4.40	0.65	3.16	0.53
	95	29.43	36.14	4.60	20.31	4.59	1.01	3.83	0.51	3.76	0.57	2.31	0.45	1.87	0.22
100	20.63	25.49	3.36	15.52	3.00	0.64	3.01	0.52	3.19	0.60	2.16	0.49	2.45	0.32	
XTZZ64	2.5	44.87	38.31	6.10	24.79	3.96	1.22	8.05	0.97	5.62	1.39	5.44	0.71	3.54	0.55
	7.5	50.60	24.61	3.92	19.45	3.76	0.72	4.29	0.47	4.99	0.82	3.61	0.49	2.66	0.37
	10	45.50	27.82	4.82	21.61	3.33	0.51	4.76	0.69	4.38	1.03	3.43	0.53	2.53	0.32
	15	40.60	29.18	4.54	21.50	2.92	0.49	4.37	0.52	3.37	0.66	2.74	0.48	2.14	0.26
	17.5	48.26	47.08	4.54	20.05	3.58	0.48	4.53	0.53	4.80	0.80	4.14	0.46	2.36	0.34
	20	39.60	49.56	4.60	20.62	3.72	2.17	4.53	0.65	3.86	0.82	4.37	0.54	2.29	0.46
	22.5	37.32	47.22	4.31	21.54	4.25	0.68	5.03	0.54	3.96	0.90	4.85	0.38	3.01	0.46
	25	36.51	35.31	4.11	18.31	4.74	0.57	4.89	0.56	3.61	1.00	3.53	0.39	2.23	0.32
	27.5	35.82	36.06	3.70	17.56	2.94	0.15	3.74	0.57	3.20	0.43	3.48	0.47	2.36	0.23
	30	42.04	52.90	4.26	20.66	3.32	0.44	3.88	0.59	3.03	0.72	4.92	0.37	2.47	0.25
	32.5	34.90	31.23	4.34	17.10	4.03	0.61	4.11	0.53	3.33	0.83	2.80	0.52	2.07	0.33
	35	42.45	48.02	4.09	19.71	3.54	0.74	4.56	0.57	3.64	0.72	4.31	0.53	2.54	0.29
	40	42.13	36.63	6.21	29.64	6.45	1.39	7.82	0.96	6.17	1.28	5.14	0.75	3.57	0.72
	45	40.92	41.99	4.00	18.25	3.51	0.64	4.37	0.46	3.45	0.77	4.30	0.48	2.55	0.26
	47.5	34.90	43.08	4.38	21.82	3.60	0.54	4.51	0.53	3.37	0.96	3.17	0.52	1.99	0.26
	50	40.03	42.99	4.88	20.79	4.80	0.80	5.97	0.96	4.31	1.07	4.75	0.71	3.64	0.69
	60	34.30	36.40	4.16	20.40	3.10	0.51	3.68	0.56	3.40	0.81	3.57	0.39	2.77	0.34
	65	28.47	37.17	3.62	14.79	2.44	0.61	4.36	0.48	3.65	0.86	3.81	0.40	2.25	0.33
	70	30.87	37.43	4.11	18.45	2.28	0.53	3.89	0.48	4.07	0.92	3.65	0.48	2.46	0.35
75	33.55	40.68	4.41	19.66	3.25	0.63	4.38	0.56	4.15	0.71	4.21	0.45	2.65	0.36	
80	36.05	51.44	4.86	20.51	2.91	0.70	4.72	0.58	4.30	0.93	4.05	0.61	3.31	0.34	
90	35.91	34.89	4.70	20.10	3.27	0.81	4.21	0.47	3.56	0.74	2.95	0.47	2.80	0.33	
95	33.35	42.42	3.67	17.19	3.63	0.56	3.38	0.45	2.98	0.59	3.74	0.39	2.09	0.27	
100	30.61	49.24	4.17	19.18	2.78	0.48	5.27	0.28	2.97	0.78	4.15	0.42	2.65	0.31	

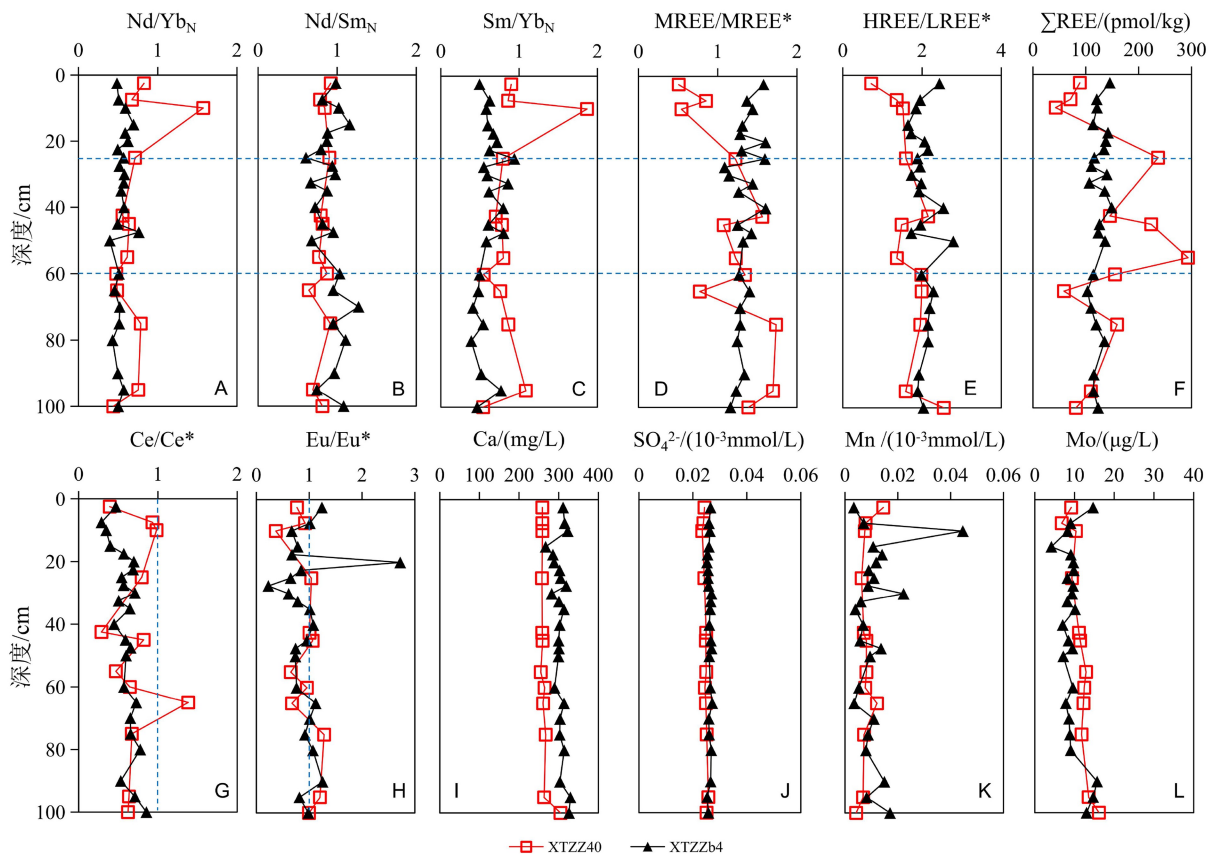


图2 孔隙水中部分主量元素、微量元素和稀土元素随深度的变化

Fig.2 Variations of major elements, trace elements and rare earth elements in the pore-water

的分布数据引自 Wu 等^[43], 位于菲律宾海中部, 水深 3 500 m, 位置 16°30'N、130°00'E, 采样时间为 2010 年 12 月; 4 500~5 000 m 水深稀土元素为本实验室未发表数据, 位置 14°6'N、133°8'E)。这是因为在以氧化性为主的沉积环境孔隙水中, 由于沉积物中的 Mn 氧化物、磷灰石等会捕获孔隙水中的稀土元素, 使其重新被固定在沉积物固相中, 最终表现出孔隙水中 REE 的浓度要低于底层海水^[44]。但是在还原性沉积物中, 其结果则截然相反, 首先还原性沉积物中 FeS 的形成会减弱颗粒物吸附周围环境中稀土元素的能力, 导致还原性孔隙水中的 REE 会呈现出相对底层海水富集的现象; 其次, 氧化环境中沉积物稀土会以氧化物形态吸附在 Fe-Mn 微粒, 磷灰石等矿物里, 而在还原环境中氧化物分解, 从而导致孔隙水中 REE 相对富集^[45-46]。

本研究中稀土元素的配分曲线主要以平坦型和轻微的重稀土富集型为主要特征(图 3), 这是两种普遍存在于孔隙水中的稀土配分模式。虽然前期的研究结果认为平坦型(Linear), 重稀土富集型(HREE enriched)和中稀土富集型(MREE bulge)是孔隙水中常见的 3 种配分模式^[25], 但是 Haley 等通过

对陆架沉积物孔隙水中 REE 的分布研究发现^[25], 当孔隙水中 Fe 元素富集时, 才会呈现出明显的中稀土富集的模式。然而本研究两根样品柱中 Mn 的分布有明显不同(图 2K), 但两个站位均未测得 Fe, 由此可见, 虽然 Mn 氧化物和 Fe 氧化物常被视为“混合氧化物”用于分析吸附解吸过程, 但是在研究 Fe-Mn 氧化物与微量元素之间的相互作用过程中, 有必要对 Fe 氧化物和 Mn 氧化物进行明确的区分。

3.2 孔隙水中稀土元素的迁移和分馏

本文分别通过 Nd/Yb、Nd/Sm、Sm/Yb 比值来表示轻、中、重稀土的分异程度。两个 CTD 站位底层海水中 Nd/Yb、Nd/Sm、Sm/Yb 值分别为 0.24(0.25)、0.84(0.75)、0.29(0.34)(括号中数据代表 4 500~5 000 m 未发表数据), 呈现出明显的重稀土富集的特征(图 3)。在 0~2.5 cm 海水-沉积物界面中, 孔隙水中 Nd/Yb 和 Sm/Yb 值在 XTZZ40 和 XTZZb4 两个站位中分别为 0.83 和 0.49 以及 0.90 和 0.49, 均明显高于底层海水, 并且两个站位中 Nd/Sm 值(0.92 和 0.98)也略高于底层海水, 这说明在表层沉积物孔隙水中的轻稀土和中稀土的含量呈现出了明显的增

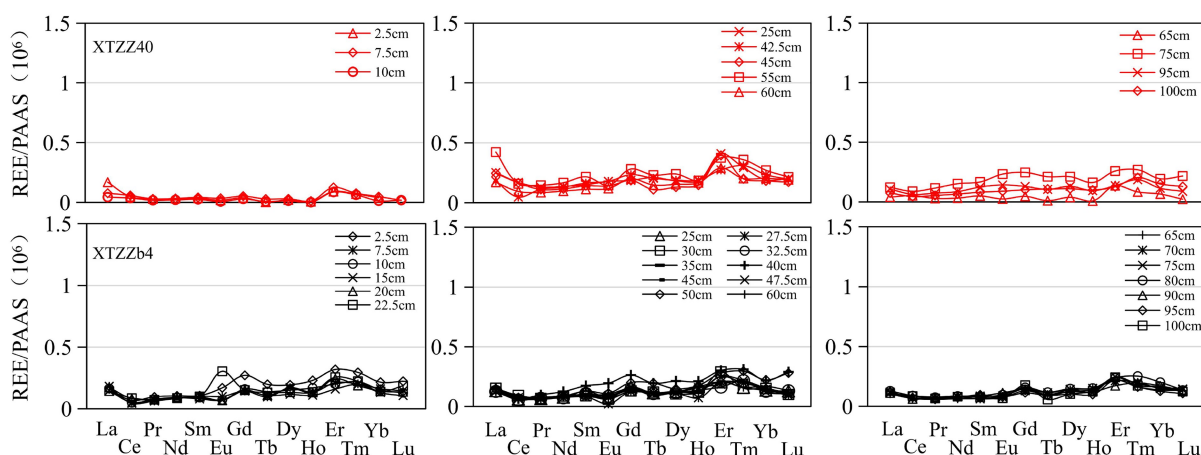


图 3 孔隙水中稀土元素的标准化配分曲线

Fig.3 PAAS shale-normalized REE distribution in pore-water

加(图 4), 这种现象普遍存在于太平洋其他区域的孔隙水中^[13,34]。轻稀土和中稀土是相对于重稀土活性更强的稀土元素^[25,45], 当沉积物中有机质降解时, 轻稀土和中稀土元素会优先于重稀土被释放从而迁移到孔隙水中^[24-25], 从而导致海水-沉积物界面孔隙水中的轻稀土和中稀土含量的相对增加。

在 2.5~20 cm 的沉积物孔隙水中, Nd/Yb 和 Sm/Yb 在 XTZZ40(0.95 和 1.09) 站位中的比值约为 XTZZb4(0.57 和 0.66) 站位的 1.7 倍, Nd/Sm 值基本一致, 分别为 0.86 和 0.89, 表明在 20 cm 以浅的沉积物孔隙水中 XTZZ40 站位比 XTZZb4 富集了含量更

高的轻稀土元素, 同时, 本研究发现 XTZZb4 站位孔隙水中总稀土含量略高于 XTZZ40(图 2F), 并且 XTZZb4 站位孔隙水中更高的 HREE/LREE 的比值意味着重稀土的富集度更高(图 2E), 这也从一定程度上反应出在 XTZZb4 站位有机物的降解程度可能低于 XTZZ40 站位。

随着深度的增加(25~60 cm), XTZZ40 和 XTZZb4 站位孔隙水中 Nd/Yb(0.55 和 0.54) 和 Sm/Yb(0.72 和 0.64) 值相对于浅层明显减小, 表明孔隙水中的重稀土元素开始增加, 此时稀土元素的分馏可能与吸附作用有关。沉积剖面向下, 携带轻稀土

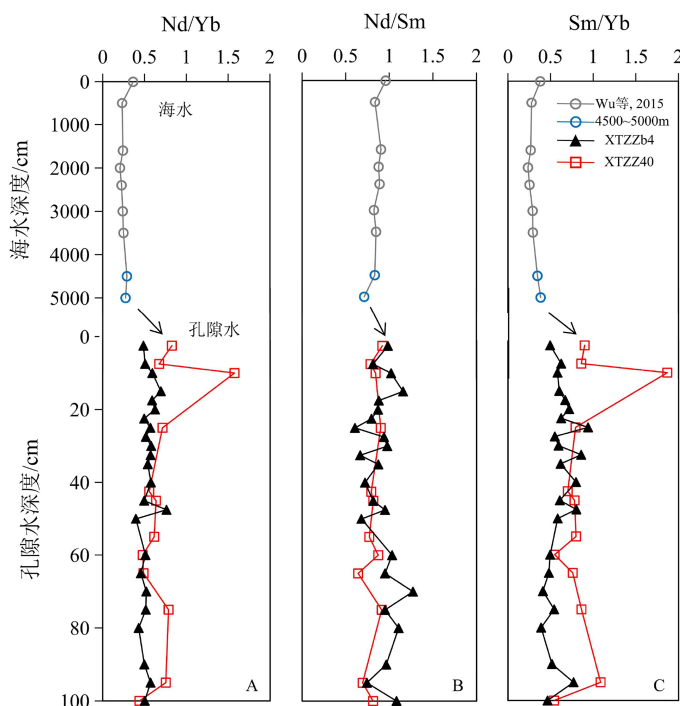


图 4 海水和孔隙水中稀土元素的分异特征

Fig.4 Differentiation characteristics of rare earth elements in seawater and pore-water

的有机物或 Mn 氧化物在氧化环境中发生氧化分解或重结晶作用,减弱了轻稀土的分解^[47-50],或许导致重稀土元素在深层沉积物中的浓度有所增加。另外,XTZZ40 站位孔隙水中 ΣREE 的浓度明显高于 XTZZb4 站位(图 2F),且 Mn 和 Co、Ni、Cu 在 XTZZb4 站位呈现出了明显的正相关关系($R^2 > 0.7$)(图 5)。这可能是由于 XTZZb4 站位沉积物中 Mn 微粒不仅对上述微量元素进行了吸附^[51-52],同时也吸附了孔隙水中的稀土元素,最终导致 XTZZb4 站位孔隙水中 ΣREE 的浓度偏低。另外,有研究表明在含有沸石和沸石质黏土的沉积物中 REE 的浓度明显偏高,这是因为钙氟磷灰石会从周围的环境中摄取 REE 元素固定在晶格中^[20],本研究 XTZZb4 站位中 Ca 离子的含量是 XTZZ40 站位的 1.2 倍,这有可能是另一个引起两个站位总稀土浓度相差较大的因素。

两个站位深层(65~100 cm)孔隙水中 ΣREE 的浓度基本一致,分别为 116(XTZZ40)和 119 pmol/kg(XTZZb4),均明显低于 25~60 cm 层。尤其是 XTZZ40 站位 65 cm 层孔隙水中 ΣREE 的浓度急剧降低,同时又伴随着 Ce 正异常的出现。海洋中的 Ce 异常是用于判定氧化还原环境的有效指标,在强氧化环境中孔隙水中的 Ce^{3+} 会被氧化成 Ce^{4+} ,被 Mn 氧化物吸附后沉淀于结核中,会呈现出 Ce 的正异常^[44,53],但是海底热液和陆源碎屑的稀释作用也会对 Ce/Ce* 的值产生干扰,同时影响 ΣREE 的含量。

XTZZ40 站位孔隙水中稀土的富集程度(MREE/MREE*)随深度有明显的增加(1.3~2.0)(图 2D),或许是受到磷酸盐的影响,因为磷酸盐可以通过吸附和晶格置换作用形成中稀土相对富集的现象^[24-25,54],我们会在后续的工作中对其进行深入的探讨和研究。另外,XTZZb4 站位随着深度的增加持续降低

的 ΣREE 的含量、Nd/Yb(0.51)和 Sm/Yb(0.51)比值,意味着该站位深层孔隙水中稀土元素的分馏继续受到吸附作用的影响。

总体来说,本研究中孔隙水中稀土元素的迁移和分馏主要受到了锰(氢)氧化物的吸附和分解,Ca 离子浓度和沉积环境等综合因素的影响。由于浅层有机物和锰氧化物的分解,使得底层水与沉积物界面以及浅层孔隙水(2.5~20 cm)中相对富集轻稀土和中稀土,而中、深层沉积物中的吸附作用最终导致重稀土元素的相对富集。

3.3 深海稀土元素的循环及指示意义

沉积物的氧化还原环境对于稀土元素的吸附解析过程有重要的影响,包括稀土元素的再分配过程,以及稀土元素在早期成岩过程中的吸附作用。菲律宾海沉积物孔隙水中的稀土元素含量要明显低于底层海水,且配分模式也与底层海水存在较大差异(图 6)。虽然除河流、大气沉降、热液活动和地下水的输送外^[17,20-22,24,28],孔隙流体也被认为是海水中稀土元素的主要来源之一^[24]。但在不同海域,不同水深沉积物孔隙水中稀土元素的浓度有明显的不同,不仅存在数量级的变化(图 7)^[25,29,34,44],而且配分模式也有显著差异。Abbott 等计算出每年由陆架海域孔隙水向海洋中释放钆(Nd)的通量为 $(18\sim 110)\times 10^6 \text{ mol}$ ^[29],另外,Chen 等也计算出浅海和陆坡区域由孔隙水向海洋中贡献稀土元素的总量是河流的 10 倍^[24],这些结果不仅证明了孔隙流体是海洋中稀土元素的一个重要来源,也为解释海洋中稀土元素的“源-汇”问题提供了重要的理论依据。但是,本研究并未发现孔隙水向海洋中输入大量的稀土元素。通过对上覆海水与海脊东、西两个站位孔隙

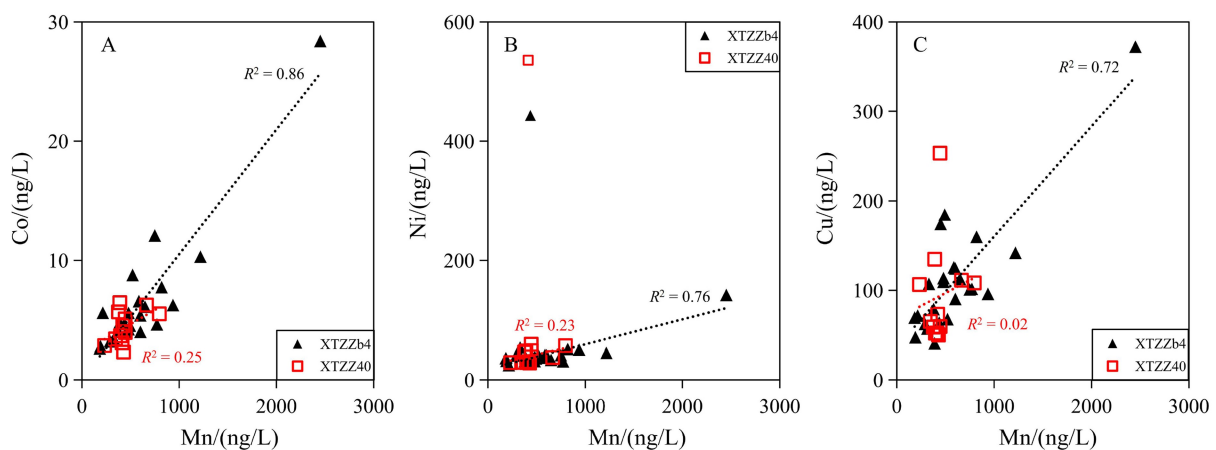


图 5 孔隙水中 Mn 与金属元素的相关关系

Fig.5 The relationship between Mn and trace metals in pore-water

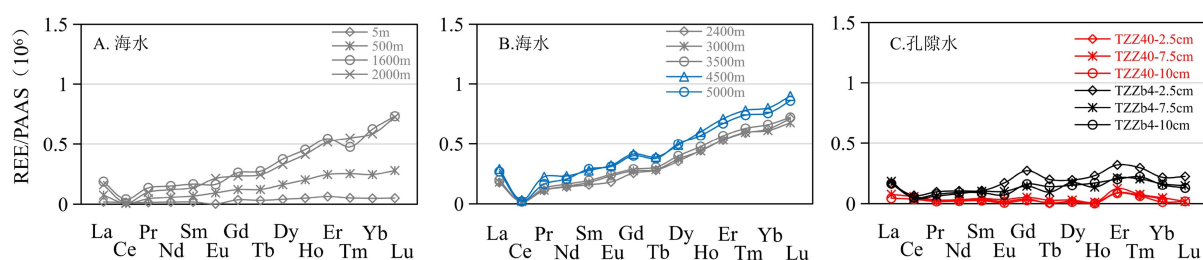
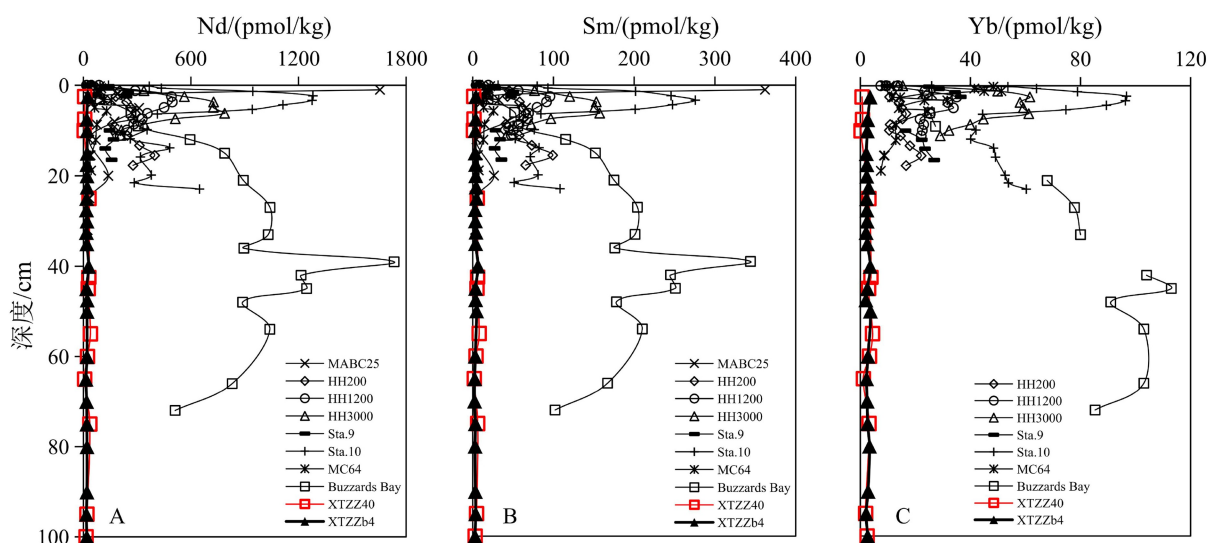


图 6 菲律宾海底层海水和孔隙水中稀土元素分布趋势

图 B 中 5~3 500 m 海水中稀土元素引自 Wu 等^[43], 4 500~5 000 m 海水中稀土元素为本实验室未发表数据。

Fig. 6 REE distribution of seawater and pore water at the Philippine Sea

In Figure B, REE in 5~3 500 m seawater refers to Wu^[43], the REE in 4 500~5 000 m seawater were unpublished data of our laboratory.

图 7 不同海域沉积物孔隙水中轻中重稀土的含量变化^[25,29,34,45]Fig. 7 The content of rare earth elements in pore-water at different seas^[25,29,34,45]

水中轻、中、重稀土之间的比值研究,发现底层海水-沉积物界面(2.5 cm)以及 25 cm 以浅的沉积物孔隙水中轻、中稀土明显富集,而在中深层沉积物孔隙水(>25 cm)中则表现为中、重稀土的富集,在太平洋深海盆地也得出了相似的研究结果^[34],说明孔隙流体作为海水中稀土元素的来源并不是普遍存在于所有海域,可能主要集中于浅海及大陆架区域。造成这种现象的原因可能是:①在浅海区域,沉积物的氧化带更浅,并且受到大量陆源有机物在氧化环境中分解作用的影响,向海洋中释放了更多的稀土元素^[25,29];②沉积物 Fe-Mn 氧化物的吸附解吸过程使得稀土元素重新分配到孔隙水和海水中,尤其是在还原环境中,Fe-Mn 氧化物会选择性的释放出 MREE 并进入沉积物孔隙水中并最终贡献到海洋^[25,55-56]。

深海富稀土泥是指稀土含量大于 400 $\mu\text{g/g}$ 的一类沉积物^[20,57],其普遍存在于世界各大洋中,其中主要的分布区域在西北太平洋、东南太平洋、东印度

洋深海盆地,大西洋深海盆地等^[20,54,58-61]。目前认为富稀土沉积物的成因主要是受到沉积物中矿物组成^[52,62]、沉积速率^[20,58,62]、Fe-Mn 氧化物吸附解吸等过程的综合影响^[1,25]。而孔隙水作为连接固相和液相之间的介质,在黏土矿物、有机物质以及铁锰氧化物所吸附的稀土元素的再分配过程中起到了至关重要的作用。虽然目前的研究认为海底存在的次氧化环境更有利于稀土元素从孔隙水中迁移到沉积物中^[46],并且认可了孔隙水在早期成岩过程中的重要地位,但是在研究深海富稀土沉积物中稀土元素的来源和形成机制过程中,孔隙水的作用有待于进一步的探索。

4 结论

(1)九州-帕劳海脊东、西两个站位孔隙水中的稀土元素浓度均明显低于底层海水,稀土元素的配分曲线主要以平坦型和轻微的重稀土富集型为主。

(2)海水-沉积物界面和浅层沉积物孔隙水中稀土元素的分馏主要受到了有机物和锰(氢)氧化物的分解作用的影响,中、深层沉积物孔隙水中稀土元素的分馏则受到了吸附作用的影响。

(3)海脊两侧沉积物均以氧化环境为主,其中元素含量、陆源物质输入和锰微粒是影响两个站位中稀土元素的浓度和分异程度的主要因素。

(4)对于不同的海域,孔隙水中的稀土元素浓度差异很大。研究区域海脊东、西两侧沉积物孔隙水中稀土配分模式与上覆海水有很大的区别,这意味着孔隙流体作为海洋中稀土元素的来源并不是普遍存在于所有海域。

致谢: 感谢中国科学院海洋研究所在样品分析和测试过程中的帮助;感谢吴琼老师给予的数据支持;感谢“张謇号”科考船的全体工作人员在样品采集过程中给予的热心帮助。

参考文献 (References)

- [1] German C R, Elderfield H. Rare earth elements in the NW Indian Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54 (7): 1929-1940.
- [2] Bertram C J, Elderfield H. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57 (9): 1957-1986.
- [3] Osborne A H, Haley B A, Hathorne E C, et al. Rare earth element distribution in Caribbean seawater: Continental inputs versus lateral transport of distinct REE compositions in subsurface water masses [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 172-183.
- [4] Stichel T, Hartman A E, Duggan B, et al. Separating biogeochemical cycling of neodymium from water mass mixing in the Eastern North Atlantic [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 412: 245-260.
- [5] Kynicky J, Smith M P, Xu C. Diversity of rare earth deposits: the key example of China [J]. *Elements*, 2012, 8 (5): 361-367.
- [6] Che H, Zhang J. Water mass analysis and end-member mixing contribution using coupled radiogenic Nd isotopes and Nd concentrations: interaction between marginal seas and the northwestern Pacific [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45 (5): 2388-2395.
- [7] Zhang J, Liu Q, Bai L L, et al. Water mass analysis and contribution estimation using heavy rare earth elements: Significance of Kuroshio intermediate water to Central East China Sea shelf water [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 204: 172-180.
- [8] Murphy K, Dymond J. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific [J]. *Nature*, 1984, 307 (5950): 444-447.
- [9] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54 (4): 971-991.
- [10] 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.
- [11] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji Basins of the Western South Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (23): 4631-4644.
- [12] Lacan F, Jeandel C. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186 (3-4): 497-512.
- [13] Deng Y N, Ren J B, Guo Q J, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 16539.
- [14] Zhao M Y, Zheng Y F. Marine carbonate records of terrigenous input into Paleotethyan seawater: geochemical constraints from Carboniferous limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141: 508-531.
- [15] Zhao M Y, Zheng Y F. A geochemical framework for retrieving the linked depositional and diagenetic histories of marine carbonates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 460: 213-221.
- [16] Service R F. Nations move to head off shortages of rare earths [J]. *Science*, 2010, 327 (5973): 1596-1597.
- [17] Yasukawa K, Liu H J, Fujinaga K, et al. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 93: 25-36.
- [18] Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, et al. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? [J]. *Gondwana Research*, 2015, 27 (2): 776-785.
- [19] 张霄宇, 石学法, 黄牧, 等. 深海富稀土沉积研究的若干问题 [J]. 中国稀土学报, 2019, 37 (5): 517-529. [ZHANG Xiaoyu, SHI Xuefa, HUANG Mu, et al. Some problems in research of deep sea rare earth rich deposit [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2019, 37 (5): 517-529.]
- [20] 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): 533-539.
- [21] Martin J M, Høgdahl O, Philippot J C. Rare earth element supply to the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1976, 81 (18): 3119-3124.
- [22] Greaves M J, Statham P J, Elderfield H. Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46 (3): 255-260.
- [23] Sholkovitz E R, Elderfield H, Szymczak R, et al. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 68 (1-2): 39-57.
- [24] Chen J B, Algeo T J, Zhao L S, 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.
- [25] 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.
- [26] Pearce C R, Jones M T, Oelkers E H, et al. The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and rare earth element (REE) composition of seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370: 138-147.
- [27] Rousseau T C C, Sonke J E, Chmieleff J, et al. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the amazon estuary [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7592.
- [28] Kim I, Kim G. Submarine groundwater discharge as a main source of rare earth elements in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 160: 11-17.
- [29] 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.
- [30] Gaillard J F, Jeandel C, Michard G, et al. Interstitial water chemistry of villefranche bay sediments: Trace metal diagenesis [J]. *Marine Chemistry*, 1986, 18(2-4): 233-247.
- [31] Graybeal A L, Heath G R. Remobilization of transition metals in surficial pelagic sediments from the eastern pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(5): 965-975.
- [32] Zhang H, Davison W, Miller S, et al. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(20): 4181-4192.
- [33] Morford J L, Martin W R, Kalnejais L H, et al. Insights on geochemical cycling of U, Re and Mo from seasonal sampling in Boston Harbor, Massachusetts, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(4): 895-917.
- [34] 邓义楠, 任江波, 郭庆军, 等. 西太平洋深水盆地海水及孔隙水的微量元素地球化学特征[J]. *地球科学*, 2019, 44(9): 3101-3114. [DENG Yinan, REN Jiangbo, GUO Qingjun, et al. Trace elements geochemistry characteristics of seawater and porewater in Deep-Water Basin, Western Pacific [J]. *Earth Science*, 2019, 44(9): 3101-3114.]
- [35] 杨娅敏, 曾志刚, 殷学博, 等. 深海富REY泥中稀土元素赋存载体及其富集机制研究进展[J]. *海洋科学*, 2019, 43(8): 93-107. [YANG Yamin, ZENG Zhigang, YIN Xuebo, et al. Advances in research on the host and the enrichment mechanism of REY-rich mud in deep-sea sediments [J]. *Marine Sciences*, 2019, 43(8): 93-107.]
- [36] Klinkhammer G P. Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial pacific, II. Pore water metal results [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49(1): 81-101.
- [37] Klinkhammer G, Heggie D T, Graham D W. Metal diagenesis in oxic marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 61(2): 211-219.
- [38] 刘季花, 张丽洁, 梁宏峰. 太平洋东部CC48孔沉积物稀土元素地球化学研究[J]. *海洋与湖沼*, 1994, 25(1): 15-22. [LIU Jihua, ZHANG Lijie, LIANG Hongfeng. The REE Geochemistry of sediments in core CC48 from the east pacific ocean [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1994, 25(1): 15-22.]
- [39] 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.]
- [40] 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.
- [41] Canfield D E, Thamdrup B. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'Suboxic' would go away [J]. *Geobiology*, 2010, 7(4): 385-392.
- [42] Madison A S, Tebo B M, Mucci A, et al. Abundant porewater Mn (III) is a major component of the sedimentary Redox System [J]. *Science*, 2013, 341(6148): 875-878.
- [43] Wu Q, Colin C, Liu Z F, et al. New insights into hydrological exchange between the South China Sea and the Western Pacific Ocean based on the Nd isotopic composition of seawater [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 25-40.
- [44] 张丽洁, 刘季花, 姚德. 海底水-沉积物界面系统中稀土元素的变化及配分特征[J]. *海洋学报*, 1995, 17(1): 52-58. [ZHANG Lijie, LIU Jihua, YAO De. The distribution of Rare earth elements in the water-sediment interface system of the seabed [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1995, 17(1): 52-58.]
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(6): 1567-1579.
- [48] Tachikawa K, Handel C, Dupré B. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site) [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1997, 44(11): 1769-1792.
- [49] Arraes-Mescoff R, Roy-Barman M, Coppola L, et al. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 73(1): 1-19.
- [50] Bayon G, German C R, Burton K W, et al. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of Aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3-4): 477-492.
- [51] 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 Yinan, 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.]
- [52] 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.]
- [53] Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare-earth distributions in the marine environment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1963, 68(14): 4209-4217.
- [54] 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.
- [55] Bayon G, Birot D, Ruffine L, et al. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(3-4): 443-452.
- [56] Gutjahr M, Frank M, Stirling C H, et al. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3-4): 351-370.
- [57] Kashiwabara T, Toda R, Nakamura K, et al. Synchrotron X-ray spectroscopic perspective on the formation mechanism of REY-rich muds in the Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 240: 274-292.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] Iijima K, Yasukawa K, Fujinaga K, et al. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean [J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6): 557-573.
- [61] Fujinaga K, Yasukawa K, Nakamura K, et al. Geochemistry of REY-rich mud in the Japanese exclusive economic zone around Minamitorishima Island [J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6): 575-590.
- [62] Menendez A, James R H, Roberts S, et al. Controls on the distribution of rare earth elements in deep-sea sediments in the North Atlantic Ocean [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 100-113.