

# 中太平洋深海沉积物中元素 组合特征及地质意义

王汾连<sup>1,2</sup>, 何高文<sup>1</sup>, 王海峰<sup>1</sup>, 任江波<sup>1</sup>

(1 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州 510075;

2 中山大学海洋科学学院, 广州 510006)

**摘 要:**深海沉积物中稀土(REY, 包括 Y)是继多金属结核、富钴结壳和热液硫化物之后又一有潜力的深海矿产资源。对中太平洋 46 个富稀土的沉积物样品( $\sum \text{REY} = (730 \sim 1\,596) \times 10^{-6}$ )和 53 个相对贫稀土的沉积物样品( $\sum \text{REY} = (324 \sim 487) \times 10^{-6}$ )进行主微量和稀土地球化学分析, 利用聚类分析和因子分析法, 对元素组合特征进行了分析, 划分元素组合和 4 个主因子。综合特征表明, 2 类沉积物 REY 的富集均与磷酸盐有关, REY 含量高低取决于磷酸盐含量, 但沉积物的形成具有多源多期的特点, 富 REY 沉积物中铝硅酸岩(黏土矿物和沸石)对沉积物中磷酸盐富集 REY 的过程具有重要的促进作用, 而在贫 REY 沉积物中铝硅酸岩对 REY 的富集意义不明显。

**关键词:**深海沉积物; 稀土元素; 元素组合; 中太平洋

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2016.07002

深海沉积物中富集稀土元素, 稀土和钇总量( $\sum \text{REE} + \text{Y}$ ; REY)含量可达  $(1\,000 \sim 2\,230) \times 10^{-6}$ , 最高可达  $6\,500 \times 10^{-6}$ <sup>[1]</sup>, 有可能成为继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后又一具有重大潜力的海底金属矿产资源。据 Kato 等<sup>[1]</sup>对太平洋 78 个沉积物站位的统计分析发现, 多金属沉积物、远洋黏土和沸石黏土是最具潜力的 REY 资源。近年许多学者对太平洋富 REY 沉积物主要进行了大量全岩主微量元素地球化学研

究, 经过统计分析发现, REY 含量与  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相关性良好, 沸石、生物磷酸盐(鱼牙骨)、铁的氢氧化物和黏土矿物等均为可能的稀土赋存相<sup>[2-5]</sup>。Kon 等<sup>[6]</sup>通过对日本东南部 Minami-Torishima 深海软泥中的鱼牙骨进行原位微量元素分析发现, 鱼牙骨中含有高 REY 含量, 其值范围为  $(2\,000 \sim 20\,000) \times 10^{-6}$ , 认为深海沉积物中的 REY 主要赋存于磷灰石中, 同时其他物质相(沸石和黏土矿物等)也可能对稀土富集起到一定作用<sup>[1,3]</sup>。然而, 对于沉积物中 REY 富集的地质过程及影响因素目前没有过多的研究, 限制了深海沉积物稀土成矿理论的发展和下一步的勘查工作。

深海沉积物是多种物源的集合体, 其中的元素来源多样化, REY 的富集受到多种因素的影响。利用聚类分析和因子分析等统计学的方法可

收稿日期: 2016-03-22

基金项目: 国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2015-A-06); 中国地质调查局专项(DD20160214); 国土资源部公益性行业科研专项(201511036)

作者简介: 王汾连(1986—), 女, 博士, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究工作。E-mail: fenlian0523@163.com

以将不同元素按照一定原则进行组合和划分,从而有效地判断 REY 形成的地质过程和影响因素。何高文等<sup>[7]</sup>利用此方法对太平洋富钴结壳元素组合进行划分,有效判別了富钴结壳元素组合特征及地质形成过程;徐兆凯等<sup>[8]</sup>利用此分析方法探讨了东菲律宾海表层沉积物常量元素组成及地质意义。本文利用此方法对中太平洋 46 个富 REY 的沉积物( $\sum \text{REY} = (730 \sim 1\,596) \times 10^{-6}$ )和 53 个相对贫 REY 的沉积物( $\sum \text{REY} = (324 \sim 487) \times 10^{-6}$ )分别进行了研究,尝试探讨 2 类沉积物成分特点及元素组合差异,从一个侧面探讨成矿作用,为稀土资源的勘查工作提供理论依据。

## 1 样品与测试方法

本文样品来自于广州海洋地质调查局 2014 年在中太平洋海盆利用重力活塞取得的 2 根沉积物柱状样 XTGC032 和 XTGC038A。中太平洋海盆位于中太平洋海山以南、马绍尔群岛海山和吉尔伯特海岭以东、莱恩群岛海山以西、马尼希基海底高原以北海域,海盆水深大多为 5~6 km。在中太平洋海盆共有 5 个钻孔,分别为 DSDP 65 号、DSDP 166 号、ODP 170 号、DSDP 168 号和 DSDP 66 号钻孔。根据钻孔资料,该区沉积物类型主要有(含)沸石黏土、远洋黏土、放射虫软泥和钙质超微化石软泥等。

XTGC032 水深 5 660 m,样品总长 695 cm,沉积物类型单一,为(含)沸石黏土。黏土含量为 60%~80%,沸石含量为 15%~40%,其他为少量微结核、鱼牙骨、长英矿物等。XTGC038A 水深 5 779 m,样品总长 790 cm,沉积物类型为含硅质深海黏土,黏土含量 80%~90%,硅质含量 10%~15%,其他为少量鱼牙骨、长英矿物、微结核和沸石等。两者均位于碳酸盐补偿深度以下,未发现钙质生物。样品按照 15 cm 间隔取样,分别取得 46 个和 53 个样品。

样品测试由广州海洋地质调查局实验测试所完成。主量元素使用 X 荧光光谱仪 Axios XRF 进行分析,检测限范围为 0.01%~0.1%,精密度

$\text{RSD} \leq 2\%$ 。微量和稀土元素(包括 REE 和 Y)采用 ICP-MS 方法测试。测试方法为:将磨碎的 200 目沉积物粉末样烘干;称取 0.1 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入 4 mL 1:1 盐酸放置在电热板上蒸干;加入 10 mL 的氢氟酸和 1.5 mL 的高氯酸,加热直至发烟,蒸至干糊状;加入 4 mL 1:1 的盐酸提取溶好的样品,最后将样品定容到 25 mL;移取 1 mL 溶液使用 2%硝酸稀释一定倍数,使用单道扫描型高频电感耦合等离子体直读光谱仪(ICP-MS X Series2)进行测试。采用海洋沉积物标样 GBW07313、GBW07315、GBW07316 进行监测,检测限为 0.01~0.1  $\mu\text{g/mL}$ ,精密度  $\text{RSD} \leq 2\%$ 。

## 2 结果

### 2.1 化学组分

XTGC032 和 XTGC038A 两站位的沉积物化学组成见表 1 和表 2。

XTGC032 站位沉积物样品主量元素差别不大,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.54\% \sim 13.95\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 48.66\% \sim 51.75\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.24\% \sim 2.41\%$ ,  $\text{CaO} = 2.34\% \sim 4.17\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5.84\% \sim 6.81\%$ ;在 XTGC038A 站位沉积物中,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14.23\% \sim 15.89\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 49.25\% \sim 51.77\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.30\% \sim 0.52\%$ ,  $\text{CaO} = 1.18\% \sim 1.48\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7.21\% \sim 7.98\%$ 。

XTGC032 站位的沉积物稀土元素含量高,  $\sum \text{REY} = (730 \sim 1\,596) \times 10^{-6}$ ,  $\sum \text{HREE}(\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}) = (120 \sim 262) \times 10^{-6}$ ,  $\sum \text{LREE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}) = (394 \sim 819) \times 10^{-6}$ ;XTGC038A 站位的沉积物稀土元素含量较低,  $\sum \text{REY} = (324 \sim 487) \times 10^{-6}$ ,  $\sum \text{HREE} = (41.3 \sim 76.3) \times 10^{-6}$ ,  $\sum \text{LREE} = (210 \sim 289) \times 10^{-6}$ 。

### 2.2 元素组合特征

#### 2.2.1 XTGC032 站位

XTGC032 站位沉积物元素相关系数表明, REY 与  $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  及 Sr 的相关性极好,相关系数达 0.9 以上,另外,  $\text{MnO}$  与 Co 的相关系数为 0.99,  $\text{MgO}$  与  $\text{SiO}_2$ 、Zn 和 Cu 的相关性良好。从

表1 XTGC032 站位沉积物代表样品地球化学特征

Table 1 The geochemical data of sediments from Hole XTGC032

| 样品号 | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | V    | Sr  | Zr  | Ba  | REY   | HREE | LREE |
|-----|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|------------------|--------------------------------|------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-------|------|------|
| 1   | 5.08              | 3.23 | 15.95                          | 51.31            | 1.24                          | 2.34 | 0.56             | 6.81                           | 0.8  | 1.89                              | 105 | 272 | 511 | 156 | 106  | 201 | 189 | 736 | 1 046 | 180  | 547  |
| 3   | 5.29              | 3.32 | 15.33                          | 51.63            | 1.52                          | 2.7  | 0.53             | 6.27                           | 0.88 | 1.78                              | 113 | 305 | 589 | 174 | 99.9 | 209 | 188 | 990 | 1 219 | 213  | 625  |
| 5   | 5.48              | 2.67 | 15.75                          | 51.22            | 1.62                          | 2.82 | 0.49             | 5.84                           | 0.95 | 1.74                              | 113 | 282 | 467 | 147 | 91.9 | 209 | 176 | 892 | 1 227 | 212  | 629  |
| 7   | 5.31              | 2.39 | 15.82                          | 50.11            | 1.82                          | 3.16 | 0.52             | 6.16                           | 1.17 | 1.74                              | 129 | 367 | 362 | 133 | 107  | 232 | 169 | 793 | 1 375 | 231  | 717  |
| 9   | 4.74              | 2.5  | 15.78                          | 50.22            | 1.88                          | 3.23 | 0.55             | 6.62                           | 1.32 | 1.72                              | 141 | 396 | 408 | 140 | 123  | 232 | 176 | 568 | 1 332 | 221  | 705  |
| 11  | 5.21              | 2.51 | 15.57                          | 49.6             | 1.79                          | 3.23 | 0.57             | 6.58                           | 1.28 | 1.80                              | 143 | 347 | 421 | 140 | 127  | 243 | 179 | 399 | 1 353 | 222  | 718  |
| 13  | 4.96              | 2.45 | 15.55                          | 49.64            | 1.93                          | 3.45 | 0.56             | 6.57                           | 1.31 | 1.79                              | 138 | 263 | 395 | 138 | 122  | 244 | 173 | 331 | 1 342 | 221  | 704  |
| 15  | 5.22              | 2.33 | 15.39                          | 49.37            | 2.41                          | 4.17 | 0.54             | 6.28                           | 1.26 | 1.73                              | 134 | 238 | 406 | 137 | 111  | 264 | 166 | 299 | 1 596 | 262  | 819  |
| 17  | 5.16              | 2.43 | 15.09                          | 48.66            | 2.28                          | 3.97 | 0.57             | 6.45                           | 1.38 | 1.74                              | 147 | 287 | 443 | 136 | 122  | 262 | 168 | 305 | 1 560 | 256  | 810  |
| 19  | 5.35              | 2.3  | 15.47                          | 49.64            | 1.89                          | 3.37 | 0.52             | 6.25                           | 1.49 | 1.78                              | 155 | 280 | 445 | 130 | 113  | 232 | 170 | 286 | 1 245 | 202  | 657  |
| 21  | 5.1               | 2.36 | 15.53                          | 49.53            | 1.59                          | 2.95 | 0.54             | 6.34                           | 1.5  | 1.86                              | 160 | 286 | 428 | 134 | 112  | 216 | 171 | 281 | 990   | 156  | 533  |
| 23  | 5.2               | 2.35 | 15.59                          | 49.96            | 1.64                          | 2.99 | 0.53             | 6.21                           | 1.43 | 1.82                              | 150 | 294 | 448 | 134 | 110  | 216 | 171 | 283 | 1 047 | 167  | 566  |
| 25  | 5.35              | 2.26 | 15.52                          | 50.58            | 1.67                          | 3.03 | 0.49             | 6                              | 1.44 | 1.81                              | 156 | 303 | 453 | 136 | 101  | 217 | 170 | 273 | 1 159 | 187  | 622  |
| 27  | 5.53              | 2.29 | 15.35                          | 50.15            | 1.59                          | 2.92 | 0.5              | 6.14                           | 1.55 | 1.84                              | 164 | 324 | 447 | 135 | 103  | 221 | 167 | 372 | 1 156 | 185  | 625  |
| 29  | 5.6               | 2.29 | 15.12                          | 49.84            | 1.51                          | 2.81 | 0.51             | 6.15                           | 1.58 | 1.86                              | 169 | 314 | 430 | 134 | 99.4 | 220 | 168 | 348 | 1 077 | 171  | 581  |
| 31  | 5.83              | 2.37 | 14.82                          | 49.91            | 1.67                          | 3.05 | 0.5              | 6.3                            | 1.64 | 1.83                              | 173 | 316 | 451 | 137 | 102  | 232 | 174 | 325 | 1 076 | 171  | 572  |
| 33  | 5.85              | 2.47 | 14.63                          | 49.44            | 1.78                          | 3.28 | 0.51             | 6.53                           | 1.61 | 1.84                              | 158 | 289 | 438 | 144 | 111  | 237 | 166 | 297 | 946   | 151  | 503  |
| 35  | 5.47              | 2.59 | 14.43                          | 50.14            | 1.53                          | 2.86 | 0.5              | 6.24                           | 1.47 | 1.87                              | 156 | 300 | 464 | 146 | 103  | 232 | 165 | 263 | 933   | 146  | 503  |
| 37  | 5.51              | 2.45 | 14.63                          | 50.39            | 1.46                          | 2.78 | 0.5              | 6.34                           | 1.51 | 1.90                              | 158 | 251 | 390 | 134 | 106  | 229 | 165 | 286 | 851   | 131  | 461  |
| 39  | 5.51              | 2.57 | 14.22                          | 50.71            | 1.49                          | 2.84 | 0.48             | 6.11                           | 1.46 | 1.91                              | 152 | 256 | 398 | 131 | 104  | 229 | 154 | 287 | 730   | 113  | 394  |
| 41  | 5.83              | 3.58 | 13.77                          | 50.92            | 1.46                          | 2.81 | 0.47             | 5.97                           | 1.49 | 1.92                              | 148 | 302 | 536 | 183 | 92.7 | 224 | 162 | 256 | 775   | 121  | 415  |
| 43  | 5.87              | 3.26 | 13.54                          | 51.13            | 1.3                           | 2.56 | 0.48             | 6.14                           | 1.45 | 1.97                              | 150 | 285 | 474 | 188 | 90.7 | 233 | 165 | 256 | 810   | 125  | 441  |
| 45  | 5.99              | 3.68 | 13.61                          | 50.97            | 1.29                          | 2.56 | 0.47             | 5.98                           | 1.43 | 1.98                              | 147 | 274 | 567 | 209 | 86.5 | 229 | 170 | 498 | 802   | 124  | 438  |
| 46  | 5.24              | 3.67 | 13.77                          | 51.75            | 1.29                          | 2.57 | 0.48             | 6.13                           | 1.42 | 1.99                              | 150 | 299 | 568 | 210 | 85   | 217 | 170 | 473 | 776   | 120  | 421  |

表 2 XTGC038A 站位沉积物代表样品地球化学特征

Table 2 The geochemical data of sediments from Hole XTGC038A

| 样品号 | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Co   | Ni  | Cu  | Zn  | V   | Sr  | Zr  | Ba    | REY | HREE | LREE |
|-----|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|------------------|--------------------------------|------|-----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|------|------|
| 1   | 5.51              | 3.31 | 14.23                          | 51.77            | 0.38                          | 1.33 | 0.70             | 7.33                           | 0.86 | 3.50                              | 105  | 159 | 407 | 131 | 136 | 222 | 149 | 2 059 | 364 | 51.7 | 236  |
| 3   | 5.46              | 3.48 | 15.12                          | 51.65            | 0.37                          | 1.38 | 0.73             | 7.44                           | 0.78 | 3.73                              | 90.5 | 145 | 416 | 130 | 143 | 236 | 150 | 2 120 | 363 | 51.3 | 236  |
| 5   | 5.78              | 3.47 | 15.07                          | 50.89            | 0.33                          | 1.32 | 0.70             | 7.31                           | 0.78 | 4.00                              | 93.0 | 152 | 438 | 129 | 148 | 226 | 146 | 2 384 | 339 | 47.6 | 221  |
| 7   | 5.73              | 3.62 | 15.17                          | 50.45            | 0.34                          | 1.33 | 0.68             | 7.33                           | 0.85 | 3.91                              | 96.3 | 163 | 436 | 126 | 142 | 231 | 145 | 2 474 | 356 | 50.7 | 230  |
| 9   | 5.98              | 3.72 | 15.40                          | 50.25            | 0.34                          | 1.33 | 0.70             | 7.48                           | 0.83 | 3.91                              | 93.3 | 149 | 413 | 124 | 146 | 224 | 151 | 2 437 | 341 | 48.2 | 222  |
| 11  | 5.89              | 3.87 | 15.72                          | 49.25            | 0.37                          | 1.39 | 0.73             | 7.81                           | 0.89 | 3.76                              | 99.6 | 157 | 436 | 131 | 149 | 230 | 155 | 2 328 | 371 | 52.6 | 238  |
| 15  | 5.45              | 3.89 | 15.56                          | 49.76            | 0.38                          | 1.38 | 0.71             | 7.69                           | 0.83 | 3.63                              | 101  | 172 | 487 | 133 | 150 | 218 | 152 | 2 815 | 374 | 53.7 | 241  |
| 17  | 5.18              | 3.89 | 15.82                          | 50.33            | 0.38                          | 1.32 | 0.73             | 7.73                           | 0.85 | 3.47                              | 99.8 | 166 | 449 | 130 | 147 | 230 | 158 | 2 944 | 402 | 59.1 | 259  |
| 19  | 5.23              | 3.89 | 15.76                          | 50.26            | 0.35                          | 1.26 | 0.71             | 7.63                           | 0.86 | 3.60                              | 99.1 | 173 | 450 | 136 | 147 | 223 | 154 | 3 019 | 383 | 54.5 | 246  |
| 21  | 5.60              | 3.89 | 15.54                          | 50.13            | 0.32                          | 1.21 | 0.71             | 7.49                           | 0.82 | 3.78                              | 94.6 | 164 | 439 | 133 | 149 | 218 | 151 | 2 788 | 355 | 51.2 | 232  |
| 23  | 5.58              | 3.99 | 15.47                          | 49.99            | 0.31                          | 1.19 | 0.71             | 7.55                           | 0.81 | 3.84                              | 90.5 | 154 | 421 | 132 | 137 | 217 | 149 | 3 109 | 330 | 47.3 | 217  |
| 25  | 5.66              | 4.02 | 15.51                          | 50.48            | 0.32                          | 1.22 | 0.71             | 7.58                           | 0.80 | 3.81                              | 90.2 | 164 | 413 | 135 | 141 | 193 | 150 | 2 278 | 324 | 41.3 | 210  |
| 27  | 5.33              | 4.04 | 15.32                          | 50.20            | 0.33                          | 1.25 | 0.69             | 7.54                           | 0.89 | 3.79                              | 95.5 | 174 | 460 | 133 | 136 | 222 | 149 | 3 242 | 349 | 49.7 | 224  |
| 29  | 5.59              | 4.07 | 15.60                          | 50.64            | 0.34                          | 1.25 | 0.70             | 7.60                           | 0.90 | 3.68                              | 98.9 | 177 | 467 | 140 | 139 | 219 | 156 | 2 967 | 352 | 49.7 | 227  |
| 31  | 5.52              | 3.97 | 15.48                          | 50.00            | 0.36                          | 1.27 | 0.69             | 7.58                           | 0.89 | 3.53                              | 99.2 | 176 | 470 | 138 | 137 | 218 | 153 | 2 896 | 354 | 51.5 | 224  |
| 33  | 5.50              | 3.93 | 15.44                          | 49.98            | 0.35                          | 1.22 | 0.71             | 7.54                           | 0.84 | 3.49                              | 102  | 177 | 487 | 141 | 141 | 211 | 157 | 2 698 | 360 | 51.5 | 232  |
| 35  | 5.59              | 3.96 | 15.64                          | 50.25            | 0.36                          | 1.26 | 0.72             | 7.72                           | 0.89 | 3.50                              | 103  | 171 | 494 | 142 | 138 | 205 | 159 | 2 349 | 368 | 52.7 | 236  |
| 37  | 5.38              | 3.92 | 15.49                          | 50.17            | 0.35                          | 1.22 | 0.71             | 7.63                           | 0.83 | 3.49                              | 98.7 | 174 | 488 | 141 | 135 | 207 | 161 | 2 391 | 378 | 54.4 | 241  |
| 39  | 5.45              | 3.91 | 15.46                          | 50.48            | 0.43                          | 1.30 | 0.74             | 7.95                           | 0.93 | 3.02                              | 103  | 178 | 519 | 137 | 137 | 194 | 165 | 1 748 | 402 | 60.3 | 249  |
| 41  | 5.33              | 3.93 | 15.48                          | 50.60            | 0.41                          | 1.30 | 0.70             | 7.77                           | 0.89 | 3.17                              | 104  | 175 | 533 | 142 | 136 | 217 | 160 | 2 684 | 406 | 59.4 | 253  |
| 43  | 5.60              | 4.04 | 15.31                          | 49.70            | 0.45                          | 1.39 | 0.73             | 7.80                           | 1.07 | 3.09                              | 122  | 229 | 546 | 146 | 135 | 213 | 161 | 2 410 | 437 | 66.7 | 268  |
| 45  | 5.40              | 4.01 | 15.23                          | 49.99            | 0.52                          | 1.43 | 0.70             | 7.67                           | 1.00 | 2.75                              | 112  | 215 | 571 | 147 | 128 | 204 | 158 | 1 794 | 487 | 76.3 | 289  |
| 49  | 5.05              | 4.10 | 15.25                          | 50.93            | 0.50                          | 1.42 | 0.71             | 7.62                           | 0.91 | 2.84                              | 114  | 210 | 586 | 152 | 126 | 204 | 161 | 2 111 | 481 | 75.2 | 289  |
| 51  | 5.40              | 4.19 | 15.19                          | 50.69            | 0.43                          | 1.36 | 0.70             | 7.58                           | 0.89 | 3.16                              | 101  | 177 | 541 | 145 | 126 | 234 | 156 | 4 059 | 414 | 64.1 | 251  |
| 53  | 5.03              | 4.14 | 15.26                          | 51.09            | 0.42                          | 1.34 | 0.71             | 7.59                           | 0.86 | 3.19                              | 102  | 183 | 574 | 143 | 129 | 211 | 157 | 2 612 | 417 | 63.2 | 257  |

聚类分析的树形图上可以看出(图 1),在距离等于 10 时,元素组合可以分为以下几类:REY、CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sr、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等,其中 REY 与 CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的关系更近;其他分类包括 MnO、Co 和 Na<sub>2</sub>O, MgO、SiO<sub>2</sub>、Zn 和 Cu, Zr 和 Ba 等,与相关系数表现的基本一致。

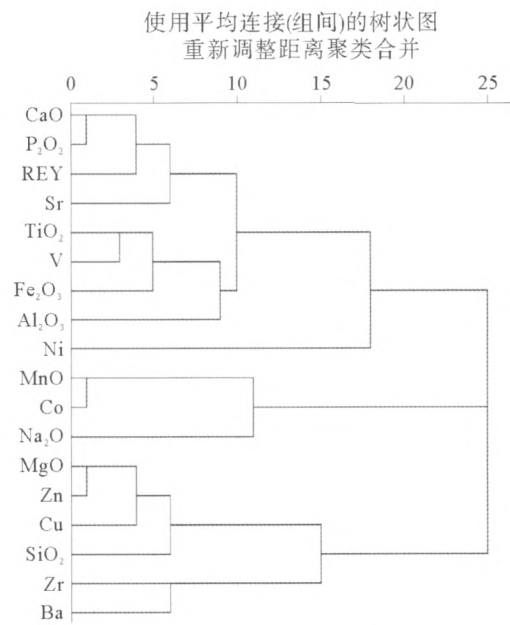


图 1 XTGC032 站位沉积物元素聚类分析  
Fig. 1 Dendrogram of cluster analysis of  
sediments from Hole XTGC032

R 型因子分析以累积方差贡献达到 87% 为标准,选取 4 个主因子(表 3)代表结壳中 20 种组分所参与的地质作用过程,各因子中确定的元素组合与聚类分析结果基本一致。主因子 F1 上载荷值较大的元素包括 REY、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、Sr、V、Na<sub>2</sub>O、MgO、SiO<sub>2</sub>、Cu 和 Zn;主因子 F2 上载荷值较大的元素包括 Zr、Ba、Mn 和 Co 等;主因子 F3 上无明显载荷值较大的元素;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在主因子 F4 上具有较大载荷值。

2. 2. 2 XTGC038A 站位

XTGC038A 站位沉积物元素相关系数表明,REY 与 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co、Cu 和 Zn 等相关性较好,相关系数达 0.8 以上,与 CaO 相关系数为 0.73。聚类分析树形图(图 2)显示元素组合较为分散,但结果与相关系数表现较为一致,REY 与 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cu、Zn、Co、Ni 和 MnO 及 CaO 聚成一类。

表 3 XTGC032 站位沉积物元素主成分因子分析  
Table 3 Factor analysis of major component  
in sediments from Hole XTGC032

|        | 成分     |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | F1     | F2     | F3     | F4     |
| 特征值    | 9.303  | 4.95   | 1.661  | 1.435  |
| 方差/%   | 46.52  | 24.75  | 8.306  | 7.174  |
| 累计方差/% | 46.52  | 71.26  | 79.57  | 86.75  |
| Na     | -0.672 | -0.401 | 0.163  | -0.206 |
| Mg     | -0.720 | 0.436  | 0.367  | 0.337  |
| Al     | 0.765  | 0.402  | -0.392 | -0.204 |
| Si     | -0.771 | 0.554  | -0.042 | -0.067 |
| P      | 0.876  | -0.190 | 0.391  | -0.106 |
| Ca     | 0.832  | -0.305 | 0.427  | -0.023 |
| Ti     | 0.869  | 0.217  | -0.116 | 0.387  |
| Mn     | -0.177 | -0.930 | -0.125 | 0.051  |
| Fe     | 0.536  | 0.068  | -0.256 | 0.745  |
| Co     | -0.171 | -0.891 | -0.225 | 0.018  |
| Ni     | 0.157  | 0.143  | -0.346 | -0.094 |
| Cu     | -0.635 | 0.484  | 0.291  | 0.189  |
| Zn     | -0.711 | 0.356  | 0.406  | 0.317  |
| V      | 0.885  | -0.155 | -0.196 | 0.310  |
| Sr     | 0.613  | -0.418 | 0.534  | 0.218  |
| Zr     | 0.235  | 0.848  | -0.221 | 0.184  |
| Ba     | 0.036  | 0.869  | -0.007 | -0.308 |
| REY    | 0.909  | 0.256  | 0.213  | -0.176 |
| HREE   | 0.880  | 0.349  | 0.209  | -0.188 |
| LREE   | 0.918  | 0.221  | 0.184  | -0.172 |

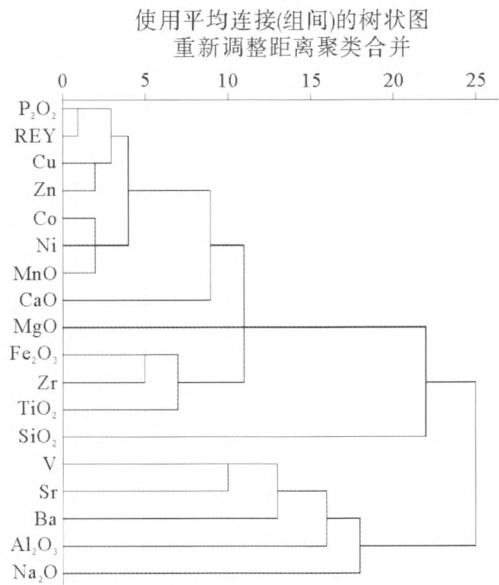


图 2 XTGC038A 站位沉积物元素聚类分析  
Fig. 2 Dendrogram of cluster analysis of  
sediments from Hole XTGC038A

R 型因子分析以累积方差贡献达到 84% 为标准,选取 4 个主因子代表(表 4)结壳中 20 种组分所参与的地质作用过程,各因子中确定的元素组合与聚类分析结果基本一致。多数元素在主因子 F1 上具有最大的载荷值,包括 REY、 $P_2O_5$ 、 $MnO$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $V$  和  $MgO$  等。 $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  及  $Fe_2O_3$  在主因子 F2 上具有较大载荷值。

表 4 XTGC038A 站位沉积物元素主成分因子分析

Table 4 Factor analysis of major component in sediments from Hole XTGC038A

|        | 成分     |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | F1     | F2     | F3     | F4     |
| 特征值    | 10.56  | 3.121  | 1.796  | 1.365  |
| 方差/%   | 52.81  | 15.61  | 8.979  | 6.826  |
| 累计方差/% | 52.81  | 68.42  | 77.40  | 84.22  |
| Na     | -0.549 | -0.085 | 0.054  | -0.070 |
| Mg     | 0.603  | 0.536  | -0.478 | -0.070 |
| Al     | -0.011 | 0.904  | 0.130  | 0.117  |
| Si     | -0.039 | -0.798 | 0.067  | -0.220 |
| P      | 0.939  | -0.248 | 0.120  | 0.124  |
| Ca     | 0.607  | -0.430 | 0.363  | 0.464  |
| Ti     | 0.355  | 0.441  | 0.704  | -0.105 |
| Fe     | 0.600  | 0.680  | 0.284  | -0.013 |
| Mn     | 0.829  | 0.175  | -0.078 | 0.142  |
| Co     | 0.896  | -0.010 | -0.006 | 0.137  |
| Ni     | 0.880  | 0.043  | -0.222 | 0.014  |
| Cu     | 0.924  | -0.040 | -0.234 | 0.018  |
| Zn     | 0.895  | -0.025 | -0.312 | -0.126 |
| V      | -0.704 | 0.345  | 0.341  | 0.318  |
| Sr     | -0.532 | -0.145 | 0.019  | 0.778  |
| Zr     | 0.862  | 0.266  | 0.161  | -0.187 |
| Ba     | -0.322 | 0.341  | -0.668 | 0.431  |
| REY    | 0.942  | -0.193 | 0.073  | 0.141  |
| HREE   | 0.944  | -0.193 | 0.039  | 0.139  |
| LREE   | 0.915  | -0.181 | 0.131  | 0.175  |

### 3 讨论

大量地球化学数据统计表明,沉积物全岩  $\Sigma REY$  与  $P_2O_5$  相关性极好,相关系数可达 0.9

以上,因此,REY 的富集与生物磷酸盐关系密切,磷酸盐为 REY 最可能的赋存载体<sup>[3,4,9,10]</sup>。Kon 等<sup>[6]</sup>通过对鱼牙骨进行原位主微量元素地球化学分析认为,鱼牙骨中的磷酸盐主要为生物成因的磷灰石,其对整个沉积物中 REY 的贡献可达 70%。由于北美页岩标准化后的磷灰石 REE 配分形式类似于现代海水 REE,许多学者认为海水是其主要物质来源<sup>[11,12]</sup>,但 REE 在磷灰石中的富集机制尚待研究。本文 2 个站位沉积物 REY 含量的差异主要是由于  $P_2O_5$  含量不同引起的,但造成  $P_2O_5$  含量不同的机制尚不清楚。地球化学数据同样发现, $\Sigma REY$  有时又与  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  和  $MnO$  表现出良好的相关性<sup>[4,5]</sup>,暗示铝相矿物以及铁锰物质在沉积物形成过程中可能对磷酸盐的形成或 REY 的富集具有重要影响。

深海沉积物中除了 REY 载体的磷灰石(鱼骨屑)外,主要物质组成有黏土矿物、沸石及生物残渣(本研究区主要为硅质生物残渣)等,另外还含有微结核、长石及火山玻璃等。聚类分析结果中, $CaO$ 、 $P_2O_5$  元素组为典型的生物源组分; $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $MgO$  元素组分代表铝硅酸岩组分(主要为黏土矿物和沸石); $SiO_2$  组分除了组成铝硅酸岩,还可能代表硅质生物残渣及石英组分; $MnO$  元素组代表锰结核组分; $TiO_2$  代表铝硅酸岩组分或火山源组分; $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$  等元素为典型的水成元素,沉积物中多存在于锰结核中<sup>[6]</sup>。

因子分析表明,2 个站位沉积物样品的某些元素(如  $MgO$ 、 $Al$ 、 $Zn$ 、 $Sr$ 、 $Ba$  等)分别参与到不同因子中,表明沉积物的形成经历了复杂的成矿作用过程,表明 REY 的形成具有多期多源成矿特点,这也与沉积物中各种物质相具有不同的物质来源相关。REY 主要参与到 F1 和 F2 因子中,表明 REY 的富集过程不是一蹴而就的,但 2 个站位沉积物中 REY 均在 F1 因子中载荷值最大,因此,其富集有一个主要的成矿阶段。主因子 F1 具有最大的特征值,其方差贡献远大于其他因子,表明其对所研究沉积物化学组成具有决定性的影响,代表沉积物经历的最主要的地质成矿作用。

#### 3.1 富 REY 沉积物形成过程

XTGC032 站位沉积物的 F1 因子主要由变量 REY、 $P_2O_5$ 、 $CaO$ 、 $V$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$

及  $\text{Na}_2\text{O}$  决定,以形成铝硅酸岩和磷酸盐为主,其中沉积物全岩中  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.71 \sim 1.99$ ,接近于化学计算的磷灰石  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  值<sup>[3]</sup>(其值为 1.3),因此,该站沉积物中  $\text{P}_2\text{O}_5$  主要以磷灰石形式存在,该阶段主要为黏土矿物、沸石、磷灰石的形成阶段。元素组合的明显负相关表明,黏土矿物和沸石矿物有此消彼长的关系。REY 与其他元素在 F1 上大的载荷值表明,REY 富集与磷灰石和铝硅酸岩有关,其中磷灰石为 REY 的载体,那么铝硅酸岩对 REY 富集的意义可能主要表现在以下 2 个方面:① 铝硅酸岩(特别是黏土矿物)的存在表明该区沉积物的沉积速率缓慢,由于海水中 REY 含量极低<sup>[13]</sup>( $n \times 10^{-9}$ ),REY 在磷灰石中的大量富集需要漫长的地质过程<sup>[14]</sup>,缓慢的沉积速率能够为磷灰石富集 REY 赢得足够的时间<sup>[4]</sup>;② 有研究表明,稀土元素可以以吸附状态存在于黏土矿物和沸石中<sup>[15]</sup>。

Rasmussen B<sup>[16]</sup> 认为海水中的 REE 除了进入磷酸盐相和被有机以及无机颗粒吸附外,有相当一部分被黏土矿物所吸附,而且有研究认为海洋中 REE 的最初载体为无机物质如(Fe/Mn)金属氧化物/氢氧化物、黏土矿物和有机颗粒如浮游动物及其排泄残渣颗粒<sup>[17,18]</sup>等。在水—沉积物界面附近一定的氧化条件下,REE 被释放出来,然后才被沉积物中的磷灰石在早期成岩阶段吸收进来<sup>[19]</sup>。因此,此阶段铝硅酸岩的形成对 REY 的富集可能起到积极的“聚集”意义。

主因子 F2 主要以形成 Mn 相矿物(微结核)为主,吸附 Co 元素而排斥吸附 Zr、Ba 等元素。同时,REY 也有一定程度的富集,表明沉积物中的微结核对于 REY 有一定富集意义;主因子 F3 无明显矿物相形成,主因子 F4 中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  元素具有较大载荷值而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  等载荷值较小,表明主要形成不定型铁的氧化物/氢氧化物而非铝硅酸岩矿物。

### 3.2 贫 REY 沉积物形成过程

与富 REY 沉积物类似,贫 REY 站位沉积物(XTGC038A)主因子 F1 具有最大的特征值及方差值,代表沉积物经历的最主要的地质成矿作用,但其决定变量不同,该主因子 F1 主要由变量 REY、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、CaO、MnO、Co、Ni、Cu、Zn、V、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

和 Zr 决定,以形成磷酸盐和铁锰物质为主,Co、Ni、Cu、Zn 和 Zr 为正的载荷值而 V 为负的载荷值,表明铁锰物质可能优先吸附 Co、Ni、Cu、Zn 和 Zr 等,而排斥吸附 V 元素。此阶段没有大量黏土矿物沉积,表明沉积物沉积速率较快,磷灰石没有足够的时间富集 REY,造成该站位沉积物 REY 较 XTGC032 站位沉积物 REY 含量明显偏低。

主因子 F2 主要以形成铝硅酸岩(主要为黏土矿物)和少量硅质为主,同时 REY 也有一定程度的富集,但富集程度低;主因子 F3 主要由变量  $\text{TiO}_2$  决定,但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的载荷值较低,表明  $\text{TiO}_2$  主要存在于火山碎屑中;主因子 F4 则无明显物质相形成。

## 4 结论

通过对中太平洋 46 个富 REY 的沉积物样品和 53 个相对贫 REY 的沉积物样品元素组合进行聚类分析和因子分析表明,2 类沉积物 REY 的富集均与磷酸盐有关,磷含量的高低决定 REY 含量高低。但沉积物的形成具有多源多期的特点,富 REY 沉积物中铝硅酸岩(黏土矿物和沸石)对沉积物中磷酸盐富集 REY 的过程具有重要意义,而在贫 REY 沉积物中铝硅酸岩对 REY 的富集意义不明显,这可能是造成全岩统计分析中 REY 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等的正相关性不稳定的重要原因。

### 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, 3(4): 535-539.
- [2] 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. *中国稀土学报*[J], 2013, 31(6): 729-737.
- [3] 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.
- [4] 任江波,姚会强,朱克超,等. 稀土元素在东太平洋 CC 区深海软泥中的富集特征及机制[J]. *地学前缘*, 2015, 22(4): 200-211.
- [5] 朱克超,任江波,王海峰,等. 太平洋中部富 REY 深海黏土的地球化学特征及 REY 富集机制[J]. *地球科学*, 2015, 40(6): 736-744.

- [6] 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.
- [7] 何高文, 薛 婷, 孙晓明, 等. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 21(2): 125-129.
- [8] 徐兆凯, 李安春, 李铁刚, 等. 东菲律宾海表层沉积物常量元素组成及地质意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(6): 43-48.
- [9] 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]. 北京: 中国科学院研究生院, 2004.
- [10] 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.
- [11] Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 631-644.
- [12] Martin E E, Scher H D. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: Bad news and good news [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 220: 25-39.
- [13] Elderfield H, Greaves M I. The rare earth elements in sea water[J]. Nature, 1982, 296: 214-219.
- [14] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [15] 沈华悌. 深海沉积物中的稀土元素[J]. 地球化学, 1990, 20(4): 340-348.
- [16] Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphateminerals (florensite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: amajoe sink for oceanic phosphorus [J]. American Journal of Science, 1996, 296: 601-632.
- [17] Boyle E A, Edmond J M, Sholkovitz E R. The mechanism of iron removal in estuaries[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41: 1313-1324.
- [18] Aplin A C. Rare earth element geochemistry of central Pacific ferromanganese encrustations[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 71: 13-22.
- [19] 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: 181-196.

## THE ELEMENT ASSOCIATION CHARACTERISTICS AND GEOLOGICAL SIGNIFICANCE OF DEEP-SEA SEDIMENTS IN THE CENTRAL PACIFIC OCEAN

WANG Fenlian<sup>1,2</sup>, HE Gaowen<sup>1</sup>, WANG Haifeng<sup>1</sup>, REN Jiangbo<sup>1</sup>

(1 MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China;

2 School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The deep sea sediments which are rich in rare earth elements and yttrium, (REY, including Y) may become a potential mineral resource in the Ocean in addition to polymetallic nodules, cobalt-rich crusts and hydrothermal sulfides. The major and trace elements for 46 samples of REY-rich sediments ( $\sum\text{REY} = (730 - 1596) \times 10^{-6}$ ) and 53 samples with relatively poor REY ( $\sum\text{REY} = (324 - 487) \times 10^{-6}$ ) from the Central Pacific Ocean were analyzed. The groups of elemental associations and four main factors were defined respectively by using cluster analysis and factor analysis. The geochemical characters and elemental associations of these sediments suggest that the REY contents depend on the P contents for both the two types of sediments. However, the sediments came from different sources and deposited in different time. The aluminum silicate (clay minerals and zeolites) plays more important role for the concentration of REY in the REY-rich sediments but less significant role in the REY-poor sediments.

**Key words:** pelagic sediments; REY; elemental association; Central Pacific Ocean