

深海稀土分布规律与成矿作用

石学法^{1,2}, 毕东杰^{1,2}, 黄 牧^{1,2}, 于 淼^{1,2}, 罗一鸣³, 周天成^{1,2}, 张兆祺^{1,4}, 刘季花^{1,2}
SHI Xuefa^{1,2}, BI Dongjie^{1,2}, HUANG Mu^{1,2}, YU Miao^{1,2}, LUO Yiming³, ZHOU Tiancheng^{1,2},
ZHANG Zhaoqi^{1,4}, LIU Jihua^{1,2}

1. 自然资源部第一海洋研究所/海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;
2. 青岛海洋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 266037;
3. 中山大学海洋科学学院, 广东 珠海 519082;
4. 桂林理工大学地球科学学院/广西隐伏金属矿产勘察重点实验室, 广西 桂林 541004
1. First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources/Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, Qingdao 266061, Shandong, China;
2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266037, Shandong, China;
3. School of Marine Sciences, Sun Yat-Sen University, Zhuhai 519082, Guangdong, China;
4. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration/College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China

摘要:深海稀土是近年发现的一种富集中一重稀土的新型海洋矿产资源,其资源量远超陆地稀土储量,具有重要的潜在应用价值。中国是继日本之后在国际上第二个开展深海稀土调查研究的国家,2011 年以来,先后在中印度洋海盆、东南太平洋和西太平洋深海盆地发现了大面积富稀土沉积区,在全球大洋中初步划分出 4 个深海稀土成矿带:西太平洋深海稀土成矿带、中—东太平洋深海稀土成矿带、东南太平洋深海稀土成矿带和中印度洋海盆—沃顿海盆深海稀土成矿带。深海富稀土沉积主要发育在深海盆地的沸石粘土和远洋粘土中,属于自生成因;部分发育在洋中脊附近的盆地中,受到热液作用的影响。研究发现,深海粘土中稀土元素主要赋存于生物磷灰石中,海水是稀土元素的主要来源;在早期成岩阶段,稀土元素在深海沉积物中发生转移和重新分配,并最终富集于生物磷灰石中;大水深(CCD 面之下)、低沉积速率和强底流活动是深海稀土大规模成矿的主要控制因素。今后需要继续加大深海稀土基础调查,加强深海稀土调查探测技术研发,并开展海陆稀土成矿作用对比研究,揭示深海稀土成矿机制和规律。

关键词:深海稀土;分布规律;成矿作用;控制要素
中图分类号:P618.7;P744 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2021)02/03-0195-14

Shi X F, Bi D J, Huang M, Yu M, Luo Y M, Zhou T C, Zhang Z Q, Liu J H. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 195–208

Abstract: Rare earth elements and yttrium(REY) in the deep-sea sediment is a new type of marine mineral resource rich in middle-heavy rare earth discovered in recent years. The amount of REY in the deep sea sediment is far more than the terrestrial rare earth reserves, and it has important potential application value. China is the second country after Japan to conduct deep-sea REY survey and research. Since 2011, large areas of REY-rich sediments have successively been found in the central India Ocean, the southeast and western Pacific Ocean. The global ocean is divided into four REY metallogenic belts, namely the western Pacific Ocean one, the central and eastern Pacific Ocean one, the southeast Pacific Ocean one, and the central Indian Ocean-Wharton basin one. The deep-sea REY-rich sediments are mainly developed in the zeolite clay and pelagic clay in the deep-sea basin, which is of autogenetic origin. While some of them are developed near the mid-ocean ridge and are affected by the hydrothermal processes. It is found that the REY in deep-sea

收稿日期:2021-02-09; **修订日期:**2021-02-20
资助项目:国家自然科学基金项目《西太平洋富稀土沉积大规模成矿作用研究》(批准号:91858209)和中国大洋矿产资源研究项目《深海稀土资源成矿特征与资源评价》(编号:DY135-R2-1-01)
作者简介:石学法(1965-),男,博士,研究员,从事海洋沉积学、海底成矿作用研究。E-mail:xfshi@fio.org.cn

clay mainly occur in biological apatite, and seawater is the main source of REY. In the early diagenetic stage, REY was transferred and redistributed in deep-sea sediments, and finally enriched in biological apatite. It is suggested that low sedimentation rate and vigorous bottom currents are principal controlling factors for large-scale deep-sea REY mineralization in the deep water-depth (beneath the carbonate compensation depth). In the future, it is necessary to continue to increase the basic deep-sea REY survey, strengthen the research and development of deep-sea REY detection technology, and carry out the comparative study of marine and terrestrial REY mineralization, so as to reveal the deep-sea REY mineralization mechanism and regularity.

Key words: deep-sea REY resource; regularities of distribution; metallogenesis; controlling factor

稀土元素是元素周期表中镧系元素加钪 (Sc) 和钇 (Y) 共 17 种元素的统称。稀土元素物理化学性质相似, 具有特殊的光-电-磁等物理属性, 广泛应用于传统工业、高科技、新材料、新能源等领域, 对国民经济、国家安全和科技发展具有重要的战略意义^[1], 被誉为“工业维生素”和“工业味精”, 已成为保障全球经济发展和科技进步的关键性矿产资源^[2]。目前人类使用的稀土全部来自陆地稀土矿床。稀土资源是中国为数不多的优势战略矿产资源^[1], 中国是世界上最大的陆地稀土资源拥有国、生产国和消耗国, 但稀土资源分布非常不均匀, 具有明显的“南重北轻”特点, 轻稀土资源丰富, 中-重稀土资源缺乏^[3-4]。从全球看, 中-重稀土资源也存在危机。随着世界科技革命和产业变革的不断进步, 中-重稀土资源的消耗量日益增加, 寻找新的富含中-重稀土资源的需求愈加迫切。富含中-重稀土元素的深海富稀土沉积的发现为稀土产业的发展提供了新机遇。

“深海富稀土沉积”, 也称为“深海稀土”或“富稀泥土”, 指产于深海盆地中的富含稀土元素 (镧系元素加钪, 简称 REY) 的沉积物 ($\Sigma \text{REY} > 700 \times 10^{-6}$), 尤其富含中-重稀土元素, 是继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后发现的第四种深海金属矿产, 资源潜力巨大^[5]。据初步估算, 仅太平洋沉积物中, 深海稀土的资源量就是已知陆地稀土资源量的 1000 多倍^{①[5-6]}。因此, 开展深海稀土资源勘查, 加强深海稀土成矿理论研究, 进而发现深海稀土资源优质矿区, 具有重要的战略和现实意义。

1 深海稀土调查研究概况

深海稀土最早由日本科学家 2011 年发现于太平洋^[6]。他们认为太平洋深海稀土中的中-重稀土元素含量已达到或超过中国南方离子吸附型稀土矿床中-重稀土元素含量的 2 倍^[6], 该消息一经报道即引起世界各国广泛关注。2013 年日本在南鸟岛附近发现高稀土元素含量的富稀土沉积物, 其中镨

(Dy)、铽 (Tb) 和铕 (Eu) 元素含量分别是中国华南离子型稀土矿床的 20 倍、16 倍和 35 倍^[7]。

2013 年 4 月, 日本内阁会议修订的《海洋基本计划》明确提出, 要加强对含稀土元素的深海沉积物的基础科学研究和勘查, 探讨其作为未来稀土资源的潜力^②。日本经济产业省在 2013 年 12 月制定的为期 3 年的《海洋能源矿产资源开发计划》中提出, 为探讨未来的稀土资源潜力, 利用 3 年左右的时间对深海富稀土沉积物赋存状态进行勘查, 确定有前景的深海稀土富集海域, 估算资源量, 由日本石油天然气金属矿物资源机构 (JOGMEC) 为主体推进和实施^③。2016 年, JOGMEC 宣称初步完成了南鸟岛周边海域深海稀土的初步资源勘查和潜力评价, 开展了深海稀土的采集、扬矿、冶炼等技术领域的研究, 以及针对深海稀土资源的经济性评价^④。2018 年, Takaya 等^[7]日本科学家推断南鸟岛周边深海稀土资源量超过 $1600 \times 10^4 \text{ t}$, 可供全球使用一百多年 (2010—2017 年 8 年间世界稀土氧化物平均年产量是 $12.52 \times 10^4 \text{ t}$), 并称已开发出深海稀土的高效回收技术^[8]。2019 年 1 月, 日本又称将进一步推进南鸟岛周边稀土勘查研究, 并计划于近年进行试采。

在持续不断开展深海稀土调查研究的同时, 日本科学家也开展了深海稀土的理论研究, 内容包括深海稀土地球化学特征、赋存矿物、物质来源、分布规律、资源评价、成矿机制等^[7-15]。

中国是国际上第二个开展深海稀土调查研究并取得重大发现的国家。在日本开展深海稀土调查研究的同一年, 中国大洋协会组织科学家开始了深海稀土资源调查工作, 于 2015 年首次在印度洋发现大面积富稀土沉积^③, 随后相继在东南太平洋和西太平洋发现了大面积富稀土沉积区^{④⑤}, 同时开展了深海稀土的地球化学、矿物学、赋存状态、形成机制等方面的研究^[5, 16-34]。与此同时, 广州海洋地质调查局也在太平洋组织实施了深海稀土调查航次并开展了相关研究工作^[35-42]。

除日本和中国外, 美国、挪威、英国、德国、法

国、印度等国家的相关科研机构与矿业公司近年来也开始关注深海稀土资源^⑥。

据公开出版的文献统计,2011 年至今共发表深海稀土相关研究论文 91 篇。从国别看,国内学者发表 63 篇(占 69%),国外学者发表 28 篇(占 31%);从研究区域看,西太平洋区域深海稀土相关论文 55 篇(占 60%),印度洋区域深海稀土相关论文 10 篇(占 11%),大西洋深海稀土相关论文仅 1 篇;从研究内容看,综述论文 12 篇(占 13%),有关沉积物类型、地球化学特征、稀土元素分布规律、赋存矿物等相关论文 50 篇(占 55%),稀土元素富集过程、机制探讨等相关论文 12 篇(占 13%),深海稀土开发与 技术等相关论文 14 篇(占 15%),其他内容论文 3 篇(4%)。

深海稀土发现至今不过 10 年时间,尽管在沉积

物类型、地球化学特征、分布规律、赋存状态等方面取得了不少研究成果,但总体上研究程度仍非常薄弱。

2 深海稀土分布规律

深海稀土在三大洋的分布极不均匀,目前发现主要分布在太平洋和印度洋^[5]。2012 年,石学法等^①在总结世界大洋地质特征和沉积物稀土元素特征的基础上,初步划分出了 4 个深海稀土成矿带:西太平洋深海稀土成矿带、中—东太平洋深海稀土成矿带、东南太平洋深海稀土成矿带和中印度洋海盆—沃顿海盆深海稀土成矿带。随着调查研究程度的提高和数据资料的积累,对这 4 个成矿带的划分逐渐趋于完善^[5](图 1)。从发育水深看,深海稀土主要分布于远离大陆且水深超过 4000 m 的深海,边缘

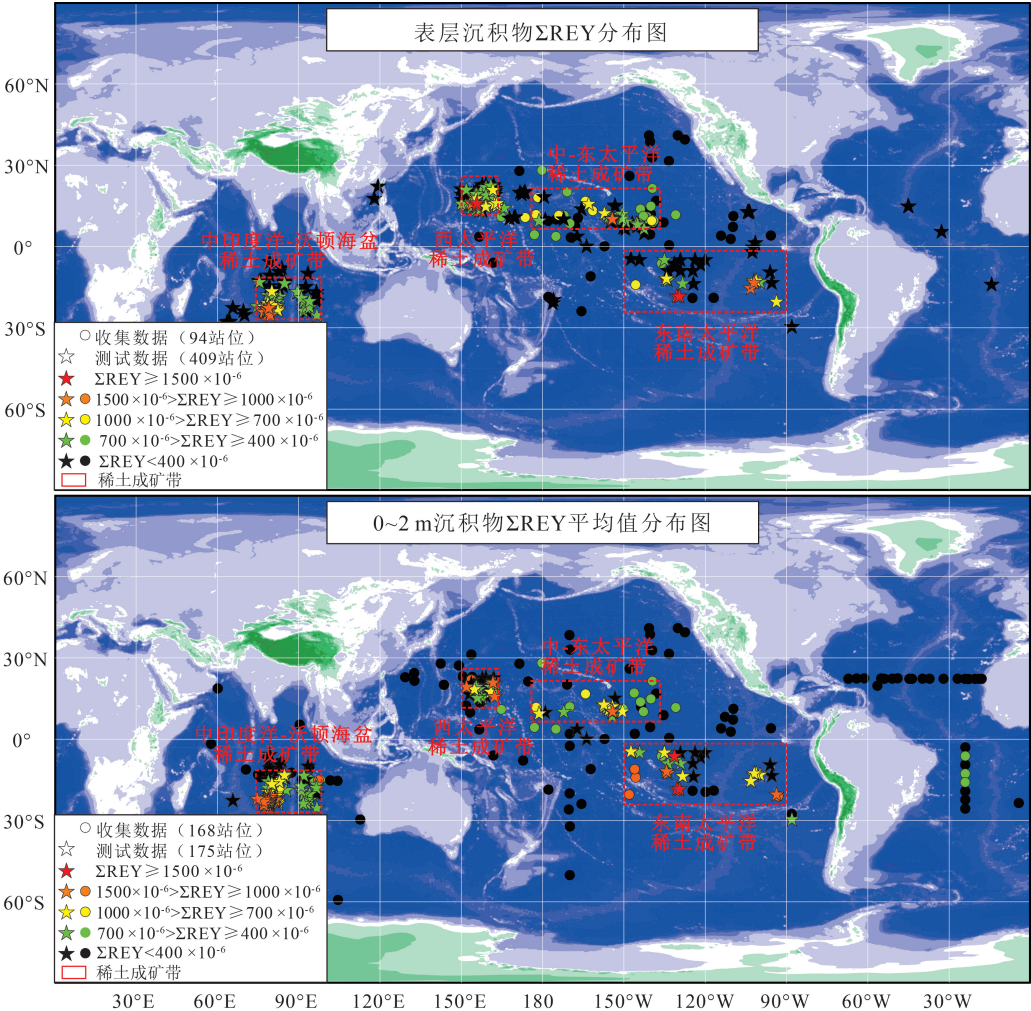


图 1 深海沉积物稀土元素总量分布

(深海沉积物测试数据据参考文献①③④⑤⑦;深海沉积物数据据参考文献[6-14];部分深海沉积物稀土元素含量数据不全,稀土元素总量计算方法据参考文献[8])

Fig. 1 Distribution of ΣREY contents for deep-sea sediments

海或浅海沉积物中稀土元素含量较低,不发育富稀土沉积^[16, 18-19](图 1、图 2)。

2.1 西太平洋深海稀土成矿带

2013 年,日本在其经济专属区南鸟岛附近海域调查发现,海底 2 m 以下存在超高稀土元素含量的富稀土沉积物,其 ΣREY 最高近 8000×10^{-6} ,是目前已发现的 ΣREY 最高的深海富稀土沉积^[9-14](图 3; 表 1)。Takaya 等^[7]推算,该区稀土氧化物的资源量可达 1600×10^4 t(海底之下 0~10 m),尤其富集钇元素(Y)和重稀土元素(HREE,占 44%)。仅就镱元素(Dy,其广泛应用于精密强永磁体的制造)而言,该区镱氧化物的资源量可满足全球约 730 a 的需求^[7]。近年来,中国在西太平洋海域也发现了广泛发育的深海富稀土沉积,其 ΣREY 最高近 6000×10^{-6} 。就目前的研究,西太平洋海域 ΣREY 远高

于其他海域,深海富稀土沉积主要发育于海底 2 m 以下的层段,其中海底之下 2~12 m 发育 3 层 ΣREY 超过 2000×10^{-6} 的稀土元素富集层(图 3;表 1)。西太平洋深海稀土成矿带可能是全球富稀土沉积发育最好的成矿带之一。

2.2 中—东太平洋深海稀土成矿带

早在 20 世纪 90 年代,中国科学家就对中—东太平洋深海稀土成矿带内深海沉积物的稀土元素特征进行了较系统的研究,并注意到该区沉积物具有较高的 ΣREY ^[43-46]。2011 年 Kato 等^[6]报道,该区海底之下 2 m 以内深海沉积物 ΣREY 为 $400 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ ($\Sigma\text{HREE}: 70 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$),具有很好的资源潜力(图 1)。近年来,中国科学家也对该区深海沉积物稀土元素特征进行了研究,进一步证实该区广泛发育深海富稀土沉积^[22, 35-36]。总体而言,中—东太平洋富稀土成矿带内深海沉积物 ΣREY 含量中等,但富稀土沉积层厚度较大,往往大于 30 m,局部超过 70 m^[6](表 1)。同时,位于该区的 CC 区是全球多金属结核经济价值最高的地区,世界上大多数国家的多金属结核专属勘探区都位于该区^[47]。可见,中—东太平洋深海稀土成矿带也是全球非常重要的稀土成矿带。

2.3 东南太平洋深海稀土成矿带

2011 年, Kato 等^[6]根据 DSDP 样品数据资料报道了东南太平洋海域深海富稀土沉积的存在。2018 年,中国大洋 46 航次对东南太平洋深海富稀土沉积物开展了系统调查,在东太平洋洋隆附近初步圈划出大面积的富稀土沉积区^{⑤⑥}。该区深海沉积物的元素与同位素特征均指示,热液流体对其稀土元素的富集过程产生了显著的影响^[6, 34]。东南太平洋深海富稀土沉积主要赋存于 10 m 以内层段,其 ΣREY

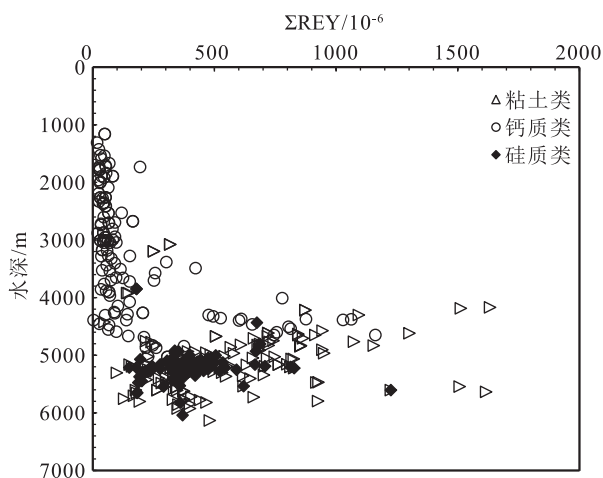


图 2 深海表层沉积物稀土元素总量与水深协变图(深海沉积物测试数据据参考文献①)

Fig. 2 Scatter plot of water depth vs. ΣREY contents for surface deep-sea sediments

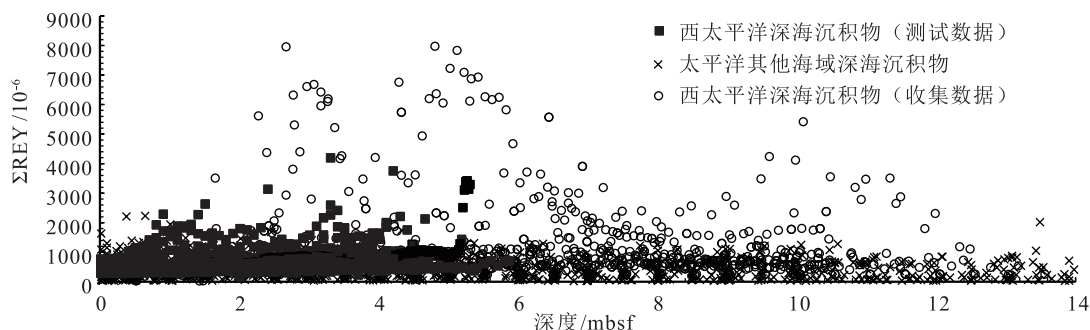


图 3 太平洋深海沉积物稀土元素总量随孔深变化图(深海沉积物测试数据据参考文献⑦;深海沉积物收集数据据参考文献[6-14])

Fig. 3 ΣREY contents changing with depth for deep-sea sediments in Pacific Ocean

表 1 深海富稀土沉积成矿带特征对比 (根据已有数据统计总结)
Table 1 Characteristics of four deep-sea REY metallogenic belts

海区	太	平	洋	印度洋	
成矿带	西太平洋	东南太平洋	中—东太平洋	中印度洋海盆	沃顿海盆
主要沉积物类型	深海粘土(沸石粘土、远洋粘土)				
$\Sigma\text{REY}/10^{-6}$	700~7974	700~2738	700~1732	700~1987	700~1113
ΣREY 平均值/ 10^{-6}	1330	1243	910	1120	815
$>700\times10^{-6}$ 的岩心数量/检测样品数量	54/819	38/607	26/387	55/756	1/34
主要赋存层位	$>1.3\text{ m}; 2\sim12\text{ m}$ 发育 3 层				
	$\Sigma\text{REY}>2000\times10^{-6}$ 的稀土富集层	0~10 m	0~64 m; 多层	0~5 m	103~122 m
主要赋存矿物	生物磷灰石为主,其次为铁锰微结核				

较高,可达 2700×10^{-6} ,已达到或超过中国南方离子吸附型稀土矿的全岩 ΣREY ,重稀土元素含量几乎为南方离子吸附型稀土矿的 2 倍^[6,34](表 1)。同时,该区深海富稀土沉积分布广泛,是全球深海富稀土沉积分布最广泛的区域之一(图 1)。可见,东南太平洋深海富稀土沉积具有分布面积广、埋藏浅、受热液流体影响显著等特征,也是全球深海稀土发育最好的地区之一。

2.4 中印度洋海盆-沃顿海盆深海稀土成矿带

国际上关于印度洋深海沉积物稀土元素组成的研究非常少。Pattan 等^[48]报道,沃顿海盆存在 ΣREY 较高的深海红粘土沉积,但由于缺少 Pr、Tb 和 Tm 的数据,推算其 ΣREY 可达 1190×10^{-6} ^[8]。Pattan 等^[49]在中印度洋海盆同样发现了该类深海红粘土沉积,推算其 ΣREY 可达 786×10^{-6} ^[8]。Yasukawa 等^[50]发现,位于沃顿海盆的 DSDP 213 站位岩心沉积物中发育厚约 50 m 的深海富稀土沉积,其 ΣREY 平均值为 630×10^{-6} (最高可达 1100×10^{-6}),但位于海底以下 103~122 m。

2015 年,中国首次在中印度洋海盆发现了大面积的富稀土沉积区^③,并通过后期的调查研究将富稀土沉积区的面积进一步扩展。近年来,中国科学家对富集区内深海沉积物稀土元素特征进行了大量研究^[17,20,25,29-31],发现该区深海富稀土沉积 ΣREY 最高可达 2000×10^{-6} ,主要发育于沉积物表层 0~5 m 层段^③。总体而言,中印度洋海盆-沃顿海盆深海稀土成矿带内深海沉积物稀土元素含量中等,中印度洋海盆富稀土沉积赋存层位较浅,沃顿海盆赋存层位较深(表 1),与中—东太平洋富稀土成矿带相当,也是全球非常重要的深海稀土成矿带。

3 深海稀土主要特征

3.1 深海稀土沉积特征

深海沉积物中的稀土元素含量明显受沉积物组分的控制, ΣREY 在不同类型沉积物中呈规律性变化,表现为在沸石粘土、远洋粘土、硅质粘土、硅质/钙质软泥中依次减少^[44-46,51](图 2、图 4)。统计发现,深海富稀土沉积发育的沉积物类型主要为沸石粘土、远洋粘土^[6,16-17,20,35-39](图 2、图 4),广泛分布于深海盆地中,部分发育在洋中脊附近的盆地中,受热液作用的影响^[6,34]。

沸石粘土和远洋粘土物质组成的差别主要在于粘土矿物和沸石含量不同,前者的粘土含量为 50%~70%,沸石含量达 25%~40%;后者则主要由粘土组成,一般在 75% 以上^[39]。沸石粘土和远洋粘

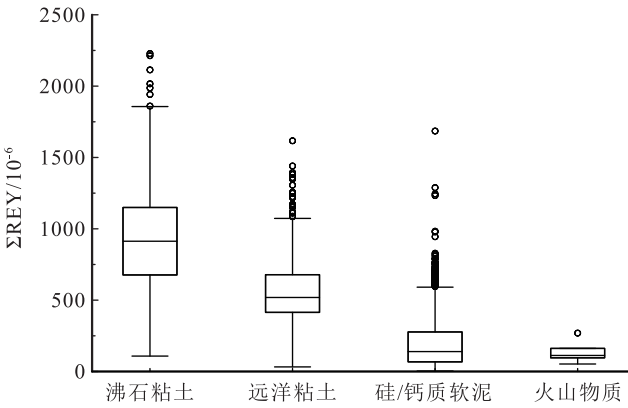


图 4 太平洋各类深海沉积物稀土元素总量箱型图(数据据参考文献①⑦[6])

Fig. 4 Box-plot of ΣREY contents for various types of deep-sea sediments in Pacific Ocean

土都属于深海粘土。深海粘土通常发育于远离大陆且水深超过 4000 m 的深海,钙质、硅质生物壳体
和陆源碎屑物质含量低^[16](图 2)。深海富稀土沉积
主要为棕色/红棕色深海粘土,主要组成矿物包括
粘土矿物、钙十字沸石、生物磷灰石、微结核,以及
少量石英、长石等碎屑矿物(图 5)。需要说明的是,
由于微结核和生物磷灰石为非晶质矿物,或者结晶
度较差,在 XRD 图谱上无法识别^[26, 50](图 5)。总
体来说,沸石粘土相较远洋粘土普遍具有更高的稀
土元素含量^[46](图 4、图 5)。

3.2 深海稀土地球化学特征

深海富稀土沉积除富集稀土元素外,还富集
Mn、Sc、Co、Ni、Cu、Zn 等金属元素^[12, 26](图 6)。深海
富稀土沉积中上述金属元素比上地壳平均值高 1~2

个数量级(图 6)。同时,深海富稀土沉积中 Th、U 等
放射性元素含量低,其含量大体与上地壳平均值相
当,比陆地稀土矿床低 1~2 个数量级^[8](图 6),表明
深海稀土开采过程中不会产生明显的放射性污染。

深海富稀土沉积中稀土元素配分模式表现出
明显的负 Ce 异常及弱正 Y 异常,以轻稀土元素相
对亏损、中-重稀土元素相对富集为特征(图 7)。本
次研究还发现,深海富稀土沉积物的中-重稀土元
素占比($\Sigma M-HREY/\Sigma REY$)和重稀土元素占比
($\Sigma HREY/\Sigma REY$)随 ΣREY 值增加而增大(图 8)。
深海富稀土沉积物中 $\Sigma M-HREY/\Sigma REY$ 和
 $\Sigma HREY/\Sigma REY$ 值虽略低于华南离子吸附型重稀
土矿床,但与贵州磷块岩稀土矿床相当,且远高于
白云鄂博稀土矿床和华南离子吸附型轻稀土矿床。

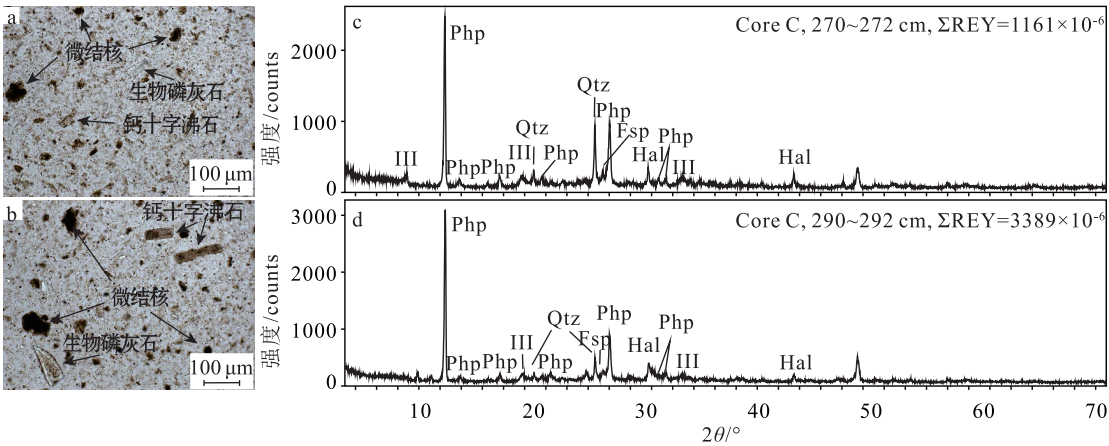


图 5 西太平洋深海富稀土沉积的主要矿物组成(据 Bi 等,未刊资料修改)

Fig. 5 Mineral compositions of deep-sea REY-rich sediments in the western Pacific Ocean
III—伊利石;Php—钙十字沸石;Qtz—石英;Fsp—长石;Hal—岩盐

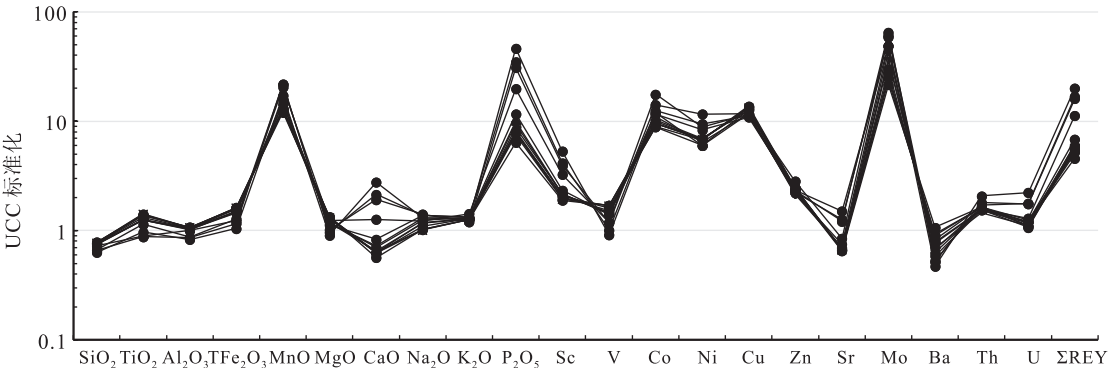


图 6 西太平洋深海富稀土沉积元素组成上地壳标准化(富稀土沉积物数据据 Bi 等,
未刊数据;上地壳元素丰度平均值(UCC)数据据参考文献[52])

Fig. 6 Upper continental crust-normalized elements of REY-rich sediments in the western Pacific Ocean

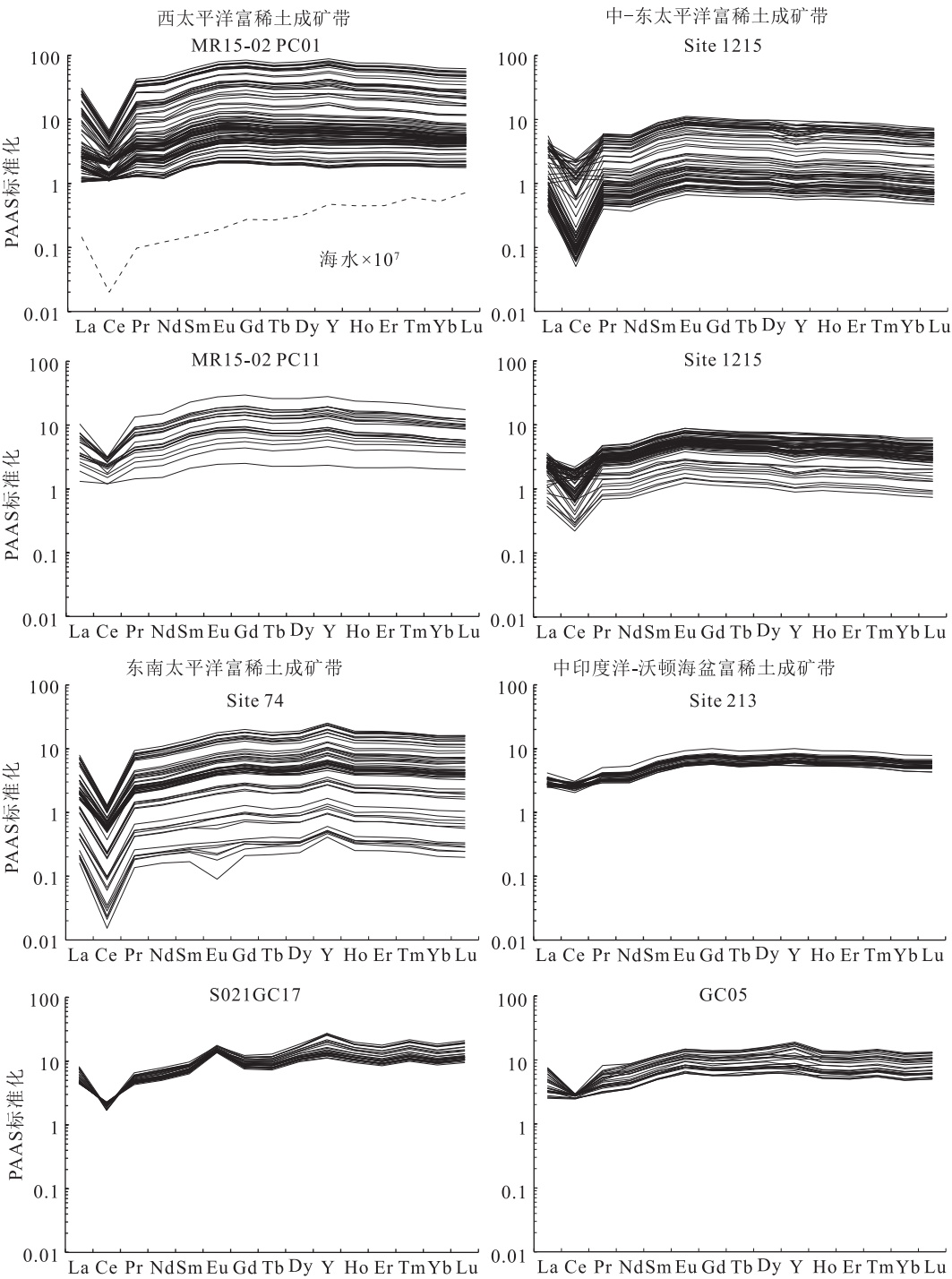


图 7 四大富稀土成矿带内深海沉积物稀土元素配分模式图(深海沉积物数据据参考文献①[6-7, 34]; 澳大利亚页岩稀土元素平均值(PAAS)据参考文献[53];海水数据据参考文献[54])

Fig. 7 Normalized REY patterns of deep-sea sediments of the four REY metallogenic belts

同时,其 ΣREY 较华南离子吸附型稀土矿床和贵州磷块岩稀土矿床明显偏高(图 8)。可见,深海富稀土沉积与已知的任何一种陆地稀土矿床的特征都

不相同,可能是一种非常有潜力的新型稀土矿床^[5]。

3.3 深海稀土元素主要赋存矿物

前期研究认为,沸石、粘土矿物、微结核、生物

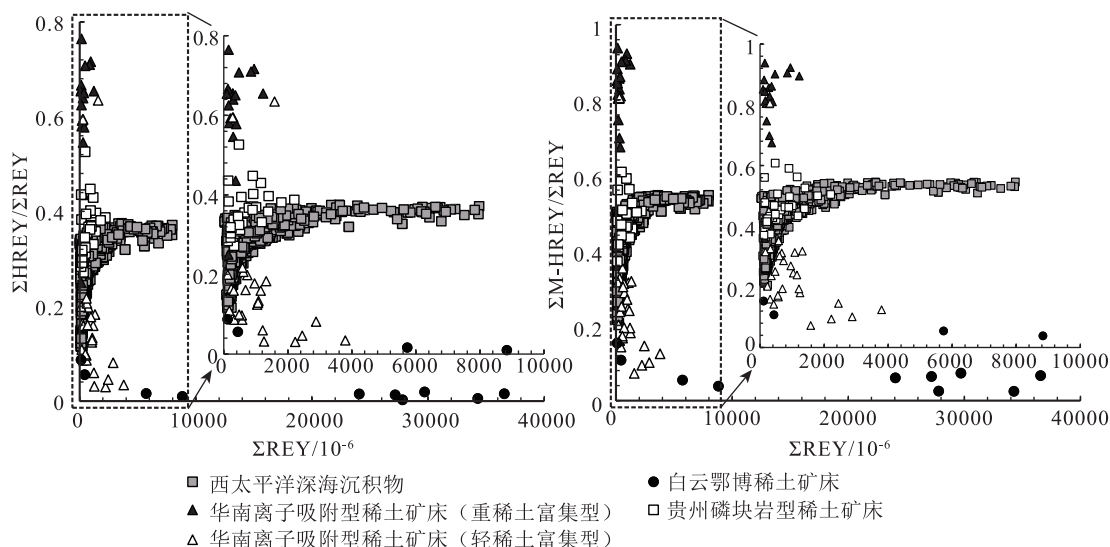


图8 西太平洋深海沉积物与陆地稀土矿床特征对比图(修改自 Bi 等, 未刊资料; 西太平洋深海沉积物数据据参考文献②[9-14]; 白云鄂博稀土矿床数据据参考文献[55]; 华南离子吸附型稀土矿床数据据参考文献[56-57]; 贵州磷块岩型稀土矿床数据据参考文献[58])

Fig. 8 Plots showing comparison between deep-sea sediments in the western Pacific and terrestrial rare earth deposits

磷灰石等都可能是稀土元素的重要赋存矿物^[6, 22 35, 43, 46, 59-61]。近年来,越来越多的研究发现沸石本身并不富集稀土元素,如南太平洋海盆沸石中 ΣREY 介于 $260 \times 10^{-6} \sim 593 \times 10^{-6}$ 之间^[62];西太平洋海域沸石中 ΣREY 仅为 $29 \times 10^{-6} \sim 197 \times 10^{-6}$ ^[37];东南太平洋沸石中 ΣREY 也仅为 $35 \times 10^{-6} \sim 127 \times 10^{-6}$ ^[34]。沸石本身并不能从海水中吸收稀土元素^[51],因此沸石并不是深海富稀土沉积中稀土元素的主要载体。远洋粘土相较于沸石粘土明显富集粘土矿物,但沸石粘土相较于远洋粘土普遍具有更高的 ΣREY ^[46](图4)。另外,对粘土物质的研究发现其 ΣREY 也较低,仅为 $230 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$ ^[37]。可见,粘土矿物也不是深海富稀土沉积中稀土元素的主要赋存矿物。

大量元素相关性研究发现,深海富稀土沉积物中 ΣREY 与 P_2O_5 和 CaO 含量存在非常好的正相关关系(这里的 CaO 属于磷酸盐而非碳酸盐), P_2O_5 和 CaO 含量之间也存在非常好的正相关关系,且 P_2O_5/CaO 值接近生物磷灰石中 P_2O_5/CaO 值的理论值(图9-a~c)。因此,一般认为,生物磷灰石是深海沉积物中稀土元素的主要赋存载体^[22, 34-35, 46, 60]。近年来大量原位测试分析数据显示,生物磷灰石中 ΣREY 极高,如 Toyoda 等^[59]发现,西太平洋深海沉积物中生物磷灰石 La 含量可达

$500 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6}$;Kon 等^[60]报道的西太平洋深海沉积物中生物磷灰石 ΣREY 最高可达 32000×10^{-6} ;Liao 等^[32]的分析数据显示,中太平洋深海沉积物中生物磷灰石 ΣREY 平均值为 6182×10^{-6} ;Zhou 等^[34]发现,东南太平洋深海沉积物中生物磷灰石 ΣREY 介于 $998 \times 10^{-6} \sim 22497 \times 10^{-6}$ 之间。据估算,磷酸盐组分可贡献整个沉积物全岩 ΣREY 的 70%^[32-34, 37, 40]。可见,深海富稀土沉积中稀土元素的富集主要与磷酸盐物质有关,稀土元素最主要的赋存矿物为生物磷灰石。

Kato 等^[6]认为,微结核(铁锰氧化物或氢氧化物)也是深海富稀土沉积物中稀土元素的主要赋存矿物,其主要通过经典的元素“清扫”机制富集稀土元素。深海沉积物中 ΣREY 与 MnO 含量也存在一定正相关关系(图9-d)。原位分析结果显示,微结核中 ΣREY 较高,如 Liao 等^[33]报道的中太平洋深海沉积物中微结核 ΣREY 介于 $439 \times 10^{-6} \sim 1654 \times 10^{-6}$ 之间,Zhou 等^[34]发现,东南太平洋深海沉积物中微结核 ΣREY 最高可达 3153×10^{-6} ,认为微结核对沉积物中稀土元素,尤其是 Ce 元素有重要的贡献^[33-34]。可见,微结核也是深海沉积物中稀土元素的重要赋存载体。另外,深海沉积物中也存在磷钇矿、磷铝铈矿、褐帘石等稀土独立矿物,但粒度很细(小于 $10 \mu m$),对深海富稀土沉积中稀土元素的贡

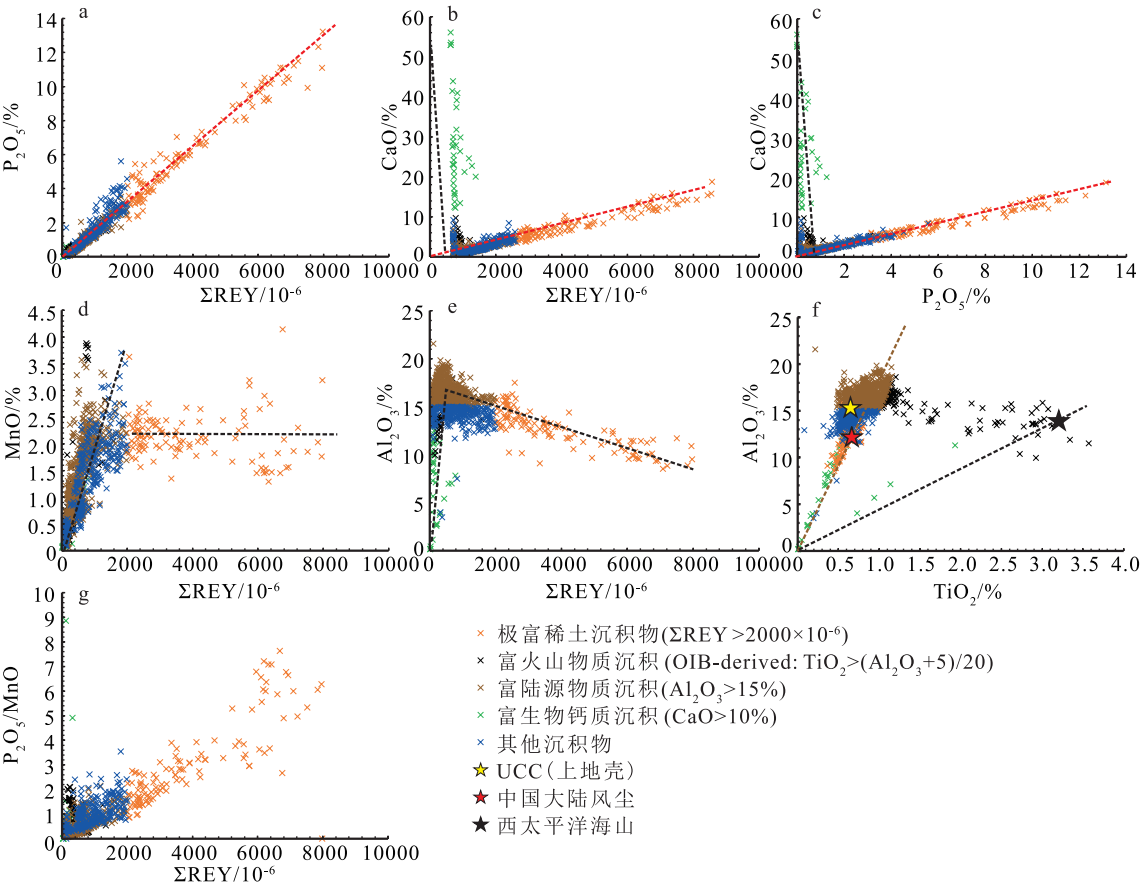


图 9 西太平洋深海沉积物元素组成相关图解 (修改自 Bi 等, 未刊资料; 西太平洋深海沉积物数据参考文献⑦[9-14]; UCC 数据据参考文献[52]; 中国大陆风尘数据据参考文献[63-64]; 西太平洋海山数据据参考文献[65])

Fig. 9 Diagrams of elemental compositions of deep-sea sediments in the western Pacific Ocean

献尚不清楚^[23, 66]。

深海沉积物稀土元素的赋存状态有 2 种: 赋存在矿物内部发生晶格替代和被矿物表面吸附^[5]。一般认为, 稀土元素在早期成岩阶段就已通过离子替换方式进入生物磷灰石晶格中^[32, 34]。微结核具有非常强的离子吸附能力, 其主要通过元素“清扫”机制吸附稀土元素^[6, 33], 因此表面吸附是深海稀土一种重要的赋存状态。中国华南离子吸附型稀土矿床中的稀土元素主要就是通过吸附的形式赋存于粘土矿物中^[56-57]。虽然深海沉积物中粘土矿物本身并不富集稀土元素^[37], 但粘土矿物是否能吸附较多稀土元素尚不清楚, 需要进一步研究。

4 深海稀土成矿作用

4.1 稀土元素主要来源

富稀土沉积物中稀土元素的来源主要涉及 2 个

问题: 一是沉积物中的稀土元素来源 (直接来源), 二是海水和孔隙水中稀土元素的来源 (间接来源)^[5]。由于深海沉积物及生物磷灰石中稀土元素配分模式与海水非常类似, 因而长期以来认为其主要来源于海水^[16, 29, 32-34, 44] (图 7)。东南太平洋深海沉积物全岩 Sr-Nd 同位素组成特征也表明海水是其稀土元素的主要来源^[34]。

但近年的研究发现, 沉积物-海水界面附近孔隙水中的稀土元素可能是富稀土沉积物中稀土元素的重要来源^[67]。生物磷灰石作为深海沉积物中稀土元素的主要赋存矿物, 也是稀土元素全吸收型的矿物, 其记录的稀土元素特征极易随环境的变化而改变, 可用于示踪稀土元素的来源^[68]。已有研究表明, 磷灰石可通过孔隙水从陆源碎屑沉积中获得稀土元素^[69]; 而在火山碎屑物质沉积区, 生物磷灰石的 Nd 同位素明显具有火山源特征^[69-70]。Zhao

等^[70]认为,在沉积时间较短或钙质生物沉积环境中,生物磷灰石的稀土元素主要来自海水;而对于沉积时间较长,以及具有陆源碎屑沉积或火山源沉积区域,其中的稀土元素则更多地具有后期孔隙水叠加信息,反映了沉积物的物源信息,可见孔隙水也是稀土元素的重要来源。总体看,海水和孔隙水是深海富稀土沉积中稀土元素的主要来源。

至于海水和孔隙水中稀土元素的来源(间接来源),理论上,进入海洋的物质都可能为海水和孔隙水提供稀土元素。火山蚀变物质、热液喷发物质乃至进入深海的陆源碎屑物质都是深海稀土的“源”^[5]。刘季花^[46]在对东北太平洋深海沉积物研究时发现,全岩 Sr-Nd 同位素组成指示其稀土元素组成明显受到陆源、火山源和海水的共同影响;而在热液活动最活跃的东南太平洋富稀土沉积成矿带,深海沉积物中稀土元素配分模式表现出明显的正 Eu 异常(图 7),沉积物的元素与同位素特征均指示,热液流体对稀土元素富集过程产生了显著的影响^[34]。

4.2 稀土元素富集过程

深海富稀土沉积,尤其是发育于远离洋脊的中、西太平洋及中印度洋的深海富稀土沉积,其稀土元素富集主要与磷酸盐组分有关^[5, 16-17, 34-35, 37]。由于沉积物中磷酸盐组分广泛用于古气候及古海洋学研究,前人已进行了大量相关研究^[71-76],发现不同地质时代海相沉积物中磷灰石稀土元素配分模式与现代海水均具有较好的相似性,指示其稀土元素主要来源于海水^[32, 34, 60, 71-75]。稀土元素可以以离子替换的方式从海水直接进入生物磷灰石中: $\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$, $\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$ ^[77-79];在生物磷灰石的晶格中也发现存在 Na^+ 和 Si^{4+} ^[32]。

然而,活体鱼牙/鱼骨中稀土元素含量很低(不超过 100×10^{-6}),要达到深海沉积物中磷灰石的稀土元素含量需要经过漫长而复杂的地质过程^[80]。Toyoda 等^[59]发现,太平洋沉积物的鱼骨(生物磷灰石)中稀土元素扩散系数为 $70 \text{ mm}^2/\text{ma}$ 。如此慢的扩散速率表明,稀土元素从海水直接进入鱼骨中并大量富集显得很困难,暗示磷酸盐在成岩过程中遭受其他过程或物源的影响。近年的研究发现,深海沉积物中微结核在成岩过程中会释放大量的稀土元素,尤其是 Ce 元素^[33-34, 81];高稀土元素含量的生物磷灰石中海水标准化稀土元素配分模式存在明显

的正 Ce 异常^[32, 34]。以上事实揭示,深海沉积物成岩过程中稀土元素存在重新分配,微结核中稀土元素会向生物磷灰石转移,造成生物磷灰石中稀土元素的富集^[33-34, 81-82]。因此,生物磷灰石充当稀土元素的最终宿主矿物,而微结核作为稀土元素临时的“汇”,成岩过程会影响周围水体中的稀土元素组成。

同时,富稀土沉积发育区往往生物生产力较低,富氧底流发育,深海沉积物中存在较宽范围的氧化或次氧化环境,有利于重稀土微粒的封闭,以及磷酸盐、铁锰质氧化物等物质对稀土元素的吸收^[41]。然而,深海沉积物中较宽的氧化或次氧化环境同时会造成微结核成岩作用过程非常缓慢,上述由微结核提供的稀土元素对生物磷灰石中稀土元素富集的贡献大小尚不清楚。稀土元素在生物磷灰石中的富集过程尚需研究。

4.3 深海稀土大规模成矿作用的控制因素

深海富稀土沉积在深海中广泛发育,发生了大规模成矿作用,呈现出巨大的资源潜力^[5-6]。目前对深海稀土大规模成矿作用机制还不了解,在此仅根据一些初步研究结果总结深海稀土成矿的主要控制因素。

大水深是深海稀土大面积成矿的基本控制因素。钙质生物组分中稀土元素含量极低,对深海沉积物中稀土元素富集具有明显的“稀释作用”^[6, 46]。深海富稀土沉积均形成于水深大于 4000 m 的深海^[16],超过碳酸盐补偿深度(CCD)(图 2)。CCD 深度虽然在各个海区都不相同,但总体来说,位于大洋环流末端的太平洋 CCD 面较浅,印度洋次之,大西洋 CCD 面最深^[83-84]。因此,太平洋位于 CCD 面之下的海域面积较大,深海稀土大面积成矿潜力也更大;而大西洋正好相反。

低沉积速率是深海稀土大面积成矿的关键控制因素。深海富稀土沉积赋存的沉积物类型主要为深海粘土,缺乏陆源碎屑、生物组分、火山碎屑物质等组分^[6, 16-17, 20, 35, 37]。根据深海富稀土沉积物及其中单矿物稀土元素特征,无论是生物磷灰石还是微结核,均从海水中吸收稀土元素。由于海水中稀土元素含量极低(10^{-9} 级),要从海水中吸收巨量的稀土元素,必然需要在海水-沉积物界面与海水保持长时间的接触。陆源碎屑、生物组分和火山碎屑物质的沉积速率明显高于深海粘土,且稀土元素含

量低,其相对含量的增加会使稀土元素赋存矿物(鱼牙、微结核等)被稀释,并且减少鱼牙、微结核与海水的接触时间,最终导致深海沉积物无法有效富集稀土元素。低沉积速率实际上受构造环境、物质来源、生物生产力等因素控制。深海富稀土沉积大多形成于构造活动稳定的深海盆地,缺乏火山物质输入;远离陆地,陆源物质输入少,以风尘输入为主(图9-e、f);生物生产力低,缺少生物组分。因此,深海富稀土沉积主要分布于远离大陆的深海,而边缘海或浅海沉积物中稀土元素含量较低,不发育富稀土沉积^[16,19](图2)。另外,赤道太平洋和南大洋生物生产力高,存在大量硅质生物沉积^[85~86],深海稀土成矿潜力不大。

底流活动是深海稀土大面积成矿的重要控制因素。一方面,南极底流(AABW)带来大量氧气,为深海富稀土沉积的发育提供了氧化环境,拓宽了沉积物中的氧化或次氧化带,有利于重稀土微粒的封闭,以及磷酸盐、铁锰质氧化物等物质对稀土元素的吸收^[41],使稀土成矿作用在海底大范围内发生。另一方面,强底流活动冲刷引起的沉积物分选,可能是深海富稀土沉积(尤其是 $\Sigma\text{REY}>2000\times 10^{-6}$ 的极富稀土沉积物)形成的主要原因^[15,87]。近年的研究发现,极富稀土沉积物粒度较粗,均发育于地层界面(沉积间断面)附近,且伴随地层缺失,暗示了强底流冲刷的影响^[15,87]。低沉积速率的远洋沉积环境中生物磷灰石与微结核相伴生^[88],一般同时富集生物磷灰石和微结核。西太平洋深海沉积物($\Sigma\text{REY}<2000\times 10^{-6}$)中 ΣREY 和Mn含量之间存在明显的正相关关系,指示微结核与生物磷灰石存在较好的共生关系(图9-d)。而在极富稀土沉积物中 ΣREY 与Mn含量之间的相关关系不明显(图9-d)。此外,极富稀土沉积物中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MnO}$ 值明显增大(图9-g),说明微结核与生物磷灰石的共生关系被破坏,指示其沉积环境发生了显著变化,可能与强底流活动有关。强底流活动冲刷引起的沉积物分选,会造成沉积物中颗粒较大的生物磷灰石相对含量增加,也可能是深海富稀土沉积(尤其是极富稀土沉积物)形成的主要原因,但还需要进一步研究证实。

总体上,控制深海富稀土沉积发育的主要因素有水深、构造环境、物质来源、生物生产力、沉积速率、氧化还原环境、底流活动、沉积物类型等。有利

于形成大面积深海稀土富集区的条件是:①构造稳定的深海盆地,水深在CCD深度之下;②生物生产力低,碎屑物质输入量少,沉积物类型主要为深海粘土,沉积速率低;③南极底流发育,海底呈氧化环境^[5]。可见,大水深、低沉积速率和强底流活动是深海稀土大规模成矿的三大控制要素。

最后讨论一下大西洋深海稀土成矿问题。目前在太平洋和印度洋进行了较多的深海稀土调查研究,都发现了大面积的富稀土沉积。相比之下,大西洋的深海稀土调查程度很低,尚无大面积富稀土沉积发现的报道。但据上面的讨论可以推测,大西洋不大可能发育大面积深海富稀土沉积,主要原因有3个:①大西洋由于CCD面较太平洋和印度洋深^[89],使符合CCD面之下能够发生深海稀土成矿的海盆面积很小;②大西洋深海洋盆较浅,同样使大西洋洋盆适合深海稀土成矿的区域非常有限;③大西洋深海沉积物的沉积速率普遍高于太平洋和印度洋,限制了深海稀土的成矿作用。上述推论还需要实际调查进一步证实或证伪。

5 研究展望

2011年,中国开始启动深海稀土资源调查工作,现在总体与日本处于“并跑”阶段,处于国际领先地位。深海稀土作为一种与已知陆地稀土矿床成因完全不同的新型稀土资源,目前对其成矿规律的认知程度非常有限,成矿理论研究明显不足。未来应该在加大深海稀土调查研究力度的同时,进一步加强深海稀土分布规律和成矿作用研究。

(1)加强深海稀土基础调查研究工作。深海稀土相关研究刚刚起步,应该从基础入手,在广泛调查、深入研究深海富稀土沉积地球化学特征、矿化异常、成矿时代、成矿地质背景、稀土赋存状态、成矿物质来源和迁移的基础上,利用大数据技术方法,阐明深海稀土的成矿规律和分布规律,揭示深海稀土超常富集的成矿背景和控矿要素,建立深海稀土富集成矿理论,实现海底成矿理论创新和指导找矿突破。

(2)探讨高新技术在深海稀土成矿作用研究中的应用。高新技术在传统陆地矿床和其他深海矿床研究中已显示出独特的优势,在今后研究中应该借鉴相关研究经验,充分利用高新技术解决深海稀土成矿作用研究的难点。如高分辨率透射电镜技

术(HRTEM)、原位显微 XRD 技术和同步辐射 X 射线光谱分析技术(XAFS)可以用于确定深海富稀土沉积物中稀土元素的赋存矿物和赋存状态;深海沉积物定年一直是困扰学术界的一大难题,放射性同位素测年技术(铀系同位素测年等)在这方面具有独特的优势,同时也需要探索应用新技术新方法开展深海沉积物定年研究。

(3)开展海陆成矿作用对比研究。虽然深海稀土可能在成因、机制等方面与陆地稀土矿床不同,但陆地稀土矿床成矿作用研究已经形成比较成熟的方法学体系和理论体系,可为深海稀土成矿作用研究提供指导和借鉴。海陆对比和海陆结合必将促进深海稀土成矿作用研究的快速发展。

(4)重视深海稀土勘查技术和深海采矿技术研究。目前,日本在深海稀土采矿技术和采矿设备研究方面走在国际前列,但尚未进入实际应用,仍处在探索研发阶段。中国深海勘查和深海采矿技术设备以往主要依赖进口,与西方发达国家相比还存在较大差距,因此中国今后应特别重视深海勘查和深海采矿技术设备研究。

致谢:本文使用的数据资料主要源于中国大洋协会调查研究基础资料、成果报告及国内外已发表的论文数据,姚政权、乔淑卿和李力提出了有益的意见,论文评审专家提出了宝贵的修改意见和建议,使本文得以完善提高,在此谨致谢忱。

参考文献

- [1] 范宏瑞,牛贺才,李晓春,等.中国内生稀土矿床类型、成矿规律与资源展望[J].科学通报,2020,65(33): 134-149.
- [2] Gulley A L, Nassar N T, Xun S. China, the United States, and competition for resources that enable emerging technologies [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115: 4111-4115.
- [3] 袁忠信.中国稀土矿床成矿规律[M].北京:地质出版社,2012.
- [4] 柯昌辉,孙盛,赵永岗,等.内蒙古白云鄂博超大型稀土-铈-铁矿床控矿构造及深部找矿方向[J].地质通报,2021,40(1): 95-109.
- [5] 石学法,符亚洲,李兵,等.我国深海矿产研究:进展与发现(2011—2020年)[J/OL].矿物岩石地球化学通报,1-14[2021-02-03]. <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.022>.
- [6] 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.
- [7] 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): 1-8.
- [8] Nakamura K, Fujinaga K, Yasukawa K, et al. Chapter 268-REY-rich

mud: A deep-sea mineral resource for rare earths and yttrium[C]// Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier Science & Technology, 2015.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Yasukawa K, Ohta J, Mimura K, et al. A new and prospective resource for scandium: Evidence from the geochemistry of deep-sea sediment in the western North Pacific Ocean[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 102: 260-267.
- [12] Yasukawa K, Ohta J, Mimura K, et al. A new and prospective resource for scandium: Evidence from the geochemistry of deep-sea sediment in the western North Pacific Ocean[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 102: 260-267.
- [13] Yasukawa K, Ohta J, Miyazaki T, et al. Statistic and isotopic characterization of deep-sea sediments in the western north Pacific Ocean: Implications for genesis of the sediment extremely enriched in rare earth elements[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2019, 20(7): 3402-3430.
- [14] Mimura K, Nakamura K, Yasukawa K, et al. Significant impacts of pelagic clay on average chemical composition of subducting sediments: New insights from discovery of extremely rare-earth elements and yttrium-rich mud at Ocean Drilling Program Site 1149 in the western North Pacific Ocean [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2019, 186: 104059.
- [15] 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.
- [16] 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].国家海洋局第一海洋研究所硕士学位论文,2013.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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,2015,35(S1): 762-763.
- [20] 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.
- [21] 萨日娜,孙晓明,潘晴晴,等.中太平洋深海沉积物的粒度特征及其对稀土元素含量的控制[J].矿物学报,2015,35(S1): 779-780.
- [22] 任江波,姚会强,朱克超,等.稀土元素及钇在东太平洋CC区深海泥中的富集特征与机制[J].地学前缘,2015,22(4): 200-211.
- [23] 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.
- [24] 杨宝菊,刘季花,李传顺,等.南大西洋中脊含金属沉积物稀土元素特征[C]//第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集(南京),2019: 387.
- [25] 于森,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,2017.
- [26] Sa R, Sun X, He G, 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.
- [27] 周天成, 石学法. 东南太平洋尤潘基海盆富稀土沉积研究进展[C]//第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集(南京), 2019.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 刘明, 孙晓霞, 石学法, 等. 印度洋钙质软泥和硅质软泥稀土元素组成和富集机制[J]. *海洋学报*, 2019, 41(1): 58–71.
- [31] Zhang X, Tao C, Shi X, et al. Geochemical characteristics of REY-rich pelagic sediments from the GC02 in central Indian Ocean Basin[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 10(35): 113–124.
- [32] Liao J, Sun X, Li D, 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.
- [33] Liao J, Sun X, Wu Z, 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.
- [34] Zhou T, Shi X, Huang M, et al. The Influence of Hydrothermal Fluids on the REY-Rich Deep-Sea Sediments in the Yupanqui Basin, Eastern South Pacific Ocean: Constraints from Bulk Sediment Geochemistry and Mineralogical Characteristics[J]. *Minerals*, 2020, 10(12): 1141.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 任江波, 何高文, 朱克超, 等. 富稀土磷酸盐及其在深海成矿作用中的贡献[J]. *地质学报*, 2017, 91(6): 1312–1325.
- [41] 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.
- [42] 王汾连, 何高文, 赖佩欣. 太平洋富稀土深海沉积物及黏土组分($<2\mu\text{m}$)的 Nd 同位素特征及物源意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2019, 43(2): 292–302.
- [43] 沈华悌. 深海沉积物中的稀土元素[J]. *地球化学*, 1990, 4: 340–348.
- [44] 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.
- [45] 刘季花, 梁宏锋, 夏宁, 等. 东太平洋深海沉积物小于 $2\mu\text{m}$ 组分的稀土元素地球化学特征[J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 49–58.
- [46] 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]. 中国科学院研究生院(海洋研究所)博士学位论文, 2004.
- [47] 许东禹. 大洋矿产地质学[M]. 北京: 海洋出版社, 2013.
- [48] Pattan J N, Rao C M, Higgs N C, et al. Distribution of major, trace and rare-earth elements in surface sediments of the Wharton Basin, Indian Ocean[J]. *Chemical Geology*, 1995, 121(1/4): 201–215.
- [49] Pattan J N, Parthiban G. Geochemistry of ferromanganese nodule-sediment pairs from Central Indian Ocean Basin[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 40(2): 569–580.
- [50] Yasukawa K, Liu H, 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.
- [51] Piper D Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38: 1007–1022.
- [52] Rudnick R, Gao S. Composition of the continental crust [C]//Holland H, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1–51.
- [53] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- [54] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 363–372.
- [55] 费红彩. 白云鄂博碱性岩系及稀土磁铁矿床成因研究[D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2005.
- [56] Bao Z, Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China[J]. *Ore Geology Review*, 2008, 33: 519.
- [57] Zhao Z, Wang D, Chen Z, et al. Progress of Research on Metallogenic Regularity of Ion-adsorption Type REE Deposit in the Nanling Range[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(12): 2814–2817.
- [58] 王文全. 湘黔地区海相磷块岩地球化学特征及钍多金属富集作用[D]. 核工业北京地质研究院博士学位论文, 2016.
- [59] Toyoda K, Tokonami M. Diffusion of rare-earth elements in fish teeth from deep-sea sediments [J]. *Nature*, 1990, 345: 607–609. <https://doi.org/10.1038/345607a0>.
- [60] 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.
- [61] Kashiwabara T, Toda R, Fujinaga K, et al. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and-XRF using high-energy synchrotron radiation [J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(2): 199–200.
- [62] Dubinin A V. Geochemistry of rare earth elements in oceanic phillipsites[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2000, 35(2): 101–108.
- [63] Gallet S, Jahn B, Torii M. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1/4): 67–88.
- [64] Sun J, Zhu X. Temporal variations in Pb isotopes and trace element concentrations within Chinese eolian deposits during the past 8 Ma: Implications for provenance change [J]. *Earth and Planetary Science*

- Letters, 2010, 290(3/4): 438–447.
- [65] Cristie D M, Dieu J J, Gee J S. Petrologic studies of basement lavas from northwest Pacific guyots. [C]//Haggerty J A, Premoli Silva I, Rack F, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX: Ocean Drilling Program, 1995, 144: 495–512.
- [66] 汪春园, 王玲, 贾木欣, 等. 大洋沉积物中稀土赋存状态研究[J]. 稀土, 2020, 41(3): 17–25.
- [67] Deng Y, Ren J, Guo Q, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 16539.
- [68] 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: 1609.
- [69] 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.
- [70] Zhao L S, Chen Z Q, Algeo T J, et al. Rare-earth element patterns in conodontalbid crowns: Evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis[J]. Global Planetary Change, 2013, 105(6): 135–151.
- [71] 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.
- [72] Oudin E, Cocherie A. Fish debris record the hydrothermal activity in the Atlantis II Deep sediments (Red Sea) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 177–184.
- [73] 杨瑞东, 高慧, 王强, 等. 贵州织金三甲寒武系戈仲伍组含磷岩系稀土富集规律研究[J]. 中国稀土学报, 2005, (6): 742–748.
- [74] 解启来, 陈多福, 漆亮, 等. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的稀土元素地球化学特征与沉积古环境[J]. 矿物学报, 2003, (4): 2–8.
- [75] 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.
- [76] 吴发富, 王建雄, 刘江涛, 等. 磷矿的分布、特征与开发现状[J]. 中国地质, 2021, 48(1): 82–101.
- [77] Ronsbo J G. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications[J]. American Mineralogist, 1989, 74: 896–901.
- [78] Pan Y, Fleet M E. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors[J]. Reviews in Mineralogy Geochemistry, 2002, 48: 13–49.
- [79] Hughes J M, Rakovan J F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals[J]. Elements, 2015: 165–170.
- [80] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [81] Li D, Fu Y, Liu Q, 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.
- [82] 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.
- [83] VanAndel T H. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments [J]. Earth Planetary Science Letters, 1975, 26(2): 187–194.
- [84] Wheeler A J, Stadnitskaia A. Benthic deep-sea carbonates: reefs and seeps [C]//Huneke H, Mulder T. Deep - Sea Sediments. Developments in Sedimentology. Elsevier, Netherlands, 2011.
- [85] Heezen B C, MacGregor I D, Foreman H P, et al. The post Jurassic sedimentary sequence on the Pacific plate: a kinematic interpretation of diachronous deposits [C]//Heezen B C, MacGregor I D. The Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 20. U. S. Government Printing Office, Washington, DC, 1973.
- [86] Huneke H, Henrich R. Pelagic sedimentation in modern and ancient oceans [C]//Huneke H, Mulder T. Deep - Sea Sediments. Developments in Sedimentology. Elsevier, Netherlands, 2011.
- [87] 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.
- [88] Plank T, Langmuir C H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle[J]. Chemical Geology, 1998, 145(3/4): 325–394.
- [89] Archer D E. An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1996, 10(1): 159–174.
- ① 石学法, 李传顺, 黄牧, 等. 国际海域资源调查与开发“十二五”课题“世界大洋海底稀土资源潜力评估报告”. 2015.
- ② 王淑玲, 吴西顺, 田黔宁, 等. 日本对南鸟礁周边海域稀土沉积物的资源潜力评估. 海洋地质信息, 2016.
- ③ 石学法, 杨刚, 黄牧, 等. 中国大洋 34 航次第五航段调查现场报告. 2015.
- ④ 石学法, 杨刚, 黄牧, 等. 中国大洋 46 航次第四航段调查现场报告. 2018.
- ⑤ 石学法, 杨刚, 黄牧, 等. 中国大洋 46 航次第五航段调查现场报告. 2018.
- ⑥ 2015 第四十四届世界海洋矿产大会(Underwater Mining Conference, UMC).
- ⑦ 石学法, 杨刚, 黄牧, 等. 中国大洋 62 航次调查现场报告. 2020.