

doi: 10.12029/gc20170304

王汾连, 何高文, 姚会强, 邓希光. 2017. 深海沉积物中的稀土矿产资源研究进展[J]. 中国地质, 44(3): 449–459.

Wang Fenlian, He Gaowen, Yao Huiqiang, Deng Xiguang. 2017. The progress in the study of REE-Rich deep-sea sediments[J]. Geology in China, 44(3): 449–459(in Chinese with English abstract).

深海沉积物中的稀土矿产资源研究进展

王汾连 何高文 姚会强 邓希光

(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, 广东广州 510075)

摘要:近年发现,太平洋和印度洋的深海盆地中存在大量富含稀土的深海沉积物。主要类型为多金属软泥、沸石黏土和远洋黏土,其中的全稀土含量(ΣREY , $\Sigma \text{REE}+\text{Y}$)为 $400 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$,最高可达 6600×10^{-6} ,重稀土含量(HREE)已达到或超过中国南方离子吸附型矿床的重稀土品位两倍以上,是潜在的新型稀土资源,具有重要的经济价值。目前不少学者对富稀土的深海沉积物进行了大量地球化学及部分矿物学的工作,认为多金属软泥中的稀土元素多赋存于与海底热液作用有关的铁锰氧化物和氢氧化物中,而沸石黏土和远洋黏土中稀土元素的富集则与磷酸盐的混入密切相关,其稀土元素主要存在于与磷灰石成分相当的生物鱼骨屑中。深海黏土的北美页岩标准化稀土配分模式与海水相似,表明其中的稀土元素主要来自于海水,REY 富集成矿可能主要受控于磷灰石早期成岩阶段,期间稀土元素未发生分异。尽管近些年对深海沉积物中的稀土元素研究取得了不少成果,但是,对于沉积物中的稀土富集机制及影响因素等问题仍然需要更加深入的研究。作为稀土资源大国,为了争取我国在国际海底稀土资源竞争中的话语权,维护中国的稀土利益,中国应加紧开展相关的稀土资源勘查和潜力评价。

关键词:稀土元素;深海沉积物;深海资源

中图分类号:P744;P618.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2017)03-0449-11

The progress in the study of REE-rich deep-sea sediments

WANG Fenlian, HE Gaowen, YAO Huiqiang, DENG Xiguang

(MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China)

Abstract: The deep-sea sediments rich in rare earth elements discovered in recent years in the Pacific and Indian Ocean basin are a potential rare earth mineral resource. The metalliferous sediments, zeolite clay and pelagic clay are thought to be the main types of REY-rich sediments with high total REY(REE+Y) content ($400 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$, the highest up to 6600×10^{-6}) and heavy rare earth content (HREE). The HREE values of the sediments are nearly twice as abundant as those in the southern China ion-absorption-type deposits. Previous chemical and mineral studies suggest that Fe/Mn oxide and oxyhydroxide precipitated from hydrothermal activities is the main host of the REY in the metalliferous sediments, while phosphate whose chemical composition is equivalent to apatite (such as fish debris) is the main carrier of rare earth elements in the zeolite clay and pelagic clay. The NASC-normalized REE

收稿日期:2017-06-03; **改回日期:**2017-06-24

基金项目:国家青年自然科学基金(41702096)、国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2015-A-06)、中国地质调查局发展研究中心《深海沉积物稀土资源勘查规范》制定,中国科学院矿物学与成矿学重点实验室研究合作基金(KLMM20150201)资助。

作者简介:王汾连,女,1986年生,博士,从事大洋稀土矿产研究;E-mail: fenlian0523@163.com。

通讯作者:姚会强,男,1982年生,高级工程师,主要从事大洋矿产资源研究;E-mail: hqyao@163.com。

patterns of deep-sea sediments are similar to those of seawater, indicating that the rare earth elements of the sediments were taken up from ambient seawater. REY were mainly enriched at the early diagenetic stage of apatite without differentiation. Many achievements have been made about the rare earth elements in deep-sea sediments in recent years. However, the enrichment mechanisms of rare earth elements in deep-sea sediments and influencing factors still need further study. China has been the dominant producer of REE and hosts the most known global reserves. In order to safeguard China's right in the competition for REE in the international seabed and safeguard China's benefit, it is very necessary and critical to search for and evaluate potential marine REE resources.

Key words: rare earth elements; deep-sea sediments; marine resources

About the first author: WANG Fenlian, female, born in 1986, doctor, majors in mineral deposit in the seabed; E-mail: fenlian0523@163.com.

About the corresponding author: YAO Huiqiang, male, born in 1982, senior engineer, majors in mineral deposit in the seabed; E-mail: hqyao@163.com.

Fund support: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41702096), Exoteric Foundation of MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources (No. KLMMR-2015-A-06), China Geological Survey Development Research Center Program (Prospecting Criterion of REE Resources in Deep-sea Sediments) and Exoteric Foundation of Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (No. KLMM20150201).

1 引 言

稀土金属(Rare Earth Element, REE)被应用于电子、石油化工、冶金、机械、能源、轻工、环境保护、农业等领域,是发展高新技术的战略性元素。全世界陆地稀土的储藏量估计为1.1亿t(据日本东京大学网站资料)。据美国地质调查局公布的数据,目前全球稀土氧化物(Σ REE)储量(当前技术经济可回收资源量)为9900万t。中国是稀土资源大国,其稀土储量曾占世界的71.1%左右。经过半个多世纪的超强度开采,中国稀土资源保有储量及保障年限不断下降。国务院新闻办2012年发布的《中国稀土现状与政策》白皮书透露,当前中国仅拥有世界稀土资源的约23%,其中南方离子吸附型稀土矿储采比已由20多年前的50%降至15%。按现有的生产速度,中国的中、重稀土储备仅能维持15~20年,在2040—2050年前后必须从国外进口才能满足国内需求。同时随着国际产业化进程的发展,国际市场上对稀土元素(尤其是Eu、Tb、Dy等中、重稀土元素)的需求越来越大,因此新型稀土矿产资源的勘探开发成为世界各国关注的焦点。

2011年,日本科学家对太平洋2000多个深海沉积物样品进行了稀土化学成分研究,认为在太平洋的深海沉积物中富含大量稀土元素,尤其是重稀土元素的品位已达到或超过中国南方离子吸附型矿床重稀土的两倍(Kato et al., 2011)。文中初步估

计了太平洋深海沉积物中的稀土资源量,中北太平洋区和东南太平洋区两大海域的面积合计约为1100万 km^2 ,稀土总蕴藏量约为880亿t,相当于陆地稀土总资源量(约1.1亿t)的800~1000倍。因此深海稀土作为一种新兴的潜在稀土资源越来越受到重视,包括中国、日本等在内的不少国家开始进行深海稀土资源的调查工作。同时许多学者对富稀土的深海沉积物开展了大量地球化学及部分矿物学等理论研究(Kato et al., 2011; Kon et al., 2014; 张霄宇等, 2013; 朱克超等, 2015; 任江波等, 2015; Ohta et al., 2016; 王汾连等, 2016a, b; 黄大松, 2016; FuJinaga et al., 2016; Kashiwabara et al., 2014; Yasukawa et al., 2014),在富稀土的沉积物类型及稀土元素赋存载体等方面取得了不少研究成果,但对于沉积物中稀土元素物质来源及富集机制研究较少,尚存在不少争议。因此,有必要对深海富稀土沉积物的研究现状进行总结,以其能够为进一步的深海稀土勘查提供理论技术支撑。

2 稀土资源的分布特征

Kato et al(2011)通过对太平洋78个站位2000多个深海沉积物样品稀土元素的统计分析,发现富含稀土元素的沉积物主要分布在南太平洋东部和北太平洋的中部(图1),水深4500~5500 m。相较于陆地碳酸岩型稀土矿床显著富集轻稀土(主要为La、Ce、Pr和Nd)的特征,深海沉积物则显著地富集

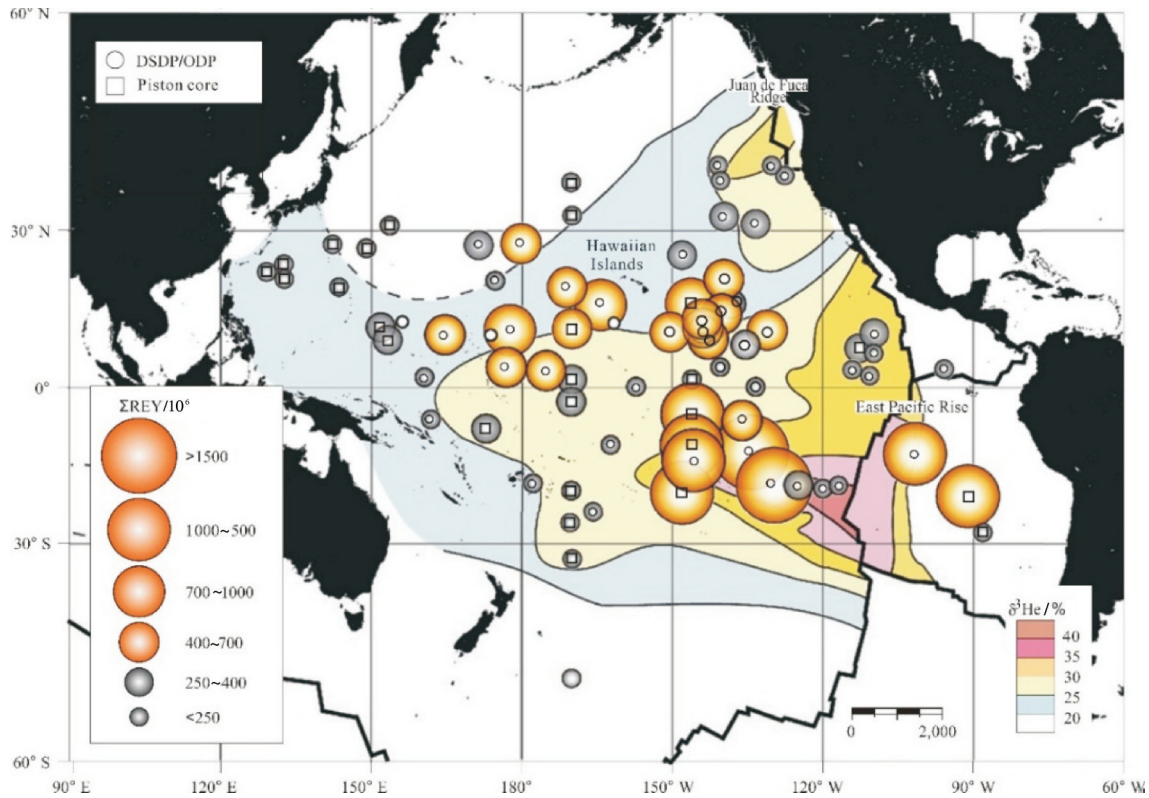


图1 太平洋稀土资源分布图(据 Kato Y, et al. 2011 修改)

Fig.1 Distribution of average Σ REY content for surface sediments in the Pacific Ocean(modified after Kato Y et al., 2011)

重稀土元素(kato et al., 2011)。沉积物柱状样揭示南太平洋东部($5^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{S}$, $90^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{W}$)海域沉积物中 Σ REY(Σ REE+Y)含量可达 $1000\times 10^{-6}\sim 2230\times 10^{-6}$ (HREE= $200\times 10^{-6}\sim 430\times 10^{-6}$),已达到或超过中国南方离子吸附型稀土矿的全稀土总量,而且HREE含量几乎为南方离子吸附型稀土矿的两倍(REY= $500\times 10^{-6}\sim 2000\times 10^{-6}$; HREE= $50\times 10^{-6}\sim 200\times 10^{-6}$);北太平洋东部和夏威夷群岛西部海域($3^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{N}$, $130^{\circ}\text{W}\sim 170^{\circ}\text{E}$)沉积物含有中等REY含量(REY= $400\times 10^{-6}\sim 1000\times 10^{-6}$, HREE= $70\times 10^{-6}\sim 180\times 10^{-6}$),其厚度大于南太平洋中部,一般大于30 m,局部可超过70 m(Kato et al., 2011);东太平洋北部Juan de Fuca断裂的西部海域中也存在中等富集REY的沉积物层位,厚度一般为5~40 m。2013年日本在其经济专属区南鸟岛附近海域发现海底之下3 m左右的浅层沉积物存在富含超高稀土含量的沉积物,其中的REY可达 6600×10^{-6} ,是全球最高浓度的有工业利用价值的稀土。更为重要的是,其重稀土元素铈的浓度是

中国稀土矿山的32倍。据推算,该区域稀土总储量约为680万t,相当于日本227年的国内消费量。

除了太平洋海域富含稀土沉积物外,印度洋海域亦发现有富集稀土的深海黏土。根据ODP和DSDP资料,东印度洋213站位($10^{\circ}12.71'\text{S}$, $93^{\circ}53.77'\text{E}$)发育富含REY的沉积物(Yasukawa et al., 2014)。该站位水深5609 m,长172.5 m,稀土元素主要富集于70.5~135 m沸石黏土层中,平均 Σ REY含量为 $(629\pm 172)\times 10^{-6}$, Σ HREE为 95.4×10^{-6} 。另外752A站位79.4~94.2 m深海沉积物中 Σ REY可达 $407\times 10^{-6}\sim 1234\times 10^{-6}$,均具有稀土成矿潜力。黄大松(2016)认为中印度洋海盆中亦存在富含稀土的沸石黏土层位,17个沉积物样品的 Σ REY为 $685\times 10^{-6}\sim 1392\times 10^{-6}$,平均值为 1072×10^{-6} 。但是,目前关于印度洋深海沉积物稀土数据资料较少,已有的DSDP的250A、253、254、257、258和ODP的118、121及758A站位个别层位的稀土元素资料表明相较于太平洋海盆沉积物中的稀土元素含量,印度洋深海沉

积物稀土元素含量较低,一般低于 200×10^{-6} 。

3 稀土元素与沉积物类型关系研究

富稀土的沉积物类型主要有金属沉积物和深海黏土等(Kato et al., 2011; 朱克超等, 2015; 王汾连等, 2016)。其中多金属沉积物多分布于东太平洋洋脊附近(kato et al., 2011);深海黏土则广泛分布于北太平洋的中部和西部海域,是太平洋最重要的富稀土沉积物类型(Yasukawa et al., 2014; Kato et al., 2011; 张霄宇等, 2013; 朱克超等, 2015)。研究发现,深海沉积物中的稀土元素含量明显地受到物质组分的控制,表现为深海黏土、硅质软泥、硅质黏土、钙质软泥中稀土元素含量依次减少(Piper, 1974)。依据富稀土深海黏土的物质组成特征,可将深海黏土进一步划分为沸石黏土和远洋黏土,其中沸石黏土相较于远洋黏土普遍具有更高的稀土含量。表1列出了太平洋及印度洋部分海域不同类型沉积物的主量元素与稀土元素含量特征。可以看出,深海黏土,尤其沸石黏土是最主要的富稀土的沉积物类型,西太平洋海盆的沸石黏土中 ΣREY 可高达 4022×10^{-6} 。中、北太平洋深海黏土中具有中等富集的 ΣREY 含量($431 \times 10^{-6} \sim 1749 \times 10^{-6}$),该区其他类型沉积物主要包括硅质黏土和钙质软泥等,多数 ΣREY 含量较低,为 $31.8 \times 10^{-6} \sim 945 \times 10^{-6}$,平均为 278×10^{-6} 。 ΣREY 在东太平洋CC区表层沸石黏土、硅质软泥、硅质黏土和钙质软泥中的含量分别为 853×10^{-6} 、 618×10^{-6} 、 490×10^{-6} 和 168×10^{-6} 。

4 深海沉积物中稀土元素赋存载体研究

前文提及,深海中具有稀土成矿潜力的沉积物类型主要为沸石黏土、远洋黏土和多金属软泥(Kato et al., 2011)。其中,多金属软泥主要分布于东太平洋洋脊(EPR)附近,通过化学淋滤法对沉积物样品进行的稀土元素赋存状态分析结果显示,稀土元素多赋存于与海底热液作用有关的铁锰氧化物和氢氧化物相中(刘季花, 2004; Kato et al., 2011)。远洋黏土和沸石黏土广泛分布于远离洋脊中心的中、西太平洋区域及部分印度洋海域中(Kato et al., 2011; 张霄宇等, 2013; Kon et al., 2014; Yasukawa et al., 2014; 朱克超等, 2015; 黄大松,

2016),是最主要的富稀土沉积物类型,也是众多科学家关注的重点研究对象。这两类沉积物主要组成物质包括黏土矿物、沸石、生物残渣(鱼骨屑及少量硅质)、微结核及少量石英、长石等碎屑矿物(图2)。沸石黏土和远洋黏土物质组成的差别主要在于黏土矿物和沸石含量的不同,前者的黏土含量为50%~70%,沸石含量可达25%~40%;后者则主要由黏土组成,一般在75%以上。

前人曾认为沸石、黏土矿物、微结核和磷质鱼骨屑等都可能是富集稀土元素的赋存相(Toyoda et al., 1990; Kato et al., 2011; Kon et al., 2014; Kashiwabara et al., 2014; 刘季花, 2004; 任江波等, 2015; 朱克超等, 2015; 沈华悌, 1990)。但近年研究发现,沸石颗粒本身的稀土含量较低,如西太平洋海域沸石 ΣREY 含量为 $29 \times 10^{-6} \sim 197 \times 10^{-6}$ (王汾连等, 2016; 表2),南太平洋海盆沸石 $\Sigma \text{REY} = 260 \times 10^{-6} \sim 593 \times 10^{-6}$ (Dubbin, 2000)。而且沸石本身不能从海水中吸收稀土元素(Piper, 1974),因此沸石并不是最富集稀土元素的主要载体。王汾连等(2016)对沉积物中微结核和黏土物质进行研究发现两者中 ΣREY 含量也较低,分别为 $246 \times 10^{-6} \sim 334 \times 10^{-6}$ (表2)和 $230 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$,依据两者在沉积物中所占的百分含量计算,其赋存的稀土总量仅仅是现有实测的沉积物中稀土总量的百分之几,因此微结核和黏土物质也不是最富集稀土元素的主要载体。

大量元素相关性研究发现,沉积物中的 ΣREY 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MnO 、 TiO_2 等主量元素相关性不明显,而与 P_2O_5 和 CaO ,尤其是 P_2O_5 ,表现出极好的正相关关系,相关系数可达0.9以上(图3),因此认为磷酸盐是沉积物中最可能的稀土元素的赋存载体(刘季花, 2004; Kon et al., 2014; 任江波等, 2015; Kashiwabara et al., 2014; 朱克超等, 2015)。统计发现沉积物中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值(1.7~1.9)接近于生物成因的磷灰石中 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 的理论值($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.3$, 图3),因此沉积物的富稀土磷酸盐可能为生物成因的磷灰石。通过进一步对沸石黏土中的鱼骨屑进行研究,发现其成分与磷灰石成分相当,因此鱼骨屑也被认为直接代表磷灰石(王汾连等, 2016; Kashiwabara et al., 2014)。鱼骨屑中的 ΣREY 含量为 $2497 \times 10^{-6} \sim 18623 \times 10^{-6}$ (表3),最高可达 32000×10^{-6} (Kon et al., 2014)。同时,王汾

表1 太平洋和印度洋不同海域深海沉积物的主量元素(%)和稀土元素含量($\times 10^{-6}$)特征对比Table 1 The content of major elements(%) and rare earth elements($\times 10^{-6}$) of the pelagic clay from the Pacific and India Ocean

区域	统计值	沉积物类型	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	La	Ce	Pr
太平洋中部(n=90) ^①	最小值	沸石黏土、 远洋黏土	45.88	0.31	11.06	3.92	0.54	2.24	1.39	3.99	2.34	0.45	64.10	56.6	17.4
	最大值		55.69	0.77	16.24	9.13	1.97	4.70	6.99	7.75	4.31	4.38	344	136	60.5
	平均值		50.14	0.56	14.54	6.49	1.33	3.22	3.12	5.46	3.36	1.70	156.6	100.68	37.3
中北太平洋(n=284) ^②	最小值	沸石黏土、 远洋黏土	23.66	0.12	2.98	2.36	0.04	1.44	0.77	-	0.89	0.13	33.28	23.32	10
	最大值		71.20	1.82	21	33.1	7.57	6.69	4.15	-	5.37	2.25	175.2	190.6	51.09
	平均值		50.30	0.52	12.5	10	1.85	3.52	2.08	-	3.02	0.83	94.79	95.26	28.84
中北太平洋(n=706) ^③	最小值	其他类型 沉积物	2.72	0.01	0.22	0.12	0.04	0.27	0.39	-	0.01	0.04	5.31	1.69	1.28
	最大值		81.33	3.12	21.55	33.76	11.76	10.7	68.43	-	5.54	3.31	209	126	52.7
	平均值		51.28	0.41	7.88	5.41	0.75	2.46	14.48	-	1.57	0.47	44.37	41.83	12.6
西太平洋海盆 ^④		沸石黏土	46.13	0.5	12.61	6.43	1.45	2.51	3.37	6.00	3.62	1.82	157.7	93.65	43.5
		沸石黏土	38.48	0.55	10.68	6.03	1.79	2.32	10.04	4.99	2.91	6.31	637.9	291.8	176.5
西太平洋海山区(n=5) ^⑤	最小值		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74.5	98.8	22
	最大值	沸石黏土	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	227	140	63.5
	平均值		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	153.9	116.1	43.8
中印度洋海盆(n=17) ^⑥	最小值		11.94	0.17	3.50	4.89	1.62	1.01	1.39	-	1.28	0.28	104	107.5	27.6
	最大值	沸石黏土	25.8	0.39	7.83	12.76	3.97	1.92	19.58	-	2.59	0.96	227	232	59.6
	平均值		24.03	0.34	7.12	6.99	2.28	1.72	3.07	-	2.32	0.53	167	204	44.9
东太平洋 CC 区表层 ^{⑦⑧}	平均值	沸石黏土(n=5)	50.66	0.59	11.18	7.53	1.46	3.46	2.00	5.38	2.94	0.89	104	78.7	30.0
	平均值	钙质软泥(n=20)	-	0.05	1.31	0.97	0.16	1.03	44.5	1.81	0.31	0.10	37.8	12.6	15.9
	平均值	硅质黏土(n=10)	54	0.66	11.32	6.39	0.45	3.21	1.25	5.16	2.71	0.44	56.1	79.0	17.3
	平均值	硅质软泥(n=7)	55.34	0.68	10.7	6.28	0.83	3.22	1.78	4.76	2.38	0.75	74.3	77.8	19.9
区域	统计值	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δCe
太平洋中部(n=90) ^①	最小值	77	17.1	4.19	18.10	2.96	16.9	3.67	9.71	1.33	8.48	1.27	92.9	430.9	0.19
	最大值	272	60.2	12.9	65.30	11	65.7	15.2	40.1	5.80	34.9	5.25	626	1749	0.67
	平均值	169	37.68	8.16	40.42	6.74	39.5	9.02	24.08	3.41	20.7	3.15	335	991	0.35
中北太平洋(n=284) ^②	最小值	33.86	8.18	1.82	6.76	1.07	6.36	1.26	3.62	0.52	3.46	0.54	31.8	201	0.17
	最大值	213	50.01	12.43	56.46	8.43	52.56	10.76	30.41	4.14	25.8	3.93	330	1132	1.34
	平均值	115.4	27.6	6.73	28.97	4.38	26.61	5.30	14.8	2.05	12.9	1.93	144	610	0.46
中北太平洋(n=706) ^③	最小值	5.31	1.21	0.26	1.43	0.23	1.51	0.32	0.94	0.14	0.88	0.13	8.2	31.8	0.10
	最大值	193	45.3	11.4	46.8	7.37	45.7	9.19	25.5	3.54	21.9	3.13	249	945	1.73
	平均值	51.6	11.8	2.92	12.9	1.94	12.0	2.43	6.91	0.96	6.12	0.92	68.3	278	0.45
西太平洋海盆 ^④		190	40.64	10.03	48.01	7.89	44.07	11.06	28.57	3.89	24.79	3.58	316.7	1024	0.24
		798	189.5	40.5	201.9	30.98	183.5	42.31	106.9	13.9	86.3	12.45	1210	4022	0.19
西太平洋海山区(n=5) ^⑤	最小值	92.9	23.1	5.38	24.1	3.62	22.4	4.33	12.30	1.69	10.8	1.62	-	397	0.48
	最大值	275	61.4	14.1	69.3	10.4	64.8	13.1	37.8	5.15	32.3	4.99	-	1019	0.86
	平均值	188.8	43.5	10.1	47.5	7.2	44.5	8.92	25.52	3.47	22.02	3.32	-	719	0.65
中印度洋海盆(n=17) ^⑥	最小值	110	27.5	6.88	29.9	4.41	25.5	5.01	14.55	1.95	12.2	1.89	160.5	685.5	0.4
	最大值	245	59	15.1	66.1	9.86	58.5	11.6	33.3	4.57	27.2	4.12	367	1392	0.8
	平均值	182	44.5	11.27	48.8	7.27	43	8.4	24.35	3.27	19.8	2.99	260.6	1072	0.56
东太平洋 CC 区表层 ^{⑦⑧}	平均值	142	330	8.00	35.8	2.38	31.3	6.56	17.2	5.39	15.3	2.34	170	853	0.31
	平均值	33	5.91	2.43	5.7	0.92	5.52	1.62	2.37	0.38	2.09	0.25	20.9	168	0.14
	平均值	75.7	18.0	4.34	18.9	1.78	16.9	3.53	9.69	2.39	8.47	1.32	88.5	490	0.58

注:数据来源:①朱克超等,2015;②Kato et al., 2011;③王汾连等,2016;④张霄宇等,2013;⑤黄大松,2016;⑥刘季花,2004;⑦黄牧等,2014。

连等(2016)通过对西太平洋富稀土沸石黏土的研究发现,稀土元素主要存在于小于63 mm的磷酸盐中,通过对该部分物质的XRD分析发现该磷酸盐成分等同磷灰石,其中的稀土含量对整个沉积物中稀土的贡献可达70%。因此,沸石黏土和远洋黏土中稀土元素的富集主要与磷酸盐物质有关,其最可能的载体相为磷灰石。

5 REE在赋存相中的富集机制

由于富稀土深海沉积物的概念是近几年提出的,对于其中稀土元素的富集机制还不甚了解。初步认为,对于靠近东太平洋洋脊分布的富稀土金属软泥,稀土元素的富集与海底热液作用有关(Kato et al., 2011);而对于远离洋脊的中、西太平洋的远洋

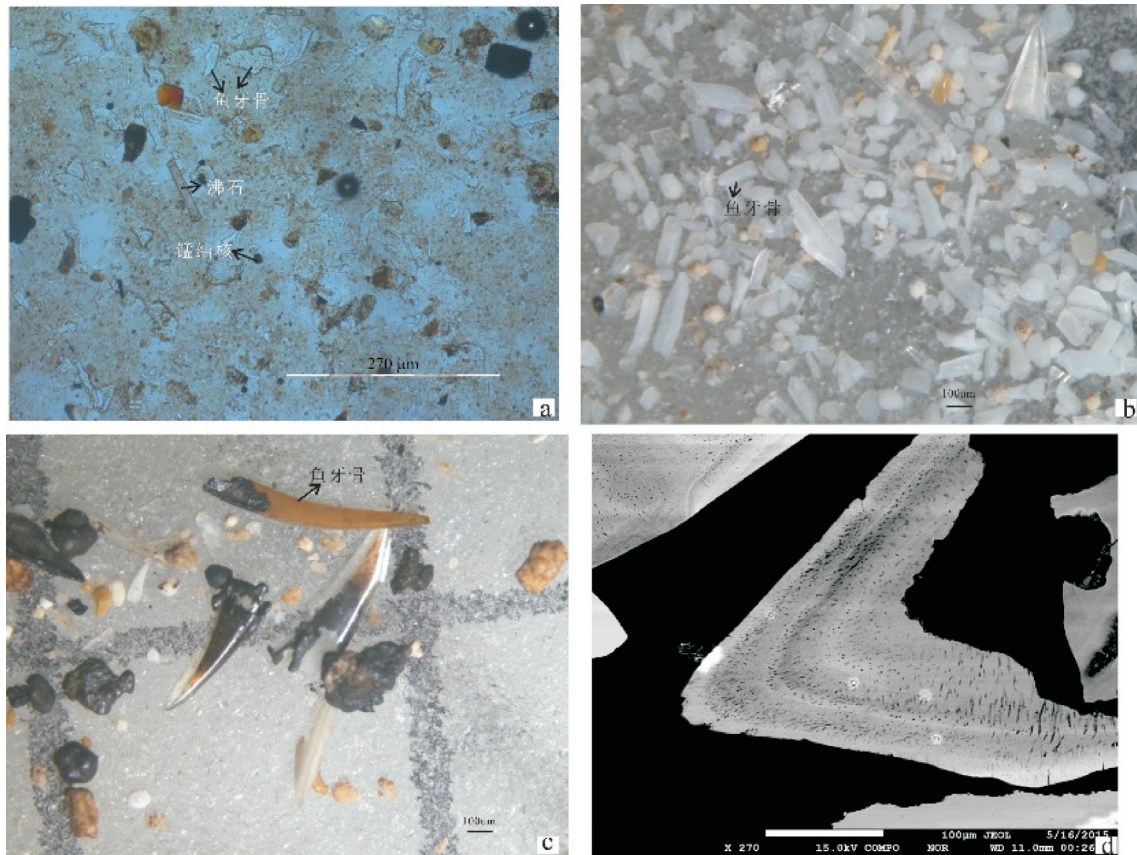


图2 西太平洋富稀土深海沉积物类型

a—西太平洋富稀土深海沉积物涂片(取自水下5677 m处沉积物-水界面约3m处),主要物质组成为:黏土矿物、沸石及少量鱼骨屑、微结核等;b和c—沉积物中挑选出的鱼骨屑(粒径大于63 μm);d—鱼骨屑BSE图像,其化学成分相当于磷灰石(CaO=47.99%,P₂O₅=35.22%,F=2.76%)

Fig.2 Types of REE-rich deep-sea sediments in the west Pacific Ocean

a-The microscopy images of REY-rich pelagic sediments from the Western Pacific,mainly including clay, zeolite, fish debris and micronodule (sample was collected from about 3 m at the water-sediment interface with a water depth of 5677m); b and c-fish debris collected from >63 μm fraction in pelagic sediment; d-the BSE image of fish debris whose chemical composition equivalent to apatite (CaO=47.99%,P₂O₅=35.22%,F=2.76%)

富稀土沉积物,其稀土元素的富集主要与磷酸盐的混入有关(任江波等,2015;张霄宇等,2013;朱克超等,2015;王汾连等,2016)。前人在探讨古海水性质及古海洋环境时曾对深海沉积物或海水中的磷酸盐进行了大量研究(Arrhenius et al., 1957; Grandjean et al.,1987; Wright et al., 1987; Oudin and Cocherie, 1988; Martin and Scher, 2004),发现晚白垩世以后海水中的多数磷灰石经过北美页岩标准化后的REE配分形式类似于现代海水REE配分形式,据此认为海水是提供磷灰石中稀土的主要物质来源(Wright et al., 1987; Martin and Scher, 2004)。Kon et al.(2014)分析了富稀土沉积物中的磷酸盐,发现其REE经过北美页岩标准化后呈现类似于现

代海水的REE配分型式,因此该类沉积物中的REE应主要来自于海水。McArthur and Walsh(1984)认为稀土元素是可以从海水直接进入磷酸盐中的。这是因为典型磷灰石晶体中的稀土元素离子与Ca离子性质相似,可以通过置换晶格中的Ca离子进入到磷灰石中(赵珊茸等,2004)。

现代鱼骨屑中的REE含量不超过 100×10^{-6} (王中刚等,1989),要达到深海沉积物中的磷灰石中REE的含量必然要经过漫长而复杂的地质过程(王中刚等,1989),这些过程可能包括了最初的有机质腐烂分解、磷灰石早期的成岩阶段和后期的地质活动改造以及重结晶作用(Jaireth et al., 2014)。有研究认为,REE富集成矿可能主要受控于磷灰石早期

表2 西太平洋深海黏土中代表性沸石和微结核 LA-ICP-MS 元素分析结果

Table 2 Major and Trace elemental concentrations of representative zeolite and micronodules by LA-ICP-MS

矿物	钙十字沸石				斜发沸石					锰结核		
	点号	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2
Na ₂ O	5.10	4.89	0.29	0.12	4.44	0.48	4.11	4.13	4.47	0.69	0.45	
Al ₂ O ₃	19.71	19.71	17.95	17.95	17.95	17.95	17.95	17.95	17.95	2.83	2.83	
K ₂ O	7.22	7.02	1.87	0.82	6.91	1.68	6.80	7.07	6.86	2.87	2.32	
CaO	1.09	1.17	2.55	1.09	0.89	1.09	1.25	1.14	1.33	0.97	1.02	
TiO ₂	0.08	0.14	0.69	2.24	0.13	0.27	0.14	0.12	0.21	0.31	0.33	
MnO	0.06	0.16	0.05	0.05	0.00	0.02	0.08	0.02	0.12	42.22	21.47	
FeO	1.06	1.58	7.72	10.02	2.75	7.49	1.86	2.07	2.44	3.72	4.82	
Y	14.69	32.76	56.60	78.07	18.96	6.90	18.82	17.75	18.94	45.22	67.41	
La	8.18	17.59	34.20	41.53	12.09	5.48	11.29	10.69	11.95	27.53	43.22	
Ce	9.89	19.19	19.73	24.78	5.73	3.73	21.99	5.43	13.06	98.20	111.3	
Pr	2.06	4.98	8.12	9.60	3.63	1.48	3.00	2.87	3.04	8.22	11.36	
Nd	10.24	21.00	35.91	43.17	15.63	5.63	12.50	12.33	13.37	29.67	49.35	
Sm	2.24	4.48	7.17	9.56	3.68	1.32	2.63	2.63	2.71	8.72	10.37	
Eu	0.55	1.29	1.74	2.42	0.80	0.33	0.82	0.74	0.80	2.03	2.77	
Gd	2.56	5.45	9.57	12.52	3.63	1.47	3.01	3.18	2.76	7.78	12.08	
Tb	0.35	0.78	1.25	1.63	0.51	0.18	0.49	0.45	0.47	1.13	1.52	
Dy	2.21	5.19	8.35	11.97	3.09	1.19	3.04	2.64	2.95	6.86	10.38	
Ho	0.46	1.14	1.94	2.80	0.60	0.24	0.55	0.52	0.63	1.49	1.98	
Er	1.42	3.19	5.61	8.51	1.61	0.61	1.66	1.37	1.45	4.38	5.69	
Tm	0.20	0.40	0.73	1.13	0.21	0.08	0.20	0.19	0.22	0.48	0.71	
Yb	1.11	2.93	5.24	7.46	1.36	0.63	1.58	1.25	1.68	3.75	4.52	
Lu	0.19	0.45	0.82	1.14	0.17	0.09	0.22	0.17	0.19	0.57	0.77	
Σ REY	56.36	120.82	196.97	256.26	71.69	29.36	81.81	62.21	74.22	246.0	333.4	

注:氧化物含量(%),微量元素(10^{-6});据王汾连等,2016。

成岩阶段(Elderfield and Pagett, 1986; Grandjean et al., 1987), 期间稀土元素未发生分异(Koeppenkastrup et al., 1991)。然而,有研究发现太平洋沉积物的鱼骨中(磷灰石)稀土元素扩散系数为 $70 \text{ mm}^2/\text{my}$ (Toyoda and Tokonami, 1990)。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不太可能,暗示着富稀土的磷酸盐在成岩过程中遭受其他过程或物源的影响,但具体的影响机制或过程尚不清楚。另外,太平洋深海沉积物鱼骨(磷灰石)中的稀土元素含量分布有时具有分带性,表现为La、Sm和Yb主要集中在鱼骨底部,而顶部逐渐减少,而且颗粒边部Ca和P的含量高于中心部位,其稀土元素含量却低于中间部位。这与全岩地球化学特征所显示的REE与P含量为正相关关系相悖(Toyoda and Tokonami, 1990),因此稀土元素在磷酸

盐中的富集过程还亟待更加深入的研究。

6 未来展望

近年关于深海沉积物稀土矿床取得了不少研究成果,然而,对于稀土元素的富集机制及影响因素等问题仍需要开展更多深入的研究:

(1)深海沉积物中沸石和稀土元素具有统计意义上的相关性,即在沸石黏土这类沉积物中,沸石含量较高的沉积物稀土元素含量较高,虽不是绝对呈正相关关系,但是沸石黏土一般比远洋黏土具有更高的稀土含量(Yasukawa et al., 2014)。有研究发现,南太平洋海盆沉积物中的钙十字沸石集合体中包含富稀土的磷灰石和铁的羟基氧化物,这或许是造成沸石黏土中REY高的重要因素(Dubbinin, 2000)。然而,Kon et al(2014)和王汾连等(2016)对

表3 西太平洋深海粘土中鱼骨屑LA-ICP-MS元素分析结果

Table 3 Major and trace elemental compositions of representative fish debris by LA-ICP-MS

Na ₂ O	0.77	0.86	1.09	1.28	0.64	1.29	1.23	0.77	1.04	1.16
Al ₂ O ₃	1.19	1.12	0.87	0.28	0.95	1.06	1.97	1.58	0.15	2.36
P ₂ O ₅	27.10	29.91	38.65	35.75	24.05	39.80	27.77	21.93	37.76	31.06
K ₂ O	0.07	0.06	0.06	0.04	0.03	0.12	0.08	0.04	0.02	0.13
CaO	40.74	42.24	46.69	46.82	36.39	48.79	47.96	35.26	47.96	47.96
TiO ₂	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.56
MnO	0.03	0.01	0.25	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.17	1.87
FeO	0.14	0.09	0.22	0.03	0.06	0.08	0.11	0.07	0.14	7.43
Y	3348	3719	1640	1053	2397	2721	6393	3079	907	2705
La	1226	1462	809	423	861	1564	3253	1186	434	1425
Ce	393.28	431.43	106.63	65.44	442.93	382.23	429.73	612.37	22.68	381.19
Pr	300.14	356.91	223.61	104.84	213.92	353.38	789.81	299.62	100.83	329.12
Nd	1405	1683	1017	479	1028	1522	3772	1438	458	1511
Sm	332.49	394.25	234.98	109.73	252.58	336.21	827.45	331.22	105.17	347.04
Eu	88.60	103.80	61.27	28.80	65.09	85.91	205.82	86.64	27.02	87.26
Gd	418.02	482.32	263.30	129.73	311.15	371.53	951.43	401.18	120.39	380.76
Tb	67.97	76.85	40.22	21.11	49.16	57.61	134.22	61.46	18.02	55.73
Dy	458.35	509.91	251.67	142.57	328.60	373.68	818.04	405.75	115.34	354.22
Ho	103.12	112.77	52.49	31.29	72.50	81.22	166.76	89.23	24.51	75.62

注:Na、Al、P、K、Ca、Ti、Mn、Fe为氧化物含量(%),其余为微量元素(10⁻⁶);据王汾连等,2016。

太平洋深海黏土中的沸石进行地球化学成分研究发现,其REE配分形式表现为明显的Ce正异常,表明富含REY的深海沉积物中的沸石颗粒中可能并未发育大量磷灰石和铁羟基氧化物等富集REY的矿物。因此沉积物中沸石含量与REY含量表现出的相关性需要更加深入的研究。

(2)颗粒表面对稀土元素的表面吸附是海洋中微量元素循环的基本作用(Balistieri et al.,1981; Hunter,1983)。黏土矿物由于其本身结构的优势对稀土元素有一定的吸附作用(沈华梯,1990; Rasmussen,1996)。有研究认为,海洋中的稀土元素最初被铁锰氧化物/氢氧化物和黏土矿物颗粒等所吸附(Boyle et al.,1977; Aplin,1984),在水-沉积物界面附近一定的氧化条件下,稀土元素被释放出来,然后被沉积物中的磷灰石在早期成岩阶段吸收进来(Grandjean et al.,1987)。黏土矿物作为深海沉积物中主要的物质,对稀土元素在磷酸盐中的富集

过程是否起到中间载体的意义尚不清楚,还需进行深入的研究。

(3)深海沉积物稀土矿床的成矿背景是值得关注的的一个重要研究方向。成矿背景是矿床形成的先决条件,研究其成矿背景有助于了解深海稀土沉积物形成过程,为深海稀土找矿提供重要的理论依据。对于海洋矿床来说,相比陆地矿床,其还受到海水及海水中各种因素的影响(包括水道的开合、大洋温盐环流、最低含氧带(OMZ)、碳酸盐补偿深度和周围海水的动力情况以及海洋生物等),因此要做多方面的研究工作,力求能够全面地正确地了解海洋沉积物稀土矿床的成因,为下一步的深海稀土勘查与开发提供理论支撑。

7 结 论

(1)深海沉积物稀土资源分布广、储量大。已有的调查表明,太平洋和印度洋的深海黏土中赋存

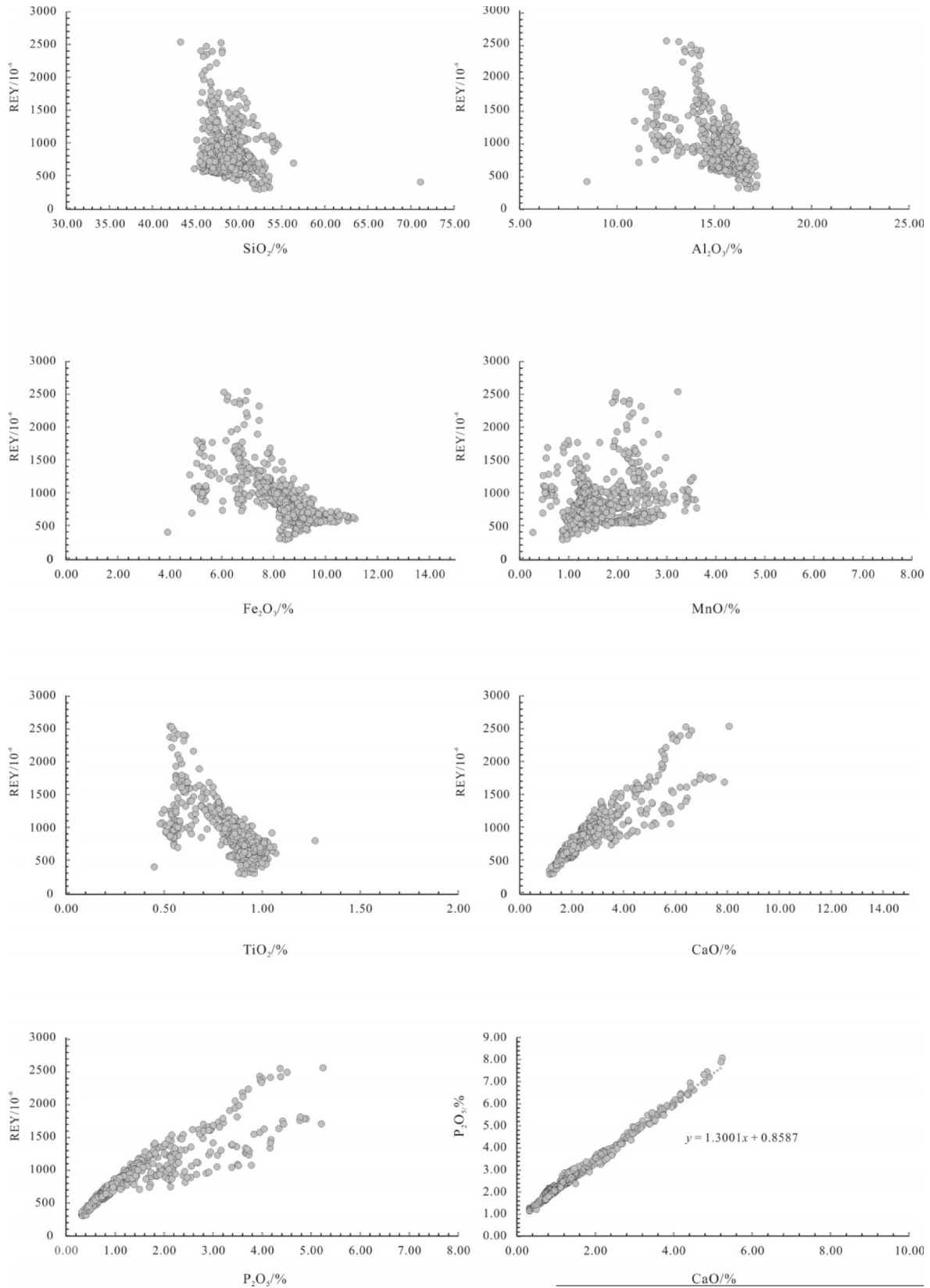


图3 太平洋深海黏土中 ΣREY 与各主要元素相关图解及CaO与 P_2O_5 相关图解
 Fig.3 Relation of ΣREY vs. major elements, CaO vs. P_2O_5 from pelagic clays in the Pacific Ocean

有巨量的稀土资源,尤其是太平洋,仅中北太平洋区和东南太平洋区两大海域稀土总蕴藏量约为880亿吨,相当于陆地稀土总资源量(约1.1亿t)的800~1000倍。西北太平洋南鸟岛附近更是存在高达0.66%的稀土,是全球最高浓度的有工业利用价值的稀土,此区域稀土总储量约为680万t,相当于日本227年的国内消费量。

(2)富稀土的深海沉积物类型多样,主要包括多金属软泥、沸石黏土和远洋黏土。多金属软泥中的稀土元素多赋存于与海底热液作用有关的铁锰氧化物和氢氧化物相中,而沸石黏土和远洋黏土中稀土含量的富集与磷酸盐的混入密切相关,其稀土元素主要存在于与磷灰石成分相当的鱼骨屑中。

富稀土沉积物中的稀土含量高, Σ REY为 $400 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$,最高可达 6600×10^{-6} ,更重要的是,其重稀土含量(HREE= $200 \times 10^{-6} \sim 430 \times 10^{-6}$)已达到或超过我国南方离子吸附型矿床的重稀土品位两倍以上,具有巨大的潜在经济价值。

(3)稀土元素是发展高新技术的战略性元素。随着世界,尤其是中国稀土资源的保储量和保障年限不断下降,寻找新型稀土资源是世界各国关注的焦点。深海稀土资源作为一类新型资源被提出后受到了世界各国矿冶界和科学界的巨大关注。日本表示将继续开展深海沉积物稀土资源调查和研究,同时准备深海沉积物稀土资源开采设备的研发;此外,美国、俄罗斯、德国、法国、印度、英国、挪威等国家的相关科研机构与矿业公司也开始关注深海稀土资源。中国从2012年起开始进行深海沉积物稀土资源调查工作,目前已初步圈定了稀土资源远景区。作为稀土资源大国,为了争取我国在国际海底稀土资源竞争中的话语权,具备主导深海稀土资源国际规章制定以及制定相关技术规范和标准的能力,中国应加大投入稀土资源勘查,加紧开展相关的稀土资源潜力评价和研究工作。

References

Aplin A C. 1984. Rare earth element geochemistry of central Pacific ferromanganese encrustations [J]. *Earth Planetary Science Letters*, 71:13-22.

Arrhenius G, Bramlette M N, Piciotto E. 1957. Localization of radioactive and stable heavy nuclides in ocean sediments[J]. *Nature*, 180: 85-86.

Balistreri L, Brewer P G, Murray J W. 1981. Scavenging residence time of trace metals and surface chemistry of sinking particulates in the deep ocean[J]. *Deep-Sea Research*, 28:101-121.

Boyle E A, Edmond J M, Sholkovitz E R. 1977. The mechanism of iron removal in estuaries[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41:1313-1324.

Dubinina A V. 2000. Geochemistry of Rare Earth Elements in Oceanic Phillipsites[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 35(2):101-108.

Elderfield H, Pagett R. 1986. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment[J]. *The Science of the total environment*, 49:175-197.

Fujinaga K, Yasukawa K, Nakamura K, Machida S, Takaya Y, Ohta J, Araki S, Liu H, Usami R, Maki R, Haraguchi S, Nishio Y, Usui Y, Nozaki T, Yamaki T, Ichiyama Y, Ijiri A, Inagaki F, Machiyama H, Iijima K, Suzuki K, Kato Y. 2016. Geochemistry of REY-rich mud in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishina Island[J]. *Geochemical Journal*, 50.

Grandjean P, Cappelletta H, Michard A, Albarede F. 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 84:181-196.

Huang Dasong. 2016. Geochemical Characteristics Zeolite Clay from the Central Indian Ocean Basin and the Implications for the Enrichment Process of REY[D]. Zhejiang University(in Chinese with English abstract).

Huang Mu, Liu Jihua, Shi Xuefa, Zhu Aimei, Lv Huahua, Hu Limin. 2014. Geochemical characteristics and material sources of Rare Earth Elements in sediments from the CC area in the Eastern Pacific Ocean[J]. *Advances in Marine Science*, 32(2): 175-187.

Hunter K A. 1983. The adsorptive properties of sinking particles in the deep ocean[J]. *Deep-Sea Research*, 30: 669-675.

Jaireth S, Hoatson D M, Mieziotis. 2014. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 62:72-128.

Kashiwbara T, Toda R, Fujinaga K, Honma T, Takshashi Y, Kato Y. 2014. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and u-XRF using high-energy synchrotron radiation[J]. *Chem. Lett.*, 43: 199-200.

Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, Takaya Y, Kitamura K, Ohta J, Toda R, Nakashima T, Iwamori H. 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for Rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 3:535-539.

Kato Y. 2012. The exploitation of the REY-rich deep-sea mud deposit in the EEZ of Japan, Ocean Policy Research Foundation (OPRF), NO.94 Conference (2012/9/18)(in Japanese).

Koepfenkastro D, De Carlo E H, Roth M. 1991. A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 152:337-346.

Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, Morita S, Tsunematsu M, Okamoto

- N, Yano N, Tanaka M, Takagi T. 2014. Geochemical characteristics of apatite in heavy REE-rich deep-sea mud from Minami-Torishima area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 64(1): 47-57.
- Liu Jihua. 2004. The Geochemistry of REES and Nd isotope in Deep-Sea Sediments from the Eastern Pacific and Their Geological Implications[D]. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2004(in Chinese).
- Martin J M, Hogdahl O, Phillipot J C. 1976. Rare Earth Element Supply to the Ocean[J]. *J. Geophys. Res.*, 81(18): 3119-3124.
- McArthur J M, Walsh J N. 1984. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 47: 191-220.
- Ohta J, Yasukawa K, Machida S, Fujinaga K, Nakamura K, Takaya Y, Iijima K, Suzuki K, Kato Y. 2016. Geochemical factors responsible for REY-rich mud in the western North Pacific Ocean: Implications from mineralogy and grain size distributions[J]. *Geochemical Journal*, 50.
- Oudin E, Cocherie A. 1988. Fish debris record the hydrothermal activity in the Atlantis II Deep sediments (Red Sea) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 177-184.
- Piper D Z. 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1007-1022.
- Rasmussen B. 1996. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florensite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: Amajoe sink for oceanic phosphorus[J]. *American Journal of Science*, 296:601-632.
- Ren Jiangbo, Yao Huiqiang, Zhu Kechao He Gaowen, Deng Xiguang, Wang Haifeng, Liu Jiyong, Fu Piaoer, Yang Shengxiong. 2015. Enrichment mechanism of rare earth elements and yttrium in deep-sea mud of Clarion-Clipperton Region[J]. *Earth Science Frontiers*, 22(4): 200-211(in Chinese with English abstract).
- Shen Huadi. 1990. The REE in deep-sea sediments[J]. *Geochemistry*, 20(4): 340-348(in Chinese with English abstract).
- Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 54:1093-1103.
- Wang Fenlian, He Gaowen, Wang Haifeng, Ran Jiangbo. 2016. The elemental association characteristics and the geological significance of REY-rich pelagic sediments in the Central Pacific Ocean[J]. *Marine Geology Frontiers*, 32(7): 11-18(in Chinese with English abstract).
- Wang Fenlian, He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Yang, Zhao Taiping. 2016. The host of REE+Y elements in deep-sea sediments from the Pacific Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(7): 2057-2068 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenghua. 1987. The Geochemistry of Rare Earth Elements[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Wright J, Schrader H, Holser WT. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 631-644.
- Yasukawa K, Liu H J, Fujinaga K, Machida S, Haraguchi S, Ishii T, Nakamura K, Kato Y. 2014. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93:25-36
- Zhang Xiaoyu, Deng Han, Zhang Fuyuan, Zhang Weiyuan, Du Yong, Jiang Binbin. 2013. Enrichment and geochemical characteristics of rare earth elements in deep-sea mud from seamount area of Western Pacific[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 31(6):729-737(in Chinese with English Abstract).
- Zhao Shanrong, Bian Qiujuan, Ling Qicong. 2004. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press, 1-441(in Chinese).
- Zhu Kechao, Ren Jiangbo, Wang Haifeng, Lu Hongfeng. 2015. The enrichment mechanism of REY and geochemical characteristics of REY-rich pelagic clay from the central Pacific[J]. *Earth Science—China University of Geosciences*, 40(6): 736-744(in Chinese with English Abstract).

附中文参考文献

- 黄大松. 2016. 中印度洋洋盆沸石型深海黏土地球化学特征及其对稀土元素富集过程的指示意义[D]. 浙江大学硕士学位论文.
- 黄牧, 刘季花, 石学法, 朱爱美, 吕华华, 胡利民. 2014. 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*, 32(2): 175-187.
- 黄牧. 2013. 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.
- 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, 2004.
- 任江波, 姚会强, 朱克超, 何高文, 邓希光, 王海峰, 刘纪勇, 傅飘儿, 杨胜雄. 2015. 稀土元素在东太平洋CC区深海泥中的富集特征及机制[J]. *地学前缘*, 22(4): 200-211.
- 沈华梯. 1990. 深海沉积物中的稀土元素[J]. *地球化学*, 20(4): 340-348.
- 王汾连, 何高文, 孙晓明, 杨阳, 赵太平. 2016. 太平洋富稀土深海沉积物中稀土元素赋载体研究[J]. 32(7):2057-2068.
- 王汾连, 何高文, 王海峰, 任江波. 2016. 中太平洋深海沉积物中元素组合特征及地质意义[J]. *海洋地质前沿*, 32(7):11-18.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1987. 稀土元素地球化学[M]. 科学出版社.
- 张霄宇, 邓涵, 张富元, 章伟艳, 杜泳, 江彬彬. 2013. 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*, 31(6): 729-737.
- 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 2004. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1-441.
- 朱克超, 任江波, 王海峰, 陆红锋. 2015. 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——中国地质大学学报*, 40(6): 736-744.