中国科学: 地球科学 2025 年 第 55 卷 第 9 期: 3153 ~ 3163
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

黏土矿物对海相磷块岩中稀土富集的控制作用

吴盛炜[1,2], 樊海峰[2*], 楼法生[1], 何珊[3], 夏勇[2], 刘喜强[2], 杨海英[4], 龚兴祥[5], 温汉捷[6]

1. 关键矿产资源勘查与开发江西省重点实验室, 江西省地质调查勘查院, 南昌 330009
2. 关键矿产成矿与预测全国重点实验室, 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081
3. 廊坊自然资源综合调查中心, 中国地质调查局, 廊坊 065000
4. 云南大学地球科学学院, 昆明 650500
5. 贵州省土地矿产资源储备局, 贵阳 550081
6. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054
* 通讯作者, E-mail: fanhaifeng@mail.gyig.ac.cn

收稿日期: 2025-03-07; 收修改稿日期: 2025-06-24; 接受日期: 2025-07-15; 网络版发表日期: 2025-08-12
国家自然科学基金项目(92062221、42121003)、关键矿产资源勘查与开发江西省重点实验室自主课题项目(GJKC2024ZZ07)、贵州省科技支撑计划项目(GZ2020SIG、GZ2021SIG)和贵州省地质勘查基金项目(2024-2)资助

摘要 随着全球高科技产业的蓬勃发展, 稀土元素(REY)的市场需求爆发式增长. 近年来, 现代深海软泥中磷酸盐的REY资源(高达18000ppm)引起了广泛关注. 研究认为这些REY直接来源于深海沉积物孔隙水, 其过程涉及碎屑溶解将REY释放至孔隙水. 然而, 该模型是否适用于地质历史时期富REY的磷块岩尚不清楚, 这与普遍认为发生在海水-沉积物界面的铁氧化物氧化还原泵模型形成鲜明对比. 本文报道了华南早寒武世富REY的织金磷块岩(∑REY, ~2000ppm)和贫REY的梅树村磷块岩(∑REY, <400ppm)中黏土矿物的矿物学、REY地球化学特征以及全岩Si-Fe同位素组成(δ^{30}Si和δ^{56}Fe). 在织金样品中, 伊利石围绕白云母边缘形成, 并显示出类海水的REY配分模式. 相比之下, 梅树村样品中的白云母和正长石无接触关系, 其REY配分模式与花岗岩造岩矿物相似. 织金样品中白云母的REY含量(高达310ppm)远高于梅树村样品中的碎屑白云母(∑REY, 0.09~5.86ppm)和正长石(∑REY, 2.69~6.45ppm). 此外, 基于织金和梅树村样品中δ^{30}Si值与磷酸盐REY富集程度之间的关系, 可将数据分为两类: 一类具有较高的δ^{30}Si值(平均0.6‰)和Y/Ho比值(平均56), 但较低的SiO_2和REY含量(均值分别为8.10%和1076ppm); 另一类则表现出较低的δ^{30}Si值(平均0.2‰)和Y/Ho比值(平均52), 但较高的SiO_2和REY含量(均值分别为17.45%和2085ppm). 值得注意的是, 与形成于完全氧化海洋环境的梅树村磷块岩不同(δ^{56}Fe, ~0‰), 在波动的氧化-次氧化海洋条件下形成的织金磷块岩, 其δ^{30}Si和δ^{56}Fe值之间存在显著的负相关性. 这些发现表明, 在波动的氧化还原条件下, 织金磷块岩中的白云母与海水发生了REY交换, 导致REY释放到孔隙水中并促进了自生伊利石的形成, 而这一过程并未在梅树村磷块岩中出现. 众所周知, 大陆风化作用可将长石转化为富REY的白云母或伊利石. 当这些富REY黏土被搬运至海水-沉积物界面时, 在波动的氧化-次氧化海洋环境影响下发生溶解, 从而将REY释放到孔隙水中. 我们首次提出, 波动的海洋氧化还原条件是触发地质历史时期磷块岩中REY富集的"扳机", 其REY主要来源于陆源富REY黏土. 这一认识不仅为磷块岩REY富集机制提供了新见解, 而且可以解释为何在仅考虑铁氧化物氧化还原过程的情况下, 那些沉淀了大量黄铁矿的磷块岩中缺乏异常的REY富集现象.

中文引用格式: 吴盛炜, 樊海峰, 楼法生, 何珊, 夏勇, 刘喜强, 杨海英, 龚兴祥, 温汉捷. 2025. 黏土矿物对海相磷块岩中稀土富集的控制作用. 中国科学: 地球科学, 55(9): 3153–3163, doi: 10.1360/N072025-0070
英文引用格式: Wu S, Fan H, Lou F, He S, Xia Y, Liu X, Yang H, Gong X, Wen H. 2025. Clay mineral controlling REY enrichment in marine phosphorites. Science China Earth Sciences, 68(9): 3024–3034, https://doi.org/10.1007/s11430-025-1646-9

© 2025 《中国科学》杂志社

关键词 海相磷块岩, REY富集, 黏土矿物, 硅酸盐蚀变, 氧化还原环境

1 引言

现代海洋磷酸盐以其高浓度的稀土元素(REY)而闻名. 研究认为, 这些REY富集与铁氧化物还原溶解释放REY进入孔隙水有关(Haley等, 2004). 然而, 海洋沉积物中的黏土矿物(例如, 蒙脱石、伊利石和高岭石)也可能是孔隙水REY富集的重要来源, 原因如下, (1) 海洋红黏土具有更高的REY含量: 北大西洋(257ppm)和东南太平洋(1180ppm, 1ppm=1mg/L)的红黏土中REY含量远高于铁氧化物(2.76~15.6ppm)(Menendez等, 2017; Paul等, 2019). (2) 西太平洋沉积物中的磷酸盐组分和非磷酸盐组分(例如, 钙十字沸石和黏土)的Sr-Nd同位素组成($^{87}Sr/^{86}Sr$, 0.7083~0.7092和0.7091~0.7121; ε_{Nd}, −6.41~−5.14和−7.38~−5.82)指示了显著的陆源贡献(Ren等, 2022). 这些陆源颗粒可在相对较短的时间尺度内(数周至数月)发生溶解(例如, 释放0.5%~10%的Sr、Nd)(Jeandel和Oelkers, 2015). (3) 世界河流平均黏土的REY配分模式与富REY孔隙水相似(Abbott等, 2019). 此外, 封闭系统实验证明, 与碎屑物质反应后的海水通常富集轻REY(Adebayo等, 2022). (4) 碎屑溶解模型已被用于解释西太平洋沉积物中的REY富集现象(Deng等, 2022; Wang等, 2024). 因此, 大陆来源颗粒物的溶解对现代海洋沉积物孔隙水中REY的输送起着至关重要的作用(Jeandel和Oelkers, 2015).

类似地, 整个地质历史时期的磷块岩也显示出显著的REY富集(Emsbo等, 2015). 基于矿物学、元素地球化学和富集重铁同位素特征, 前人研究认为铁氧化物的还原是REY富集的主要机制(Zhang等, 2022; Xing等, 2024). 然而, 铁氧化物还原溶解模型正受到挑战. 我们注意到, 成岩黄铁矿的存在并不必然导致磷块岩富集REY. 例如, 伊朗北部下寒武统磷块岩的REY含量仅约200ppm, 这一发现对该模型提出了质疑(Abedini和Calagari, 2017). 相反, 在华南二叠纪-三叠纪地层中, 黏土含量与牙形石的REY含量呈现强烈的正相关性(Zhao等, 2013). 此外, 富REY磷块岩(∑REY, >1000ppm)通常表现出明显的陆源REY特征. 例如, 晚埃迪卡拉纪-寒武纪磷块岩显示出典型的陆源Y/Ho比值(25~30), 并与东欧地台和澳大利亚Georgina盆地的长英质至镁铁质源岩相关联(Francovschi等, 2020; Valetich等, 2022). 这些研究表明, 陆源REY的供应不容忽视. 尽管如此, 陆源黏土溶解是否显著促进了地质历史时期磷块岩的REY富集, 目前仍存在不确定性.

为深入揭示磷块岩中REY的富集机制, 本研究整合矿物学、元素地球化学及Si-Fe同位素($\delta^{30}Si$和$\delta^{56}Fe$)方法, 对扬子板块早寒武世富REY织金磷块岩与贫REY梅树村磷块岩进行了系统研究. 该工作不仅为理解海洋磷块岩REY富集过程提供了新见解, 也为阐明整个地质历史时期大陆与海洋沉积物之间的REY地球化学循环提供了新框架.

2 地质背景

早寒武世期间, 扬子板块主要发育三种沉积相, 包括陆架相的碳酸盐沉积、斜坡相的碳酸盐岩与黑色页岩互层沉积以及盆地相的黑色页岩和燧石沉积, 其中陆架相保存了厚层状磷块岩(Gao等, 2018)(图1). 富REY的织金磷矿床位于贵州省织金县(∑REY, ~2000ppm), 该矿床赋存于戈仲武组地层(厚度约20m), 其下伏地层为灯影组白云岩, 上覆地层为牛蹄塘组黑色页岩(Zhang等, 2022). 贫REY的梅树村磷矿床位于云南省晋宁县(∑REY, <400ppm), 该矿床赋存于中谊村段地层(厚度约10m), 其下伏地层为小歪头山段白云岩, 上覆地层为大海段白云岩(Liu和Zhou, 2017). 中谊村段中部的火山凝灰岩层锆石U-Pb年龄为(535.2±1.7) Ma(朱日祥等, 2009). 大海段顶部斑脱岩的锆石U-Pb年龄为(526.5±1.1)Ma(Compston等, 2008), 该年龄与戈仲武组顶部Ni-Mo硫化物层的Re-Os年龄相似((521±5) Ma)(Xu等, 2011).

3 采样与分析方法

3.1 样品

样品分别采集于中国贵州的织金磷矿床和云南的

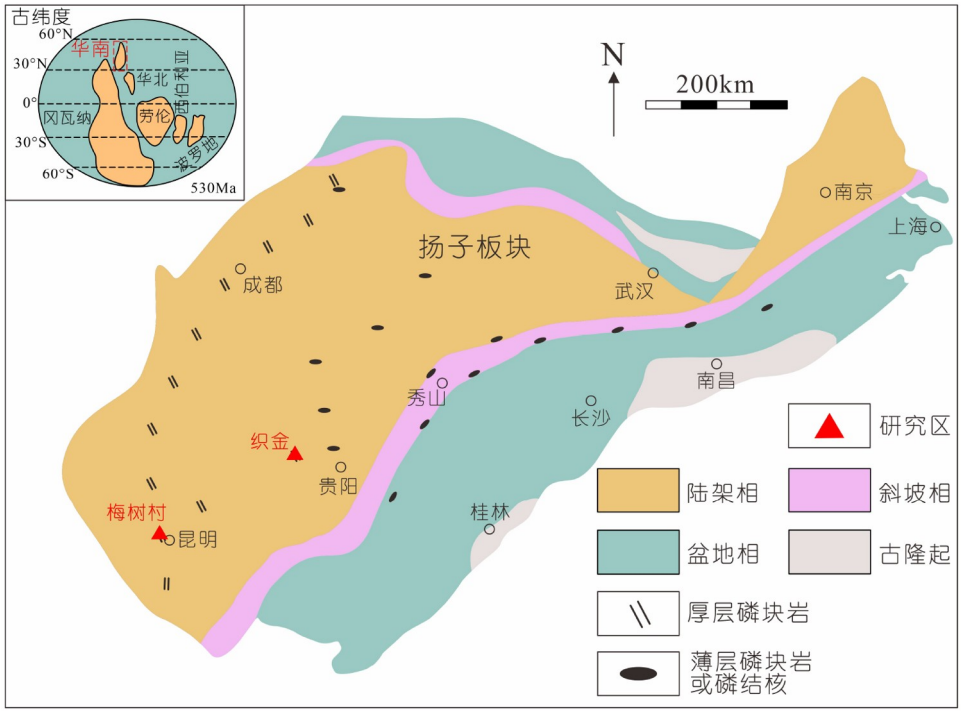

图 1　华南早寒武世沉积古地理图

据Gao等(2018)和Zhang等(2022)

梅树村磷矿床, 其中织金磷矿床的样品包括摩天冲、高山和茅坪矿段(附图S1和S2). 我们将样品去除脉体物质以确保样品均一性, 剩余样品研磨成细粉(200目)用于元素和同位素地球化学分析. 部分样品用于制备薄片, 以便矿物学研究和原位REY分析.

3.2　方法

3.2.1　TESCAN综合矿物分析仪(TIMA)

矿物综合分析在薄片上进行, 采用MIRA3扫描电子显微镜. 参数设置如下: 加速电压25kV, 电流8.24nA, 工作距离15mm, 像素间距2μm, 点间距6μm. 使用自动程序在铂法拉第杯上校准电流和背散射电子(BSE)信号强度, 能谱(EDS)信号使用Mn标准样品校准.

3.2.2　全岩主量元素和REY分析

主量元素分析: 将样品置于铂坩埚中, 使用混合熔剂($Li_2B_4O_7$-$LiBO_2$-$LiNO_3$)在1050°C条件下熔融, 熔融物用X射线荧光光谱仪分析. 使用标准物质(GBW07211、GBW07237和GBW07241)进行质量控制, 分析准确度和精度均优于7.5%.

REY分析: 样品用硝酸、盐酸和氢氟酸溶解, 消解液使用ICP-MS分析. 使用标准物质(OREAS-100a, OREAS-120和STSD-1)进行质量控制, 分析准确度和精确度均优于10%.

3.2.3　原位REY分析

白云母、伊利石和正长石中的REY浓度使用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)进行分析. 分析系统由New Wave Research 193nm ArF准分子激光剥蚀单元与Thermo Scientific iCAP RQ四极杆ICP-MS联机组成, 载气为氦气. 本次研究使用的激光参数包括: 束斑尺寸30μm, 能量密度3.5J/cm^2, 频率6Hz. 玻璃标样NIST610、NIST612和BHVO-2G用作微量元素校准的外标. 每次分析包括约40s的背景信号采集, 随后进行45s的样品信号采集. 数据处理使用ICPMSDataCal软件完成. 详细分析流程参照Liu等(2008).

3.2.4　全岩Si和Fe同位素组成分析

硅同位素组成(δ^{30}Si)分析采用SiF_4法, 详细的前处

理流程见Ding(2004). 精确称取样品后, 用6mol/L的HCl消解样品至少8h以去除碳酸盐和磷酸盐矿物. 残渣经去离子水反复冲洗并离心, 直至达到中性pH. 然后将样品转移至马弗炉燃烧4h去除有机物并富集硅. 富硅产物在真空条件下与BrF_5反应, 将硅酸盐定量转化为SiF_4气体. 纯化后的SiF_4气体使用MAT-253气体同位素质谱仪分析其硅同位素组成. 样品的δ^{30}Si值相对于NBS-28(δ^{30}Si=0‰)报告. 使用标准参考物质(GBW04421, δ^{30}Si=−0.02‰)监测仪器稳定性, 确保分析精密度优于±0.1‰.

铁同位素组成(δ^{56}Fe)分析: 磷块岩样品的化学前处理及多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测试流程参照Zhang等(2022)详述的方法. 样品的δ^{56}Fe值表示为相对于标准物质IRMM-524A的值. 分析过程中使用标准样品(BCR-2, δ^{56}Fe=0.13‰±0.06‰)监测仪器稳定性.

4 结果

4.1 矿物学特征

织金样品中石英和黄铁矿生长在伊利石基质中, 伊利石生长在白云母边缘, 残余的白云母沿黄铁矿边缘分布(图2a, 2b). 相比之下, 梅树村样品中的正长石和白云母随机分布, 他们之间没有清晰的接触关系(图2c), 偶尔观察到少量伊利石沿白云母边缘生长(附图S3a, S3b).

4.2 磷矿全岩组成及原位REY分析

织金白云母和伊利石的REY含量分别为37.9~310ppm和0.44~3.49ppm, 而梅树村正长石和白云母的REY含量分别为2.69~6.45ppm和0.09~5.86ppm. PAAS标准化的织金白云母和伊利石的REY配分与现代海水、织金白云石和铁氧化物一致, 显示重REY富集的特征(图2d, 2e). 相比之下, 梅树村正长石和白云母具有平坦的REY配分模式, 与花岗岩中的造岩矿物类似(图2f). 织金磷块岩的Al_2O_3含量和Al/Si比值分别为0.18%~12.34%和0.01~0.49. 梅树村磷块岩的REY含量、Al_2O_3含量和Al/Si比值分别为87~462ppm、0.10%~3.90%和0.04~0.26. 总体而言, 与梅树村样品相比, 织金样品通常具有更高的Al含量和Al/Si比值(附图S4a和附表).

4.3 织金和梅树村样品的全岩δ^{30}Si和δ^{56}Fe

织金样品的δ^{30}Si值为−0.2‰~0.9‰(平均0.4‰), 而梅树村样品的δ^{30}Si值为0.2‰~0.9‰(平均0.6‰). 织金样品落在海水和黏土端元之间, 而梅树村样品更接近海水端元(附图S4a). 所有样品可分为两类: 一类具有较高的δ^{30}Si值(0.2‰~0.9‰, 平均0.6‰)和Y/Ho比值(48~68, 平均56), 但较低的REY(244~2066ppm, 平均1076ppm)和SiO_2含量(2.36%~25.61%, 平均8.10%); 另一类具有较低的δ^{30}Si值(−0.2‰~0.5‰, 平均0.2‰)和Y/Ho比值(46~55, 平均52), 但较高的REY(1499~2928ppm, 平均2085ppm)和SiO_2含量(8.23%~42.43%, 平均17.45%)(图3a~3c).

织金磷块岩的δ^{56}Fe值为0.08‰~0.52‰(平均0.27‰), 与其REY含量呈正相关性(附图S5a). 此外, 织金磷块岩的δ^{56}Fe值与其δ^{30}Si值呈负相关性(图3d).

5 讨论

5.1 织金磷块岩中黏土矿物的成因

在表生风化系统中, 钾长石经历蚀变可形成白云母和伊利石, 其中白云母可进一步转变为伊利石(Berner和Holdren, 1977; Yuan等, 2019). 在海洋环境中, 海水与颗粒物质相互作用引发的硅酸盐蚀变同样能产生自生黏土矿物(Geilert等, 2023), 并伴随海水与硅酸盐矿物间的元素及同位素交换. 因此, 确定样品中的黏土矿物是碎屑成因还是自生成因至关重要. 区分黏土矿物成因可依据以下关键指标. 第一, 扫描电子显微镜(SEM)或电子探针图像(EPMA)可有效识别自生矿物与碎屑矿物间特定的接触关系. 例如, 在东北太平洋和秘鲁边缘的沉积物中观察到碎屑石英和长石颗粒嵌在自生黏土中(例如, 伊利石和蒙脱石)(Abbott等, 2019; Geilert等, 2023). 第二, 碎屑黏土与自生黏土的REY浓度和配分模式存在明显差异. 大陆风化来源的碎屑矿物与地质历史时期富REY磷块岩的REY配分模式类似, 表现为与重REY相比富集轻REY, 同时碎屑矿物通常含有高达数百ppm的REY含量(Chen等, 2013; Fu等, 2019). 相比之下, 陆源碎屑蚀变过程所释放的REY主要进入磷灰石, 导致海洋自生黏土通常表现出较低的REY浓度和富重REY的配分模式(Uysal和Golding, 2003)(图2d). 第三, 海洋硅酸盐蚀变可以改变沉积物的

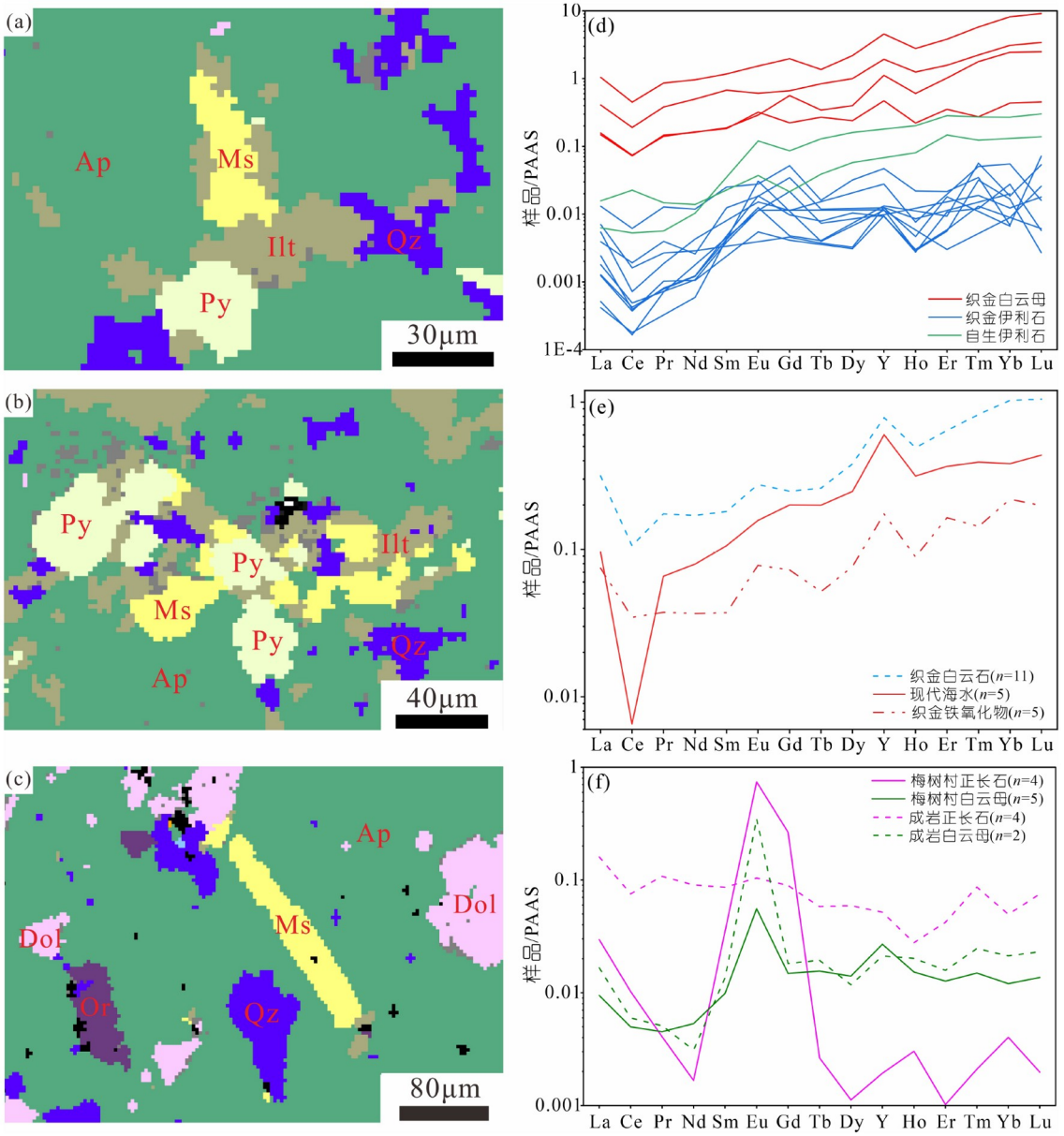

图 2　**织金和梅树村磷块岩的矿物分布及REY配分模式**

(a) 织金磷块岩中伊利石生长在白云母边缘; (b) 织金磷块岩中黄铁矿在残留白云母基底上发育; (c) 梅树村磷块岩中正长石和白云母随机分布; (d) 织金黏土和其他自生伊利石表现出富重REY的配分模式, 其中其他自生伊利石的REY数据引自Uysal和Golding(2003); (e) 织金白云石和铁氧化物均表现出与现代海水一致的富重REY的配分模式; (f) 梅树村正长石和白云母均表现出与造岩矿物一致的平坦REY配分模式. 缩写: Ap, 磷灰石; Qz, 石英; Py, 黄铁矿; Ms, 白云母; Ilt, 伊利石; Or, 正长石; Dol, 白云石

元素地球化学特征和硅同位素组成. 这个蚀变过程不仅有利于增加沉积物中的Al浓度, 而且会导致轻Si同位素优先富集在硅酸盐矿物中(Geilert等, 2023). 例如, 陆源长石和高岭石的δ^{30}Si值分别为−0.63‰~−0.29‰和−2.5‰~−1.9‰, 而海洋硅酸盐蚀变形成的黏土δ^{30}Si值可低至−3.17‰(Ziegler等, 2005; Geilert等, 2024). 因此, 受海洋硅酸盐蚀变影响的沉积物可能比未蚀变的沉积物具有更低的δ^{30}Si值(附图S4a). 此外, 海洋硅酸盐蚀变还可能导致沉积物的Al/Si比值与δ^{30}Si值之间呈现负相关性(Geilert等, 2023). 这些矿物学和地球化

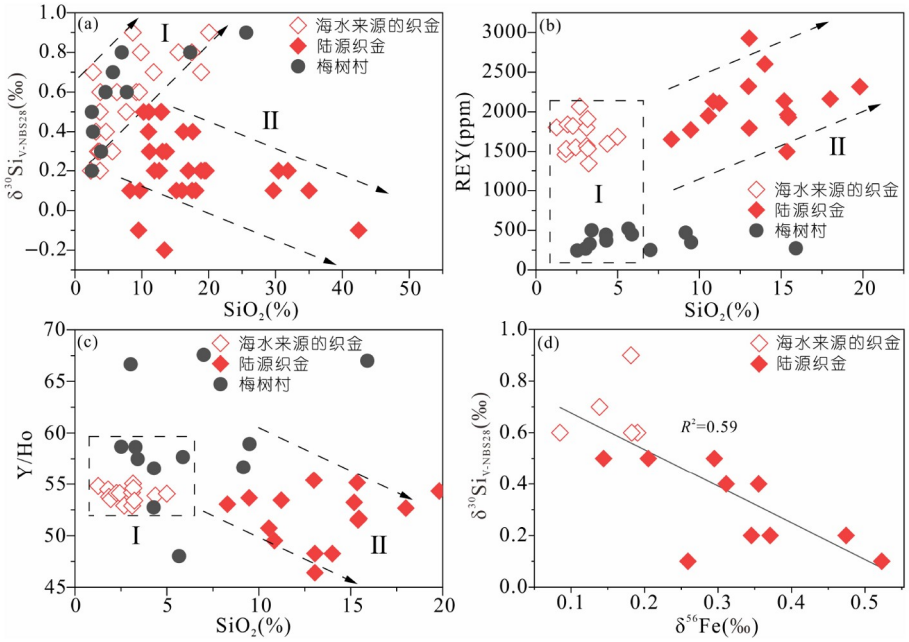

图 3　Si-Fe同位素组成与磷酸盐REY富集之间的关系

(a) 织金和梅树村磷块岩的δ^{30}Si值可分为两组: 一组代表海水端元, 具有较高的δ^{30}Si值(平均0.6‰)和较低的SiO_2含量(平均8.10%); 另一组代表碎屑端元, SiO_2含量(平均17.45%)与δ^{30}Si值(平均0.2‰)呈负相关. (b、c) 织金和梅树村磷灰石具有两组REY数据: 一组REY受海水端元的影响, 具有较高的Y/Ho比值(平均56)和较低的REY含量(平均1076ppm); 另一组REY反映了碎屑端元的影响, 具有较低的Y/Ho比值(平均52)和较高的REY含量(平均2085ppm). (d) 织金磷块岩的δ^{56}Fe值与其δ^{30}Si值呈负相关性, 表明波动的氧化-次氧化海洋环境促进了硅酸盐矿物的分解

学差异是区分自生黏土和碎屑黏土的重要标准.

如上所述, 矿物学和地球化学证据可以区分织金和梅树村磷块岩中不同成因的黏土矿物. 第一, 织金磷块岩中, 伊利石呈不规则状交代白云母, 残余结构的白云母包裹着黄铁矿(图2a, 2b). 相比之下, 梅树村的正长石和白云母随机分布, 缺乏类似的矿物接触关系(图2c). 第二, 织金白云母和伊利石的REY浓度分别为37.9~310ppm和0.44~3.49ppm, 其REY配分模式类似于现代氧化海水、自生伊利石、织金白云石和铁氧化物, 但与织金磷灰石和世界河流悬浮沉积物(SSWR, 细粒黏土)的稀土配分明显不同(图2d, 2e, 附图S6a). 值得注意的是, 织金伊利石的REY含量(0.44~3.49ppm)远低于SSWR和织金磷灰石(~200ppm和约1500~2000ppm)(附表). 这可能与织金白云母的分解密切相关, 该过程将REY释放到孔隙水中, 进而被织金磷灰石捕获, 表明织金伊利石具有海洋自生成因. 然而, 梅树村的正长石和白云母显示出典型的大陆造岩矿物的REY配分模式, 指示其为碎屑成因(图2f). 这些发现说明织金白云母和伊利石与海水发生了显著的REY交换, 但梅树村的正长石和白云母(REY含量分别为2.69~6.45ppm和0.09~5.86ppm)并未发生上述过程. 第三, 与梅树村样品相比(0.05%~2.06%), 织金样品通常具有更高的Al含量(0.10%~6.53%)(附表). 同时, 相比较梅树村样品(0.2‰~0.9‰, 平均0.6‰), 织金样品的δ^{30}Si值也较低(−0.2‰~0.9‰, 平均0.4‰). 此外, 织金样品的Al/Si比值和硅同位素组成均趋向于自生黏土端元(附图S4a). 另外, 我们注意到两个异常的梅树村磷块岩样品显示出较高的Al含量(1.57%和2.06%), 其REY浓度(303ppm和319ppm)高于其他梅树村磷块岩的中值REY浓度(215ppm)(附表). 这一现象可能指示了其介于织金样品与其他梅树村样品之间的中间过程, 梅树村样品中零星可见的少量伊利石沿白云母边缘生长也支持了这一观点(附图S3a, S3b).

总之, 矿物的空间分布、黏土矿物的REY浓度和配分模式、Al含量、Al/Si比值以及δ^{30}Si值都证明织金伊利石形成于早期成岩期间白云母的海洋硅酸盐蚀变过程.

5.2　黏土矿物如何控制REY循环

海洋硅酸盐蚀变形成的自生黏土的δ^{30}Si值

(−3.17‰~−0.16‰)与海洋溶解的硅的δ^{30}Si值(0.6‰~3.1‰)存在显著差异(Basile-Doelsch, 2006; Geilert等, 2023, 2024). 将上述硅同位素组成分别作为碎屑矿物分解端元和海水端元, 织金样品的δ^{30}Si值落在两端元之间, 暗示着织金硅的混合来源(碎屑和海水来源). 相比之下, 梅树村样品显示出较高的δ^{30}Si值, 暗示着其海水来源占主导地位(附图S4a). 联合磷酸盐的Y/Ho比值, 其中海水来源(~60)比陆源(~28)具有更高的Y/Ho比值(Abedini和Calagari, 2017), 我们识别出两组不同的数据(图3a~3c). 第一组数据显示出较高的δ^{30}Si值(平均0.6‰)和Y/Ho比值(平均~56), 以及较低的SiO_2(平均8.10%)和REY含量(平均1076ppm), 表明Si和REY主要来源于海水. 第二组数据的δ^{30}Si值与SiO_2含量之间表现出负相关性, 同时具有较低的Y/Ho比值(平均~52), 以及较高的SiO_2(平均17.45%)和REY含量(平均2085ppm), 表明织金样品中Si和REY均有显著的陆源贡献. 因此, δ^{30}Si数据有力地证明海洋硅酸盐蚀变将白云母转变为伊利石, 并伴随REY释放到孔隙水中.

Si和Al的供应对自生黏土矿物的形成至关重要. 模拟实验表明, 铁氧化物可以通过两种主要机制促使硅质物质的溶解. 首先, 铁氧化物可以从周围水体中吸附溶解的Si, 在周围水和硅饱和之间形成大的浓度梯度, 促进硅质物质的持续溶解(Mayer等, 1991). 其次, 实验数据表明, 硅酸盐矿物表面形成的Fe^{2+}/Si层在氧化过程中被破坏, 导致铁氧化物沉淀并释放溶解态Si(以H_4SiO_4形式)至孔隙水($Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}+e^-$, $Fe^{3+}+3H_2O\rightarrow Fe(OH)_3+3H^+$)(Morris和Fletcher, 1987). 尽管实验地球化学数据支持铁氧化物在硅酸盐矿物分解中的作用, 但自然环境中氧化还原条件的波动也可能促进这一过程. 例如, 矿物学研究证明Bauer海沟中铁氧化物对自生绿脱石的形成至关重要(Cole和Shaw, 1983). 华南寒武纪早期牛蹄塘组形成于氧化-次氧化环境的磷结核, 其REY浓度(577~1470ppm)与Al_2O_3含量(0.32%~1.43%)呈强正相关性, 并记录了钾长石向钡冰长石-石英组合的转化(Gao等, 2018). 铝可能来源于不稳定的含铝矿物, 如陆源的白云母(Michalopoulos和Aller, 1995). 这些观察结果强调, 波动的氧化-次氧化条件不仅促进了铁氧化物的沉淀和溶解, 而且诱发了海洋硅酸盐蚀变. 实验证据进一步支持了黏土矿物溶解、铁氧化还原循环和REY富集之间的内在联系. 例如, 将带有FeOOH涂层的石英基底放置在缺氧的亚马逊陆架沉积物中(pH, 7.2~7.4), 迅速沉淀出富K-Fe-Mg的黏土矿物, 突显了驱动黏土形成的氧化还原环境在微量元素循环中的作用(Michalopoulos和Aller, 1995). 类似地, 对北大西洋沉积物持续淋滤过程中反复的弱还原条件促进了Al和Fe从硅酸盐物质中迁移(Blaser等, 2016). 在织金磷块岩中, 铁同位素组成与REY含量呈明显的正相关性, 同时与硅同位素组成呈负相关性(图3d, 附图S5a). 这些特征表明织金磷块岩不仅形成于波动的氧化-次氧化海洋环境(Zhang等, 2022), 而且如此海洋条件促进了富REY的白云母向伊利石的转变. 该蚀变将REY释放到孔隙水中, 随后被磷灰石捕获. 相比之下, 梅树村磷块岩形成于完全氧化的海洋环境(δ^{56}Fe≈0‰)(Zhang等, 2022)(附图S5a), 并未经历织金磷块岩中观察到的上述地球化学过程与矿物学转变.

之前对织金磷块岩中的REY来源的研究已识别出海水和碎屑来源的贡献, 但未量化他们各自的比例(Wu等, 2022). 显然, 经PAAS标准化的织金磷灰石REY配分与SSWR相似, 均具有重稀土亏损的特征(附图S6a). 该配分模式与具有重稀土富集的织金铁氧化物明显不同(图2e). 此外, 封闭系统实验的结果表明, 碎屑物质溶解的过程中轻稀土优先释放到孔隙水(附图S6b). 本次研究, 织金磷灰石的Y/Ho与Er_N/Lu_N比值之间的负相关性(附图S5b), 也进一步表明织金磷灰石中的REY富集由海水和陆源端元共同控制. 然而, 梅树村磷灰石中缺乏这些REY地球化学特征, 同时较高的Y/Ho比值表明其REY主要来源于海水(附图S5b). 因此, 为了定量评估海洋和陆地来源的双重贡献, 我们使用织金铁氧化物(代表海洋端元)和SSWR(作为陆源端元)的REY组成建立了两端元混合模型. 模型表明, 当陆源贡献的REY超过85%, 海水来源的REY低于15%时, 在复合的稀土配分曲线中出现特征性的重稀土亏损模式(附图S6c). 这种地球化学的转变表明, 海洋与陆地之间的REY循环系统——特别是富REY碎屑的海底溶解——主导了海水/沉积物界面处的磷块岩中REY富集过程. 据估计, 陆源输入占孔隙水中REY总量的80%以上, 突显了他们对磷块岩的REY富集的主要贡献.

5.3 指示意义

本次研究认为磷块岩中REY富集机制可概括为三

个主要阶段: (1) REY随陆源矿物一起被输送到海洋; (2) 在铁氧化还原循环过程中, REY从这些陆源矿物中释放到孔隙水; (3) REY最终被磷灰石捕获(图4). 该机制很容易解释南华盆地寒武纪磷块岩中的REY富集问题. 陆架相磷块岩的REY含量通常为~200ppm到400ppm, 例如云南省的梅树村和白龙潭磷块岩, 以及贵州省的金沙和习水磷块岩(Chen等, 2013). 这些磷块岩沉积于完全氧化的浅海环境, 陆源物质分解的证据不充分, 这很容易解释其较低的REY含量. 然而, 陆架相织金磷块岩中的REY富集得益于波动的氧化还原海洋环境和大量的富REY陆源碎屑供应. 织金(0.7074~0.7092, 平均0.7086)与梅树村磷块岩(0.7103~0.7123, 平均0.7113)之间截然不同的$^{87}Sr/^{86}Sr$(i)比值也证实了陆源输入的差异(Liu和Zhou, 2020; Wu等, 2022). 早寒武世(~540Ma)期间海水的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为~0.7080(Derry等, 1994). 假设梅树村磷块岩中最高的$^{87}Sr/^{86}Sr$(i)值(0.7123)代表陆源端元, 评估认为织金磷块岩的陆源Sr贡献约为13%, 梅树村的陆源Sr贡献约为73%. 富REY织金磷块岩中陆源Sr贡献相对较低可能与以下因素有关: (1) 与REY(例如Y, 5100年)相比, Sr具有更长的海洋滞留时间(~3×10^6~5×10^6年)(Nozaki等, 1997; Halverson等, 2007); (2) 尽管织金磷块岩表现出相对较低的陆源Sr贡献比例, 但与梅树村相比, 织金白云母具有更高的REY浓度. 这意味着织金磷块岩的源区富含REY, 而梅树村磷块岩的源区缺乏REY富集; (3) 随着大陆花岗岩风化强度的增加, 风化剖面的Sr同位素组成呈现下降趋势(马英军和刘丛强, 2001), 意味着富REY的源区可能表现出较低的Sr同位素组成特征. 此外, 与长江中下游的悬浮颗粒物相比, 靠近源区的长江上游悬浮颗粒物显示出较低的Sr同位素组成(杨守业等, 2007). 因此, 具有较低Sr同位素组成的陆源碎屑物质在分解过程中释放REY的同时可能导致局部海水Sr同位素组成的降低. 此外, 斜坡相磷结核通常显示出更高的REY含量, 约500ppm到1500ppm(Chen等, 2013; Gao等, 2018). 研究认为早寒武世斜坡相海洋环境以次氧化或铁化为主(Wen等, 2015). 这些磷结核的REY含量与Y/Ho比值(31~54)呈负相关性, 暗示着显著的陆源REY贡献. 在如此环境中, 同织金磷块岩类似, 波动的氧化还原条件驱动了陆源矿物的分解, 将REY释放到孔隙水中.

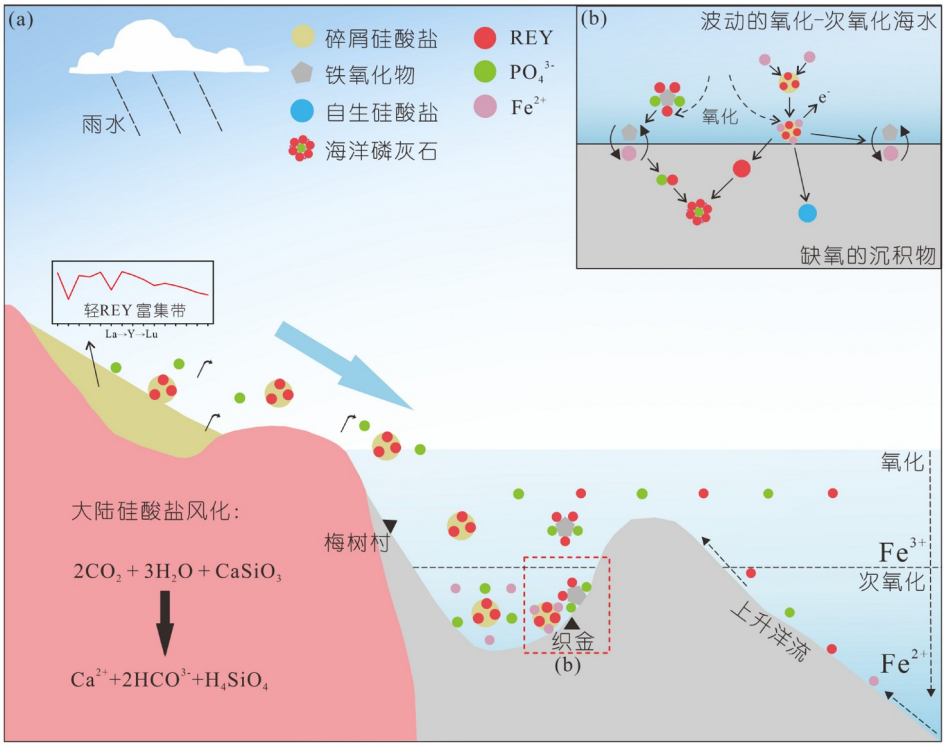

图 4　大陆风化与海洋磷酸盐REY富集之间的模型图

本次研究所提出的新机制可能是一个普遍过程, 有助于解释地质历史时期全球磷块岩中REY富集的变化. 例如, 晚白垩世-始新世磷块岩沉积于高度氧化的海洋环境, 其具有类海水的REY配分模式, 通常显示较低的REY含量(平均27.4ppm)(Sefik Imamoglu等, 2009). 值得注意的是, 与织金磷块岩REY配分类似的地质历史时期磷块岩, 其REY含量也相对较低. 例如, 来自印度和伊朗北部的古元古代和早寒武世磷块岩的REY含量分别为2.89~38.6ppm和96.3~26ppm, 尽管他们在海水-沉积物界面经历了强烈的铁氧化还原循环过程(Khan等, 2012b; Abedini和Calagari, 2017). 这些磷块岩相对较低的REY含量归因于陆源沉积物的有限供应(Khan等, 2012a, 2012b; Abedini和Calagari, 2017). 最后, 来自法国Montagne Noire和瑞典Scania的早中寒武世磷块岩的REY含量分别高达800ppm和1500ppm, 可能与来自岩浆源的长英质碎屑物质的输入以及相关的海洋硅酸盐蚀变密切相关(例如, 可见沉积在磷灰石中的石英和钾长石, 在亚铁硅酸盐基底上发育的黄铁矿)(Álvaro等, 2016). 类似地, 来自东欧地台的晚埃迪卡拉纪Kalyus Beds的碎屑岩和磷块岩沉积来源于长英质或镁铁质源岩, 表明其REY主要为陆源(Francovschi等, 2020). 来自澳大利亚Georgina盆地的寒武纪磷块岩, 其REY富集与地表水和地下水与花岗质或片状变质沉积基底的相互作用有关(Valetich等, 2022). 进一步的例子包括美国蒙大拿州和肯塔基州的中二叠统和上泥盆统磷酸盐颗粒, 他们具有极高的REY含量, 分别高达~2000ppm和~10000ppm(Emsbo等, 2015). 尽管美国磷块岩的REY富集机制尚未完全厘清, 但其Y/Ho比值提供了稀土来源的线索. 肯塔基州磷酸盐表现出类似陆源的Y/Ho比值(34~39), 而蒙大拿州磷酸盐则显示出类似海水的Y/Ho比值(~60), 表明海水与陆源对REY富集的影响程度不同.

值得注意的是, 来自现代太平洋的深海软泥也含有高REY浓度(1000~2000ppm), 并且REY主要赋存于磷灰石中, 表现出与陆源类似的Y/Ho比值(22~28)(Kato等, 2011). 这些磷灰石显示出负Nd同位素特征(ε_{Nd}, −6~−10)以及类似于钙十字沸石的REY配分(∑REY, 19.0~140ppm)(Bi等, 2021; Zhang等, 2023). 此外, 在海底碳酸盐软泥沉积物和孔隙水中, Al和REY含量之间的显著正相关性进一步表明REY主要来源于铝硅酸盐矿物(Bi等, 2021; Deng等, 2022). 因此, 尽管缺乏硅同位素组成的直接证据, 前人基于矿物学和元素地球化学的研究已初步提出, 现代太平洋沉积物中的REY富集与海底热液Fe^{2+}的氧化以及早期成岩期间硅酸盐溶解有关(Hu等, 2024; Wang等, 2024). 无论如何, 碎屑矿物的分解及随后的REY释放过程值得高度重视, 为理解海洋沉积环境中的REY富集机制提供了新的视角.

6 结论

本研究阐明了黏土矿物在海洋磷块岩中REY富集的关键作用, 特别强调了通过海洋硅酸盐蚀变形成自生伊利石的重要性. 在织金和梅树村黏土中观察到的显著差异的REY配分突显了波动的氧化还原条件和陆源输入对REY地球化学的影响. 在织金磷块岩中, 显著的REY富集与白云母向伊利石的转化有关, 这一过程促进了REY释放到孔隙水中. 相比之下, 梅树村磷块岩表现出有限的REY富集, 归因于持续的氧化条件和富REY陆源物质输入的缺乏. 这些发现挑战了传统观点, 即磷块岩中的REY富集主要由铁氧化还原泵驱动. 相反, 我们的结果强调了在海水-沉积物界面处, 陆源富REY矿物的海洋硅酸盐蚀变的重要性, 为地质历史时期磷块岩中REY富集机制提供了更细致的理解. 这一认识也为在全球范围内探索富REY海洋沉积物提供了宝贵的基础.

致谢　谨向责任编委和匿名审稿人致以诚挚感谢, 他们在审稿过程中进行细致评阅并提出宝贵修改意见.

补充材料　本文的补充材料见网络版http://earthcn.sci-china.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

马英军, 刘丛强. 2001. 花岗岩化学风化过程中的Sr同位素演化——矿物相对风化速率的影响. 中国科学D辑: 地球科学, 31: 634–640

杨守业, 蒋少涌, 凌洪飞, 夏小平, 孙敏, 王德杰. 2007. 长江河流沉积物Sr-Nd同位素组成与物源示踪. 中国科学D辑: 地球科学, 37: 682–690

朱日祥, 李献华, 侯先光, 潘永信, 王非, 邓成龙, 贺怀宇. 2009. 梅树村剖面离子探针锆石U-Pb年代学: 对前寒武纪-寒武纪界线的年

代制约. 中国科学D辑: 地球科学, 39: 1105–1111

Abbott A N, Löhr S, Trethewy M. 2019. Are clay minerals the primary control on the oceanic rare earth element budget? Front Mar Sci, 6: 504

Abedini A, Calagari A A. 2017. REEs geochemical characteristics of lower Cambrian phosphatic rocks in the Gorgan-Rasht Zone, northern Iran: Implications for diagenetic effects and depositional conditions. J African Earth Sci, 135: 115–124

Adebayo S B, Cui M, Williams T J, Martin E, Johannesson K H. 2022. Evolution of rare earth element and ε_{Nd} compositions of Gulf of Mexico seawater during interaction with Mississippi River sediment. Geochim Cosmochim Acta, 335: 231–242

Álvaro J J, Shields-Zhou G A, Ahlberg P, Jensen S, Palacios T, Fairchild I. 2016. Ediacaran-Cambrian phosphorites from the western margins of Gondwana and Baltica. Sedimentology, 63: 350–377

Basile-Doelsch I. 2006. Si stable isotopes in the Earth's surface: A review. J Geochem Explor, 88: 252–256

Berner R A, Holdren G R. 1977. Mechanism of feldspar weathering: Some observational evidence. Geology, 5: 369–372

Bi D, Shi X, Huang M, Yu M, Zhou T, Zhang Y, Zhu A, Shi M, Fang X. 2021. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the Western North Pacific Ocean: Constraints on the enrichment processes of rare earth elements. Ore Geol Rev, 138: 104318

Blaser P, Lippold J, Gutjahr M, Frank N, Link J M, Frank M. 2016. Extracting foraminiferal seawater Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching. Chem Geol, 439: 189–204

Chen J, Yang R, Wei H, Gao J. 2013. Rare earth element geochemistry of Cambrian phosphorites from the Yangtze Region. J Rare Earths, 31: 101–112

Cole T G, Shaw H F. 1983. The nature and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments. Clay miner, 18: 239–252

Compston W, Zhang Z, Cooper J A, Ma G G, Jenkins R J F. 2008. Further SHRIMP geochronology on the early Cambrian of South China. Am J Sci, 308: 399–420

Deng Y, Guo Q, Zhu J, He G, Yang Y, Cao J, Ren J, Liu Y, Famiyeh L, Guo B, Wang H, Liao J, Zhou J, Cheng S, Zhao B, Jiang X. 2022. Significant contribution of seamounts to the oceanic rare earth elements budget. Gondwana Res, 112: 71–81

Derry L A, Brasier M D, Corfield R M, Rozanov A Y, Zhuravlev A Y. 1994. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: A paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion'. Earth Planet Sci Lett, 128: 671–681

Ding T. 2004. Analytical Methods for Silicon Isotope Determinations. In: de Groot P A, ed. Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. Amsterdam: Elsevier. 523–537

Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, du Bray E A, Koenig A E. 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? Gondwana Res, 27: 776–785

Francovschi I, Grădinaru E, Roban R D, Ducea M N, Ciobotaru V, Shumlyanskyy L. 2020. Rare earth element (REE) enrichment of the late Ediacaran Kalyus Beds (East European Platform) through diagenetic uptake. Geochemistry, 80: 125612

Fu W, Li X, Feng Y, Feng M, Peng Z, Yu H, Lin H. 2019. Chemical weathering of S-type granite and formation of Rare Earth Element (REE)-rich regolith in South China: Critical control of lithology. Chem Geol, 520: 33–51

Gao P, He Z, Li S, Lash G G, Li B, Huang B, Yan D. 2018. Volcanic and hydrothermal activities recorded in phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation black shales in South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 505: 381–397

Geilert S, Frick D A, Abbott A N, Löhr S C. 2024. Marine clay maturation induces systematic silicon isotope decrease in authigenic clays and pore fluids. Commun Earth Environ, 5: 573

Geilert S, Frick D A, Garbe-Schönberg D, Scholz F, Sommer S, Grasse P, Vogt C, Dale A W. 2023. Coastal El Niño triggers rapid marine silicate alteration on the seafloor. Nat Commun, 14: 1676

Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 68: 1265–1279

Halverson G P, Dudás F Ö, Maloof A C, Bowring S A. 2007. Evolution of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of Neoproterozoic seawater. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 256: 103–129

Hu Q, Shi X, Bi D, Yu M, Huang M, Li J, Liu J, Zhou T, Song Z, Li C, Zhu A, Zhang H. 2024. Transfer of rare earth elements from clay-sized fraction to phosphate in East South Pacific Ocean: Implication for REY-rich sediment related to hydrothermal influence. Ore Geol Rev, 174: 106294

Jeandel C, Oelkers E H. 2015. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. Chem Geol, 395: 50–66

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. Nat Geosci, 4: 535–539

Khan K F, Dar S A, Khan S A. 2012a. Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. Geochemistry, 72: 117–125

Khan K F, Dar S A, Khan S A. 2012b. Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic

Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. J Rare Earths, 30: 507–514

Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. Chem Geol, 257: 34–43

Liu Z R R, Zhou M F. 2017. Meishucun phosphorite succession (SW China) records redox changes of the early Cambrian ocean. GSA Bull, 129: 1554–1567

Liu Z R R, Zhou M F. 2020. Early Cambrian ocean mixing recorded by phosphorite successions in the Nanhua Basin, South China. Precambrian Res, 349: 105414

Mayer L M, Jorgensen J, Schnitker D. 1991. Enhancement of diatom frustule dissolution by iron oxides. Mar Geol, 99: 263–266

Menendez A, James R H, Roberts S, Peel K, Connelly D. 2017. Controls on the distribution of rare earth elements in deep-sea sediments in the North Atlantic Ocean. Ore Geol Rev, 87: 100–113

Michalopoulos P, Aller R C. 1995. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. Science, 270: 614–617

Morris R C, Fletcher A B. 1987. Increased solubility of quartz following ferrous–ferric iron reactions. Nature, 330: 558–561

Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. Earth Planet Sci Lett, 148: 329–340

Paul S A L, Volz J B, Bau M, Köster M, Kasten S, Koschinsky A. 2019. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific. Geochim Cosmochim Acta, 251: 56–72

Ren J B, Jiang X X, He G W, Wang F L, Yang T B, Luo S J, Deng Y A, Zhou J H, Deng X G, Yao H Q, Yu H X. 2022. Enrichment and sources of REY in phosphate fractions: Constraints from the leaching of REY-rich deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta, 335: 155–168

Sefik Imamoglu M, Nathan Y, Çoban H, Soudry D, Glenn C. 2009. Geochemical, mineralogical and isotopic signatures of the Semikan, West Kasrık "Turkish" phosphorites from the Derik–Mazıdağı–Mardin area, SE Anatolia. Int J Earth Sci-Geol Rund, 98: 1679–1690

Uysal I T, Golding S D. 2003. Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia: Implications for physico-chemical environments of fluids during illitization. Chem Geol, 193: 167–179

Valetich M, Zivak D, Spandler C, Degeling H, Grigorescu M. 2022. REE enrichment of phosphorites: An example of the Cambrian Georgina Basin of Australia. Chem Geol, 588: 120654

Wang Y J, Shi X, Huang M, Yu M, Hu N, Ren X, Liu J, Zhu A, Bi D, Zhang Y. 2024. Importance of early diagenesis of deep-sea sediments to the REY enrichment and oceanic element budget. Ore Geol Rev, 167: 105980

Wen H, Fan H, Zhang Y, Cloquet C, Carignan J. 2015. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 164: 1–16

Wu S W, Fan H F, Xia Y, Meng Q T, Gong X X, He S, Liu X Q, Yang H Y, Wen H J. 2022. Sources of rare earth elements and yttrium in the early Cambrian phosphorites in Zhijin, southwest China. Ore Geol Rev, 150: 105146

Xing J, Li S, Wei H, Xi J, Lin X, Yang Y, Xian H, Tan W, Wei J, Zhu J. 2024. Influence of goethite nanophase on rare-earth element patterns and enrichment in marine phosphates during early diagenesis. Chem Geol, 653: 122029

Xu L G, Lehmann B, Mao J W, Qu W J, Du A D. 2011. Re-Os age of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in early Cambrian black shales of South China—A reassessment. Econ Geol, 106: 511–522

Yuan G, Cao Y, Schulz H M, Hao F, Gluyas J, Liu K, Yang T, Wang Y, Xi K, Li F. 2019. A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs. Earth-Sci Rev, 191: 114–140

Zhang H, Fan H, Wen H, Han T, Zhou T, Xia Y. 2022. Controls of REY enrichment in the early Cambrian phosphorites. Geochim Cosmochim Acta, 324: 117–139

Zhang X, Lu Y, Miao Y, Huang M, Zhu K, Cai L, Wang J, Shi X. 2023. Radiogenic Nd in bioapatite from rare earth elements rich deep sea sediments from Central Indian Oceanic Basin and its implication in material sources. Ore Geol Rev, 154: 105295

Zhao L, Chen Z Q, Algeo T J, Chen J, Chen Y, Tong J, Gao S, Zhou L, Hu Z, Liu Y. 2013. Rare-earth element patterns in conodont albid crowns: Evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis? Glob Planet Change, 105: 135–151

Ziegler K, Chadwick O A, White A F, Brzezinski M A. 2005. δ^{30}Si systematics in a granitic saprolite, Puerto Rico. Geology, 33: 817–820

(责任编委: 陈华勇)