《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

生物地球化学循环控制海洋磷酸盐的稀土富集

邢介奇[1,2]，任江波[3]，鲜海洋[2]，James R. HEIN[4]，杨宜坪[2]，严爽[2]，何高文[3]，蒋晓东[5*]，邱海峻[6*]，朱建喜[2*]

1. 北京大学地球与空间科学学院，造山带与地壳演化教育部重点实验室，北京 100871
2. 中国科学院广州地球化学研究所，广州 510640
3. 广州海洋地质调查局，广州 511458
4. U.S. Geological Survey, Soquel CA 95073, USA
5. 海南大学海洋科学学院(南海海洋资源利用国家重点实验室)，海口 570228
6. 中国地质调查局，北京 100037
* 通讯作者，E-mail：jiangxd@hainanu.edu.cn(蒋晓东)，gmgs_qiu@sina.com(邱海峻)，zhujx@gig.ac.cn(朱建喜)

2025-09-11收稿，2026-01-30修回，2026-03-05接受，2026-06-22网络版发表
国家自然科学基金项目(42502028、U2244222、42476049、42274096、42202038)、中国博士后基金面上项目(2025M770423)和广东省科技计划项目(2023B1212060048)资助

摘要 海洋磷酸盐(如自生碳氟磷灰石和生物磷灰石)富集稀土元素(REY)，被认为是推动人类社会向低碳经济转型的潜在重要资源。然而，稀土元素如何从海水中极低浓度(~10^5 ppm)富集至海洋磷酸盐中达到1000 ppm以上的水平，其关键控制机制仍缺乏清晰认识。为此，我们研究了中太平洋海山上稀土超常富集的磷块岩，其稀土含量可达1 wt.%。该磷块岩的碳氟磷灰石U-Pb定年结果(约55 Ma)及剖面中有孔虫碳同位素负偏(~8‰)共同指示其形成于始新世极热事件时期(Paleocene-Eocene Thermal Maximum，PETM)。研究结果揭示海洋磷酸盐中的稀土富集与古海洋生产力指标(如Zn、Cu和Fe)和氧化还原指标(如U和Mo)的增加密切相关。由此我们提出，在全球变暖时期(如PETM)，海洋初级生产力增强促使大量有机质生成，并在其沉降过程中高效吸附稀土；随后，有机质在沉积–降解过程中释放稀土，并滞留在孔隙水中。该过程有效促进了稀土从表层海水向深海沉积物转移，最终驱动富稀土磷酸盐的形成。这一认识强调了增强的生物地球化学循环在海洋富稀土磷酸盐形成中的关键控制作用，并为理解全球变暖时期磷和稀土的海洋地球化学循环提供了新的视角。

关键词 海洋磷酸盐，稀土富集，生物地球化学循环，始新世极热事件，太平洋海山

1 引言

稀土元素(REY)因其在高科技产业中的广泛应用，对推动人类社会向低碳经济转型具有重要意义(Cheisson和Schelter，2019)。为满足日益增长的稀土元素(REY)资源需求(Service，2010)，除陆源稀土资源外，赋存于海洋沉积物中的稀土资源(即深海稀土)日渐成为重要研究和勘探对象(Deng等，2022；Ren等，2022)。深海沉积物中的稀土主要赋存于铁锰氧化物和磷灰石中(Liao等，2022；Ren等，2024；Xing等，2025；Zhou等，2023)。其中，铁锰氧化物的稀土含量占比约为8.2%–22.0%(Liao等，2022；Ren等，2024；Xing等，2025；Zhou等，2023)，而磷灰石为主要稀土载体，其占比可达69.3%–89.4%(Fan 等，2025；Jiang等，2020；Liao等，2022)。大量研究表明，富稀土深海沉积物在全球各大洋广泛分布，是极具潜力的重要稀土资源(Hein等，2016；Kato等，2011)。

海洋磷酸盐主要包括生物磷灰石(如鱼牙)和自生碳

中文引用格式：邢介奇, 任江波, 鲜海洋, Hein J R, 杨宜坪, 严爽, 何高文, 蒋晓东, 邱海峻, 朱建喜. 2026. 生物地球化学循环控制海洋磷酸盐的稀土富集. 中国科学: 地球科学, doi: 10.1360/N072025-0522
英文引用格式：Xing J, Ren J, Xian H, Hein J R, Yang Y, Yan S, He G, Jiang X, Qiu H, Zhu J. 2026. Biogeochemical cycling controls REY enrichment in marine phosphates. Science China Earth Sciences, https://doi.org/10.1007/s11430-025-1893-0

© 2026《中国科学》杂志社

氟磷灰石(Carbonate fluorapatite，CFA)，其中CFA是海洋沉积物中重要的磷汇，也是海山及深海沉积物中的主要含磷矿物(Filippelli和Delaney，1996；Jones等，2002；Liao等，2025；Peng等，2024)。碳氟磷灰石中的稀土含量变化幅度较大(~100–10000 ppm)(1 ppm=1 mg kg^{-1})，其中太平洋海山上的磷灰石稀土含量能够达到1 wt.%以上(Hein等，2016；Jiang等，2020)。因此，深入研究富稀土海洋磷灰石的形成机制具有重要的科学意义。海洋磷酸盐具有铈负异常和重稀土富集的稀土配分特征，指示其稀土主要来源于海水，而非海底热液流体(后者通常具有明显的Eu正异常特征)(Klinkhammer等，1994；Piepgras和Jacobsen，1992)。然而，海水中的稀土含量极低(稀土含量约10^{-5} ppm)(Deng等，2017；Haley等，2004)，要形成稀土含量高达1 wt.%的富稀土磷灰石(Jiang等，2020)，需要富集10^{9}倍，但稀土富集的主控机制仍存在较大争议。已有研究表明，依赖稀土自海水向磷灰石中的扩散过程速率极低，难以解释如此高程度的稀土富集(Toyoda和Tokonami，1990)。虽然低沉积速率和高通量的富稀土孔隙水(稀土含量约10^{-3} ppm)有利于深海底泥中的生物磷灰石富集稀土(Bi等，2021；Ren等，2022)，但此类条件在开阔大洋海山环境是难以实现的。

生物有机体能够通过生命活动从表层海水中吸取元素(如P和C)，随后通过有机质的沉积和分解将这些元素释放到海洋沉积物中(Bains等，2000；Deng等，2017；Hatje等，2024)。在这个重要的生物地球化学循环过程中，有机质能够从海水中有效吸附稀土元素，并在沉积后随有机质分解释放至沉积物中(Deng等，2022；Pavlova等，2023)。若该过程主导海洋沉积物中的稀土富集，则可预测在温暖气候背景下(如始新世极热事件期间，PETM)，增强的海洋生物地球化学循环将促使海洋磷酸盐发生稀土元素的超常富集，并使其稀土分布特征与生物地球化学循环指标高度耦合。

为深入理解生物地球化学循环对海洋磷灰石稀土富集的影响，我们选取中太平洋莱恩群岛海山上的富稀土磷块岩(稀土含量高达1 wt.%)为研究对象。该磷块岩的U-Pb年龄为55 Ma，并通过剖面中有孔虫记录的碳同位素负偏(~8‰)确定其形成于始新世极热事件时期(PETM)。我们通过系统的矿物学和地球化学分析，发现磷灰石中的稀土元素与古海洋生产力及氧化还原指标之间存在耦合关系，揭示生物地球化学循环对海洋磷酸盐的稀土富集具有重要控制作用，并为深入理解海洋磷与稀土元素的协同地球化学循环提供新的视角。

2 采样

研究样品(MP2D25)采自中太平洋莱恩群岛(Line Islands)，由科考船“海洋四号”通过拖网在约2026–1824 m水深处采集。莱恩群岛广泛发育铁锰结壳，海山整体呈西北–东南向展布(Pockalny等，2021)。该样品为铁锰结壳的基底岩石，厚度约3 cm(图1B)。X射线荧光光谱(XRF)元素面分析显示，样品主要由磷酸盐矿物组成(图1C)，并发育明显的脉冲式富稀土条带(图1D)，表明该样品为富稀土的海山磷块岩。部分样品用于制备100 μm

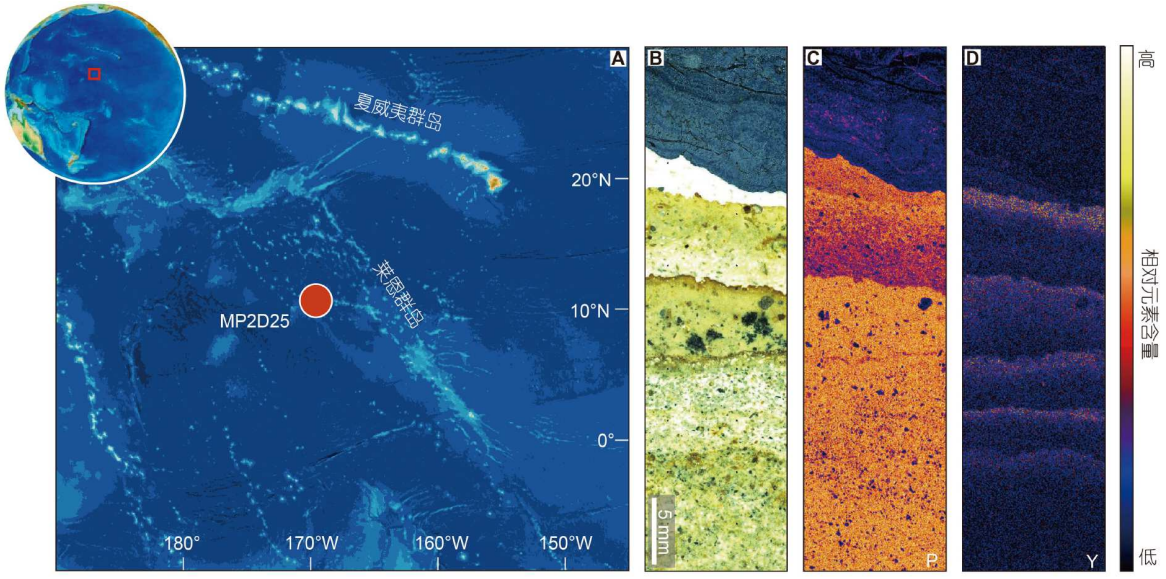


图1 海山磷块岩(MP2D25)采样点、手标本照片以及磷和钇元素面分布图。(A) 中太平洋海山磷块岩位置；(B) 海山磷块岩手标本切片照片；(C、D) 海山磷块岩中磷和钇的分布特征，该磷块岩上覆铁锰结壳

厚的薄片，以便开展后续的矿物学和原位地球化学分析。

3 方法

3.1 X射线荧光光谱(XRF)

海山磷块岩的多元素面分布特征由中国科学院广州地球化学研究所(GIG-CAS)的SIGRAY AutoMa^{TM}-310微束X射线荧光光谱仪(micro-XRF)分析获得。参数为：Rh靶X射线源，加速电压45 kV、电流528 μA，以产生初级X射线激发样品中元素产生荧光信号，二次X射线由硅漂移探测器(SDD)接收，整个测试在真空条件下进行。元素分布图采用Fly Scan模式生成，光斑尺寸为20 μm，光栅间距为26 μm，驻留时间为100 ms/pixel。

3.2 X射线衍射(XRD)

使用GIG-CAS的Bruker D8 Advance X射线衍射仪分析磷块岩矿物组成，测试条件为加速电压40 kV、束流40 mA。XRD扫描范围(2θ)为3°–80°，扫描速率为3° min^{-1}。

3.3 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

使用GIG-CAS的Thermo Fisher Nicolet NXR 9650红外光谱分析磷块岩的矿物组成。测试波数范围为650–4000 cm^{-1}，光谱分辨率为4 cm^{-1}。为获得较高的信噪比，每个样品采集数据10次以上并取平均值。

3.4 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)

将薄片镀碳后，使用GIG-CAS的FEI Helios 5 CX冷场发射扫描电子显微镜(SEM)进行微米尺度分析，使用背散射电子成像模式(BSE)观察，加速电压为20 kV，束流20 nA。使用TESCAN集成矿物分析系统(TIMA)分析岩石薄片的矿物分布特征。

利用Thermo Scientific FEI Scios双束扫描电镜(SEM)的聚焦离子束(FIB)技术制备透射电镜分析样品，使用GIG-CAS的Thermo Scientific FEI Talos F200S透射电镜(TEM)获取样品的高分辨透射电镜图像(HRTEM)，并结合快速傅里叶变换(FFT)进行矿物物相和结构分析。

3.5 原位微量元素和U-Pb定年

原位微量元素分析使用GIG-CAS的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)完成。分析系统由Applied Spectra，Inc. J200 Tendam QX飞秒激光剥蚀系统和Thermal iCAP RQ ICP-MS联机。沿着磷块岩剖面自上而下以200 μm的间距进行元素分析，每层的数据为3个激光剥蚀点数据的平均值。激光工作条件为：束斑尺寸60 μm，激光能量100 mW，频率6 Hz，载气为氦气和氩气。每次分析包括20 s的背景信号采集和25 s的样品数据采集，详细分析流程参照严爽等(2023)。玻璃标样NIST610和NIST612用作微量元素校准的外标，其中NIST612用于质量控制。使用电子探针测定CFA中的Ca含量作为微量元素分析校准。数据处理采用Iolite v4软件完成(Paton等，2011)。

碳氟磷灰石的原位U-Pb年龄分析使用LA-ICP-MS完成，束斑尺寸40 μm，频率为8 Hz，激光能量100 mW。结合背散射电子图像(BSE)和阴极发光成像(CL)指导选择测试点位，避开富方解石的区域，从而排除有孔虫的干扰。在整个数据采集过程中持续监测Ca和P信号，剔除所有异常数据点。每次分析包括20 s的背景信号测量和25 s的样品数据采集。McClure磷灰石标样(523.51±2.09 Ma)作为主要磷灰石参考标准(Schoene和Bowring，2006)。MAD2磷灰石标样(473.5±0.7 Ma)(Chew等，2014)和JZG磷灰石标样(230.7±2.1 Ma)(宫相宽等，2016)作为未知样品处理，监控测试结果的准确性。U-Pb同位素数据采用标样-样品交替的方式进行校正，其中^{207}Pb/^{206}Pb比值以NIST612为标样，^{238}U/^{206}Pb比值则采用基质匹配的McClure磷灰石进行校正。数据处理采用Iolite v4软件完成。Tera-Wasserburg的下交点年龄通过在线Isoplot R软件获得(Vermeesch，2018)。MAD2和JZG磷灰石标样的Tera-Wasserburg下交点年龄结果见网络版附图S6。

3.6 原位C同位素分析

磷块岩中有孔虫的原位碳同位素组成使用GIG-CAS的CAMECA NanoSIMS 50L纳米二次离子探针分析。使用Cs^+离子束对目标区域进行扫描，同时收集$^{12}C^-$和$^{13}C^-$信号。分析期间同步启用核磁共振探头和霍尔探头，以校正可能的磁场漂移并确保磁场稳定；同时使用电子枪补偿潜在的样品荷电效应。在每次正式分析前，首先使用2 nA的离子束对15 μm×15 μm目标区域进行90 s的预剥蚀，随后对中心10 μm×10 μm区域进行分析。每个分析点采集100个循环数据，每个循环时间为1 s。碳同位素组成以δ^{13}C表示，仪器质量分馏效应通过OKA方解石碳同位素标样进行校正(Tang等，2020)。

4 结果

4.1 矿物学特征

磷块岩制备成粉末后进行XRD和FTIR分析，结果表明其主要矿物组成为CFA和方解石(附图S1)。扫描电镜

分析显示，该磷块岩具有层状结构特征，根据Y元素分布特征(图1D)，将磷块岩剖面划分为6层(图2A)。其中，CFA为磷块岩的基质(图2)，占比70%以上。方解石(有孔虫壳体)主要富集于1和2层，其含量约为7%–25%(图2C)；相比之下，3到6层中方解石含量极低(<1%)，仅可见少量与有孔虫残骸相关的孔隙结构(附图S2)。我们在第2和3层交界处进行聚焦离子束切片，对其进行透射电镜分析。结果进一步证明，该海山磷块岩主要由微纳米级CFA组成，并在第2层中观察到方解石颗粒(图3)。此外，在层与层之间的界面处还观察到少量纳米尺度的次生针铁矿(图2和3)。

4.2 CFA的U-Pb定年和有孔虫记录的碳同位素飘移

基于该海山磷块岩的矿物学特征，我们采用CFA的U-Pb定年方法来约束磷块岩的形成时代，并结合磷块岩中有孔虫的碳同位素特征进行验证。CFA磷灰石U-Pb定年结果显示，其Tera-Wasserburg下交点年龄为54.9±3.2 Ma(2σ)(图2F和网络版附表S1)，指示磷块岩形成于古新世晚期和始新世早期的边界时期。进一步地，磷块岩1和2层剖面中的有孔虫的碳同位素分析表明，第2层的底部到顶部的有孔虫记录了约8‰的碳同位素负偏(图4E)，这一特征与始新世极热事件(PETM)的典型碳同位素负偏信号高度一致，进一步指示该磷块岩形成于PETM时期。

4.3 海山磷块岩剖面的地球化学特征

由XRF分析获得的P和Y元素分布图，表明磷块岩中有明显的稀土富集层(以Y元素作为总稀土的代表)(图4C)。原位地球化学分析结果(附表S2)表明，样品中CFA的稀土含量范围为181–10587 ppm，平均为2650 ppm(图4D)。鉴于Ti是定量表征海洋沉积物中陆源碎屑输入的可靠指示元素，我们使用Ti对REY、Zn、Cu、Fe、U和Mo进行标准化处理，以消除陆源物质稀释效应的影响(附表S2)。

REY/Ti、Zn/Ti、Cu/Ti、Fe/Ti、U/Ti和Mo/Ti比值在剖面上表现出整体一致的变化趋势(图4D)。相关性分析(附图S3)显示，REY与Zn(R=0.66)、REY与Cu(R=0.71)、REY与Fe(R=0.54)、Zn与U(R=0.60)之间均表现出较好的正相关关系，而Zn与Mo(R=0.35)之间为弱正相关关系。该结果表明，磷块岩中稀土含量与古海洋生产力指标(Zn、Cu和Fe)以及氧化还原指标(U和Mo)密切相关，其中Mo相关性弱可能是其检测含量较低导致的。

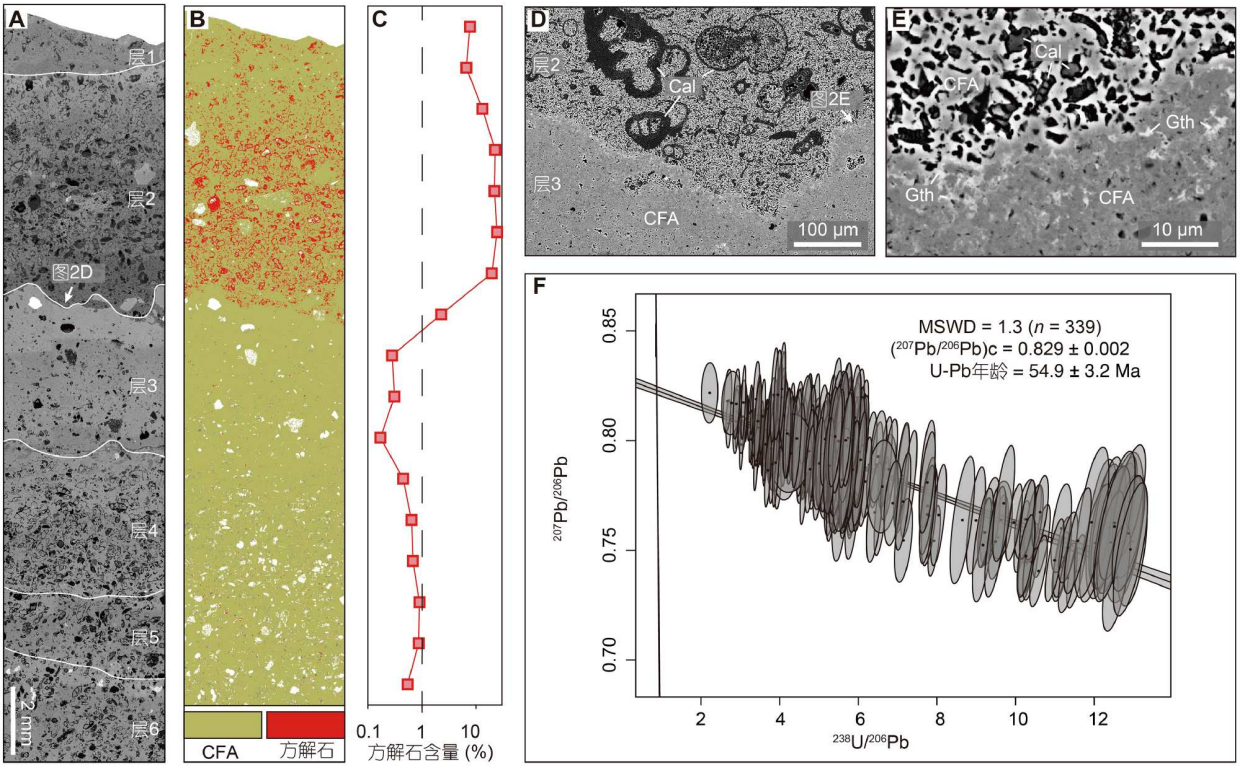


图2 海山磷块岩(MP2D25)的矿物组成及磷灰石U-Pb年龄。(A) 磷块岩剖面的扫描电镜背散射电子图像(SEM-BSE)；(B) CFA与方解石(Cal)的分布特征；(C) 磷块岩剖面的方解石含量变化；(D、E) 第2和3层交界处的SEM-BSE图，显示在第3层顶部存在少量的次生针铁矿(Gth)；(F) 磷灰石的U-Pb Tera-Wasserburg下交点年龄，共分析339个激光剥蚀点，分布在该磷块岩的第1–4层(~20 mm)；MSWD为平均标准权重偏差

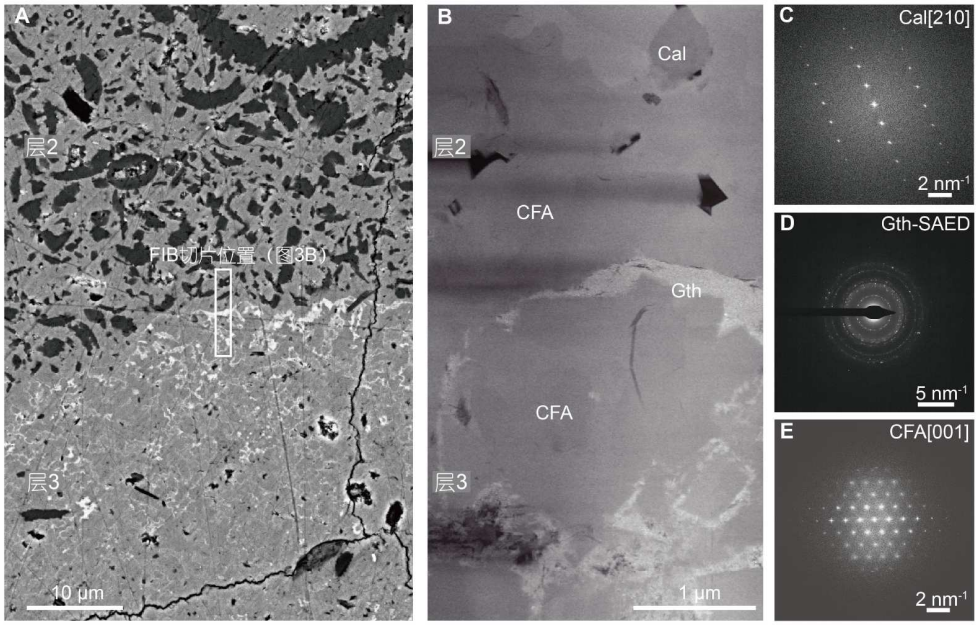


图3 海山磷块岩微纳米尺度矿物分析。（A） 第2和3层交界BSE图像显示第3层顶部含有少量次生针铁矿，并标记了FIB取样的位置；（B） 交界处的HAADF-STEM图像，显示CFA、方解石(Cal)和针铁矿(Gth)的分布特征；（C） 方解石快速傅里叶变换图(FFT)；（D） 针铁矿的选区电子衍射图(SAED)；（E） CFA的FFT图

5 讨论

5.1 海山磷块岩的年龄和形成机制

CFA的U-Pb定年为约束海洋磷块岩的形成时代提供了可靠依据，已成为识别海洋磷酸盐化事件的重要技术手段(Peng等，2024)。本研究磷块岩(MP2D25)获得的U-Pb年龄为54.9±3.2 Ma(图2F)，表明CFA形成于始新世极热事件时期(PETM，约56 Ma)，即晚古新世–早始新世期间最显著的一次全球变暖事件(McInerney和Wing，2011)。该年龄结果与最近识别出的一次重要的海洋磷酸盐化事件年龄一致(约56–54 Ma)(Peng等，2024)。然而，U-Pb年龄结果的误差(约3.2 Ma)明显大于PETM的持续时间(约6 kyr)(Li等，2022)，仅凭U-Pb年代学证据尚不足以直接将磷块岩的形成与PETM建立明确联系，还需要其他独立证据的支持。已有研究认为，PETM是由异常快速的CO_2释放所触发的(Kender等，2021；Li等，2022；Sluijs等，2008)，因此，在同期沉积的有孔虫中识别具有代表性的碳同位素负偏(CIE)尤为关键(McInerney和Wing，2011)。岩相学观察表明，磷块岩第1和2层中保存了较为完整的有孔虫化石，表明有孔虫沉积与CFA的形成基本是同步的。并且在第2层磷块岩中，稀土富集与有孔虫记录的约~8‰的碳同位素负偏高度吻合，指示PETM与富稀土磷块岩的形成存在着紧密的联系。

海洋磷酸盐的来源包括沉积有机质的降解和还原条件下铁锰氧化物溶解释放的磷(Föllmi，1996)。深海的有机质沉积通量受海洋初级生产力控制，而初级生产力又受到多种因素的共同影响，包括大陆风化带来的磷输入(Guo等，2024)、上升流作用(Föllmi，1996；Howarth，1988)，以及粉尘输入导致的“铁施肥效应”(Jiang X D等，2024)。全球海洋初级生产力的空间分布极不均一(Behrenfeld和Falkowski，1997)。尽管采样点现今位于初级生产力较低的中太平洋区域，但根据板块运动重建的结果(附图S4)，在约55 Ma之前该区域位于赤道高生产力带，指示当时研究区具有较高的海洋初级生产力。

在晚古新世–早始新世时期，尤其是PETM期间，在加速的大陆风化、增强的上升流以及强粉尘输入的共同作用下(Bains等，2000；Föllmi，1996；Guo等，2024；Howarth，1988；Jiang X D等，2024；Ma等，2014；Pearson和Thomas，2015)，海洋生物“泵”效应显著增强，导致有机质沉积明显增加。大量有机质的分解会在中等水深的海洋环境中消耗溶解氧(Jiang X D等，2024；Sánchez等，2022)，形成低氧甚至缺氧环境，进而促使最低氧带(OMZ)扩张(Guo等，2024；Jiang X D等，2024)，并导致铁锰氧化物溶解释放吸附的磷(Peng等，2024；Yao和Millero，1996；Zhao等，2024)。进而，底层水和中层水体的广泛缺氧促使沉积物中的磷向水体再循环，在海山特殊的环流条件下，不仅进一步促进了海洋初级生产力的提升，还推动了OMZ的持续扩张(Papadomano-

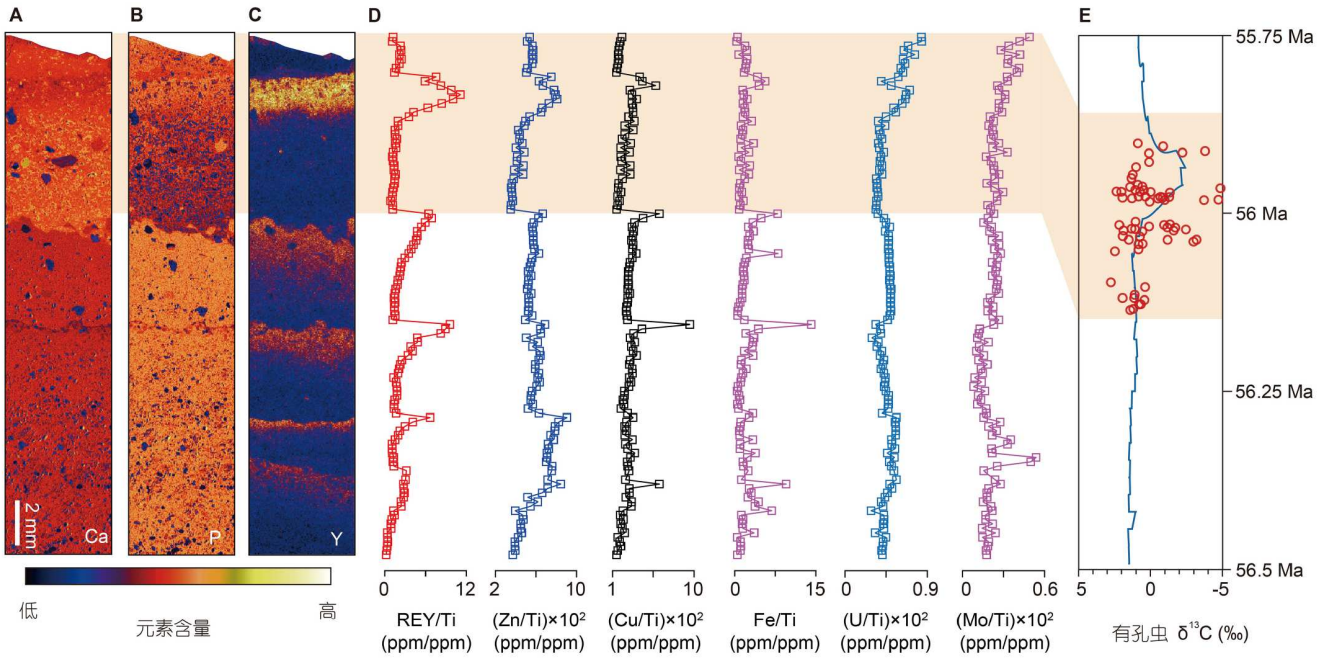


图 4 磷块岩剖面的元素和有孔虫$\delta^{13}C$变化。(A–C) 磷块岩中Ca、P和Y元素的面分布图；(D) 磷块岩剖面的REY/Ti、(Zn/Ti)×10^2、(Cu/Ti)×10^2、Fe/Ti、(U/Ti)×10^2、(Mo/Ti)×10^2的变化特征；(E) 磷块岩第1和2层中有孔虫$\delta^{13}C$变化，指示碳同位素负偏。背景中的蓝色曲线为新生代底栖有孔虫$\delta^{13}C$的变化记录(Westerhold等，2020)

laki等，2022)。本研究的海山磷块岩形成于晚古新世–早始新世时期，稀土富集程度最高的第2层对应于PETM时期。在增强的初级生产力和最低氧带扩张的共同作用下，沉积物中的磷含量升高，从而驱动了磷块岩的形成。

5.2 海洋磷酸盐的稀土富集

海山磷块岩(MP2D25)PAAS标准化的稀土配分特征呈现出典型的海水特征，没有表现出受热液作用的影响(附图S5)。同时，样品中未明显观察到黏土矿物(图2B和S1)，且Ti、K、Si等陆源输入指示元素含量较低(附表S2)，表明陆源输入对该体系的影响较小。本研究海山磷块岩中的CFA表现出极高的稀土含量，总稀土含量最高可达1 wt.%(平均2650 ppm；图4；附表S2)，相当于对海水中的稀土富集约10^9倍。该磷块岩的稀土分布呈现明显的不均一性，表现出明显的脉冲式的稀土富集特征，指示在特定时间段内沉积物与水界面处的稀土释放是阶段性升高的。

在晚古新世–早始新世时期，全球经历了一个持续升温的时期(Chen等，2014；Zachos等，2008)，在此期间发生了一系列的短暂全球变暖事件，即“极热事件(hyperthermals)”，其中包括PETM(Abels等，2012；Nicolo等，2007)。这些“极热事件”时期形成的碳酸盐通常记录明显的碳同位素负偏(Chen等，2014)。值得注意的是，本研究磷块岩剖面中稀土最富集的层位与有孔虫记录的明显碳同位素负偏高度对应(图4)，指示“极热事件”与稀土富集存在紧密联系。因此，我们推断稀土含量最高的第二层磷块岩形成于PETM时期，而剖面中多期脉冲式的稀土富集现象，则是PETM之前的一系列极热事件的沉积响应。

REY/Ti在剖面中的变化与Zn/Ti、Cu/Ti、Fe/Ti、U/Ti和Mo/Ti的变化趋势高度一致(图4D)，指示这些元素在富集过程中可能受相同的作用控制。Zn是浮游生物获取碳和磷相关酶中的关键元素(Duan等，2024)，Cu对海洋硅藻类浮游生物的生长至关重要(Peers等，2005)。而Fe则是调控浮游生物初级生产力的重要微量元素之一(Briat等，2015；Jiang H B等，2024)。表层海水中被浮游生物吸收的溶解态Zn、Cu和Fe，在有机质沉积和分解过程中释放，并最终保存在深海沉积物中(Briat等，2015；Duan等，2024；Peers等，2005)。大量实验室和天然样品分析研究表明，有机质对稀土元素有很强的结合能力(Hatje等，2024；Pavlova等，2023；Sholkovitz等，1994)，其分解可向水体中释放大量稀土元素(Deng等，2017；Haley等，2004)。因此，本研究海山磷块岩高稀土含量(平均2650 ppm)指示其在沉积过程中存在大量有机质的沉积和分解。Zn、Cu和Fe表现出的脉冲式富集特征，进一步指示有机质沉积和分解存在阶段性增强，这一过程持续

向海山沉积物输送了大量稀土。

U和Mo均为氧化还原敏感元素，其在海洋沉积物中的含量可以用于指示古氧化还原程度(Algeo等，2012)。海水中的U主要以稳定的U^{6+}碳酸盐络合物形式存在，其从海水中清除的主要机制是被还原性沉积物吸收固定。在缺氧条件下，U^{6+}会被还原为溶解度较低的U^{4+}，并在沉积物中积累(Cumberland等，2016；Velasco等，2025)。因此，沉积物中的高U含量，通常被用来指示较还原的海洋沉积环境(McManus等，2005)。在该磷块岩剖面上，高U含量与总稀土含量峰值对应(图4D)，且U含量与Zn含量呈现显著正相关关系(R=0.60；附图S3)。这些结果表明，有机质耗氧分解向孔隙水释放Zn、U和REY，从而促进其在沉积物中共同富集。

海水中的Mo可与铁锰氧化物结合(Ren等，2025；Xing等，2025)，并随其沉降进入沉积物中(Zheng等，2000)。当铁锰氧化物在沉积物与水界面处发生还原性溶解时，Mo会被释放进入孔隙水(Little等，2015)。由于缺氧盆地沉积物中的Mo含量明显高于地壳背景值，故沉积物中Mo富集被用于指示沉积缺氧环境(McManus等，2005；Zheng等，2000)。在本研究磷块岩剖面上，Mo含量整体升高趋势与稀土含量升高基本一致，且Mo与Zn之间呈现弱正相关关系(R=0.35)。该结果进一步支持沉积环境缺氧与稀土富集之间的耦合关系，与U的分析结果相互印证。然而，不同于U的是，Mo的富集过程主要受限于铁锰氧化物，而该体系中的铁锰氧化物含量较低，因此Mo与Zn和REY之间仅表现出相对较弱的正相关关系。

由此本文建立了海洋磷酸盐稀土富集模型(图5)，在气候变暖背景下，大陆风化作用加剧、上升流增强以及粉尘输入增加(Guo等，2024；Jiang X D等，2024；Winckler等，2016)，使更多生物可利用性磷和营养物质被输送到表层海水，从而促进浮游生物繁盛，并提高海洋的初级生产力(Benedetti等，2021；Papadomanolaki等，2022)。随之越来越多的有机质沉降，将从海水中吸附的稀土输送至深海沉积物中(Fu等，2025；Pavlova等，2023)。并且在有机质分解向孔隙水释放大量的磷和稀土的同时，还伴随着Zn、Cu和Fe等元素的释放。最终，沉积物中的磷和稀土的显著增加，促使富稀土磷块岩形成。

已有研究表明，还原条件下铁锰氧化物(Haley等，2004；Xing等，2024)和黏土矿物(吴盛炜等，2025)的溶解也能为沉积水体提供额外的磷和稀土。然而，在该海山沉积环境下，铁锰氧化物(平均Fe含量2957 ppm，平均Mn含量为26 ppm)和黏土矿物(平均K含量为1321 ppm，平均Si含量为6752 ppm)的含量较低(图2B和附图S1)，限制了它们对磷和稀土富集的贡献，尽管在富集铁氧化物和黏土矿物的深海沉积物中可能发挥着重要作用。

5.3 指示意义

海洋沉积物中的稀土主要赋存于海洋磷酸盐中(如生物磷灰石和CFA)，而铁锰氧化物主要为稀土的过渡性载体(Liao等，2022；Takahashi等，2015)。稀土富集机制受多种因素的共同控制，包括沉积速率、热液输入、氧化还原条件、初级生产力、陆源输入以及早期成岩作用等(Cai等，2023；Deng等，2022；Fu等，2025；Ohta等，2021；Ren等，2022；Shi等，2021；吴盛炜等，2025)。在本研究中，海山磷块岩(MP2D25)形成于碳酸盐补偿深

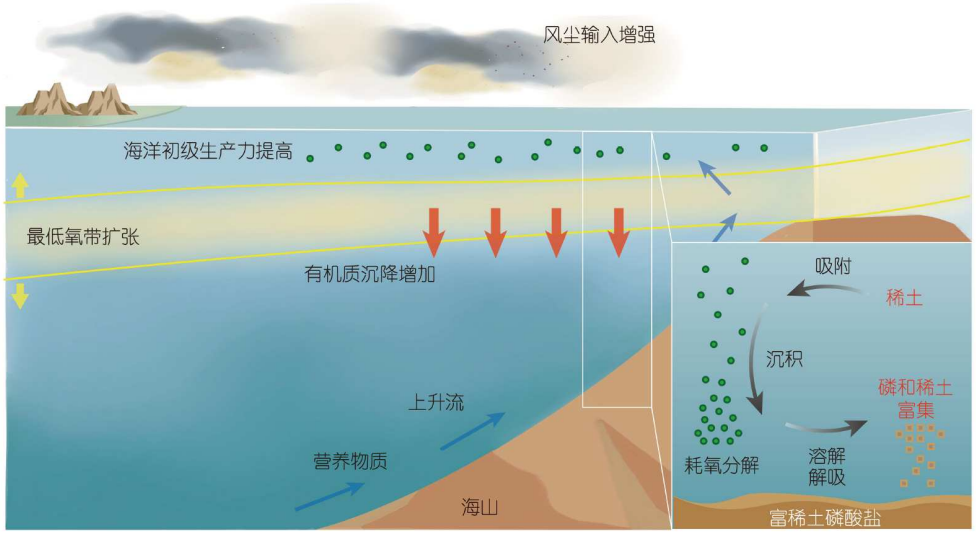


图5 气候变暖背景下的海洋磷酸盐稀土富集模型图。增强的有机质沉积和分解作用促使海洋富稀土磷酸盐形成

度(CCD)之上，其中的铁锰氧化物和黏土矿物含量较低(图2B和S1)，因此两者对稀土富集的贡献较小。海洋磷块岩的形成通常与较高的初级生产力有关，并且该磷块岩中稀土和磷含量之间表现出明显的解耦关系(图4C)，同时与古海洋生产力指标(Zn、Cu和Fe)呈现协同富集特征(图4D)，表明富稀土层是由异常强烈的生物地球化学循环形成的。总体来看，磷块岩反映了一个海洋初级生产力较高的沉积背景，而其中稀土的富集则指示生产力在这一高背景下的进一步升高。地质年代学分析(图2F和4E)进一步支持这些过程在PETM极端温暖气候条件下得到显著放大。该认识也得到了太平洋成磷事件相关研究的支持(彭锦洲等，2025)：在已识别的多个磷化事件(7.6–70.9 Ma)中，形成于PETM时期的CFA(54.9±2.5 Ma)表现出最高的稀土含量。

印度东南海岸发育的第四纪磷块岩Zn、Cu和Ba等元素明显亏损，表明浮游生物有机质分解未能为沉积物提供显著的金属元素输入(Rao等，2002)。因此，这类磷块岩的稀土含量极低(<500 ppm)。这可能是由于其形成于浅海大陆架环境，这些元素在氧化环境下容易再循环回表层海水，难以在沉积物中有效保存(Rao等，2002)。已有研究表明，许多微量元素在氧化环境中倾向于返回水体，而在缺氧条件下能够被高效地固定并富集于沉积物中(Emerson等，1983；Klinkhammer等，1982)。本研究的磷块岩形成于扩张的最低氧带附近(图5)，在这种相对缺氧的环境中，有机质降解过程中释放的元素更容易被保留在沉积物中，而不是再循环回海水中，突显了最低氧带扩张对富稀土磷酸盐形成的重要性。

此外，近期对形成于碳酸盐补偿深度(CCD)之下的深海沉积物研究，也凸显了生物地球化学过程在控制稀土富集方面的重要作用(Fu等，2025；Ren等，2022)。西太平洋Pigafetta盆地沉积物的化学浸取实验表明，沉降的生物颗粒不仅调控了水体中稀土分布，同时也是将稀土输送到海底的重要途径(Ren等，2022)。类似地，对东太平洋两根沉积物柱的综合研究发现，大多数样品中稀土含量与生物成因钡(有机质沉降的指标)呈现协同变化的关系，同时，富稀土沉积物中的磁性矿物组合以生物成因磁铁矿为主(Fu等，2025)。这些结果表明，高海洋初级生产力导致更多的有机质降解，释放大量磷、铁和稀土，不仅促进了稀土的富集，也有利于磁铁矿化石的形成(Fu等，2025)。

本研究提出的模型指出，在异常增强的初级生产力和最低氧带扩张的共同作用下，使更多的有机质降解，从而释放大量磷和稀土，并保留在沉积物中，最终在沉积物中形成富稀土的海洋磷酸盐(CFA和生物磷灰石)。

6 结论

本文系统研究了中太平洋海山于PETM时期形成的富稀土磷块岩，其稀土元素含量可达1 wt.%以上。该磷块岩中REY与Zn、Cu、Fe、U和Mo呈现显著协同变化，表明稀土富集过程与海洋初级生产力增强及最低氧带扩张密切相关。PETM时期大陆风化作用加剧、上升流活动增强以及粉尘输入增加，共同促进了海洋初级生产力的显著提升，进而驱动大量有机质的沉积与分解。在此过程中释放的磷、稀土等元素在海山沉积环境中被有效保留和富集，最终形成富稀土磷块岩。本研究表明，温暖气候条件可显著强化海洋生物地球化学循环，从而促成稀土元素的超常富集；综上，强生物地球化学循环特征可作为识别海洋富稀土磷酸盐成矿及开展资源勘查的重要指示。

致谢 感谢李扬老师、杨武斌老师和杨亚楠老师的指导和帮助。感谢责任编委和两位匿名审稿人提出的宝贵意见。

补充材料 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，详见网络版(http://earthcn.scichina.com)。

参考文献

宫相宽, 陈丹玲, 朱小辉, 等. 2016. 北秦岭西段三叠纪超镁铁岩-正长岩体的确定及其地质意义. 岩石学报, 32: 177–192
彭锦洲, 李登峰, 孙晓明. 2025. 磷酸盐化事件对西太平洋铁锰结壳稀土元素富集的双重影响. 中国科学: 地球科学, 55: 3726–3742
吴盛炜, 樊海峰, 楼法生, 等. 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: 3153–3163
严爽, 高振丽, 杨武斌, 等. 2023. 飞秒激光-电感耦合等离子体质谱联用系统及固体地球科学应用. 地球化学, 52: 531–546
Abels H A, Clyde W C, Gingerich P D, et al. 2012. Terrestrial carbon isotope excursions and biotic change during Palaeogene hyperthermals. Nat Geosci, 5: 326–329
Algeo T J, Morford J, Cruse A. 2012. New applications of trace metals as proxies in marine paleoenvironments. Chem Geol, 306-307: 160–164
Bains S, Norris R D, Corfield R M, et al. 2000. Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback. Nature, 407: 171–174
Behrenfeld M J, Falkowski P G. 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. Limnol Oceanogr, 42: 1–20
Benedetti F, Vogt M, Elizondo U H, et al. 2021. Major restructuring of marine plankton assemblages under global warming. Nat Commun, 12: 5226
Bi D J, Shi X F, Huang M, et al. 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
Briat J F, Dubos C, Gaymard F. 2015. Iron nutrition, biomass production, and plant product quality. Trends Plant Sci, 20: 33–40
Cai Y C, Shi X F, Zhou T C, et al. 2023. Evaluating the contribution of hydrothermal fluids and clay minerals to the enrichment of rare earth

elements and yttrium (REY) in deep-sea sediments. Ore Geol Rev, 161: 105679
Cheisson T, Schelter E J. 2019. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels. Science, 363: 489–493
Chen Z, Ding Z, Tang Z, et al. 2014. Early Eocene carbon isotope excursions: Evidence from the terrestrial coal seam in the Fushun Basin, Northeast China. Geophys Res Lett, 41: 3559–3564
Chew D M, Petrus J A, Kamber B S. 2014. U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. Chem Geol, 363: 185–199
Cumberland S A, Douglas G, Grice K, et al. 2016. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. Earth-Sci Rev, 159: 160–185
Deng Y N, Ren J B, Guo Q J, et al. 2017. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. Sci Rep, 7: 16539
Deng Y N, Guo Q J, Liu C Q, et al. 2022. Early diagenetic control on the enrichment and fractionation of rare earth elements in deep-sea sediments. Sci Adv, 8: eabn5466
Duan J, Cloete R, Loock J C, et al. 2024. Biogenic-to-lithogenic handoff of particulate Zn affects the Zn cycle in the Southern Ocean. Science, 384: 1235–1240
Emerson S, Jacobs L, Tebo B. 1983. The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. In: Wong C S, Boyle E, Bruland K W, et al., eds. Trace Metals in Sea Water. Boston MA: Springer US. 579–608
Fan W X, Zhou J M, Jiang X D. 2025. Carbonate fluorapatite coatings on phillipsite represent a significant sink of phosphorus in abyssal plains of the western Pacific Ocean. Proc Natl Acad Sci, 122: e2407683122
Filippelli G M, Delaney M L. 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. Geochim Cosmochim Acta, 60: 1479–1495
Föllmi K. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. Earth-Sci Rev, 40: 55–124
Fu Y, Huang F, Sun X, et al. 2025. Magnetism as a proxy for sedimentary REY enrichment in the eastern Pacific Ocean and its potential use for identifying deep ocean REY. Geophys Res Lett, 52: e2025GL119177
Guo L C, Xiong S F, Mills B J W, et al. 2024. Acceleration of phosphorus weathering under warm climates. Sci Adv, 10: eadm7773
Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 68: 1265–1279
Hatje V, Schijf J, Johannesson K H, et al. 2024. The global biogeochemical cycle of the rare earth elements. Glob Biogeochem Cycle, 38: e2024GB008125
Hein J R, Koschinsky A, Mikesell M, et al. 2016. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. Minerals, 6: 88
Howarth R W. 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. Annu Rev Ecol Syst, 19: 89–110
Jiang H B, Hutchins D A, Zhang H R, et al. 2024. Complexities of regulating climate by promoting marine primary production with ocean iron fertilization. Earth-Sci Rev, 249: 104675
Jiang X D, Sun X M, Chou Y M, et al. 2020. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe Mn crusts from the Pacific Ocean. Mar Geol, 423: 106135
Jiang X D, Zhao X Y, Sun X M, et al. 2024. Iron fertilization-induced deoxygenation of eastern equatorial Pacific Ocean intermediate waters during the Paleocene-Eocene thermal maximum. Geology, 52: 276–281
Jones E J W, BouDagher-Fadel M K, Thirlwall M F. 2002. An investigation of seamount phosphorites in the Eastern Equatorial Atlantic. Mar Geol, 183: 143–162
Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. Nat Geosci, 4: 535–539
Kender S, Bogus K, Pedersen G K, et al. 2021. Paleocene/Eocene carbon feedbacks triggered by volcanic activity. Nat Commun, 12: 5186
Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. Geochim Cosmochim Acta, 58: 5105–5113
Klinkhammer G, Heggie D T, Graham D W. 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. Earth Planet Sci Lett, 61: 211–219
Li M S, Bralower T J, Kump L R, et al. 2022. Astrochronology of the Paleocene-Eocene thermal maximum on the Atlantic coastal plain. Nat Commun, 13: 5618
Liao J L, Chen J Y, Sun X, et al. 2022. Quantifying the controlling mineral phases of rare-earth elements in deep-sea pelagic sediments. Chem Geol, 595: 120792
Liao J L, Wang D J, Sun X M, et al. 2025. Carbonate fluorapatite pellets in pelagic sediments: Implications for REY enrichment and Nd isotopic signatures in abyssal environments. Earth Planet Sci Lett, 671: 119658
Little S H, Vance D, Lyons T W, et al. 2015. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings. Am J Sci, 315: 77–119
Ma Z, Gray E, Thomas E, et al. 2014. Carbon sequestration during the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum by an efficient biological pump. Nat Geosci, 7: 382–388
McInerney F A, Wing S L. 2011. The Paleocene-Eocene thermal maximum: A perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future. Annu Rev Earth Planet Sci, 39: 489–516
McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. 2005. Authigenic uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. Geochim Cosmochim Acta, 69: 95–108
Nicolo M J, Dickens G R, Hollis C J, et al. 2007. Multiple early Eocene hyperthermals: Their sedimentary expression on the New Zealand continental margin and in the deep sea. Geology, 35: 699–702
Ohta J, Yasukawa K, Nakamura K, et al. 2021. Geological features and resource potential of deep-sea mud highly enriched in rare-earth elements in the Central Pacific Basin and the Penrhyn Basin. Ore Geol Rev, 139: 104440
Papadomanolaki N M, Sluijs A, Slomp C P. 2022. Eutrophication and deoxygenation forcing of marginal marine organic carbon burial during the PETM. Paleoceanog Paleoclimatol, 37: e2021PA004232
Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J Anal At Spectrom, 26: 2508
Pavlova L M, Shumilova L P, Radomskaya V I, et al. 2023. Sorption of rare earth elements by organic matter from aqueous solutions according to experimental data. Dokl Earth Sc, 512: 946–952
Pearson P N, Thomas E. 2015. Drilling disturbance and constraints on the onset of the Paleocene-Eocene boundary carbon isotope excursion in New Jersey. Clim Past, 11: 95–104
Peers G, Quesnel S A, Price N M. 2005. Copper requirements for iron acquisition and growth of coastal and oceanic diatoms. Limnol Oceanogr, 50: 1149–1158
Peng J Z, Li D F, Poulton S W, et al. 2024. Episodic intensification of marine phosphorus burial over the last 80 million years. Nat Commun, 15: 7446
Piepgras D J, Jacobsen S B. 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. Geochim Cosmochim Acta, 56: 1851–1862
Pockalny R, Barth G, Eakins B, et al. 2021. Multiple melt source origin of the Line Islands (Pacific Ocean). Geology, 49: 1358–1362
Rao V P, Michard A, Naqvi S W A, et al. 2002. Quaternary phosphorites off the southeast coast of India. Chem Geol, 182: 483–502

Ren J B, Jiang X X, He G W, et al. 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

Ren J B, He G W, Yang Y, et al. 2024. Ultraselective enrichment of trace elements in seawater by Co-rich ferromanganese nodules. Glob Planet Change, 239: 104498

Ren J B, Yang Y, Zhang L X, et al. 2025. Discovery of dense ferromanganese nodules in the central basin of the South China Sea: Insights into metallogenesis processes and resource potential. Geophys Res Lett, 52: e2025GL115849

Sánchez A, Juárez M, Ortiz-Hernández M C, et al. 2022. Variability of the oxygen minimum zone associated with primary productivity and hydrographic conditions in the Eastern North Pacific during the last 1200 years. Deep-Sea Res Part I-Oceanogr Res Pap, 186: 103810

Schoene B, Bowring S A. 2006. U-Pb systematics of the McClure Mountain syenite: Thermochronological constraints on the age of the $^{40}Ar/^{39}Ar$ standard MMhb. Contrib Miner Petrol, 151: 615–630

Service R F. 2010. Nations move to head off shortages of rare earths. Science, 327: 1596–1597

Shi X F, Fu Y Z, Li B, et al. 2021. Research on deep-sea minerals in China: Progress and discovery (2011–2020). Bull Mineral Petrol Geochem, 40: 305–318

Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. Geochim Cosmochim Acta, 58: 1567–1579

Sluijs A, Brinkhuis H, Schouten S, et al. 2008. Environmental precursors to rapid light carbon injection at the Palaeocene/Eocene boundary. Nature, 450: 1218–1221

Takahashi Y, Hayasaka Y, Morita K, et al. 2015. Transfer of rare earth elements (REE) from manganese oxides to phosphates during early diagenesis in pelagic sediments inferred from REE patterns, X-ray absorption spectroscopy, and chemical leaching method. Geochem J, 49: 653–674

Tang G Q, Li X H, Li Q L, et al. 2020. A new Chinese national reference material (GBW04481) for calcite oxygen and carbon isotopic microanalysis. Surf Interface Anal, 52: 190–196

Toyoda K, Tokonami M. 1990. Diffusion of rare-earth elements in fish teeth from deep-sea sediments. Nature, 345: 607–609

Velasco C A, Jarvis J M, Tfaily M M, et al. 2025. Changes in dissolved natural organic matter composition induced by reaction with U(VI) at acidic and neutral pH. ACS EST Water, 5: 1652–1662

Vermeesch P. 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. Geosci Front, 9: 1479–1493

Westerhold T, Marwan N, Drury A J, et al. 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. Science, 369: 1383–1387

Winckler G, Anderson R F, Jaccard S L, et al. 2016. Ocean dynamics, not dust, have controlled equatorial Pacific productivity over the past 500,000 years. Proc Natl Acad Sci USA, 113: 6119–6124

Xing J Q, Li S, Wei H Y, et al. 2024. Influence of goethite nanophase on rare-earth element patterns and enrichment in marine phosphates during early diagenesis. Chem Geol, 653: 122029

Xing J Q, Deng Y N, Ren J B, et al. 2025. Oxygen minimum-zone expansion controls critical metal enrichment and growth rates in a ferromanganese crust from the Central Pacific Ocean. J Geophys Res-Oceans, 130: e2025JC022450

Yao W S, Millero F J. 1996. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater. Environ Sci Technol, 30: 536–541

Zachos J C, Dickens G R, Zeebe R E. 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. Nature, 451: 279–283

Zhao M Y, Mills B J W, Poulton S W, et al. 2024. Drivers of the global phosphorus cycle over geological time. Nat Rev Earth Environ, 5: 873–889

Zheng Y, Anderson R F, van Geen A, et al. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. Geochim Cosmochim Acta, 64: 4165–4178

Zhou J M, Liu J, Yang S X, et al. 2023. Microstratigraphic geochemical characteristics of ferromanganese crust from central pacific: Implication for the role of Fe and Mn in REY enrichment. Chem Geol, 637: 121665

（责任编委：李超）