



海洋地质与第四纪地质

MARINE GEOLOGY & QUATERNARY GEOLOGY

西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳稀土元素地球化学特征及来源

高晶晶，刘季花，张辉，闫仕娟，汪虹敏，崔菁菁，何连花

Geochemistry and sources of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Caiwei and Xufu seamounts, West Pacific Ocean

GAO Jingjing, LIU Jihua, ZHANG Hui, YAN Shijuan, WANG Hongmin, CUI Jingjing, and HE Lianhua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021071302>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

西太平洋弧后盆地的热液系统及其岩浆环境研究

Seafloor hydrothermal system and its magmatic setting in the western Pacific back-arc basins

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 12

西南印度洋中脊岩石地球化学特征及其岩浆作用研究

A review of studies on the magmatism at Southwest Indian Ridge from petrological and geochemical perspectives

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 126

生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 42

东海陆坡—冲绳海槽水体剖面地球化学特征与指示意义

Geochemistry of the water profiles at the slope of East China Sea and Okinawa Trough and its implications

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 102

华南下扬子区早寒武世幕府山组沉积环境：来自于全岩地球化学的启示

Sedimentary environment of the Lower Cambrian Mufushan Formation in the Lower Yangtze region: Evidence from whole-rock geochemistry

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 82

山东即墨马山粗面英安岩年代学与地球化学特征及其地质意义

Geochronology and geochemistry of Mashan trachydacite, JiMo District, Shandong Province and their geological implications

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 138



关注微信公众号，获得更多资讯信息

高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳稀土元素地球化学特征及来源 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(3): 87-99.
GAO Jingjing, LIU Jihua, ZHANG Hui, et al. Geochemistry and sources of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Caiwei and Xufu seamounts, West Pacific Ocean[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(3): 87-99.

西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳稀土元素地球化学特征及来源

高晶晶^{1,2}, 刘季花^{1,2}, 张辉^{1,2}, 闫仕娟^{1,2}, 汪虹敏^{1,2}, 崔菁菁^{1,2}, 何连花^{1,2}

1. 自然资源部第一海洋研究所, 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

摘要: 利用 X 射线衍射法、等离子体发射光谱法和等离子体质谱法分析了西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳矿物相组成以及常微量元素含量, 探讨稀土元素地球化学特征和物质来源。研究表明, 富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物包括石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石, 同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。富钴结壳的 Mn 和 Fe 含量最高, Mn 含量为 16.20%~26.62%, Fe 含量为 8.56%~18.19%, 老壳层 (IV 和 V) 发生了磷酸盐化作用。富钴结壳的稀土元素明显富集, 轻稀土元素明显高于重稀土元素, 稀土总量为 1 842~2 854 μg/g, 其中, Ce 约占 50%。老壳层中稀土元素含量明显高于新壳层, 这可能与老壳层发生磷酸盐化作用有关。稀土元素配分模式呈现 Ce 正异常/Eu 无异常, 具有明显 Ce 富集特征。富钴结壳的稀土元素与 Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr 具有正相关性关系, 与 Fe、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Pb 和 V 具有负相关性关系, 与 Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn 相关性不明显。利用聚类分析方法, 可以把富钴结壳的元素分成 4 组: ① 磷酸盐组: REE、Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr; ② 亲锰元素组: Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn; ③ 亲铁元素组: Fe、TiO₂、Pb 和 V; ④ 碎屑元素组: Al₂O₃、Na₂O、K₂O 和 MgO。西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳是水成沉积成因, 稀土元素的来源推测为海水中稀土元素随磷酸盐组分共同沉淀而进入富钴结壳, 从而导致稀土元素的富集。

关键词: 富钴结壳; 稀土元素; 地球化学; 来源; 西太平洋

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021071302

Geochemistry and sources of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Caiwei and Xufu seamounts, West Pacific Ocean

GAO Jingjing^{1,2}, LIU Jihua^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, YAN Shijuan^{1,2}, WANG Hongmin^{1,2}, CUI Jingjing^{1,2}, HE Lianhua^{1,2}

1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, MNR, First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China

2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

Abstract: Using the testing methods of XRD, ICP-OES and ICP-MS, the mineral composition, major and minor elements contents of cobalt-rich crusts collecting from the Caiwei Guyot and Xufu Guyot in the West Pacific Ocean have been determined. Based on the data, we discussed in this paper the geochemical characteristics and material sources of the REE. It is observed that the cobalt-rich crust is dominated by the crystalline mineral of vernadites, accompanied by the auxiliary minerals of quartz, plagioclase, potassium feldspar and carbon fluoride apatite. Amorphous ferric minerals also occur in certain amounts in the crusts. In terms of chemical composition, Mn contents change within 16.20%~26.62%, and Fe contents 8.56%~18.19%, which are the highest among the others. Phosphatization is observed in the old crust layers. REE are enriched in the cobalt-rich crusts. LREE are higher than HREE. REE contents are as high as 1 842~2 854 μg/g, in which Ce accounted for nearly 50%. Moreover, it is found that REE contents in the old layers are higher than that in the new layers, and it is believed that phosphatization in the old layers might play an active role in the REE distribution pattern. And REE diagrams show that there are positive Ce anomalies but no Eu anomalies, so Ce is relatively enriched. Meanwhile, REE show positive correlation with Ce, Y, CaO, P₂O₅, Ba and Sr, negative correlation with Fe, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, TiO₂, Pb and V, but no correlation with Mn, Co, Cu, Ni and Zn. By the way, the

资助项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项经费“多金属结核和富钴结壳关键金属分布规律与评价利用”(2021QNLM020003-2); 国际海域资源调查开发“十三五”资源环境课题“合同区海山富钴结壳伴生有用元素成矿机制与多组分综合评价指标体系研究”(DY135-C1-1-04); 国家自然科学基金项目“太平洋富钴铁锰结壳铂族元素赋存状态及其富集机制研究”(40976038)

作者简介: 高晶晶(1980—), 女, 工程师, 主要从事海洋地球化学分析研究, E-mail: gaojingjing8@163.com

收稿日期: 2021-07-13; 改回日期: 2021-09-24. 蔡秋蓉编辑

elements of the cobalt-rich crusts may be classified into four groups by clustering analysis. ① Phosphate group including REE, Ce, Y, CaO, P₂O₅, Ba and Sr. ② Mn group including Mn, Co, Cu, Ni and Zn. ③ Fe group including Fe, TiO₂, Pb and V. ④ Detritus group including Al₂O₃, Na₂O, K₂O and MgO. In conclusion, cobalt-rich crusts from the Caiwei Guyot and Xufu Guyot of the West Pacific Ocean are hydrogenetic in origin, and REE are precipitated together with phosphate group in the seawater, that caused the enrichment of REE in the cobalt-rich crusts.

Key words: cobalt-rich crusts; REE; geochemical; source; West Pacific Ocean

富钴结壳主要由铁、锰氧化物和氢氧化物组成, 分布于最小含氧带以下碳酸盐补偿深度以上, 水深 1 500~4 000 m 的海山、海底高地及岛屿斜坡上^[1-3]。富钴结壳富含 Co、Ni、Cu、稀土元素(REE) 和 Pt 等金属元素, 是一种极具经济价值的海底矿产资源^[4-6]。稀土元素是一组地球化学性质极其相近的元素, 富钴结壳的稀土元素含量高达 1 500~3 000 μg/g^[7-8], 其富集程度远远高于海底沉积物和海水, 通常比深海沉积物和海水中稀土元素含量高 1~8 个数量级^[9-10]。因此, 富钴结壳作为一种重要的海底矿产资源, 受到了各国研究者的极大关注。

富钴结壳主要由水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)和非晶态铁氧/氢氧化物($\text{FeOOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$)构成, 含有少量的石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石等矿物^[11-13]。根据富钴结壳的矿物相种类, 可以将其中的元素进行分类^[14-17]。Koschinsky 等^[18-20]将富钴结壳分成 4 个相态: ①吸附的离子和碳酸盐相; ②锰氧化物相; ③铁氧化物相; ④残渣态(包括硅酸盐、碳氟磷灰石(CFA)和部分结晶的氧化物等)。除了少量碱金属和碱土金属主要富集于吸附态和碳酸盐相中, 其他元素主要富集于锰氧化物相和铁氧化物相中。其中, 磷酸盐化壳层中 Y 主要富集于残渣态和铁氧化物相中, 而未磷酸盐化壳层的残渣态中 Y 含量很低, 大部分富集于铁氧化物相中。Wen 等^[21]对太平洋海山结壳的元素组成进行统计分析, 将元素分为以下 4 组: ①水成组: Mn、Co、Ni、Zn(Cu、Mg、Pb); ②生物组: Fe、Ba、Zn、Cu; ③碎屑组: Si、Al(Fe、K); ④碳氟磷灰石组: Ca、P。富钴结壳是典型水成沉积成因, 稀土元素主要来自水成组。任向文等^[22]通过富钴结壳的元素相关性分析发现, 未磷酸盐化新壳层中稀土元素和 Y 主要富集于锰氧化物态中, 磷酸盐化老壳层中稀土元素和 Y 除了富集于锰氧化物态和铁氧/氢氧化物态外, 主要是以独立于碳氟磷灰石矿物相态存在, 而不是赋存于碳氟磷灰石矿物晶格中, 可能是稀土磷酸盐矿物。因此, 这些研究成果均反映了富钴结壳成矿物质具有多源性。为了深入探讨太平洋海山富钴结壳稀土元素的来源, 本文选取采薇海山和徐福海山 2 块富钴结壳样品为研究对象, 通过等离子体发射光谱法和

等离子体质谱法测定其中的主、微量元素, 探究稀土元素地球化学特征及物质来源问题, 为我国富钴结壳资源综合评价提供理论依据。

1 样品与分析方法

1.1 样品采集与预处理方法

西太平洋麦哲伦海山区的采薇海山 CD16 号和马尔库斯-威克海山区的徐福海山 XD3 号富钴结壳样品, 分别由“大洋一号”考察船在执行大洋 DY105-16A 航次和 DY115-18 航次时采用拖网方式取得。其中, CD16 采样站位位于 15.8 809°N、155.1 688°E, 水深为 1 838 m, 基岩为角砾岩; XD3 采样站位为 19.7 946°N、157.3 160°E, 水深为 2 450 m, 基岩为火山碎屑岩, 具体采样站位见图 1。

富钴结壳样品是 3 层结构的板状结壳, 将富钴结壳样品分割成 4 块, 取 1/4 块样品, 沿结壳剖面方向, 用不锈钢刀依次取得 5 个构造层样品(图 2)。CD16 样品分别标记为 CD16(I)、CD16(II)、CD16(III)、CD16(IV)、CD16(V), XD3 样品分别标记为 XD3(I)、XD3(II)、XD3(III)、XD3(IV)、XD3(V), 具体样品描述见表 1。用玛瑙研钵将样品研磨至 200 目, 置于干净的样品袋中, 备用。

1.2 全岩样品常量元素和稀土元素分析方法

样品放入烘箱 110 °C 干燥 4 h, 置于干燥器冷却至室温。称取样品(50.00±0.50) mg 于溶样罐中, 加入 1.0 mL 硝酸、1.0 mL 盐酸、1.0 mL 氢氟酸, 加盖密闭放入钢套中, 置于烘箱 190 °C 加热溶解 48 h。冷却后置于电热板上 150 °C 蒸干, 加入 1.0 mL 硝酸蒸干(以除去残余的盐酸和氢氟酸), 然后加入 3.0 mL 20% 的盐酸溶液, 1.0 mL 1 μg/g 铒内标溶液, 再次加盖放入钢套中, 置于烘箱于 150 °C 加热溶解 8 h。待冷却后, 用 2% 的硝酸溶液定容至 100 g, 摆匀, 备测。

常量元素用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES Thermo iCAP6300)测定, 稀土元素用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS Thermo X series 2)测定。分析过程中用富钴结壳标准物质 GBW07337、

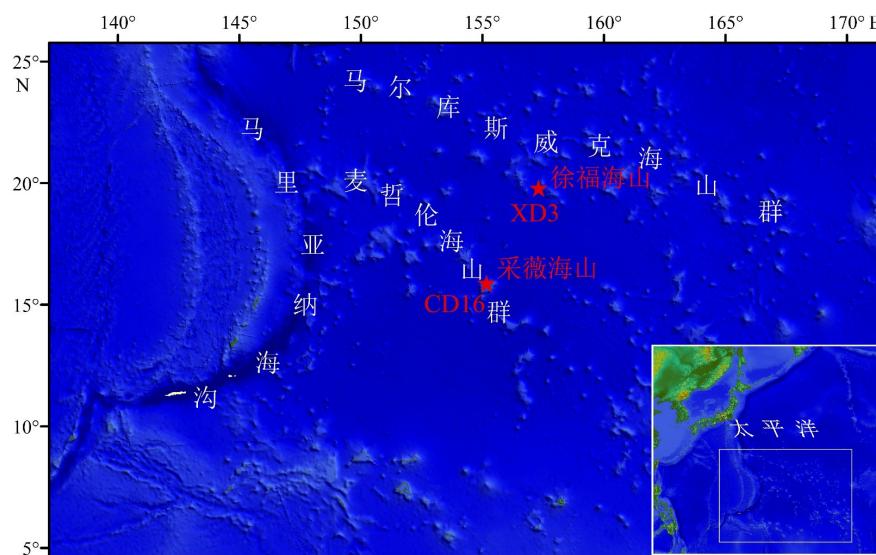


图 1 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品采集站位位置

Fig.1 The sampling location of cobalt-rich crusts samples of CD16 and XD3

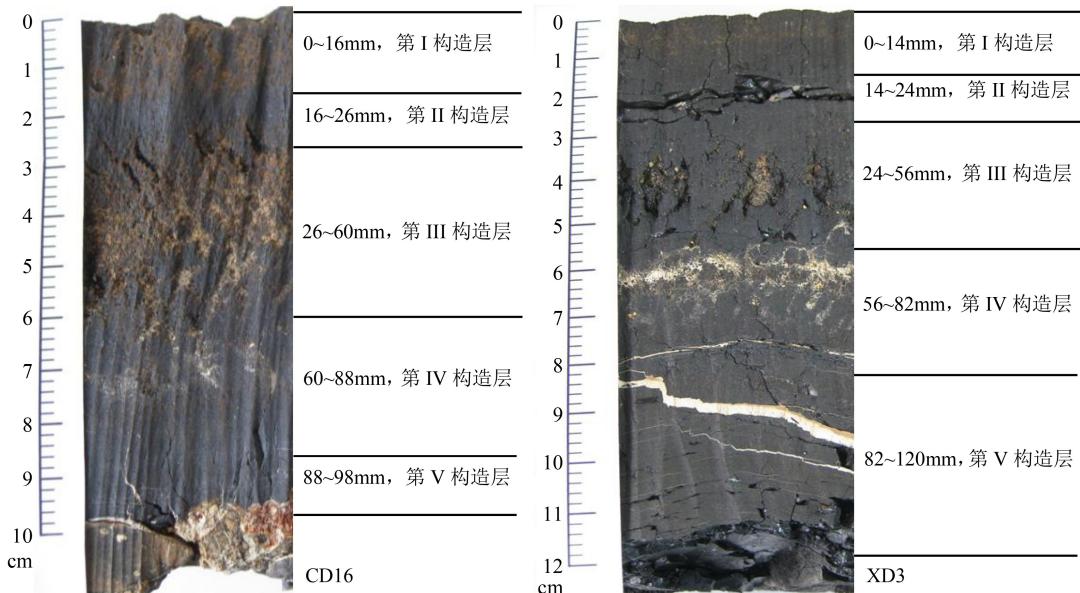


图 2 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品照片及分层取样图

Fig.2 The photos showing the stratification of cobalt-rich crust samples of CD16 and XD3

GBW07338 和 GBW07339 作为监控样品, 控制元素回收率均在 90%~110% 之间, 相对标准偏差均 <5%。样品测试在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。分析所用的硝酸、盐酸、氢氟酸均经二次亚沸蒸馏所得, 分析用水均为二次去离子水。

1.3 样品矿物相鉴定方法

将研磨后的富钴结壳粉末样品, 置入 X 射线粉晶衍射专用载样杯中, 压成薄片, 利用 X 射线粉晶衍射仪 (D/MAX2500HB+/PC 型, 日本理学公司生产) 进行扫描分析。X 射线粉晶衍射分析工作在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 西太平洋海山富钴结壳的矿物学特征

西太平洋采薇海山富钴结壳 CD16 样品和徐福海山 XD3 样品矿物鉴定图谱如图 3 所示。结果显示, 富钴结壳样品不同构造层的矿物组成存在明显差异, 主要表现在以下 5 个方面。

(1) 锰矿物相。富钴结壳主要矿物相为水羟锰矿 (V), 它在 CD16 和 XD3 所有样品中均有发现。水羟锰矿是在强氧化环境下生成的一种水成氧化物,

表1 富钴结壳 CD16 和 XD3 不同构造层样品描述
Table 1 Description of different structural layer in cobalt-rich crust samples CD16 and XD3

样品编号	构造层	深度/mm	样品描述
CD16(I)	第I构造层	0~16	褐黑色, 较致密, 表层葡萄体状突起, 柱状构造
CD16(II)	第II构造层	16~26	黑色, 致密, 柱状构造
CD16(III)	第III构造层	26~60	黄褐色, 疏松, 黏土较多, 树丛状构造
CD16(IV)	第IV构造层	60~88	黑色, 致密, 发育磷酸盐脉, 斑杂状构造
CD16(V)	第V构造层	88~98	亮黑色, 致密, 较多磷酸盐脉, 水平层纹状构造
XD3(I)	第I构造层	0~14	褐黑色, 较致密, 表层鲕粒状突起, 柱状构造
XD3(II)	第II构造层	14~24	黑色, 致密, 柱状构造
XD3(III)	第III构造层	24~56	黄褐色, 疏松, 黏土较多, 树枝状构造
XD3(IV)	第IV构造层	56~82	黑色, 致密, 磷酸盐化严重, 斑杂状构造
XD3(V)	第V构造层	82~120	亮黑色, 致密, 较多磷酸盐脉, 水平纹状构造

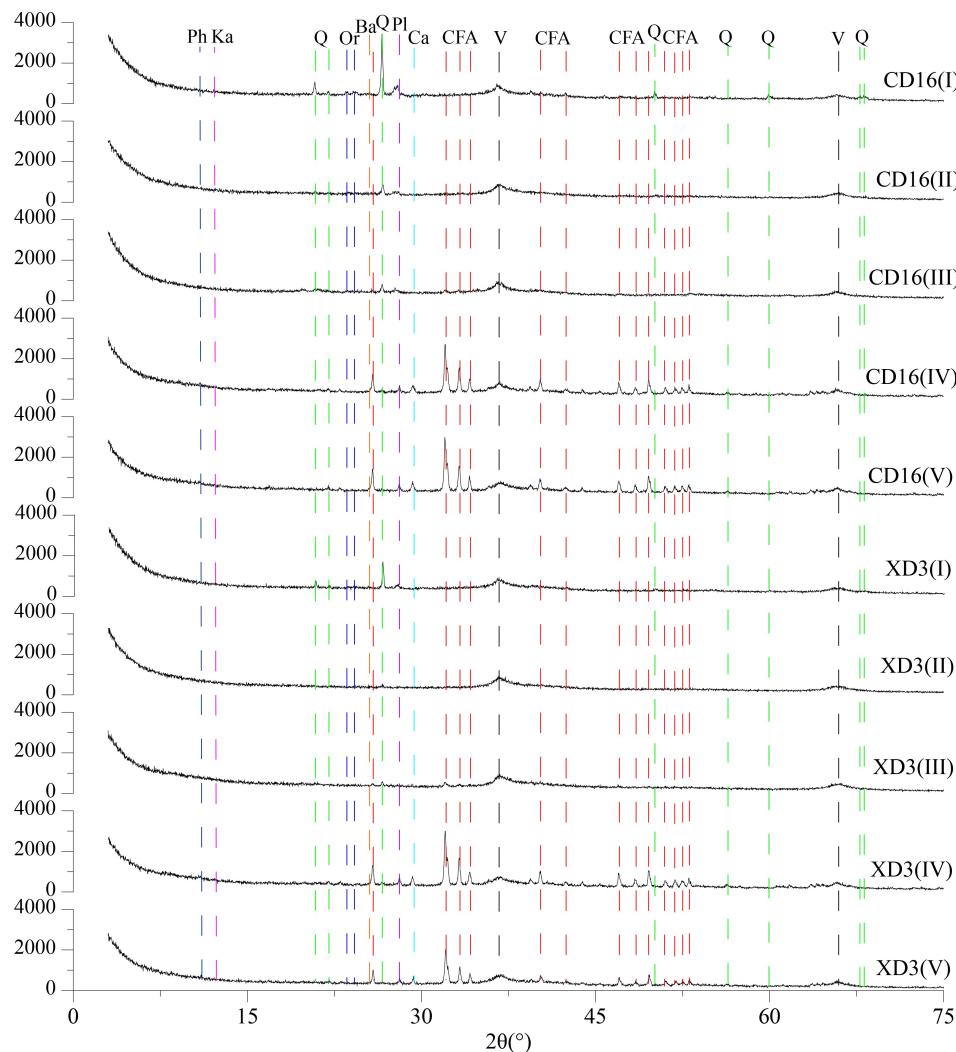


图3 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品 X 射线衍射图谱

V-水羟锰矿, Q-石英, Pl-斜长石, Or-钾长石, CFA-碳氟磷灰石, Ca-方解石, Ph-钙十字沸石, Ka-高岭石, Ba-重晶石。

Fig.3 X-ray diffraction analysis of the cobalt-rich crust samples of CD16 and XD3

V-vernadite, Q-quartz, Pl-plagioclase, Or-orthoclase, CFA-carbonate fluorapatite, Ca-calcite, Ph-phillipsite, Ka-kaolinite, Ba-barite.

此矿物的出现表明富钴结壳的生长环境为氧化环境。另外, 作为典型成岩作用的钡镁锰矿, 没有在富钴结壳样品中出现, 说明富钴结壳基本没有受到成岩作用的影响, 而主要是通过水成沉积作用形成的^[7-8]。

(2) 铁矿物相。富钴结壳 CD16 和 XD3 样品并没有发现铁结晶矿物的衍射峰, 但是衍射谱线的背景值却较强, 结合化学分析结果推断, 富钴结壳中含有大量非晶态的铁氧/氢氧化物($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)^[12-13]。通常, 亚氧化或者微还原环境有利于成岩型铁锰氧化物的生长, 以结晶程度较高的钡镁锰矿和针铁矿矿物为主; 而强氧化环境有利于水成型铁锰氧化物的生长, 在矿物组成上以结晶程度较差的水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物为主^[23]。由此可以推断, 富钴结壳的生长环境是氧化环境。

(3) 碎屑矿物相。富钴结壳主要碎屑矿物有石英(Q)、斜长石(Pl)和钾长石(Or)。CD16 和 XD3 样品新壳层(第 I、II、III 构造层)比老壳层(IV、V 构造层)含有较多的碎屑矿物。其中, 石英含量的多少可以用来表示富钴结壳形成环境的变化^[13], 如陆源碎屑物质对富钴结壳生长的影响。富钴结壳新壳层石英和长石含量较多, 这表明新壳层在此生长时期接受了更多陆源碎屑物质。

(4) 磷灰石。富钴结壳 CD16 和 XD3 样品老壳层(IV、V 构造层)含有较多的碳氟磷灰石(CFA), 而新壳层(第 I、II、III 构造层)几乎没有。碳氟磷灰石的出现, 表示富钴结壳生长初期出现了沉积间断, 是全球海洋发生磷酸盐化事件的记录, 在富钴结壳生长时期, 磷酸盐化事件主要集中在始新世—中新世, 而在 12 Ma 之后, 则无磷酸盐化作用记录^[24]。碳氟磷灰石主要集中在富钴结壳老壳层中, 这说明老壳层在此生长时期受到了磷酸盐化事件的影响。

(5) 其他微量矿物相。富钴结壳微量矿物含量均较低, 接近衍射谱线的背景值。CD16 和 XD3 样品微量矿物包括方解石(Ca)、钙十字沸石(Ph)、高岭石(Ka)和重晶石(Ba)等结晶矿物。

综上所述, 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物包括石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石, 同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物的出现, 推断富钴结壳的生长环境是氧化环境, 新壳层生长时期受到了陆源碎屑物质的影响, 含有较多石英和长石等碎屑矿物, 老壳层生长时期受到了磷酸盐化事件的影响, 含有较多的碳氟

磷灰石矿物。

2.2 西太平洋海山富钴结壳的稀土元素和常量元素特征

西太平洋采薇海山富钴结壳 CD16 样品和徐福海山 XD3 样品的常量元素含量见表 2。结果显示, 在常量元素中 Mn 和 Fe 元素含量最高。其中, Mn 元素含量为 16.20%~26.62%, 平均含量为 20.65%; Fe 元素含量为 8.56%~18.19%, 平均含量为 13.39%; 其次是 CaO 和 P₂O₅, CaO 含量为 2.65%~17.95%, 平均含量为 8.50%, P₂O₅ 含量为 0.78%~10.18%, 平均含量为 4.16%; 再次是 Al₂O₃、MgO、Na₂O、TiO₂ 和 K₂O, 其含量为 0.43%~2.81%; 然后是 Co、Ni、Cu、Pb、Ba 和 Sr, 其含量为 0.09%~0.83%; 而 V 和 Zn 含量最低, 其含量为 452~837 μg/g。

富钴结壳样品 CaO/P₂O₅ 比值为 1.76~4.32, 平均为 2.82, 大于碳氟磷灰石(1.621)和氟磷灰石(1.318)的 CaO/P₂O₅ 比值^[25]。另外, 这两块富钴结壳底部老壳层(IV 和 V)的 CaO 和 P₂O₅ 含量明显较高, CD16 样品新壳层(I、II 和 III)CaO/P₂O₅ 为 2.88~3.85, 老壳层(IV 和 V)CaO/P₂O₅ 均为 1.81, XD3 样品新壳层(I、II 和 III)CaO/P₂O₅ 为 3.25~4.32, 老壳层(IV 和 V)CaO/P₂O₅ 为 1.76 和 1.91, 而太平洋海山磷酸化富钴结壳的 CaO/P₂O₅ 比值一般为 <2^[24], 说明这 2 块富钴结壳样品老壳层(IV 和 V)均发生了磷酸盐化作用。

富钴结壳样品 Mn/Fe 比值为 0.95~2.37, 平均值为 1.66, 相对较低。通常认为, 海底铁锰矿床 Mn/Fe 比值是早期成岩作用的影响指标^[23], Mn/Fe 比值越小, 受水成作用的影响越大, Mn/Fe 比值越大, 受成岩作用的影响越大。因此可以推断, 富钴结壳样品受水成作用影响, 其早期生长环境可能为氧化环境。在富钴结壳成因判别三角图中(图 4)显示水成成因特征, 明显富集 Co、Ni 和 Cu, 基本没有受到海底热液活动和成岩作用的影响。

西太平洋采薇海山富钴结壳 CD16 样品和徐福海山 XD3 样品的稀土元素含量见表 3。由表 3 可知, 富钴结壳的稀土元素明显富集, 老壳层的稀土元素含量明显高于新壳层。稀土总量为 1 223~2 854 μg/g, 平均值为 1 962 μg/g。在所有稀土元素中, Ce 含量明显高于其他稀土元素, Ce 含量为 600~1 459 μg/g, 平均值为 947 μg/g, Ce 含量接近稀土总量的 50%, 富 Ce 是富钴结壳稀土元素的明显特征。轻稀土元素含量为 986~2 286 μg/g, 平均值为 1 546 μg/g; 重稀土元素含量为 237~569 μg/g, 平均

表2 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品常量元素含量
Table 2 Major elements contents of the cobalt-rich crust samples of CD16 and XD3

元素	CD16(I)	CD16(II)	CD16(III)	CD16(IV)	CD16(V)	XD3(I)	XD3(II)	XD3(III)	XD3(IV)	XD3(V)
Mn	16.20	22.78	18.85	18.52	20.26	20.23	24.20	26.62	17.72	21.12
Fe	17.10	16.26	16.62	10.78	8.56	18.19	15.62	11.28	9.71	9.80
CaO	2.65	3.16	3.46	17.12	17.32	2.86	3.37	4.75	17.95	12.39
P ₂ O ₅	0.80	0.82	1.20	9.45	9.59	0.88	0.78	1.43	10.18	6.49
Al ₂ O ₃	1.67	1.49	2.81	1.04	0.66	1.52	1.54	1.98	1.23	0.44
Na ₂ O	2.46	2.57	2.61	2.15	1.97	2.20	2.16	2.28	1.92	1.73
MgO	1.70	1.90	1.97	1.64	1.51	1.73	1.80	2.21	1.55	1.34
TiO ₂	1.89	1.84	1.89	1.38	1.22	1.96	1.75	1.51	1.41	1.62
K ₂ O	0.79	0.60	0.83	0.49	0.47	0.59	0.50	0.72	0.59	0.43
Co	0.43	0.63	0.46	0.40	0.55	0.55	0.62	0.73	0.30	0.58
Ni	0.29	0.44	0.36	0.44	0.42	0.31	0.46	0.78	0.40	0.27
Cu	0.09	0.13	0.12	0.12	0.15	0.15	0.17	0.18	0.13	0.09
Pb	0.18	0.16	0.16	0.12	0.11	0.19	0.17	0.14	0.11	0.15
Ba	0.10	0.14	0.15	0.17	0.19	0.12	0.14	0.17	0.16	0.26
Sr	0.11	0.14	0.13	0.16	0.16	0.14	0.15	0.14	0.14	0.18
V	629	621	561	504	512	621	592	582	452	569
Zn	460	564	597	626	617	502	586	837	545	585
Mn/Fe	0.95	1.40	1.13	1.72	2.37	1.11	1.55	2.36	1.82	2.16
CaO/P ₂ O ₅	3.31	3.85	2.88	1.81	1.81	3.25	4.32	3.32	1.76	1.91

注: 表中元素Mn-Sr单位为%, V-Zn单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

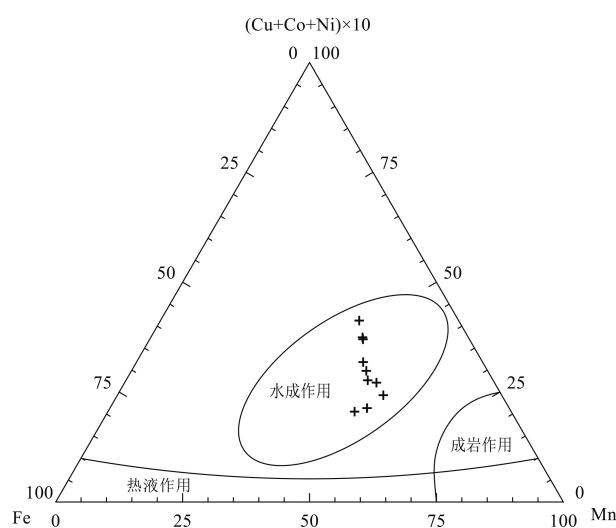


图4 富钴结壳成因判别三角图^[26]

Fig.4 Ternary discrimination diagram for cobalt-rich crusts^[26]

值为415 $\mu\text{g/g}$; LREE/HREE比值为2.99~4.41, 平均值为3.83, 轻稀土元素明显高于重稀土元素, 表现出轻稀土富集特征。

富钴结壳样品Y/Ho比值为17.4~37.6, 平均值为23.9, 均小于海底热液流体的范围(47~93)^[28]。其中, CD16样品新壳层(I、II和III)Y/Ho为17.8~18.9, 老壳层(IV和V)Y/Ho为33.6~37.6; XD3样品新壳层(I、II和III)Y/Ho为17.8~18.5, 老壳层(IV和V)Y/Ho为29.4~29.6, 而太平洋未磷酸盐化富钴结壳Y/Ho为17~22^[28], 说明这两块富钴结壳样品老壳层均发生了磷酸盐化作用。

西太平洋采薇海山CD16和徐福海山XD3富钴结壳的稀土元素进行北美页岩标准化, 其配分曲线见图5。由图5可知, La_N/Yb_N比值为0.90~1.14, 平均值为0.99, 这说明稀土元素配分曲线总体上呈平缓状, 无明显斜率。δCe为1.40~1.90, 平均值为1.67, δCe>1, 表现为明显Ce正异常特征; δEu的范围为0.95~1.02, 平均值为0.99, δEu接近1, Eu呈现不明显异常或者无异常。此外, 西太平洋采薇海山、徐福海山与马绍尔群岛、夏威夷群岛、大西洋、印度洋、中国南海富钴结壳的稀土元素配分曲线

表 3 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品稀土元素含量

Table 3 REE contents of the cobalt-rich crust sample of CD16 and XD3

元素	CD16(I)	CD16(II)	CD16(III)	CD16(IV)	CD16(V)	XD3(I)	XD3(II)	XD3(III)	XD3(IV)	XD3(V)
La	179	220	213	304	323	277	297	286	309	375
Ce	600	752	737	1 078	1 101	820	924	886	1 114	1 459
Pr	33.5	44.2	41.0	47.8	47.9	58.8	65.3	59.7	65.7	76.4
Nd	138	174	162	195	186	235	256	234	261	302
Sm	27.8	35.7	33.3	36.4	35.0	46.8	49.2	47.0	49.6	58.9
Eu	7.18	8.90	8.41	9.48	9.14	11.5	12.1	11.3	12.2	14.6
Gd	34.3	41.8	40.5	50.9	50.8	58.0	58.2	53.1	60.3	68.5
Tb	5.27	6.19	5.89	7.03	6.78	9.31	9.31	8.19	8.71	10.0
Dy	31.3	38.9	37.0	47.3	45.6	54.0	53.5	49.2	50.7	59.3
Ho	6.61	7.78	7.50	10.8	10.2	10.3	11.3	9.6	10.3	11.7
Er	19.4	23.6	21.7	32.6	31.4	32.0	31.6	30.0	29.6	33.7
Tm	2.90	3.53	3.20	4.67	4.73	4.57	4.54	4.22	4.16	4.90
Yb	19.4	23.4	21.0	30.8	31.6	29.7	28.8	26.8	27.1	31.9
Lu	3.02	3.56	3.21	5.00	5.04	4.48	4.35	4.02	4.04	4.76
Y	115	147	131	364	383	191	202	175	306	344
REE	1 223	1 531	1 466	2 223	2 271	1 842	2 007	1 885	2 313	2 854
LREE	986	1 235	1 195	1 670	1 702	1 449	1 604	1 525	1 812	2 286
HREE	237	296	271	553	569	393	404	360	501	569
LREE/HREE	4.15	4.18	4.41	3.02	2.99	3.68	3.97	4.23	3.62	4.02
Y/Ho	17.4	18.9	17.5	33.6	37.6	18.5	17.8	18.2	29.6	29.4
La _N /Yb _N	0.90	0.91	0.98	0.96	0.99	0.90	1.00	1.04	1.10	1.14
δCe	1.67	1.65	1.70	1.90	1.87	1.40	1.44	1.47	1.70	1.87
δEu	1.02	1.01	1.01	0.97	0.95	0.97	0.99	0.99	0.98	1.01

注: 表中元素La-HREE单位为 $\mu\text{g/g}$, 轻稀土元素(LREE)=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu, 重稀土元素(HREE)=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu+Y, $\delta\text{Ce}=2\text{Ce}_N/(\text{La}_N+\text{Pr}_N)$, $\delta\text{Eu}=2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$, La_N、Ce_N、Pr_N、Sm_N、Eu_N、Gd_N均为北美页岩标准化后的值。北美页岩数据引自文献[27]。

(图 5)相比, 均呈现明显 Ce 正异常特征, 说明富钴结壳具有 Ce 明显富集特征。因此, 虽然富钴结壳样品不同构造层和不同海区之间稀土元素含量差别较大, 但稀土元素配分曲线总体上呈平行分布, 配分模式基本一致, 表明控制稀土元素的地球化学行为过程基本是一致的。另外, 与海水的稀土元素配分曲线(图 5)相比, 海水呈现明显 Ce 负异常特征, 富钴结壳稀土元素的配分模式和海水呈现镜像关系, 说明富钴结壳的稀土元素可能来源于海水。

此外, 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品 δCe 与 Nd 相关性和 δCe 与 Y_N/Ho_N 相关性如图 6 所示。在图 6a 中, 富钴结壳 Nd>100 $\mu\text{g/g}$, 含量较高, δCe>1, 呈现 Ce 正异常特征。在图 6b 中, 富钴结壳的 δCe>1, δY<1, 呈现 Ce 正异常、Y 负异常特征。因此, δCe 与 Nd 的相关点和 δCe 与 Y_N/Ho_N

相关点均落在水成沉积成因区, 远离海底热液成因区和成岩作用区^[30]。由此进一步表明, 西太平洋海山富钴结壳是水成沉积成因, 基本没有受海底热液活动和成岩作用的影响。

综上所述, 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳样品 Mn 和 Fe 含量最高, 其次是 CaO、P₂O₅、Al₂O₃、MgO、Na₂O、TiO₂ 和 K₂O, 而 V 和 Zn 含量最低。这两块富钴结壳样品老壳层(IV 和 V)均发生了磷酸盐化作用。富钴结壳样品的稀土元素明显富集, 老壳层(IV 和 V)的稀土元素含量明显高于新壳层, 这可能与老壳层发生磷酸盐化作用有关。轻稀土元素明显高于重稀土元素, 稀土元素配分模式呈现 Ce 正异常、Eu 无异常, 具有明显 Ce 富集特征。西太平洋海山富钴结壳是水成沉积成因, 基本没有受海底热液活动和成岩作用的影响。此外, 虽

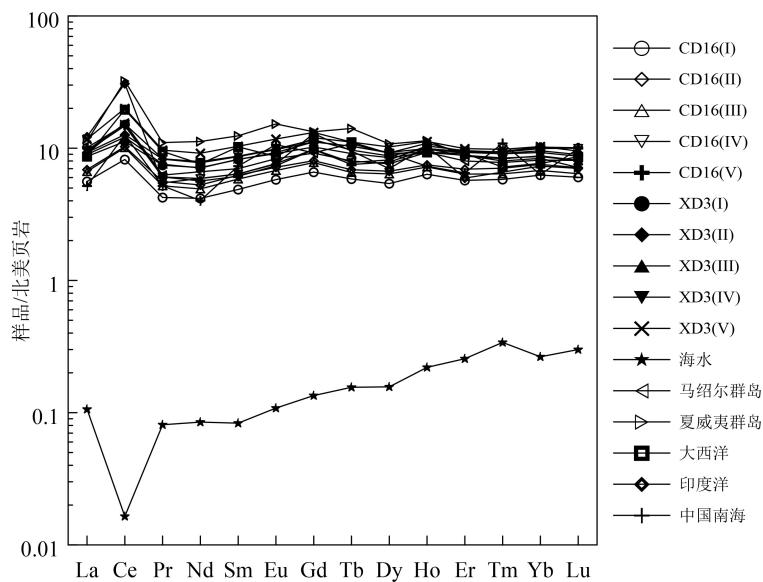
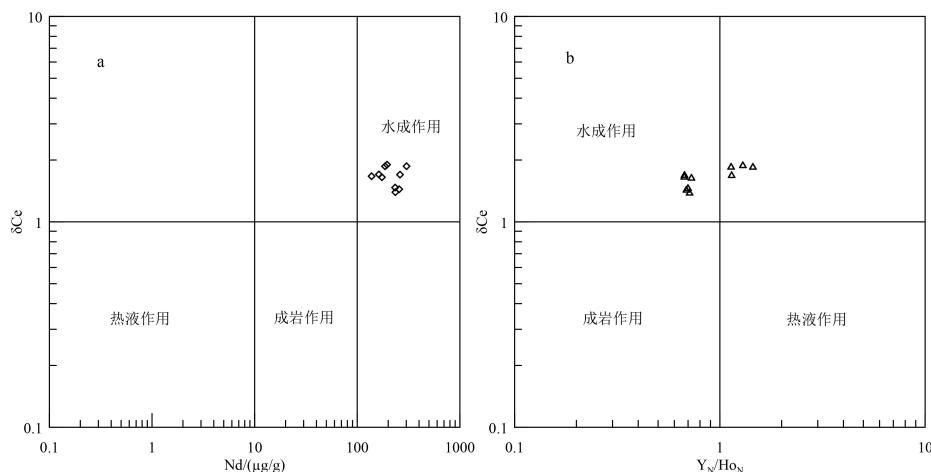


图 5 富钴结壳 CD16 和 XD3 样品稀土元素配分曲线图

海水数据引自文献 [27]，海水 La-Lu 数据均 $\times 10^6$ ；马绍尔群岛、夏威夷群岛、大西洋、印度洋和中国南海数据引自文献 [29]。

Fig.5 REE distribution curves of the cobalt-rich crust samples of CD16 and XD3

The data of seawater were from reference [27], and the data of La-Lu in seawater were multiplied by 10^6 . The data of Marshall Islands, Hawaiian Islands, Atlantic, Indian and the South China Sea were from reference [29].

图 6 富钴结壳特征元素相关性图^[30]

a. δCe 与 Nd 相关性, b. δCe 与 Y_N/Ho_N 相关性。

Fig.6 Correlation diagram of cobalt-rich crusts^[30]

a. Correlation of δCe and Nd, b. Correlation of δCe and Y_N/Ho_N .

然这两块富钴结壳不同构造层之间稀土元素含量差异较大，样品来自不同的区域和水深，但其配分曲线总体上呈平行分布，配分模式基本一致，表明控制稀土元素地球化学行为因素是一致的。

2.3 西太平洋海山富钴结壳的稀土元素和常量元素之间相关性关系

为了探讨西太平洋海山富钴结壳中稀土元素和常量元素之间的相关性关系，对其相关性进行了分析，其相关性关系见图 7。由图可知，REE 与

CaO 、 P_2O_5 、 Ba 、 Sr 、 Mn 与 MgO 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 Ba 、 Sr 、 V 、 Zn 、 Fe 与 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 、 Pb 、 V ，存在正相关性；REE 与 Fe 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 、 Pb 、 V 、 Mn 与 CaO 、 P_2O_5 ， Fe 与 CaO 、 P_2O_5 、 Ni 、 Ba 、 Sr 、 Zn ，存在负相关性；REE 与 Mn 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Mn 与 Fe 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 Pb ， Fe 与 Co 、 Cu ，相关性不明显。由此可见，富钴结壳的稀土元素与 CaO 、 P_2O_5 、 Ba 和 Sr 之间存在一定的联系。

为了进一步探讨西太平洋海山富钴结壳中稀

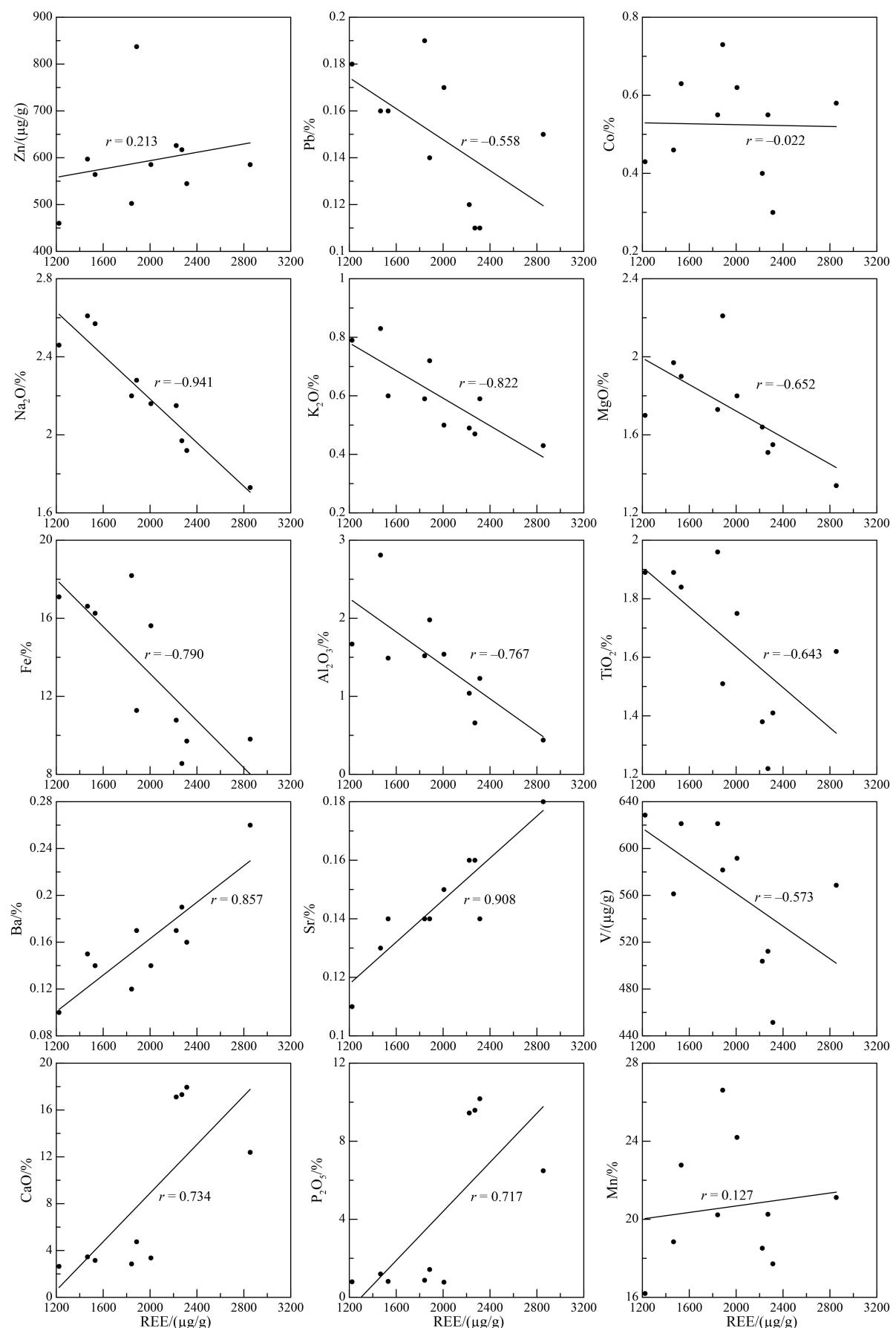


图 7 富钴结壳稀土元素和常量元素之间相关性关系图

Fig.7 Correlation plots of REE and major elements in the cobalt-rich crusts

土元素和常量元素之间的相关性关系,利用SPSS软件计算了稀土元素和常量元素之间的相关系数,其相关系数矩阵如表4所示。由表可知,REE与Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba和Sr相关系数分别是0.988、0.872、0.734、0.717、0.857和0.908,具有正相关性关系,REE与Fe、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Pb和V相关系数分别是-0.790、-0.767、-0.941、-0.822、-0.652、-0.643、-0.558和-0.573,具有负相关性关系,REE与Mn、Co、Cu、Ni和Zn相关系数分别是0.127、-0.022、-0.015、-0.050和0.213,相关性不明显。Mn与MgO、Co、Cu、Ni、Ba、Sr、V、Zn相关系数分别是0.535、0.901、0.727、0.735、0.211、0.288、0.301和0.720,具有正相关性关系,Mn与CaO和P₂O₅相关系数分别是-0.322、-0.365,具有负相关性关系,而Mn与Fe、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、TiO₂、Pb、REE、Ce和Y相关性不明显。Fe与Al₂O₃、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Pb和V相关系数分别是0.634、

0.746、0.545、0.442、0.941、0.902和0.775,具有正相关性关系,Fe与CaO、P₂O₅、Ba、Sr、Zn、REE、Ce和Y相关系数分别是-0.879、-0.859、-0.761、-0.659、-0.461、-0.790、-0.804和-0.852,具有负相关性关系,而Fe与Mn、Co、Cu和Ni相关性不明显。Al₂O₃与Fe、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Cu、Ni、Pb和V相关系数分别是0.634、0.815、0.876、0.815、0.565、0.209、0.258、0.422和0.324,具有正相关性关系,Al₂O₃与CaO、P₂O₅、Ba、Sr、REE、Ce和Y相关系数分别是-0.674、-0.668、-0.590、-0.724、-0.767、-0.762和-0.813,具有负相关性关系,而Al₂O₃与Mn、Co和Zn相关性不明显。

综上所述,西太平洋海山富钴结壳的REE与CaO、P₂O₅、Ba和Sr具有正相关性关系,与Fe、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Pb和V具有负相关性关系,而与Mn、Co、Cu、Ni和Zn相关性不明显。由此可见,富钴结壳的稀土元素可能赋存于磷酸盐组

表4 富钴结壳元素之间相关系数矩阵
Table 4 Element Correlation matrix of the cobalt-rich crusts

元素	Mn	Fe	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Co	Cu	Ni	Ba	Sr	Pb	V	Zn	Y	Ce	REE
Mn	1																			
Fe	-0.061	1																		
CaO	-0.322	-0.879**	1																	
P ₂ O ₅	-0.365	-0.859**	0.999**	1																
Al ₂ O ₃	0.077	0.634*	-0.674*	-0.668*	1															
Na ₂ O	0.003	0.746*	-0.719*	-0.710*	0.815**	1														
K ₂ O	-0.169	0.545	-0.592	-0.577	0.876**	0.776**	1													
MgO	0.535	0.442	-0.655*	-0.673*	0.815**	0.742*	0.665*	1												
TiO ₂	-0.038	0.941**	-0.882**	-0.862**	0.565	0.621	0.514	0.340	1											
Co	0.901**	0.113	-0.493	-0.529	0.051	0.115	-0.093	0.471	0.155	1										
Cu	0.727*	-0.028	-0.155	-0.184	0.209	0.032	-0.075	0.552	-0.192	0.536	1									
Ni	0.735*	-0.263	-0.065	-0.105	0.258	0.139	0.141	0.705*	-0.355	0.526	0.742*	1								
Ba	0.211	-0.761*	0.575	0.554	-0.590	-0.711*	-0.591	-0.478	-0.544	0.168	-0.177	0.007	1							
Sr	0.288	-0.659*	0.583	0.560	-0.724*	-0.756*	-0.875**	-0.534	-0.539	0.214	0.029	-0.022	0.869**	1						
Pb	0.076	0.902**	-0.895**	-0.882**	0.422	0.491	0.376	0.289	0.945**	0.311	-0.087	-0.307	-0.509	-0.442	1					
V	0.301	0.775**	-0.899**	-0.899**	0.324	0.541	0.332	0.401	0.808**	0.590	-0.003	-0.073	-0.406	-0.369	0.903**	1				
Zn	0.720*	-0.461	0.091	0.049	0.137	-0.053	0.014	0.532	-0.462	0.551	0.582	0.897**	0.381	0.278	-0.409	-0.174	1			
Y	-0.141	-0.852**	0.930**	0.921**	-0.813**	-0.838**	-0.806**	-0.721*	-0.833**	-0.255	-0.074	-0.099	0.704*	0.806**	-0.758*	-0.738*	0.121	1		
Ce	0.075	-0.804**	0.740*	0.725*	-0.762*	-0.912**	-0.782**	-0.679*	-0.630	-0.048	-0.137	-0.101	0.911**	0.906**	-0.569	-0.569	0.195	0.863**	1	
REE	0.127	-0.790**	0.734*	0.717*	-0.767**	-0.941**	-0.822**	-0.652*	-0.643*	-0.022	-0.015	-0.050	0.857**	0.908**	-0.558	-0.573	0.213	0.872**	0.988**	1

注: 相关系数为Pearson简单系数, n=10; **表示置信度P为99%; *表示置信度P为95%。

中, 而不是铁锰元素组和碎屑元素组中。

2.4 西太平洋海山富钴结壳的成矿物质来源

为了揭示富钴结壳的成矿物质来源, 利用 SPSS 软件对太平洋采薇海山和徐福海山的富钴结壳样品开展了常微量元素因子分析。通过 KMO 检验和 Bartlett 球形检验判断, 富钴结壳的元素数据符合因子分析要求。由方差贡献表(表 5)可知, 主成份分析中特征根大于 1 的有 3 个主因子, 2 个具有正负二重性, 其累计方差贡献达到 90.79%, 这说明富钴结壳形成经历了非常复杂的成矿过程, 表现出多期多源成矿特点^[3]。

主成份分析(表 5)发现, 第 1 组主因子 F1 具有正负二重性, REE、Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr 呈正相关性, 而 Al₂O₃、Na₂O、K₂O 和 MgO 具有负相关性, 这表明生物组和碎屑组之间有互相抑制作用。第 2 组主因子 F2 具有正负二重性, Fe、TiO₂、Pb 和 V 具有正相关性, 而 CaO 和 P₂O₅ 具有负相关性, 这表明铁元素

表 5 富钴结壳元素因子分析及方差贡献

Table 5 Element factor analysis and variance contribution of the cobalt-rich crusts

元素	成份		
	F1	F2	F3
Sr	0.93	-0.17	0.16
K ₂ O	-0.90	0.13	0.02
REE	0.90	-0.36	0.04
Ce	0.90	-0.37	-0.01
Al ₂ O ₃	-0.85	0.22	0.22
Na ₂ O	-0.85	0.35	0.09
Ba	0.81	-0.26	0.15
Y	0.75	-0.62	-0.10
MgO	-0.69	0.22	0.68
V	-0.21	0.93	0.09
Pb	-0.27	0.93	-0.15
TiO ₂	-0.42	0.84	-0.24
CaO	0.50	-0.84	-0.19
P ₂ O ₅	0.48	-0.84	-0.23
Fe	-0.58	0.76	-0.20
Ni	-0.19	-0.24	0.93
Mn	0.22	0.31	0.91
Zn	0.06	-0.28	0.91
Cu	-0.08	-0.02	0.80
Co	0.22	0.56	0.76
特征值	7.67	5.97	4.52
方差贡献/%	38.34	29.84	22.62
累计方差贡献/%	38.34	68.17	90.79

组与磷酸盐组之间有互相抑制作用。第 3 组主因子 F3 具有正相关性, Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn 具有正相关性, Co、Cu、Ni 和 Zn 等元素富集在锰元素相。

为了进一步确定富钴结壳的稀土元素来源, 对其元素进行聚类分析, 聚类谱图见图 8。采用分层聚类法, 选择出 4 个聚类中心, 当距离为 8 时, 可以将元素分成 4 组: ①REE、Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr; ②Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn; ③Fe、TiO₂、Pb 和 V; ④Al₂O₃、Na₂O、K₂O 和 MgO。因此, 富钴结壳中元素组合可以分为以下 4 类: 亲锰元素组、亲铁元素组、磷酸盐组、碎屑元素组。

在富钴结壳中, 亲锰元素组主要包括 Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn, 它们共同组成锰氧化物相。富钴结壳的 Mn 以水羟锰矿形式存在, Co、Ni、Cu、Zn 等元素可以胶体吸附方式富集于锰氧化物相中^[32-33]。亲铁元素组主要包括 Fe、TiO₂、Pb 和 V, 它们共同组成铁氧化物相。富钴结壳的 Fe 以铁氧/氢氧化物形式存在, Ti、Pb 和 V 等元素可以胶体吸附方式富集于铁氧化物相中^[34-35]。碎屑元素组主要包括 Al₂O₃、Na₂O、K₂O 和 MgO 等, 它们是硅铝酸盐的主要成分, 主要来源于陆源碎屑物质的输入^[36-37]。磷酸盐组主要包括 REE、Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr, 磷酸盐组的出现, 表示富钴结壳样品发生了磷酸盐化作用。由于西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳是水成沉积成因, 其稀土元素除了来自海水外, 还与海水磷酸盐组分有着密切关系^[38-40]。因此, 富钴结壳稀土元素的来源推测为海水中稀土元素随磷

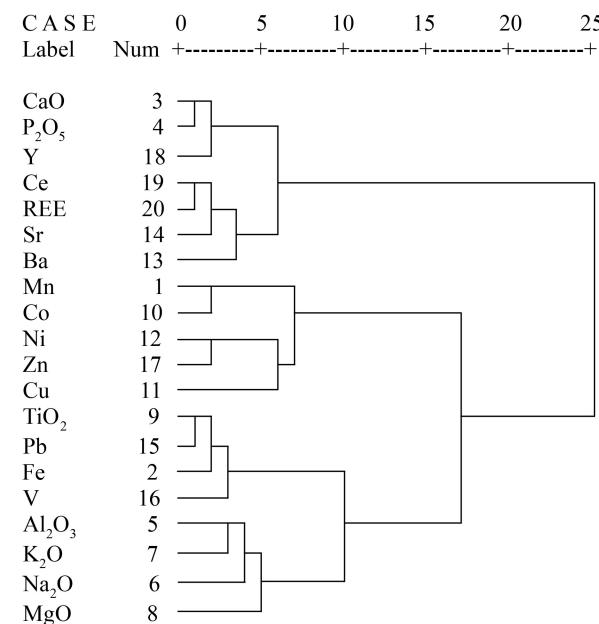


图 8 富钴结壳元素聚类谱图

Fig.8 Element clustering spectrum of the cobalt-rich crusts

酸盐组分共同沉淀而进入富钴结壳，从而导致稀土元素的富集。

3 结论

(1) 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿，次要矿物包括石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石，同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。新壳层生长时期受到了陆源碎屑物质的影响，含有较多石英和长石等碎屑矿物，老壳层生长时期受到了磷酸盐化事件的影响，含有较多的碳氟磷灰石矿物。

(2) 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳的 Mn 和 Fe 含量最高，Mn 含量为 16.20%~26.62%，Fe 含量为 8.56%~18.19%，老壳层(IV 和 V)发生了磷酸盐化作用。富钴结壳的稀土元素明显富集，稀土总量为 1 842~2 854 μg/g，其中 Ce 约占 50%。老壳层中稀土元素含量明显高于新壳层，这可能与老壳层发生磷酸盐化作用有关。轻稀土元素明显高于重稀土元素，呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常，具有明显 Ce 富集特征。

(3) 西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳的稀土元素与 Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr 具有正相关性关系，与 Fe、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、MgO、TiO₂、Pb 和 V 具有负相关性关系，与 Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn 相关性不明显。富钴结壳的稀土元素可能赋存于磷酸盐组中。

(4) 利用聚类分析方法，可以把富钴结壳的元素分成 4 组：①磷酸盐组：REE、Ce、Y、CaO、P₂O₅、Ba 和 Sr；②亲锰元素组：Mn、Co、Cu、Ni 和 Zn；③亲铁元素组：Fe、TiO₂、Pb 和 V；④碎屑元素组：Al₂O₃、Na₂O、K₂O 和 MgO。西太平洋采薇海山和徐福海山富钴结壳是水成沉积成因，稀土元素的来源推测为海水中稀土元素随磷酸盐组分共同沉淀而进入富钴结壳，从而导致稀土元素的富集。

参考文献 (References)

- [1] Marino E, González F J, Somoza L, et al. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 41-61.
- [2] Josso P, Rushton J, Lustig P, et al. Late Cretaceous and Cenozoic paleoceanography from north-east Atlantic ferromanganese crust microstratigraphy [J]. *Marine Geology*, 2020, 422: 106122.
- [3] Gueguen B, Rouxel O, Fouquet Y. Nickel isotopes and rare earth ele-
- ments systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits [J]. *Chemical Geology*, 2021, 560: 119999.
- [4] Azami K, Hirano N, Machida S, et al. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 224-233.
- [5] Zawadzki D, Maciąg Ł, Kotliński R A, et al. Geochemistry of cobalt-rich ferromanganese crusts from the Perth Abyssal Plain (E Indian Ocean) [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 101: 520-531.
- [6] Astakhova N V. Noble metals in ferromanganese crusts from marginal seas of the Northwest Pacific [J]. *Marine Geology*, 2017, 57(4): 618-627.
- [7] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules [M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2014: 273-291.
- [8] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [9] Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, et al. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 68: 97-116.
- [10] Konstantinova N, Hein J R, Mizell K, et al. Changes in sediment source areas to the Amerasia Basin, Arctic Ocean, over the past 5.5 million years based on radiogenic isotopes (Sr, Nd, Pb) of detritus from ferromanganese crusts [J]. *Marine Geology*, 2020, 428: 106280.
- [11] Jiang X D, Sun X M, Chou Y M, et al. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean [J]. *Marine Geology*, 2020, 423: 106135.
- [12] Novikov G V, Mel'nikov M E, Bogdanova O Y, et al. Nature of Co-bearing ferromanganese crusts of the Magellan seamounts (Pacific Ocean): communication 1. Geology, mineralogy, and geochemistry [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2014, 49(1): 1-22.
- [13] Hein J R, Conrad T, Mizell K, et al. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 110: 1-19.
- [14] Surya P L, Ray D, Nagender N B, et al. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron [J]. *Chemical Geology*, 2020, 549: 119679.
- [15] Mikhailik P E, Mikhailik E V, Zarubina N V, et al. Distribution of rare-earth elements and yttrium in hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan (from phase analysis results) [J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, 58(12): 1530-1542.
- [16] Khanchuk A I, Mikhailik P E, Mikhailik E V, et al. Peculiarities of the distribution of rare-earth elements and yttrium in mineral phases of the ferromanganese crusts from the Detroit Guyot (Pacific Ocean) [J]. *Doklady Earth Sciences*, 2015, 465(4): 1243-1247.
- [17] Mohwinkel D, Kleint C, Koschinsky A. Phase associations and potential selective extraction methods for selected high-tech metals from ferromanganese nodules and crusts with siderophores [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 43: 13-21.

- [18] Koschinsky A, Hein J R, Kraemer D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach [J]. *Chemical Geology*, 2020, 539: 119426.
- [19] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation [J]. *Marine Geology*, 2003, 198 (3-4): 331-351.
- [20] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (24): 5113-5132.
- [21] Wen X, De Carlo E H, Li Y H. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implications for crust genesis [J]. *Marine Geology*, 1997, 136 (3-4): 277-297.
- [22] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群MK海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2011, 41 (3): 707-714. [REN Xiangwen, SHI Xuefa, ZHU Aimei, et al. Existing phase of rare earth elements in Co-rich Fe-Mn crusts from seamount MK of Magellan Seamount cluster [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2011, 41 (3): 707-714.]
- [23] 杨胜雄, 龙晓军, 祁奇, 等. 西太平洋富钴结壳矿物学和地球化学特征: 以麦哲伦海山和马尔库斯-威克海山富钴结壳为例[J]. 中国海洋大学学报, 2016, 46 (2): 105-116. [YANG Shengxiong, LONG Xiaojun, QI Qi, et al. The mineralogical and geochemical characteristics of co-rich crusts from the western Pacific: Taking the co-rich crusts from Magellan and Marcus-wake seamounts as an example [J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, 46 (2): 105-116.]
- [24] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义[J]. 地球科学, 2016, 41 (10): 1745-1757. [REN Jiangbo, HE Gaowen, YAO Huiqiang, et al. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from west Pacific Ocean seamounts [J]. Earth Science, 2016, 41 (10): 1745-1757.]
- [25] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 西太平洋海山磷酸盐的常量、微量和稀土元素地球化学研究[J]. *地质论评*, 2002, 48 (5): 534-541. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, YANG Yi, et al. Research on geochemical characteristics of major, trace and Rare-Earth Elements in phosphates from the west Pacific Seamounts [J]. *Geological Review*, 2002, 48 (5): 534-541.]
- [26] Bonatti E, Kraemer T F, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[C]//Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Palisades: Lamont Doherty Geological Observatory of Columbia University, 1972: 149-166.
- [27] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1-535. [WANG Zhonggang, YU Xueyuan, ZHAO Zhenhua, et al. Rare earth elements geochemistry[M]. Beijing: Science Publishing House, 1989: 1-535.]
- [28] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. *中国地质*, 2011, 38 (2): 462-472. [HE Gaowen, SUN Xiaoming, YANG Shengxiong, et al. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean [J]. *Geology in China*, 2011, 38 (2): 462-472.]
- [29] 崔迎春, 刘季花, 任向文, 等. 中太平洋M海山富钴结壳稀土元素地
球化学[J]. *中国稀土学报*, 2008, 26 (6): 760-768. [CUI Yingchun, LIU Jihua, REN Xiangwen, et al. Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid-Pacific M Seamount [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26 (6): 760-768.]
- [30] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [31] 何高文, 薛婷, 孙晓明, 等. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及其地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24 (2): 125-129. [HE Gaowen, XUE Ting, SUN Xiaoming, et al. The elemental association characteristics and the geological significance of cobalt-rich Nodules in the west Pacific Ocean [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24 (2): 125-129.]
- [32] Halbach P E, Jahn A, Cherkashov G. Marine co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources[M]//Sharma R. Deep-Sea Mining. Cham: Springer, 2017: 65-140.
- [33] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43 (1): 37-47.
- [34] 高晶晶, 刘季花, 李先国, 等. 富钴结壳中稀土元素化学相态分析方法及其应用[J]. 分析化学, 2015, 43 (2): 1895-1900. [GAO Jingjing, LIU Jihua, LI Xianguo, et al. Chemical phase analysis of rare earth elements in cobalt-rich crusts and its application [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43 (2): 1895-1900.]
- [35] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋海山富钴结壳中铂族元素赋存状态与富集机理[J]. 海洋学报, 2019, 41 (8): 115-124. [GAO Jingjing, LIU Jihua, Zhang Hui, et al. Occurrence phase and enrichment mechanism of platinum group elements in the Pacific cobalt-rich Crusts [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 41 (8): 115-124.]
- [36] Hein J R. Cobalt-rich ferromanganese crusts: Global distribution, composition, origin and research activities[C]//Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area. Kingston Jamaica: International Seabed Authority, 2004: 188-256.
- [37] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[M]//Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton: CRC Press, 2000: 239-279.
- [38] Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (19): 4079-4094.
- [39] Pan J H, De Carlo E H, Yang Y, et al. Effect of phosphatization on element concentration of cobalt-rich ferromanganese crusts [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79 (3): 349-355.
- [40] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 磷酸盐化作用对富钴结壳中稀土元素的影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37 (2): 33-43. [REN Jiangbo, HE Gaowen, YAO Huiqiang, et al. The effects of phosphatization on the REY of co-rich Fe-Mn crusts [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37 (2): 33-43.]