



# 海洋地质与第四纪地质

MARINE GEOLOGY & QUATERNARY GEOLOGY

## 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳物质组成特征及成因机制

丁 雪, 刘 佳, 杨慧良, 赵京涛, 黄 威, 李攀峰, 宋维宇, 郭建卫, 虞义勇, 崔汝勇, 胡邦琦

**Composition characteristics and genetic mechanism of ferromanganese crusts in the southern section of the Kyushu-Palau Ridge**

DING Xue, LIU Jia, YANG Huiliang, ZHAO Jingtao, HUANG Wei, LI Panfeng, SONG Weiyu, GUO Jianwei, YU Yiyong, CUI Ruyong, and HU Bangqi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023053101>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 九州-帕劳海脊两侧深海盆地浅部地层结构特征与分析

Characteristics of the stratigraphic architectures of the shallow sections in deep sea basin on both sides of Kyushu-Palau ridge  
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 14

#### 九州-帕劳海脊南段的深部结构探测及对板块俯冲起始机制的可能启示

Seismic detection of deep structure for Southern Kyushu-Palau Ridge and its possible implications for subduction initiation  
海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(5): 98

#### 南海东部管事海山铁锰结壳的矿物组成和地球化学特征

Mineralogy and geochemistry of ferromanganese crusts from Guanshi Seamount in the eastern South China Sea  
海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(3): 94

#### 西太平洋Kocebu海山铁锰结壳稀土元素地球化学特征

Geochemistry of rare earth elements and yttrium in ferromanganese crusts from Kocebu Guyot in the Western Pacific  
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 210

#### 帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核的地球化学特征和成因类型

Geochemical characteristics and genesis of the ferromanganese nodules in the middle western margin of the Parece Vela Basin  
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 199

#### 西太平洋深海沉积物孔隙水稀土元素地球化学特征及意义

Rare earth element geochemistry characteristics and implications of pore-water from deep sea sediment in Western Pacific Ocean  
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 75



关注微信公众号，获得更多资讯信息

丁雪, 刘佳, 杨慧良, 等. 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳物质组成特征及成因机制 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(4): 105-115.  
DING Xue, LIU Jia, YANG Huiliang, et al. Composition characteristics and genetic mechanism of ferromanganese crusts in the southern section of the Kyushu-Palau Ridge[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(4): 105-115.

# 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳物质组成特征及成因机制

丁雪<sup>1</sup>, 刘佳<sup>1,2</sup>, 杨慧良<sup>1,2</sup>, 赵京涛<sup>1,3</sup>, 黄威<sup>1</sup>, 李攀峰<sup>1</sup>, 宋维宇<sup>1</sup>, 郭建卫<sup>1</sup>, 虞义勇<sup>1</sup>,  
崔汝勇<sup>1</sup>, 胡邦琦<sup>1,2,3</sup>

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237

2. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100

3. 山东科技大学地球科学与工程学院, 青岛 266590

**摘要:**铁锰结壳(又称富钴结壳、多金属结壳)富含Co、Cu、Mn、Ni、Ti、V、REE、Y和Zn等人类日常生活和高新技术产业亟需的关键金属,是一种重要的战略性矿产资源。本文对九州-帕劳海脊南段水深1900~2600 m处获得的9个站位铁锰结壳样品进行了矿物学和地球化学研究,分析了铁锰结壳的矿物组成、主微量元素和稀土元素含量,并进一步探讨了铁锰结壳的成因类型。结果表明,研究区铁锰结壳的矿物组成以水羟锰矿为主,同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物; Mn、Fe、Co、Ni、Cu平均含量分别为16.15%、15.38%、0.32%、0.33%、0.10%; CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>均值为5.93,表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳样品均未发生磷酸盐化作用;铁锰结壳明显富集稀土元素(含Y, REYs),平均含量为1194 μg/g,轻稀土显著富集,稀土元素经后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化后配分模式整体相对平坦,呈现Ce正异常而Eu无异常,与海水呈现镜像关系,说明铁锰结壳稀土元素主要来源于海水。铁锰结壳的矿物组成和元素判别图均表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳属于水成型,未受明显的成岩作用影响。

**关键词:**铁锰结壳; 地球化学; 矿物学; 成因; 九州-帕劳海脊南段

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI: [10.16562/j.cnki.0256-1492.2023053101](https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023053101)

## Composition characteristics and genetic mechanism of ferromanganese crusts in the southern section of the Kyushu-Palau Ridge

DING Xue<sup>1</sup>, LIU Jia<sup>1,2</sup>, YANG Huiliang<sup>1,2</sup>, ZHAO Jingtao<sup>1,3</sup>, HUANG Wei<sup>1</sup>, LI Panfeng<sup>1</sup>, SONG Weiyu<sup>1</sup>, GUO Jianwei<sup>1</sup>, YU Yiyong<sup>1</sup>, CUI Ruyong<sup>1</sup>, HU Bangqi<sup>1,2,3</sup>

1. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266237, China

2. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

3. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

**Abstract:** Ferromanganese crusts (also known as cobalt-rich crusts or polymetallic crusts) are important strategic resources of minerals rich in key metals (Co, Cu, Mn, Ni, Ti, V, REE, Y, and Zn), which is essential for both human being's daily life and high-tech industries. We conducted mineralogical and geochemical analyses of nine ferromanganese crust stations obtained from depths of 1900~2600 m in the southern section of the Kyushu-Palau Ridge, analyzed the mineral composition, major and trace element contents, and rare earth element (REE) contents of the ferromanganese crusts, and explored their genetic types. Results show that the mineral composition of the ferromanganese crusts was dominated by vernadite, and contained a large amount of amorphous iron oxide/hydroxide. The average contents of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu were 16.15%, 15.38%, 0.32%, 0.33%, and 0.10%, respectively. The average CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratio was 5.93, indicating that the ferromanganese crust samples from the southern section of Kyushu-Palau Ridge had not undergone phosphatization. The ferromanganese crusts were significantly enriched in REYs, with an average content of 1194 μg/g. Light REEs were significantly enriched, and the Post-Archean Australian Shales (PAAS) normalized distribution pattern was relatively flat, showing a positive Ce anomaly and no Eu anomaly, and the REEs in the ferromanganese

**资助项目:**国家自然科学基金面上项目“菲律宾海盆底层水体性质对中更新世气候转型的响应机制”(41976192); 中国地质调查局地质调查二级项目(DD20230647, DD20221720)

**作者简介:** 丁雪(1986—),女,硕士,助理研究员,主要从事海洋沉积与矿物地球化学研究, E-mail: [dingxue@mail.cgs.gov.cn](mailto:dingxue@mail.cgs.gov.cn)

**通讯作者:** 胡邦琦(1983—),男,博士,研究员,主要从事海洋沉积与矿产资源调查评价, E-mail: [bangqihu@gmail.com](mailto:bangqihu@gmail.com)

**收稿日期:** 2023-05-31; **改回日期:** 2023-07-11. **周立君编辑**

crusts may have originated from seawater. The mineral composition and genetic discrimination diagrams of the ferromanganese crusts indicated that they were of hydrogenetic origin and were not significantly affected by diagenesis.

**Key words:** ferromanganese crusts; geochemistry; mineralogy; genesis; the Kyushu-Palau Ridge

铁锰结壳(又称富钴结壳、多金属结壳)是广泛分布于海山、海脊或海底高原顶部及侧翼区的一种黑色“壳状”铁锰沉积物,富含 Co、Cu、Mn、Ni、Ti、V、REYs 和 Zn 等人类日常生活和高新技术产业亟需的关键金属,且产出部位浅,资源量丰富<sup>[1-4]</sup>。铁锰结壳主要分布于最低含氧带(Oxygen Minimum Zone, OMZ)以下,碳酸盐补偿深度(Carbonate Compensation Depth, CCD)以上的海山斜坡上,分布水深一般为 400~7000 m(图 1)<sup>[1, 4]</sup>。铁锰结壳生长极其缓慢,生长速率一般为 1~10 mm/Ma,具有记录长时间尺度重大地质事件和海洋环境变迁的潜力,是研究古海洋和古气候变化的重要载体<sup>[2, 5-6]</sup>。铁锰结壳中某些微量元素含量通常比周边海水、远洋黏土和玄武岩等高出 1~9 个数量级,因此铁锰结壳也控制着全球海洋某些微量元素浓度和氧化还原状态<sup>[7]</sup>。前人针对铁锰结壳物质来源、成因机制和沉积环境开展了大量研究工作,将铁锰结壳分为三种不同类型,分别为成矿物质是上覆海水来源的水成型、沉积物间隙水来源的成岩型和海底热液喷发物质来源的热液型<sup>[3, 8-11]</sup>。

中、西太平洋海山区是太平洋海盆中最大的海山发育区,包括麦哲伦海山区、马尔库斯威克海山区、马绍尔海山区、中太平洋海山区、夏威夷皇帝海岭以及莱恩群岛海山区等<sup>[1, 12-15]</sup>。国内外海洋调查机构对中、西太平洋海山区的铁锰结壳资源开展了一系列地质调查,发现中、西太平洋海山区的铁锰结壳具有成矿时间较长、分布广泛且密集、厚度较大、品位较高的特点<sup>[1, 7, 12, 16-23]</sup>。九州-帕劳海脊是西菲律宾海盆与帕里西维拉海盆、四国海盆的分界线,被认为是古伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧的残留弧<sup>[24]</sup>。20世纪 70 年代,深海钻探计划(DSDP)59 航次的 DSDP 447 站位在九州-帕劳海脊西侧的西菲律宾海盆发现了小型铁锰结壳样品。随后日本和中国科学考察航次也在菲律宾海采集到大量的铁锰结壳样品,但均位于九州-帕劳海脊中北段及两侧海盆内<sup>[25-29]</sup>。近年来,中国地质调查局青岛海洋地质研究所调查航次在九州-帕劳海脊南部多处海山区采集到铁锰结壳样品,并对其零星站位的铁锰结核、结壳样品开展了矿物学、元素地球化学和电子探针微区分析,探讨了关键金属富集规律及制约因素<sup>[30-32]</sup>。本文对九州-帕劳海脊南段水深 1900~2600 m

处获得的 9 个站位铁锰结壳样品进行了矿物学和地球化学研究,分析了铁锰结壳的矿物组成、主微量元素和稀土元素含量,进一步探讨了铁锰结壳的成因类型。

## 1 区域地质背景

九州-帕劳海脊贯穿菲律宾海中部,将西侧的西菲律宾海盆和东侧的四国-帕里西维拉海盆分割,呈反转“S”形南北向延伸,长约 2750 km,宽约 50~90 km,水深 1000~5000 m,平均水深约为 3800 m(图 1A)。九州-帕劳海脊南段海域水团特征明显,结构稳定,主要包括北太平洋赤道水(NPTW)、北太平洋中层水(NPIW)、北太平洋深层水(NPDW)和绕极底层水(CDW)<sup>[33]</sup>。研究区表层水团的分布和运动主要受控于表层风场,在东南信风的强迫下向西运动,形成北赤道流,抵达太平洋西边界后形成西边界流(黑潮)向北运动(图 1A)。北太平洋中层水主要分布于 20°N 以北,水深为 300~800 m,以低盐(34‰~34.3‰)、低密度( $\sigma_0=26.6\sim27.4$ )和低氧(50~150  $\mu\text{mol/kg}$ )为典型特征<sup>[33]</sup>。CTD09 站位实测水文数据表明研究区最低含氧带位于水深 500~1400 m 范围(图 1),为低温、低盐、低氧的 NPIW 水团。菲律宾海深层环流受控于复杂海底地形的强烈影响,大致分为 3 层:深层水体上部(2000~3000 m)、深层水体下部(3000~4500 m)和底层水体(4500 m 以深)<sup>[34-35]</sup>。

九州-帕劳海脊的形成演化与菲律宾海板块的构造演化息息相关<sup>[36-37]</sup>。西菲律宾海盆在 45 Ma 以前是从中央海盆扩张中心沿 NE-SW 向对称性扩张,而在 45 Ma 之后,西菲律宾海盆转为沿南北向对称扩张,使得太平洋板块西缘的走滑带转成俯冲带,同时伴随着强烈的弧后岩浆活动,形成老的伊豆-小笠原岛弧。30~29 Ma,菲律宾板块向西北运动,伊豆-小笠原-马里亚纳海沟向东后退,岛弧处的火山活动相继停止,呈 NW-SE 向的九州-帕劳海脊从原岛弧系统中裂开形成。15 Ma 后,四国海盆和帕里西维拉海盆的弧后扩张停止,顺时针方向旋转至近南北向展布且东侧陡、西侧缓的九州-帕劳海脊基本形成,稳定接受沉积作用至今。

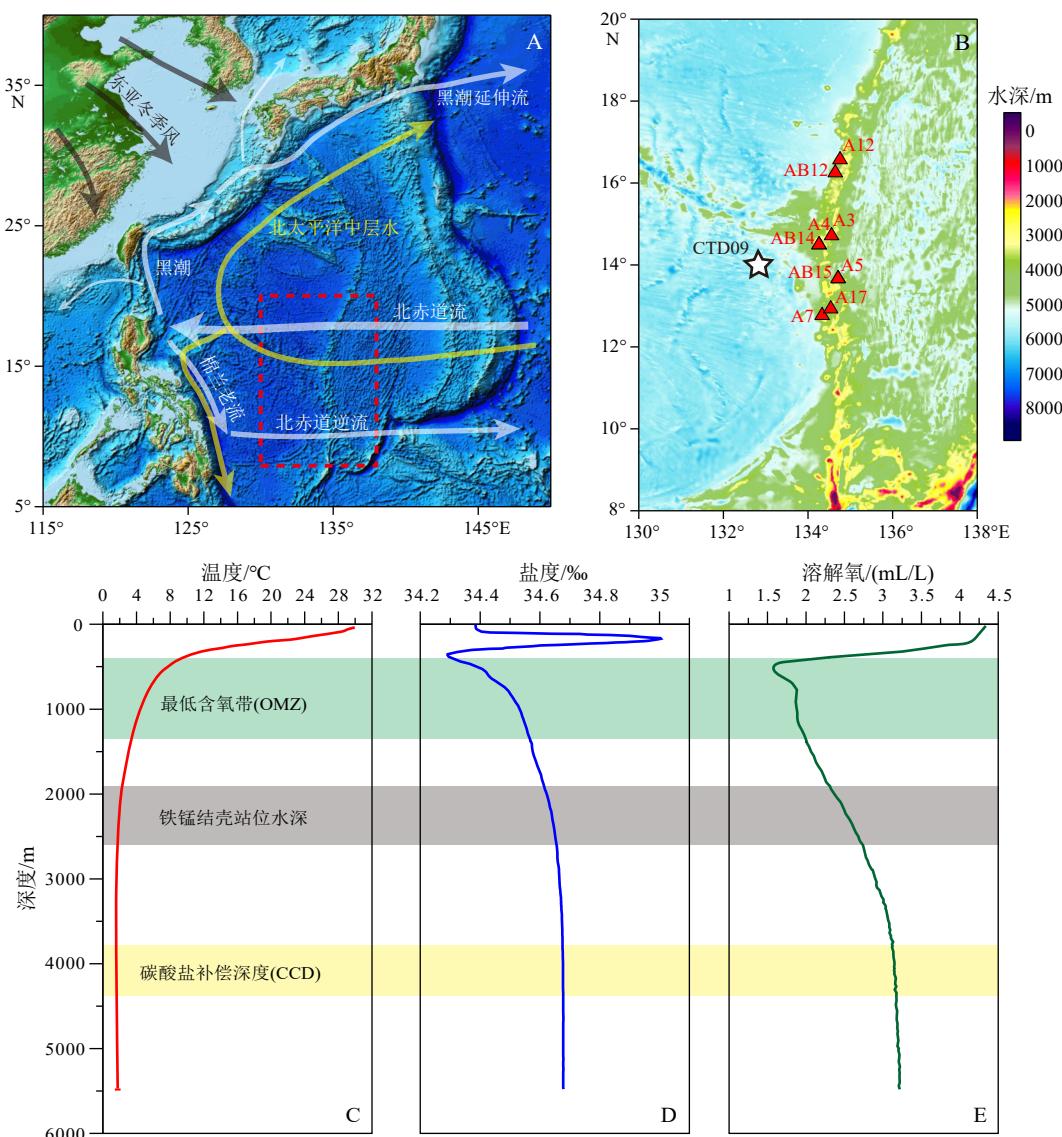


图 1 研究区地理位置和水文环境特征 (A) 及铁锰结壳样品站位分布图 (B) (红色三角为铁锰结壳站位, 白色五角星为 CTD09 测站)、CTD09 站实测温度 (C)、盐度 (D) 和溶解氧 (E) 垂向分布图

Fig.1 Regional map showing the location of the study area and the modern distribution of water masses<sup>[33]</sup> (A) and ferromanganese crusts stations (red triangle) on the southern section of Kyushu-Palau Ridge and the CTD station (white pentagram) (B). Vertical distribution of measured temperature (C), salinity (D), and dissolved oxygen (E) at CTD09 station

## 2 样品采集与测试分析

### 2.1 样品采集与处理

中国地质调查局青岛海洋地质研究所“海洋地质九号”科学考察船在九州-帕劳海脊南段开展了多学科综合调查, 使用电视抓斗采集到 9 个站位铁锰结壳样品, 水深范围大致为 1900~2600 m(图 1B), 介于最低含氧带和碳酸盐补偿深度之间<sup>[38]</sup>(图 1C-E), 采样站位出露大片碳酸盐岩, 局部见白色有孔虫砂, 偶见生物活动。在室内使用超纯水冲洗样

品, 清除铁锰结壳表面粘附的松散沉积物, 对上述铁锰结壳样品进行表层剥离, 用不锈钢刀片刮取附着于基岩表层的铁锰结壳样品。对所有样品进行烘干( $80^{\circ}\text{C}$ , 4 h)处理, 然后取约 2 g 置于玛瑙研钵中, 研磨成 200 目以下的粉末, 用于矿物学和地球化学分析。

### 2.2 全岩矿物学分析

矿物组成的分析工作在自然资源部海洋地质实验检测中心完成。本文选取 2 个站位的 8 个样品开展矿物学分析工作, 使用日本理学 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪进行矿物学分析。测试采用

Cu 靶, 管压和管流分别为 40 kV 和 150 mA。测试方式为步进扫描, 范围  $3^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 步长为  $0.02^{\circ}$ , 停留时间为 0.2 s。测试结果利用 Jade 6.5 软件进行分析计算。

### 2.3 元素地球化学分析

铁锰结壳样品化学成分测试分析在自然资源部海洋地质实验检测中心完成。首先将完全干燥后的样品研磨至 200 目, 加入  $45\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+10\text{LiBO}_2+5\text{LiF}$  混合熔剂并将其充分混合, 然后在  $1070^{\circ}\text{C}$  的高温下熔融后倒入 95% Pt+5% Au 的合金坩埚模具中制备玻璃样品, 最后用 AxiosPW4400 X 射线荧光光谱仪分析其中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、P、Mn 和 Ti 的含量。另外, 将研磨好的 200 目粉末样品加入 NaOH 溶液中, 然后放置在高温炉中加热至  $700^{\circ}\text{C}$  后继续加热 10 min, 待冷却后用水提取, 形成氢氧化物沉淀之后加入适量三乙醇胺和 EDTA 溶液, 分别用于掩蔽 Fe、Al 和络合 Ca、Ba, 最后进行过滤。将过滤后的氢氧化物沉淀溶于 2 mol/dm 的盐酸中, 再用 5 mol/dm 的盐酸洗涤。待淋洗液蒸发、定容后, 采用 ThermoXSeries2 电感耦合等离子体质谱仪对样品中 Cu、Co、Mo、Ni、REY 等微量元素含量进行测定。常量元素测试结果相对误差小于 2%, 微量元素测试结果相对误差为 5%~10%, 与推荐值基本一致。

## 3 结果与讨论

### 3.1 铁锰结壳形态和矿物组成

研究区的铁锰结壳形态多种多样, 大小不一, 较为常见的有板状、瘤状、蠕虫状、光滑或突起状等。根据《大洋富钴结壳资源勘查规范》(GB/T 35572—2017), 可将研究区铁锰结壳按形态特征分为板状结壳、砾状结壳和钴结核(图 2)。板状结壳具有明显层状结构, 厚度约为 4~6 cm, 为中厚层板状结壳, 以双层构造和三层构造为主, 其中双层构造结壳可分为上部致密层和下部疏松层, 而三层构造结壳分别由上部较致密层、中部疏松层和下部细密层组成。砾状结壳表面具有明显圈层状, 形状通常呈较规则的球状或椭球状, 壳层顶部厚、底部薄, 壳体粒径长轴大多在 10 cm 左右, 为中砾状结壳。钴结核呈不规则椭球状, 表面有明显鲕粒状鼓起, 粒径大于 6 cm 且小于 10 cm, 为大型结核。

铁锰结壳矿物组成可分为铁锰氧化物( $\delta\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和氢氧化物 [ $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ] 或含水氧化物 ( $\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[39]</sup>。对 A12 和 A17 站各四个典型结壳样品进行 X 射线衍射(XRD)分析, 得到的衍射曲线呈散射型, 以低峰强度为特征, 可见研究区铁锰结核的衍射背景较强(图 3)。A12 站



图 2 研究区铁锰结壳样品  
A: 板状结壳, B 和 C: 砾状结壳, D: 钴结核。

Fig.2 Ferromanganese crust samples from the southern section of Kyushu-Palau Ridge

A: platoid crust, B and C: gravel crust, D: cobalt nodules.

和 A17 站结壳样品矿物组成基本一致, 主要为水羟锰矿, 在衍射曲线上呈现弥散宽峰形态, 其次为碎屑组分如石英、斜长石等。结壳样品未见铁结晶矿物的衍射峰, 由于衍射谱线的背景值较强, 结合地球化学分析结果, 认为铁锰结壳含有大量非晶态铁氧/氢氧化物 ( $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[39]</sup>。前人研究指出亚氧化或者微还原环境有利于成岩型铁锰氧化物的生长, 其矿物成分以结晶度较高的钡镁锰矿和针铁矿矿物为主<sup>[12]</sup>。相反, 强氧化环境则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/氢氧化物矿物为主<sup>[12]</sup>。因此, 典型铁锰结壳样品中水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物的出现, 指示九州-帕劳海脊铁锰结壳为水成因。

### 3.2 铁锰结壳常、微量元素含量特征

研究区铁锰结壳样品常量元素含量见表 1, 以 Mn、Fe 为主, 其中 Mn 元素含量变化范围为 10.42%~21.61%, 平均值为 16.15%, Fe 变化范围为 12.88%~18.04%, 平均值为 15.38%。此外, 研究区铁锰结壳站位水深(1900~2600 m)位于碳酸盐补偿深度(CCD)以上, 因此结壳样品中 Ca 含量较高, 为 2.23%~6.91%, 平均值 4.09%; Ti 和 Al 的含量分别为 0.70%~1.24% 和 0.85%~5.03%, 平均值分别为 1.00% 和 2.46%。铁锰结壳样品  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  比值为 3.34~10.83, 平均值

为 5.93, 远大于碳氟磷灰石(1.621)和氟磷灰石(1.318)的  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  比值, 太平洋海山磷酸盐化铁锰结壳的  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  比值一般小于 2<sup>[12, 22, 40]</sup>, 这表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳样品均未发生磷酸盐化作用。

铁锰结壳中元素 Co、Ni、Cu 是主要成壳金属元素, 也是衡量矿石质量的重要指标(表 2)。研究区铁锰结壳 Co、Ni、Cu 元素平均含量分别为 0.32%、0.33%、0.10%。为了方便分析铁锰结壳中微量元素的含量与分布特征, 对相关元素含量进行了上地壳(UCC)<sup>[41]</sup>标准化, 绘制样品微量元素蛛网图(图 4)。各站位铁锰结壳之间微量元素富集程度和分布模式十分相似, 除了元素 Rb 显著亏损外, 大部分微量元素都处于富集状态, 其中元素 Cu、Co、Ni 和 Tl 明显富集, 具有正异常特征, 反映了铁锰结壳在形成过程中对海水溶解活跃元素的强烈吸附作用。

### 3.3 铁锰结壳稀土元素含量特征

研究区铁锰结壳样品稀土元素( $\Sigma\text{REYs}$ )含量范围 701~1515  $\mu\text{g/g}$ , 平均含量为 1194  $\mu\text{g/g}$ (表 2)。其中, Ce 元素含量变化于 368~710  $\mu\text{g/g}$ , 平均含量为 533  $\mu\text{g/g}$ , 占 REYs 含量的 39%~54%。3 价稀土含量(REY 除去 Ce 元素,  $\Sigma^{3+}\text{REYs}$ )含量为 333~904  $\mu\text{g/g}$ , 平均含量为 661  $\mu\text{g/g}$ 。Y 元素含量为 61~196  $\mu\text{g/g}$ , 平均含量为 132  $\mu\text{g/g}$ 。轻稀土元素含量

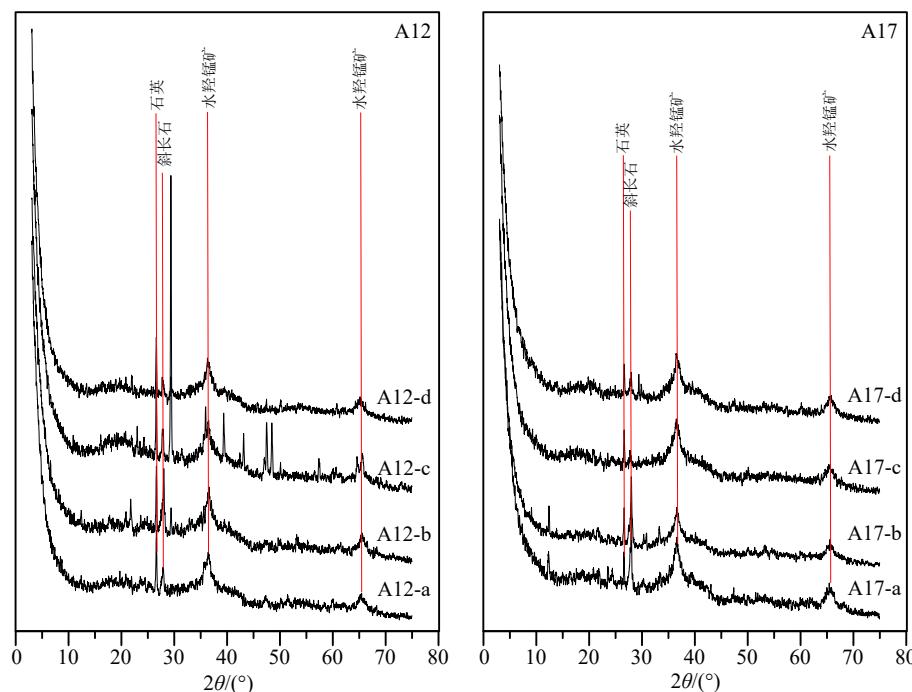


图 3 A12 和 A17 站铁锰结壳样品 X 射线衍射特征性图谱

Fig.3 X-ray powder diffraction characteristics of ferromanganese crust samples at stations A12 and A17 from the southern section of Kyushu-Palau Ridge

表1 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳常量元素组成(元素单位: %)

Table 1 Major element composition of ferromanganese crust samples in the southern section of Kyushu-Palau Ridge (element content: %)

样品编号	Al	Ca	Mg	K	Na	Ti	P	Mn	Fe	Mn/Fe
A3	2.84	4.19	1.31	1.48	5.98	1.24	0.76	15.0	15.7	0.96
A4	2.66	4.91	1.13	0.92	5.79	1.13	0.53	14.7	18.0	0.81
A5	1.40	3.82	1.13	0.76	5.33	1.19	0.70	21.1	17.6	1.2
A7	4.70	4.49	1.75	1.47	5.40	1.16	0.25	10.4	13.8	0.76
A12	2.02	6.91	1.16	0.87	4.48	1.09	0.49	16.8	15.9	1.06
A12-1	3.18	5.58	1.22	0.90	2.22	0.82	0.40	12.5	14.3	0.87
A12-2	0.85	6.46	1.24	0.44	2.67	0.70	0.42	16.9	13.0	1.3
A17-1	1.32	2.29	1.27	0.43	1.55	1.02	0.36	21.6	15.1	1.43
A17-2	1.14	2.97	0.91	0.38	1.29	0.79	0.31	16.9	12.9	1.31
AB12	5.03	2.82	1.33	1.05	2.36	0.96	0.40	11.5	15.1	0.77
AB14	1.97	2.23	1.14	0.48	1.70	0.98	0.39	17.9	17.6	1.02
AB15	2.38	2.41	1.15	1.00	2.50	0.90	0.38	18.4	15.8	1.17

表2 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳和全球各大洋铁锰结壳中主要金属元素含量

Table 2 Contents of main metal elements in ferromanganese crust samples of the southern section of Kyushu-Palau Ridge and other major ocean ferromanganese crusts

样品编号	Mn/%	Fe/%	Co/%	Ni/%	Cu/%	Y/(μg/g)	ΣREE/(μg/g)
A3	15.0	15.7	0.34	0.28	0.07	196	1286
A4	14.7	18.0	0.21	0.24	0.10	135	1024
A5	21.1	17.6	0.47	0.40	0.07	188	1327
A7	10.4	13.8	0.21	0.20	0.10	61	640
A12	16.8	15.9	0.36	0.32	0.10	163	1239
A12-1	12.5	14.3	0.20	0.26	0.08	122	860
A12-2	16.9	13.0	0.28	0.32	0.04	134	1075
A17-1	21.6	15.1	0.50	0.55	0.23	103	1267
A17-2	16.9	12.9	0.39	0.38	0.11	106	1001
AB12	11.5	15.1	0.18	0.21	0.11	120	761
AB14	17.9	17.6	0.34	0.38	0.14	142	1244
AB15	18.4	15.8	0.39	0.40	0.09	115	1022
卡罗琳洋脊CM4海山 <sup>[18]</sup>	24.2	15.1	0.16	0.34	0.01	140	1148
西太平洋 <sup>[12]</sup>	19.6	16.4	0.66	0.37	0.12	170	1775
中太平洋 <sup>[7]</sup>	22.8	16.9	0.67	0.42	0.10	221	2221
南太平洋 <sup>[7]</sup>	21.7	18.1	0.62	0.46	0.11	177	2363
大西洋 <sup>[7]</sup>	14.5	20.9	0.36	0.26	0.09	181	2249
印度洋 <sup>[7]</sup>	17.0	22.3	0.33	0.26	0.11	178	1457

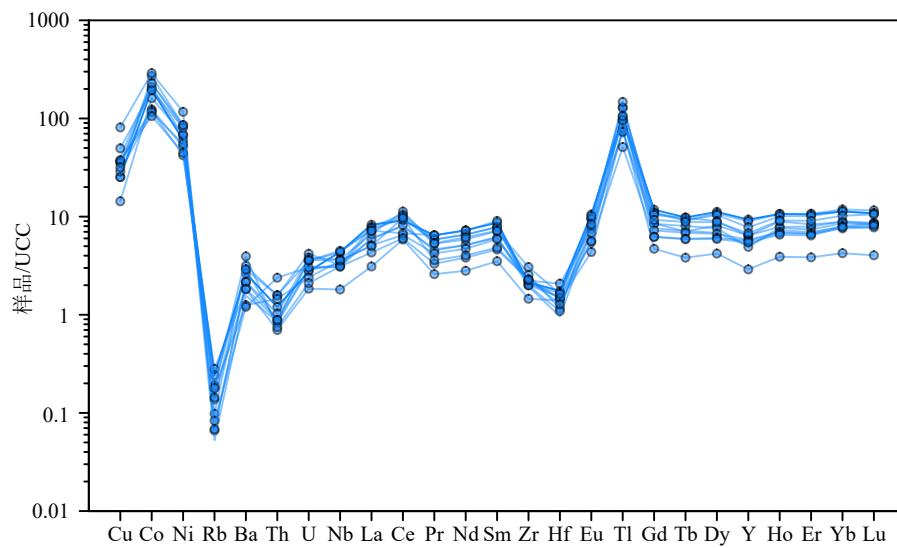


图 4 研究区铁锰结壳样品微量元素蛛网图

Fig.4 Spider diagram of trace elements in ferromanganese crust samples from the southern section of Kyushu-Palau Ridge

(ΣLREE, La-Eu) 为 666~1153 μg/g, 平均含量为 994 μg/g; 重稀土元素含量(ΣHREE, Gd-Lu) 为 122~355 μg/g, 平均含量为 250 μg/g。轻重稀土比值(ΣLREE/ΣHREE) 为 3.2~5.3, 平均为 3.9, 轻稀土显著富集。铁锰结壳的轻重稀土分馏取决于  $\delta\text{-MnO}_2$  和 FeOOH 对海水中稀土元素的选择性吸附<sup>[21, 42-43]</sup>。铁锰结壳样品的 Y/Ho 比值为 16~22, 平均值为 20, 均小于海底热液流体的 Y/Ho 比值范围(47~93), 与太平洋未磷酸盐化的结壳样品 Y/Ho 较为一致(17~22)<sup>[44]</sup>, 表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳样品未发生磷酸盐化作用。与麦哲伦海山区、马尔库斯-威克海山区和西北太平洋海山相比, 研究区铁锰结壳样品总稀土含量(ΣREYs)、3 价稀土含量(REY 除去 Ce 元素, Σ<sup>3+</sup>REYs)、轻稀土含量(ΣLREE)、重稀土含量(ΣHREE)、Ce 和 Y 元素含量明显偏低(表 2)。

对九州-帕劳海脊的铁锰结壳稀土元素进行后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化, 其配分曲线见图 5。各结壳样品之间稀土元素总量虽略有差异, 但其配分曲线基本平行, 样品 PASS 标准化后的  $\text{La}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}}$  比值为 0.63~0.93, 平均为 0.81, 整体呈平缓状无明显斜率, 与太平洋其他海山的结壳样品<sup>[12, 17-18, 22]</sup>相比, 变化趋势也基本一致。Ce 异常 [ $\text{Ce}/\text{Ce}^*=2\times\text{Ce}_{\text{SN}}/(\text{La}_{\text{SN}}+\text{Pr}_{\text{SN}})$ ] 范围为 0.95~2.16, 均值为 1.52, 表现为明显的 Ce 正异常特征, 指示结壳形成于氧化环境。Eu 异常 [ $\delta\text{Eu}=2\times\text{Eu}_{\text{SN}}/(\text{Sm}_{\text{SN}}+\text{Gd}_{\text{SN}})$ ] 范围为 1.09~1.15, 均值为 1.11,  $\delta\text{Eu}$  表现为不明显异常或无异常特征。另外, 与海水的稀土元素配分曲线<sup>[45]</sup>相比, 铁锰结壳稀土元素的配分模式和海水呈现镜像关系, 说明铁锰结壳的稀土元素主要来源于海水。结壳样品 PASS 标准化后  $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$  为 0.59~0.81, 均值为 0.72, 为负异常。因为 Y 元素

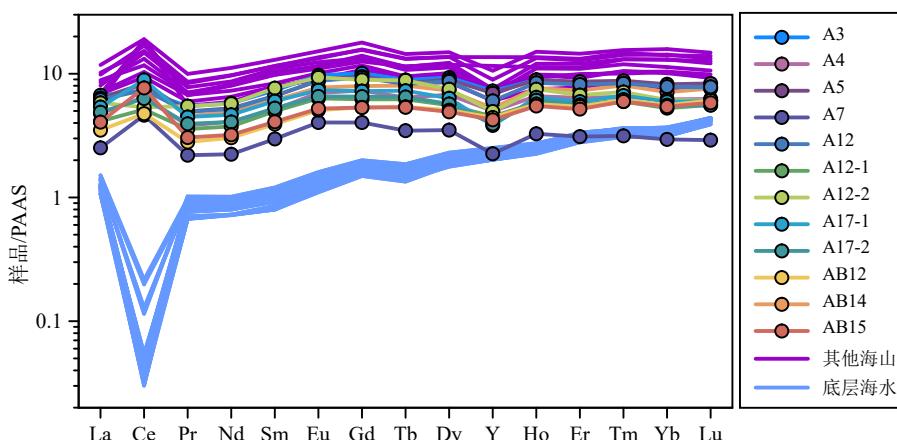


图 5 研究区铁锰结壳样品 PAAS 标准化稀土元素配分曲线

Fig.5 PAAS-normalized REE distribution pattern of ferromanganese crust samples from the southern section of Kyushu-Palau Ridge

的离子半径和化合价(3+)与其他稀土元素相似,但Y不存在4f电子,较少形成稳定表面络合物,因此其化学行为与相邻的Ho显著不同,在进入结壳时Y和Ho会发生分异,导致Y的负异常<sup>[46]</sup>。

### 3.4 铁锰结壳成因类型判别

根据海洋环境中铁锰结核结壳生长过程差异性,铁锰氧化物可分为3种成因类型:水成型、成岩型和热液型<sup>[3, 8, 10]</sup>。通常认为海底铁锰氧化物的Mn/Fe比值可以指示早期成岩作用的影响,在一定程度上能够说明铁锰结壳的成因类型,其中成岩型

较为富Mn,Mn/Fe比值(>2.5)相对较大,而水成型Fe较为富集,Mn/Fe比值较小(<2.5)<sup>[12]</sup>。研究区铁锰结壳样品的Mn/Fe变化范围为0.76~1.43,平均值为1.06,均指示为水成型铁锰结壳,与矿物组成以水羟锰矿为主一致。

从铁锰结壳三角成因判别图 Mn-Fe-10×(Cu+Co+Ni)<sup>[8]</sup> 和 (Fe+Mn)/4-15×(Cu+Ni)-100×(Zr+Ce+Y)<sup>[3]</sup>(图6)可以发现,研究区铁锰结壳样品落在或靠近水成因区域,表明铁锰结壳在形成时可能全部出露在海底之上,Mn<sup>4+</sup>氧化物和Fe<sup>3+</sup>氢氧化物以胶体的形式通过吸附和沉积作用从海水中沉积下来而

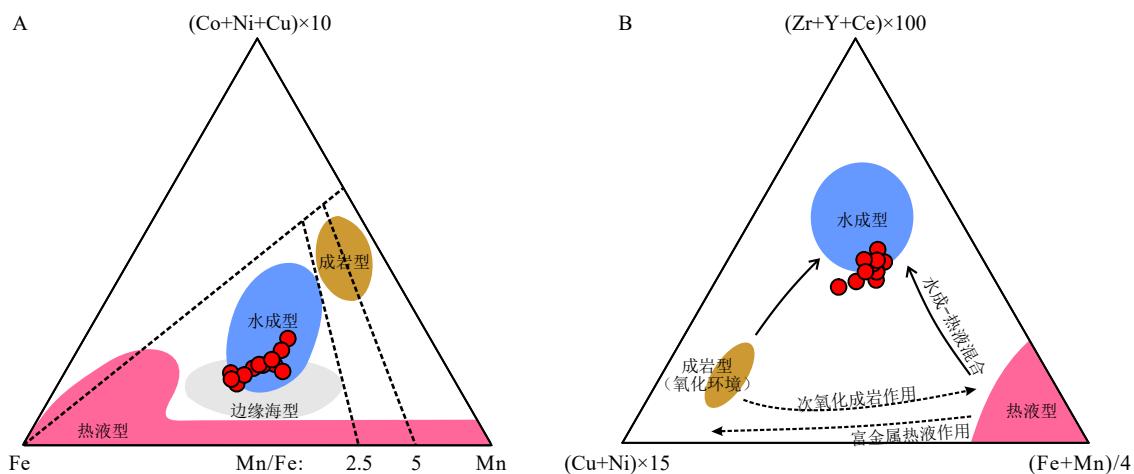


图 6 研究区铁锰结壳成因类型三角判别图

A图据文献[8],B图据文献[3]。

Fig.6 Ternary diagram for the genetic classification of ferromanganese crust samples

(A) according to reference[8], (B) according to reference[3].

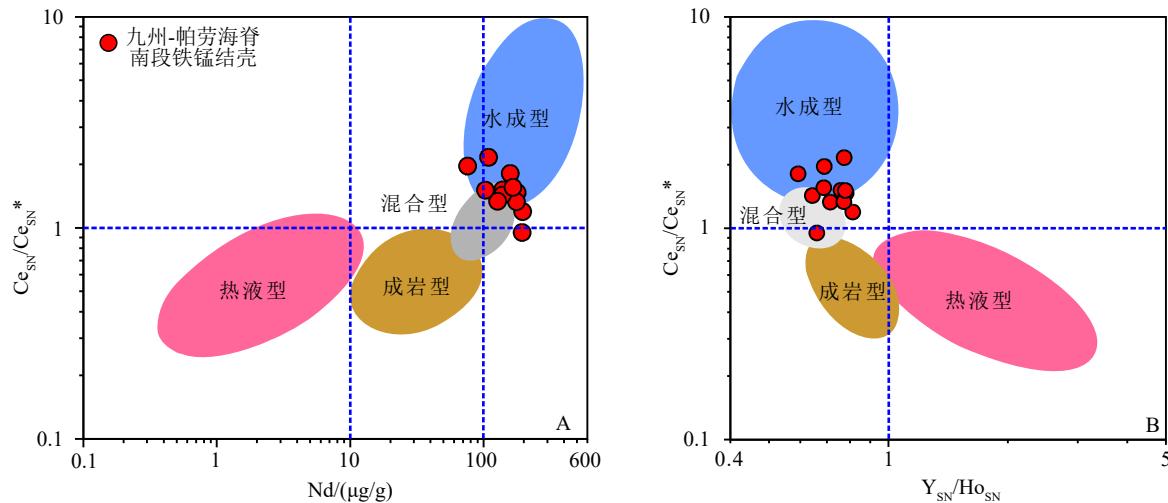


图 7 研究区铁锰结壳样品  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  比值与 Nd 浓度关系图(A)以及  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  比值与  $YSN/Ho_{SN}$  比值关系图(B)<sup>[10]</sup>  
 $Ce_{SN}$  表示 Ce 后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化值; $Ce_{SN}^*$  表示 Ce 后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化理论值; $Ce_{SN}^*=0.5La_{SN}+0.5Pr_{SN}$ ;  
 $Y_{SN}$  表示 Y 后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化值; $Ho_{SN}$  表示 Ho 后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化值。

Fig.7 Graphs of (A)  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  ratio vs Nd concentration and (B)  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  ratio vs  $YSN/Ho_{SN}$  ratio<sup>[10]</sup> for the ferromanganese crust samples

形成。此外, 铁锰结壳样品的 Ce/Ce\*与 Nd 浓度 ([Nd]) 和 Y<sub>SN</sub>/Ho<sub>SN</sub> 相关图解<sup>[10]</sup> 见图 7, 研究区铁锰结壳样品的 [Nd]>100 μg/g, Ce/Ce\*>1, Y<sub>SN</sub>/Ho<sub>SN</sub><1, 投点均落在水成成因区, 远离热液成因和成岩成因区, 进一步表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳具有典型的水成成因特征。

## 4 结论

(1) 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳主要为板状结壳和砾状结壳, 大小不一。主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物包括石英、斜长石和钾长石, 同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物(FeOOH·nH<sub>2</sub>O), 推断九州-帕劳海脊南段铁锰结壳为水成沉积成因。

(2) 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳主量元素中 Mn(10.42%~21.61%) 和 Fe(12.88%~18.04%) 含量最高, Co、Ni、Cu 元素平均含量分别为 0.32%、0.33%、0.10%。铁锰结壳 CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 比值为 3.34~10.83, 表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳样品均未发生磷酸盐化作用。

(3) 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳明显富集稀土元素, 稀土元素含量(ΣREY)范围为 700.96~1515.40 μg/g, 平均含量为 1194 μg/g, 其中 Ce 含量为 368~710 μg/g, 约占稀土总量的 39%~54%; 轻稀土元素含量为 666~1153 μg/g, 重稀土元素含量为 122~355 μg/g, 轻稀土显著富集。稀土元素配分模式整体相对平坦, 呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常, 与海水呈现镜像关系, 说明铁锰结壳稀土元素主要来源于海水。

(4) 九州-帕劳海脊南段铁锰结壳 Mn/Fe 比值(0.76~1.43), 指示为水成型。铁锰结壳样品在三角成因判别图中均落在水成成因区, 远离热液成因和成岩成因区, 进一步表明九州-帕劳海脊南段铁锰结壳具有典型的水成成因特征。

## 参考文献 (References)

- [1] 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.
- [2] Koschinsky A, Hein J R. Marine ferromanganese encrustations: archives of changing oceans[J]. *Elements*, 2017, 13(3): 177-182.
- [3] Joss P, Pelletier E, Pourret O, et al. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 3-15.
- [4] Lustig P A J, Hein J R, Joss P. Formation and occurrence of ferromanganese crusts: earth's storehouse for critical metals[J]. *Elements*, 2018, 14(5): 313-318.
- [5] Joss 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.
- [6] Joss P, Parkinson I, Horstwood M, et al. Improving confidence in ferromanganese crust age models: a composite geochemical approach[J]. *Chemical Geology*, 2019, 513: 108-119.
- [7] Hein J R, Koschinsky A. 13.11 - Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[J]. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 2014, 13: 273-291.
- [8] Bonatti E, Kraemer T, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[M]//Horn D R. Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Washington: National Science Foundation, 1972: 149-165.
- [9] Hein J R, Koschinsky A, Halbach P, et al. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1997, 119(1): 123-138.
- [10] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [11] 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: 110: 1-19.
- [12] 杨胜雄, 龙晓军, 邱奇, 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.]
- [13] 邓贤泽, 任江波, 邓希光, 等. 富钴结壳关键元素赋存状态与富集机理 [J]. 地质通报, 2021, 40(S1): 376-384. [DENG Xianze, REN Jangbo, DENG Xiguang, et al. Cobalt-rich crust obtains high contents of key elements from seawater: element absorption and distribution[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(S1): 376-384.]
- [14] 石学法, 符亚洲, 李兵, 等. 我国深海矿产研究: 进展与发现(2011—2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(2): 305-318. [SHI Xuefa, FU Yazhou, LI Bing, et al. Research on deep-sea minerals in China: progress and discovery (2011-2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(2): 305-318.]
- [15] 何高文, 杨永, 韦振权, 等. 西太平洋中国富钴结壳勘探合同区矿床地质 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(10): 2649-2664. [HE Gaowen, YANG Yong, WEI Zhenquan, et al. Mineral deposit characteristics of cobalt-rich Fe-Mn crusts in COMRA contract area, Western Pacific Ocean[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(10): 2649-2664.]
- [16] 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.
- [17] 刘凯, 王珍岩. 西太平洋 Kocebu 海山铁锰结壳稀土元素地球化学特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(1): 210-222. [LIU Kai, WANG Zhenyan. Geochemistry of rare earth elements and yttrium in ferromanganese crusts from Kocebu Guyot in the Western Pacific[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(1): 210-222.]
- [18] 侯晓帆, 王珍岩, 李文建, 等. 西太平洋卡罗琳洋脊 CM4 海山铁锰结壳矿物学和地球化学特征 [J]. *海洋与湖沼*, 2020, 51(5): 1118-1126. [HOU Xiaofan, WANG Zhenyan, LI Wenjian, et al. Mineralogy and geochemistry of ferromanganese crusts of Caroline Ridge CM4 Guyot in the western Pacific[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2020, 51(5): 1118-1126.]
- [19] 张晔. 麦哲伦海山区海山富钴结壳与海盆多金属结核对比研究 [D]. 中国地质大学 (北京) 硕士学位论文, 2021. [ZHANG Ye. Comparative study of cobalt-rich crusts and polymetallic nodules in seamounts of Magellan Sea[D]. Master Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2021.]
- [20] 王洋. 中、西太平洋多金属结壳成矿元素的时空富集规律及其古海洋学意义 [D]. 中国地质大学 (北京) 博士学位论文, 2020. [WANG Yang. Temporal and spatial enrichment of metallogenetic elements in polymetallic crusts from central and western Pacific and its paleoceanographic significance[D]. Doctor Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2020.]
- [21] 刘家岐, 兰晓东. 中太平洋莱恩海山富钴结壳元素地球化学特征及成因 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(2): 81-91. [LIU Jiaqi, LAN Xiaodong. Element geochemistry and genesis of cobalt-rich crust on the Line Seamount of the Central Pacific[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2022, 42(2): 81-91.]
- [22] 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.]
- [23] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 麦哲伦海山群富钴结壳元素地球化学特征及赋存状态 [J]. *海洋与湖沼*, 2023, 54(2): 424-435. [GAO Jingjing, LIU Jihua, ZHANG Hui, et al. Geochemistry and occurrence phase of the elements in cobalt-rich crusts from the Magellan seamounts[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2023, 54(2): 424-435.]
- [24] Ishizuka O, Taylor R N, Yuasa M, et al. Making and breaking an island arc: a new perspective from the Oligocene Kyushu-Palau arc, Philippine Sea[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(5): Q05005.
- [25] Usui A, Graham I J, Ditchburn R G, et al. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean[J]. *Island Arc*, 2007, 16(3): 420-430.
- [26] 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等. 东菲律宾海晚中新世末期以来古海洋环境演化的新型铁锰结壳记录 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(4): 512-520. [XU Zhaokai, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. A new iron-manganese crust record of paleomarine environmental evolution in the East Philippine Sea since the end of the Late Miocene[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 37(4): 512-520.]
- [27] 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等. 东菲律宾海深水区新型铁锰结壳的特征和成因 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(4): 91-98. [XU Zhaokai, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. Characteristics and origin of the new-type ferromanganese crusts from deepwater areas of the East Philippine Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(4): 91-98.]
- [28] Zhou J, Cai P J, Yang C P, et al. Geochemical characteristics and genesis of ferromanganese nodules and crusts from the Central Rift Seamounts Group of the West Philippine Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 145: 104923.
- [29] Ren J B, Yao H Q, Yang Y, et al. Critical metal enrichment in atypical hydrogenetic ferromanganese nodules: a case study in the Central Basin Ridge of the West Philippine Basin[J]. *Chemical Geology*, 2023, 615: 121224.
- [30] 宋维宇, 李超, 孟祥君, 等. 九州-帕劳海脊南段共生多金属结核与富钴结壳地球化学特征及其资源意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(5): 149-157. [SONG Weiyu, LI Chao, MENG Xiangjun, et al. Geochemical characteristics and resource significance of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the southern Kyushu-Palau ridge[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2022, 42(5): 149-157.]
- [31] 黄威, 胡邦琦, 宋维宇, 等. 九州-帕劳海脊南部 13°20'N 海山铁锰结壳关键金属富集规律及制约因素 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(5): 137-148. [HUANG Wei, HU Bangqi, SONG Weiyu, et al. Enrichment and constraints of critical metals in ferromanganese crusts from 13°20'N seamount of the southern Kyushu-Palau Ridge[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2022, 42(5): 137-148.]
- [32] 黄威, 胡邦琦, 徐磊, 等. 帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核的地球化学特征和成因类型 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(1): 199-209. [HUANG Wei, HU Bangqi, XU Lei, et al. Geochemical characteristics and genesis of the ferromanganese nodules in the middle western margin of the Parece Vela Basin[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(1): 199-209.]
- [33] Kawabe M, Fujio S. Pacific ocean circulation based on observation[J]. *Journal of Oceanography*, 2010, 66(3): 389-403.
- [34] Zhai F G, Gu Y Z. Abyssal circulation in the philippine sea[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2020, 19(2): 249-262.
- [35] Zang N, Wang F, Sprintall J. The intermediate water in the Philippine Sea[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, 38(5): 1343-1353.
- [36] Wu J, Suppe J, Lu R Q, et al. Philippine Sea and East Asian plate tectonics since 52 Ma constrained by new subducted slab reconstruction methods[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2016, 121(6): 4670-4741.
- [37] 侯方辉, 秦轲, 陆凯, 等. 九州-帕劳海脊中段及两侧盆地构造沉积特征及俯冲起始: 多道反射地震综合研究 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(5): 187-198. [HOU Fanghui, QIN Ke, LU Kai, et al. Tectono-sedimentary characteristics and subduction initiation in the middle Kyushu-Palau Ridge and adjacent basins: a comprehensive study of multichannel seismic reflection profiles[J]. *Marine Geology & Qua-*

- ternary Geology, 2022, 42(5): 187-198.]
- [38] Zhang H D, Che H, Xia J Q, et al. Sedimentary CaCO<sub>3</sub> accumulation in the deep West Pacific Ocean[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10: 857260.
- [39] 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. New York: Routledge, 2000: 239-279.
- [40] 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.]
- [41] Rudnick R L, Gao S. 4.1-Composition of the continental crust[J]. Treatise on Geochemistry (Second Edition), 2014, 4: 1-51.
- [42] 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]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(8): 115-124.]
- [43] 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.
- [44] 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.]
- [45] Behrens M K, Pahnke K, Paffrath R, et al. Rare earth element distributions in the West Pacific: trace element sources and conservative vs. non-conservative behavior[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 486: 166-177.
- [46] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.