



深海多金属结核中战略性关键金属的分布及其控制因素

黄 威, 姜学钧, 崔汝勇, 路晶芳, 侯方辉, 李攀峰, 宋维宇, 徐翠玲, 刘李伟, 孙 军

Distribution of strategic key metals in deep-sea polymetallic nodules and their controlling factors

HUANG Wei, JIANG Xuejun, CUI Ruyong, LU Jingfang, HOU Fanghui, LI Panfeng, SONG Weiyu, XU Cuiling, LIU Liwei, and SUN Jun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023102002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

西太平洋多金属结核及其表层沉积物地球化学特征：沉积环境对结核生长的影响

Geochemical characteristics of polymetallic nodules and adjacent sediments in the western Pacific Ocean: effects of sedimentary environments on nodules

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(3): 119–131

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

Geochemical characteristics and resource significance of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the southern Kyushu-Palau ridge

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(5): 149–157

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

Enrichment and constraints of critical metals in ferromanganese crusts from 13° 20'N seamount of the southern Kyushu-Palau Ridge

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(5): 137–148

中、西太平洋多金属结壳生长速率变化与制约因素

Variation in growth rate of polymetallic crusts in the central and western Pacific Ocean and its constraining factors

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(4): 162–174

世界大洋金属矿产资源勘查开发现状及问题

Current status and problems of exploration and development of world ocean metal mineral resources

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 160–170

莱州湾表层沉积物重金属分布特征、污染评价与来源分析

Spatial distribution of heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay and their sources and pollution assessment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 67–81



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄威, 姜学钧, 崔汝勇, 等. 深海多金属结核中战略性关键金属的分布及其控制因素 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(3): 173-182.
HUANG Wei, JIANG Xuejun, CUI Ruyong, et al. Distribution of strategic key metals in deep-sea polymetallic nodules and their controlling factors[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(3): 173-182.

深海多金属结核中战略性关键金属的分布及其控制因素

黄威^{1,2}, 姜学钧¹, 崔汝勇¹, 路晶芳¹, 侯方辉^{1,2}, 李攀峰^{1,2}, 宋维宇^{1,2}, 徐翠玲^{1,2},
刘李伟¹, 孙军^{1,2}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
2. 青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要: 深海多金属结核富集经济发展和人民生活亟需的战略性关键金属, 资源潜力巨大。通过对前人研究工作的系统性归纳总结, 揭示不同类型、不同环境多金属结核内主要分布于锰氧化物中的 Co、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Ti, 以及主要分布在铁羟基氧化物内的 REY、Te、Ti 的含量, 赋存状态, 迁移演化过程及富集机制。表面吸附作用首先驱动这些战略性关键金属富集进入多金属结核, 其中 Mo、Ni、REY 和 Ti 仅通过吸附作用就能实现高度富集。随后 Ce、Co 和 Ti 发生的氧化反应, 以及 Co、Cu、Li、Ni 和 Te 通过晶格进入的方式继续增强这些金属在结核内的富集程度。当结核被沉积物埋藏且周边环境由氧化向次氧化转变后, 发生的大规模矿物相变会导致结核富集 Co 而强烈亏损 Ni、REY、Mo 和 Li。结核最终处于还原环境时, 其矿物晶体格架会彻底崩塌和溃散, 推测仅有部分铁氧化物组分会残留下来。未来亚微米尺度和原位高精度的实验研究工作, 将提升对于这些金属, 尤其是诸如 Te、Ti 等低含量金属在结核内分布、富集过程和控制因素的深刻理解, 助力深海金属矿产资源勘查和选冶利用。

关键词: 多金属结核; 战略性关键金属; 分布; 控制因素

中图分类号: P736.4 文献标识码: A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023102002

Distribution of strategic key metals in deep-sea polymetallic nodules and their controlling factors

HUANG Wei^{1,2}, JIANG Xuejun¹, CUI Ruyong¹, LU Jingfang¹, HOU Fanghui^{1,2}, LI Panfeng^{1,2}, SONG Weiyu^{1,2}, XU Cuiling^{1,2},
LIU Liwei¹, SUN Jun^{1,2}

1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

Abstract: Deep-sea polymetallic nodules are widely recognized as potential resources in future for strongly enriching in many strategic key metals for high-technology applications and economic prosperity. By summarizing previous studies, the contents, occurrence, enrichment mechanism, migration, and evolution of Co, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, and Ti distributed mainly in manganese oxides, and REY, Te, Ti distributed mainly in iron oxyhydroxides in different types and settings of polymetallic nodules were analyzed. The surface sorption drove these metals to enrich into polymetallic nodules first, in which Mo, Ni, REY, and Ti could achieve high enrichment in this stage alone. Subsequently, the oxidation of Ce, Co, and Ti, and the structural incorporation of Co, Cu, Li, Ni, and Te continued to be enriched in these strategic metals in polymetallic nodules. When the polymetallic nodules were buried by abyssal sediments, and the surrounding environment changed from oxic conditions to suboxic conditions, the large-scale mineralogical transformation could lead to the enrichment of Co, but strongly depleted in Ni, REY, Mo, and Li compared to surface nodules. When buried polymetallic nodules were finally in reduced conditions, the mineral crystal lattice of these nodules would dissolve and collapse completely, perhaps only some iron oxyhydroxides component of the former nodule could remain. Future sub-micron and in-situ high-precision experimental research work will improve our deep understanding of the distribution, enrichment history, and controlling factors of these strategic key metals in nodules, especially low-content metals of Te and Ti, and help the exploration and utilization of deep-sea polymetallic nodules.

资助项目: 崂山实验室科技创新项目 (LSKJ202203602); 国家重点研发计划课题 (2023YFC2811104); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221720, DD20230647)

作者简介: 黄威 (1981—), 男, 博士, 正高级工程师, 从事海底成矿作用与物质循环研究, E-mail: huangw@mail.cgs.gov.cn

收稿日期: 2023-10-20; 改回日期: 2024-03-18. 张现荣编辑

Key words: polymetallic nodules; strategic key metals; distribution; constraint

多金属结核主要聚集在碳酸盐补偿深度附近及以深海底平原内,是一种规模巨大且极具开发利用前景的深海金属矿产资源^[1-2]。多金属结核内蕴藏着丰富的钴(Co)、铜(Cu)、锂(Li)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、稀土元素(REY: REE+Y)、碲(Te)、钛(Ti)和铊(Tl)等高新技术产业和人民生活亟需的战略性关键金属和类金属(以下统称战略性关键金属)资源。这些战略性关键金属在多金属结核内普遍高度富集,其含量通常可比海水或地壳高1—8个数量级^[1,3-4],同时也普遍高于陆地这些金属矿产的边界品位或最低工业品位^[5]。全球海底多金属结核内Co、Mn、Mo、Ni、Te、Tl和Y等金属的规模甚至超过目前世界陆地资源量之和^[6-8]。在这些战略性关键金属中,Co、Cu、Li、Mo、Ni和REY属于我国矿产资源规划(2016—2020年)确定的24种战略性矿产名录的范畴^[9],Mn属于经济价值巨大且常年大量依赖进口的矿产^[10],而Te、Ti和Tl则属于我国具有优势地位,或者在全球市场上有较大影响力的矿产^[11-12]。

多金属结核调查研究历史极为悠久,早在19世纪70年代,“挑战者”号科考船就在北大西洋采集到了全球首批结核样品^[13],甚至《联合国海洋法公约》的出台和国际海底管理局的成立也与该矿种的发现息息相关^[14]。青岛海洋地质研究所作为我国开展多金属结核调查研究工作的先驱单位之一,早在1986年就作为核心成员参与了地矿部“海洋四号”船首航太平洋的调查^①,并持续性参加多金属结核海上调查研究工作至今。以许东禹、姚德、张丽洁、莫杰、崔汝勇、姜学钧等为代表的科技工作者对太平洋多金属结核的类型、分布规律、结构构造、成因机制、生长过程以及资源前景等进行了系统性研究^[15-17],出版了多部学术专著,发表了大量科研论文。

目前国际海底管理局已批准的31个勘探合同区中,有19个的目标矿种为多金属结核,无论合同区数量还是面积均远超多金属硫化物和富钴结壳矿种之和^[18],成为全球各国竞相争夺的深海战略性关键金属矿产资源。国际海底管理局第28届第二期会议于2023年7月底闭幕,计划在2025年第30届会议上通过《“区域”内矿产资源开发规章》^[19],标志着深海金属矿产资源开发利用的时代即将到

来。因此,及时梳理多金属结核这一我国拥有三块勘探合同区、总面积超过20万km²的矿种内战略性关键金属的分布特征与控制因素,掌握这些金属在结核不同圈层、不同部位和不同矿物相中的组成特征和变化规律,揭示各种地质因素对于这些金属在结核内富集和迁移演化的制约机制,为我国深海金属矿产资源的勘查和选冶贡献智慧与力量变的十分迫切。

1 结核中战略性关键金属分布特征

深海多金属结核的产状和成因类型多样。根据结核在海底面的分布特征,可将其划分为完全暴露在海水中的裸露型、部分埋藏在沉积物中的半埋藏型以及完全被沉积物所覆盖的埋藏型3大类^[17]。而根据物质供给方式的差异,结核的成因类型也可分为水成型、成岩型、热液型3大类以及诸如常见的水成-成岩型等多种混合类型^[20-21](图1)。热液型结核或结壳通常由较纯的锰氧化物或铁羟基氧化物组成,它们一般不以典型椭球状出现而多以层状展布开来,且与水成型结壳的结构和成分完全不同^[1],本文将它们统称为热液型结核。不同海域、不同分布水深和赋存环境内的结核虽然产状和成因类型迥异,但主要均由锰氧化物和铁羟基氧化物两大组分所构成,这些战略性关键金属在锰氧化物和铁羟基氧化物载体中的分布差异通常决定着多金属结核的经济价值和开发利用前景。

1.1 富集在锰氧化物中的战略性关键金属

锰氧化物是多金属结核最主要的矿物组成类型之一,是战略性关键金属Mn的主要载体,近年来,中国这一金属元素的对外依存度超80%^[11,22]。多金属结核中的锰氧化物主要包括层状锰氧化物和架状锰氧化物两大类,其中层状锰氧化物主要分为无序结构的水羟锰矿和有序结构的水钠锰矿及布塞尔矿,而钙锰矿则是典型的架状结构锰氧化物^[1-2,23]。通常情况下,多金属结核的Mn含量与其主要成因类型密切相关。以马利亚纳岛弧、秘鲁海盆、克拉里昂-克利伯顿断裂带(CC区)和库克群岛等成因类型差异明显且研究程度较高海域内的多金属结核为例,从热液型、成岩型、水成-成岩混合

① 许东禹. 大洋矿产资源调查研究拾零. 奔跑与奋斗-我与海地所的故事, 2022: 79-88.

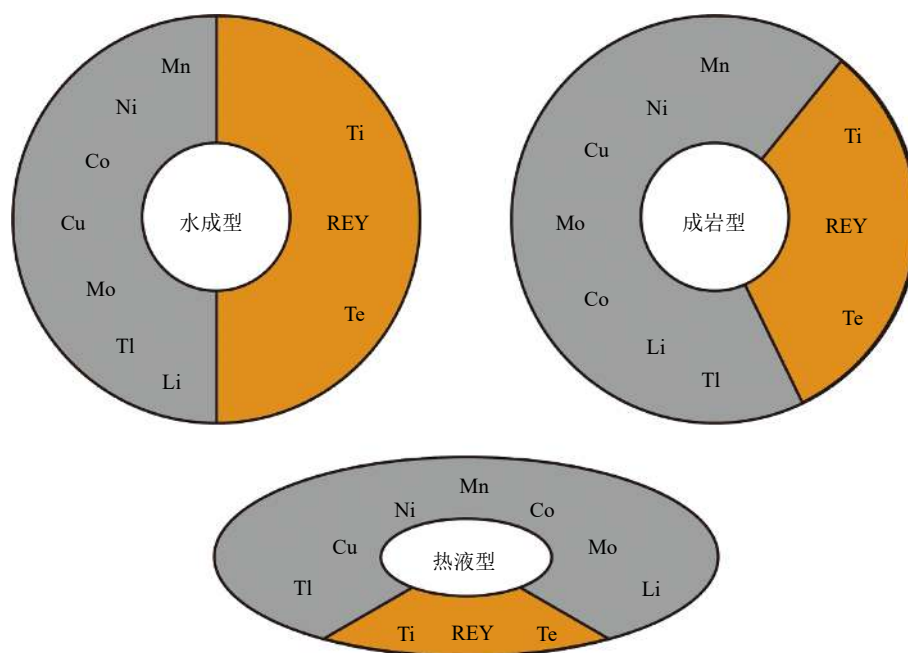


图 1 战略性关键金属在不同成因类型结核铁锰氧化物组分中的差异性分布

灰色部分为锰氧化物, 土黄色部分为铁羟氧化物。水成型和成岩型结核的战略性关键金属含量从上到下按高低顺序排列。热液型结核因测试数量和代表性不足不作含量高低排列。

Fig.1 The dDifferent distribution of strategic critical key metals in Fe oxyhydroxide and Mn oxides of three genetic types of polymetallic nodules

The gray part represents manganese oxide, and the brown part represents iron oxyhydroxide. The strategic key metal contents of hydrogenetic and diagenetic modules gradually decrease from top to bottom. Due to the lacks in the quantity and the representativeness of assays, the strategic key metal contents of hydrothermal modules could not be ranked.

型到水成型, Mn 的平均含量从 47.2% 逐次降低至 34.2%、28.4% 和 16.9%^[6-7, 24]。锰氧化物内的 Mn^{4+} 可以被 Mn^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 等诸多低价态阳离子所置换, 甚至有时还会存在晶格空位, 从而导致正电荷亏损而呈现出强负电荷特征^[2]。根据库仑定律, 锰氧化物因此可以有效吸附海水和沉积物孔隙水中的金属阳离子, 并通过各种作用过程将 Co、Cu、Ni、Mo、Li、Tl 等战略性关键金属束缚在体内^[1-2, 7]。

多金属结核在形成过程中会遭受各种地质作用和不同赋存环境的影响, 从而导致战略性关键金属在不同成因类型锰氧化物中的分布特征迥异。相对于主要通过成岩作用形成的诸如钙锰矿等具有八面体链状三维隧道结构的锰氧化物^[25-27], 主要通过水生沉淀形成的具有无序结构的水羟锰矿等锰氧化物会富集更多的 Co, 这也与典型水成型结核聚集的库克群岛海域 (Co 平均含量为 0.38%, 下同)、水成-成岩混合型为主的 CC 区 (0.19%~0.21%) 以及成岩型结核聚集的秘鲁海盆 (0.05%) 的平均 Co 含量分布特征相一致^[6-7]。此外, 主要分布在海底岛弧、近热点火山以及少部分扩张中心区域内的热液型结核, 其锰氧化物组分更多地包含相对高结

晶度的钙锰矿, 这可能是因为热液系统内可利用的能量较高, 导致钙锰矿能相对更快速地形成^[2, 28-29]。热液型结核的分布范围和规模都远小于水成型、成岩型以及水成-成岩混合型, 其 Co 含量变化极大且普遍较低, 比如西太平洋岛弧系统热液型结核的 Co 平均含量仅为 0.0001%~0.045%^[24, 28-30]。

统计研究工作显示, CC 区水成-成岩混合型多金属结核内 Cu 的平均含量最高 (1.08%), 其次为秘鲁海盆内的成岩型结核 (0.6%), 库克群岛海域水成型结核的平均 Cu 含量最低, 仅为 0.23%^[6-7]。通常情况下, 沉积物孔隙水的 Cu 含量远高于海水^[31], 所以成岩型结核的 Cu 含量也远高于水成型结核。但 CC 区结核相对于秘鲁海盆内的成岩型结核呈现出的更高的 Cu 含量, 则源自秘鲁海盆海底沉积物内异常高含量的有机质^[1]。秘鲁海盆海水表面相对较高的生物生产力和与之相关的有机质向海底的高通量沉降, 导致了海盆内氧化-次氧化界面浅至沉积物表层以下约 10 cm 处^[32], 而 CC 区海底面之下 2~3 m 甚至更深层位的沉积物孔隙水中依旧能检测到溶解氧的存在^[33-35]。此时秘鲁海盆沉积物深处的还原性环境驱动沉积物孔隙水内的 Fe^{3+} 大量还原

形成 Fe^{2+} , 这些上涌的 Fe^{2+} 会与 Cu^{2+} 竞争进入结核的机会^[1], 从而大幅度降低了结核内Cu的含量。此外, 秘鲁海盆内相对于CC区明显低含量的Cu也许还受制于底质类型的差异, 即覆盖秘鲁海盆的碳酸盐沉积物内的Cu其再循环效率高于CC区内的硅质沉积物^[36]。相对于成岩型和水成型结核, 热液型结核普遍贫Cu, 西太平洋岛弧系统热液型结核的Cu含量普遍低于0.03%^[24, 28-30]。但可偶见具有高Cu含量的热液型结核, 比如雅浦岛弧海域的热液型结核其Cu平均含量可高达0.26%^[24, 28]。

Ni的分布特征与Co相反, 因为次氧化等早期成岩环境下孔隙水中存在着高含量的Ni^[2, 31], 且成岩型结核锰氧化物组分的相对含量通常远高于水成型结核, 因此Ni在成岩型结核中相对更富集。库克群岛海域多金属结核的Ni平均含量仅为0.38%, 而CC区和秘鲁海盆则可高达1.28%~1.30%^[6-7]。虽然部分热液成因锰氧化物也能聚集远超水成型结核的Ni含量, 比如雅浦岛弧周边海域的7个热液型结核样品, 其平均Mn含量高达44.2%, 平均Ni含量为0.45%, 最高可达0.66%^[24]。但相对于其他成因类型的结核, 不管是分布在岛弧、弧后盆地还是洋脊扩张中心海域内的热液型结核, 体内的Ni普遍呈现严重亏损特征, 其含量基本低于0.1%^[24, 28-29]。

虽然有实验研究显示, 海水中吸附Mo更有效的载体是水铁矿而非锰氧化物^[37], 但更多的统计学、淋滤实验以及X射线吸收精细结构分析(EXAFS)结果显示, 多金属结核内Mo的富集主要与锰氧化物相关^[1, 38-41]。Mo在水成-成岩混合型结核聚集的CC区和成岩型结核为主的秘鲁海盆中的平均含量高达0.055%~0.061%, 而在水成型结核为主的库克群岛海域中平均含量则降低至0.030%^[6-7]。此外, 少量研究结果显示热液型结核相对于水成型和成岩型更富集Mo, 西太平洋岛弧系统热液型结核的Mo含量大多位于0.05%~0.2%的范围内^[24, 28-30], 这与Co和Ni完全不同。

Li和Tl在多金属结核中的分布特征与其他战略性关键金属存在一定差异。Li在成岩型结核为主的秘鲁海盆中呈现出最高平均含量(0.031%), 在水成-成岩混合型结核聚集的CC区降低至0.013%, 而在典型水成型结核分布的库克群岛海域呈现出最低值(0.005%)^[6-7]。热液型结核Li含量的测试数据极少, 但对北斐济海盆、汤加-克马德克洋脊、Valu Fa洋脊以及Pitcairn岛周边热液型结核的部分测试数据显示, 其Li含量差异明显, 高值与成岩型结核相似, 低值与水成型结核相当, 含量范围普遍

为0.001%~0.046%^[28, 42]。

Tl的平均含量在CC区(0.020%)、库克群岛海域(0.015%)以及秘鲁海盆(0.013%)结核中的差异相比以上富集在锰氧化物中的战略性关键金属最小, 且是在水成-成岩混合型而非水成型或成岩型这两种成因端元结核中出现最高值^[2, 6-7], 可见成因机制对于Tl这种主要分布在水羟锰矿中的低含量金属的影响不如其他高含量金属显著^[43]。热液型结核的Tl含量分析工作同样极少, 基于对劳盆地、汤加洋脊、雅浦岛弧、夏威夷群岛、加拉帕戈斯群岛以及马里亚纳岛弧海域Mn含量为40.7%~54.5%的热液型结核的测试数据显示, Tl的含量差异明显且大幅度低于其他成因类型的结核, 高值仅为0.004%, 低值不足0.0001%^[44]。

1.2 富集在铁羟基氧化物中的战略性关键金属

铁羟基氧化物也是多金属结核的最主要矿物组成类型之一。由六方纤铁矿、水铁矿、针铁矿等通常呈现出无序或弱晶态的物质所组成的铁羟基氧化物带微弱的正电荷, 从而具有吸附带负电荷或不带电荷的含金属络阴离子的能力^[23, 45-46]。大量研究工作显示, 主要富集在铁羟基氧化物中的战略性关键金属包括Ti、REY和Te等^[1-2, 7]。

高场强过渡金属Ti是铁羟基氧化物中高度富集的金属元素, 可与铁羟基氧化物, 尤其是六方纤铁矿构成铁钛羟基氧化物, 同时也大量分布在内核等部位的铝硅酸盐内^[1, 47]。Ti在各成因类型多金属结核中的含量迥异, 其在典型水成型结核分布的库克群岛海域中的平均含量最高(1.28%), 甚至可以以单质的形式存在^[48], 而在成岩型结核为主的秘鲁海盆中呈现出最低值(0.16%), 在水成-成岩混合型结核聚集的CC区平均含量为0.32%^[6-7]。热液型结核的Ti含量普遍极低, 西太平洋岛弧系统热液型结核Ti含量的主要分布范围为0.001%~0.15%^[24, 28-30], 仅在马里亚纳岛弧海域存在着Ti平均含量高达0.51%的热液型结核^[24]。热液型结核的低Ti含量可能与其普遍贫Fe, 以及较高的生长速率有关, 这导致Ti难以有充足的时间进入结核体内相关^[1]。

REY和Te的分布特征与Ti相似, 也是在库克群岛海域多金属结核中的平均含量最高(0.17%和 24×10^{-6}), 在CC区降低至0.08%和 3.6×10^{-6} , 而在秘鲁海盆中呈现出最低值(0.04%和 1.7×10^{-6})^[6-7]。REY中通常含量最高的元素Ce研究程度最高。前人利用微区X射线光谱技术对南太平洋环流区结核样品内Ce的分布和形态进行了细致分析, 发现Ce的

分布虽然与含铁相物质高度相关,但也呈现出分散分布的特征,部分 Ce 高度富集在磷灰石类矿物中^[49]。Ce 和 Te 在热液型结核中的含量同样极低,西太平洋岛弧系统热液型结核的 Ce 含量普遍低于 0.005%^[24, 29-30],而针对 Valu Fa 洋脊热液型结核的少量测试工作显示其 Te 含量仅为 0.1×10^{-6} ^[30]。

2 战略性关键金属在结核中分布的控制因素

深海多金属结核在其漫长的生长过程中,海水和孔隙水通常扮演着运载战略性关键金属进入结核的角色。首先出现在水体-结核表面的吸附反应,随后进行的氧化反应和晶格进入,以及因赋存环境等条件变化而发生的矿物相变往往会成为控制这些战略性关键金属在结核内富集与否的关键因素(图 2)。

2.1 表面吸附

战略性关键金属富集进入多金属结核的过程通常起始于表面吸附反应。比表面积极大且分别带正负电荷的铁羟基氧化物和锰氧化物扮演着高效吸附剂的角色,能有效清扫海水、沉积物孔隙水中的溶解态和颗粒态含金属物质,从而富集展布在结核表面^[1]。其中,锰氧化物表面富集金属的能力往往来源于其强大的物理吸附能力,而金属在铁羟

基氧化物表面的富集则更多地受到其共价键和配位键等化学键类型的控制^[2]。多金属结核内单独通过表面吸附反应就能实现高度富集的战略关键金属包括主要富集在锰氧化物中的 Ni 和 Mo,以及主要富集在铁羟基氧化物中的 Ti、REY。

Ni 是多金属结核中含量最高的战略性关键金属之一,研究表明仅仅依靠发生在锰氧化物表面的吸附反应,结晶度相对较低的层状锰氧化物就能聚集最高可达 5% 的 Ni^[26],这比全球各海域多金属结核中 Ni 的平均含量高得多^[6-7]。层状锰氧化物的层面电荷相对于架状锰氧化物更高,所以摄取金属的能力更强,且 Ni 已被证明可被有效吸附在刚形成的层状锰氧化物晶格空位附近,这也对应着水羟锰矿比钙锰矿等能捕获更高含量的关键金属^[2, 50-51]。表面吸附反应同样是制约多金属结核内 Mo 富集的关键因素。研究显示无论是从富集比例(结核/海水元素含量比值或结核/地壳元素含量比值)还是结构分析(例如 EXAFS 和 X 射线近边精细结构(XANES))的角度来看,都没有迹象表明 Mo 在进入锰氧化物载体相的过程中经历过氧化反应,且 Mo 通常以最高价态(Mo^{6+})赋存在海水和结核内,这也进一步证实了表面吸附作用对于 Mo 富集进入多金属结核的重要性^[1, 3, 52]。

多金属结核中 Ti 的富集主要源自发生在铁羟基氧化物表面的吸附反应。Ti 在海水中主要以不带电荷的溶解态 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的形式存在^[3],其容易被带弱正电荷的铁羟基氧化物所清扫,这种高效的表面吸附反应导致了 Ti 在六方纤铁矿等铁羟基氧化物组分中的高度富集,同时也得到了顺序淋滤实验和相关性分析等研究的证实^[1-2, 45]。Ti 在多金属结核中的含量高低往往取决于铁羟基氧化物的含量以及和海水的接触时间,这也解释了 Ti 在水成型结核中的含量远高于成岩型和热液型结核的原因。除 Ce 以外的其他 REY,其在结核铁羟基氧化物组分中的富集同样主要通过长时间持续发生的表面吸附和络合反应。铁羟基氧化物一旦形成,就开始从海水或孔隙水中大量吸附溶解态的 REY 碳酸盐络合物,直到水体与结核表面实现平衡^[53-55]。

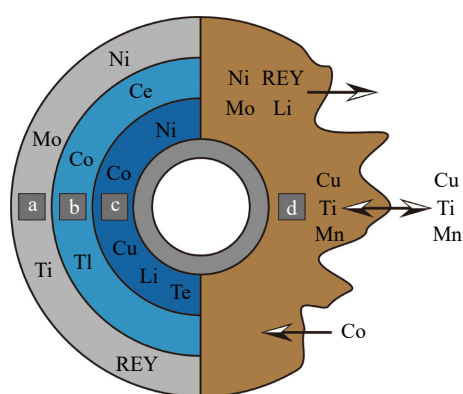


图 2 制约多金属结核内战略性关键金属富集的主要因素
a: 表面吸附; b: 氧化反应; c: 晶格进入; d: 矿物相变, 单箭头表示主要为净迁移, 双箭头表示迁入和移出现象共存。

Fig.2 The main constraints on the enrichment of strategic key metals in polymetallic nodules

a: surface complexation; b: oxidation; c: structural incorporation; d: mineralogical transformation, the single arrow in mineralogical transformation indicates mostly the net migration, and the double arrow indicates coexistence of the immigration and migration.

2.2 氧化反应

Ce、Co 和 Ti 不仅为战略性关键金属,同时也是氧化还原敏感元素。在多金属结核生长过程中,海水或沉积物孔隙水内的这些溶解态金属一旦通过表面吸附而被铁羟基氧化物或锰氧化物所捕获后,

就容易发生氧化反应。铁羟基氧化物表面发生的高效氧化反应会将 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} ^[49, 56], 而锰氧化物表面发生的氧化还原反应也会将大量的+2价态 Co 和+1价态 Tl 均氧化成+3价态^[1, 47, 57]。氧化反应通常不会直接导致战略性关键金属在结核内的富集, 但可以通过增强表面吸附(Ce、Tl)或者晶格进入能力(Co)等形式驱动这些金属的累积富集。

Ce 通常是多金属结核 REY 中含量最高的元素, 含量往往占 REY 总含量的一半以上, 且能呈现出其他 REY 通常不具备的+4价态, 从而展示出与其他 REY 迥异的分布特征^[1, 6]。当海水或沉积物孔隙水中的+3价态 Ce 在结核表面的初始吸附反应完成后, 部分 Ce^{3+} 会被氧化成 Ce^{4+} , 以 CeO_2 等难溶解形式堆积在结核表面而不易被解吸, 从而大大提升了表面吸附能力^[53-54, 58]。因此, 多金属结核, 尤其是水成型结核内的 Ce 会呈现出相对于非氧化还原敏感元素的其他 REY 的高度富集^[49, 56]。通常情况下, 锰氧化物对于多价阳离子的表面吸附能力较强, 但对于诸如 Tl^+ 等单价阳离子的吸附能力较弱^[1, 59]。因此, 海水或沉积物孔隙水中的 Tl 可通过升高价态的形式而被水羟锰矿等锰氧化物更高效地捕获, 从而更多地赋存在矿物晶格空位附近^[43, 60], 实现累积富集。Co 的情况与 Ce 和 Tl 不同, 赋存在锰氧化物表面的 Co 通过氧化反应后, 降低了离子半径, 从而实现增强置换反应进入结核矿物晶格的能力, 同时也驱动 Co 在结核内的进一步富集^[47, 61]。

2.3 晶格进入

相对于通过表面吸附作用赋存在结核体内的战略性关键金属, 进入锰氧化物或铁羟基氧化物晶格中的金属通常可以更稳定地存在, 不易受外界条件变化的影响而发生解吸等亏损反应。因此, 这些战略性关键金属进入结核主要矿物晶格的能力, 在很大程度上决定着其富集与否。目前的研究显示可以大量进入多金属结核矿物晶格的战略性关键金属包括 Ni、Co、Cu、Li 和 Te 等。

随着表面吸附反应的持续, Ni 在锰氧化物表面大规模聚集, 这些 Ni 开始与 Mn^{4+} 发生置换反应, 从而大量稳定地进入结核体内, 这也是 Ni 能在多个海域和多种成因类型结核中都能成为相对最高含量的战略性关键之一的重要原因^[47, 61]。与 Ni 的情况略有差异, Co 大量进入锰氧化物矿物晶格是发生在氧化反应之后。相对于 Co^{2+} (0.65 Å), Co^{3+} 的离子半径与 Mn^{4+} 更接近(分别为 0.55 Å 和 0.53 Å)^[61], 从而更容易与之发生置换反应而大量赋存在结核

内^[1, 47]。与之相反的是, Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的离子半径(0.92 Å 和 1.07 Å)比 Fe^{3+} 的离子半径(0.67 Å)大得多, 因此铁羟基氧化物内难以发生 Ce 与 Fe 的置换反应, 使得 Ce 无法大规模进入铁羟基氧化物晶格^[49, 61]。

虽然锰氧化物和铁羟基氧化物的高效吸附能力可以捕获海水和沉积物孔隙水中相当数量的 Cu^{2+} , 进而造成水成型结核内 Cu 的相对富集^[2, 62-63]。但在 Cu 含量更高的成岩型结核中, 更多的 Cu 通过与 Mn^{4+} 发生大规模置换反应而进入诸如钙锰矿等锰氧化物晶格内^[2, 62, 64]。此过程与 Ni 颇为相似, 这也导致形成于氧化性成岩作用下(溶解氧含量 $> 5 \mu\text{mol/L}$)的多金属结核具有最高的 Ni 和 Cu 总含量^[1, 65]。与 Cu 的情况不同, 锰氧化物对 Li^+ 等单价阳离子的吸附能力更弱^[1, 59], 从而导致水成型和水成-成岩混合型的结核的 Li 含量远低于成岩型^[6-7]。而 Li 在成岩型结核中的富集则源自海水和孔隙水内相当数量的 Li 进入了诸如钙锰矿之类的三维隧道结构锰氧化物的晶格^[66]。

与主要赋存在锰氧化物中的 Ni、Co、Cu 和 Li 不同, 类金属 Te 主要富集在铁羟基氧化物内。XANES 和 EXAFS 等实验研究工作显示, 虽然 Te 也属于氧化还原敏感元素, Te^{4+} 可以被氧化成 Te^{6+} , 但这些氧化反应主要发生在锰氧化物表面, 而 Te^{6+} 大规模进入的是诸如水铁矿等正三价铁羟基氧化物矿物晶格的八面体配位体内^[1, 67]。导致 Te 在铁羟基氧化物组分内高度富集的 Te^{6+} 主要直接来自海水, 而非 Te^{4+} 的氧化^[3, 67]。此外, 铁羟基氧化物和锰氧化物对 Te^{4+} 和 Te^{6+} 的吸附也会一定程度上造成结核内 Te 的富集, 但重要性低于晶格进入, 而氧化反应对结核内 Te 的富集贡献程度最低^[39, 67]。

2.4 矿物相变

虽然水成型多金属结核内也会发生轻微且缓慢的重结晶作用等矿物相变反应, 比如六方纤铁矿重结晶为针铁矿以及水羟锰矿转变为钙锰矿等^[1, 47]。但范围更大, 速度更快, 反应更明显的矿物相变通常发生在次氧化或还原环境下的埋藏型结核内, 并通过将战略性关键金属固定在铁锰相物质中, 或在结核遭受还原溶解过程中将它们释放到孔隙水内等方式, 实现对金属迁移和富集活动的强力控制^[1, 68-70]。

矿物相变对于所有的战略性关键金属在多金属结核中的富集均具有显著影响。在氧化性成岩作用环境下, 被沉积物浅埋藏的多金属结核中非晶态铁羟基氧化物内赋存着的 Ce 在其发生重结晶反应转变为针铁矿后, 会几乎全部从其体内迁移出来,

导致结晶度较好的针铁矿相对于水铁矿或六方纤铁矿严重亏损Ce^[49]。此时,发生重结晶作用区域内Ce的含量无论是与Mn、Fe还是两者的线性组合均无明显相关性^[49]。Ti的情况与Ce相似,但重结晶反应前后Ti的含量变化要微弱得多^[71]。

随着埋藏深度的增加和时间的推移,结核赋存环境逐步由氧化转变为次氧化后,其中的水生成因纹层首先开始缓慢溶解,纹层内的Mn、Ni、Cu、REY、Mo和Li等战略性关键金属被释放进入孔隙水中,残留的铁氧化物容易与周边沉积物和孔隙水发生反应,形成含绿脱石和针铁矿的自生型富铁硅铝组分^[69,72]。埋藏型结核与表层型结核相比,无论外部形貌还是内部成分均呈现出明显差异。相比于CC区内普遍为椭球状且表面光滑的表层型结核,埋藏深度达5~10 m的结核形态不规则且表面极为粗糙,更富含Co,强烈亏损Ni、REY、Mo和Li,而Cu、Mn和Ti的亏损相对较小^[6-7,69]。埋藏型结核内Co的富集可能是Co²⁺先在水生成因纹层中迁移出来进入孔隙水中,随后被氧化成Co³⁺并进一步富集在结核残留的成岩成因纹层内^[69,73],而释放进入沉积物孔隙水中的REY则大量被生物磷灰石所捕获^[72]。当结核进一步长时间处于次氧化甚至还原环境时,结核内的成岩成因锰氧化物也会发生还原性溶解,各矿物的晶体格架将会彻底崩塌和溃散,此时推测仅有部分铁氧化物组分会残留下来^[69]。

矿物相变也会导致Ni、Co、Cu等高含量战略性关键金属在锰氧化物晶格中的分布发生显著变化。表层裸露型结核内的Ni和Co主要分布在层状锰氧化物的八面体片内部,而Cu则主要分布在这些片体的边缘部位^[70]。在发生矿物相变后的埋藏型结核中,Cu和少量的Ni会通过隧道结构内形成外部球状络合物而赋存在钙锰矿体内,而其余大部分Ni以及更富集的Co则主要分布在新形成的钙锰矿晶体的八面体片内^[70]。

3 结论与展望

战略性关键金属在多金属结核中的分布差异显著,Co、Cu、Li、Mn、Mo、Ni和Ti主要分布在结核的锰氧化物中,REY、Te和Ti则主要分布在铁羟基氧化物内。这些关键金属富集进入多金属结核的过程通常起始于表面吸附反应,其中Mo、Ni、REY和Ti仅通过该反应就能实现高度富集。随后发生的氧化反应会增强Ce、Ti在铁羟基氧化物和锰氧化物的表面吸附,以及Co进入锰氧化物的能力,连

同Co、Cu、Li、Ni和Te通过晶格进入的方式驱动这些关键金属在结核内的高度富集。如果多金属结核被沉积物埋藏且周边环境由氧化向次氧化转变后,发生的大规模矿物相变会导致结核富集Co而强烈亏损Ni、REY、Mo和Li。而一旦处于还原环境时,多金属结核的矿物晶体格架会最终彻底崩塌和溃散,推测仅有部分铁氧化物组分会残留下来。

虽然科学界目前在剖析多金属结核内许多战略性关键金属的高含量富集机制上已经取得了一定的进展,但诸如Te、Ti等低含量关键金属亚微米尺度的物质形态、迁移演化过程精细研究工作依旧不足,从而制约了对于这些金属在结核内分布和控制因素的深刻理解^[43,67,74]。未来表面化学研究依旧是揭示这些富集作用过程的关键,而同步辐射、X射线吸收谱、顺序淋滤提取、吸附实验、高分辨率显微镜、二次离子质谱以及模拟研究工作的联合运用则是实现理解这些金属在结核、海水中以及沉积物孔隙水中的物质组成形态和富集过程的有效手段和工具^[1,43,75-77],进而持续服务于全球多金属结核矿产勘查和资源评价工作,并为战略性关键金属选冶和利用提供基础支撑。

参考文献 (References)

- [1] Hein J R, Koschinsky A. 13.11 - deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 13: 273-291.
- [2] Kuhn T, Węgorzewski A, Rühlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules[M]//Sharma R. *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*. Cham: Springer, 2017: 23-63.
- [3] Bruland K W, Middelburg R, Lohan M C. 8.2 - controls of trace metals in seawater[J]. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 2014, 8: 19-51.
- [4] Rudnick R L, Gao S. 4.1 - composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 2014, 4: 1-51.
- [5] 《矿产资源工业要求参考手册》编委会. 矿产资源工业要求参考手册[M]. 北京: 地质出版社, 2021. [Reference Manual for Industrial Requirements of Mineral Resources[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016.]
- [6] Mizell K, Hein J R, Au M, et al. Estimates of metals contained in abyssal manganese nodules and ferromanganese crusts in the global ocean based on regional variations and genetic types of nodules[M]//Sharma R. *Perspectives on Deep-Sea Mining: Sustainability, Technology, Environmental Policy and Management*. Cham: Springer, 2022: 53-80.
- [7] Hein J R, Koschinsky A, Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(3): 158-169.

- [8] 国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评-2016[M]. 北京: 地质出版社, 2016. [Information Center of Ministry of Land and Resources, China. World Mineral Resources Annual Review 2016[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016.]
- [9] 国土资源部, 国家发展和改革委员会, 工业和信息化部, 等. 全国矿产资源规划(2016—2020年)[R]. 北京, 2016. [Ministry of Land and Resources, National Development and Reform Commission, Ministry of Industry and Information Technology, et al. National mineral resources planning (2016-2020)[R]. Beijing, 2016.]
- [10] 陈其慎, 张艳飞, 邢佳韵, 等. 国内外战略性矿产厘定理论与方法[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 137-144. [CHEN Qishen, ZHANG Yanfei, XING Jiayun, et al. Methods of strategic mineral resources determination in China and abroad[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2021, 42(2): 137-144.]
- [11] 陈甲斌, 霍文敏, 冯丹丹, 等. 中国与美欧战略性(关键)矿产资源形势分析[J]. 中国国土资源经济, 2020, 33(8): 9-17. [CHEN Jiabin, HUO Wenmin, FENG Dandan, et al. Analysis of strategic (critical) mineral resources situation in China and the U. S. and the EU[J]. Natural Resource Economics of China, 2020, 33(8): 9-17.]
- [12] 王登红, 孙艳, 代鸿章, 等. 我国“三稀矿产”的资源特征及开发利用研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(1): 119-127. [WANG Denghong, SUN Yan, DAI Hongzhang, et al. Characteristics and exploitation of rare earth, rare metal and rare-scattered element minerals in China[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 119-127.]
- [13] Belkin I M, Andersson P S, Langhof J. On the discovery of ferromanganese nodules in the World Ocean[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2021, 175: 103589.
- [14] 张海文. 《联合国海洋法公约》开放签署四十周年: 回顾与展望[J]. 武大国际法评论, 2022, 6(6): 1-14. [ZHANG Haiwen. The 40th anniversary of the opening for signature of the united nations convention on the law of the sea: retrospect and prospect[J]. Wuhan University International Law Review, 2022, 6(6): 1-14.]
- [15] 许东禹, 金庆焕, 梁德华. 太平洋中部多金属结核及其形成环境[M]. 北京: 地质出版社, 1994. [XU Dongyu, JIN Qinghuan, LIANG Dehua. Polymetallic Nodules and Their Formation Environment in the Central Pacific Ocean[M]. Beijing: Ocean Press, 1994.]
- [16] 许东禹. 多金属结核的特征及成因[M]. 北京: 地质出版社, 1993. [XU Dongyu. Characteristics and Genesis of Polymetallic Nodules[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.]
- [17] 许东禹. 大洋矿产地质学[M]. 北京: 海洋出版社, 2013. [XU Dongyu. Ocean Mineral Geology[M]. Beijing: Ocean Press, 2013.]
- [18] ISA. (International Seabed Authority)[EB/OL]. 2023. <https://www.isa.org/jm/exploration-contracts/>.
- [19] 中华人民共和国常驻国际海底管理局代表处. 国际海底管理局第28届第二期会议闭幕[EB/OL]. (2023-08-01). http://isa.china-mission.gov.cn/xwtd/202308/t20230801_11120483.htm. [Permanent Mission of PRC to International Seabed Authority. Closure of the second part of the 28th session of the International Seabed Authority[EB/OL]. (2023-08-01). http://isa.china-mission.gov.cn/xwtd/202308/t20230801_11120483.htm.]
- [20] Josso P, Pelleter 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.
- [21] 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.
- [22] 王婧, 苏轶娜, 闻少博, 等. 主要矿产品供需形势分析报告(2020年)[M]. 北京: 地质出版社, 2020. [WANG Qiang, SU Yina, WEN Shaobo, et al. Analysis on Supply and Demand Situation of Mineral Resources (2020)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020.]
- [23] 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.
- [24] 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: 123-138.
- [25] Post J E, Heaney P J, Hanson J. Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite[J]. American Mineralogist, 2003, 88(1): 142-150.
- [26] Bodei S, Manceau A, Geoffroy N, et al. Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(23): 5698-5716.
- [27] Post J E, McKeown D A, Heaney P J. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures[J]. American Mineralogist, 2020, 105(8): 1175-1190.
- [28] Kuhn T, Bostick B C, Koschinsky A, et al. Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: possible Mo sources, formation process and phase associations[J]. Chemical Geology, 2003, 199(1-2): 29-43.
- [29] Azami K, Koyama K, Machida S, et al. Formation of hydrothermal ferromanganese oxides from the Daigo-Kume Knoll in the middle Okinawa Trough, Japan[J]. Marine Geology, 2023, 463: 107117.
- [30] Gueguen B, Rouxel O, Fouquet Y. Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits[J]. Chemical Geology, 2021, 560: 119999.
- [31] Shaw T J, Gieskes J M, Jahnke R A. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(5): 1233-1246.
- [32] Von Stackelberg U. Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1997, 119: 153-176.
- [33] Volz J B, Mogollón J M, Geibert W, et al. Natural spatial variability of depositional conditions, biogeochemical processes and element fluxes in sediments of the eastern Clarion-Clipperton Zone, Pacific Ocean[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2018, 140: 159-172.
- [34] Mewes K, Mogollón J M, Picard A, et al. Impact of depositional and biogeochemical processes on small scale variations in nodule abundance in the Clarion-Clipperton Fracture Zone[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2014, 91: 125-141.
- [35] Mewes K, Mogollón J M, Picard A, et al. Diffusive transfer of oxygen from seamount basaltic crust into overlying sediments: An example

- from the Clarion–Clipperton Fracture Zone[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 433: 215-225.
- [36] Węgorzewski A V, Kuhn T. The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2014, 357: 123-138.
- [37] Koschinsky A, Winkler A, Fritsche U. Importance of different types of marine particles for the scavenging of heavy metals in the deep-sea bottom water[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 693-710.
- [38] Foster A L, Klofas J M, Hein J R, et al. Speciation of energy critical elements in marine ferromanganese crusts and nodules by principal component analysis and least-squares fits to XAFS spectra[C]//American Geophysical Union, Fall Meeting 2011. 2011.
- [39] Hein J R, Koschinsky A, Halliday A N. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(6): 1117-1127.
- [40] Wang X Y, Sherman D M. Molecular speciation of Mo (VI) on goethite and its implications for molybdenum and its isotopic cycle in ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 313: 116-132.
- [41] Kashiwabara T, Takahashi Y, Tanimizu M, et al. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(19): 5762-5784.
- [42] Hodkinson R A, Stoffers P, Scholten J, et al. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, south-eastern Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(22): 5011-5029.
- [43] Manceau A, Simionovici A, Findling N, et al. Crystal chemistry of thallium in marine ferromanganese deposits[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6(5): 1269-1285.
- [44] Rehkämper M, Frank M, Hein J R, et al. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 197(1-2): 65-81.
- [45] 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.
- [46] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [47] 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: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations. Cham: Springer, 2017: 65-141.
- [48] Astakhova N V. Occurrence forms and distribution of precious and base metals in ferromanganese crusts from the Sea of Japan[J]. *Oceanology*, 2013, 53(6): 686-701.
- [49] Marcus M A, Toner B M, Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 58-66.
- [50] Peacock C L. Physicochemical controls on the crystal-chemistry of Ni in birnessite: Genetic implications for ferromanganese precipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(12): 3568-3578.
- [51] Peacock C L, Sherman D M. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules[J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(7): 1087-1092.
- [52] Kashiwabara T, Takahashi Y, Tanimizu M. A XAFS study on the mechanism of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(6): e31-e36.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 姜学钧, 林学辉, 姚德, 等. 稀土元素在水成型海洋铁锰结核壳中的富集特征及机制 [J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(2): 197-204. [JI-ANG Xuejun, LIN Xuehui, YAO De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197-203.]
- [56] 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.
- [57] Bidoglio G, Gibson P N, O'Gorman M, et al. X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10): 2389-2394.
- [58] Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(1): 67-77.
- [59] Yang P, Post J E, Wang Q, et al. Metal adsorption controls stability of layered manganese oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7453-7462.
- [60] Peacock C L, Moon E M. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84: 297-313.
- [61] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. Florida: CRC Press, 2010.
- [62] Manceau A, Lanson M, Takahashi Y. Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(10): 2068-2083.
- [63] Sherman D M, Peacock C L. Surface complexation of Cu on birnessite (δ -MnO₂): Controls on Cu in the deep ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6721-6730.
- [64] Manceau A, Marcus M A, Grangeon S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(5-6): 816-827.
- [65] Halbach P, Scherhag C, Hebisch U, et al. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the

- Pacific Ocean[J]. *Mineralium Deposita*, 1981, 16(1): 59-84.
- [66] Jiang X J, Lin X H, Yao D, et al. Geochemistry of lithium in marine ferromanganese oxide deposits[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2007, 54(1): 85-98.
- [67] Kashiwabara T, Oishi Y, Sakaguchi A, et al. Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 131: 150-163.
- [68] Hens T, Brugger J, Etschmann B, et al. Nickel exchange between aqueous Ni(II) and deep-sea ferromanganese nodules and crusts[J]. *Chemical Geology*, 2019, 528: 119276.
- [69] Heller C, Kuhn T, Versteegh G J M, et al. The geochemical behavior of metals during early diagenetic alteration of buried manganese nodules[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2018, 142: 16-33.
- [70] Wegorzewski A V, Grangeon S, Webb S M, et al. Mineralogical transformations in polymetallic nodules and the change of Ni, Cu and Co crystal-chemistry upon burial in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 282: 19-37.
- [71] Marcus M A, Edwards K J, Gueguen B, et al. Iron mineral structure, reactivity, and isotopic composition in a South Pacific Gyre ferromanganese nodule over 4 Ma[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 61-79.
- [72] Huang F, Fu Y, Li D F, et al. Early diagenetic REE migration from Fe-Mn nodules to fish teeth in deep sea sediments[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 160: 105581.
- [73] Atkins A L, Shaw S, Peacock C L. Nucleation and growth of todorokite from birnessite: Implications for trace-metal cycling in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 109-125.
- [74] Missen O P, Etschmann B, Mills S J, et al. Tellurium biogeochemical transformation and cycling in a metalliferous semi-arid environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 321: 265-292.
- [75] Morishita Y, Usui A, Takahata N, et al. Secondary ion mass spectrometry microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crusts[M]//Sharma R. *Perspectives on Deep-Sea Mining: Sustainability, Technology, Environmental Policy and Management*. Cham: Springer, 2022: 115-133.
- [76] de Matos C S, Benites M, Jovane L, et al. Chemical-mineralogical characterization of critical elements into ferromanganese crusts[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 5633-5649.
- [77] Sutherland K M, Wankel S D, Hein J R, et al. Spectroscopic insights into ferromanganese crust formation and diagenesis[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2020, 21(11): e2020GC009074.