



## 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

罗帅杰, 任江波, 何高文, 邓希光

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

LUO Shuaijie, REN Jiangbo, HE Gaowen, and DENG XiGuang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022122401>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

#### 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

#### 西太平洋新不列颠海沟表层沉积物的地球化学特征及其物源指示

The geochemical characteristics of the surface sediments in the New Britain Trench of the Western Pacific Ocean and their implications for provenance  
海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(3): 12

#### 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

#### 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

#### 西太平洋板内玄武岩的同位素地球化学特征

ISOTOPIC CHARACTERISTICS OF INTRAPLATE BASALTS IN WEST PACIFIC  
海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(1): 15



关注微信公众号，获得更多资讯信息

罗帅杰,任江波,何高文,等.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[J].海洋地质与第四纪地质,2023,43(3):119-131.

LUO Shuaijie, REN Jiangbo, HE Gaowen, et al. Geochemical characteristics of polymetallic nodules and adjacent sediments in the western Pacific Ocean: effects of sedimentary environments on nodules[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(3): 119-131.

# 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

罗帅杰<sup>1,2</sup>,任江波<sup>1,3</sup>,何高文<sup>1,3</sup>,邓希光<sup>1,3</sup>

1. 自然资源部海底矿产资源重点实验室,广州海洋地质调查局,广州 510075

2. 中国地质大学(北京),北京 100083

3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州),广州 511458

**摘要:**西太平洋深海盆地同时发育多金属结核和富稀土沉积物,但针对多金属结核及其表层沉积物之间关系的研究较少。通过多金属结核-表层沉积物地球化学分析,揭示关键金属元素在结核、沉积物中的富集和分馏过程,探讨沉积过程与环境对多金属结核生长的影响。研究区多金属结核具有相对高的 Co、REY 含量,低的 Mn/Fe 比值,显示为典型的水成成因。主成分分析及相关性分析结果指示结核的成矿过程是在水成作用、成岩作用以及陆地碎屑、生物碎屑输入的作用下,Fe-Mn 氧化物对海水及孔隙水中各类金属元素的选择性富集。研究区表层沉积物主要为深海黏土,相较于多金属结核富集大部分金属元素,深海黏土更为富集 Si、Al、Na、K 等元素。沉积物中 Co、Ni、Cu 等金属元素的富集与 Fe-Mn 微结核的含量相关,而 REY 与磷酸盐组分更为密切。Fe-Mn 氧化物组分对海水中金属元素选择性吸附形成多元素的富集及显著的 Ce 正异常、Y 负异常,而磷酸盐组分主要继承海水的稀土特征,它们的含量决定了沉积物中金属元素及稀土元素的含量和模式。结核及沉积物在关键元素富集的过程中有相似的过程,Fe-Mn 氧化物组分是二者元素富集过程的载体。研究区的低生物生产力和低沉积速率,导致海水中相关元素的沉降通量减少、沉积速率减慢,为水成型结核生长提供有利条件。受到南极底流的影响,研究区底层海水具有富氧特征,且在其强底流冲刷作用下造成了频繁的沉积间断,促进了铁锰氧化物的形成和关键金属元素的富集。

**关键词:**多金属结核;深海沉积物;元素富集特征;沉积环境;西太平洋

中图分类号:P736.21

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022122401

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

LUO Shuaijie<sup>1,2</sup>, REN Jiangbo<sup>1,3</sup>, HE Gaowen<sup>1,3</sup>, DENG XiGuang<sup>1,3</sup>

1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China

**Abstract:** Polymetallic nodules and rare earth-rich sediments are developing simultaneously in the western Pacific Deep Sea Basin, but there are few studies on the relationship between polymetallic nodules and their surface sediments. In this study, the geochemical analysis of polymetallic nodules and surface sediments was used to reveal the enrichment and fractionation processes of critical metal elements in nodules-sediments and to explore the influence of deposition processes and environment on the growth of polymetallic nodules. The polymetallic nodules in the study area have relatively high Co and REY contents and low Mn/Fe ratios, indicating a typical hydrogenetic precipitation. The results of principal

**资助项目:**国家自然科学基金地质联合基金“西太平洋多类型深海表生沉积矿产关键金属元素富集机制与成矿系统”(U2244222);南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项项目“西太平洋富稀土沉积物、富钴结核成矿机制及其时空关系研究”(GML2019ZD0106);国家自然科学基金“西太平洋富稀土沉积物中的磷酸盐组分及其物源研究”(42002085),“稀土在碳酸岩岩浆源区的富集及其动力学背景”(92162216),“西太平洋典型海山地形下的海洋多尺度相互作用及其成矿效应”(91958202)

**作者简介:**罗帅杰(1998—),男,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: luoshuaijie7@163.com

**通讯作者:**任江波(1985—),男,硕士,正高级工程师,主要从事地球化学和海洋矿产研究, E-mail: dourjb222@163.com

何高文(1968—),男,博士,正高级工程师,主要从事海洋地质方面的研究, E-mail: hegaowen@163.com

收稿日期:2022-12-24; 改回日期:2023-02-21. 张现荣编辑

component analysis and correlation analysis indicate the nodule formation process is a selective enrichment of Fe-Mn oxides for various metal elements in seawater and pore water under the influence of hydrogenesis, diagenesis and input from terrestrial debris and bioclastic. The surface sediments in the study area are mainly deep-sea clays, which are more enriched in Si, Al, Na, K, and other elements than the polymetallic nodules, which are enriched in most metal elements. The enrichment of metallic elements such as Co, Ni, and Cu in the sediments is related to the content of Fe-Mn micronodules, while REY is more closely related to the phosphate fraction. the Fe-Mn oxide fraction selectively adsorbs metallic elements in seawater to form multi-element enrichment and significant positive Ce anomalies and negative Y anomalies, while the phosphate fraction mainly inherits the rare earth characteristics of seawater, and their content determines the content and pattern of metallic elements and rare earth elements in the sediments. The nodule and sediments have similar processes in the enrichment of critical elements, and Fe-Mn oxide components are the carriers of elemental enrichment processes in both. The low biological productivity and low sedimentation rate in the study area result in reduced sedimentation fluxes and slower sedimentation rates of the relevant elements in seawater, providing favorable conditions for hydroformed nodule growth. Affected by the Antarctic Bottom Water, the bottom seawater in the study area is characterized by oxygen enrichment, and under the effect of its strong bottom current scouring causes frequent deposition interruptions, which promotes the formation of Fe-Mn oxides and the enrichment of critical metal.

**Key words:** polymetallic nodules; deep-sea Sediments; element enrichment features; sedimentary environment; northwestern Pacific

铁锰结核是大洋海底普遍存在的沉积矿产,富含 Ni、Cu、Co 和 REY 等多种关键金属元素,又称多金属结核<sup>[1]</sup>。它们是由铁和锰的羟基氧化物围绕沉积物表面岩屑、鱼牙或老结核沉淀而成,同时吸附并富集周围海水(水成作用)或孔隙水(成岩作用)中的金属元素<sup>[2]</sup>。多金属结核在全球大洋均有发育,主要分布在水深 4 000~6 000 m 的松散沉积物表面。2012 年,我国在西太平洋海山之间的深海盆地发现了一种高丰度的富钴型多金属结核,具有较高的经济潜力与研究价值<sup>[3]</sup>,相较于东太平洋克拉里昂-克里帕顿断裂带区多金属结核具有更高的 Co、REY 含量。同时,发现在多金属结核下伏的深海沉积物具有较高的稀土元素(REY)含量,最高达到 7 974  $\mu\text{g/g}$ ,同样具有潜在经济价值<sup>[4-5]</sup>。研究表明多金属结核的生长速度仅为 1~5 mm/Ma<sup>[6]</sup>,但它始终能够保留在更加快速堆积的深海沉积物表面(约 0.8~1.0 mm/ka<sup>[7]</sup>)。因此,为什么西太平洋深海盆地能够同时发育多金属结核和富稀土沉积物,二者的沉积环境以及沉积作用对多金属结核生长有哪些限制,值得进一步研究。

大量研究发现,表层沉积物类型对多金属结核的生长、分布有着重要的影响,大洋盆地中硅质沉积物上结核丰度较高,而深海黏土次之,钙质沉积物中结核丰度相对较低<sup>[8-9]</sup>。多金属结核其分布的概率与所处的沉积物厚度也有关<sup>[10-11]</sup>。不同沉积物上分布的多金属结核形态、物质组成、成因类型也有不同,如硅质软泥中发育更多的成岩型结核,而深海黏土表面更多的是水成型结核<sup>[12]</sup>。此外,结核和沉积物之间也表现出元素富集的差异,沉积物更富 Si、Al、K 和 Na 等元素,其他微量元素主要富集在结核中<sup>[12-13]</sup>。多金属结核和深海沉积物之间元素

关系也有部分研究,如太平洋中部和西南部、大西洋以及印度洋都有相关报道<sup>[14-16]</sup>, Elderfield 等<sup>[16]</sup>研究认为太平洋多金属结核中的稀土元素与其沉积物密切相关,结核中 REE 的消耗和相关沉积物中 REE 的富集有一定的联系。目前诸多研究者已对西太平洋多金属结核、沉积物分别开展了矿物学、化学组成、元素赋存状态和富集机制等研究<sup>[7,17-23]</sup>,但针对多金属结核及其下伏表层沉积物的关系研究仍较少。鉴于此,在已有的多金属结核矿物学、地球化学基础上,本研究补充多金属结核下伏表层深海沉积物的化学组成,试图利用结核及沉积物地球化学分析结果,揭示西太平洋多金属结核的成矿过程以及关键金属元素在结核-沉积物中的富集和分馏特征,探讨沉积环境对多金属结核生长的影响。

## 1 地质背景

西太平洋分布麦哲伦、马尔库斯-威克和马绍尔等海山群。西太平洋区域海山主体主要形成于受地幔热点作用所引起的白垩纪大规模岩浆活动<sup>[24]</sup>,之后随着太平洋板块西北向漂移以及期间伴随的各种构造活动(诸如断裂作用、大火成岩省活动等)的改造作用,形成了当今西太平洋复杂的地理格局,包括海山群、海底高原、海沟和深海盆地等。据西太平洋 IODP 钻孔调查发现西太平洋盆地在火山岩基底之上,依次沉积了侏罗纪红色放射虫岩和赤铁矿化黏土岩基底沉积;侏罗纪—白垩纪的生物硅质沉积、火山沉积物、远洋沉积以及硅质沉积;白垩纪末期—第四纪的远洋黏土沉积<sup>[25]</sup>,深海盆地的多金属结核就位于远洋黏土沉积层之上。

研究区位于麦哲伦海山区及马尔库斯-威克海

山群周边的山间盆地(图 1), 海底洋壳的年龄范围为 172~150 Ma<sup>[26]</sup>, 海山年龄主要为 120~90 Ma<sup>[27]</sup>。根据 Dutkiewicz 等<sup>[8]</sup> 编制的全球地图集, 研究区具有典型的热带寡营养盐海洋特征, 表层海水表现出低叶绿素含量和低生物生产力特征<sup>[28]</sup>, 调查站位的底层海水溶解氧较高, 范围为 161~188 mmol/m<sup>3</sup>, 平均为 180 mmol/m<sup>3</sup>; 夏季生物生产力低, 范围为 107~140 mgC·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, 平均为 129 mgC·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>; 沉积速率低, 范围为 0.05~0.5 cm/ka, 平均为 0.1 cm/ka。研究区不仅沉积速率较低, 而且存在长时间的沉积间断<sup>[27]</sup>, 为结核提供长期稳定的生长时间。研究区整体上古老而稳定的基底以及适宜的海洋环境为海山富钴结壳和深海盆地多金属结核的发育提供了适宜的生长环境, 也使得西太平洋被认为是最具有资源潜力的结核(壳)富集区<sup>[29]</sup>。区内海底沉积物以深海黏土为主, 缺少生物组分, 少见硅质软泥或

者钙质软泥<sup>[8, 30]</sup>, 多金属结核分布在水深 4 500~6 200 m 的范围, 主要集中在 5 200~5 700 m, 主要以球状为主, 粒径较大, 丰度高。海底摄像结果显示, 海底的多金属结核部分陷入沉积物, 主体暴露在海水中, 其发育丰度高达 40 kg/m<sup>2</sup> 以上<sup>[17]</sup>, 结核接触沉积物部分相对粗糙, 与海水接触面相对光滑。

## 2 样品和分析方法

本研究样品来自西太平洋麦哲伦海山群附近的深海盆地, 水深为 4 600~6 100 m, 采样方式为箱式取样, 取样站位见图 1, 由中国地质调查局广州海洋地质调查局“海洋地质六号”船获取。航次采集了沉积物表层的多金属结核以及表层沉积物样品, 共计获得 21 组多金属结核与表层沉积物样品, 其中多金属结核样品为直径 3~7 cm 的球形或亚球

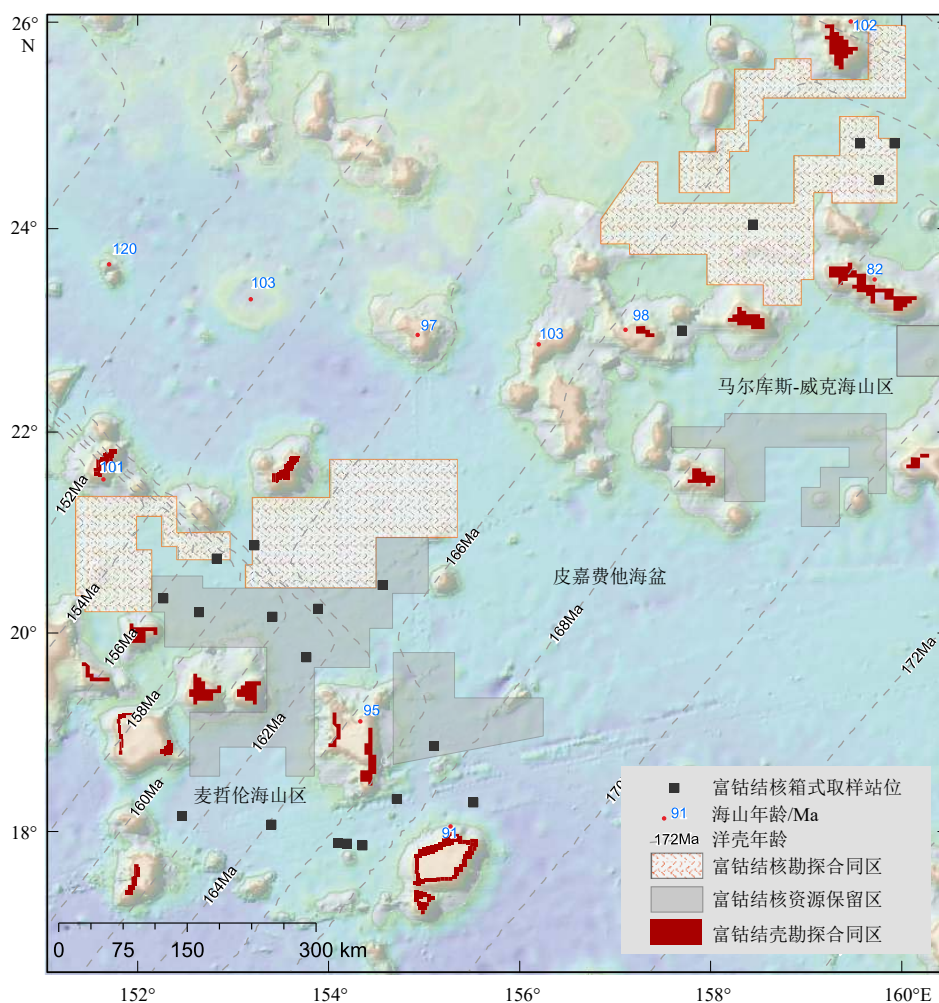


图 1 西北太平洋多金属结核站位位置

底图修改自文献<sup>[17]</sup>。

Fig.1 Locations of polymetallic nodule sites in the northwestern Pacific

Figure modified from the references<sup>[17]</sup>.



形,已经完成了矿物学、地球化学分析<sup>[17]</sup>。本研究针对表层沉积物样品开展沉积物鉴定与地球化学分析。首先在实验室对沉积物样品进行描述和涂片鉴定,然后开展沉积物样品的常量元素、微量元素和稀土元素分析,最后利用SPSS软件的PEARSON相关系数法以及主成分分析法对结核及沉积物数据结果进行分析。

所有测试在自然资源部广州海洋资源监测中心完成。将沉积物样品研磨至200目以下,105℃烘干后开展主、微量元素测试,测试过程采用深海沉积物标样GBW07313、GBW07315和GBW07316监控测试分析的准确性。主量元素测试包括Mn、Fe、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O:称取0.6g粉末样品置于瓷坩埚中,并加入6gLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiBO<sub>2</sub>-LiF混合助溶剂,混匀后加入0.5mLNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>饱和溶液和7滴LiBr饱和溶液,混匀后熔样制得熔融玻璃片,上机测试。主量元素测试使用X荧光光谱仪(Axios XRF)进行分析,检测限为0.01%~0.1%,精密度RSD≤2%。微量和稀土元素的测试,先称约0.05g的粉末样,将样品与HCl(50%)、HClO<sub>4</sub>和HF的混合物置于电热板加热蒸干溶液,然后用3%的硝酸将样品稀释8~50倍,待用ICP-MS仪器对微量元素Co、Ni、Cu、Zn、V、Sr、Zr、Ba、Pb以及稀土元素(REE与Y)进行测试,仪器检测限为0.01%~0.1μg/mL,精密度RSD≤2%,详细流程可参见中华人民共和国国家标准(GB/T20260-2006)。

### 3 结果

#### 3.1 表层沉积物涂片鉴定及黏土矿物鉴定

取少量样品置于载玻片上,经稀释、涂匀、烘干后,将制好的涂片在双目镜和偏光显微镜下观察。结果表明,21个沉积物大多数为深海黏土,在显微镜视域中观察到沉积物以黏土矿物(48%~96%,均值为83.24%)为主;其次主要为长英质矿物(0~22%)、生物碎屑。另外,部分涂片中还存在少量的沸石、辉石、角闪石、微结核、鱼牙骨等,涂片鉴定结果显主要为深海黏土(表1)。

#### 3.2 结核-表层沉积物地球化学成分

21组结核及沉积物样品的主微量元素含量见附表1。Mn和Fe作为多金属结核中主要的金属元素,结核中含量为16%~22.34%和13.34%~19.09%,

平均值为18.20%和16.70%,Mn/Fe比值范围为0.88~1.67,平均值为1.10。其中具经济价值元素Co、Ni、Cu、REY,含量依次为0.31%~0.51%、0.31%~0.78%、0.2%~0.59%、0.13%~0.25%,Cu+Co+Ni含量为1.01%~1.68%,平均值为1.14%。沉积物中的元素以Si和Al为主,含量依次为21.68%~26.06%、7.49%~9.00%,均值为24.43%和8.67%。

结核、沉积物样品与大洋中脊玄武岩(MORB)<sup>[31]</sup>和上部大陆地壳(UCC)<sup>[32]</sup>相比,绝大部分微量元素和稀土元素富集在结核与沉积物中,而UCC中富集Si、Ca、Na、K元素(附表1)。与表层沉积物、MORB和UCC相比,Mn和Fe在结核中高度富集。结核与沉积物样品间元素对比结果见图2,结核样品中仅Si、Al、K、Na和Mg元素的平均含量(8.61%、3.27%、0.39%、0.87%、2.07%)低于沉积物样品(24.43%、8.67%、1.31%、1.34%、1.38%)。结核中其他主量元素Fe、Mn、Ti、Ca、P平均含量(16.70%、18.20%、1.26%、1.87%、0.15%)高于沉积物(5.81%、0.73%、0.54%、1.30%、0.09%)。相应地,绝大部分微量元素在结核中发生富集,多金属结核中Co、Pb、Ni、Cu、Sr、Zn、Zr、V、Ba的含量明显高于表生沉积物(富集比值逐渐降低,图2)。

同样结核中 $\sum$ REY的平均含量(1975μg/g)远高于沉积物中 $\sum$ REY含量(375.31μg/g),二者间REY的各元素间富集差异较为一致,但结核中Ce元素的富集程度明显增加(图2)。从含量上看,多金属结核中LREE(La+Ce+Pr+Nd)均值为1682μg/g,其中Ce接近 $\sum$ REY的50%,范围为679~1506μg/g,均值为1216.3μg/g。多金属结核稀土元素经太古宙平均澳大利亚页岩(PASS)标准化后显示Ce正异常( $\delta$ Ce均值为3.04)、Y负异常特征,轻重稀土无明显富集差异(附表1)。而沉积物中Ce含量并未占主要部分,表现出HREE富集,无明显Y异常,大部分显示出Ce的负异常( $\delta$ Ce均值为0.87),部分站位沉积物显示出弱Ce正异常, $\delta$ Ce均值为1.15(附表1)。

### 4 讨论

#### 4.1 多金属结核成因

根据形态、矿物学、地球化学和成矿物质来源的差异,多金属结核往往可以划分为水成成因、成岩成因和热液成因3种端元类型<sup>[33-35]</sup>。成岩成因型

表 1 沉积物涂片鉴定结果  
Table 1 Sediment smear identification results

| 样品号     | 层位/cm | 视域总量/% |    |    |      |      |     |    |    |     |
|---------|-------|--------|----|----|------|------|-----|----|----|-----|
|         |       | 黏土     | 钙质 | 硅质 | 生物碎屑 | 长英矿物 | 微结核 | 沸石 | 辉石 | 角闪石 |
| WMA1302 | 0~10  | 48     | -  | +  | 30   | 22   | -   | +  | -  | -   |
| WMA1306 | 0~5   | 70     | -  | +  | 10   | 20   | -   | +  | -  | -   |
| WMA1309 | 0~10  | 71     | -  | 1  | 10   | 18   | -   | +  | -  | -   |
| WMA1317 | 0~5   | 65     | -  | +  | 15   | 20   | -   | +  | -  | -   |
| WMA1318 | 0~5   | 67     | -  | +  | 10   | 15   | -   | 8  | -  | -   |
| WNB1201 | 0~10  | 77     | 12 | +  | +    | 10   | -   | 1  | -  | -   |
| WPN1402 | 0~15  | 88     | -  | +  | 10   | -    | +   | -  | 1  | 1   |
| WPN1403 | 0~15  | 93     | -  | +  | 5    | -    | -   | -  | 1  | 1   |
| WPN1404 | 0~20  | 92     | -  | +  | 5    | -    | -   | -  | 1  | 2   |
| WPN1405 | 0~15  | 94     | -  | +  | 3    | -    | -   | -  | +  | 3   |
| WPN1406 | 0~15  | 96     | -  | +  | 2    | -    | -   | -  | +  | 2   |
| WPN1407 | 0~20  | 95     | -  | -  | 3    | -    | -   | -  | +  | 2   |
| WPN1408 | 0~15  | 95     | -  | -  | 1    | -    | -   | -  | 1  | 3   |
| W1M1502 | 0~16  | 84     | 5  | +  | -    | 4    | +   | 7  | -  | -   |
| WMC1505 | 0~15  | 79     | 10 | 2  | -    | 3    | +   | 6  | -  | -   |
| W1M1504 | 0~15  | 94     | +  | +  | -    | 4    | +   | 2  | -  | -   |
| W3C1704 | 0~12  | 88     | +  | +  | -    | 12   | +   | +  | -  | -   |
| W3C1705 | 0~12  | 85     | -  | +  | -    | 15   | +   | +  | -  | -   |
| W3C1707 | 0~10  | 92     | +  | +  | +    | 8    | +   | -  | -  | -   |
| W3C1708 | 0~15  | 83     | -  | +  | +    | 17   | +   | +  | -  | -   |
| W3M1701 | 0~15  | 92     | -  | -  | -    | 7    | +   | 1  | -  | -   |

注: +表示视域范围中可见但含量未达到1%, -表示视域范围中不可见。

多金属结核成矿物质主要来源于沉积物孔隙水, 因此, 它们相对富集沉积物中容易活化的 Mn、Cu、Ni 等元素<sup>[5]</sup>; 当元素主要来源于海水和非成因富集的沉积物孔隙水时, 形成的结核中 Mn、Cu、Ni 含量较低, 因此 Mn、Fe、Cu、Co、Ni 等元素相对含量一直是划分结核的重要参数<sup>[34, 36]</sup>; 近年来, 稀土元素 (Y、Ce、Nd) 以及高场强元素 (Zr) 含量也被用来划分结核的成因类型 (图 3)<sup>[37-39]</sup>。本研究样品具有相对高的 Co 含量 (0.46%)、 $\delta\text{Ce}$  值 (均值 3.04), 相对低的 Cu 含量 (0.26%) 与 Mn/Fe (1.10)、Y/Ho (0.68) 比值等, 区别于东太平洋成岩型多金属结核高的 Mn/Fe、Y/Ho 比值、高 Cu、Ni 含量和低 Co、Nd 含量以及  $\delta\text{Ce}$  值<sup>[3, 5]</sup>, 在分类图中显示出全部样品落入水成成因区域 (图 4)。

另外, 结核样品的矿物鉴定结果表明<sup>[17]</sup>, 其中锰

相矿物主要为水羟锰矿, 钡镁锰矿含量较低。水羟锰矿 ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) 是水成成因结核中最主要的锰酸盐矿物, 形成于强氧化成矿环境, 进一步佐证了结核的水成成因<sup>[17, 41]</sup>。研究表明在结核开始形成后<sup>[42-43]</sup>, 研究区内缺少岩浆作用以及相关的构造事件证据<sup>[25]</sup>, 进而排除了结核生长过程中热液作用的影响。据海底摄像显示, 研究区样品主体暴露在碳酸盐补偿深度以下的深层海水环境中 ( $> 5\ 335\ \text{m}$ ), 结合区域上相对富氧、深水以及低沉积速率的成矿环境, 表明结核较少受到沉积物成岩作用的影响, 属于典型的水成成因结核。

#### 4.2 关键金属元素在结核-沉积物中的富集特征

本研究利用相关性以及主成分分析方法将结核、沉积物中主要的元素提取出主因子成分, 揭示

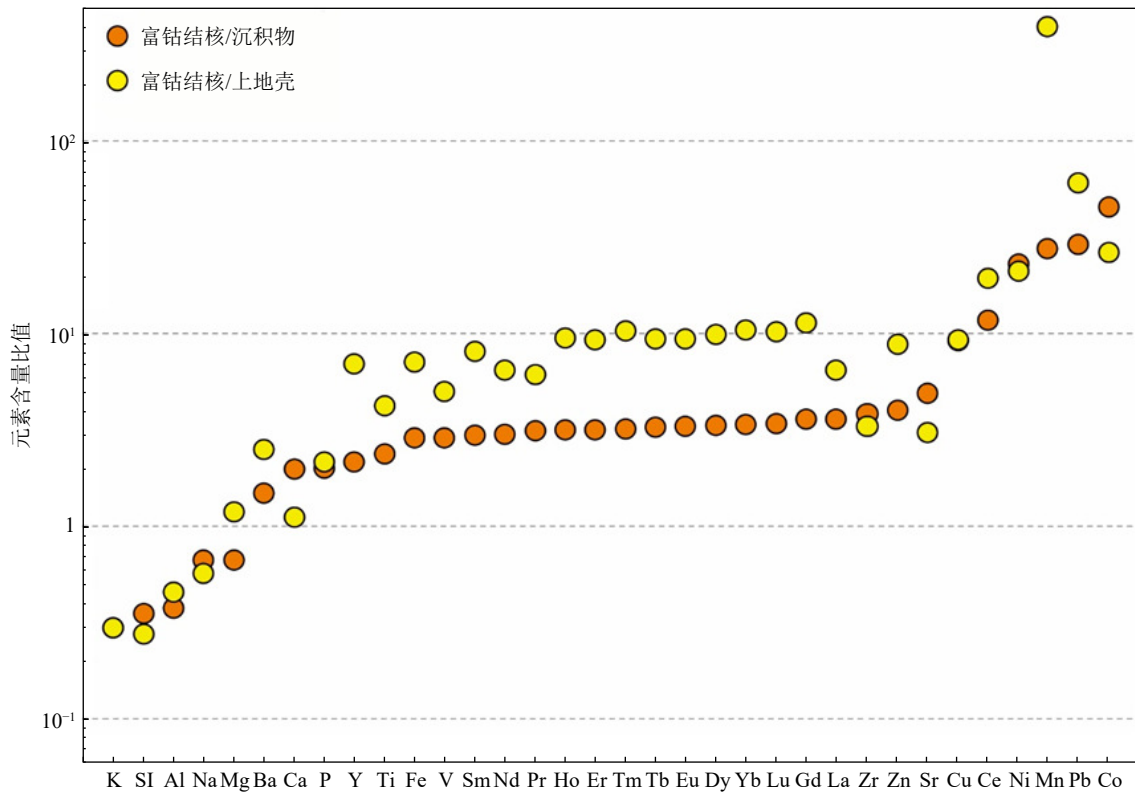


图2 多金属结核-沉积物、上地壳元素富集比

Fig.2 Polymetallic nodule-sediment and upper crust element enrichment ratio

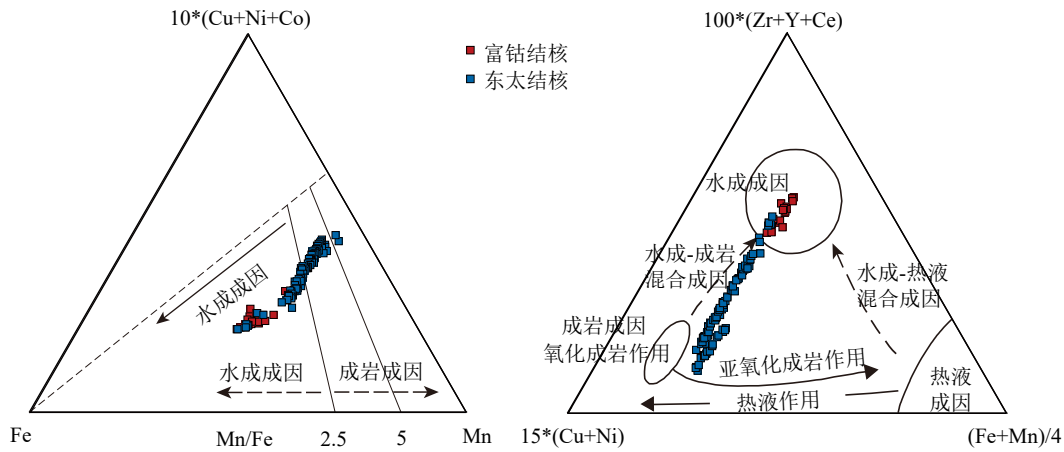


图3 多金属结核成因判别图

底图修改自文献 [33, 40], 东太平洋海盆结核数据来自 [5]。

Fig.3 Discriminating between different genetic types of the polymetallic nodules from the research aera

Figure modified from [33, 40], East Pacific Basin nodule data from [5].

关键金属元素在结核、沉积物中的富集特征及其涉及的相关组分。在各因子累积方差为 > 85% 的前提下, 主成分分析得到结核的 4 个主因子部分, 共占总方差的 89.14% (图 5), 将各主因子中绝对荷载值大于 0.5 的变量为突出显示的变量, 表明该变量在该部分因子中有重要的作用。因子 F1 代表总方差的 46.29%, 涉及结核中大部分元素, 可将其中突

出变量分为两个主要部分, 且存在一定的负相关关系, 其特点是 Fe、Ti、P、Co 和 REY 具较高的负载荷值, 元素 Mg、Ni、Cu 和 Zn 显示出较高的正荷载荷值。两组元素变量表现出水成作用与成岩作用输入过程, 代表着结核元素富集的主要过程, 这些元素可能主要来自海水以及海洋沉积物和孔隙水中金属的再活化。因子 F1 方差贡献远大于其他因

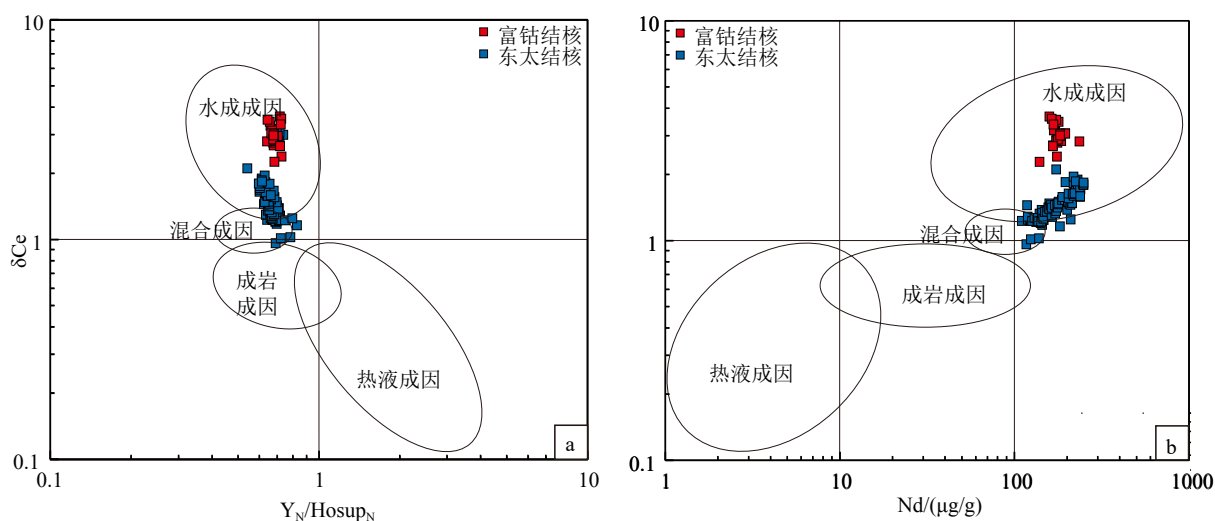


图 4 多金属结核的稀土特征成因判别图

底图据文献 [35] 修改, 东太平洋海盆结核数据来自 [5]。

Fig.4  $\delta\text{Ce}$  vs.  $\text{Nd}$ (a) and  $\delta\text{Ce}$  vs.  $\text{Y}_N/\text{Ho}_N$  ratio concentration graphs of polymetallic nodule

Figure modified from [35], data for nodules in the eastern Pacific basin from [5].

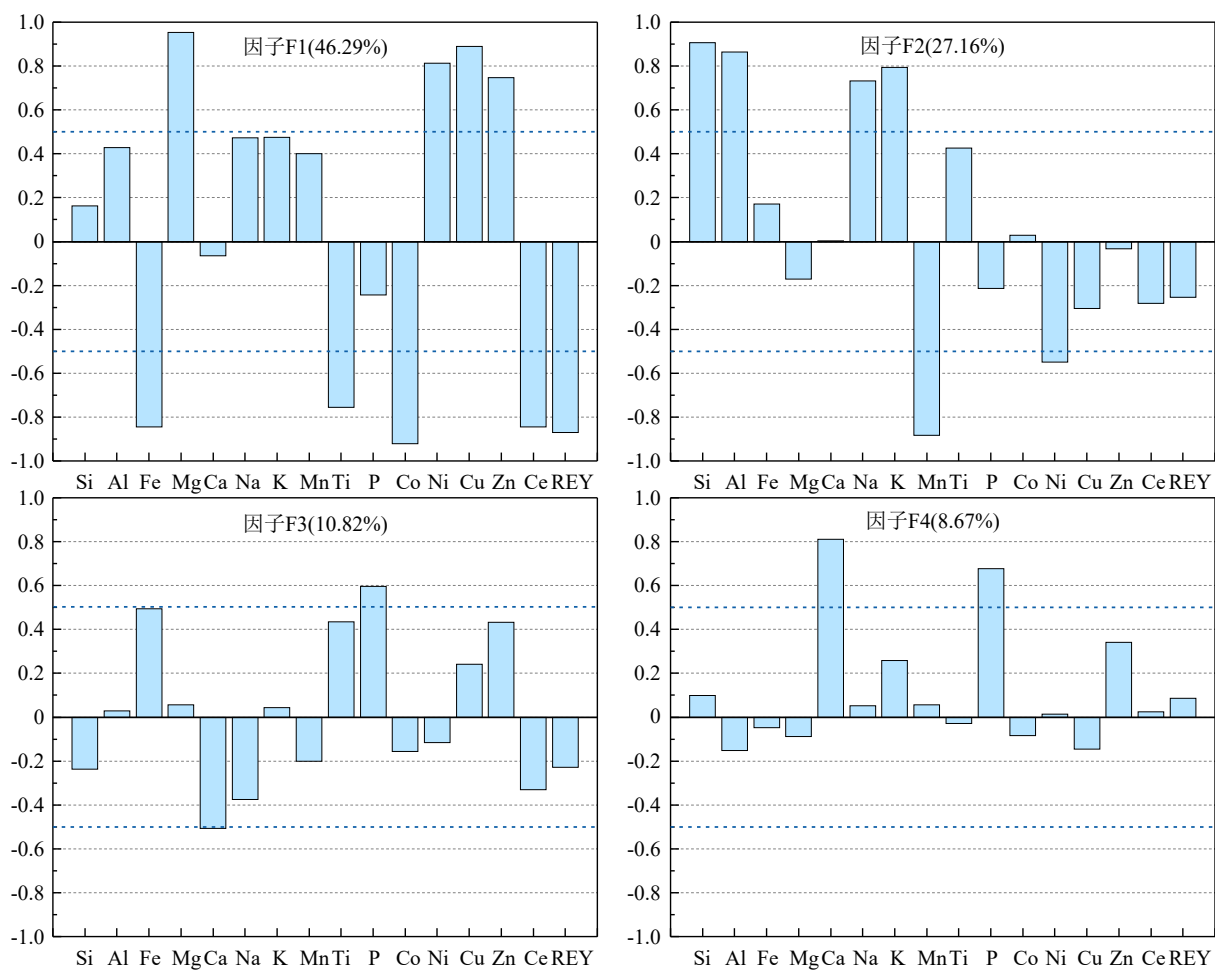


图 5 多金属结核主成分分析因子载荷图

Fig.5 Principal component analysis of polymetallic nodule from the research area.

子, 也代表着结核所经历的最主要的成矿过程。因子 F2 显示的突出变量为正载荷元素 Si、Al、Na、K,

主要表现为与陆地碎屑输入过程相关的元素, 指示着结核生长过程中混入的陆源碎屑物质。因子



F3代表总方差的10.82%,其突出的正负载荷值变量均为一个,无法归纳出相关形成过程。因子F4代表总方差的8.67%,其中正负载荷值变量元素Ca、P,表现出与生物碎屑输入相关(图5)。结核相关性分析结果也表现出结核中大部分关键元素与Fe、Mn元素有一定的相关性(附表2),其中包括水成作用输入的元素Fe、Ti、Co、Sr、Pb、Ba、V、Zr、REY以及与成岩作用输入相关的元素如Mn、Ni、Cu、Zn、Mg,进一步指示着在结核成矿作用过程是Fe-Mn氧化物有选择性地吸附海水及孔隙水中各类金属元素<sup>[37-38]</sup>,而这两类元素之间显示的负相关关系,也指示着在结核成矿作用过程中水成作用和成岩作用分别促进了相应的元素富集,且表现出此消彼长的关系。

同样地沉积物主成分分析结果提取到4个主因子成分,占总方差的90.75%(图6),根据其结果因子F1中突出显示的变量为沉积物的大部分元素,如正负载荷值的元素Mn、Fe、Ti、Co、Ni、Cu、Zn和Ce,负载荷值的元素Ca;因子F2中具正负载荷值的突

出变量为元素Ca、P、REY,具负载荷值的Si、Al、Mg;因子F3中元素Mn、Ni、Co、Ce具有正负载荷值的特征,元素Al、Na具有负载荷值特征;因子F4中仅有一个突出变量K元素,无法归纳出相关形成组分(图6)。结合沉积物中元素相关系数特征(附表3),沉积物显示出了3类主要的元素组分:Fe-Mn氧化物(微结核)、磷酸盐相以及铝硅酸盐组分。铝硅酸盐组分主要涉及元素与结核中相似,而沉积物中的Fe、Mn、Ti、Co、Ni、Cu、Zn、Ce元素均与Fe-Mn氧化物(微结核)相关,指示Fe-Mn氧化物是控制这些元素在沉积物中富集的关键。除Ce外,其余REY则与Ca、P表现出强相关性,表明REY的富集与磷酸盐相关性更为密切。Fe-Mn氧化物作为沉积物中关键元素的主要富集相之一,表现出与结核的元素有着类似的机制,相关性分析中也表现出大量金属元素与Fe-Mn氧化物相关(附表3),而REY元素的富集与沉积物中的磷酸盐相更相关<sup>[7, 39, 44-45]</sup>,其中Ce行为区别于其他稀土元素,主要受Fe-Mn氧化物的影响。

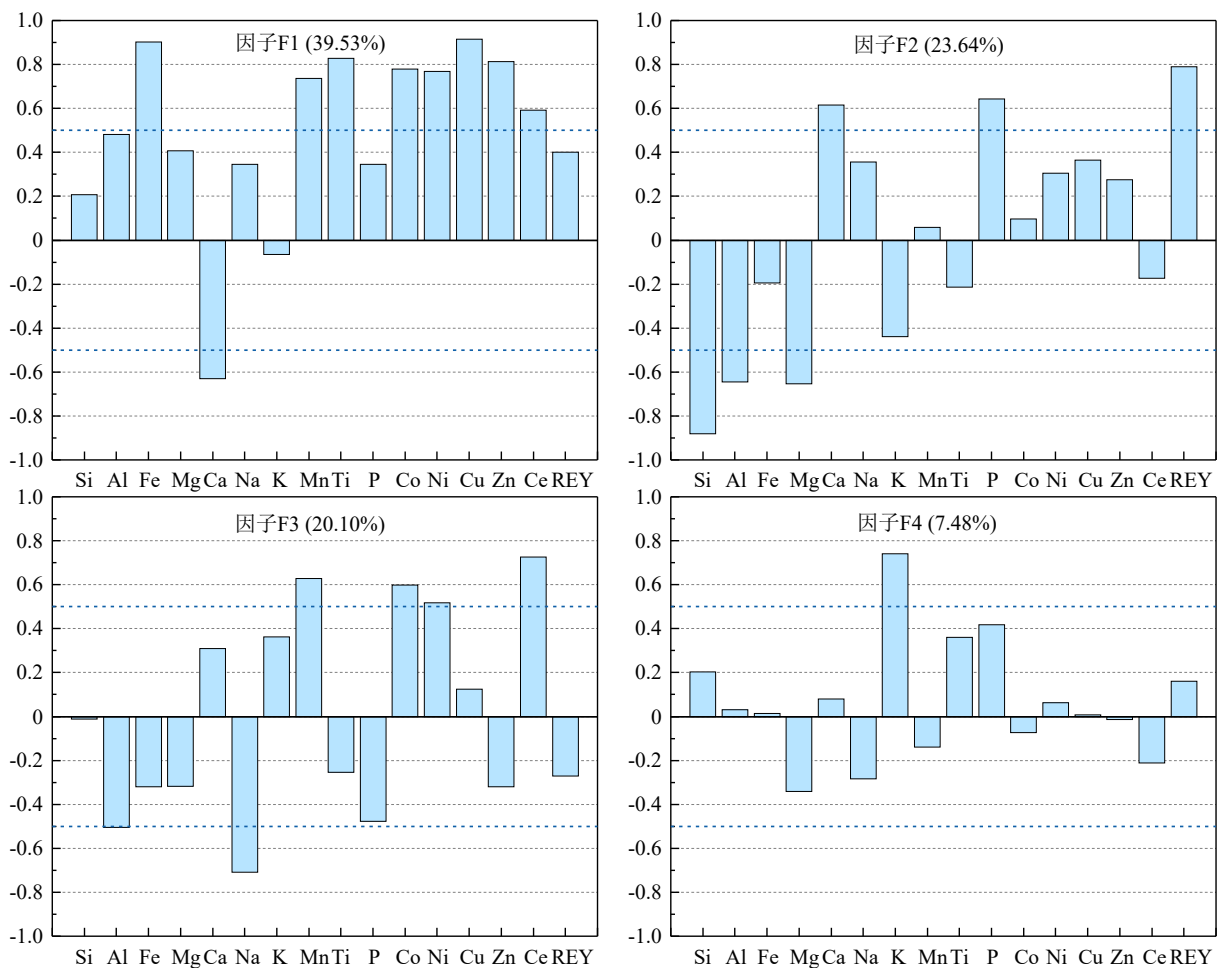


图6 沉积物主成分分析因子载荷图

Fig.6 Principal component analysis of sediments from the research area.

多金属结核及沉积物的元素 PEARSON 相关系数以及主成分分析的结果, 显示结核与沉积物之间在关键金属元素富集上存在相同组分: 元素 Cu、Ni、Zn 在结核与沉积物中均与 Fe-Mn 氧化物密切相关。在结核中它们与 Mn 表现出较好的协同变化, 而与 Fe、Si 呈现强弱不一的负相关关系, 表明它们被锰氧化物相吸附而富集。在沉积物中也显示出 Cu、Ni、Zn 的富集与其中的 Fe-Mn 氧化物相关性密切。Ren 等<sup>[17]</sup>认为 Fe-Mn 氧化物在下沉过程中清扫海水中的其他金属元素, 是结核对海水关键元素的选择性富集。亦有研究表明, 在现代海洋中 Ni、Cu、Zn 元素在海水中显示出一种营养类型剖面<sup>[46]</sup>, 主要由于三种元素在海水中易与溶解的有机物形成强络合物或吸附在 Fe-Mn 氧化物上并随之沉降, 经成岩作用元素部分释放进入孔隙水中<sup>[47]</sup>。尽管 Fe-Mn 氧化物在沉积物埋藏过程中会发生部分溶解<sup>[48]</sup>, 但不可否认的是 Fe-Mn 氧化物仍是海水中元素清除的主要物质, 是 Ni、Cu、Zn 元素在多金属结核与沉积物元素富集过程中主要的载体。

相反, 稀土元素的富集特征则显示出在多金属结核与深海沉积物其赋存矿物相存在差异, 前者倾向于 Fe、Ti 相关的矿物, 后者与 Ca、P 相关的矿物联系紧密。结果显示, 结核中稀土元素主要以氧化物的形式赋存于无定形的铁氧化物/氢氧化物中<sup>[49-50]</sup>, 经 PASS 标准化后显示出 Ce 正异常、Y 负异常特征。但沉积物的结果表明其中铁锰氢氧化物和磷

酸盐组分均是 REY 的主要贡献者<sup>[44,51]</sup>, 磷酸盐组分与稀土元素关系密切, Ce 则与 Fe-Mn 氢氧化物关系密切。经 PASS 标准化后显示出 Ce 的负异常, 无明显 Y 异常, 部分样品显示出 Ce 弱正异常(图 7), 这可能是由于沉积物部分含有一定的 Fe-Mn 氢氧化物, 这些 Fe-Mn 氢氧化物普遍具有较大的 Ce 正异常, 这与前文主成分分析结果相呼应: 元素 Ce 的行为区别于沉积物中其他稀土元素, 与 Fe-Mn 氧化物组分相关。研究认为, 海水中稀土元素 Ce(III) 经 Fe-Mn 氧化物的氧化作用形成较难溶的 Ce(IV)<sup>[52-53]</sup>, 使得 Ce 与其他稀土元素发生分馏; 元素 Y 在被铁锰氧化物或颗粒物清除过程中表现保守, 而包括 Ho 在内的其他稀土元素更易被铁(氧)氢氧化物清除, 导致 Y 与其他稀土元素产生分馏, 因此太平洋海水的稀土模式显示为 Ce 负异常、Y 正异常, 整体呈现左倾特征, 它们与结核的稀土特征构成良好的耦合关系, 指示了铁锰矿物在形成过程中对海水稀土具有选择性富集, 使其优先富集轻稀土、高度富集 Ce 和亏损 Y<sup>[54-56]</sup>。前人也就深海沉积物中磷酸盐组分与微结核的稀土特征进行研究, 发现磷酸盐组分表现出与海水相似的稀土特征: Ce 负异常、Y 正异常, 对海水稀土并无选择性, 只是继承了海水稀土特征<sup>[57]</sup>; 微结核则显示出与结核相似的稀土特征<sup>[58]</sup>, 其明显 Ce 异常是引起部分沉积物稀土特征出现微弱的 Ce 正异常的重要因素, 相关研究也证明了微结核对沉积物中的 REY 元素, 尤其是

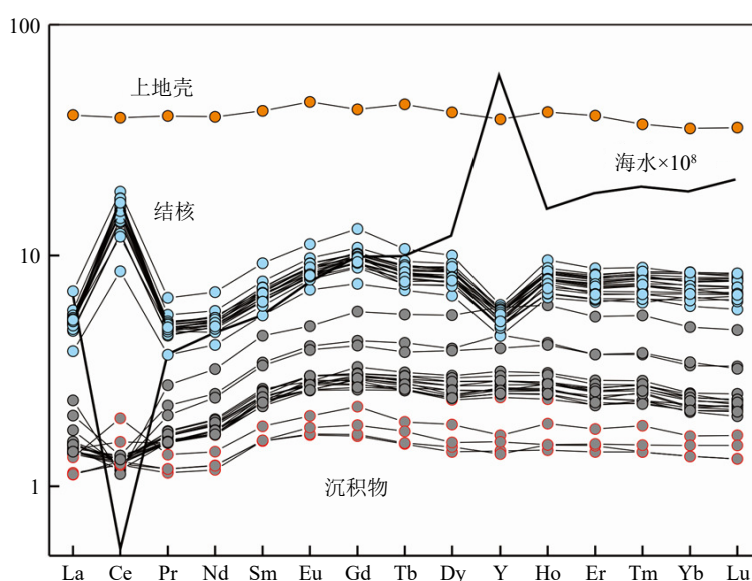


图 7 多金属结核-沉积物稀土配分模式

海水数据来自文献 [63], 上地壳数据来自文献 [32]。

Fig.7 Shale normalized REY patterns of the polymetallic nodules and Sediment from the research area

Seawater data are from [63], upper crust data are from [32].

Ce元素具有重要贡献<sup>[59-60]</sup>,并认为磷酸盐组分可能是REY的最终宿主,而微结核则充当REY元素的临时载体<sup>[61]</sup>。Fe-Mn氧化物(微结核)的稀土元素在海水柱和海水-沉积物界面成岩过程存在重新分配,微结核中稀土元素会向磷酸盐组分转移,造成稀土元素富集呈现与磷酸盐组分相关的富集特征<sup>[60,62]</sup>。相关结果指示了沉积物稀土模式是多组分共同影响的结果,也表现出沉积物与结核在稀土元素富集上存在差异。由此可见,结核和沉积物在关键元素富集的过程中有相似的过程,Fe-Mn氧化物组分对海水中元素选择性吸附,进一步沉降到海水-沉积物界面,从而形成结核或进入沉积物中,Fe-Mn氧化物组分是二者元素富集的主要载体。

### 4.3 沉积过程及环境对结核生长的制约

调查研究发现,生长较快、富含Mn、Ni、Cu和Zn的成岩结核通常出现在沉积速率适中的含硅质沉积物的海底环境中,如CCZ和南太平洋盆地赤道部分的生产力高的海域;生长较慢、水成型多金属结核最常出现在生物颗粒少、沉积速率较低的地方,如生产力低的南太平洋盆地的中、南部以及西太平洋山间盆地<sup>[1,64]</sup>。根据大量数据结果发现,结核的生长受到表层生物生产力、碳酸盐补偿深度(CCD)、沉积速率、底流、溶解氧等多种因素的共同制约<sup>[8,64]</sup>。

较低的表层生物生产力将造成海底不稳定有机物(如粪便、死亡的浮游植物聚集体和其他微生物等)的供应和浓度的减少,进而减少必需微量营养元素(Ni、Cu和Zn等)的释放以及元素随生物碎屑颗粒、Fe-Mn氧化物等颗粒物质的沉降,最终使得结核中Ni、Cu和Zn等金属元素含量减少<sup>[65]</sup>。高表层生物生产力带来的高沉积速率,将使得存在的潜在核心和新生的小结核被掩埋,从而抑制结核的形成和生长。而结核发育位置在海洋碳酸盐补偿深度(CCD)之下,会使得沉降过程中的钙质生物碎屑颗粒在CCD界面中发生溶解,导致沉积的物质及沉积速率发生相应的减少,进而促进结核的生长。其次,沉积物中的沉积间断记录被证明与底层水流的变化有关<sup>[7]</sup>,这些底层水的变化将导致沉积物受到不同程度的侵蚀。其中南极底流(AABW)作为影响结核形成的重要因素之一,已有沉积物及生物遗骸在底流强动力冲刷作用下发生侵蚀并造成沉积间断,从而保证多金属结核能够长时间暴露在沉积物上使其持续生长。底流不仅能够调节沉积物的侵蚀和沉积速率,也因其低温低盐富氧的特

征,为结核生长提供所需的氧化环境,并运输相关的成矿物质<sup>[66-67]</sup>。在这些控制结核生长的因素中,生物碎屑及其他颗粒物质的沉降、合适的沉降速率都是直接影响多金属结核组成的重要因素:表层生物生产力影响着海水中相关元素的沉降通量、沉降物质组成和沉积速率;南极底流则影响着沉积速率并提供氧化环境条件。

研究区表层沉积物类型主要为深海黏土,根据西太平洋盆地IODP钻孔记录<sup>[25]</sup>,白垩纪末期至第四纪(0~66 Ma)主要为深海黏土沉积,整体稳定的沉积演化为盆地中结核的发育提供了稳定的生长环境。研究区典型的热带寡营养盐海洋特征<sup>[8]</sup>以及沉积物中仅零星可见的钙质生物、硅质生物指示了该区域生物生产力较低,当初级生产力较低时,向海底供应有机物质相应的减少,相关沉积速率也随之降低,使得沉积物中不稳定有机物的浓度不足,孔隙水中Ni、Cu和Zn含量较少,使得该区域中水成型结核生长过程成为可能。研究区结核位于CCD界面以下也进一步减少了有机物质的沉降,从而利于水成型结核生长。而自渐新世早期德雷克海峡开通以来,区域上出现的南极底流(AABW)带来的强底流冲刷并导致有机物质以及已有沉积物的冲刷与溶蚀,保证了低沉积速率以及富氧的环境条件,进一步利于水成型结核生长。总之,结核本身具有的缓慢生长速率、超高孔隙度、极大体表面积的特征,研究区的理想环境为该区域结核生长与元素富集提供有利条件。

## 5 结论

(1)研究区结核具有相对高的Co含量、 $\delta\text{Ce}$ 值,低Cu含量与Mn/Fe、Y/Ho比值等特征,属于典型的水成成因。根据主成分分析以及相关分析结果表明结核生长主要受水成作用输入、成岩作用输入、生物碎屑输入以及陆地碎屑输入的影响。

(2)沉积物以黏土矿物为主,其次为长英质矿物,少量生物碎屑、沸石矿物、微结核等。其主要成分为三种:Fe-Mn氧化物(微结核)、磷酸盐以及铝硅酸盐组分,它们的含量决定了沉积物中金属元素含量和稀土元素的含量和模式。Cu、Ni、Zn等金属元素在多金属结核与沉积物的富集均与Fe-Mn氧化物相关,而稀土元素在沉积物中主要受到磷酸盐组分的影响。

(3)研究区具有较低生物生产力与低沉积速率,使得海水中相关元素的沉降通量和沉积速率相



应减少,并在南极底流的影响下,富氧的底层海水不断地冲刷造成了频繁的沉积间断,为水成结核生长提供了适宜的生长条件,促进多金属结核的形成和关键金属元素的富集。

注:附表见<http://jhyd.com.cn/article/doi/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022122401>

致谢:感谢参加“海洋地质六号”船相关航次的科考人员付出的辛勤劳动、自然资源部广州海洋资源监测中心对样品分析测试提供的帮助。

### 参考文献 (References)

- [1] 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.
- [2] Toro N, Robles P, Jeldres R I. Seabed mineral resources, an alternative for the future of renewable energy: A critical review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126: 103699.
- [3] Machida S, Fujinaga K, Ishii T, et al. Geology and geochemistry of ferromanganese nodules in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island [J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50 (6): 539-555.
- [4] Ohta J, Yasukawa K, Nakamura K, et al. Geological features and resource potential of deep-sea mud highly enriched in rare-earth elements in the Central Pacific Basin and the Penrhyn Basin [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104440.
- [5] 任江波, 邓义楠, 赖佩欣, 等. 太平洋调查区多金属结核的地球化学特征和成因[J]. *地学前缘*, 2021, 28 (2): 412-425. [REN Jiangbo, DENG Yi'nan, LAI Peixin, et al. Geochemical characteristics and genesis of the polymetallic nodules in the Pacific survey area [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28 (2): 412-425.]
- [6] 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, 2014, 13: 273-291.
- [7] Wang F L, He G W, Deng X G, et al. Fish teeth Sr isotope stratigraphy and Nd isotope variations: New insights on REY enrichments in deep-sea sediments in the Pacific [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9 (12): 1379.
- [8] Dutkiewicz A, Judge A, Müller R D. Environmental predictors of deep-sea polymetallic nodule occurrence in the global ocean [J]. *Geology*, 2020, 48 (3): 293-297.
- [9] 刘永刚, 杜德文, 李钟山, 等. 太平洋CC区及周边多金属结核分布及资源量预测[J]. *海洋科学进展*, 2009, 27 (3): 342-350. [LIU Yonggang, DU Dewen, LI Zhongshan, et al. Estimation of polymetallic nodule distribution and resource quantity in the CC zone and its adjacent areas of the Pacific Ocean [J]. *Advances in Marine Science*, 2009, 27 (3): 342-350.]
- [10] Alevizos E, Huvenne V A I, Schoening T, et al. Linkages between sediment thickness, geomorphology and Mn nodule occurrence: New evidence from AUV geophysical mapping in the Clarion-Clipperton Zone [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2022, 179: 103645.
- [11] Kim J, Hyeong K, Lee H B, et al. Relationship between polymetallic nodule genesis and sediment distribution in the KODOS (Korea Deep Ocean Study) Area, Northeastern Pacific [J]. *Ocean Science Journal*, 2012, 47 (3): 197-207.
- [12] Amparo C R M, Arturo C E, Marlene O C. Morphology and texture of polymetallic nodules and their association with sediments of the Mexican Pacific [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2013, 31 (2): 154-175.
- [13] Calvert S E, Price N B. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1977, 5 (1): 43-74.
- [14] Pattan J N, Parthiban G. Geochemistry of ferromanganese nodule-sediment pairs from Central Indian Ocean Basin [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 40 (2): 569-580.
- [15] Pattan J N, Rao C M, Migdisov A A, et al. Ferromanganese nodules and their associated sediments from the Central Indian Ocean Basin: Rare earth element geochemistry [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2001, 19 (3): 155-165.
- [16] Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J, et al. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45 (4): 513-528.
- [17] Ren J B, He G W, Deng X G, et al. Metallogenesis of Co-rich ferromanganese nodules in the northwestern Pacific: Selective enrichment of metallic elements from seawater [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 143: 104778.
- [18] Deng X Z, He G W, Xu Y, et al. Oxidic bottom water dominates polymetallic nodule formation around the Caiwei Guyot, northwestern Pacific Ocean [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 143: 104776.
- [19] Li D F, Fu Y, Sun X M, et al. Critical metal enrichment mechanism of deep-sea hydrogenetic nodules: Insights from mineralogy and element mobility [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 118: 103371.
- [20] Reykhard L Y, Shulga N A. Fe-Mn nodule morphotypes from the NE Clarion-Clipperton Fracture Zone, Pacific Ocean: Comparison of mineralogy, geochemistry and genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 110: 102933.
- [21] Ren J B, Liu Y, Wang F L, et al. Mechanism and influencing factors of REY enrichment in deep-sea sediments [J]. *Minerals*, 2021, 11 (2): 196.
- [22] Yu M, Shi X F, Huang M, et al. The transfer of rare earth elements during early diagenesis in REY-rich sediments: An example from the Central Indian Ocean Basin [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 136: 104269.
- [23] Zhou T C, Shi X F, Huang M, et al. Genesis of REY-rich deep-sea sediments in the Tiki Basin, eastern South Pacific Ocean: Evidence from geochemistry, mineralogy and isotope systematics [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104330.
- [24] Konter J G, Hanan B B, Blichert-Toft J, et al. One hundred million years of mantle geochemical history suggest the retiring of mantle plumes is premature [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008,



- 275(3-4): 285-295.
- [25] Karl S M, Wandless G A, Karpoff A M. Sedimentological and geochemical characteristics of Leg 129 siliceous deposits[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. College Station, Texas: Ocean Drilling Program, 1992, 129: 31-79.
- [26] Müller R D, Sdrolias M, Gaina C, et al. Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(4): Q04006.
- [27] Deng X G, Yi L, Paterson G A, et al. Magnetostratigraphic evidence for deep-sea erosion on the Pacific Plate, south of Mariana Trench, since the Middle Pleistocene: potential constraints for Antarctic bottom water circulation [J]. *International Geology Review*, 2016, 58(1): 49-57.
- [28] Jiang X D, Gong J L, Ren J B, et al. An interdependent relationship between microbial ecosystems and ferromanganese nodules from the Western Pacific Ocean [J]. *Sedimentary Geology*, 2020, 398: 105588.
- [29] 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.]
- [30] Yi L, Wang H F, Deng X G, et al. Geochronology and geochemical properties of Mid-Pleistocene sediments on the Caiwei Guyot in the Northwest Pacific imply a surface-to-deep linkage [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9(3): 253.
- [31] Anderson D L. Chemical composition of the mantle [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 1983, 88(S01): B41-B52.
- [32] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [33] 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.
- [34] Schmidt K, Bau M, Hein J R, et al. Fractionation of the geochemical twins Zr-Hf and Nb-Ta during scavenging from seawater by hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 468-487.
- [35] 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.
- [36] Menendez A, James R H, Lichtschlag A, et al. Controls on the chemical composition of ferromanganese nodules in the Clarion-Clipperton Fracture Zone, eastern equatorial Pacific [J]. *Marine Geology*, 2019, 409: 1-14.
- [37] 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(2-3): 376-384. [DENG Xianze, REN Jiangbo, 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(2-3): 376-384.]
- [38] 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.
- [39] 任江波, 何高文, 朱克超, 等. 富稀土磷酸盐及其在深海成矿作用中的贡献[J]. *地质学报*, 2017, 91(6): 1312-1325. [REN Jiangbo, HE Gaowen, ZHU Kechao, et al. REY-rich Phosphate and Its Effects on the Deep-Sea Mud Mineralization [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(6): 1312-1325.]
- [40] 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.
- [41] Kuhn T, Wegorzewski A, Rühlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules[M]//Kuhn T, Wegorzewski A, Rühlemann C, et al. *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*. Cham: Springer International Publishing, 2017: 23-63.
- [42] 何高文, 孙晓明, 薛婷. 太平洋多金属结核和富钴结壳地质地球化学特征与成矿机制对比[M]. 北京: 地质出版社, 2011. [HE Gaowen, SUN Xiaoming, XUE Ting. *Geological and Geochemical Characteristics and Metallogenic Mechanism of Polymetallic Nodules and Cobalt Rich Crusts in the Pacific Ocean*[M]. Beijing: Geology Press, 2011.]
- [43] 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.]
- [44] 任江波, 姚会强, 朱克超, 等. 稀土元素及钇在东太平洋CC区深海泥中的富集特征与机制[J]. *地学前缘*, 2015, 22(4): 200-211. [REN Jiangbo, YAO Huiqiang, ZHU Kechao, et al. Enrichment mechanism of rare earth elements and yttrium in deep-sea mud of Clarion-Clipperton Region [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(4): 200-211.]
- [45] 王汾连, 何高文, 王海峰, 等. 中太平洋深海沉积物中元素组合特征及地质意义[J]. *海洋地质前沿*, 2016, 32(7): 11-18. [WANG Fenlian, HE Gaowen, WANG Haifeng, et al. The element association characteristics and geological significance of deep-sea sediments in the Central Pacific Ocean [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2016, 32(7): 11-18.]
- [46] Vallee B L, Auld D S. Zinc: biological functions and coordination motifs [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1993, 26(10): 543-551.
- [47] Smrzka D, Zwicker J, Bach W, et al. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review [J]. *Facies*, 2019, 65(4): 41.
- [48] 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.
- [49] Jiang X J, Lin X H, Yao D, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts [J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197-203.
- [50] 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.
- [51] Takebe M. Carriers of rare earth elements in pacific deep-sea sediments [J]. *The Journal of Geology*, 2005, 113(2): 201-215.
- [52] Loges A, Wagner T, Barth M, et al. Negative Ce anomalies in Mn oxides: The role of Ce<sup>4+</sup> mobility during water-mineral interaction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 86: 296-317.
- [53] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [54] Schijf J, Christenson E A, Byrne R H. YREE scavenging in seawater: A new look at an old model [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 460-471.
- [55] 任江波, 邓希光, 邓义楠, 等. 中国富钴结壳合同区海水的稀土元素特征及其意义[J]. 地球科学, 2019, 44(10): 3529-3540. [REN Jiangbo, DENG Xiguang, DENG Yi'nan, et al. Rare earth element characteristics and its geological implications for seawater from cobalt-rich ferromanganese crust exploration contract area of China [J]. *Earth Science*, 2019, 44(10): 3529-3540.]
- [56] 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.]
- [57] Hein J R, Koschinsky A, Mikesell M, et al. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium [J]. *Minerals*, 2016, 6(3): 88.
- [58] Li D F, Fu Y, Liu Q F, et al. High-resolution LA-ICP-MS mapping of deep-sea polymetallic micronodules and its implications on element mobility [J]. *Gondwana Research*, 2020, 81: 461-474.
- [59] Zhou T C, Shi X F, Huang M, et al. The influence of hydrothermal fluids on the REY-rich deep-sea sediments in the Yupanqui Basin, Eastern South Pacific Ocean: Constraints from bulk sediment geochemistry and mineralogical characteristics [J]. *Minerals*, 2020, 10(12): 1141.
- [60] Liao J L, Sun X M, Wu Z W, et al. Fe-Mn (oxyhydr)oxides as an indicator of REY enrichment in deep-sea sediments from the central North Pacific [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 112: 103044.
- [61] Bi D J, Shi X F, Huang M, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the western North Pacific Ocean: Constraints on the enrichment processes of rare earth elements [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104318.
- [62] 石学法, 毕东杰, 黄牧, 等. 深海稀土分布规律与成矿作用[J]. 地质通报, 2021, 40(2-3): 195-208. [SHI Xuefa, BI Dongjie, HUANG Mu, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements [J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2-3): 195-208.]
- [63] Deng Y N, Ren J B, Guo Q J, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16539.
- [64] Verlaan P A, Cronan D S. Origin and variability of resource-grade marine ferromanganese nodules and crusts in the Pacific Ocean: A review of biogeochemical and physical controls [J]. *Geochemistry*, 2022, 82(1): 125741.
- [65] Haley B A, Klinkhammer G P, Mcmanus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265-1279.
- [66] 王海峰, 王汾连, 朱克超, 等. 东太平洋CC区WPC1101柱样沉积环境及埋藏多金属结核成因[J]. 海洋地质前沿, 2016, 32(11): 1-11. [WANG Haifeng, WANG Fenlian, ZHU Kechao, et al. Depositional environment and origin of buried polymetallic nodules: an interpretation of piston core WPC1101 from CC zone of Eastern Pacific [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2016, 32(11): 1-11.]
- [67] 陈宗团, 许东禹, 刘季花, 等. 东北太平洋中新世古海洋环境与事件[J]. 海洋学报, 1994, 16(6): 80-91. [CHEN Zongtuan, XU Dongyu, LIU Jihua, et al. Miocene paleomarine environment and events in the Northeast Pacific [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1994, 16(6): 80-91.]

附表 S1 富钴结核-沉积物中的微量元素含量  
Attached Table S1 Major and trace elements in the cobalt-rich nodules and sediments

| 富钴结核    | Si    | Al   | Fe    | Mg   | Ca   | Na   | K    | Mn    | Ti   | P    | Co   | Ni   | Cu   | Zn     | V      | Sr     | Zr     | Ba      | Y      | La     | Ce      | Pr    | Nd     | Sm    | Eu   | Gd    | Tb   | Dy    | Ho   | Er    | Tm   | Yb    | Lu   |      |
|---------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|-------|--------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|
| WMA1302 | 10.19 | 4.27 | 15.66 | 1.50 | 1.78 | 0.91 | 0.46 | 16.21 | 1.17 | 0.14 | 0.44 | 0.46 | 0.3  | 602    | 437    | 913    | 637    | 1524    | 134    | 180    | 983     | 39.7  | 166    | 35.4  | 8.68 | 41.7  | 6.12 | 35.7  | 7.26 | 19.9  | 2.82 | 19.5  | 2.99 |      |
| WMA1306 | 8.85  | 3.26 | 18.22 | 1.30 | 1.82 | 0.84 | 0.40 | 16.69 | 1.40 | 0.15 | 0.5  | 0.31 | 0.2  | 508    | 499    | 1044   | 716    | 1576    | 139    | 198    | 1302    | 41.9  | 171    | 36.1  | 8.98 | 46.3  | 6.46 | 37.1  | 7.74 | 20.7  | 2.99 | 20.1  | 3.13 |      |
| WMA1309 | 9.45  | 3.90 | 16.60 | 1.38 | 1.86 | 0.92 | 0.42 | 16.99 | 1.27 | 0.15 | 0.44 | 0.41 | 0.29 | 580    | 453    | 979    | 654    | 1581    | 153    | 200    | 1108    | 42.8  | 176    | 37.3  | 9.39 | 46.9  | 6.77 | 39.7  | 8.32 | 22.9  | 3.30 | 21.6  | 3.35 |      |
| WMA1317 | 8.00  | 3.07 | 17.38 | 1.32 | 1.95 | 0.83 | 0.33 | 18.71 | 1.35 | 0.15 | 0.51 | 0.4  | 0.23 | 549    | 519    | 1076   | 695    | 1660    | 144    | 193    | 1229    | 41.3  | 169    | 36.3  | 8.70 | 45.6  | 6.50 | 37.5  | 7.81 | 21.2  | 3.06 | 21.0  | 3.17 |      |
| WMA1318 | 7.31  | 2.73 | 17.27 | 1.38 | 1.84 | 0.79 | 0.34 | 19.48 | 1.32 | 0.16 | 0.48 | 0.47 | 0.27 | 584    | 527    | 1061   | 701    | 1660    | 153    | 213    | 1192    | 44.9  | 185    | 38.8  | 9.59 | 48.2  | 6.94 | 40.1  | 8.47 | 22.7  | 3.32 | 21.6  | 3.39 |      |
| WNB1201 | 8.15  | 2.35 | 17.12 | 1.29 | 2.02 | 0.80 | 0.36 | 19.39 | 1.22 | 0.17 | 0.49 | 0.46 | 0.23 | 606    | 504    | 1187   | 731    | 1585    | 165    | 267    | 1506    | 57.8  | 235    | 51.3  | 12.1 | 60.7  | 8.27 | 46.8  | 9.45 | 25.1  | 3.59 | 23.6  | 3.51 |      |
| WPN1402 | 8.41  | 3.30 | 17.72 | 1.32 | 1.76 | 0.85 | 0.36 | 17.57 | 1.41 | 0.14 | 0.44 | 0.35 | 0.26 | 582    | 507    | 1008   | 657    | 1673    | 142    | 194    | 1236    | 42.5  | 168    | 37.4  | 9.23 | 44.9  | 6.52 | 38.3  | 7.79 | 21.6  | 3.22 | 21.9  | 3.34 |      |
| WPN1403 | 8.93  | 3.58 | 17.12 | 1.35 | 1.92 | 0.89 | 0.39 | 17.14 | 1.36 | 0.16 | 0.45 | 0.35 | 0.23 | 569    | 478    | 1003   | 659    | 1586    | 161    | 206    | 1243    | 45.5  | 182    | 40.2  | 9.96 | 47.5  | 7.02 | 41.0  | 8.41 | 23.0  | 3.39 | 23.5  | 3.57 |      |
| WPN1404 | 8.42  | 3.03 | 19.09 | 1.30 | 1.71 | 0.79 | 0.37 | 16.78 | 1.45 | 0.17 | 0.47 | 0.32 | 0.22 | 561    | 517    | 991    | 701    | 1476    | 158    | 221    | 1368    | 48.8  | 195    | 42.8  | 10.5 | 50.3  | 7.31 | 43.1  | 8.74 | 23.6  | 3.44 | 23.9  | 3.61 |      |
| WPN1405 | 8.75  | 3.28 | 17.74 | 1.27 | 1.88 | 0.88 | 0.38 | 17.19 | 1.38 | 0.15 | 0.49 | 0.32 | 0.2  | 552    | 493    | 1014   | 650    | 1569    | 153    | 210    | 1288    | 45.7  | 182    | 40.4  | 10.0 | 47.5  | 7.04 | 40.5  | 8.25 | 22.6  | 3.35 | 22.7  | 3.45 |      |
| WPN1406 | 9.12  | 3.68 | 15.94 | 1.44 | 1.86 | 0.92 | 0.43 | 17.78 | 1.25 | 0.14 | 0.46 | 0.45 | 0.29 | 604    | 466    | 948    | 620    | 1563    | 148    | 194    | 1121    | 43.2  | 173    | 38.9  | 9.48 | 44.6  | 6.63 | 39.6  | 7.98 | 22.0  | 3.20 | 22.3  | 3.43 |      |
| WPN1407 | 7.58  | 2.91 | 16.50 | 1.49 | 1.80 | 0.79 | 0.35 | 19.84 | 1.21 | 0.16 | 0.46 | 0.5  | 0.3  | 629    | 516    | 985    | 617    | 1514    | 151    | 198    | 1155    | 44.0  | 177    | 39.5  | 9.62 | 45.3  | 6.72 | 40.1  | 8.22 | 22.3  | 3.23 | 22.3  | 3.36 |      |
| WPN1408 | 8.40  | 3.35 | 17.73 | 1.30 | 1.75 | 0.89 | 0.39 | 17.27 | 1.41 | 0.15 | 0.47 | 0.35 | 0.24 | 567    | 499    | 979    | 654    | 1599    | 156    | 205    | 1239    | 45.0  | 182    | 40.3  | 9.96 | 47.0  | 6.92 | 41.8  | 8.47 | 23.4  | 3.45 | 23.8  | 3.62 |      |
| W1MI502 | 10.22 | 4.61 | 16.03 | 1.44 | 1.90 | 0.99 | 0.48 | 16.00 | 1.29 | 0.15 | 0.43 | 0.37 | 0.24 | 599    | 447    | 907    | 627    | 1552    | 153    | 183    | 990     | 40.2  | 166    | 36.3  | 8.92 | 43.2  | 6.36 | 37.8  | 7.85 | 21.4  | 3.15 | 20.8  | 3.15 |      |
| WMC1505 | 9.17  | 3.34 | 16.73 | 1.38 | 2.09 | 0.90 | 0.47 | 17.45 | 1.32 | 0.17 | 0.42 | 0.39 | 0.23 | 690    | 450    | 1055   | 603    | 1688    | 150    | 202    | 961     | 42.6  | 175    | 37.4  | 9.03 | 42.9  | 6.32 | 37.1  | 7.60 | 20.5  | 2.98 | 19.7  | 2.94 |      |
| W1MI504 | 7.78  | 3.28 | 13.34 | 1.76 | 1.78 | 0.88 | 0.40 | 22.34 | 0.85 | 0.15 | 0.31 | 0.78 | 0.59 | 816    | 475    | 858    | 509    | 1385    | 121    | 147    | 679     | 32.8  | 139    | 30.5  | 7.68 | 35.1  | 5.47 | 31.3  | 6.51 | 17.9  | 2.64 | 17.0  | 2.53 |      |
| W3CI704 | 8.41  | 2.82 | 16.55 | 1.35 | 1.87 | 0.85 | 0.35 | 18.89 | 1.18 | 0.15 | 0.46 | 0.42 | 0.21 | 532    | 479    | 946    | 603    | 1517    | 139    | 202    | 1409    | 44.3  | 179    | 38.3  | 9.58 | 46.0  | 6.56 | 37.5  | 7.78 | 20.9  | 3.03 | 20.1  | 2.96 |      |
| W3CI705 | 8.60  | 3.12 | 14.56 | 1.42 | 1.99 | 0.92 | 0.37 | 20.07 | 1.08 | 0.14 | 0.45 | 0.51 | 0.24 | 590    | 471    | 918    | 546    | 1596    | 132    | 193    | 1406    | 41.4  | 158    | 33.6  | 8.50 | 41.3  | 5.80 | 34.8  | 6.78 | 18.3  | 2.53 | 18.7  | 2.74 |      |
| W3CI707 | 8.65  | 2.83 | 16.46 | 1.35 | 1.88 | 0.85 | 0.37 | 18.85 | 1.19 | 0.15 | 0.47 | 0.42 | 0.22 | 545    | 492    | 954    | 617    | 1552    | 131    | 190    | 1375    | 43.1  | 173    | 38.0  | 8.95 | 45.5  | 6.21 | 35.8  | 7.48 | 19.4  | 2.75 | 18.3  | 2.89 |      |
| W3CI708 | 8.53  | 2.83 | 15.71 | 1.33 | 1.94 | 0.86 | 0.36 | 19.41 | 1.14 | 0.14 | 0.47 | 0.44 | 0.21 | 540    | 479    | 947    | 570    | 1531    | 134    | 198    | 1405    | 42.2  | 163    | 35.0  | 8.75 | 43.2  | 5.80 | 34.5  | 6.80 | 18.5  | 2.62 | 18.0  | 2.80 |      |
| W3MI701 | 7.94  | 3.06 | 17.32 | 1.35 | 1.80 | 0.86 | 0.37 | 18.21 | 1.30 | 0.15 | 0.49 | 0.39 | 0.24 | 521    | 497    | 918    | 617    | 1585    | 140    | 201    | 1347    | 43.1  | 167    | 35.0  | 8.85 | 43.6  | 5.96 | 36.5  | 7.14 | 19.3  | 2.75 | 19.2  | 2.92 |      |
| 平均值     | 8.61  | 3.27 | 16.70 | 1.38 | 1.87 | 0.87 | 0.39 | 18.20 | 1.26 | 0.15 | 0.46 | 0.42 | 0.26 | 586.95 | 485.95 | 985.29 | 637.33 | 1570.10 | 145.57 | 199.76 | 1216.29 | 43.47 | 175.29 | 38.04 | 9.35 | 45.59 | 6.56 | 38.41 | 7.85 | 21.30 | 3.09 | 20.93 | 3.18 |      |
| MORB    | 23.4  | 8.48 | 6.52  | 5.89 | 8.48 | 1.59 | 0.06 | 0.108 | 0.5  | -    | 53   | 152  | 77   | 74     | 210    | 110    | 110    | 5       | 23     | 1.38   | 5.2     | 5.61  | 2.08   | 0.81  | -    | -     | -    | -     | -    | -     | -    | -     | 2.11 | 0.34 |

| 沉积物     | Si    | Al   | Fe   | Mg   | Ca   | Na   | K    | Mn    | Ti   | P    | Co    | Ni    | Cu    | Zn     | V      | Sr     | Zr     | Ba      | Y     | La    | Ce     | Pr    | Nd    | Sm    | Eu   | Gd    | Tb   | Dy    | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   |
|---------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
| WMA1302 | 24.22 | 8.89 | 6.14 | 2.11 | 1.01 | 1.11 | 1.32 | 0.97  | 0.56 | 0.07 | 192   | 288   | 374   | 164    | 201    | 251    | 171    | 2990    | 65.6  | 55.3  | 124    | 13.6  | 56.5  | 12.4  | 3.03 | 12.9  | 2.02 | 11.1  | 2.36 | 6.42 | 0.93 | 6    | 0.92 |
| WMA1306 | 24.89 | 8.81 | 5.79 | 2.09 | 1.09 | 1.11 | 1.23 | 0.64  | 0.54 | 0.08 | 118   | 191   | 274   | 156    | 189    | 227    | 160    | 1970    | 71.6  | 55.7  | 108    | 14    | 57.3  | 13    | 2.82 | 13.6  | 2.17 | 11.7  | 2.59 | 6.88 | 0.95 | 6.39 | 0.95 |
| WMA1309 | 24.28 | 8.64 | 5.64 | 2.10 | 1.09 | 1.48 | 1.21 | 0.63  | 0.52 | 0.08 | 113   | 182   | 269   | 150    | 181    | 217    | 161    | 1700    | 72.2  | 53.9  | 103    | 13.9  | 56.8  | 13.3  | 2.82 | 13.5  | 2.1  | 11.5  | 2.62 | 6.84 | 0.95 | 6.15 | 0.97 |
| WMA1317 | 25.17 | 9.00 | 5.99 | 2.10 | 1.06 | 1.12 | 1.34 | 0.67  | 0.55 | 0.08 | 112   | 161   | 268   | 131    | 165    | 189    | 170    | 1000    | 74.1  | 57.3  | 106    | 14.5  | 62.8  | 13.6  | 2.99 | 14.1  | 2.2  | 12.7  | 2.74 | 7.27 | 1.08 | 6.66 | 0.98 |
| WMA1318 | 25.15 | 8.82 | 5.71 | 1.89 | 1.15 | 1.20 | 1.33 | 0.71  | 0.53 | 0.11 | 118   | 193   | 269   | 127    | 145    | 178    | 163    | 651     | 84.9  | 59    | 99.4   | 15.3  | 66.2  | 14.7  | 3.07 | 15.3  | 2.41 | 14.1  | 3.07 | 8.19 | 1.16 | 7.14 | 1.09 |
| WNB1201 | 21.68 | 7.49 | 4.53 | 1.79 | 6.95 | 0.83 | 1.34 | 0.36  | 0.44 | 0.07 | 59.7  | 118   | 179   | 112    | 129    | 441    | 150    | 2550    | 68    | 55.5  | 93.6   | 13.7  | 58.6  | 12.9  | 3.11 | 13.3  | 2.02 | 11.3  | 2.48 | 6.39 | 0.95 | 5.92 | 0.87 |
| WPN1402 | 24.26 | 8.74 | 5.85 | 2.12 | 1.23 | 1.61 | 1.18 | 0.67  | 0.53 | 0.08 | 91.4  | 149   | 276   | 150    | 170    | 210    | 158    | 1107    | 70.6  | 53.7  | 99.4   | 13.6  | 57.7  | 12.3  | 2.81 | 12.2  | 2.01 | 11.4  | 2.58 | 6.83 | 1.03 | 6.25 | 0.97 |
| WPN1403 | 24.09 | 8.81 | 5.98 | 2.15 | 1.04 | 1.50 | 1.21 | 0.69  | 0.54 | 0.08 | 90.7  | 177   | 296   | 149    | 168    | 197    | 164    | 902     | 77.3  | 57.8  | 101    | 14.6  | 61.8  | 13.4  | 3.03 | 13.8  | 2.24 | 12.7  | 2.8  | 7.61 | 1.11 | 6.86 | 1.02 |
| WPN1404 | 24.00 | 8.75 | 5.79 | 2.14 | 1.09 | 1.45 | 1.32 | 0.66  | 0.53 | 0.08 | 94.4  | 154   | 266   | 148    | 169    | 213    | 162    | 1608    | 77    | 57.8  | 104    | 14.6  | 63.3  | 13.7  | 3.25 | 14.1  | 2.25 | 13.3  | 2.79 | 7.4  | 1.07 | 6.82 | 1.03 |
| WPN1405 | 24.23 | 8.67 | 5.75 | 2.11 | 1.09 | 1.58 | 1.27 | 0.65  | 0.53 | 0.09 | 88.2  | 154   | 269   | 143    | 166    | 203    | 161    | 1415    | 81.1  | 59.7  | 103    | 15.2  | 65.4  | 14.4  | 3.25 | 14.4  | 2.33 | 13.8  | 3.01 | 7.89 | 1.11 | 7.04 | 1.01 |
| WPN1406 | 24.08 | 8.75 | 5.88 | 2.04 | 1.04 | 1.56 | 1.25 | 0.63  | 0.50 | 0.08 | 91.8  | 158   | 265   | 147    | 165    | 207    | 155    | 1424    | 77.4  | 57.7  | 103    | 14.8  | 63.9  | 14.2  | 3.25 | 14.3  | 2.32 | 13.3  | 2.74 | 7.53 | 1.12 | 6.83 | 1.03 |
| WPN1407 | 24.04 | 8.59 | 5.74 | 1.95 | 1.36 | 1.55 | 1.32 | 0.84  | 0.54 | 0.15 | 117   | 262   | 320   | 148    | 159    | 199    | 171    | 926     | 122   | 77.3  | 108    | 19.8  | 85.3  | 19.1  | 4.37 | 19.9  | 3.24 | 18.5  | 4.15 | 10.6 | 1.51 | 9.42 | 1.43 |
| WPN1408 | 24.32 | 8.63 | 5.75 | 2.09 | 1.01 | 1.47 | 1.16 | 0.66  | 0.53 | 0.07 | 91.8  | 157   | 264   | 144    | 160    | 200    | 167    | 1467    | 69.5  | 53.9  | 101    | 13.8  | 59.3  | 12.8  | 2.97 | 12.8  | 2.07 | 12.2  | 2.57 | 7.01 | 1.02 | 6.18 | 0.93 |
| W1M1502 | 23.85 | 8.68 | 5.93 | 2.17 | 1.21 | 1.55 | 1.25 | 0.70  | 0.53 | 0.08 | 107   | 163   | 289   | 156    | 185    | 203    | 171    | 1090    | 70.1  | 52.6  | 99.7   | 13.7  | 59.1  | 13.5  | 2.97 | 13.7  | 2.14 | 12.2  | 2.75 | 7.34 | 1.05 | 6.6  | 1    |
| WMC1505 | 23.41 | 8.89 | 6.48 | 2.11 | 1.77 | 1.54 | 1.32 | 0.65  | 0.62 | 0.22 | 125   | 232   | 384   | 184    | 203    | 209    | 178    | 1729    | 107   | 66.9  | 96.6   | 17.9  | 82    | 18.5  | 4.21 | 19    | 2.95 | 18.1  | 4.06 | 10.6 | 1.53 | 9.73 | 1.4  |
| W1M1504 | 23.53 | 8.38 | 5.98 | 1.93 | 1.24 | 1.80 | 1.28 | 0.86  | 0.56 | 0.16 | 134   | 388   | 390   | 178    | 169    | 191    | 171    | 319     | 161   | 90.1  | 89.9   | 24.2  | 109   | 24.9  | 5.33 | 26.6  | 4.3  | 25.8  | 6.03 | 15.5 | 2.23 | 13.8 | 2.06 |
| W3C1704 | 26.06 | 8.74 | 5.61 | 2.07 | 0.49 | 1.05 | 1.44 | 0.54  | 0.53 | 0.05 | 75.5  | 135   | 213   | 136    | 165    | 155    | 168    | 920     | 38.5  | 43.7  | 98.2   | 10.1  | 39.9  | 8.73  | 1.8  | 7.69  | 1.18 | 6.58  | 1.42 | 4.01 | 0.57 | 3.8  | 0.57 |
| W3C1705 | 24.87 | 8.44 | 6.18 | 2.09 | 0.59 | 1.07 | 1.38 | 2.14  | 0.57 | 0.05 | 301   | 568   | 436   | 159    | 183    | 200    | 196    | 741     | 44.9  | 51    | 157    | 12.1  | 47.8  | 10.1  | 2.18 | 10.3  | 1.47 | 8.67  | 1.85 | 5.04 | 0.74 | 4.65 | 0.72 |
| W3C1707 | 25.80 | 8.82 | 5.71 | 2.16 | 0.50 | 1.22 | 1.51 | 0.53  | 0.55 | 0.05 | 78.1  | 147   | 225   | 140    | 168    | 163    | 171    | 1098    | 37.2  | 42.9  | 102    | 10.5  | 41.7  | 8.73  | 1.82 | 7.82  | 1.19 | 6.94  | 1.5  | 4.27 | 0.57 | 3.8  | 0.57 |
| W3C1708 | 25.89 | 8.89 | 5.78 | 2.14 | 0.57 | 1.11 | 1.48 | 0.55  | 0.56 | 0.05 | 76.5  | 135   | 216   | 137    | 169    | 155    | 173    | 864     | 42    | 43    | 99.6   | 10.5  | 41.6  | 8.77  | 1.94 | 8.57  | 1.34 | 7.25  | 1.5  | 4.35 | 0.61 | 4.24 | 0.65 |
| W3M1701 | 25.16 | 8.69 | 5.88 | 2.04 | 0.65 | 1.31 | 1.30 | 0.67  | 0.55 | 0.07 | 101   | 163   | 278   | 141    | 169    | 186    | 174    | 1233    | 68.1  | 54    | 104    | 13.7  | 56.9  | 12.8  | 2.82 | 12.5  | 2.04 | 11.3  | 2.49 | 6.58 | 0.92 | 6    | 0.91 |
| 平均值     | 24.43 | 8.67 | 5.81 | 2.07 | 1.30 | 1.34 | 1.31 | 0.73  | 0.54 | 0.09 | 113.2 | 203.6 | 286.7 | 147.62 | 170.38 | 209.24 | 167.38 | 1319.24 | 75.24 | 57.09 | 104.78 | 14.48 | 61.57 | 13.61 | 3.04 | 13.83 | 2.19 | 12.59 | 2.77 | 7.36 | 1.06 | 6.68 | 1    |
| unc     | 31.13 | 7.20 | 2.36 | 1.16 | 1.68 | 1.53 | 1.31 | 0.05  | 0.30 | 0.07 | 17.30 | 20.00 | 28.00 | 67.00  | 97.00  | 320.0  | 193.0  | 628.0   | 21    | 31    | 63.00  | 7.10  | 27.0  | 4.70  | 1    | 4.00  | 0.70 | 3.90  | 0.83 | 2.30 | 0.30 | 2.00 | 0.31 |
| 结核沉积物   | 0.35  | 0.38 | 2.89 | 0.67 | 1.98 | 0.67 | 0.30 | 27.53 | 2.36 | 2.00 | 4.57  | 2.30  | 0.92  | 4.00   | 2.89   | 4.89   | 3.83   | 1.49    | 2.16  | 3.61  | 11.71  | 3.13  | 3.00  | 2.97  | 3.29 | 3.58  | 3.26 | 3.35  | 3.15 | 3.15 | 3.19 | 3.39 | 3.42 |



附表 S2 富钴结核元素间相关性分析结果  
Attached Table S2 The elements correlation of the cobalt-rich nodule

|    | Si           | Al           | Fe           | Mg           | Ca    | Na           | K            | Mn           | Ti           | P           | Co           | Ni           | Cu           | Zn           | V           | Sr          | Zr          | Ba   | Pb          | Y           | La          | Ce          | Pr          | Nd          | Sm          | Eu          | Gd          | Tb          | Dy          | Ho          | Er          | Tm          | Yb          | Lu       |  |  |  |  |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|--|--|--|--|
| Si | 1            |              |              |              |       |              |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Al | <b>0.83</b>  | 1            |              |              |       |              |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Fe | -0.11        | -0.2         | 1            |              |       |              |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Mg | 0            | 0.3          | <b>-0.82</b> | 1            |       |              |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ca | 0.15         | -0.16        | -0.22        | -0.18        | 1     |              |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Na | <b>0.78</b>  | <b>0.82</b>  | <b>-0.46</b> | 0.27         | 0.2   | 1            |              |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| K  | <b>0.84</b>  | <b>0.82</b>  | -0.26        | 0.32         | 0.12  | <b>0.77</b>  | 1            |              |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Mn | <b>-0.71</b> | <b>-0.61</b> | <b>-0.59</b> | <b>0.51</b>  | 0.13  | -0.36        | <b>-0.52</b> | 1            |              |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ti | 0.1          | 0.07         | <b>0.93</b>  | -0.18        | 0.22  | -0.18        | -0.04        | <b>-0.74</b> | 1            |             |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| P  | -0.27        | -0.35        | 0.42         | -0.18        | 0.22  | <b>-0.47</b> | -0.06        | 0            | 0.28         | 1           |              |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Co | -0.12        | -0.34        | <b>0.71</b>  | <b>-0.85</b> | 0.1   | -0.39        | -0.43        | -0.37        | <b>0.65</b>  | 0.08        | 1.00         |              |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ni | -0.32        | -0.12        | <b>-0.84</b> | <b>0.88</b>  | 0     | 0.01         | -0.04        | <b>0.82</b>  | <b>-0.91</b> | -0.12       | <b>-0.72</b> | 1.00         |              |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Cu | -0.19        | 0.15         | <b>-0.67</b> | <b>0.92</b>  | -0.3  | 0.1          | 0.15         | <b>0.57</b>  | <b>-0.7</b>  | -0.11       | <b>-0.85</b> | <b>0.87</b>  | 1.00         |              |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Zn | -0.07        | 0.14         | <b>-0.64</b> | <b>0.83</b>  | 0.07  | 0.17         | 0.34         | <b>0.49</b>  | <b>-0.61</b> | 0.18        | <b>-0.88</b> | <b>0.78</b>  | <b>0.85</b>  | 1.00         |             |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| V  | <b>-0.83</b> | <b>-0.72</b> | <b>0.55</b>  | -0.38        | -0.29 | <b>-0.86</b> | <b>-0.84</b> | 0.29         | 0.36         | 0.32        | <b>0.48</b>  | -0.15        | -0.17        | -0.29        | 1.00        |             |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Sr | -0.27        | <b>-0.47</b> | <b>0.59</b>  | <b>-0.6</b>  | 0.4   | <b>-0.54</b> | -0.31        | -0.1         | <b>0.5</b>   | <b>0.59</b> | <b>0.55</b>  | -0.37        | <b>-0.44</b> | -0.22        | <b>0.49</b> | 1.00        |             |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Zr | -0.04        | -0.13        | <b>0.83</b>  | <b>-0.66</b> | -0.09 | <b>-0.45</b> | -0.19        | <b>-0.51</b> | <b>0.77</b>  | 0.43        | <b>0.68</b>  | <b>-0.63</b> | <b>-0.52</b> | <b>-0.51</b> | <b>0.48</b> | <b>0.77</b> | 1.00        |      |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ba | 0            | -0.06        | 0.43         | <b>-0.58</b> | 0.43  | 0            | -0.06        | -0.32        | <b>0.59</b>  | 0.07        | <b>0.49</b>  | <b>-0.52</b> | <b>-0.56</b> | -0.35        | 0.16        | <b>0.58</b> | 0.43        | 1.00 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Pb | -0.31        | <b>-0.69</b> | <b>0.46</b>  | <b>-0.67</b> | 0.28  | <b>-0.56</b> | <b>-0.55</b> | 0.06         | 0.25         | 0.4         | <b>0.64</b>  | -0.33        | <b>-0.59</b> | <b>-0.49</b> | <b>0.66</b> | <b>0.51</b> | 0.18        | 1.00 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Y  | 0.04         | 0.01         | <b>0.63</b>  | <b>-0.52</b> | 0.12  | -0.15        | 0.02         | <b>-0.46</b> | <b>0.67</b>  | <b>0.63</b> | 0.41         | <b>-0.54</b> | <b>-0.44</b> | -0.22        | 0.23        | <b>0.63</b> | <b>0.68</b> | 0.36 | 0.43        | 1.00        |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| La | -0.19        | <b>-0.49</b> | <b>0.61</b>  | <b>-0.71</b> | 0.29  | <b>-0.47</b> | -0.32        | -0.18        | 0.48         | <b>0.57</b> | <b>0.64</b>  | <b>-0.46</b> | <b>-0.60</b> | -0.42        | 0.40        | <b>0.80</b> | <b>0.68</b> | 0.36 | <b>0.87</b> | <b>0.74</b> | 1.00        |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ce | -0.26        | -0.6         | <b>0.5</b>   | <b>-0.79</b> | 0.15  | <b>-0.44</b> | <b>-0.62</b> | -0.06        | 0.35         | 0.06        | <b>0.78</b>  | -0.51        | <b>-0.76</b> | -0.40        | 0.40        | <b>0.74</b> | <b>0.66</b> | 0.26 | <b>0.89</b> | <b>0.75</b> | <b>0.98</b> | <b>0.69</b> | 1           |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Pr | -0.17        | <b>-0.48</b> | <b>0.59</b>  | <b>-0.67</b> | 0.22  | <b>-0.47</b> | -0.32        | -0.18        | <b>0.46</b>  | <b>0.57</b> | <b>0.61</b>  | -0.45        | <b>-0.57</b> | -0.40        | 0.40        | <b>0.74</b> | <b>0.66</b> | 0.26 | <b>0.89</b> | <b>0.75</b> | <b>0.98</b> | <b>0.69</b> | 1           |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Nd | -0.13        | -0.4         | <b>0.58</b>  | <b>-0.59</b> | 0.2   | <b>-0.46</b> | -0.23        | -0.2         | <b>0.44</b>  | <b>0.64</b> | <b>0.53</b>  | -0.39        | <b>-0.48</b> | -0.29        | 0.36        | <b>0.78</b> | <b>0.72</b> | 0.24 | <b>0.83</b> | <b>0.78</b> | <b>0.95</b> | <b>0.55</b> | <b>0.97</b> | 1           |             |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Sm | -0.12        | -0.37        | <b>0.56</b>  | <b>-0.55</b> | 0.15  | -0.43        | -0.21        | -0.2         | <b>0.44</b>  | <b>0.62</b> | <b>0.47</b>  | -0.38        | -0.43        | -0.24        | 0.36        | <b>0.74</b> | <b>0.68</b> | 0.18 | <b>0.80</b> | <b>0.80</b> | <b>0.91</b> | <b>0.51</b> | <b>0.96</b> | <b>0.98</b> | 1           |             |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Eu | -0.13        | -0.35        | <b>0.58</b>  | <b>-0.57</b> | 0.09  | -0.41        | -0.23        | -0.22        | <b>0.46</b>  | <b>0.59</b> | <b>0.47</b>  | -0.41        | -0.44        | -0.28        | 0.36        | <b>0.70</b> | <b>0.67</b> | 0.15 | <b>0.78</b> | <b>0.82</b> | <b>0.92</b> | <b>0.53</b> | <b>0.96</b> | <b>0.97</b> | <b>0.99</b> | 1           |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Gd | -0.15        | -0.42        | <b>0.64</b>  | <b>-0.68</b> | 0.17  | <b>-0.48</b> | -0.32        | -0.22        | <b>0.5</b>   | <b>0.55</b> | <b>0.63</b>  | -0.46        | <b>-0.54</b> | -0.42        | 0.44        | <b>0.81</b> | <b>0.79</b> | 0.28 | <b>0.86</b> | <b>0.76</b> | <b>0.95</b> | <b>0.64</b> | <b>0.96</b> | <b>0.98</b> | <b>0.95</b> | <b>1</b>    |             |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Tb | -0.11        | -0.26        | <b>0.64</b>  | <b>-0.55</b> | 0.06  | -0.41        | -0.21        | -0.28        | <b>0.55</b>  | <b>0.62</b> | <b>0.47</b>  | -0.43        | -0.39        | -0.25        | 0.40        | <b>0.77</b> | <b>0.79</b> | 0.23 | <b>0.69</b> | <b>0.87</b> | <b>0.87</b> | <b>0.41</b> | <b>0.9</b>  | <b>0.94</b> | <b>0.96</b> | <b>0.94</b> | <b>1</b>    |             |             |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Dy | -0.09        | -0.21        | <b>0.67</b>  | <b>-0.57</b> | 0.01  | -0.36        | -0.17        | -0.34        | <b>0.61</b>  | <b>0.59</b> | <b>0.50</b>  | -0.49        | -0.43        | -0.29        | 0.39        | <b>0.70</b> | <b>0.76</b> | 0.26 | <b>0.65</b> | <b>0.92</b> | <b>0.86</b> | <b>0.43</b> | <b>0.89</b> | <b>0.91</b> | <b>0.94</b> | <b>0.96</b> | <b>0.91</b> | <b>0.98</b> | <b>1</b>    |             |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Ho | -0.09        | -0.16        | <b>0.67</b>  | <b>-0.52</b> | -0.02 | -0.37        | -0.15        | -0.35        | <b>0.62</b>  | <b>0.62</b> | <b>0.45</b>  | -0.47        | -0.38        | -0.25        | 0.39        | <b>0.72</b> | <b>0.81</b> | 0.26 | <b>0.58</b> | <b>0.91</b> | <b>0.79</b> | <b>0.33</b> | <b>0.82</b> | <b>0.89</b> | <b>0.9</b>  | <b>0.91</b> | <b>0.88</b> | <b>0.98</b> | <b>0.97</b> | <b>1</b>    |             |             |             |          |  |  |  |  |
| Er | -0.04        | -0.07        | <b>0.66</b>  | <b>-0.48</b> | -0.07 | -0.29        | -0.1         | -0.39        | <b>0.63</b>  | <b>0.56</b> | <b>0.40</b>  | -0.47        | -0.33        | -0.21        | 0.35        | <b>0.66</b> | <b>0.77</b> | 0.26 | <b>0.49</b> | <b>0.93</b> | <b>0.73</b> | <b>0.25</b> | <b>0.76</b> | <b>0.82</b> | <b>0.85</b> | <b>0.88</b> | <b>0.82</b> | <b>0.95</b> | <b>0.96</b> | <b>0.99</b> | <b>1</b>    |             |             |          |  |  |  |  |
| Tm | -0.05        | -0.02        | <b>0.66</b>  | <b>-0.44</b> | -0.13 | -0.26        | -0.08        | -0.4         | <b>0.65</b>  | <b>0.54</b> | <b>0.32</b>  | -0.46        | -0.27        | -0.16        | 0.35        | <b>0.62</b> | <b>0.74</b> | 0.24 | <b>0.39</b> | <b>0.92</b> | <b>0.65</b> | <b>0.16</b> | <b>0.68</b> | <b>0.75</b> | <b>0.8</b>  | <b>0.83</b> | <b>0.75</b> | <b>0.91</b> | <b>0.93</b> | <b>0.96</b> | <b>0.99</b> | <b>1</b>    |             |          |  |  |  |  |
| Yb | -0.04        | -0.01        | <b>0.68</b>  | <b>-0.5</b>  | -0.16 | -0.24        | -0.12        | <b>-0.45</b> | <b>0.7</b>   | <b>0.44</b> | <b>0.42</b>  | -0.53        | -0.36        | -0.26        | 0.37        | <b>0.55</b> | <b>0.70</b> | 0.26 | <b>0.40</b> | <b>0.91</b> | <b>0.65</b> | <b>0.27</b> | <b>0.69</b> | <b>0.71</b> | <b>0.77</b> | <b>0.81</b> | <b>0.72</b> | <b>0.87</b> | <b>0.93</b> | <b>0.91</b> | <b>0.95</b> | <b>0.95</b> | <b>1</b>    |          |  |  |  |  |
| Lu | -0.02        | 0.02         | <b>0.72</b>  | <b>-0.53</b> | -0.22 | -0.25        | -0.11        | <b>-0.49</b> | <b>0.75</b>  | <b>0.39</b> | <b>0.47</b>  | -0.57        | -0.38        | -0.33        | 0.39        | <b>0.54</b> | <b>0.75</b> | 0.29 | <b>0.36</b> | <b>0.89</b> | <b>0.62</b> | <b>0.27</b> | <b>0.66</b> | <b>0.69</b> | <b>0.74</b> | <b>0.78</b> | <b>0.71</b> | <b>0.85</b> | <b>0.91</b> | <b>0.91</b> | <b>0.95</b> | <b>0.95</b> | <b>0.98</b> | <b>1</b> |  |  |  |  |

附表 S3 表层沉积物元素间相关性分析结果  
Attached Table S3 The correlation of the surface sediment elements

|    | Si    | Al    | Fe    | Mg    | Ca    | Na    | K     | Mn    | Ti    | P     | Co    | Ni    | Cu    | Zn    | V     | Sr    | Zr    | Ba    | Pb    | Y     | La    | Ce    | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   |   |   |  |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|---|--|
| Si | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Al | 0.68  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Fe | 0.33  | 0.75  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Mg | 0.46  | 0.71  | 0.60  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ca | -0.77 | -0.85 | -0.75 | -0.67 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Na | -0.24 | 0.23  | 0.42  | 0.20  | -0.33 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| K  | 0.46  | 0.04  | -0.09 | -0.02 | -0.05 | -0.56 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Mn | 0.10  | -0.02 | 0.44  | 0.09  | -0.28 | -0.07 | 0.06  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ti | 0.39  | 0.65  | 0.89  | 0.49  | -0.64 | 0.23  | 0.19  | 0.38  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| P  | -0.43 | 0.04  | 0.36  | -0.26 | 0.10  | 0.53  | -0.20 | -0.06 | 0.44  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Co | 0.05  | 0.04  | 0.50  | 0.07  | -0.25 | -0.13 | 0.05  | 0.95  | 0.44  | 0.03  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ni | -0.05 | -0.12 | 0.44  | -0.10 | -0.18 | 0.04  | 0.07  | 0.92  | 0.44  | 0.21  | 0.92  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Cu | -0.15 | 0.15  | 0.73  | 0.10  | -0.30 | 0.33  | -0.17 | 0.76  | 0.66  | 0.49  | 0.83  | 0.87  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Zn | -0.14 | 0.31  | 0.77  | 0.35  | -0.39 | 0.57  | -0.25 | 0.37  | 0.71  | 0.58  | 0.46  | 0.54  | 0.81  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| V  | 0.16  | 0.55  | 0.78  | 0.67  | -0.51 | 0.21  | -0.10 | 0.33  | 0.73  | 0.22  | 0.48  | 0.34  | 0.61  | 0.81  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Sr | -0.80 | -0.81 | -0.67 | -0.56 | 0.94  | -0.35 | -0.17 | -0.15 | -0.64 | -0.02 | -0.08 | -0.09 | -0.18 | -0.29 | -0.33 | 1     |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Zr | 0.37  | 0.25  | 0.63  | 0.29  | -0.46 | -0.08 | 0.39  | 0.75  | 0.75  | 0.10  | 0.73  | 0.72  | 0.67  | 0.45  | 0.48  | -0.45 | 1     |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ba | -0.44 | -0.23 | -0.26 | -0.04 | 0.48  | -0.34 | -0.16 | -0.22 | -0.27 | -0.09 | -0.03 | -0.22 | -0.11 | -0.03 | 0.22  | 0.67  | -0.36 | 1     |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Pb | 0.24  | -0.04 | 0.32  | 0.13  | -0.24 | 0.33  | 0.29  | 0.94  | 0.32  | -0.28 | 0.90  | 0.82  | 0.59  | 0.21  | 0.30  | -0.11 | 0.76  | -0.12 | 1     |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Y  | -0.51 | -0.13 | 0.19  | -0.42 | 0.11  | 0.65  | -0.39 | -0.04 | 0.17  | 0.83  | 0.01  | 0.27  | 0.46  | 0.49  | -0.01 | 0.05  | -0.08 | -0.19 | -0.31 | 1     |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| La | -0.51 | -0.18 | 0.19  | -0.46 | 0.12  | 0.59  | -0.34 | 0.08  | 0.17  | 0.79  | 0.12  | 0.38  | 0.52  | 0.48  | -0.01 | 0.08  | 0.00  | -0.19 | -0.19 | 0.99  | 1     |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ce | 0.20  | 0.06  | 0.34  | 0.21  | -0.25 | -0.33 | 0.14  | 0.91  | 0.27  | -0.30 | 0.90  | 0.73  | 0.56  | 0.18  | 0.36  | -0.06 | 0.64  | 0.07  | 0.93  | -0.33 | -0.21 | 1     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Pr | -0.51 | -0.15 | 0.21  | -0.43 | 0.11  | 0.63  | -0.37 | 0.04  | 0.19  | 0.82  | 0.08  | 0.34  | 0.51  | 0.50  | 0.01  | 0.05  | -0.02 | -0.20 | -0.24 | 0.99  | 0.99  | -0.26 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Nd | -0.53 | -0.14 | 0.22  | -0.42 | 0.13  | 0.64  | -0.37 | 0.00  | 0.19  | 0.84  | 0.05  | 0.30  | 0.49  | 0.50  | 0.01  | 0.06  | -0.04 | -0.18 | -0.27 | 0.99  | 0.99  | -0.30 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Sm | -0.53 | -0.15 | 0.21  | -0.42 | 0.13  | 0.64  | -0.38 | -0.02 | 0.18  | 0.85  | 0.04  | 0.29  | 0.49  | 0.51  | 0.03  | 0.07  | -0.04 | -0.17 | -0.28 | 0.99  | 0.98  | -0.31 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Eu | -0.62 | -0.18 | 0.18  | -0.42 | 0.20  | 0.63  | -0.41 | -0.03 | 0.14  | 0.84  | 0.03  | 0.26  | 0.48  | 0.50  | 0.03  | 0.16  | -0.09 | -0.05 | -0.30 | 0.98  | 0.97  | -0.30 | 0.98 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Gd | -0.55 | -0.16 | 0.20  | -0.43 | 0.15  | 0.61  | -0.39 | 0.01  | 0.17  | 0.83  | 0.08  | 0.32  | 0.50  | 0.51  | 0.03  | 0.09  | -0.04 | -0.15 | -0.26 | 0.99  | 0.98  | -0.28 | 0.99 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Tb | -0.53 | -0.13 | 0.20  | -0.41 | 0.12  | 0.65  | -0.42 | -0.02 | 0.16  | 0.82  | 0.03  | 0.28  | 0.47  | 0.50  | 0.02  | 0.07  | -0.08 | -0.16 | -0.30 | 1     | 0.98  | -0.31 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Dy | -0.52 | -0.12 | 0.23  | -0.40 | 0.11  | 0.66  | -0.39 | 0.00  | 0.20  | 0.84  | 0.04  | 0.30  | 0.49  | 0.51  | 0.02  | 0.04  | -0.04 | -0.19 | -0.28 | 0.99  | 0.98  | -0.31 | 0.99 | 1    | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Ho | -0.51 | -0.14 | 0.22  | -0.39 | 0.11  | 0.66  | -0.38 | 0.00  | 0.21  | 0.84  | 0.05  | 0.31  | 0.50  | 0.53  | 0.03  | 0.04  | -0.03 | -0.21 | -0.27 | 0.99  | 0.98  | -0.32 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Er | -0.50 | -0.11 | 0.25  | -0.38 | 0.08  | 0.67  | -0.38 | 0.00  | 0.22  | 0.83  | 0.05  | 0.31  | 0.50  | 0.54  | 0.04  | 0.01  | -0.02 | -0.22 | -0.27 | 0.99  | 0.97  | -0.32 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1    | 1    |      |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Tm | -0.52 | -0.13 | 0.24  | -0.38 | 0.11  | 0.67  | -0.40 | 0.01  | 0.20  | 0.83  | 0.05  | 0.31  | 0.51  | 0.53  | 0.03  | 0.04  | -0.03 | -0.22 | -0.27 | 0.99  | 0.97  | -0.32 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1    | 1    |      |      |      |      |      |      |   |   |  |
| Yb | -0.51 | -0.11 | 0.26  | -0.37 | 0.09  | 0.66  | -0.37 | -0.01 | 0.23  | 0.84  | 0.05  | 0.31  | 0.51  | 0.56  | 0.07  | 0.03  | -0.02 | -0.20 | -0.27 | 0.99  | 0.97  | -0.32 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1 | 1 |  |
| Lu | -0.50 | -0.11 | 0.26  | -0.37 | 0.08  | 0.66  | -0.39 | 0.01  | 0.22  | 0.82  | 0.07  | 0.32  | 0.52  | 0.56  | 0.07  | 0.02  | -0.02 | -0.21 | -0.26 | 0.99  | 0.98  | -0.30 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.97 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1 | 1 |  |