

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020101501

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

黄威^{1,2}, 胡邦琦^{1,2}, 徐磊¹, 宋维宇¹, 丁雪¹, 郭建卫¹, 崔汝勇¹, 虞义勇¹

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要:深海铁锰结核能有效记录海域内重大地质事件和气候环境信息,且富含多种金属物质极具资源潜力,因而广受关注。通过对帕里西维拉海盆西缘中段海域内新发现的 12 个站位铁锰结核的地球化学特征研究,发现与全球主要成矿区内的铁锰结核相比, Mn 及主要赋存在锰氧化物中的 Ni、Cu、Mo 的含量较低(分别为 8.20%~25.24%、0.11%~0.54%、0.08%~0.31% 和 0.01%~0.03%),主要由铁的羟基氧化物吸附的 Ti,以及还会与钙磷酸盐发生耦合置换反应的 REY 的含量较高(分别为 0.45%~1.88%、0.04%~0.19%),含量中等的 Co(0.06%~0.27%) 在铁锰相物质和硅酸盐相内核中分散分布。样品 REY 的标准化配分模式显示出明显一致的 Ce 正异常和 Y 负异常。铁锰结核从海水中捕获的 Ce³⁺ 容易被氧化成难溶且不具有活性的 Ce⁴⁺, Y 则在结核内存在形式不稳定,容易发生解吸,致使 Ce 和 Y 分别呈现出相对于其他 REY 逐步富集和亏损的特征。研究区形成时间较晚,铁锰结核生长发育的时间不足,且四周地形较高,缺乏与外界连通的水道,阻碍了诸如来自南极的富氧底层流的大规模进入。区域内结核样品主要为水成型,成岩成因组分的供给太低,降低了主要有用组分的含量。以上诸多因素可能会导致区域内的铁锰结核难以富集成矿。

关键词:铁锰结核;帕里西维拉海盆;成因;富集模式

中图分类号:P736.4, P744 **文献标识码:**A

Geochemical characteristics and genesis of the ferromanganese nodules in the middle western margin of the Parece Vela Basin

HUANG Wei^{1,2}, HU Bangqi^{1,2}, XU Lei¹, SONG Weiyu¹, DING Xue¹, GUO Jianwei¹, Cui Ruyong¹, YU Yiyong¹

1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology(Qingdao), Qingdao 266237, China

Abstract: Deep-sea ferromanganese nodules have been widely recognized as important records of the geological events and the climatic and environmental changes of deep oceans. They are also commonly regarded as potential resources in near future for their richness in a variety of valuable metals. In this paper, 12 stations of ferromanganese nodule are newly discovered from the middle of western margin of the Parece Vela Basin and samples collected and analyzed for their geochemical characteristics. These ferromanganese nodules are low in Mn, Ni, Cu and Mo (8.20%~25.24%, 0.11%~0.54%, 0.08%~0.31% and 0.01%~0.03%, respectively), high in Ti, REY (0.45%~1.88% and 0.04%~0.19%, respectively) and moderate in Co (0.06%~0.27%) when compared to the high potential areas of the global oceans such as CCZ, CIOB, PB and CI. The Ni, Cu and Mo are strongly enriched in manganese oxides, but the Ti and REY are mainly absorbed from ocean water by the iron oxyhydroxides, and the REY³⁺ with a monovalent element of similar size are easily replaced through coupled substitution by Ca²⁺ from the Ca phosphates in the iron oxyhydroxides. The Ce and Y show pronounced positive and negative anomalies in the REY_{SN} patterns, respectively. The Ce³⁺ oxidation and Ce⁴⁺ fixation occur easily on the surface of the ferromanganese nodules. Once the Ce³⁺ in the ferromanganese nodules is oxidized to Ce⁴⁺, it is usually less mobile and will participate less in exchange reactions with the surrounding seawater. With time, this oxidative

资助项目:国家自然科学基金面上项目“菲律宾海盆底层水体性质对中更新世气候转型的响应机制”(41976192);国家自然科学基金重点项目“冲绳海槽海底冷泉—热液相互作用及资源效应”(91858208);中国地质调查局地质调查二级项目(DD20191010, DD20190581);青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室自主课题“帕劳海脊两侧海盆锰结核的铂族元素和铼钨同位素记录的海脊形成演化事件”(MMRZZ201808)

作者简介:黄威(1981—),男,高级工程师,研究方向为海底成矿作用与物质循环, E-mail: huangw@mail.cgs.gov.cn

通讯作者:胡邦琦(1983—),男,研究员,研究方向为海洋沉积与矿产资源, E-mail: bangqihu@gmail.com

收稿日期:2020-10-15; **改回日期:**2020-11-26. 蔡秋蓉编辑

scavenging of Ce results in the preferential accumulation of redox-sensitive Ce relative to the non-redox-sensitive REY, but part of the Y is desorbed easily from the ferromanganese nodule surface, which produces positive Ce anomalies and negative Y anomalies. The research area is relatively young, and the growth of the ferromanganese nodules is not sufficient. Moreover, the surrounding terrain of the Parece Vela Basin is relatively high and there are less gateways connecting with the outside, which prevents the large-scale entry of the cold, dense and dissolved oxygen-rich bottom water such as Antarctic bottom water. The ferromanganese nodules of the region is dominated by hydrogenetic precipitation. However, the supply of the diagenetic precipitation components is too low, which will reduce the contents of valuable metals in the research area. Therefore, it is low in resource potential.

Key words: ferromanganese nodules; Parece Vela Basin; genesis; enrichment patterns

深海铁锰结核生长速率慢、赋存时间长,能有效记录海域内长周期重大地质事件和环境信息,且富含 Cu、Co、Ni、Mn、Mo、稀土元素及钇(REY)等有用组分,可为人类社会提供重要的金属矿产资源^[1-3]。铁锰结核一般由环绕内核的同心薄圈层逐次包裹而成,外层主要为铁的羟基氧化物和锰氧化物,含有少量的碎屑矿物,内核则可能是岩石、固结的沉积物、生物骨骼、自生矿物、年龄较老的结核以及这些物质的碎块等^[1,3]。外层铁锰相物质在形成过程中会大量吸附周边海水或孔隙水内的金属物质,并通过氧化还原反应将这些物质固定在结核铁锰相纹层内,从而富集成矿^[1-2]。

铁锰结核在全球各大洋、边缘海甚至湖泊中均有出露,但具有资源潜力的结核主要分布在水深约 4 000~6 500 m 的深海盆内^[1]。太平洋是目前全球铁锰结核分布站位最多、赋存规模最大的大洋,目前已知的最具开发利用前景的 5 个铁锰结核成矿区,除一个位于中印度洋海盆内,其余 CCZ(克拉里昂-克里伯顿断裂带)、CI(库克群岛海域及彭林海盆)、PB(秘鲁海盆)以及我国北京先驱高技术开发公司 2019 年获批的面积约 $7.4 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的勘探矿区都位于太平洋内^[2-4]。作为西太平洋最大的弧后盆地,前人 20 世纪初就曾在帕里西维拉海盆中央和西部海域内的拖网样品中发现过铁锰结核^[5],后续海洋调查航次利用无缆抓斗、拖网、箱式取样器以及重力柱取样器在海盆及周边海域内发现了多处结核^[6-14],甚至深海钻探计划(DSDP)也在海盆西侧水深 4 712 m 的 449 站位岩心表层发现了铁锰结核样品^[15],但海盆西侧边缘与帕劳海脊相邻区域内的铁锰结核还鲜有发现(图 1)。

最近,中国地质调查局青岛海洋地质研究所组织的海洋环境地质调查航次在帕里西维拉海盆西缘中段靠近帕劳海脊的海域内首次采集到 12 个站位的铁锰结核样品,丰富了海盆内铁锰结核的分布信息。通过对这些样品的测试分析,揭示它们的成分特征,剖析成因类型和金属富集模式,并与全球

主要铁锰结核成矿区内的样品进行比较研究,以探究这些不同海域内结核主要有用组分间的差异及关键控制因素。

1 地质背景

帕里西维拉海盆是西太平洋最大的弧后盆地,北部以索夫干断裂带为界^[16-17],南部延伸到雅浦岛弧和马里亚纳岛弧,东西两侧分别为耸立于海底的帕劳海脊和西马里亚纳弧。帕里西维拉海盆初始形成于原伊豆-小笠原-马里亚纳弧在距今约 30~29 Ma 发生的近东西向弧后扩张,在约 20~19 Ma 时扩张方向转变为北东—南西向,距今约 15 Ma 大规模扩张停止^[17-19]。此后,海盆扩张中心处还发生过局部岩浆事件^[20-21],可能会对海盆内各区域接受稳定沉积造成不同程度的影响。

帕里西维拉海盆西缘中段区域从西向东倾斜变深,水深约 4 000~5 500 m,坡脚普遍发育早期张裂作用阶段形成的谷地,导致海底地形起伏多变^[22]。区域内 DSDP59 航次 449 孔 111 m 的沉积物岩心显示,沉积序列从顶到底可分为 5 层^[15]。最上层 40.9 m 的沉积物为中中新世到更新世的黑褐色—黄褐色远洋黏土。其下第 2 层为 6.6 m 的中中新世含火山玻璃和浮岩的黑黄褐色放射虫软泥。第 3 层为 11.0 m 的中中新世黄褐色—黑褐色富放射虫的远洋黏土和黄色—黄褐色含放射虫和浮岩的微体古生物软泥。第 4 层为 38.7 m 的早—中中新世黑黄褐色含火山灰远洋黏土。最下层为 13.8 m 已经部分成岩的晚渐新世—早中新世微体古生物软泥,其下覆拉斑玄武岩。帕里西维拉海盆内分布着沿逆时针方向流动,可携带大量物质的底层流,原位测量流速可达 10~15 cm/s,且在海盆西部边缘本研究区内的长周期监测数据也证实了该底层流的存在^[23]。区域内的底层流受到南下的北太平洋深层水的影响,同时也通过雅浦海沟等深水道与北上的南极底层流进行交流^[23-24]。

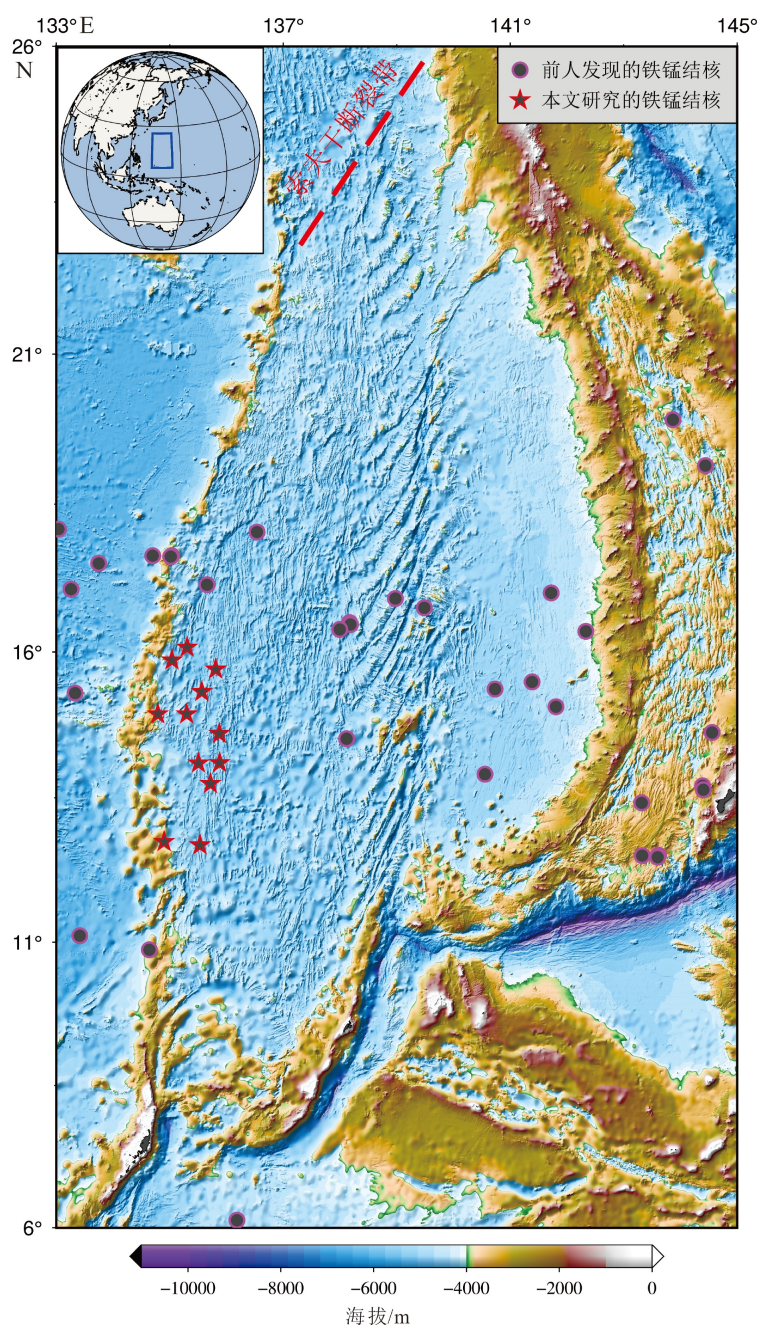


图 1 帕里西维拉海盆及周边海域内铁锰结核的分布
前人发现的铁锰结核分布信息源自文献 [5-15]。

Fig.1 Locations of the ferromanganese nodules in the Parece Vela Basin and adjacent oceans

The distribution information of the ferromanganese nodules previously discovered is from the references [5-15].

2 样品与方法

本文研究的铁锰结核样品位置信息见图 1。这 12 个站位铁锰结核分布在帕里西维拉海盆西侧边缘中段海域内, 离帕劳海脊最近的站位水深最浅, 为 3 947 m, 远离海脊的站位水深较深, 最大水深值为 5 146 m, 平均水深 4 757 m。这些分布在沉积物

表层的铁锰结核样品表面普遍较为光滑, 铁锰相纹层厚薄不一, 内核部位以硅酸盐相物质为主。结核样品多见椭球状、连生状等形态, 大小不一, 多数位于 3~6 cm 的中等大小范围内^[25]。

铁锰结核全样样品的化学成分测试分析工作在自然资源部海洋地质实验检测中心完成。将样品进一步干燥磨碎至 200 目(约 0.075 mm)后, 加入 45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF 混合熔剂, 充分混合后在

1 070 °C 条件下高温熔融。然后将熔融物倒入 95%Pt+5%Au 的合金坩埚模子制备玻璃样片,再用 Axios PW4400 X 射线荧光光谱仪分析 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、P、Mn、Ti 这 10 种元素的含量。此外,将 200 目粉末样品加入 NaOH 溶液,置于已升温至 700 °C 的高温炉中熔融 10 min,取出冷却后,用水提取,形成氢氧化物沉淀,加三乙醇胺掩蔽 Fe、Al,加 EDTA 溶液络合 Ca、Ba,过滤。将氢氧化物沉淀溶于 2 mol/dm 盐酸,经强酸性阳离子交换树脂分离富集后,再用 5 mol/dm 盐酸洗涤,将淋洗液蒸发、定容后采用 Thermo X Series 2 等离子体质谱仪测定 Co、Ni、Cu、Mo 和 REY 等微量元素的含量。为了监控测试准确度和精密度,检测过程参考了国标《GB/T20260—2006 海底沉积物化学分析方法》^[26],并分别进行 20% 的重复样分析以及基体性质一致的国家一级标准物质同步分析,分析元素含量检测相对误差小于 5%,分析结果准确可靠。

根据离子半径的差异,本文借鉴文献^[27]的分类方法将铁锰结核内的 REY 分为轻稀土(LREY: La-Nd)、中稀土(MREY: Sm-Dy)和重稀土(HREY: Y-Ho-Lu)3 类。利用 PAAS(后太古界澳大利亚页岩)数据来完成稀土元素的标准化处理^[28],Ce 和 Y 异常特征的计算见公式(1)和(2)。在本文中,将 Ce/Ce^* 和 $Y/Y^* < 0.9$ 定义为负异常, $0.9 \sim 1.1$ 定义为无异常, > 1.1 定义为正异常。

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{2 \cdot Ce_{SN}}{(La_{SN} + Pr_{SN})} \quad (1)$$

$$\frac{Y}{Y^*} = \frac{2 \cdot Y_{SN}}{(Dy_{SN} + Ho_{SN})} \quad (2)$$

式中, Ce_{SN} 、 Y_{SN} 等表示用样品的 Ce、Y 含量除以 PAAS 的 Ce、Y 含量得出的值。

3 结果

3.1 主量元素组成

本研究区内铁锰结核的主量元素成分变化较大。铁锰结核中丰度最大的金属元素是 Mn 和 Fe,它们在本区样品中的含量为 8.20%~25.24% 和 10.63%~22.18%,平均值为 18.53% 和 15.72%,Mn/Fe 为 0.73~2.24,平均值为 1.18。Si 和 Al 的含量次之,分别为 5.89%~16.19% 和 2.96%~6.56%,平均值为 9.21% 和 4.79%。本区水深较深,大部分站位位于碳酸盐补偿深度以下^[29-30],所以铁锰结核中 Ca 的含量较低,为 1.24%~2.93%,平均值 2.04%。其余 K、Na、

Mg 等碱金属和碱土金属的含量也较低,为 0.81%~2.02%、2.07%~3.63% 和 1.46%~2.75%,平均值分别为 1.27%、2.98% 和 2.04%。此外,本区样品内还赋存有相当数量的 Ti 和 P,含量分别为 0.45%~1.88% 和 0.12%~0.32%,平均值为 1.15% 和 0.22%。

3.2 微量元素组成

Cu、Co、Ni 是铁锰结核中最具经济潜力的有用组分,它们在本区样品中的含量分别为 $(756 \sim 3058) \times 10^{-6}$ 、 $(617 \sim 2739) \times 10^{-6}$ 和 $(1142 \sim 5411) \times 10^{-6}$,平均值为 1781×10^{-6} 、 1180×10^{-6} 和 3255×10^{-6} 。REY 也是铁锰结核中重要的伴生有益组分,但轻、中、重 3 类 REY 的含量迥异。 Σ LREY 含量相对较高,为 $(324 \sim 1505) \times 10^{-6}$ 、平均值为 889×10^{-6} 。 Σ MREY 和 Σ HREY 的含量较低,分别为 $(40 \sim 167) \times 10^{-6}$ 和 $(50 \sim 209) \times 10^{-6}$,平均值为 105×10^{-6} 和 141×10^{-6} 。 Σ REY 的含量为 $(415 \sim 1850) \times 10^{-6}$,平均值为 1135×10^{-6} 。REY 标准化配分模式中 Ce 和 Y 的异常程度明显, Ce/Ce^* 为 1.42~2.07,平均值为 1.77,属于明显正异常。 Y/Y^* 为 0.57~0.70,平均值为 0.62,展示出明显负异常的分布特征。此外,本区铁锰结核样品内还含有相当数量的 Mo,其含量为 $(115.0 \sim 308.1) \times 10^{-6}$,平均值为 212.8×10^{-6} 。

4 讨论

4.1 成因类型辨析

深海铁锰结核的形成生长通常主要源自水生成因作用和成岩成因作用,此外,诸如海底热液活动以及微生物活动等也可能给结核贡献一定量的组分^[1,3]。目前学术界已经建立了多种方法来划分铁锰结核的成因类型,早期主要使用 Fe、Mn、Co、Ni、Cu 等高含量金属元素的组合来绘制三角图以进行辨析^[31-33]。近期的统计研究发现,水成型结核一般具有 Ce 正异常、Y 负异常以及高 Nd 含量($> 100 \times 10^{-6}$)的特征,而成岩型结核的 Ce 和 Y 通常都为负异常,Nd 的含量为 $(10 \sim 100) \times 10^{-6}$,热液型结核则更多地呈现出 Ce 负异常,Y 正异常,Nd 含量低于 10×10^{-6} 的特征^[34]。基于此,使用 Ce、Nd、Y、Ho 等低含量 REY 绘制散点图,能更高效准确地将多种结核的成因类型区分开^[34-35]。

本文铁锰结核样品的 REY 标准化配分模式见图 2,成因类型划分见图 3。从图中可以看出,本区内铁锰结核样品的 Ce 和 Y 均分别展示出强正异常

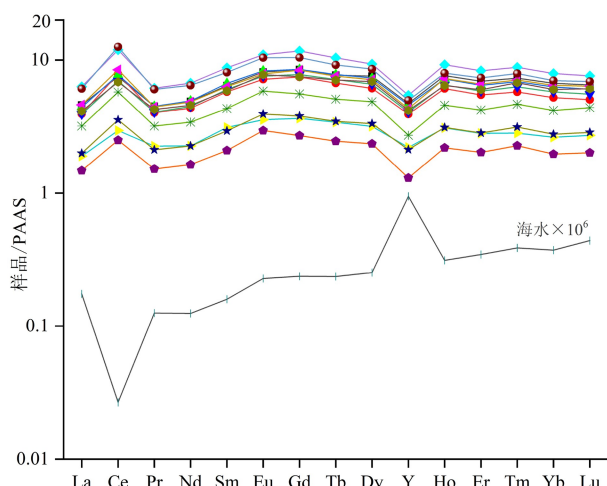


图 2 铁锰结核 REY 的 PAAS 标准化配分模式

为便于显示, 将海水的 REY 值扩大 10^6 倍; PAAS 的稀土元素含量引自文献 [28]。海水的 REY 含量数据选择与本研究区邻近且水深层位相近的海水的值, 其中 REE 数据引自文献 [40], 采样区域为本研究区东面的西太平洋, 水深 5 660 m; Y 数据引自文献 [41], 采样区域为西南太平洋东加罗林海盆, 水深 5 149 m。

Fig.2 Shale normalized rare earth elements and yttrium contents of the ferromanganese nodules from the research aera

To facilitate the display in the diagram, the REY contents of the seawater are expanded by 10^6 times; PAAS data is from the reference [28]. The REY data of the seawater is from the reference [40], the sampling area with the water depth of 5 660 m is in the western Pacific Ocean close the study area, which is similar to the distribution depth of the samples in this paper. Y data of the seawater is from the reference [41], and the sampling area is in the east Caroline Basin of the southwest Pacific Ocean, with the water depth of 5 149 m.

和强负异常的分布特征, Nd 的含量较高, 符合水生成因的各项指标参数, 表明区内的结核样品主要是由水生作用形成的, 缺乏成岩成因组分和热液成因组分的供给。这些铁锰结核样品的 REY 标准化配

分模式与海水具有明显的镜像对称特征, 这是因为 +3 价 REY 的分布代表着海水中溶解性 REY 络合物(大部分为碳酸盐络合物)与赋存在铁锰羟基氧化物表面的 REY 络合物之间的交换平衡, 且这种平衡在短时间内就能实现 [36-37], 从而也表明本区铁锰结核样品内的 REY 主要来自海水。此外, 本研究区在形成后并未遭受大规模海底热液来源物质的持续输入, 铁锰结核样品的 Mn/Fe 均低于 2.3, 缺乏沉积物孔隙水内高含量 Mn 的供给, 未能展示出成岩型铁锰结核内 Mn、Fe 之间强烈分异的典型特征, 因此, 完全符合水成型铁锰结核通常 $Mn/Fe \leq 5$ 的特征 [38-39]。

4.2 金属富集模式

4.2.1 贱金属富集模式

通常认为深海铁锰结核中的胶体态铁锰羟基氧化物会首先直接从水体中沉淀出来, 然后带负电荷的 MnO_2 胶体主要对水体中的溶解态阳离子进行吸附, 而带微弱正电荷的无定形 $FeOOH$ 则更多地吸附诸如碳酸盐、氢氧化物和含氧阴离子等阴离子和中性络合物 [2-3, 42]。这些无定形或胶体态的铁锰羟基氧化物具有非常高的活性比表面积, 因此对周边水体中的溶解态物质的清扫效率极高, 溶解在海水中的含金属物质在进入锰氧化物和铁的羟基氧化物体内前先与其功能基团进行表面络合反应 [1]。锰氧化物和铁的羟基氧化物对水体各金属的捕获能力可以部分通过表 1 中各元素含量间皮尔逊相关系数值的高低来得以检验。

主要有用组分 Cu、Ni 具有相似的富集模式, 它们与 Mn 均具有较好的协同变化关系, 而与 Fe、Si、Al 呈现强弱不一的负相关关系, 表明 Cu、Ni 主要被锰氧化物所吸附而富集, 在硅酸盐相内核中相对

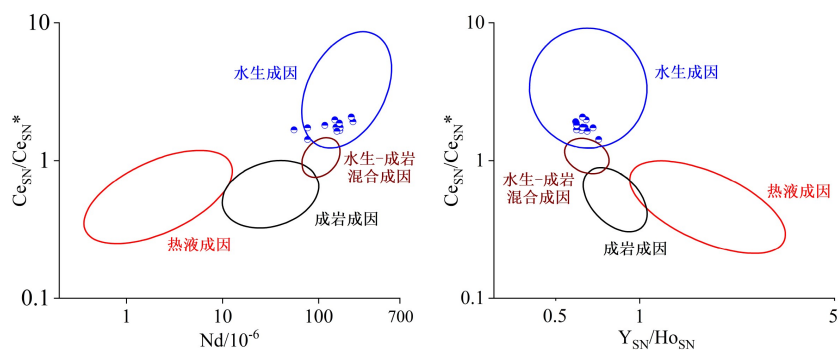


图 3 铁锰结核 REY 成因类型判别
底图引自文献 [34, 42]。

Fig.3 Discriminating between different genetic types of the ferromanganese nodules from the research aera based on rare earth elements and yttrium

Discrimination plots are modified from the references [34,42].

表1 铁锰结核内主量元素及主要有用组分间的相关系数矩阵

Table 1 Pearson correlation coefficient matrix for major and valuable metal elements contained in the studied ferromanganese nodules

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	P	Co	Cu	Mo
Ca	0.01												
Fe	-0.12	0.91											
K	0.57	-0.42	-0.54										
Mg	-0.24	-0.77	-0.61	0.22									
Mn	-0.78	0.17	0.30	-0.50	0.33								
Na	0.27	-0.32	-0.38	0.69	0.52	-0.01							
Si	0.60	-0.59	-0.71	0.67	0.05	-0.85	0.13						
Ti	-0.10	0.85	0.88	-0.56	-0.60	0.23	-0.25	-0.68					
P	-0.29	0.85	0.91	-0.64	-0.48	0.43	-0.29	-0.83	0.92				
Co	-0.51	-0.17	-0.09	-0.38	0.19	0.19	0.00	-0.25	0.25	0.25			
Cu	-0.61	-0.49	-0.35	-0.21	0.79	0.67	0.21	-0.33	-0.38	-0.14	0.32		
Mo	-0.55	0.23	0.27	-0.58	0.26	0.89	-0.06	-0.80	0.27	0.41	0.12	0.60	
Ni	-0.53	-0.28	-0.17	-0.48	0.62	0.58	0.01	-0.44	-0.06	0.12	0.53	0.84	0.66

亏损。Co 与 Cu、Ni 不同,它与 Mn、Fe、Si、Al 等主量元素的相关性均不佳,暗示 Co 可能分散赋存在铁锰羟基氧化物纹层以及硅酸盐相内核等结核的内外部位中。前人研究显示,Co 主要富集在锰氧化物内^[1-3,43],而本文样品 Co 元素出现分散分布的特征,可能是因为锰氧化物中的 Co 相对于铁的羟基氧化物或结核的硅酸盐内核部位不具有明显富集优势,使得 Co 与 Mn 之间并未展示出较好的相关性,这也可从本文结核样品较低的 Co 含量特征得以部分印证。高场强元素 Ti 与 Fe 的相关系数值高达 0.88,远高于 Ti 与 Mn、Si、Al 的值,表明本区铁锰结核样品中高含量的 Ti 主要富集在铁的羟基氧化物内,海水中不带电荷的溶解态 $Ti(OH)_4^0$ 易与带弱电荷的铁的羟基氧化物通过共价键结合在一起,且铁的羟基氧化物表面高效的络合反应有利于 Ti 的稳定富集,此外含 Ti 相颗粒物质在结核表面的沉淀堆积也为 Ti 的富集有所贡献^[1-2]。Mo 与 Cu、Ni 类似,它与 Mn 和 Si 分别呈现出强正相关关系和强负相关关系,而与 Fe、Al 等其他主量元素的相关性较差,表明本文结核中的 Mo 主要被锰氧化物所清扫,这与 EXAFS(X 射线吸收精细结构)和 Mo 同位素的研究结果相一致^[44-45]。此外,不管是从富集因素还是结构分析(例如 EXAFS 和 XANES(X 射线近边精细结构))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表面氧化反应,这是因为 Mo 通常以最高价态(Mo^{6+})

赋存在海水和铁锰结核内,它们进入铁锰结核的机制是表面络合或晶格融合,而非氧化还原反应^[1]。而 Cu、Ni、Co、Ti 等有用组分在初始进入铁锰结核内时一般主要受共价键的控制,随着时间的推移则会有部分物质转变为受强化学键的控制,从而导致这些物质进入氧化物的晶格内,就如同在对水成型结核内的 Ni 所进行的 X 射线吸收光谱实验中看到的一样^[46]。

4.2.2 REY 富集模式

本区铁锰结核样品 REY 的 PAAS 标准化配分模式十分一致(图 2),12 个站位样品均展示出明显的 Ce 正异常和 Y 负异常的分布特征。Ce 除了具有稀土元素常见的+3 价态外,还可以呈现出+4 价态。因此,在氧化性环境下,铁锰结核捕获了 Ce^{3+} 后,容易将其部分氧化成+4 价态, Ce^{4+} 会以 CeO_2 等难溶解形式堆积在结核表面而不再具有活性,几乎不参与铁锰结核与海水的 REY 交换反应,且铁锰结核还可以从海水中直接捕获 Ce^{4+} 物质,而其他 REY 则不具备此类特征^[47-49]。因此,随着时间的推移,对周边水体中 Ce 的这种氧化性清扫会导致作为氧化还原敏感示踪剂的 Ce 相对于非氧化还原敏感示踪剂的其他 REY 的日益富集,从而使得 Ce 的正异常程度逐步增大。与之相反,Y 呈现出负异常则是因为铁锰结核从周边水体中吸附的 Y 在其体内存在形式不稳定,容易发生解吸而相对于其他 REY 呈现出亏损的特征^[48,50]。

铁锰结核内 REY 与主量元素间的相关系数值见表 2。从表中可以看出, REY 内各元素与主量元素间展示出极为相似的协同变化特征, 暗示了铁锰结核内的 REY 具有相对一致的地球化学特征和迁移富集模式。ΣREY 与 Fe、Ca、P、Ti 具有强正相关关系, $R \geq 0.92$, 与其他元素相关性较差或呈明显负相关关系, 由此表明 REY 主要富集在铁的羟基氧化物内, 而非锰氧化物或硅酸盐相内核中。本区内分布的铁锰结核主要为水成型, 其铁的羟基氧化物对周边水体内以碳酸盐络合物等形式存在的 REY 的强力清扫是 REY 与 Fe 呈现强正相关关系的主要原因^[2-3]。本文研究的铁锰结核样品分布水深较深, 结核内的 Ca 主要不以碳酸盐形式存在, 而可能部分以生物成因的磷灰石等钙磷酸盐碎屑组分以及自生成因钙磷酸盐等形式存在^[27,51], 而后者往往就主要赋存在铁的羟基氧化物内。研究表明, 深海沉积物或铁锰结核中的钙磷酸盐通常含量不高, 但却能容纳大量的 REY^[1,27,51]。铁锰结核在漫长的生长过程中, 体内的 +1 价元素 (如 Na⁺等) 和 REY³⁺会与离子半径相似的 Ca²⁺发生耦合置换反应, 从而在钙磷酸盐体内保存大量的晶格态 REY, 使得 Ca、P 与 REY 之间存在极佳的相关关系^[27,51]。此外, 铁锰结核中可能存在的重结晶作用还会释放出部分 REY^[48], 使

得这些 REY 在漫长的地质作用过程中遭受不同程度的迁移活化, 从而共同导致铁锰结核内 REY 含量存在不同分布以及与 Fe、Ca、P 等元素的相关关系发生变化。铁的羟基氧化物对 Ti 的富集吸附, 使得 REY 与 Ti 存在伴生关系而呈现出良好的相关性。

4.3 与全球主要成矿区内结核成分的差异和原因

通过与 CCZ、CIOB、PB 和 CI 等全球主要铁锰结核成矿区内样品成分的比较研究 (图 4), 发现帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核样品的 Co 平均含量位居第 3, 高于 PB, 和 CIOB 相当, 明显低于 CCZ 和 CI, 而 Ni 和 Cu 的平均含量则均为最低。Co+Ni+Cu 的平均值仅为 0.62%, 远低于 CCZ (2.58%)、CIOB (2.25%) 和 PB (1.95%), 也逊色于 CI (0.98%)。Mn 的平均含量 (18.5%) 比 PB (34.2%)、CCZ (28.4%) 和 CIOB (24.4%) 低, 仅略高于 CI (16.9%), 而 Mo 的平均含量 (213×10^{-6}) 极低, 仅分别是 CIOB、CCZ、PB 和 CI 的 35.5%、36.1%、38.9% 和 72.2%。本区铁锰结核缺乏成岩成因组分的供给, 使得样品内 Ni、Cu、Mn、Mo 等过渡金属的含量极低^[1-3]。但本区铁锰结核样品的 Ti 含量较高 (1.15%), 其平均值分别是 CIOB (0.42%)、CCZ (0.32%) 和 PB (0.16%) 的 2.7、3.6 和 7.2 倍, 接近以 Ti 含量高而闻名的 CI (1.28%)。此

表 2 铁锰结核内 REY 与主量元素间的相关系数矩阵

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix for REY and major elements contained in the studied ferromanganese nodules

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
La	-0.15	0.92	0.93	-0.63	-0.66	0.29	-0.36	0.95	-0.73	0.97
Ce	-0.14	0.89	0.92	-0.58	-0.68	0.22	-0.35	0.93	-0.67	0.98
Pr	-0.13	0.92	0.93	-0.63	-0.68	0.25	-0.39	0.95	-0.70	0.96
Nd	-0.12	0.92	0.94	-0.62	-0.67	0.27	-0.37	0.95	-0.71	0.96
Sm	-0.08	0.94	0.95	-0.60	-0.68	0.25	-0.38	0.95	-0.70	0.94
Eu	-0.12	0.92	0.94	-0.62	-0.63	0.28	-0.34	0.96	-0.73	0.96
Gd	-0.10	0.94	0.96	-0.60	-0.67	0.28	-0.36	0.95	-0.72	0.95
Tb	-0.09	0.94	0.95	-0.60	-0.65	0.29	-0.36	0.95	-0.72	0.94
Dy	-0.09	0.93	0.93	-0.61	-0.62	0.31	-0.33	0.95	-0.74	0.94
Y	0.00	0.94	0.91	-0.55	-0.66	0.26	-0.32	0.91	-0.69	0.90
Ho	-0.07	0.94	0.94	-0.58	-0.63	0.32	-0.32	0.93	-0.74	0.92
Er	-0.09	0.94	0.93	-0.59	-0.62	0.34	-0.32	0.93	-0.75	0.92
Tm	-0.11	0.93	0.92	-0.61	-0.58	0.36	-0.30	0.95	-0.77	0.93
Yb	-0.09	0.93	0.92	-0.60	-0.59	0.36	-0.30	0.94	-0.76	0.92
Lu	-0.11	0.92	0.91	-0.62	-0.57	0.36	-0.30	0.94	-0.77	0.93
ΣREY	-0.13	0.92	0.94	-0.60	-0.68	0.25	-0.35	0.95	-0.70	0.98

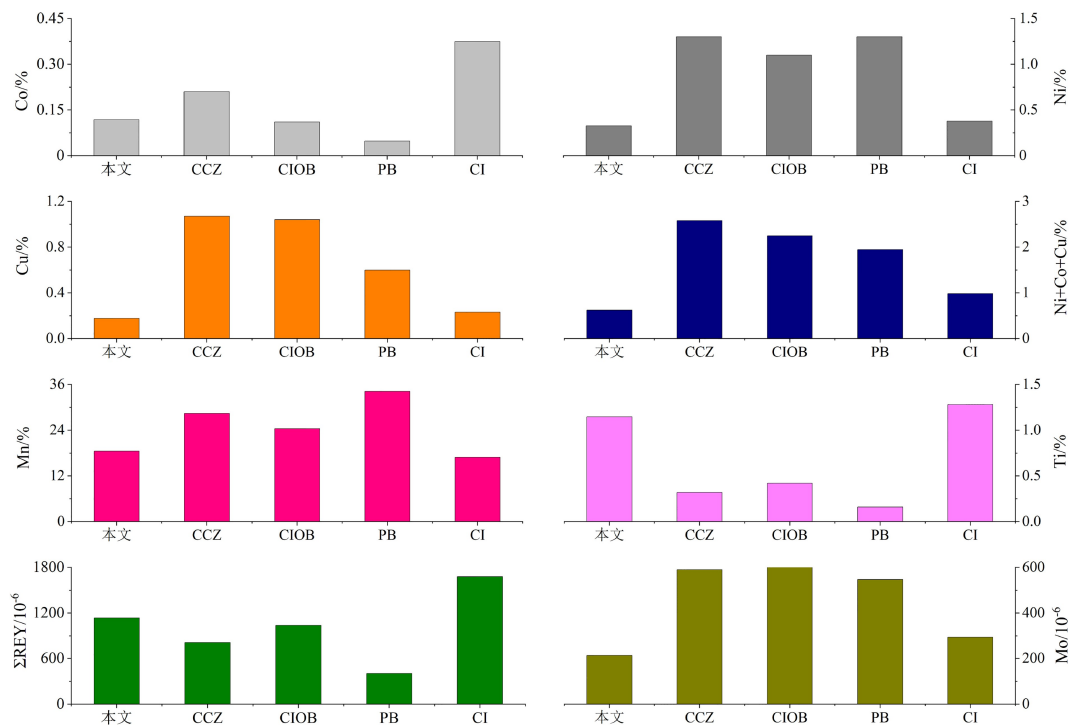


图4 本文研究区与全球主要成矿区内铁锰结核的主要有用组分平均含量对比

CCZ、CIOB、PB和CI铁锰结核样品的成分数据引自文献[2]。

Fig.4 Mean contents of the valuable metals in the ferromanganese nodules from the research aera and the high potential areas of the global ocean

The contents of the valuable metals in the ferromanganese nodules from the CCZ, CIOB, PB and CI are from the reference [2].

外, 本区样品的 ΣREY 平均含量(1135×10^{-6})也较高, 仅比CI低(1678×10^{-6}), 高于CIOB(1039×10^{-6})、CCZ(813×10^{-6})和PB(403×10^{-6})。本区铁锰结核样品内Ti和 ΣREY 的较高含量与其主要为水生成因密不可分^[1-3]。

制约深海铁锰结核主要成矿元素富集的因素很多, 包括赋存区域构造运动停止时间、陆源物质影响程度、沉积速率、结核成核和成矿物质供给、水深地形条件、底层流活动以及(微)生物作用等^[52-53]。帕里西维拉海盆西缘中段海域远离陆地, 沉积速率较低^[54], 铁锰结核分布水深大部分位于本区碳酸盐补偿深度附近及以深区域^[29-30], 这有利于避免结核在形成过程中陆源碎屑和钙质碳酸盐物质大量混入稀释, 而造成有用组分含量的急剧降低。但包括研究区在内的帕里西维拉海盆形成年代较晚, 留给铁锰结核缓慢生长发育的时间不足, 海盆东、西、南三面被高耸的岛弧包围, 缺乏与外界连通的大型水道, 阻碍了诸如来自南极的低温、富氧、高密度底层流的大规模进入, 这既不利于形成强氧化性的有利成矿环境和给铁锰结核提供丰富的成矿物质, 也不利于冲刷沉积物, 使得结核保持与周边水体的充分接触从而吸附足够的有用组分^[1, 55-56]。此外, 研

究区内的铁锰结核主要为水生成因, 高生长速率的成岩成因组分的贡献太低, 降低了结核内Cu、Ni、Mn、Mo等有用组分的含量^[1-3]。以上这些因素的共同作用, 使得帕里西维拉海盆西侧边缘中段海域内的铁锰结核呈现出当前发现站位较多, 但有用组分含量较低的分布和成分特征。但是, 由于我们对广袤的帕里西维拉海盆及其周边海域的调查和认识程度尚不充分, 海域内是否存在具有类似于CCZ等具有重要经济价值的铁锰结核富集区, 仍需要后续研究工作的深入开展来加以探索和确认。此外, 这些工作的持续开展也将进一步深化对制约海底铁锰结核富集成矿因素的认知, 以更好地服务于人类深海矿产资源的勘探和开发事业。

5 结论

本文对帕里西维拉海盆西侧边缘中段海域水深3947~5146 m范围内新发现的12个站位铁锰结核样品进行了地球化学特征分析, 发现相比于CCZ、CIOB、PB和CI等全球主要成矿区内铁锰结核, 本研究区内样品的Cu、Ni、Mo、Mn等主要有用组分的含量较低, Co的含量中等, Ti和 ΣREY 的

含量较高。这些铁锰结核样品主要为水成型, 缺乏成岩成因组分的大量供给, 致使 Mn 和主要富集在锰氧化物内的 Cu、Ni、Mo 呈现出低含量的分布特征。Co 相对分散地分布在结核铁锰相物质以及硅酸盐相内核中。Ti 含量较高是铁的羟基氧化物从海水中强烈吸附含钛物质后发生高效的表面络合反应而富集的缘故, ΣREY 含量较高则是铁的羟基氧化直接吸附以及体内的 REY 与钙磷酸盐发生耦合置换反应而滞留富集共同作用的结果。本文所有站位结核样品 REY 的标准化配分模式十分一致, 均显示出明显的 Ce 正异常和 Y 负异常的分布特征。铁锰结核从海水中捕获的 Ce^{3+} 容易氧化成难溶且不具有活性的 Ce^{4+} , 使得 Ce 呈现出相对于其他 REY 的逐步富集, 而 Y 呈现出负异常则是因为它在铁锰结核内的存在形式不稳定, 容易发生解吸亏损。

帕里西维拉海盆西侧边缘中段海域内存在逆时针方向循环的底层流, 且远离陆地, 水深较深, 沉积速率较低, 避免了陆源碎屑或钙质生物等的大规模稀释。但包括研究区在内的海盆整体形成年代较晚, 铁锰结核生长发育的时间较短。海盆周边地形较高, 缺乏与外界连通的水道, 阻碍了诸如来自南极的富氧底层流的大规模进入, 不利于研究区内铁锰结核的富集成矿。此外, 区域内铁锰结核成岩成因组分的供给太低, 降低了结核内 Cu、Ni、Mn、Mo 等主要有用组分的含量。以上诸多因素也许会使帕里西维拉海盆西部边缘中段海域内分布的铁锰结核的大规模成矿前景变的黯淡。

参考文献 (References)

- [1] 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: 273-291.
- [2] 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.
- [3] 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 International Publishing, 2017: 23-63.
- [4] Mukhopadhyay R, Ghosh A K, Iyer S D. The Indian Ocean Nodule Field: Geology and Resource Potential [M]. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2018: 1-413.
- [5] Flint J M. Description of manganese nodules collected by the U. S. S. NERO during survey for a trans-pacific cable [Z]. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.847719>.
- [6] Bezrukov P L, Skorniyakova N S, Murdmaa I O, et al. (Appendix) Chemical composition of Fe-Mn nodules from the Pacific Ocean [Z]. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.735163>.
- [7] Glockhoff C. Annotated record of the detailed examination of Mn deposits from ANTIPODE Expedition stations [Z]. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.858155>.
- [8] Party S S. Annotated record of the detailed examination of Mn deposits from PROA Expedition stations [Z]. Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego, PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.860231>.
- [9] Skorniyakova N S, Zenkevich N L. (Table 2) Abundance of nodules on the bottom surface, data from grab samples [Z]. P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.734939>.
- [10] Tomoda Y. Description of manganese nodules and crust collected from the Hakuho Maru Cruise KH-71-1, January-March, 1971, East Mariana, Caroline and Philippine Basins [Z]. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.857960>.
- [11] NOAA. (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA). Index to marine and lacustrine geological samples [Z]. <http://www.ngdc.noaa.gov/geosamples/showsample.jsp?imgsls=imlgs0201090;0201089;0201079;0150668;0146610;0146609;0146605>.
- [12] 陈穗田, Stüben D. 菲律宾海的锰结核壳和锰结核 [J]. 海洋学报, 1997, 19 (4): 109-116. [CHEN Sunitian, Stüben D. Manganese crusts and nodules in the Philippine Sea [J]. Acta Oceanologica Sinica, 1997, 19 (4): 109-116.]
- [13] 何良彪. 马里亚纳海脊-西菲律宾海盆铁锰结核的地球化学 [J]. 科学通报, 1991, 36 (14): 1190-1193. [HE Liangbiao. Geochemical characteristics of Fe-Mn nodules and crusts from the Mariana ridge and the west Philippine basin [J]. Chinese Science Bulletin, 1991, 36 (14): 1190-1193.]
- [14] Usui A, Graham I J, Ditchburn R G, et al. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean [J]. Island Arc, 2007, 16 (3): 420-430.
- [15] Party Shipboard Scientific. Initial reports of the deep sea drilling project leg 59: 4 site449: west side of the parece vela basin [R]. 1981.
- [16] 吴时国, 范建柯, 董冬冬. 论菲律宾海板块大地构造分区 [J]. 地质科学, 2013, 48 (3): 677-692. [WU Shiguo, FAN Jianke, DONG Dongdong. Discussion on the tectonic division of the Philippine Sea Plate [J]. Chinese Journal of Geology, 2013, 48 (3): 677-692.]
- [17] Sdrolias M, Roest W R, Müller R D. An expression of Philippine Sea plate rotation: the Parece Vela and Shikoku Basins [J]. Tectonophysics, 2004, 394 (1-2): 69-86.
- [18] Okino K, Ohara Y, Fujiwara T, et al. Tectonics of the southern tip of the Parece Vela Basin, Philippine Sea Plate [J]. Tectonophysics, 2009, 466 (3-4): 213-228.
- [19] 殷征欣, 李正元, 沈泽中, 等. 西太平洋帕里西维拉海盆不对称性发育特征及其成因 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2019, 49 (1): 218-229. [YIN Zhengxin, LI Zhengyuan, SHEN Zehong, et al. Asymmetric geological developments and their geneses of the Parece Vela Basin in Western Pacific Ocean [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2019, 49 (1): 218-229.]

- [20] Tani K, Dunkley D J, Ohara Y. Termination of backarc spreading: zircon dating of a giant oceanic core complex [J]. *Geology*, 2011, 39(1): 47-50.
- [21] 张臻, 李三忠. 雅浦沟-弧体系构造演化过程[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(5): 138-146. [ZHANG Zhen, LI Sanzhong. Tectonic evolution of the Yap trench-arc system [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(5): 138-146.]
- [22] Yamashita M, Tsuru T, Takahashi N, et al. Fault configuration produced by initial arc rifting in the Parece Vela Basin as deduced from seismic reflection data [J]. *Island Arc*, 2007, 16(3): 338-347.
- [23] Lee I, Ogawa Y. Bottom-current deposits in the Miocene-Pliocene Misaki Formation, Izu forearc area, Japan [J]. *Island Arc*, 1998, 7(3): 315-329.
- [24] Xiong Z F, Li T G, Algeo T, et al. Paleoproductivity and paleoredox conditions during late Pleistocene accumulation of laminated diatom mats in the tropical West Pacific [J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 77-91.
- [25] 中国大洋矿产资源调查研究开发协会. GB/T 17229-1998 大洋多金属结核矿产勘查规程[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998. [China Ocean Mineral Resources Investigation, Research and Development Association. GB/T 17229-1998 The expertise for oceanic polymetallic nodules survey[S]. Beijing: China Standard Press, 1998.]
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20260-2006 海底沉积物化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 20260-2006 Chemical analysis methods for marine sediment[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.]
- [27] Paul S A L, Volz J B, Bau M, et al. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 56-72.
- [28] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200.
- [29] Broecker W S. A need to improve reconstructions of the fluctuations in the calcite compensation depth over the course of the Cenozoic [J]. *Paleoceanography*, 2008, 23(1): PA1204.
- [30] Van Andel T H. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 187-194.
- [31] Banerjee R, Roy S, Dasgupta S, et al. Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean [J]. *Marine Geology*, 1999, 157(3-4): 145-158.
- [32] Bonatti E, Kraemer T, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[M]//Horn D R. *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*. Washington: National Science Foundation, 1972.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Halbach P, Friedrich G, Von Stackelberg U. The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean—Geological Environment Nodule Formation, and Mining Aspects[M]. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1988: 254.
- [39] Jung H S, Lee C B. Growth of diagenetic ferromanganese nodules in an oxic deep-sea sedimentary environment, northeast equatorial Pacific [J]. *Marine Geology*, 1999, 157(3-4): 127-144.
- [40] 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: 16539.
- [41] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4631-4644.
- [42] Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, et al. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 68: 97-116.
- [43] 姜学钧, 姚德, 翟世奎. 过渡金属元素Cu、Co、Ni在铁锰结核(壳)中富集的控制因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(3): 41-48. [JIANG Xuejun, YAO De, ZHAI Shikui. Factors controlling the concentration of the transition metals Cu, Co and Ni in the ferromanganese deposits: an overview [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(3): 41-48.]
- [44] 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.
- [45] Wasylenki L E, Weeks C L, Bargar J R, et al. The molecular mechanism of Mo isotope fractionation during adsorption to birnessite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(17): 5019-5031.
- [46] Peacock C L, Sherman D M. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules [J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(7): 1087-1092.
- [47] 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.
- [48] Marcus M A, Toner B M, Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 58-66.

- [49] 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, 54(2): 197-203. [JIANG Xuejun, LIN Xuehui, YAO De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197-203.]
- [50] 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.
- [51] Liao J L, Sun X M, Li D F, et al. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies [J]. *Chemical Geology*, 2019, 512: 58-68.
- [52] Petersen S, Krättschell A, Augustin N, et al. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources [J]. *Marine Policy*, 2016, 70: 175-187.
- [53] 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.
- [54] Xiao C H, Wang Y H, Lin J. Constraints of magnetostratigraphic and mineralogical data on the provenance of sediments in the Parece Vela Basin of the western Pacific [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 196: 104373.
- [55] 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.]
- [56] 袁良榕, 张恩. 大洋多金属结核的矿物学特征与南极底流(AABW)活动[J]. *矿物学报*, 2018, 38(5): 481-489. [YUAN Liangrong, ZHANG En. Mineralogical characteristics of oceanic polymetallic nodules and the activities of the Antarctic bottom water (AABW) [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(5): 481-489.]