



西太平洋中国富钴结壳勘探合同区矿床地质

何高文^{1,2}, 杨永^{1,2}, 韦振权^{1,2}, 杨胜雄^{1,2}, 刘永刚^{1,2}, 邓希光^{1,2}, 姚会强^{1,2},
邓义楠^{1,2}, 高晶晶³, 方念乔⁴, 王洋⁴, 王汾连^{1,2}, 任江波^{1,2}, 姜静⁵,
邓贤泽^{1,2}, 梁东红^{1,2}, 马维林⁶, 张立敏^{1,2}, 姚翔^{1,2}

1. 中国地质调查局 广州海洋地质调查局 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 510075;
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458;
3. 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 2066061;
4. 中国地质大学 海洋学院, 北京 100083;
5. 中国大洋矿产资源研究开发协会, 北京 100860;
6. 自然资源部第二海洋研究所, 杭州 310012)

摘要: 利用我国富钴结壳勘探合同区多年航次调查资料和大量样品测试分析结果, 对合同区结壳矿床地质进行了系统研究。结果表明: 板状结壳是合同区主要结壳类型, 主要连片发育在海山平顶边缘及海山斜坡基岩之上; 砾状结壳和钴结核零星分布于海山山顶、斜坡平缓处、斜坡坡脚等平坦地形处。合同区结壳主要由水羟锰矿与铁相矿物(FeOOH)组成, 还可见微量自然金、自然银、自然铜、自然锡等单质矿物及铜锡合金矿物; 结壳中 Co 平均含量为 0.40%, ΣREE 平均含量为 2158 μg/g。成因类型属水成型大洋铁锰沉积矿床, 主要生长期包括 79~66 Ma、54 Ma、41 Ma、35~28 Ma、18~10 Ma 和 6~0 Ma, 平均生长速率为 3.69 mm/Ma。结壳成矿经历了铁锰矿物相形成、微量元素富集和后期改造三个主要过程; 结壳中有益元素的富集与铁锰矿物表面能有关, 磷酸盐化事件促进了钇的富集。

关键词: 富钴结壳; 矿床地质; 中国合同区; 西太平洋

文章编号: 1004-0609(2021)-10-2649-16

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42181

HE Gao-wen, YANG Yong, WEI Zhen-quan, 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42181

富钴结壳(简称“结壳”)是目前被国际海底管理局立法管理的 3 种海底矿产之一^[1], 富含 Co、Mn、Cu、Ni、稀土(REE)、铂族(PGE)等关键金属元素。富钴结壳通常呈壳层状、砾状或结核状赋存于海山表面, 厚层富钴结壳通常分布于 800~2500 m 水深范围内^[2]。国际上对富钴结壳的大规模调查始于 20 世纪 80 年代, 德国、美国、俄罗斯、日本等

国在太平洋海山开展了大量调查评价和研究^[3-9]。各国在勘探的同时对富钴结壳的分布、矿物组成、地球化学特征、形成时代等进行深入研究, 取得了许多研究成果。已有研究表明, 富钴结壳分布于太平洋、大西洋和印度洋的海底, 而太平洋因其海山发育, 且海山形成时代老, 因此成为富钴结壳的主要产出区^[2]。富钴结壳矿物成分主要为结晶程度较

基金项目: 中国大洋协会项目(DY135-C1-1, DY135-C1-1-01, DY135-C1-1-03, DY135-C1-1-04, DY135-C1-1-06); 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(GML2019ZD0106); 国家自然科学基金资助项目(91958202)

收稿日期: 2021-08-12; **修订日期:** 2021-10-08

通信作者: 何高文, 教授级高级工程师, 博士; 电话: 020-87623529; E-mail: hegaowen@163.com;

韦振权, 高级工程师, 博士; 电话: 020-82251625; E-mail: wei_zhenquan@163.com

差的含铁水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)和X射线非晶态的铁的氢氧化物(FeOOH), 钡镁锰矿含量极少^[10]。此外, 结壳中还含有少量石英、长石和其他碎屑矿物。厚层结壳的老壳层常常被磷酸盐化, 碳氟磷灰石含量可高达30%^[2]。结壳中Fe和Mn含量较为接近, 不同海域其含量高低略有变化, 如开阔环境的太平洋的结壳中的Mn含量通常较高, 而大西洋、印度洋和太平洋大陆边缘的结壳中Fe含量较高; 结壳中最具经济价值的Co和Ni的含量范围分别为0.30%~0.67%和0.23%~0.46%; 在太阳能电池行业应用广泛的Te在结壳中的平均含量约为50 $\mu\text{g/g}$; 结壳中 ΣREE 平均含量约为0.16%~0.25%, Pt平均含量一般在0.7 $\mu\text{g/g}$ 以下, Rh、Ru、Os、Pd和Ir在结壳中也相对地壳富集, 但富集程度远不如Pt^[7]。最新研究表明, 中、西太平洋结壳的主要生长期包括80~75 Ma、70~65 Ma、60~50 Ma、42~40 Ma、

35~28 Ma、15~10 Ma、8~0 Ma, 期间存在多期生长间断^[11]。据估算^[5], 全球三大洋海山干结壳资源量为 $351 \times 10^8 \text{ t}$ 。

我国对富钴结壳初步调查始于1987年^[12], 正式调查始于1997年^[13], 随后开展了大量研究工作^[14-26]。2013年7月19日, 在国际海底管理局(ISA)第19届会议上, 理事会核准了中国大洋矿产资源研究开发协会(简称“大洋协会”)于2012年7月26日提交的富钴结壳矿区勘探申请, 中国成为世界上首个对3种国际海底资源拥有专属勘探权的国家。2014年4月29日大洋协会与国际海底管理局签订了《中国大洋矿产资源研究开发协会与国际海底管理局富钴铁锰结壳勘探合同》, 在西太平洋麦哲伦海山区嘉偕平顶山群和采薇海山群, 获得了面积为3000 km^2 的富钴结壳勘探合同区(简称“合同区”, 见图1), 合同区位于结壳主成矿区(PCZ)内, 分

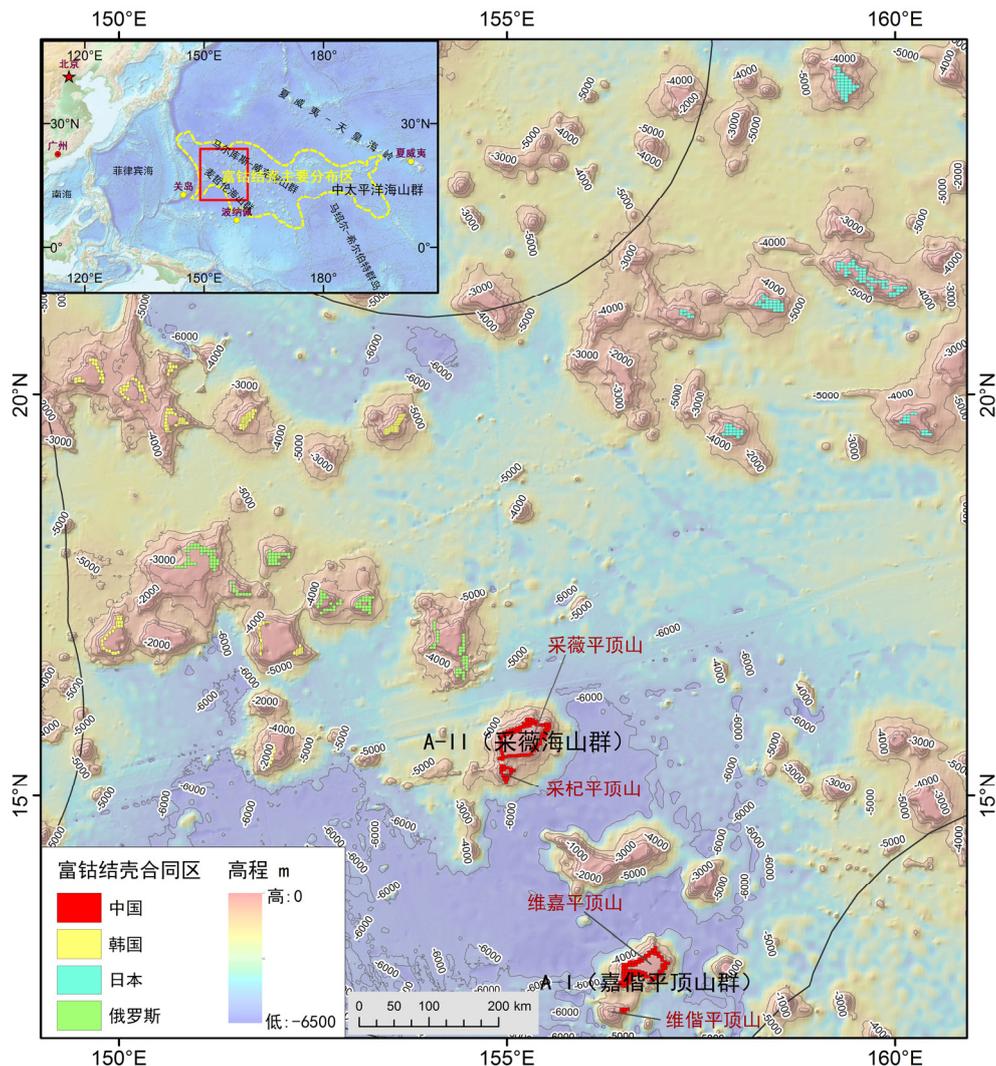


图1 西太平洋富钴结壳合同区位置图

Fig. 1 Location of contract areas of Co-rich Fe-Mn crusts in western Pacific

A-I 和 A-II 两个子区, 由 150 个面积为 20 km^2 的区块组成, 面积共 3000 km^2 。A-I 子区位于嘉偕平顶山群, 共 75 个区块; A-II 子区位于采薇海山群, 共 75 个区块。除我国合同区外, 在西太平洋麦哲伦海山区和马尔库斯-威克海山区, 还有日本、俄罗斯、韩国的富钴结壳合同区。根据勘探合同, 勘探工作为期 15 年, 需在合同签订第 8 年结束时(2021 年)放弃三分之一的区域(面积为 1000 km^2), 合同签订第 10 年结束时(2023 年)再放弃三分之一的区域(面积为 1000 km^2), 最终保留 1000 km^2 矿区。迄今, 大洋协会已完成第一个五年勘探, 即将开展第一次区域放弃工作。

对于我国富钴结壳合同区而言, 已有研究多侧重于海山地质构造、岩石地球化学等方面的基础地质研究^[14, 25], 而与合同区富钴结壳相关的研究工作相对较为局限。ASAVIN 等^[27]利用拖网获取样品, 对嘉偕平顶山群富钴结壳的微量、稀土和贵金属元素分布及变化特征进行了初步研究, 认为富钴结壳中元素含量变化与样品发育空间位置有关, 结壳微量元素含量随时间发生变化与结壳生长期生物群落生产力和海山垂向构造引起的水深变化有关。王彦美等^[28]研究表明, 采薇海山群富钴结壳随着水深增加 REE 含量有升高趋势, Te 含量则相反, 而 PGE、W、Mo 和 Au 含量与水深和地形无关; 采薇海山群伴生有用元素的分布极不均匀, 不同元素富集区域也有所差别。JIANG 等^[29]研究认为, 叠层构造中锰氧化细菌的生物成矿作用有助于富钴结壳的形成。总体而言, 合同区海山富钴结壳矿床地质特征研究仍然很薄弱。

基于上述我国富钴结壳合同区的勘探形势和研究现状, 本文以合同区多年航次调查资料和大量样品测试分析结果为基础, 系统研究合同区富钴结壳类型、分布特征、矿物组成及地球化学特征, 探讨合同区富钴结壳成因、年代学框架及有用元素富集机制, 进一步深化深海富钴结壳成矿理论, 为合同区下一步勘探部署提供理论依据, 同时也为即将开展的合同区区域优选与放弃工作提供支撑。

1 地质背景

我国富钴结壳合同区位于西太平洋的麦哲伦海山群, 该区属太平洋板块中最老的洋底区域。西

侧通过马里亚纳海沟与伊豆-小笠原-马里亚纳(Izu-Bonin(Ogasawara)-Mariana, IBM)岛弧和菲律宾板块相连, 北侧与马尔库斯-威克海山群隔皮嘉费他海盆而望, 东侧为马绍尔群岛(见图 2)。其构造演化与相邻区域的演化息息相关, 也与太平洋板块向西运动、地幔柱(或热点)活动相关。

西太平洋地区地处欧亚板块、菲律宾海-太平洋板块、印度-澳大利亚板块的交汇处, 是地球上板块构造活动最为活跃和复杂的地区之一。晚中生代以来, 该区经历了各大板块的多期俯冲和碰撞, 发育了全球最为显著的沟-弧-盆体系。

麦哲伦海山群属大型断块状隆起。该海山群分布了 97 个高度大于 1000 m 的海山, 海山总面积约 $2.8 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。高度在 $1600 \sim 4000 \text{ m}$ 的海山占海山总面积的 67.8%, 高度大于 4000 m 且半径大于 20 km 的海山有 13 个, 占海山总面积的 33.2%, 其中规模最大的海山高度为 5000 m , 半径 57.2 km , 面积约 10260 km^2 。该海区洋底发育有一系列 NW 向的转换断层, 如小笠原(Ogasawara)断层和鹿岛(Kashima)断层等^[30]。

麦哲伦海山主体火山建造推测为热点成因, 该热点(称麦哲伦海山热点)位于现今萨摩亚(Samoa)、拉罗汤加(Rarotonga)和社会群岛热点之间, 属南太平洋同位素和热异常区(SOPITA)^[30]。海山主体火山建造形成 $20 \sim 30 \text{ Ma}$ 后, 海山随板块漂移到现今萨摩亚(Samoa)热点附近, 又发生活化, 并有新的岩浆活动发生。麦哲伦海山形成后向西北方向迁移, 并发生了多期次的岩浆活动。

根据麦哲伦海山的地质特征, 推断麦哲伦海山基底洋壳形成于早白垩世, 而海山形成于早白垩世到新第三纪, 并且形成海山的物质(岩浆)的来源深度可能逐渐加大。Sr-Nd-Pb 同位素特征表明, 麦哲伦海山岩浆来源于 EM I 型地幔^[30]。海山在早白垩世-古新世期间, 其顶部是接近海面或出露海面的, 从始新世开始, 麦哲伦海山开始下沉。海山在形成之后, 经历了磷酸盐化事件, 该事件的时代晚于古新世。

2 样品资料采集与测试方法

依托“海洋六号”(现名“海洋地质六号”)、“向阳红 09”和“大洋一号”等科学考察船, 利用多波

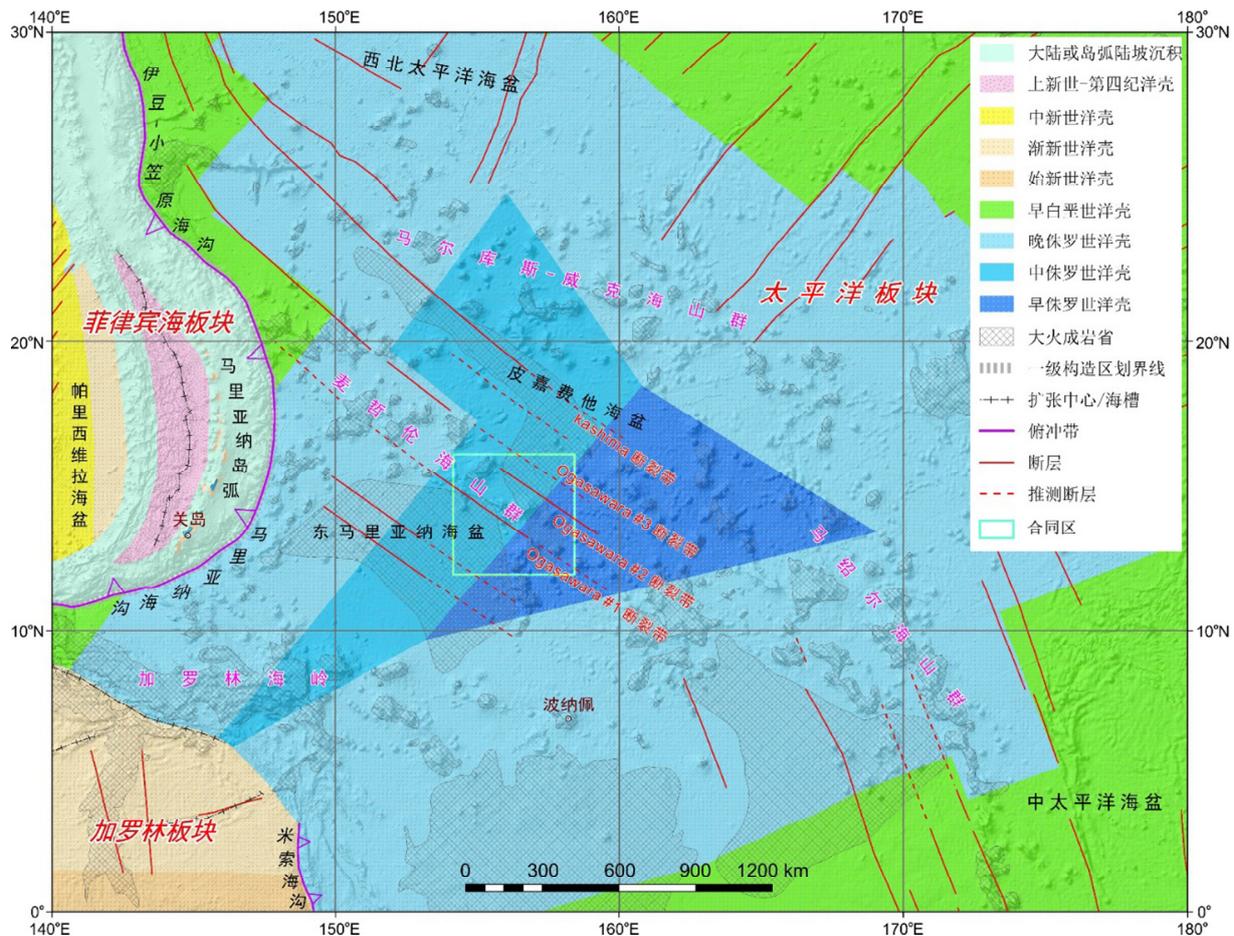


图2 研究区区域构造简图

Fig. 2 Regional tectonic map of studied area

束回波探测、浅地层剖面探测、海底浅钻(1.5 m 钻机 and 6 m 钻机)、遥控无人潜水器(ROV)、载人潜水器(HOV)、海底摄像/照相、声学深拖等先进装备采集结壳样品和资料。结壳元素化学成分、矿物组分分析均在自然资源部广州海洋资源监测中心(广州海洋地质调查局)完成。

对浅钻站位获取的岩心样品,采用 1/2 或 1/4 劈切法,选取结壳样品用于分析测试。采用粉末制片 X 射线荧光分析法和等离子体质谱法进行测定,获取化学成分数据。采用 X 射线衍射分析和扫描电镜分析方法,获取结壳样品矿物组分结果。

粉末制片 X 射线荧光(XRF)分析测试项目包括主要氧化物成分 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 , 主要金属元素为 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 以及部分微量元素 Zn、V、Sr、Zr、Ba、Pb。样品处理方法:样品在 110 °C 温度下烘干,粉碎至小于 74 μm , 样品加工缩分,最小样品量满足

切乔特公式要求(K 值取 0.4); 粉碎并烘干后的样品装入塑料环中, 19.8 kPa 压力下压制成片, 使用 PANalytical Axios 型 X 射线荧光光谱仪测定。制作工作曲线的标准系列由国家标准物质组成, 根据制样方式和分析项目的不同, 采用不同的标准物质组合(多金属结核标准物质 GBW07249、GBW07295 和 GBW07296; 富钴结壳标准物质 GBW07337 和 GBW07339)。测量标准系列的各元素特征 X 射线谱线计数率, 各测试成分工作曲线使用基本参数法和经验系数法相结合校正样品基体效应、吸收增强效应和重叠效应, 计算采用多次拟合, 经多次回归得到各个校正系数, 各成分测试值与标准值较为吻合, 分析精度优于 5%。

采用等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国热电公司 X Series 2)分析测试稀土元素 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的含量。样品制备方法:准确称量 0.050 g 试样于聚

四氟乙烯烧杯内, 加入 1:1 盐酸 4 mL、氢氟酸 10 mL、高氯酸 1 mL, 放置在 200 °C 的电热板上加热分解, 并赶尽高氯酸, 用 1:1 盐酸溶解后, 移至聚乙烯试管中, 定容, 摇匀。分取部分澄清溶液, 用硝酸(2+98)稀释至 10000 倍(指试样总稀释系数为 10000)后, 用等离子体质谱仪进行测定, 相对标准偏差(RSD%) 小于 3.0%, 分析精度在 3.5% 以内。监控标准物质: GBW07337、GBW07338、GBW07339、GBW07249、GBW07295、GBW07296, 标准物质测试结果误差在 5.0% 以内。

X 射线衍射分析(XRD)仪器为理学(Rigaku)D/Max 2500PC 18 kW 粉末衍射仪(SYM125), 工作条件选用工作电压 50 kV、工作电流 30 mA, 采用光源为铜靶, 衍射条件设置: 步进长度 0.02°(2 θ), 扫描速度 2 (°)/min, 扫描范围 3°~70°, 测试结果运用 Jade 软件进行分析。

将样品固定在环氧树脂中做成圆形靶并抛光, 用超纯水清洗, 在 40 °C 烤箱中干燥 12 h。测试前, 在靶表面喷上一层碳以增强导电性。最后, 将导电胶粘贴在扫描电镜专用样品台上, 分别在 SE2 和 BSE 模式下拍摄。采用 Zeiss SIGMA 300 场发射 SEM 和牛津 X-MAX020 能谱仪对结壳的微观结构进行研究。

3 实验结果

3.1 结壳类型及其分布

根据地质取样和海底摄像/照相结果, 合同区内发育板状结壳、砾状结壳和钴结核三种类型结壳(见图 3)。砾状结壳和钴结核是铁锰氧化物围绕碎屑核心呈同心圆状生长的产物, 主要分布于海山山顶、斜坡平缓处、斜坡坡脚等平坦地形处, 周围分布有沉积物。板状结壳是铁锰氧化物沿着基岩面向上生长的板状铁锰沉积矿产, 主要发育在海山平顶边缘及海山斜坡基岩之上, 连片发育, 周围少见碎屑沉积物, 是海山结壳的主要类型。采薇平顶山自 1500 m 左右以下为海山斜坡, 而嘉偕平顶山自 1800~2000 m 以下为海山斜坡。在海山斜坡地形凸出的地方, 往往有利于板状结壳的生长。板状结壳分布于海山斜坡, 最厚且最富钴的结壳发育在海山斜坡坡折处(此处海山斜坡坡度变陡), 由海山坡折处往下, 结壳厚度逐渐变薄; 在地形平坦处, 沉积物发育, 结壳不发育或以埋藏型结壳存在(见图 4)。从 MCSHX48 测线海底摄像结果可以看出(见图 5): A-B 段(海山平顶边缘), 主要为沉积物(有孔虫砂); B-C 段(上斜坡地段), 主要为板状结壳和砾状

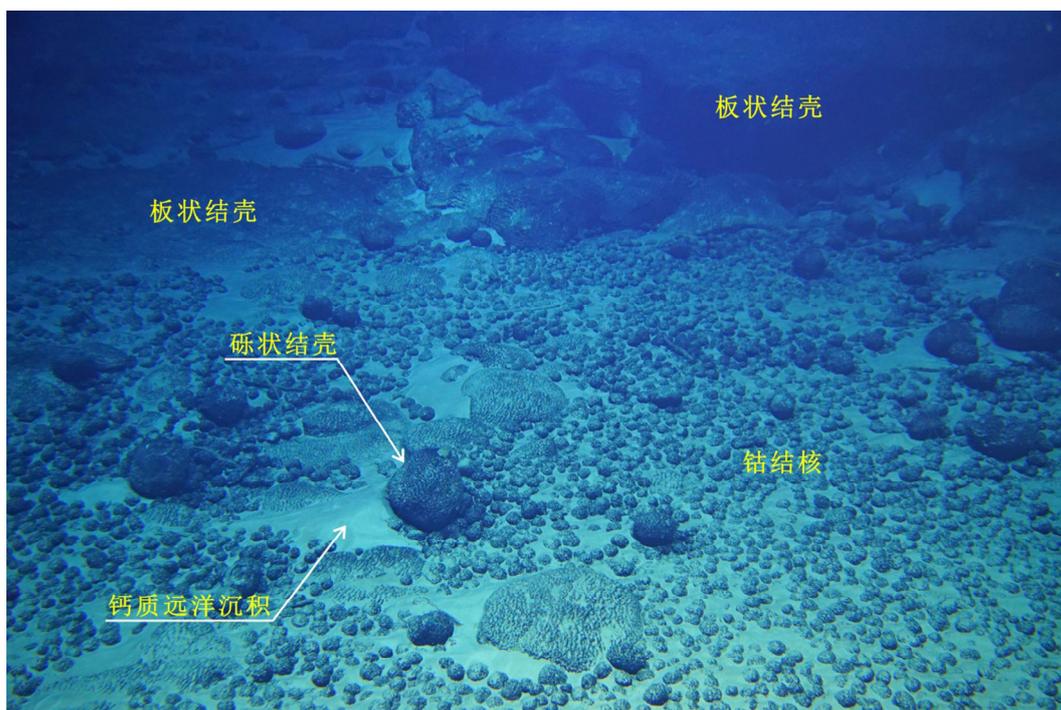


图 3 合同区板状结壳、砾状结壳和钴结核照片(“海马”号 ROV 拍摄)

Fig. 3 Photo of plate crusts, gravel-like crusts and nodule-like crusts in COMRA contract area (taken by “Haima” ROV)

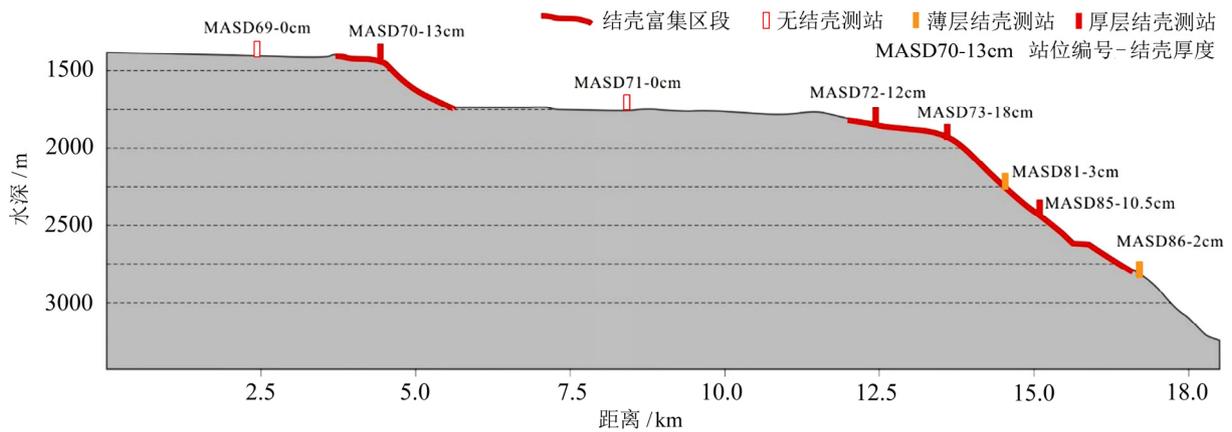


图4 合同区局部结壳分布剖面示意图(根据浅钻取样结果)

Fig. 4 Diagrammatic section of local distribution of crusts(based on results of shallow drilling)

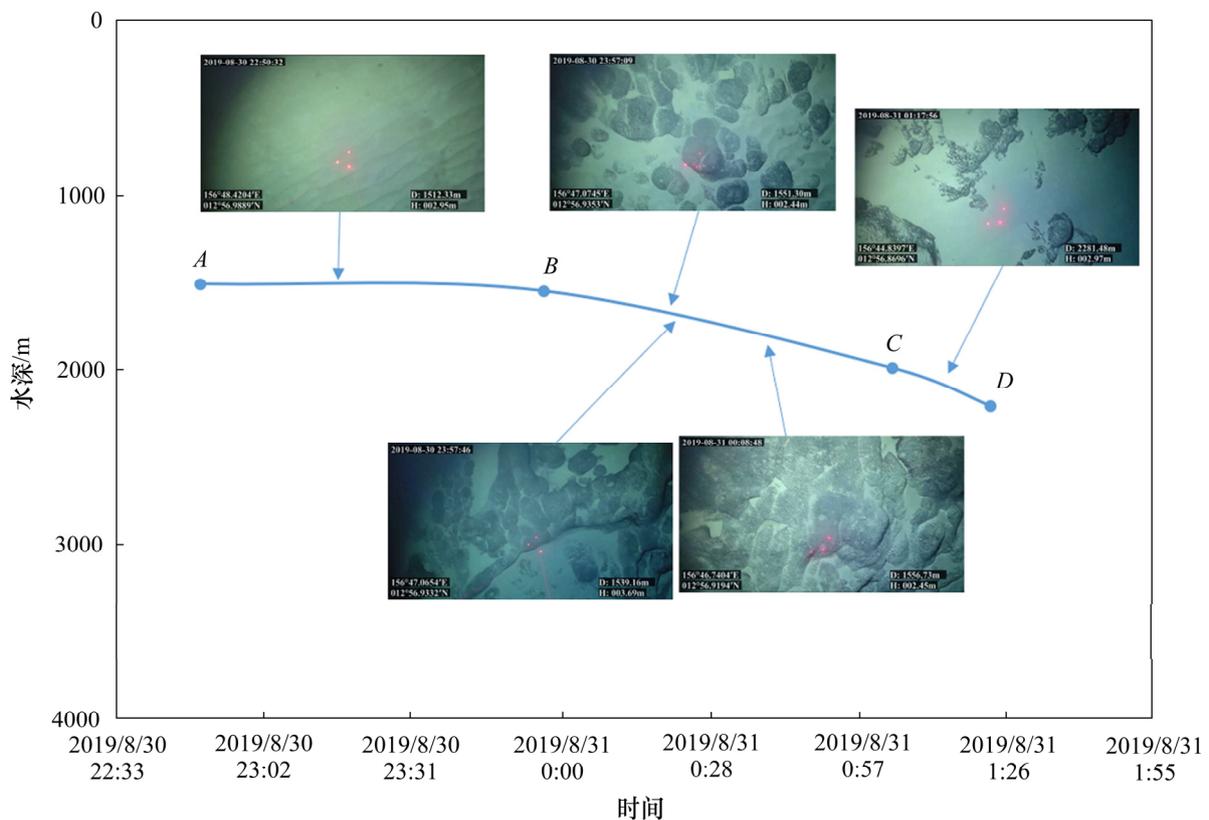


图5 MCSHX48 测线海底摄像结果剖面示意图

Fig. 5 Diagrammatic section of deep-sea video-recording screenshot from Line MCSHX48

结壳分布, 并且覆盖有少量的沉积物; *C-D* 段(中下斜坡地段), 主要为板状结壳, 中间偶尔出现沉积物分布区。

地质取样结果表明, 合同区内共计有 150 个浅钻站位获得板状结壳样品, 其中有 58 个站位的结壳发育三层构造(占比 39%), 49 个站位的结壳发育双层构造(占比 33%), 43 个站位的结壳发育单层构造(29%)。

3.2 结壳矿物组成

X 射线衍射分析(XRD)结果表明(见表 1 和图 6), 合同区富钴结壳中的矿物主要由结晶程度差的水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)、碎屑矿物和黏土矿物组成。水羟锰矿是结壳的主要矿石矿物, 具有两个衍射峰, 分别位于 1.4 \AA 和 2.4 \AA , 据 22 个样品统计, 含量范围 $8.0\% \sim 88.7\%$, 平均含量为 47.1% 。碎屑矿物、黏土矿物属于脉石矿物, 大部分为斜长石、石英、

表 1 合同区富钴结壳 XRD 分析结果(质量分数, %)
Table 1 Results of XRD analysis of Co-rich Fe-Mn crusts in contract area (mass fraction, %)

矿物	含量范围	平均值 (n=22)	中位值
黏土矿物	1.9-12.0	5.4	4.2
斜长石	0.5-14.8	4.8	2.8
石英	0.2-11.9	2.7	1.1
钙十字沸石	0.0-21.2	6.2	1.8
碳氟磷灰石	0.0-87.4	45.8	52.5
水羟锰矿	8.0-88.7	47.1	43.9
钡镁锰矿	0.1-7.0	1.9	1.7

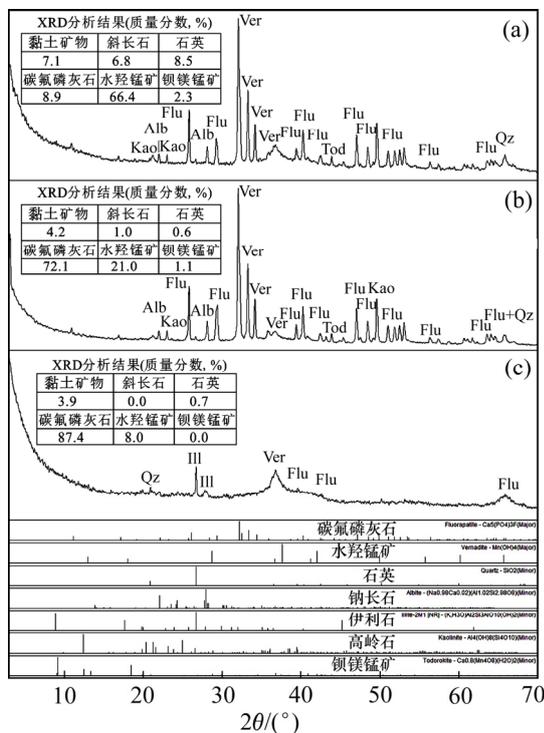


图 6 MCS70A 站位富钴结壳 XRD 分析结果: (a) 上层(0-4 cm); (b) 中层(4-8 cm); (c) 下层(8-12 cm); Flu—碳氟磷灰石; Ver—水羟锰矿; Qz—石英; Alb—钠长石; Ill—伊利石; Kao—高岭石; Tod—钡镁锰矿

Fig. 6 Results of XRD analysis of Co-rich Fe-Mn crusts from station MCS70A: (a) upper part (0-4 cm); (b) middle part (4-8 cm); lower part (8-12 cm); Flu—Fluorapatite; Ver—Vernadite; Qz—Quartz; Alb—Albite; Ill—Illite; Kao—Kaolinite; Tod—Todorokite

钙十字沸石、伊/蒙混层矿物。由于在形成过程中常遭受多期磷酸盐化事件的影响, 富钴结壳还含有不同数量的碳氟磷灰石(CFA), 合同区富钴结壳碳氟磷灰石平均含量较高, 为 45.8%, 在局部层位含量

最高可达 87.4%。受磷酸盐化影响, 原先的水羟锰矿经溶解重结晶为钡镁锰矿, 其衍射峰位于 10~9.6 Å, 含量范围 0.1%~7.0%, 平均含量为 1.9%。能谱分析和穆斯堡尔谱分析结果表明, 结壳中铁相矿物(FeOOH)以非晶态的针铁矿、纤铁矿形式存在^[13]。

合同区 MASD70A 站位富钴结壳分层取样 XRD 分析结果显示, 不同层位结壳的矿物含量差异很大, 由下层至上层, 其水羟锰矿、钡镁锰矿、碎屑矿物及黏土矿物含量总体呈现增大趋势, 而碳氟磷灰石含量呈现减小趋势, 矿物含量的这种变化特征可能与结壳形成过程中所处的海洋微环境及遭受的磷酸盐化作用程度有关。

扫描电镜分析结果发现, 除以上铁锰氧化物和脉石矿物以外, 结壳中还存在微量的贵金属矿物如金和银的自然元素矿物, 同时也发现有其他金属如自然铜、自然锡、铜锡合金等矿物颗粒(见图 7)。

3.3 结壳地球化学特征

3.3.1 主量组分特征

化学分析结果表明(见表 2), 采薇海山群富钴结壳各组分平均含量分别为 Na₂O 2.12%; MgO 1.57%; Al₂O₃ 2.17%; SiO₂ 7.67%; P₂O₅ 7.04%; K₂O 0.69%; CaO 12.36%; TiO₂ 1.52%。嘉偕平顶山群富钴结壳各组分平均含量分别为 Na₂O 2.10%; MgO 1.42%; Al₂O₃ 1.74%; SiO₂ 6.51%; P₂O₅ 7.46%; K₂O 0.55%; CaO 13.50%; TiO₂ 1.52%。两个海山群所产结壳主量组分含量总体基本接近, 采薇海山群结壳硅铝组分含量相对较高, 可能与结壳样品中混有脉石有关。

3.3.2 主要金属元素特征

富钴结壳具有相对较高的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等金属元素含量(见表 3), 两个海山区 Co 平均含量为 0.40%; 采薇海山群富钴结壳 Mn 平均含量为 21.76%; Fe 平均含量为 13.81%; Co 平均含量为 0.41%; Ni 平均含量为 0.42%; Cu 平均含量为 0.11%。嘉偕平顶山群富钴结壳 Mn 平均含量为 20.85%; Fe 平均含量为 14.67%; Co 平均含量为 0.39%; Ni 平均含量为 0.39%; Cu 平均含量为 0.11%。

3.3.3 稀土元素特征

采薇海山群富钴结壳稀土总量 ΣREE(含 Y, 下同)范围为 1105~3654 μg/g, 平均含量为 2218 μg/g; Y 含量范围为 39.7~676 μg/g, 平均含量为 281 μg/g;

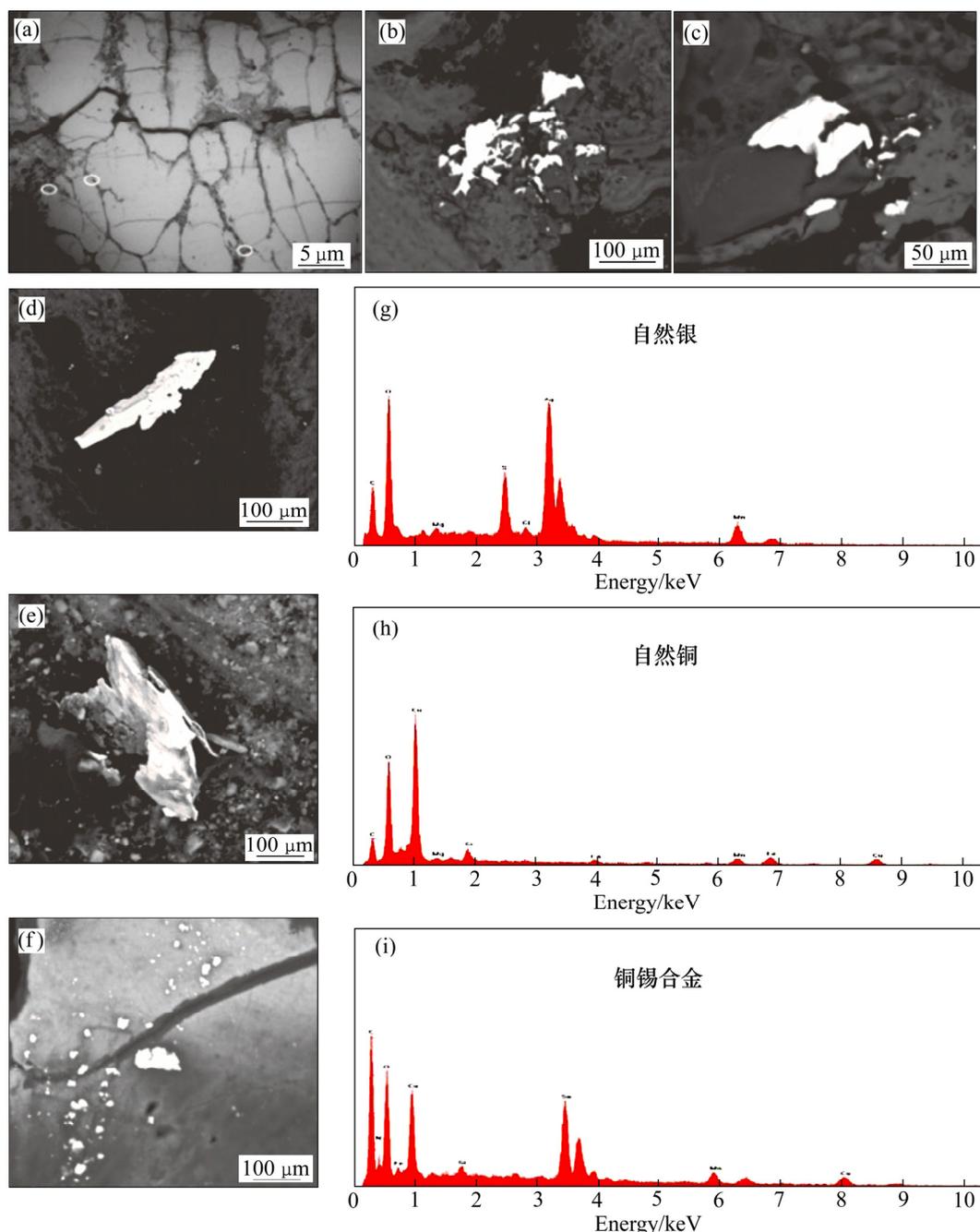


图7 富钴结壳自然金、自然银、自然铜和铜锡合金矿物微观形貌及EDS能谱图

Fig. 7 Micro morphologies and EDS spectra of natural gold, silver, copper and copper-tin minerals in crusts

表2 合同区富钴结壳主量元素氧化物组分含量

Table 2 The major elements oxides composition in Co-rich Fe-Mn crusts in contract area

合同区	含量	质量分数/%							
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂
采薇	范围	1.48–2.77	0.70–2.45	0.73–12.21	1.35–30.64	0.89–25.23	0.37–1.39	2.93–37.89	0.11–2.42
海山群 (n=52)	平均值	2.12	1.57	2.17	7.67	7.04	0.69	12.36	1.52
	中位值	2.10	1.51	1.80	6.75	6.68	0.66	12.48	1.54
嘉偕平	范围	1.74–2.65	0.12–2.97	0.79–4.62	1.52–16.31	0.87–22.32	0.31–1.15	3.21–34.62	0.60–2.08
顶山群 (n=138)	平均值	2.10	1.42	1.74	6.51	7.46	0.55	13.50	1.52
	中位值	2.09	1.37	1.59	6.10	7.22	0.53	13.50	1.52

δCe 平均值为 2.64; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 的范围为 0.88~2.13, 平均值为 1.13。嘉偕平顶山群富钴结壳 ΣREE 含量范围为 1336~3613 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 2136 $\mu\text{g/g}$; Y 含量范围为 135~846 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 308 $\mu\text{g/g}$; δCe 的平均值为 1.93; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 的范围为 0.92~1.55, 平均值为 1.16。

总体上, 合同区富钴结壳稀土含量高, ΣREE 含量范围为 1105~3654 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 2158 $\mu\text{g/g}$; Y 含量范围为 39.7~846 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 301 $\mu\text{g/g}$; δCe 的平均值为 2.12; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 的范围为 0.88~2.13, 平均值为 1.15。结壳稀土元素的含量是北美页岩的 10 倍左右, 其中 Ce 含量较高, 平均含

量为 1089 $\mu\text{g/g}$, 超过 ΣREE 平均含量的一半。经过北美页岩标准化后, 稀土模式总体表现较为平坦(见图 8), 其中 Ce 正异常明显, Gd 亦表现出一定程度正异常; 部分样品 Y 表现为不同程度正异常, 表明其遭受了磷酸盐化作用影响。从稀土元素的绝对含量看, La、Ce、Pr、Nd 和 Sm 这 5 个元素含量之和约占到 ΣREE 总量的 90%。

富钴结壳不同构造层中稀土元素含量变化较为明显, 从外往内, 由新壳层到老壳层, 稀土元素含量呈现增加趋势(见图 9 和表 5)。样品 MAD16 第 I、II 构造层为致密柱状结构, ΣREE 平均含量为 1377 $\mu\text{g/g}$; 第 III 构造层为疏松树枝状结构, ΣREE

表 3 合同区富钴结壳主要金属元素含量

Table 3 Main metal elements content in Co-rich Fe-Mn crusts in contract area

合同区	含量	质量分数/%				
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu
采薇海山群 (n=52)	范围	8.81-31.19	7.00-19.7	0.13-0.65	0.23-0.57	0.01-0.25
	平均值	21.76	13.81	0.41	0.42	0.11
	中位值	22.04	13.48	0.41	0.43	0.11
嘉偕平顶山群 (n=138)	范围	7.86-26.38	8.36-19.6	0.11-0.91	0.15-1.02	0.03-0.29
	平均值	20.85	14.67	0.39	0.39	0.11
	中位值	20.80	14.65	0.37	0.37	0.10

表 4 合同区富钴结壳稀土元素含量

Table 4 Rare earth elements content in Co-rich Fe-Mn crusts in contract area

合同区	含量	质量分数/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$								
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
采薇海山群 (n=52)	范围	39.7-676	103-425	489-3053	15.0-69.5	52.5-284	9.36-55.0	2.35-13.5	20.8-72.9	1.70-9.75
	平均值	281	280	1217	46.3	186	36.1	8.90	47.0	6.41
	中位值	208	289	1075	46.8	190	36.6	9.23	48.2	6.59
嘉偕平顶山群 (n=138)	含量	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	ΣREE
	范围	9.09-64.7	1.87-14.5	5.47-44.5	0.90-6.10	6.36-41.0	0.90-6.67	0.82-12.17	0.88-2.13	1105-3654
	平均值	41.1	8.99	26.6	3.74	25.4	4.02	2.64	1.13	2218
嘉偕平顶山群 (n=138)	含量	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
	范围	135-846	203-584	529-2209	22.6-89.6	90.6-383	14.7-69.4	4.80-18.1	26.2-91.2	3.11-13.1
	平均值	308	316	1041	48.7	200	37.7	9.53	48.5	6.78
嘉偕平顶山群 (n=138)	中位值	278	305	946	46.7	192	35.9	9.04	46.7	6.42
	含量	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	ΣREE
	范围	21.4-90.9	5.28-21.1	15.8-60.8	2.15-8.11	15.1-51.8	2.41-8.11	0.76-3.69	0.92-1.55	1336-3613
嘉偕平顶山群 (n=138)	平均值	44.2	9.92	28.8	4.01	27.4	4.30	1.93	1.16	2136
	中位值	42.0	9.41	27.5	3.85	26.7	4.18	1.82	1.14	2102

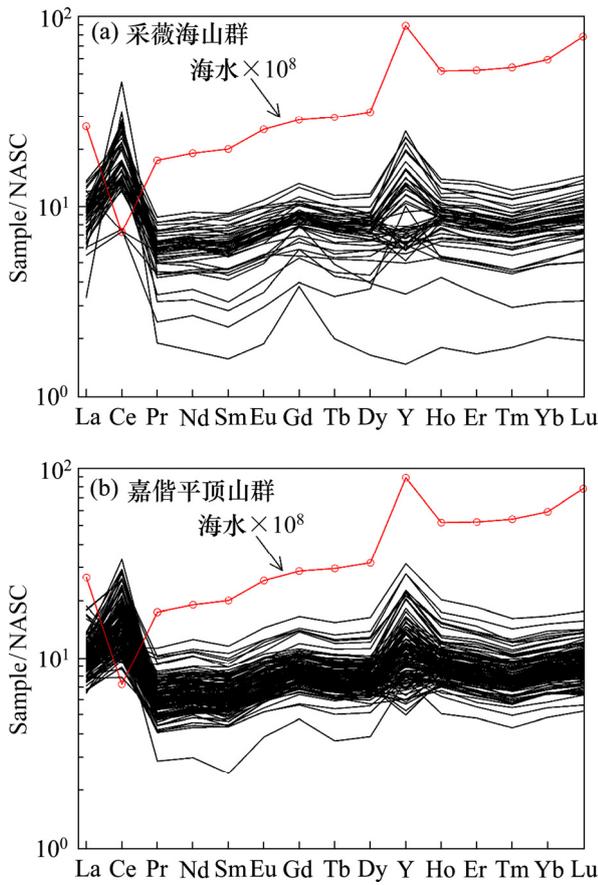


图8 合同区富钴结壳稀土元素北美页岩标准化图
 Fig. 8 NASC-Normalized REE patterns of Fe-Mn crusts in contract area

含量为 1466 μg/g; 第 IV 构造层为致密斑杂状结构, 遭受一定程度磷酸盐化作用, ΣREE 含量为 2223 μg/g; 第 V 构造层为致密水平纹层状结构, 发育较多磷酸盐脉, ΣREE 含量为 2201 μg/g。富钴结壳第 I、II、III 构造层为新壳层, ΣREE 含量平均为 1407 μg/g, 第 IV、V 构造层为老壳层, ΣREE 平均含量为 2212 μg/g, 老壳层比新壳层更富集稀土元素。

表5 富钴结壳 MAD16 中稀土元素含量

Table 5 Rare earth elements content in crust sample of MAD16

样品号	质量分数/(μg·g ⁻¹)															ΣREE	层序
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
D16(I)	187	534	34.9	143	28.9	7.47	35.7	5.48	35.9	7.58	22.3	3.33	22.3	3.46	152	1223	
D16(II)	224	763	44.9	176	36.2	9.03	42.5	6.28	39.5	7.90	22.8	3.41	22.6	3.44	130	1531	新壳层
D16(III)	207	717	39.9	158	32.4	8.18	39.4	5.73	36.0	7.30	21.1	3.11	20.5	3.12	167	1466	
D16(IV)	304	978	47.8	195	36.4	9.48	50.9	7.03	47.3	10.8	32.6	4.67	30.8	5.00	464	2223	老壳层
D16(V)	237	1267	39.4	153	28.8	7.51	41.7	5.57	37.4	8.37	25.8	3.89	25.9	4.14	315	2201	

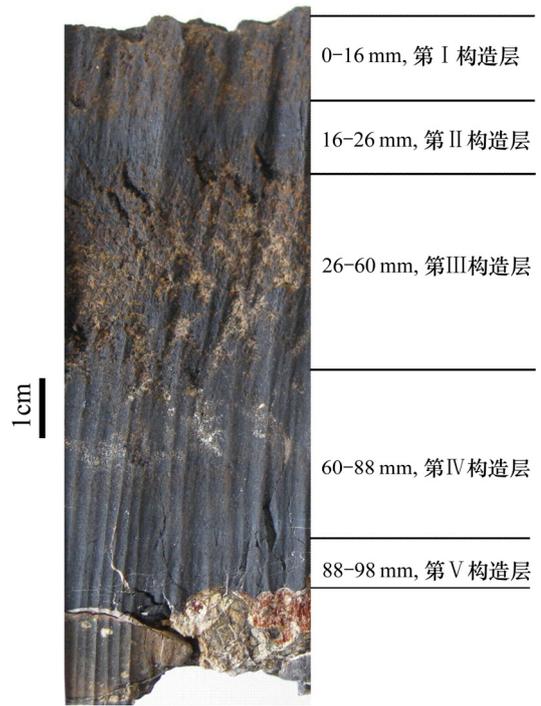


图9 富钴结壳 MAD16 样品照片及分层取样图^[31]
 Fig. 9 Photo and stratification of cobalt-rich crust MAD16^[31]

4 分析与讨论

4.1 成因类型

富钴结壳属于大洋铁锰矿床。大洋铁锰矿床除富钴结壳之外, 还包括多金属结核和热液结壳等。这些矿床从成因上可分为水成型、成岩型和热液型^[32], 通常使用 Fe、Mn、Cu、Ni 和 Co 含量的特征变化来区分。JOSSO 等^[33]结合低温热液 Fe-Mn 结壳最新研究成果, 提出了新的、高效的 $15 \times (W_{Cu} + W_{Ni}) - 100 \times (W_{Zr} + W_{Y} + W_{Ce}) - (W_{Fe} + W_{Mn}) / 4$ 三元图铁锰矿床成因类型判别方案。利用这一最新

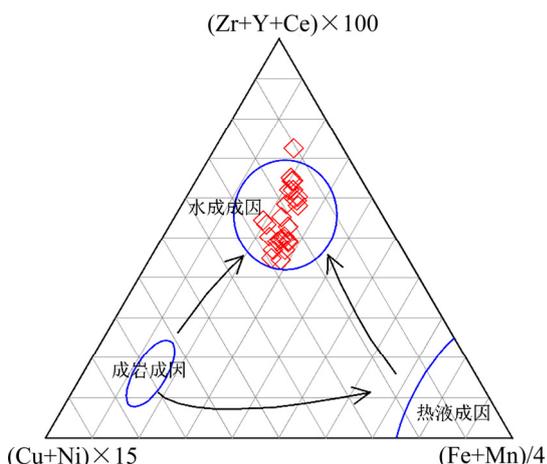


图 10 大洋锰铁矿床成因分类的三元判别图^[33](红色空心菱形为本研究样品投点)

Fig. 10 Ternary discriminative diagram for genetic classification of oceanic Fe-Mn deposits^[33] (Studied data shown as red diamond empty points)

判别图对合同区富钴结壳样品进行投点, 结果显示几乎全部样品落入水成成因区域, 表明合同区富钴结壳属水成型大洋铁锰沉积矿床(见图 10)。

4.2 结壳生长年代框架确定

利用 Co 经验公式法与 Os 同位素地层学相结合的方法^[34]对结壳定年既可以达到较高的年代分辨率, 也可以推断结壳的生长间断期。Co 经验公式法是通过结壳中 Co 金属元素含量和生长速率之间的数学关系拟定的经验公式来估算生长速率和年龄的方法。同位素地层学是通过将结壳分层同位素数据与大洋海水同位素曲线对比贴合从而直接得到年龄框架的方法。Os 同位素性质较为稳定、在结壳中的扩散速率低、影响因素少、滞留时间和半衰期合适、不同储库组成差异明显, 近年来逐渐被应用于富钴结壳的年代框架厘定^[19, 34]。Os 同位素法常常与 Co 经验公式法联用(称之为 Co-Os 法), Os 同位素测定值和变化趋势与海水曲线对比确定宏观生长-间断期, Co 法年龄则用来估算每个生长期内的精细年代间隔, 从而进一步提高年代框架的分辨率。

王洋等^[11]利用已有的多种经验公式分别估算了中、西太平洋富钴结壳的 Co 法生长速率和最小年龄, 通过分析结果的合理性与差异性, 利用

Co-Os 曲线对结果进行筛选, 优选适用于合同区的 Co 含量经验公式为 Manheim 和 L-Bostwick^[35]提出的公式(生长速率 $R=0.68/w_{Co}^{1.67}$), 从而得到结壳的年代框架。利用合同区样品 MCS57 获得的 Co-Os 法年龄如表 6 所示, 可以看出, 合同区结壳主要生长期大致包括 79~66 Ma、54 Ma、41 Ma、35~28 Ma、18~10 Ma 和 6~0 Ma, 平均生长速率 3.69 mm/Ma。

表 6 合同区结壳 Co-Os 法定年结果

Table 6 Result of Co-Os dating of crusts in contract area

取样点	取样深度/ mm	生长速率/ (mm·Ma ⁻¹)	Co-Os 年龄/Ma	分层
1	2	4.68	1.12	
2	4.5	6.66	1.50	
3	8	2.24	3.73	
4	13.5	2.13	6.43	
5	19	7.64	10.00	较致
6	22	1.85	13.52	密层
7	28	2.78	14.60	
8	32	2.28	16.80	
9	36	4.02	17.42	
10	39	2.95	18.18	
11	43.5	4.02	28.00	
12	48	3.75	29.67	
13	56	5.37	30.60	
14	59	8.52	31.24	
15	66	7.91	31.88	疏松
16	68	2.58	32.65	层
17	71	2.53	34.03	
18	77.5	2.49	34.94	
19	81	2.67	41.35	
20	92	2.20	54.00	
21	97	3.07	66.00	
22	103	2.72	67.84	
23	107	2.97	69.52	
24	113	2.62	71.05	致密
25	115	2.59	73.60	层
26	120	3.02	75.09	
27	124	3.33	76.59	
28	128	4.50	77.26	
29	132	2.99	78.93	
平均值		3.69		

4.3 成矿富集机制

由上述讨论可知, 结壳主要由水成作用形成的锰铁矿物(隐晶态水羟锰矿(δ - MnO_2)和非晶态针铁矿(FeOOH))组成, 它们分别具有负、正表面电荷, 是海水中微量元素的有效清扫剂。其中, 水羟锰矿胶体相具有较高的表面能, 能有效地从水柱中吸取溶解状态的过渡性金属阳离子, 对带有正电荷和离子半径较小的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等有吸附作用, 同时 Co^{2+} 在 MnO_2 表面被氧化, 形成难溶稳定的 Co^{3+} , 导致结壳中 Co 元素富集。

从海水与富钴结壳的稀土模式可以看出(见图8), 富钴结壳具有比海水更高的 LREE, 特别是 Ce 差异明显, 暗示富钴结壳倾向选择 LREE, 尤其是 Ce。化学分步提取实验结果表明, 稀土主要分布在以非晶态 FeOOH 为主的残渣态中, 其次为锰矿物相中, 而其他组分中的稀土含量极少^[36-37], 而磷酸盐化组分中的稀土赋存于碳氟磷灰石中^[38]。Ce 正异常与 Fe-Mn 氧化物的氧化吸附作用有关, 主要归因于 δ - MnO_2 可以将可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 CeO_2 从而发生沉淀^[39]。

太平洋赤道区域发生过 2 次主磷酸盐化事件(39~34 Ma 和 27~21 Ma)和 3 次次磷酸盐化事件(71 Ma、31 Ma、15 Ma)^[40], 因此结壳生长过程中伴随着多期磷酸盐化事件。合同区结壳形成于约 79 Ma, 在其生长期可能至少经历 3 次次磷酸盐化事件, 底部老壳层普遍具有较高的 P 含量, 常常出现碳氟磷灰石矿物。磷酸盐化结壳稀土含量和模式都会发生变化, 其中 Y 元素最为敏感, 结壳中 Y 的增加可能是磷酸盐混入造成的^[39-40]。

综上, 海山铁锰结壳成矿可分为三个主要过程。1) 铁锰矿物相形成过程: 主要是化学成矿作用, 海水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在最低含氧带(OMZ)内富集, 随着深度增加, 海水中溶解氧含量增加, 经氧化反应, 形成锰、铁矿物相, 沉淀在海山基岩表面。结壳壳层以每年数毫米的速率缓慢生长, 在此过程中, 需处于较强底层海流和较高溶解氧含量的环境中。2) 微量元素富集过程: Co、Ni、Cu、REE、PGE、Te 等微量元素的富集是在锰铁矿物相形成后, 通过胶体吸附等作用, 吸附、络合在锰、铁矿

物相中。3) 后期改造过程: 受后期磷酸盐化作用, 老结壳遭受化学改造, 有用元素含量发生变化。受构造运动影响, 早期形成的结壳层有可能随基岩发生垮塌, 受重力作用, 搬运到低位, 造成成矿作用中断。受沉积作用影响(底层海流减小或物源增加), 早期形成的结壳被后期沉积物覆盖, 造成成矿作用终止。

5 结论

1) 合同区结壳类型包括板状结壳、砾状结壳和钴结核; 板状结壳主要发育在海山平顶边缘及海山斜坡基岩之上, 连片发育, 通常发育二层或三层构造, 是海山结壳的主要类型; 砾状结壳和钴结核局限分布于海山山顶、斜坡平缓处、斜坡坡脚等平坦地形处。

2) 合同区结壳主要由水羟锰矿与铁相矿物组成, 同时存在微量自然金、自然银、自然铜、自然锡等单质矿物及铜锡合金矿物; 结壳中 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、REE 等金属元素含量较高, 其中 Co 平均含量 0.40%, ΣREE 平均含量 2158 $\mu\text{g/g}$ 。

3) 合同区结壳属水成成因, 主要生长期为 79~66 Ma、54 Ma、41 Ma、35~28 Ma、18~10 Ma 和 6~0 Ma, 平均生长速率 3.69 mm/Ma; 结壳成矿经历铁锰矿物相形成、微量元素富集和后期改造三个主要过程, 结壳中元素富集与铁锰矿物表面能有关, 磷酸盐化事件促进了 Y 的富集。

致谢:

感谢中国大洋协会项目支持, 感谢富钴结壳合同区资源评价项目参与人员和广州海洋地质调查局“海洋地质六号”(原“海洋六号”)船科考人员多年的协同合作。

REFERENCES

- [1] INTERNATIONAL SEABED AUTHORITY(ISA). Decision of the assembly of the International Seabed Authority relating to the regulations on prospecting and exploration for

- cobalt-rich ferromanganese crusts in the Area (ISBA/18/A/11)[S], 2012.
- [2] HEIN J R, KOSCHINSKY A. 13.11-Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[C]//HOLLAND H D, ed. Treatise on Geochemistry (2nd ed). Amsterdam: Published by Elsevier Inc, 2013, 13: 273–291.
- [3] BATURIN G N, YUSHINA I G. Rare earth elements in phosphate-ferromanganese crusts on Pacific seamounts[J]. *Lithology & Mineral Resources*, 2007, 42(2): 101–117.
- [4] HALBACH P, PUTEANUS D. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas[J]. *Earth Planet Science Letters*, 1984, 68(1): 73–87.
- [5] HALBACH P, JAHN A, CHERKASHOV G. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: Description and formation, occurrences and distribution, estimated worldwide resources[M]. *Deep-Sea Mining*. Switzerland: Springer International Publishing, 2017: 65–141. DOI:10.1007/978-3-319-52557-0_3.
- [6] HEIN J R, SCHWAB W C, DAVIS A S. Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands[J]. *Marine Geology*, 1988, 78(34): 255–283. DOI:10.1016/0025-3227(88)90113-2.
- [7] HEIN J R, MIZELL K, KOSCHINSKY A, CONRAD T A. 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. DOI:10.1016/J.OREGEOREV.2012.12.001.
- [8] KOSCHINSKY A, HEIN J R, KRAEMER D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach[J]. *Chemical Geology*, 2019, 539: 119426. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119426.
- [9] YAMAZAKI T, SHARMA R. Distribution characteristics of Co-rich manganese deposits on a seamount in the central Pacific Ocean[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 1998, 16: 283–305.
- [10] HEIN J R, KOSCHINSKY A, BAU M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[C]//CRONAN D S, ed. *Handbook of Marine Mineral Deposits*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000: 239–279.
- [11] 王洋, 方念乔, 刘景昱. 多金属结壳 Os 同位素组成区域性和阶段性偏高异常[J]. *地球科学*, 2021, 46(2): 719–728. WANG Yang, FANG Nian-qiao, LIU Jing-yu. Regional and periodic anomalies of Os isotopic composition in polymetallic crusts[J]. *Earth Science*, 2021, 46(2): 719–728.
- [12] 王光宇, 梁德华, 陈邦彦. 太平洋中部综合地质科学调查暨 MGMR 区多金属结核资源评价报告(1986 年—1990 年)[R]. 广州地质矿产部广州海洋地质调查局, 1990. WANG Guang-yu, LIANG De-hua, CHEN Ban-yan. Report on comprehensive geological investigation in the Central Pacific and polymetallic nodule resources evaluation in the MGMR area(1986–1990)[R]. Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Geology and Mineral Resources, 1990.
- [13] 何高文, 赵祖斌, 朱克超. 西太平洋富钴结壳资源[M]. 北京: 地质出版社, 2001. HE Gao-wen, ZHAO Zu-bin, ZHU Ke-chao. Cobalt-rich crust resources in the western Pacific[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2001.
- [14] 朱克超, 李扬, 赵祖斌. 麦哲伦海山区 MA、MC 海山玄武岩基岩的岩石学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1999, 19(4): 11–19. ZHU Ke-chao, LI Yang, ZHAO Zu-bin. Petrology of the basalt basements in two seamounts MA and MC of Magellan seamounts[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 1999, 19(4): 11–19.
- [15] 潘家华, 刘淑琴, ERIC D. 大洋磷酸盐化作用对富钴结壳元素富集的影响[J]. *地球学报*, 2002, 23(5): 403–408. PAN Jia-hua, LIU Shu-qin, ERIC D. The effects of marine phosphorization on element concentration of cobalt-rich crusts[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(5): 403–408.
- [16] 姚德, 张丽洁, JOHN C W, 等. 富钴铁锰结壳铂族元素与铼-钨同位素组成及其意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(3): 53–58. YAO De, ZHANG Li-jie, JOHN C W, et al. PGE and Re-Os isotope composition and their significances of Co-rich ferromanganese crusts[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2002, 22(3): 53–58.
- [17] 何高文, 梁东红, 宋成兵, 等. 浅地层剖面测量和海底摄像联合应用确定平顶海山富钴结壳分布界线[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2005, 30(4): 509–512. HE Gao-wen, LIANG Dong-hong, SONG Cheng-bing, et al. Determining the distribution boundary of cobalt-rich crusts

- of Guyot by synchronous application of sub-bottom profiling and deep sea video recording[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2005, 30(4): 509–512.
- [18] HE Gao-wen, MA Wei-lin, SONG Cheng-bing, et al. Distribution characteristics of seamount cobalt-rich ferromanganese crusts and the determination of the size of areas for exploration and exploitation[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2011, 30(3): 63–75.
- [19] 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等. 太平洋海山富钴结壳铂族元素(PGE)和 Os 同位素地球化学及其成因意义[J]. *岩石学报*, 2006, 22(12): 3014–3026.
- SUN Xiao-ming, XUE Ting, HE Gao-wen, et al. Platinum group elements(PGE) and Os isotopic geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean seamounts and their constraints on genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(12): 3014–3026.
- [20] 武光海, 周怀阳, 张海生, 等. 海山铁锰结壳中反映环境氧化程度的新指标[J]. *中国科学 D 辑(地球科学)*, 2006, 36(12): 1098–1110.
- WU Guang-hai, ZHOU Huai-yang, ZHANG Hai-sheng, et al. New indicator for environmental oxidation in seamount ferromanganese crusts[J]. *Science in China Series D (Earth Sciences)*, 2006, 36(12): 1098–1110.
- [21] 石学法, 任向文, 刘季花. 太平洋海山成矿系统与成矿作用过程[J]. *地学前缘*, 2009, 16(6): 55–65.
- SHI Xue-fa, REN Xiang-wen, LIU Ji-hua. Ferromanganese metallogenic system and ore-forming processes of seamounts in the Pacific[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(6): 55–65.
- [22] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群 MK 海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(3): 707–714.
- REN Xiang-wen, SHI Xue-fa, ZHU Ai-mei, et al. Existing phase of rare earth elements in co-rich Fe-Mn crusts from seamount MK of Magellan seamount cluster[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2011, 41(3): 707–714.
- [23] 马维林, 杨克红, 包更生, 等. 中太平洋海山富钴结壳成矿的空间分布规律研究[J]. *海洋学报*, 2014, 36(7): 77–89.
- MA Wei-lin, YANG Ke-hong, BAO Geng-sheng, et al. Spatial distribution study of cobalt-rich crusts ore formation on the central Pacific seamount[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 36(7): 77–89.
- [24] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义[J]. *地球科学*, 2016, 41(10): 1745–1757.
- REN Jiang-bo, HE Gao-wen, YAO Hui-qiang, et al. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from West Pacific Ocean Seamounts[J]. *Earth Science*, 2016, 41(10): 1745–1757.
- [25] ZHAO Bin, YANG Yong, ZHANG Xiang-yu, et al. Sedimentary characteristics based on sub-bottom profiling and the implications for mineralization of cobalt-rich ferromanganese crusts at Weijia Guyot, Western Pacific Ocean[J]. *Deep-Sea Research Part I*, 2020, 158: 103233. DOI: 10.1016/j.dsr.2020.103233.
- [26] JIANG Xiao-dong, SUN Xiao-ming, CHOU Yu-min, et al. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2020, 423: 106135, DOI:10.1016/j.margeo.2020.106135.
- [27] ASAVINA A M, KUBRAKOVA I V, MEL'NIKOVA M E, et al. Geochemical zoning in ferromanganese crusts of Ita Mai Tai Guyot[J]. *Geochemistry International*, 2010, 48(5): 423–445.
- [28] 王彦美, 张伙带, 刘季花, 等. 麦哲伦海山区采薇海山富钴结壳伴生有用元素含量变化及空间分布特征[J]. *海洋地质与第四纪*, 2016, 36(2): 65–74.
- WANG Yan-mei, ZHANG Huo-dai, LIU Ji-hua, et al. Abundances and spatial distributions of associated useful elements in Co-rich crusts from Caiwei Seamount in magellan seamounts[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(2): 65–74.
- [29] JIANG Xiao-dong, SUN Xiao-ming, GUAN Yao, et al. Biomineralisation of the ferromanganese crusts in the Western Pacific Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 136(4): 58–67.
- [30] KOPPERS A A P, STAUDIGEL H, WIJBRANS J R, et al. The Magellan seamount trail: Implications for Cretaceous hotspot volcanism and absolute Pacific plate motion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 163(1): 53–68.
- [31] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋海山富钴结壳中铂族元素赋存状态与富集机理[J]. *海洋学报*, 2019, 41(8): 115–124, DOI: 10.3969/j.issn.0253-4193.2019.08.011.

- GAO Jing-jing, LIU Ji-hua, ZHANG Hui, et al. Occurrence phase and enrichment mechanism of platinum group elements in the Pacific cobalt-rich crusts[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 41(8): 115–124, DOI: 10.3969/j.issn.0253-4193.2019.08.011.
- [32] BONATTI E, KRAEMER T, RYDELL H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[C]//HORN D R, ed. *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*. Washington, US: National Science Foundation, 1972: 149–165.
- [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] KLEMM V, LEVASSEUR S, FRANK M. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 238(1/2): 42–48.
- [35] MANHEIM F T, LANE-BOSTWICK C M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor[J]. *Nature*, 1988, 335(6185): 59–62.
- [36] 白志民, 王英滨, 姜波, 等. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态[J]. *地学前缘*, 2004, 11(2): 387–392.
- BAI Zhi-min, WANG Ying-bin, JIANG Bo, et al. Occurrence modes of REE in the Pacific cobalt-rich crusts[J]. *Earth Science Frontiers*, 2004, 11(2): 387–392.
- [37] JIANG Xue-jun, LIN Xue-hui, YAO De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts[J]. *Science China(Earth Sciences)*, 2011, 54(2): 197–203.
- [38] 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及机制[J]. *地学前缘*, 2015, 22(2): 200–211.
- REN Jiang-bo, YAO Hui-qiang, ZHU Ke-chao, 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.
- [39] BAU M, KOSCHINSKY A, DULSKI P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709–1725.
- [40] HEIN J R, YEH H W, GUNN S H, et al. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits[J]. *Paleoceanography*, 1993, 8(2): 293–311.

Mineral deposit characteristics of cobalt-rich Fe-Mn crusts in COMRA contract area, Western Pacific Ocean

HE Gao-wen^{1,2}, YANG Yong^{1,2}, WEI Zhen-quan^{1,2}, YANG Sheng-xiong^{1,2}, LIU Yong-gang^{1,2},
DENG Xi-guang^{1,2}, YAO Hui-qiang^{1,2}, DENG Yi-nan^{1,2}, GAO Jin-jin³, FANG Nian-qiao⁴,
WANG Yang⁴, WANG Fen-lian^{1,2}, REN Jiang-bo^{1,2}, JIANG Jing⁵, DENG Xian-ze^{1,2},
LIANG Dong-hong^{1,2}, MA Wei-lin⁶, ZHANG Li-min^{1,2}, YAO Xiang^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China;
2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China;
3. First Oceanography Institute of Ministry of Natural Resources, Qingdao 2066061, China;
4. School of Ocean Science, China University of Geosciences, Beijing 10083, China;
5. China Ocean Mineral Resources R&D Association(COMRA), Beijing 100860, China;
6. Second Oceanography Institute of Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Using the data of cruises in many years and the analysis results of cobalt-rich crusts, the mineral deposit characteristics of Fe-Mn crusts in the COMRA contract area were studied. The results show that, the plate crust is the main type in the contract area, which is usually continuously distributed on the flat top edge of the seamount and the substrate rocks of the seamount slope. Gravel-like crusts and nodules are often discontinuously distributed on flat terrain such as the top of seamounts, the gentle area of slopes and the foot of slopes. The cobalt-rich crusts are mainly composed of vernadite and iron hydroxide(FeOOH), trace natural gold, silver, copper, tin and copper-tin minerals are also found. The average content of Co in crusts is 0.40%, the average content of Σ REE in crusts is 2158 $\mu\text{g/g}$. The genetic type of crusts in the contract area belongs to hydrogenetic ferromanganese deposits, the main growth periods include 79–66 Ma, 54 Ma, 41 Ma, 35–28 Ma, 18–10 Ma and 6–0 Ma, the average growth rate is 3.69 mm/Ma. The formation of crusts undertook the following three main stages: ferromanganese mineral phase formation, trace element enrichment and later transformation. Enrichment of the valuable elements may be caused by the surface energy of ferromanganese minerals. Phosphatization events promoted the yttrium enrichment.

Key words: cobalt-rich Fe-Mn crusts; mineral deposit characteristics; COMRA contract area; Western Pacific Ocean

Foundation item: Projects(DY135-C1-1, DY135-C1-1-01, DY135-C1-1-03, DY135-C1-1-04, DY135-C1-1-06) supported by China Ocean Mineral Resources Research and Development Association; Project(GML2019ZD0106) supported by the Talent Team Introduction of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou); Project(91958202) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-08-12; **Accepted date:** 2021-10-08

Corresponding authors: HE Gao-wen; Tel: +86-20-87623529; E-mail: hegaowen@163.com

WEI Zhen-quan; Tel: +86-20-82251625; E-mail: wei_zhenquan@163.com

(编辑 龙怀中)