

富钴结壳中 Ti 的富集及其资源潜力

崔迎春¹, 刘季花¹, 林学辉², 石学法¹

- (1. 国家海洋局 第一海洋研究所 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 青岛 266061;
2. 青岛海洋地质研究所 海洋地质实验测试中心, 青岛 266071)

摘要: 为了进一步了解富钴结壳中 Ti 的元素地球化学特征, 对中太平洋 M 海山一块富钴结壳 C5 进行元素化学和矿物学分析。结果表明: 样品 C5 具有新老两个生长世代壳层, 相对于新壳层, 老壳层除含水羟锰矿、非自形 $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、石英、长石和方解石等矿物外, 还含碳氟磷灰石、钡镁锰矿和针铁矿; 老壳层中 Ti 的平均质量分数为 0.75%, 富集于铁矿物相和碎屑矿物相中, 来源于海水和碎屑; 新壳层中 Ti 的平均质量分数为 1.92%, 主要来自海水中, 通过晶格替代过程富集于锰矿物相; 另外, Ti 的富集也可能受动力过程控制, 但 Ti 的富集通量在生长过程中非恒定, 这可能源于其物源多样性; 富钴结壳是潜在的海底钛矿资源。

关键词: 富钴结壳; 钛; 富集机理

中图分类号: P 595; P 744.3; P 363.3

文献标识码: A

Enrichment and resources potential of titanium in cobalt-rich crust

CUI Ying-chun¹, LIU Ji-hua¹, LIN Xue-hui², SHI Xue-fa¹

- (1. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography,
State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;
2. The Experiment and Testing Center for Marine Geology, Qingdao Institute of Marine Geology,
Qingdao 266071, China)

Abstract: One cobalt-rich crust C5 from M seamount in Central Pacific Ocean was analyzed mineralogically and chemically to understand the geochemical characters of Ti in cobalt-rich crust. The results show that the cobalt-rich crust C5 shows two growth generations, the lower older section and the upper younger section. The older section contains the carbonate-fluorapatite todorokite and goethite, besides vernadite, amorphous $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quartz, feldspar and calcite, which occur in the younger section. The Ti in the older section has an average mass fraction of 0.75%, which enriches in iron mineral phase and detrital mineral phase and origins from seawater and clastic minerals. In the younger section, the content of Ti is 1.92%, which enriches in manganese mineral phase through lattice-substituting and origins from seawater. Furthermore, dynamic process controls partly the enrichment of Ti in crust. However, the enrichment fluxes of Ti change during the cobalt-rich crust growing, which could be induced by the multiple material sources. The cobalt-rich crust is a potential Ti resource on the seafloor.

Key words: cobalt-rich crust; titanium; enrichment mechanism

金属钛呈银白色, 熔点为 1 675 °C, 属难熔稀有金属。金属钛及其氧化物具有优良的物理化学性能, 使其在工业上被广泛应用, 素有“宇宙金属”和“空

间金属”之称^[1]。在地壳中, 其丰度居第九位, 常以 TiO_2 形式产出, 储量仅次于铁、铝、镁, 居第四位^[2]。而在自然水体系中, 钛的浓度很低, 分析难度大。近

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40706029); 中国科学院海洋地质与环境重点实验室开放基金资助项目(MGE2008KG01); 中国大洋矿产资源研究开发协会资助项目(DY115-01-2-1; DY115-01-1-03)

收稿日期: 2008-11-03; **修订日期:** 2009-03-10

通讯作者: 崔迎春, 博士; 0532-88961651; E-mail: cuiyingchun@fio.org.cn

年来,随着分析技术的进步,对自然水体中 Ti 的了解逐步增多,如在河口和沿岸区, Ti 浓度介于 $7 \times 10^{-11} \sim 6\,700 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 之间^[3]; 开阔大洋中 Ti 浓度介于 $4 \times 10^{-12} \sim 300 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 之间,这与其较短的海洋滞留时间有关^[4]。在大洋海底表层沉积物中, Ti 的质量分数约为 0.31%^[5],主要来自陆源碎屑。这也表明海底沉积物是海水中 Ti 的一个重要的汇源。

与大洋海底表层沉积物相比,富钴结壳(以下简称结壳,它是一种赋存在海山表面的海洋自生铁锰矿物)中更富集 Ti, 其质量分数约为 1.21%^[6]。CRAIG 等^[7]通过对夏威夷群岛结壳的研究,认为结壳中的 Ti 随经度的增加而降低,其来源为钛铁矿和钛磁铁矿或者夏威夷附近的富铁-钛风化残积物。HEIN 等^[8]指出结壳中的 Ti 主要通过晶格替代进入锰相矿物,且随纬度变化不明显。de CARLO^[9]指出结壳中的 Ti 为碎屑相,与 Fe 共变,这可能由于它们共同来自碎屑或 Ti-Fe 水合相的出现^[10-12]。李江山等^[13]也指出结壳中 Ti 的质量分数的变化与结壳壳层的疏密程度无关,主要受控于结壳中碎屑的成分;其质量分数从底部老壳层至顶部新壳层的增加,与海山逐渐接近大陆和陆源物质影响程度增强有关。结壳老壳层发生磷酸盐化,而新壳层则没有。相比于新壳层,老壳层中 Ti 亏损^[14]。但崔迎春等^[6]最近的研究结果却与此相反,认为老壳层中 Ti 呈现富集,而且与铁和锰的相关性在两种类型壳层中基本保持不变。可见,对结壳中 Ti 的元素地球化学特征需进一步研究。因此,本文作者对中太平洋 M 海山结壳 C5 的元素地球化学和矿物学进行研究,探讨结壳中 Ti 元素的富集和潜在资源意义。

1 实验

样品 C5 为结壳碎块,表面光滑,厚度约为 11 cm,基底为老的结壳碎块,它是在 2001 年由“大洋一号”科考船在中太平洋 M 海山 2 020~2 100 m 水深处的斜坡上利用拖网所得。结壳壳层具有表层致密、中部疏松和底部致密的三层结构。据壳层发育的微观结构间的差别,共分 10 个层位取样,但因第 5 和第 7 层样品分析项目不全,故未列于表 1 中。

样品的 Ti 和其它元素是在中国地质调查局青岛海洋地质研究所用等离子体发射光谱法测定,控制数据质量所采用的标样为国家地质实验测试中心研制的标准结壳 GSMC-1、GSMC-2 和 GSMC-3,数据相对标准偏差小于 6%。矿物学分析是在中国海洋大学进

行,所用仪器为日本理学的 D/max-rB 型转靶 X 射线衍射仪,仪器工作电压 40 kV、工作电流 100 mA、X 射线波长 $\lambda=1.541\,78 \text{ \AA}$ (Cu K_{α}),扫描范围(2θ)为 $3^{\circ} \sim 70^{\circ}$,扫描速度为 $2 (^{\circ})/\text{min}$ 。

结壳生长速率(v)采用钴含量法计算^[15],计算公式为 $v=0.68/w_{\text{Co}}^{1.67}$,其中 $w^{\text{n}}(\text{Co})=w(\text{Co}) \times 50/w(\text{Fe}+\text{Mn})$, $w(\text{Co})$ 和 $w(\text{Fe}+\text{Mn})$ 分别为其在结壳中相应的质量分数。

2 结果

2.1 矿物组成

X 射线粉晶衍射结果表明结壳主要由水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)组成,但据其元素化学组成,非自形铁的氢氧化物也是其主要矿物相。另外,还包括微量的石英、长石和方解石等。但沿结壳剖面,矿物组成又有所不同,如碳氟磷灰石、钡镁锰矿和针铁矿主要出现在底层(L1-L6),而在顶层(L8-L10)中不出现(见图 1)。在 X 射线衍射谱上,钡镁锰矿的 d 值主要有 9.77、8.17、4.87、2.45、2.13、2.06 和 2.00 $\text{\AA}$; 磷灰石的 d 值主要有 3.46、2.79、2.70、2.63、2.29、1.93、1.88、1.84、1.79、1.76 和 1.74 $\text{\AA}$ 等; $\delta\text{-MnO}_2$ 的 d 值主要有 2.45 和 1.42 $\text{\AA}$; 长石的 d 值主要有 4.26、4.06 和 3.18 $\text{\AA}$ 等; 石英的 d 值主要为 3.35 $\text{\AA}$; 方解石的 d 值主要为 3.06 $\text{\AA}$; 针铁矿的 d 值主要有 2.24 和 1.72 $\text{\AA}$ 等。

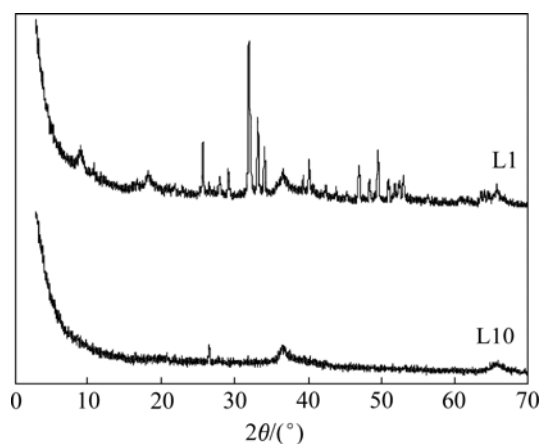


图 1 C5 样品代表构造层的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of representative layers of C5

2.2 结壳元素特征及生长速率

表 1 列出了结壳中 Ti 及其它部分主要元素的质量分数。Mn 和 Fe 是其主要元素,它们的质量分数分别为 17.66%~27.80%和 9.79%~15.95%,总体上沿剖面

表 1 结壳不同构造层的化学组成和生长速率

Table 1 Chemistry compositions and growth rate (v) of cobalt-rich crust in different structure layers

Structure layer	Texture of crust layer	Thickness/ mm	Mass fraction/%									v/ (mm·Ma ⁻¹)
			Ti	Al	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Ba	P	
L1	Laminated texture	16.71	0.69	0.54	17.66	9.93	0.42	0.22	0.13	0.21	4.89	3.13
L2	Massive column	4.64	0.76	0.31	23.85	13.01	0.32	0.34	0.14	0.234	2.56	2.54
L3	Light laminated texture	4.29	0.70	0.28	26.72	9.79	0.54	0.44	0.21	0.263	2.47	1.58
L4	Grey laminated texture	1.64	0.70	0.32	19.44	12.10	0.27	0.33	0.15	0.238	3.89	2.03
L6	Dendritic texture	9.05	0.88	0.57	20.76	12.03	0.36	0.35	0.18	0.225	3.12	1.93
L8	Massive texture	9.84	1.38	0.46	27.65	15.95	0.54	0.72	0.17	0.179	0.22	0.94
L9	Massive texture	5.78	1.20	0.47	27.80	15.39	0.62	0.97	0.13	0.157	0.25	0.56
L10	Dendritic and column texture	7.48	1.00	0.97	23.39	16.51	0.45	0.84	0.07	0.123	0.32	0.62
Mean			0.93	0.55	22.84	13.05	0.44	0.51	0.15	0.203	2.21	1.68

从底层(L1)至顶层(L10)呈增加趋势(见图 2); Ti 的质量分数从底层中磷酸盐化部分的 0.69%到外层未磷酸盐化部分的 1.38%, 这种趋势与先前的研究结果^[13]一致; Al 和 Co 的质量分数分别为 0.28%~1.21%和 0.22%~0.97%, 其变化与锰和铁相似。Cu、P 和 Ba 的质量分数则呈降低的趋势。结壳的生长速率平均为 1.68 mm/Ma。

3 讨论

3.1 结壳成因及 Ti 的潜在资源性

结壳中过渡金属元素可用于判别结壳的成因类型。在 Mn-Fe-Cu+Co+Ni 三角图上(见图 3), 本实验中的样品全部位于水成区域, 表明其水成过程。本实验的矿物学结果也支持了这一观点。

与其它地质体中 Ti 的质量分数相比(见表 2), C5 结壳钛的质量分数明显高于海水的^[4], 也高于同类型的马绍尔群岛结壳^[8], 但与夏威夷群岛结壳^[7]接近, 显示了明显的区域差异性。但钛的质量分数又依马绍尔群岛、M 海山和夏威夷群岛的顺序递增, 也即随经度的递增而增加, 这与先前的研究结果^[7]相反, 造成这一现象的原因仍有待进一步研究。

与不同成因的海底铁锰矿对比, C5 结壳中 Ti 的质量分数明显高于热液锰氧化物矿床^[17]和 C-C 区铁锰结核中 Ti 的质量分数^[18], 这可能与它们之间的生长速率差异有关。

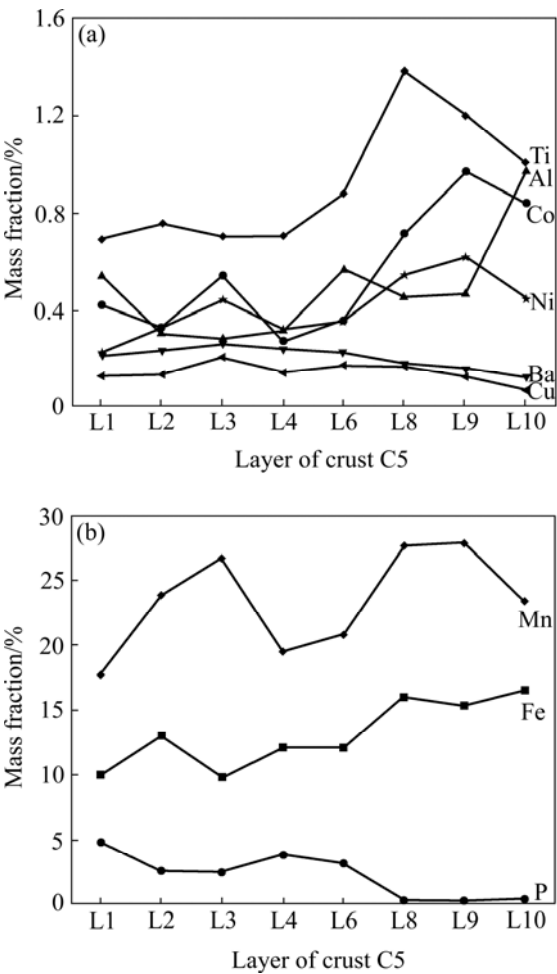


图 2 元素质量分数沿 C5 结壳剖面的变化
Fig.2 Variation of mass fraction for elements along section of C5

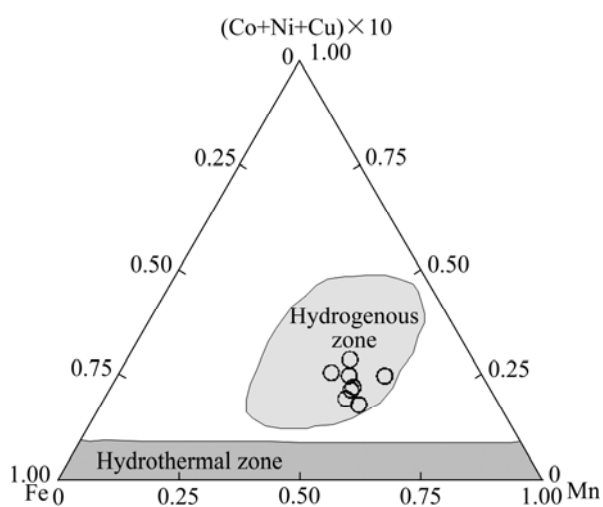


图 3 结壳的三角分类图

Fig.3 Ternary diagram for classification of crusts (base map following Ref.[16])

表 2 C5 结壳中 Ti 的质量分数与其它文献结果的对比

Table 2 Comparison of Ti content in crust C5 with other previous works

Sample	w(Ti)/%
Crust from M seamount	0.93
Crusts from Marshall Islands ^[8]	0.77
Crusts from Hawaii Islands ^[7]	1.05
Crusts from equatorial Indian Ocean ^[12]	0.92
Hydrothermal manganese oxide deposits ^[17]	0.02
Fe-Mn nodule from C-C zone ^[18]	0.31
Metamorphic rutile deposits ^[20]	0.89–8.99
Igneous rutile deposits ^[20]	3.90
Sedimentary rutile deposits ^[20]	0.83
Weathered rutile deposits ^[20]	11.99
Sea water ^[5]	0.00065
Wafangzi ferromanganese deposit ^[19]	0.02

与陆地铁锰矿床^[19]相比, 结壳中 Ti 明显富集, 并且与陆上钛矿床的品位相比, 与变质型金红石钛矿床和沉积型钛矿床的品位接近^[20]。这表明海山结壳可能是未来钛矿床的一个潜在资源。

3.2 Ti 的富集与分馏

元素相关性揭示了元素富集物相以及从溶解池中的分馏过程。表 3 所列结壳不同构造层的化学组成和生长速率。从表 3 可看出, 在整体上, Ti 与 Mn、

Co 和 Ni 正相关, 这表明 Ti 可能以晶格替代的形式进入结壳锰矿物相中; Ti 与 Fe 也呈正相关, 表明 Fe-Ti 水合物相的出现, 这是因为钛属易水解元素, 通常和铁形成混合氧化物^[9, 12, 21]。但这种全统计不便于了解 Ti 在新老壳层中的化学行为。为此, 进一步计算了 Ti 在新、老壳层中与其它元素间的相互关系。

据壳层矿物相中是否出现碳氟磷灰石, 结壳可分为新壳层和老壳层。在 C5 的新壳层中, Ti 的平均质量分数为 1.92%。Ti 与 Mn、Ni 和 Cu 等正相关(见表 4), 这表明它可能通过晶格替代作用富集在锰矿物相中^[9]。在海水环境下, Ti 的水合氧化物易与带正电荷的 FeOOH 形成混合胶体相^[11], 而 Ti 与 Fe 则呈负相关, 这与 RAJANI 的研究结果^[12]相反, 表明在新壳层中未出现 Fe-Ti 水合矿物相; 同时 Ti 与 Al 呈负相关, 因结壳中 Al 常被认为是碎屑来源^[22], 所以可推测新壳层中 Ti 来自海水而非碎屑矿物。

在 C5 老壳层中, Ti 的平均质量分数为 0.75%, 低于新壳层中 Ti 的质量分数, 这与 KOSCHINSKY 等^[14]的结果一致, 但对引起这一现象的机制仍不清楚。钕镁锰矿在 C5 老壳层中出现, 这表明该层位遭受成岩转化作用改造。在成岩期间, Fe 会从轻锰矿中部分释放出来, 形成针铁矿或者富 Fe-Ti 层, 另外, Ti 也会在非滤取部分含量较高^[14]。本实验的矿物学结果和元素相关关系也对此提供了支持, 如在老壳层中出现了针铁矿, 以及 Ti 与 Fe 和 Al 正相关(见表 5), 它与 Mn 相关关系不明显等。Ti 与 Fe 正相关曾被认为它们同为碎屑来源或者 Ti 的水合物与 FeOOH 共生^[9]。但本文中 Fe 与 Al 负相关, 这表明结壳中 Fe 主要来自海水, 而非碎屑矿物。因此, Ti 与 Fe 正相关表明 Fe-Ti 水合矿物相的出现。而 Ti 与 Al 正相关则说明也有部分 Ti 来自碎屑。因此, 老壳层中的 Ti 不但来自海水, 也有部分来自碎屑矿物。

另外, 在 C5 结壳中, Ti 的质量分数由 L1 层的 0.69% 升至 L10 层的 1.00%, 而生长速率却从底层的 3.13 mm/Ma 降低到顶层的 0.62 mm/Ma(见图 4), 具有与 Co 类似的行为^[23], 即结壳生长速率越高, 其含量越低, 这表明结壳中的 Ti 的富集为一种动力富集过程。那么这种富集过程是否使其与 Co 一样具有年代学指示意义呢? 图 5 显示了 C5 结壳 Ti 的通量与其生长速率之间关系, 不难看出, Ti 在结壳中的富集通量随结壳生长速率的增加而增加, 而不是与 Co 的富集通量一样恒定, 但与结壳中 Mn 的富集通量变化情况类似^[23], 这表明尽管 Ti 的富集受一定的动力因素影响, 但它不具有年代学指示意义。这可能与结壳中 Ti 的来源多样性有关。

表 3 全结壳钛与其它元素的相关关系

Table 3 Interelement correlation between Ti and other major elements for whole crust C5

Whole crust C5	Ti	Al	Mn	Fe	Mn/Fe	Co	P	Ni	Cu	Ba
Ti	1									
Al	0.288	1								
Mn	0.667	-0.137	1							
Fe	0.830 ¹⁾	0.525	0.510	1						
Mn/Fe	-0.310	-0.590	0.373	-0.594	1					
Co	0.808 ¹⁾	0.444	0.721 ¹⁾	0.844 ²⁾	-0.211	1				
P	-0.845 ²⁾	-0.361	-0.838 ²⁾	-0.872 ²⁾	0.135	-0.935 ²⁾	1			
Ni	0.634	0.108	0.763 ¹⁾	0.328	0.362	0.722 ¹⁾	-0.659	1		
Cu	-0.147	-0.740 ¹⁾	0.203	-0.560	0.737 ¹⁾	-0.403	0.262	0.079	1	
Ba	-0.687	-0.805 ¹⁾	-0.258	-0.846 ²⁾	0.628	-0.812 ¹⁾	0.703	-0.429	0.779 ¹⁾	1

1) Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed); 2) Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed).

表 4 未磷酸盐化部分钛与其它元素的相关关系

Table 4 Interelement correlation between Ti and other major elements in nonphosphatized layers of crust C5

Crust C5	Ti	Al	Mn	Fe	Mn/Fe	Co	P	Ni	Cu	Ba
Ti	1									
Al	-0.889	1								
Mn	0.866	-0.999 ¹⁾	1							
Fe	-0.526	0.857	-0.881	1						
Mn/Fe	0.772	-0.977	0.986	-0.947	1					
Co	-0.453	-0.006	0.053	-0.520	0.217	1				
P	-0.981	0.961	-0.947	0.682	-0.881	0.270	1			
Ni	0.555	-0.874	0.896	-0.999 ¹⁾	0.957	0.491	-0.706	1		
Cu	0.996	-0.924	0.905	-0.596	0.823	-0.376	-0.994	0.623	1	
Ba	0.996	-0.927	0.909	-0.603	0.828	-0.369	-0.995	0.629	1.000 ²⁾	1

1) Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed); 2) Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed).

表 5 磷酸盐化部分中钛与其它元素的相关关系

Table 5 Interelement correlation between Ti and other major elements for phosphatized layers of crust C5

Crust C5	Ti	Al	Mn	Fe	Mn/Fe	Co	P	Ni	Cu	Ba
Ti	1									
Al	0.515	1								
Mn	0.003	-0.668	1							
Fe	0.504	-0.133	-0.041	1						
Mn/Fe	-0.290	-0.464	0.816	-0.609	1					
Co	0.157	-0.602	0.884 ¹⁾	0.031	0.703	1				
P	-0.347	0.549	-0.911 ¹⁾	-0.323	-0.538	-0.882 ¹⁾	1			
Ni	-0.243	-0.049	0.519	-0.842	0.890 ¹⁾	0.373	-0.206	1		
Cu	0.214	-0.233	0.705	-0.334	0.773	0.873	-0.639	0.638	1	
Ba	-0.222	-0.803	0.861	-0.128	0.778	0.927 ¹⁾	-0.739	0.422	0.766	1

1) Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed).

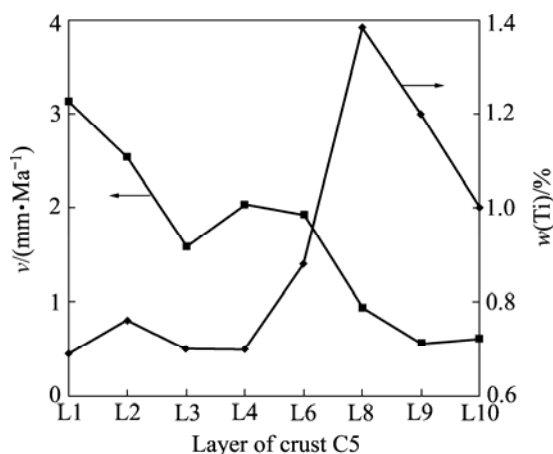


图 4 C5 结壳 Ti 和生长速率沿其剖面的变化

Fig.4 Variation of Ti and GR along section of C5

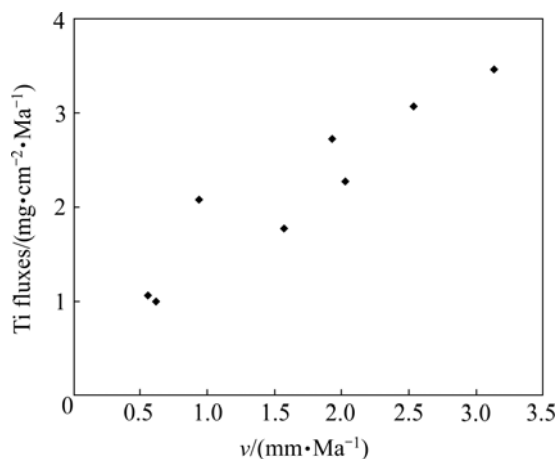


图 5 C5 结壳壳层生长速率与 Ti 通量的关系

Fig.5 Relationship between Ti fluxes and growth rate of crust C5

4 结论

1) C5 结壳无论是新壳层还是老壳层,均出现水羟锰矿、非自形的 $FeOOH \cdot xH_2O$ 、石英、长石和方解石等矿物。但老壳层中还出现碳氟磷灰石、钡镁锰矿和针铁矿等矿物。

2) C5 结壳为水成成因,其 Ti 的质量分数由老壳层至新壳层呈增加的趋势,而且 Ti 的平均质量分数接近陆地金红石钛矿床的品位,表明结壳是潜在的海底含 Ti 矿床。

3) C5 结壳中 Ti 在新老壳层中的富集和来源不同。在新壳层中, Ti 与 Mn、Ni 和 Cu 等正相关,表明它通过晶格替代作用而富集在锰矿物相中。而 Ti 与 Fe 则呈负相关,表明在新壳层未出现 Fe-Ti 水合矿物相;

Ti 与 Al 呈负相关,表明 Ti 来自海水;老壳层中 Ti 与 Fe 和 Al 正相关,表明 Ti 不仅来自海水,也有部分来自碎屑。

4) 结壳中 Ti 的富集可能受动力学因素控制,但其物源多样性造成结壳中的 Ti 不适用于指示结壳的生长速率。

REFERENCES

- [1] 高学东, 王佩华. 锐钛矿的用途简介[J]. 矿床地质, 2008, 27(4): 539-540.
GAO Xue-dong, WANG Pei-hua. A brief of anatase uses[J]. Mineral Deposits, 2008, 27(4): 539-540.
- [2] 吴 贤, 张 健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006, 23(6): 8-12.
WU Xian, ZHANG Jian. Geographical distribution and characteristics of titanium resources in China[J]. Titanium Industry Progress, 2006, 23(6): 8-12.
- [3] SKRABAL S A. Dissolved titanium distributions in the Mid-Atlantic Bight[J]. Marine Chemistry, 2006, 102: 218-229.
- [4] ORIANI K J, BOYLE E A, BRULAND K W. Dissolved titanium in the open ocean[J]. Nature, 1990, 348: 322-325.
- [5] 杨 锐. 中太平洋 CP 区中新世 CP30 孔的沉积特征及成因[J]. 物探与化探, 2008, 32(6): 634-638.
YANG Rui. Sedimentary characteristics and genesis of the Miocene sediments from CP area, Mid-Pacific Ocean[J]. Geophysical & Geochemical Exploration. 2008, 32(6): 634-638.
- [6] 崔迎春, 石学法, 刘季花, 任向文. 磷酸盐化作用对富钴结壳元素相关性的影响[J]. 地质科技情报, 2008, 27(3): 61-67.
CUI Ying-chun, SHI Xue-fa, LIU Ji-hua, REN Xiang-wen. Effects of phosphatization on the elemental association of cobalt-rich crusts[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, 27(3): 61-67.
- [7] CRAIG J D, ANDREWS J E, MEYLAN M A. Ferromanganese deposits in the Hawaiian Archipelago[J]. Marine Geology, 1982, 45: 127-157.
- [8] 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: 255-283.
- [9] de CARLO E H. Paleooceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific ocean[J]. Marine Geology, 1991, 98: 449-467.
- [10] BAU M, KOSCHINSKY A, DULSKI P, HEIN J R. 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.
- [11] KOSCHINSKY A, HEIN J R. Uptake of elements from seawater

- by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198: 331–351.
- [12] RAJANI R P, BANAKAR V K, PARTHIBAN G, MUDHOLKAR A V, CHODANKAR A R. Compositional variation and genesis of ferromanganese crusts of the Afanasiy-Nikitin Seamount, Equatorial Indian Ocean[J]. *J Earth Syst Sci*, 2005, 114(1): 51–61.
- [13] 李江山, 方念乔, 丁旋, 张振国, 吴长航. 富钴结壳显微构造与元素含量: 基于中太平洋MHD79样品的研究[J]. *现代地质*, 2007, 21(3): 518–523.
- LI Jiang-shan, FANG Nian-qiao, DING Xuan, ZHANG Zhen-guo, WU Chang-hang. Microstructure and element abundance of Co-rich crust: Evidences from the layered sample MHD79 collected from the central Pacific[J]. *Geoscience*, 2007, 21(3): 518–523.
- [14] KOSCHINSKY A, STASCHEIT A, BAU M, HALBACH P. Effect of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[J]. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 1997, 61(19): 4079–4094.
- [15] 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: 59–62.
- [16] FRANK M, O'NIONS R K, HEIN J R, BANAKAR V K. 60 Ma records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 1689–1708.
- [17] FITZGERALD C E, GILLIS K M. Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2006, 225: 145–156.
- [18] 姜学钧, 姚德, 林学辉, 翟世奎. Cu、Co、Ni、Ti 和 Mg 在成岩型铁锰结核中的地球化学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(6): 47–54.
- JIANG Xue-jun, YAO De, LIN Xue-hui, ZHAI Shi-kui. Geochemistry of Cu, Co, Ni, and Mg in diagenetic ferromanganese nodules[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(6): 47–54.
- [19] FAN De-lian, YE Jie, LI Jia-ju. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Middle Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, Liaoning Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 1999, 15(1): 31–53.
- [20] 赵一鸣. 金红石矿床的类型、分布及其主要地质特征[J]. *矿床地质*, 2008, 27(4): 520–530.
- ZHAO Yi-ming. Genetic types, distribution and main geological characteristics of rutile deposits[J]. *Mineral Deposits*, 2008, 27(4): 520–530.
- [21] APLIN A C, CRONAN D S. Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific Ocean (I): Encrustations from the Line Islands Archipelago[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(2): 427–436.
- [22] 崔迎春, 任向文, 刘季花, 石学法, 尹京武, 郝金华. 中太平洋海山区富钴结壳构造与地球化学特征及意义[J]. *海洋科学进展*, 2008, 26(1): 35–43.
- CUI Ying-chun, REN Xiang-wen, LIU Ji-hua, SHI Xue-fa, YIN Jing-wu, HAO Jin-hua. Texture and geochemical characteristics of Co-riched crust from the Mid-Pacific Seamounts and their implications[J]. *Advances In Marine Science*, 2008, 26(1): 35–43.
- [23] HALBACH P, SEGL M, PUTEANUS D, MANGINI A. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific Seamount Areas[J]. *Nature*, 1983, 304: 716–719.

(编辑 李向群)