

doi:10.3799/dqkx.2016.503

西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义

任江波^{1,2}, 何高文^{1,2}, 姚会强^{1,2}, 张伙带^{1,2}, 杨胜雄^{1,2}, 邓希光^{1,2}, 朱克超^{1,2}

1. 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 510075

2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东广州 510640

摘要:为了探讨富钴结壳的稀土和铂族元素是否有相似的形成机制,对西太平洋海山富钴结壳稀土和铂族元素进行了类比研究。结果表明:富钴结壳的ΣREY 范围为 $1\,433.7 \times 10^{-6} \sim 2\,888.0 \times 10^{-6}$, 其中 Ce 占到近 50%, 北美页岩标准化后显示较平坦的稀土模式和显著的 Ce 正异常特征。根据稀土配分模式及已有的 Nd 同位素结果, 富钴结壳具有亲陆壳属性。富钴结壳具有极高的 Pt($115.5 \times 10^{-9} \sim 1\,132.0 \times 10^{-9}$)、(Pt/Pd)_N 和(Pt/Os)_N 值, Ir 与 Pt 及 Rh 与 Pt 显示良好相关性。经球粒陨石标准化后显示较一致 PGE(platinum-group elements)配分模式, 从 Os 到 Pt 逐渐富集, Pd 元素强烈亏损。已有的 Os 同位素研究结果显示物源在地质历史时期从幔源属性向陆源属性变化, 但富钴结壳 PGE 元素内部相对含量仍在一定程度上保持稳定。研究认为:富钴结壳对海水中的稀土清扫具有选择性,Ce 的正异常恰恰是结壳对海水稀土中 Ce 的优先选择造成的, 从而导致海水亏损 Ce。然而海水中 Ce 的亏损并未改变新形成富钴结壳的稀土模式, 原因是在海洋中存在适量的具有亏损 Ce 特征的磷酸盐等组分, 理论上只需要氧化物类稀土与磷酸盐类稀土消耗的稀土与海水中的补给平衡即可。只是在相关过程中, 海洋中氧化物类对稀土的选择更具有主动性, 而磷酸盐类表现更多的继承关系。尽管 Os 同位素显示物源供给发生变化, 然而富钴结壳 PGE 模式相对稳定。因此富钴结壳 PGE 模式同样可以用富钴结壳对 PGE 的选择性吸收解释, 因富钴结壳优先选择 Pt 与 Ir 以及相对排斥 Pd 和 Os, 形成了现有独特的 PGE 模式。

关键词:稀土元素; 铂族元素; 富钴结壳; 西太平洋海山; 地球化学。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2016)10-1745-13

收稿日期: 2016-04-09

Geochemistry and Significance of REE and PGE of the Cobalt-Rich Crusts from West Pacific Ocean Seamounts

Ren Jiangbo^{1,2}, He Gaowen^{1,2}, Yao Huiqiang^{1,2}, Zhang Huoda^{1,2}, Yang Shengxiong^{1,2}, Deng Xiguang^{1,2}, Zhu Kechao^{1,2}

1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, MLR, Guangzhou 510075, China

2. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: In order to discuss the differences of the formation mechanism between REE and PGE of the Co-rich Crust, in this study, rare earth elements (REE) and platinum-group elements (PGE) of the Co-rich Crusts from West Pacific Ocean Seamounts are compared and analyzed. The results show that ΣREY of Co-rich crusts ranges from $1\,433.7 \times 10^{-6}$ to $2\,888.0 \times 10^{-6}$, in which Ce accounts for nearly 50%. After being shale-normalized, REE patterns display relatively flat models but significant positive Ce anomalies. According to REE patterns and previous Nd isotope results, REE of Co-rich crusts have an affinity with continental crust attribution. Co-rich Crusts are also enriched in PGE and have rather high Pt content ($115.5 \times 10^{-9} \sim 1\,132.0 \times 10^{-9}$), high (Pt/Pd)_N and (Pt/Os)_N ratios, with good correlation between Ir and Pt, Rh and Pt. After being chondrite-normalized, PGE patterns show relatively consistent models characterized by Os to Pt gradual enrichment and Pd element strong loss. Previous Os isotope of Co-rich crusts studies indicate provenance supply changes from mantle source to continental crust source, but the relative amounts of PGE internal elements remain stable in a certain extent. Our studies suggest that Co-rich crusts are selective when enriching rare earth. Ce positive anomaly in Co-rich crusts and Ce loss in seawater is probably due to the fact that Ce in seawater is favored by Co-rich crusts. Ce loss in seawater doesn't change REE patterns of the newly

基金项目:国际海域资源调查与开发“十二五”课题项目(Nos. DY125-13-R-01, DY125-13-R-05, DY125-13-R-08, DY125-13-R-09);国家自然科学基金项目(No.91428207);国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金课题项目(No. KLMMR-2013-A-05)。

作者简介:任江波(1985—),男,工程师,硕士,主要从事地球化学和海洋地质工作和研究.E-mail:dourjb222@163.com

引用格式:任江波,何高文,姚会强,等,2016.西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义.地球科学,41(10):1745-1757.

formed Co-rich crusts, and the reason is probably that there is large number of authigenic phosphates characterized by negative anomaly of Ce, which are similar to seawater. In theory, the supply of rare earth in seawater should reach equilibrium with consumption of rare earth in seawater by oxides and phosphates. Importantly in this reaction, the choice of oxides of REE is more active, and phosphates show more inheritance. Despite the provenance supply changing, PGE patterns of Co-rich crusts are still stable. So the fractionation of PGE from seawater to Co-rich Crusts can also be considered for selective PGE absorption. For preference of Pt and Ir, exclusion of Pd and Os, Co-rich Crusts form a unique pattern of PGE.

Key words: REE; PGE; cobalt-rich crusts; West Pacific Ocean Seamounts; geochemistry.

富钴结壳是海水中的 Fe 和 Mn 的水合氧化物胶体沉淀在坚硬的岩石表面而成,往往产出在海山、岛屿斜坡和海底高地上,这些金属氧化物对海水中的微量元素具有较强清扫作用,因此富含钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、稀土(rare earth element, REE)、铂族(platinum-group element, PGE)等金属元素(Friedrich and Schmitzschiewski, 1980; Hein *et al.*, 1988).稀土是地球化学性质极其相似的一组元素,ΣREE 在富钴结壳中高达 $2\,000 \times 10^{-6}$ 或甚至更高,Ce 含量能够占到约 50%,因此北美页岩标准化后的稀土模式往往出现显著的 Ce 正异常(任江波等,2013).PGE 由 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 共 6 个元素组成,它们是高度亲铁元素,也是亲铜元素,化学价态从 +1 到 +8(储雪蕾等,2001).PGE 在亲铁金属相中显示非常一致的化学性质,然而它们可能在海水化学中发生分异,因此在海洋系统中并非表现出耦合特征(Banakar *et al.*, 2007).

富钴结壳主要由 $\delta\text{-MnO}_2$ 和非晶态的 FeOOH 组成,其余组分包括有碳氟磷灰石、沸石、蒙脱石、辉石、长石及石英等矿物和玄武岩、凝灰岩等岩屑,甚至可能存在一些有机组分(白志民等,2004).已有研究认为富钴结壳中的稀土在铁锰结壳中主要以稀土氧化物的形式赋存于 $\delta\text{-MnO}_2$ 相或无定形的铁氧化物/氢氧化物中(Koschinsky and Hein, 2003; Bau and Koschinsky, 2009; Jiang *et al.*, 2011),磷酸盐化结壳中还有部分稀土以磷酸盐的形式存在(任向文等,2011;任江波等,2016);前人研究认为 Ce 正异常与 Fe-Mn 氧化物的氧化吸附作用有关,并且主要归因于 $\delta\text{-MnO}_2$ 可将可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 CeO_2 从而发生沉淀(Bau *et al.*, 1996).PGE 主要赋存于水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)等锰矿物相中,西太平洋海山富钴结壳的 PGE 模式具有与铁陨石类似的 Pd 负异常和 Pt 正异常特征,暗示部分 PGE 有地外物质的贡献(孙晓明等,2006).

尽管富钴结壳中的 REE 及 PGE 均来自海水,然而富钴结壳的 REE 模式及 PGE 模式与海水存在差异,即从海水到富钴结壳过程中,REE 与 PGE 元

素均发生了分异,那么富钴结壳中的 REE 及 PGE 模式是否还能示踪物源?经历了漫长的地质历史时期甚至物源属性发生变化,然而富钴结壳仍然保持着特有的 REE 模式和 PGE 模式,它们之间是否具有类似的形成机制?Nd 同位素与 Os 同位素对陆源组分与幔源组分有较好的指示,因此借助 Nd 和 Os 同位素能够很好理解 REE 和 PGE 的物源属性.本研究结合最近几年在西太平洋海山获得的富钴结壳样品的相关研究成果,探讨富钴结壳 REE 和 PGE 的特征及其意义.

1 研究区地质背景

西太平洋海山区被认为是最具资源潜力的富钴结壳富集区,包括有麦哲伦海山区、马尔库斯—威克海山区、马绍尔海山区以及中太平洋海山区.西太平洋海山属于多热点成因的板内岩浆作用的产物,通过 DSDP(Deep Sea Drilling Project)和 ODP(Ocean Drilling Program)多个航次的调查以及海山古地磁、岩石年代学及同位素研究显示它们的时代集中在 120~90 Ma,这些海山随着太平洋板块的扩张而不断向西北漂移至现今的位置(图 1).麦哲伦海山区位于东马里亚纳海盆东北缘,延伸方向为 NNW,延长近 1 200 km,主要由相对独立的平顶海山构成,海山顶部水深 800~1 500 m.马尔库斯—威克海岭区位于皮嘉费他海盆(Pigafetta Basin)北侧,以 NW 向展布的水下火山链为主,发育北东向和近东西向次级构造,海山顶部水深 1 200~1 800 m.马绍尔群岛北部为相对独立的平顶海山构成,海山顶部水深 800~1 500 m.中太平洋海山位于中太平洋海盆以北,夏威夷群岛西南,该区域海山呈近 EW 向的链状分布,绵延 3 000 km 以上.海山顶部水深 800~1 800 m.统计发现,结壳分布在水深 400~4 000 m 区间内,800~2 500 m 区间形成富集带,此带内的结壳在厚度、品位、覆盖率等方面均有优势(马维林等,2014).西太平洋海山区是太平洋板块最古老的地

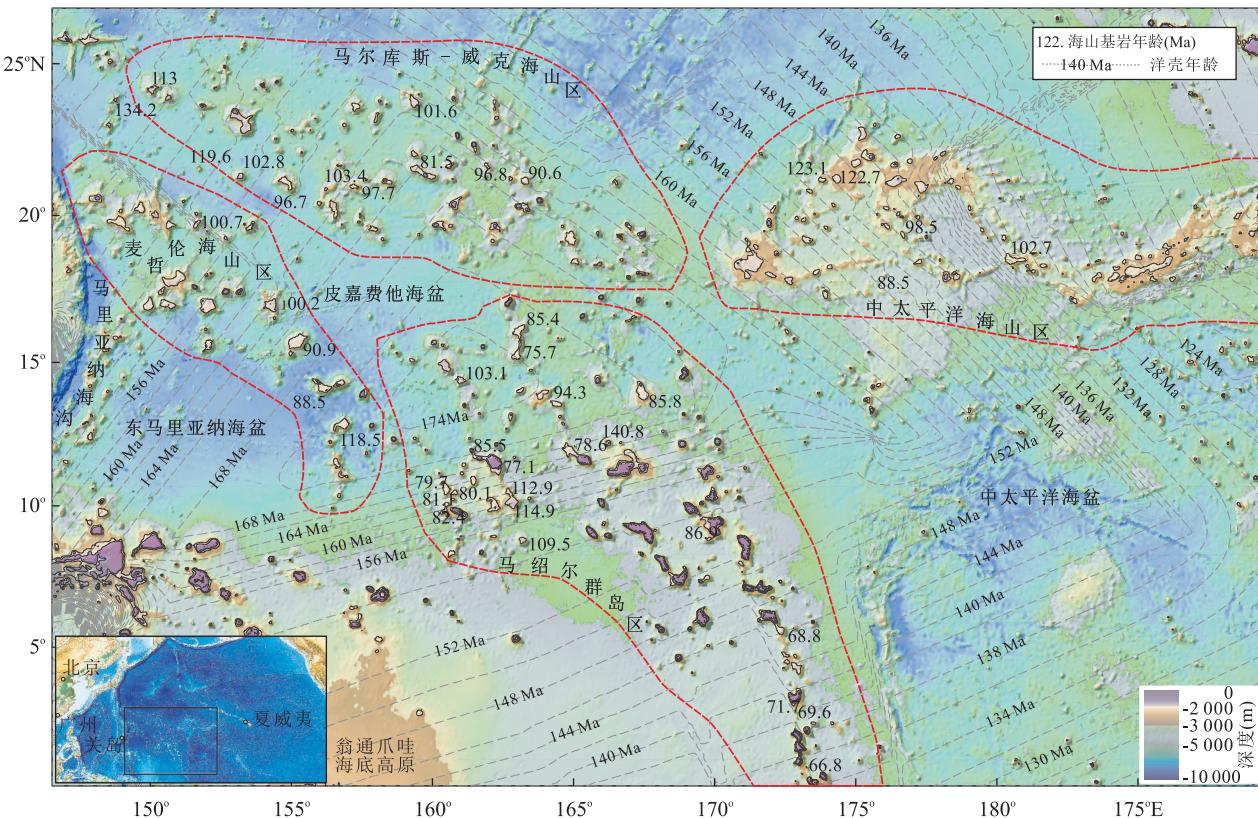


图 1 西太平洋海山位置及其时代

Fig.1 Location and age of seamounts in western Pacific Ocean

洋壳年代据 Müller *et al.*(2008);海山年代据 Koppers *et al.*(2003)、Koppers and Staudigel(2005)

方,海盆水深 5 000~6 500 m,其中马绍尔群岛靠近皮嘉费他海盆的洋壳超过 174 Ma,而洋壳年龄以此为中心向外逐渐变年轻(图 1)。

2 样品和方法

样品是“海洋六号”执行中国大洋 23 航次、27 航次时,在马尔库斯—威克海山区和中太平洋海山区 MP4、NA 和 NB 海山采用深海浅钻获得的(图 1)。浅钻样品直径为 5 cm,结壳厚度一般不超过 20 cm。由于样品量少,笔者仅对 MP4SD04 和 NASD12 进行分层分样,其余样品均为混合样。将分取下的样品烘干,破碎样品并研磨至 200 目,105 °C 烘干后放置于干燥器中待测。

主量元素(Mn、Fe、P、Ca、Mg、Al、Si、K、Ti、Cu、Co、Ni)分析流程:称 3 g 样品,将其压制成圆饼性。上机测试,使用仪器为 X 荧光光谱仪 Axios XRF,检测限:0.01%~0.10%,精密度:RSD≤2%。稀土元素(包括 REE 和 Y)测试方法:称样约 0.05 g,将试样置于 Teflon 溶样罐中,加 1 滴 Milli-Q 水润湿,

1.5 mL HNO₃,1.0 mL HF,摇匀,加盖密闭,放入钢套中,置于烘箱中 190~200 °C 溶解 48 h。冷却,开启密封盖,置于电热板上 140~150 °C 蒸至湿盐状,加入 1.0 mL HNO₃ 继续加热蒸至湿盐状(除 HF)。加入 4.0 mL 1:1 HNO₃,1.0 mL Rh 内标,加盖放入钢套,再次进烘箱,于 150 °C 加热 12 h。冷却至室温,开盖,加入 1~2 滴过氧化氢,用 2% HNO₃ 转移至一次性塑料瓶中,稀释 2 000 倍,摇匀,上机测试。使用的仪器为 ICP-MS,检测限为 0.01~0.10 μg/mL,精密度 RSD≤2%。样品测试采用富钴结壳标准样品 GSNC-1 和 GSNC-2 进行监测,所有测试在国土资源部海底矿产资源重点实验室测试中心完成。

MP4、NA 和 NB 样品的 PGE 测定由国家地质实验测试中心完成,共分析完成 18 件样品。流程如下:称取 10~20 g 粉末样,倒入坩埚内,并加入碳酸钠、硼酸钠、硼砂、羟基镍、硫磺和面粉等溶剂和锇稀释剂,在 1 150 °C 条件下熔融,将熔融体注入铁模,冷却后取出硫镍扣,粉碎后用 HCl 溶解,加入碲共沉淀剂沉淀后,过滤出不溶物,用王水溶解,转入比色管中定容,最后用 ICP-MS 测定元素含量。具体流

程参考何高文等(2006)。

NASD23 和 MP4SD23 样品的 PGE 测试在同位素地球化学国家重点实验室完成,共分析完成 11 件样品。流程如下:称取 5~10 g 粉末样与硼酸钠、碳酸钠、Fe、Ni 和 S 的混合物混匀后倒入粘土坩埚中。称取适量⁹⁹Ru-¹⁹³Ir,¹¹⁰Pd-¹⁹⁸Pt 和¹⁹⁰Os 稀释剂和少许饱和 NaCl 溶液,在微型玻璃杯中蒸干。将玻璃杯放入粘土坩埚混合物中,表面用 5 g 硼酸钠覆盖,粘土坩埚转移至 1 000 °C 的马弗炉熔融 1.5 h。取出熔融后的粘土坩埚,冷却至室温,砸开粘土坩埚,取出试金扣。金扣置于 15 mL 水中粉化,然后加入 15 mL HCl,加热溶解直至溶液清亮。残留的少许黑色残渣,经微孔滤膜过滤收集,并转移至蒸馏烧瓶中加 3 mL HNO₃,先蒸馏分离 Os(120 °C, 30 min),水吸收 OsO₄,吸收水溶液可直接进行 Os 的 ICP-MS 测试。蒸馏后的溶液转移至烧杯中,加热至近干,补加 0.5 mL H₂O₂,并重复此步骤 3 次。然后加 1.0 mL HCl,溶液加热至近干,此过程也重复 3 次,最后加 2.0 mL 0.24 mol/L HCl 提取。提取液上已平衡好的树脂柱,再用 3.0 mL 0.24 mol/L HCl 分 3 次淋洗,收集 5.0 mL 流出液,ICP-MS 测定 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt。详细流程参考 Ren *et al.*(2015)。

3 结果

本研究富钴结壳的主要元素、稀土元素和铂族元素数据详见附表 1(www.earth-science.net/index.aspx)。富钴结壳的 Mn 含量范围为 17.2%~27.7%,均值为 23.1%;Fe 含量范围为 9.4%~17.0%,均值为

12.9%;Mn/Fe 含量范围为 1.3~2.5,均值为 1.8;Al₂O₃ 含量范围为 0.7%~4.8%,均值为 1.9%;P₂O₅ 含量范围为 1.0%~14.3%,均值为 5.9%;CaO 含量范围为 3.1%~23.9%,均值为 11.1%;Co 含量范围为 0.23%~0.72%,均值为 0.47%;Ni 含量范围为 0.22%~0.64%,均值为 0.46%;Cu 含量范围为 0.05%~0.30%,均值为 0.12%。西太平洋富钴结壳被认为是典型的水成成因,基本没有受到海底热水活动和成岩作用的影响,Mn/Fe 比值控制在 2.5 以内,相对较低,以富 Co 贫 Cu 为特征,在三角成因判别图中显示具有水成成因的特征(图 2)。另外,西太平洋海山富钴结壳的 P 含量相对较高,特别是底部老壳层,P₂O₅ 与 CaO 相关性较好,ω(CaO)/ω(P₂O₅) 接近 1.6,与太平洋海山磷酸盐的 ω(CaO)/ω(P₂O₅) 类似,接近碳氟磷灰石的 Ca/P 组成(Koschinsky *et al.*, 1997;潘家华等,2007)。

ΣREE 的范围为 $1\ 433.7 \times 10^{-6} \sim 2\ 888.0 \times 10^{-6}$,均值为 $2\ 097.1 \times 10^{-6}$ 。从绝对值上看,富钴结壳仍然以富集 LREE 为特征,ΣLREE(La+Ce+Pr+Nd) 范围为 $1\ 262.9 \times 10^{-6} \sim 2\ 672.3 \times 10^{-6}$,均值为 $1\ 868.6 \times 10^{-6}$ 。其中 Ce 接近 ΣREE 的 50%,范围为 $828.8 \times 10^{-6} \sim 2\ 001.3 \times 10^{-6}$,均值为 $1\ 296.8 \times 10^{-6}$ 。经球粒陨石标准化,具有明显的右倾特征和 Ce 正异常(图 4a)。尽管如此,如果除去 Ce,富钴结壳相对于中国白云鄂博稀土矿更加富集 MREE 和 HREE,其稀土相对含量更接近中国南方离子型稀土矿模式。稀土中的 La、Ce 在 REE 中变化相对较大,而其他元素之间相对含量保持一致,如图 3 中 Nd vs. Pr 以及 Nd vs. Gd 显示良好的相关性。

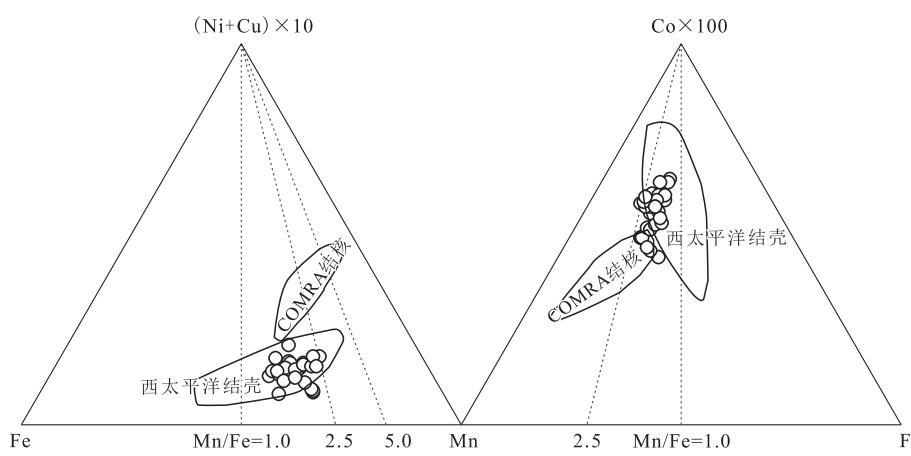


图 2 富钴结壳成因判别

Fig.2 Fe-Mn-10(Ni+Cu) and Fe-Mn-100Co triangular diagrams of Fe-Mn crust genesis
底图据 Halbach *et al.*(1981);西太平洋富钴结壳和 COMRA 结核据何高文(2006)

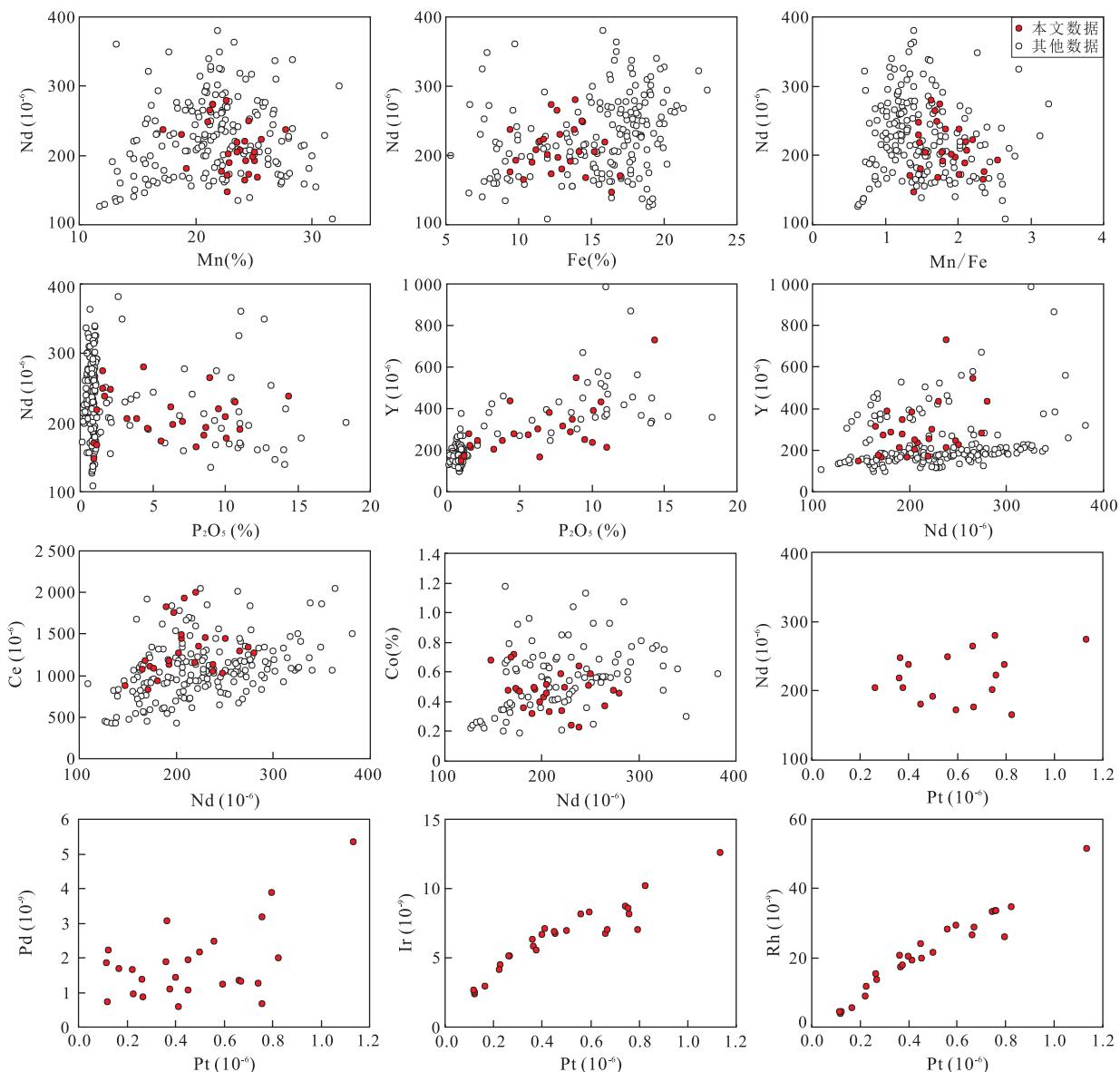


图 3 结壳中 REE、PGE 与其他元素关系

Fig.3 Plots of REE and PGE vs. other elements of cobalt-rich Fe-Mn crust

其他数据引自向文(2005)和卜文瑞(2008)

为了消除 La、Ce 变化造成 Σ REE 的影响,选择含量 Nd 作为代表指示稀土含量与其他元素之间的相关关系.Nd 与 Mn、Fe 有微弱的正相关关系,与 Mn/Fe 具有微弱的负相关关系(图 3).Y 与 REE 的化学性质相近,可以用来一起探讨 REE 的行为.Nd 与 Y 有较弱的正相关性,Nd 与 P_2O_5 之间关系不是很明显,然而 Y 与 P_2O_5 之间有较好的相关性(图 3).Nd 与 Co、Ni 也有较弱的正相关关系(图 3).富钴结壳北美页岩标准化后显示较平坦的稀土模式(后文中稀土标准化一般指北美页岩标准化),以及显著的 Ce 正异常特征, $\delta Ce [2 \times Ce_N / (La_N + Pr_N)]$ 范围为 1.3~3.2,均值为 2.4(图 4b).

富钴结壳 PGE 中的 Pt 含量最高($115.5 \times 10^{-9} \sim 1132.0 \times 10^{-9}$),平均值为 473.2×10^{-9} ;其次为 Ru、Rh(分别为 $3.1 \times 10^{-9} \sim 24.8 \times 10^{-9}$ 和 $4.0 \times 10^{-9} \sim 51.5 \times 10^{-9}$),平均值分别为 12.7×10^{-9} 和 21.4×10^{-9} ,它们的含量是陆壳平均值的 2~3 个数量级(图 5),明显较其初始地幔相应值(分别为 5.0×10^{-9} 和 0.9×10^{-9})高,其中 Pt 的含量甚至接近 CI 型球粒陨石的值(McDonough and Sun, 1995).Ir 和 Pd 含量略低,分别为 $2.4 \times 10^{-9} \sim 12.6 \times 10^{-9}$ 、 $0.6 \times 10^{-9} \sim 5.4 \times 10^{-9}$,平均值分别为 6.4×10^{-9} 和 1.8×10^{-9} ,与初始地幔相应值(分别为 3.2×10^{-9} 和 3.9×10^{-9})接近(McDonough and Sun, 1995).Os 含量最

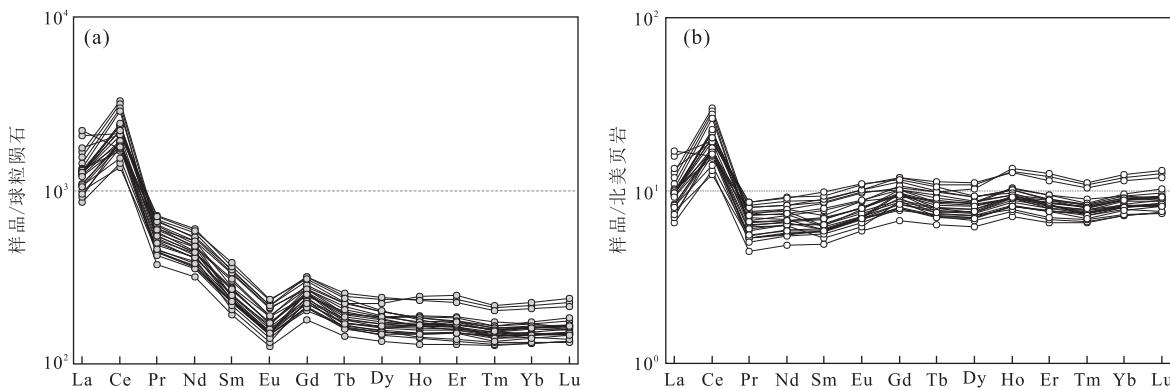


图 4 富钴结壳的稀土元素球粒陨石标准化图(a)和北美页岩标准化图(b)

Fig.4 Chondrite-normalized (a) and NASC-normalized (b) REE patterns of cobalt-rich Fe-Mn crust

海水数据 Alibo and Nozaki(1999); 北美页岩数据 Gromet *et al.*(1984); N-MORB、OIB 和球粒陨石数据 Sun and McDonough(1989)

低($0.2 \times 10^{-9} \sim 2.3 \times 10^{-9}$), 平均值为 0.7×10^{-9} , 低于初始地幔相应值(3.4×10^{-9}). 与前人研究类似(卜文瑞, 2008), 富钴结壳 PGE 中各元素的变化范围较大, 本研究中广州地球化学研究所分析测试结果相对国家地质实验中心结果略低. 尽管如此, PGE 中 Ir vs. Pt 及 Rh vs. Pt 显示良好的正相关性, Nd vs. Pt 同样显示一定的正相关性(图 3). PGE 内部元素较好的相关性, 它们经过球粒陨石标准化后显示一致的独特的 PGE 模式(图 5), 相邻元素的相对含量差异较大, 从 Os 到 Pt 逐渐富集, Pd 元素强烈亏损(图 5). Os 与 Pd 的相对富集程度最低, $(\text{Pt}/\text{Pd})_N$ 和 $(\text{Pt}/\text{Os})_N$ 比值较大且变化大(PGE 标准化一般指球粒陨石), 分别为 $29.9 \sim 607.0$ 和 $76.6 \sim 1471.0$, 平均值分别为 172.1 和 399.8.

4 讨论

4.1 富钴结壳的 REE 特征

稀土属于高场强、不相容元素, 它们在陆壳中的丰度比原始地幔及球粒陨石高 $1 \sim 2$ 个数量级. 西太平洋海山富钴结壳的 ΣREE 的范围为 $1433.7 \times 10^{-6} \sim 2888.0 \times 10^{-6}$, 均值为 2097.1×10^{-6} , 大约是陆壳丰度的 10 倍. 从绝对值上看, 富钴结壳仍然以富集 LREE 为特征, 其中 Ce 接近 ΣREE 的 50%, 均值为 1296.8×10^{-6} , δCe 均值达到 2.4. 如果忽略 Ce, 富钴结壳具有类似与陆源组分的稀土模式, 经北美页岩标准化后显示平坦的稀土模式以及显著的 Ce 正异常特征(图 4). 铁的氧化物及锰的氧化物被认为是有效清扫海水中稀土元素的重要物质, 且显示轻稀土(LREE)相对于重稀土(HREE)

更倾向于吸附到铁锰氧化物上(Byrne and Kim, 1990). 从海水与富钴结壳的稀土模式可以看出, 富钴结壳具有较海水较高的 LREE, 特别是 Ce 差异明显, 同样暗示了富钴结壳倾向选择 LREE, 尤其是 Ce(图 4).

目前关于稀土在结壳中的赋存相主要包括 $\delta\text{-MnO}_2$ 、非晶态 FeOOH、碳氟磷灰石相、碎屑矿物相(或称为铝硅酸盐矿物)甚至生物残留体(Koschinsky and Hein, 2003; 任向文等, 2011). 通过化学分步提取实验, 目前更倾向认为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(白志民等, 2004; Jiang *et al.*, 2011), 而磷酸盐化组分中的稀土赋存于碳氟磷灰石中(任江波等, 2016). 借助相分析中的偏提取方法, Jiang *et al.*(2011)的实验显示 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物和 $\delta\text{-MnO}_2$ 中均呈现 Ce 正异常特征. 而富钴结壳中的磷酸盐组分均表现为显著的 Ce 负异常特征(潘家华等, 2002). 前人研究认为 Ce 正异常与 Fe-Mn 氧化物的氧化吸附作用有关, 并且主要归因于 $\delta\text{-MnO}_2$, 其可以将可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 CeO_2 从而发生沉淀(Bau *et al.*, 1996). Bau and Koschinsky(2009)研究认为结壳中的 Ce 与其他 REE 类似, 而与 4 价的 Zr、Hf、Th 的分布特征不同, 因此认为 Ce 的氧化并非发生在水柱中, 而是发生吸附到 Mn 氧化物以及 Fe 氧化物表面. Haley *et al.*(2004)认为 Ce 的氧化与金属氧化物无关, 它们在海水就以独立的氧化物形式存在. Jiang *et al.*(2011)亦认为 Ce 是底层溶解氧, 能将可溶性 Ce 氧化成难溶性 4 价 Ce.

西太平洋海山富钴结壳的生长可以追溯到晚白垩世, 太平洋赤道区域发生了 2 次主磷酸盐化事件

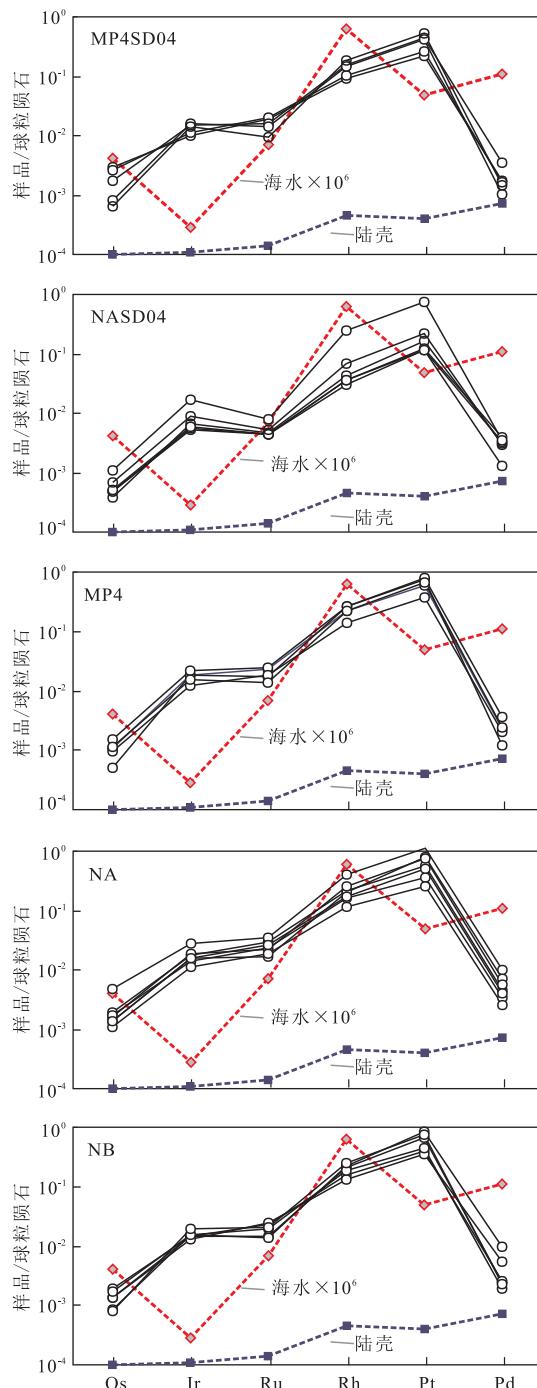


图 5 富钴结壳的铂族元素球粒陨石标准化

Fig.5 Chondrite-normalized PGE patterns of cobalt-rich Fe-Mn crust

球粒陨石数据据 Sun and McDonough(1989); 陆壳数据据 Wedepohl(1995); 海水数据据 Nozak(1997)

(39~34 Ma 和 27~21 Ma) 和 3 次次磷酸盐化事件 (71 Ma, 31 Ma, 15 Ma)(Hein *et al.*, 1993). 因此结壳生长过程中伴随着多期磷酸盐化事件, 西太平洋海山结壳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 (Hein *et al.*, 1993; Koschinsky *et al.*,

1997; 崔迎春等, 2008; 任向文等, 2011). 本研究富钴结壳 P_2O_5 含量范围为 1.0%~14.3%, 同样遭受或多或少的磷酸盐化。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(图 3). 结壳中 Y 的增加普遍认为是磷酸盐混入造成的, 甚至有研究将 Y/Ho 值作为磷酸盐化的判别标志(Bau *et al.*, 1996; 崔迎春等, 2008; 任向文等, 2011). 磷酸盐化结壳的稀土特征能够用磷酸盐组分和结壳组分混合模拟稀土的特征, 因磷酸盐强烈富集 Y, 混合后显示 Y 正异常; 同理因结壳强烈富集 Ce, 混合后也应显示 Ce 正异常(任江波等, 2016).

4.2 富钴结壳的 PGE 特征

PGE 是高度轻铁元素, 也是亲铜元素, Pd 在铁金属/硅酸盐熔体相分配系数高达 10^7 (Borisov *et al.*, 1994). 在地球核幔分异过程中, PGE 主要进入以 Fe-Ni 为主的地核中, 而由硅酸盐构成的地幔和地壳中丰度极低。PGE 各元素的地幔丰度较球粒陨石低约 2 个数量级, 地外陨石的撞击能够引起显著 PGE 异常(Anders and Grevesse, 1989; McDonough and Sun, 1995). 西太平洋海山富钴结壳 PGE 中的 Pt 含量最高, 其次为 Ru 和 Rh, Ir 和 Pd 含量较低, Os 含量最低。PGE 内部相对含量较稳定, 如 Ir vs. Pt 及 Rh vs. Pt 显示了良好的正相关性(图 3). 相邻元素的相对含量与球粒陨石差异较大, 例如具有较高的 $(Pt/Pd)_N$ 和 $(Pt/Os)_N$ 值。经过球粒陨石标准化后显示较一致 PGE 模式, 从 Os 到 Pt 逐渐富集, 然后 Pd 元素强烈亏损(图 5). 这种 PGE 配分模式与多金属结核的特征类似, 只是富钴结壳中的 ΣPGE 普遍高于多金属结核(何高文等, 2006; 孙晓明等, 2006).

孙晓明等(2006)认为结壳中的 PGE 主要赋存在水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)等锰矿物相中, 与针铁矿等铁的矿物相关系不大。Stuben *et al.*(1999)认为 PGE 在海洋铁锰氧化物中的富集主要通过吸附作用。Halbach *et al.*(1989)研究认为富钴结壳的 Pt 含量主要受到沉积深度的控制, 深度与 Pt 含量呈现反比特征。孙晓明等(2006)认为海水氧逸度的变化也是导致结壳中 ΣPGE 差异的主要因素。Halbach *et al.*(1989)曾在中太平洋海山区的结壳中识别出球状和椭球状富 Ni 的铁陨石, 认为 PGE 的源区包括海水和地外物质。孙晓明等(2006)对西太平洋海山富钴结壳的 PGE 地球化学特征, 对比发现具有与铁陨石类似的 Pd 负异常和 Pt 正异常配分模式, 暗示部分 PGE 可能来源于地外物质。然而若富钴结壳的 PGE

主要由地外物质的加入,那么 PGE 各元素相对球粒陨石的富集程度应该相差不大,这与富钴结壳球粒陨石标准化 PGE 模式不符。

4.3 富钴结壳中 REE 与 PGE 的物源属性

^{147}Sm 经过放射性衰变成 ^{143}Nd , ^{187}Re 经过放射性衰变成 ^{187}Os , 地壳中具有低的 Sm/Nd 和高的 Re/Os, 而来自洋壳玄武岩、海底热液以及地外陨石具有相反的 Sm/Nd 和 Re/Os 特征, 因此富钴结壳的 Nd 与 Os 同位素体系能够有效指示结壳的物源属性。目前认为稀土在海水中的滞留时间只有几百年到几千年之间(Alibo and Nozaki, 1999), 低于海水循环的周期(约 1.5 ka), 海水的 Nd 同位素在现在以及地质历史时期中并不均匀(图 6a)。铂族元素在海水中滞留时间长达 4~60 ka(Burton *et al.*, 1999), 足以使海水中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 达到平衡(图 6b), 即 Os 同位素是各种源区平衡的结果(Fu *et al.*, 2005; Klemm *et al.*, 2005)。

太平洋富钴结壳中的 ϵ_{Nd} 范围为 $-6.5 \sim -2.5$ (Aplin *et al.*, 1986; Ling *et al.*, 1997; O'Nions *et al.*, 1998; Frank *et al.*, 1999)。幔源物质富放射成因型 Nd, 而陆壳相反, 世界上一些主要河流水样品的 ϵ_{Nd} 为 $-44.0 \sim 6.7$ (Banner, 2004)。现今太平洋海水的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 约为 -3 , 印度洋海水的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 约为 -8 , 大西洋海水的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 约为 -13 (Ling *et al.*, 1997); Van De Flierdt *et al.*(2004)的研究发现, 太平洋海水随着深度增加放射成因型 Nd 降低, 且不同水深的结壳的 Nd 同位素也存在差异(图 6a)。海洋中的稀土补给被认为主要通过河流输入, 大气沉降和海底热液供给较少, 因此海洋自生沉积物的稀土模式与北美页岩类似的稀土模式(Piper, 1974), 这与富

钴结壳的 Nd 同位素亲陆源属性一致。

太平洋富钴结壳 Os 同位素能够较好地与海水匹配, 显示出如图 6b 的模式(Fu *et al.*, 2005; Klemm *et al.*, 2005; Klemm *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2008)。目前大洋海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 约为 $1.01 \sim 1.06$ (Ravizza, 1993)。河流输入的平均 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 约为 1.3 , 地幔和地外物质的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 约为 0.13 (Ravizza and Peucker-Ehrenbrink, 2003)。大洋中脊(MORB)玄武岩的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 一般为 $0.126 \sim 0.140$ (Gannoun *et al.*, 2007), 洋岛玄武岩(OIB)被认为有富集组分的加入, 其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 有所提高(Dale *et al.*, 2008)。富钴结壳中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 在 K/T 界面的突然降低被认为与德干火山岩有关系, 而 E/O 交际的低值可能是陨石撞击和超镁铁质岩风化的综合作用(Ravizza and Peucker-Ehrenbrink, 2003), 此后 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 一直呈上升趋势, 被认为是喜山运动导致的大陆风化物质加入的结果(Reusch *et al.*, 1998), 即显示富钴结壳的 PGE 由亲幔源属性向亲壳源属性变化。

4.4 富钴结壳对 REE 及 PGE 的选择性吸收

海水中的溶解态稀土常常以 REE^{3+} 、 REECO_3^{+} 、 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 REEOH^{2+} 的形式存在, 并且以 REECO_3^{+} 为主, 从 La 到 Lu 碳酸盐络合离子占的比例增多(Byrne and Kim, 1990; Bau and Koschinsky, 2006)。稀土中各元素化学性质相似, 尤其是相邻元素, 它们之间可以相互替代。富钴结壳从海水中带走稀土, 因其优先选择 Ce(Ce 有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 其他元素不可替代), 因此具有显著的 Ce 正异常特征。也是由于富钴结壳及多金属结核等铁锰氧化物对海水中带走大量的 Ce, 使得海水具有显著

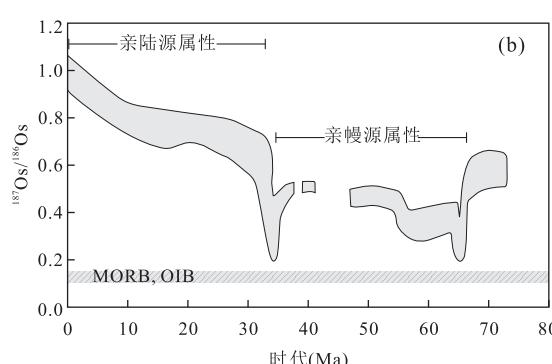
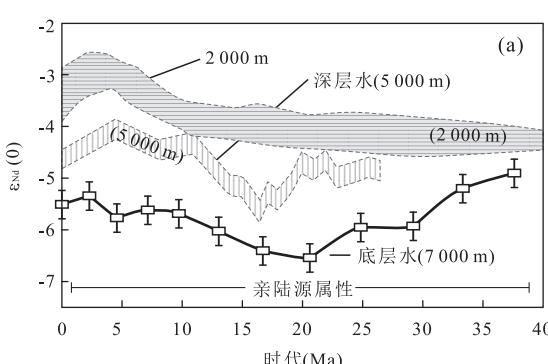


图 6 地质历史时期太平洋海水的 Nd 同位素特征(a)和 Os 同位素特征(b)

Fig.6 Nd (a) and Os (b) isotope time-series of Pacific Ocean seawater

$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 图展示近赤道太平洋不同水深富钴结壳的 Nd 同位素特征, 据 Van De Flierdt *et al.*(2004)修改; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 图中样品为富金属沉积物, 据 Klemm *et al.*(2005)修改。

的 Ce 负异常特征(图 4).如果铁锰氧化物从海水中摄取大量的 Ce,使得 Ce 浓度降低,应导致 Ce 进入结壳中的速率降低,从而减弱结壳 Ce 异常程度.然而事实是,富钴结壳从地质历史时期到现在的稀土特征均表现出显著的 Ce 正异常,而且海水中的 Ce 浓度绝对值并不低.最近认识到深海泥中有大量的稀土存在于磷酸盐中(任江波等,2015;朱克超等,2015),而海洋磷酸盐具有与海水相同的 Ce 负异常特征,它们继承海水的稀土模式也早被认识到(Lécuyera *et al.*, 2004; Shields and Webb, 2004).铁锰氧化物(包括富钴结壳和多金属结核)、磷酸盐、硫酸盐、硫化物、钙十字沸石等自生矿物从海水中带走稀土,其中显示 Ce 正异常的海洋自生组分以铁锰氧化物为主,显示 Ce 负异常特征的组分以磷酸盐为主.

根据海洋富钴结壳及多金属结核的资源量推算其中的稀土含量高达 10^9 t 级别,而未达到资源型的海洋铁锰氧化物更多(刘永刚等,2009;张富元等,2011;张富元等,2015),根据海水中稀土浓度推算海水的稀土总量约 10^7 t 级别(Alibo and Nozaki, 1999),前者的量远远超过后者.因此,地质历史时期形成的铁锰氧化物所需要的稀土仅仅考虑海水是不够的.实际上海水只是介质,因为地质历史时期的海水与现代海水的稀土模式均显示显著的 Ce 负异常(Lécuyera *et al.*, 2004; Shields and Webb, 2004),海水中稀土的含量和相对含量变化不大.因此铁锰氧化物类组分从海水中消耗稀土可以用图 7 解释,根据物质守恒原理,海水稀土的补给应该等于海水稀土的消耗.如果海洋中仅仅存在铁锰氧化物类组分从海水中带走稀土,那么它们的稀土模式应与物源供给相同.铁锰氧化物与磷酸盐是目前认识到海洋自生组分中对海水溶解态稀土影响最大两类物质,铁锰氧化物对稀土的选择性吸收并不仅对 Ce,已有的研究发现一般铁锰氧化物中 Y/Ho 值低于北美页岩,而海水及磷酸盐均具有高于北美页岩的

Y/Ho 值(任向文等,2011;任江波等,2016),因此铁锰氧化物对海水中 Ce 及 Y 有强烈的选择性.目前除了 Ce、Y 外,铁锰氧化物和磷酸盐稀土模式均与陆壳稀土模式接近,这与海水及海洋自生组分 Nd 同位素特征一致,即指示海水稀土的供给主要来自大陆(Piper, 1974).

Halbach *et al.*(1989)认为,海水中的 Pt 主要以 PtCl_4^{2-} 和 PtCl_6^{2-} 的形式存在,后者仅出现在强氧逸度的环境中.PGE 在海水中主要以各种络合物的形式存在,其中 Rh 为 +3 价,其余多以 +2 价或者 +4 价存在(Halbach *et al.*, 1989; Stuben *et al.*, 1999).PGE 在示踪超镁铁质和镁铁质岩石演化和成因上具有不可替代的价值,然而因为岩石中的 PGE 各元素溶蚀存在差异,在受到岩浆后期、变质作用或大气降水作用的时候可能导致 PGE 发生分异(Barnes *et al.*, 1985).根据 Os 同位素物源属性可以看出,富钴结壳中的 PGE 源区物质是变化的.受到不同时空海水的物理化学条件的制约,尽管各个海山的 PGE 绝对含量以及内部元素之间的比值存在一定的差异,但总体上看富钴结壳中的 PGE 模式表现一致(图 6).PGE 在海水中形成络合物能力存在差异,同时在不同氧化还原条件下化学行为也有所不同(Hodge *et al.*, 1985; Sawlowicz, 1993),导致海水中的 PGE 进入到富钴结壳发生了强烈分异.例如,可能是 Pd 具有较强的地球化学活动性区别于其他的 PGE(Taufen and Marchetto, 1989; Wood and Vlassopoulos, 1990),Pd 相对于 Pt 难以为铁锰氧化物所吸附.而海水中溶解态的 Pt^{2+} 被氧化为难溶的 Pt^{4+} ,从而与铁锰氧化物一起沉淀所致,可能是导致 Pt 与 Pd 之间发生分异的因素之一.换言之,富钴结壳中 PGE 的分异也可以用富钴结壳对 PGE 的选择性吸收解释,因富钴结壳更加喜欢 Pt 与 Ir 元素以及不喜欢 Pd 元素,形成了现有富钴结壳独特的 PGE 模式.类似与上面讨论,如果海水中仅有富钴结壳吸收海水中的 PGE 元素,通过元素在海水

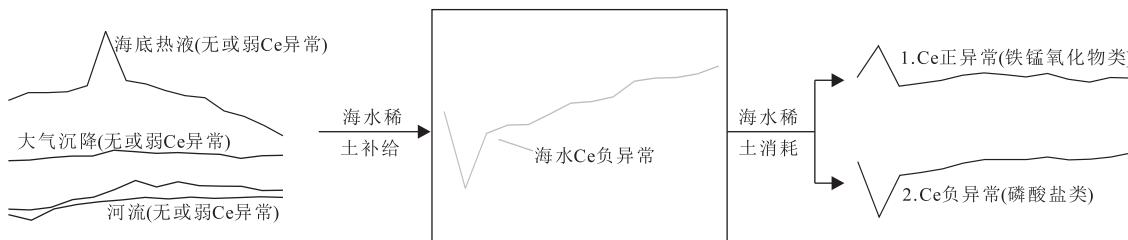


图 7 海水稀土的补给与消耗示意

Fig.7 Sketch map of supply and consume of seawater REE

中的浓度控制,从物质守恒上看应该与源区特征类似。尽管对于铁锰氧化物 PGE 研究较少,海洋中应该存在赋存 PGE 的其他自生组分,它们与富钴结壳协作从海水中带走 PGE。只是富钴结壳在海水中消耗微量元素时显得更加主动,即在海水中分配 PGE 时具有优先选择性。因此,富钴结壳中 PGE 的模式并不能示踪源区,不能用 PGE 中内部元素的比值寻找物源,应综合考虑海洋自生组分。

5 结论

(1) 富钴结壳的 Σ REY 主要集中在 $1433.7 \times 10^{-6} \sim 2888.0 \times 10^{-6}$, 其中 Ce 占到近 50%, 北美页岩标准化后具有显著的 Ce 正异常, 稀土模式整体较平坦。从稀土配分模式和已有的 Nd 同位素特征研究, 富钴结壳显示亲陆壳属性。

(2) 富钴结壳 PGE 中的 Pt 含量最高 ($115.5 \times 10^{-9} \sim 1132.0 \times 10^{-9}$), 具有较高的 $(\text{Pt}/\text{Pd})_N$ 和 $(\text{Pt}/\text{Os})_N$ 值, Ir 与 Pt 及 Rh 与 Pt 显示良好相关性。经球粒陨石标准化后显示较一致 PGE 模式, 从 Os 到 Pt 逐渐富集, Pd 元素强烈亏损。

(3) 富钴结壳对海水中 REE 和 PGE 进行选择性吸收, 导致富钴结壳中形成显著的 Ce 正异常及较平坦的稀土模式, 以及形成高 Pt/Pd 值及独特的富钴结壳 PGE 模式。

致谢: 参加中国大洋 23 及 27 航次的科考队员付出了辛勤劳动, 匿名审稿专家为本文提出了宝贵的意见和建议, 在此一并感谢。

References

- Alibo, D. S., Nozaki, Y., 1999. Rare Earth Elements in Seawater: Particle Association, Shale-Normalization, and Ce Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4): 363–372. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00279-8
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the Elements: Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197–214. doi: 10.1016/0016-7037(89)90286-X
- Aplin, A., Michard, A., Albarede, F., 1986. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in Pacific Ferromanganese Encrustations and Nodules. *Earth and Planetary Science Letters*, 81(1): 7–14. doi: 10.1016/0012-821X(86)90096-8
- Bai, Z., Wang, Y., Jiang, B., et al., 2004. Occurrence Modes of REE in the Pacific Cobalt-Rich Crust. *Earth Science Frontiers*, 11(2): 387–392 (in Chinese with English abstract).
- Banakar, V.K., Hein, J.R., Rajan, R.P., et al., 2007. Platinum Group Elements and Gold in Ferromanganese Crusts from Afanasy-Nikitin Seamount, Equatorial Indian Ocean: Sources and Fractionation. *Journal of Earth System Science*, 116(1): 3–13. doi: 10.1007/s12040-007-0002-x
- Banner, J.L., 2004. Radiogenic Isotopes: Systematics and Applications to Earth Surface Processes and Chemical Stratigraphy. *Earth Science Reviews*, 65(3–4): 141–194. doi: 10.1016/S0012-8252(03)00086-2
- Barnes, S. J., Naldrett, A., Gorton, M., 1985. The Origin of the Fractionation of Platinum-Group Elements in Terrestrial Magmas. *Chemical Geology*, 53(3): 303–323. doi: 10.1016/0009-2541(85)90076-2
- Bau, M., Koschinsky, A., 2006. Hafnium and Neodymium Isotopes in Seawater and in Ferromanganese Crusts: the “Element Perspective”. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3): 952–961. doi: 10.1016/j.epsl.2005.09.067
- Bau, M., Koschinsky, A., 2009. 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. *Geochemical Journal*, 43(1): 37–47. doi: 10.2307/499121
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., et al., 1996. Comparison of the Partitioning Behaviours of Yttrium, Rare Earth Elements, and Titanium between Hydrogenetic Marine Ferromanganese Crusts and Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1709–1725. doi: 10.1016/0016-7037(96)00063-4
- Borisov, A., Palme, H., Spettel, B., 1994. Solubility of Palladium in Silicate Melts: Implications for Core Formation in the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 705–716. doi: 10.1016/0016-7037(94)90500-2
- Bu, W., 2008. Noble Gas Geochemistry of Ferromanganese Crust from Pacific Ocean and Their Significances for the Formation of Crusts (Dissertation). The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao (in Chinese with English abstract).
- Burton, K.W., Bourdon, B., Birck, J.L., et al., 1999. Osmium Isotope Variations in the Oceans Recorded by Fe-Mn Crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(1): 185–197. doi: 10.1016/S0012-821X(99)00139-9
- Byrne, R.H., Kim, K.H., 1990. Rare Earth Element Scavenging in Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2645–2656.
- Chu, X., Sun, M., Zhou, M., 2004. The Platinum-Group Element Geochemistry in Chemical Geodynamics. *Acta*

- Petrologica Sinica*, 17(1): 112—122 (in Chinese with English abstract).
- Cui, Y., Shi, X., Liu, J., et al., 2008. Effects of Phosphatization on the Elemental Association of Cobalt-Rich Crusts. *Geological Science and Technology Information*, 28(3): 61—67 (in Chinese with English abstract).
- Dale, C., Luguet, A., Macpherson, C., et al., 2008. Extreme Platinum-Group Element Fractionation and Variable Os Isotope Compositions in Philippine Sea Plate Basalts: Tracing Mantle Source Heterogeneity. *Chemical Geology*, 248(3): 213—238. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.11.007
- Frank, M., O'Nions, R.K., Hein, J.R., et al., 1999. 60 Myr Records of Major Elements and Pb-Nd Isotopes from Hydrogenous Ferromanganese Crusts: Reconstruction of Seawater Paleochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11—12): 1689—1708. doi: 10.1016/S0016—7037(99)00079—4
- Friedrich, G., Schmitzweichowski, A., 1980. Mineralogy and Chemistry of a Ferromanganese Crust from a Deep-Sea Hill, Central Pacific, Valdivia Cruise Va 13/2. *Marine Geology*, 37(1—2): 71—90. doi: 10.1016/0025—3227(80)90012—2
- Fu, Y.Z., Peng, J.T., Qu, W.J., et al., 2005. Os Isotopic Compositions of a Cobalt-Rich Ferromanganese Crust Profile in Central Pacific. *Chinese Science Bulletin*, 50(18): 2106—2112. doi: 10.1360/982004—348
- Gannoun, A., Burton, K., Parkinson, I., et al., 2007. The Scale and Origin of the Osmium Isotope Variations in Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3): 541—556. doi: 10.1016/j.epsl.2007.05.014
- Gromet, L.P., Dymer, R.F., Haskin, L.A., et al., 1984. The “North American Shale Composition”: Its Complication, Major and Trace Element Characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469—2482. doi: 10.1016/0016—7037(84)90298—9
- Halbach, P., Heibisch, U., Scherhag, C., 1981. Geochemical Variations of Ferromanganese Nodules and Crusts from Different Provinces of the Pacific-Ocean and Their Genetic-Control. *Chemical Geology*, 34(1—2): 3—17. doi: 10.1016/0009—2541(81)90067—X
- Halbach, P., Kriete, C., Prause, B., et al., 1989. Mechanisms to Explain the Platinum Concentration in Ferromanganese Seamount Crusts. *Chemical Geology*, 76(1—2): 95—106. doi: 10.1016/0009—2541(89)90130—7
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare Earth Elements in Pore Waters of Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1265—1279.
- doi: 10.1016/j.gca.2003.09.012
- He, G., 2006. A Comparison Study of the Geology, Geochemistry and Metallogenetic Mechanism of Polymetallic Nodules and Cobalt-Rich Crusts from the Pacific Ocean (Dissertation). Sun Yat-Sen University, Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- He, G., Sun, X., Yang, S., et al., 2006. Platinum Group Elements(PGE) Geochemistry of Polymetallic Nodules in CC Zone, East Pacific Ocean. *Mineral Deposits*, 25(2): 164—174 (in Chinese with English abstract).
- Hein, J.R., Schwab, W.C., Davis, A., 1988. Cobalt and Platinum-Rich Ferromanganese Crusts and Associated Substrate Rocks from the Marshall Islands. *Marine Geology*, 78(3—4): 255—283. doi: 10.1016/0025—3227(88)90025—1
- Hein, J.R., Yeh, H.W., Gunn, S.H., et al., 1993. Two Major Cenozoic Episodes of Phosphogenes is Records in Equatorial Pacific Seamount Deposits. *Paleoceanography*, 8(2): 293—311. doi: 10.1029/93PA00320
- Hodge, V.F., Stallard, M., Koide, M., et al., 1985. Platinum and the Platinum Anomaly in the Marine Environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 72(2): 158—162. doi: 10.1016/0012—821X(85)90002—0
- Jiang, X.J., Lin, X.H., Yao, D., et al., 2011. Enrichment Mechanisms of Rare Earth Elements in Marine Hydrogenous Ferromanganese Crusts. *Science China-Earth Sciences*, 54(2): 197—203. doi: 10.1007/s11430—010—4070—4
- Klemm, V., Frank, M., Levasseur, S., et al., 2008. Seawater Osmium Isotope Evidence for a Middle Miocene Flood Basalt Event in Ferromanganese Crust Records. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(1—2): 175—183. doi: 10.1016/j.epsl.2008.06.028
- Klemm, V., Levasseur, S., Frank, M., et al., 2005. Osmium Isotope Stratigraphy of a Marine Ferromanganese Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1—2): 42—48. doi: 10.1016/j.epsl.2005.07.016
- Koppers, A.A.P., Staudigel, H., 2005. Asynchronous Bends in Pacific Seamount Trails: A Case for Extensional Volcanism. *Science*, 307(5711): 904—907. doi: 10.1126/science.1107260
- Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Pringle, M.S., et al., 2003. Short-Lived and Discontinuous Intraplate Volcanism in the South Pacific: Hot Spots or Extensional Volcanism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(10): 1—49. doi: 10.1029/2003GC000533
- Koschinsky, A., Hein, J.R., 2003. Uptake of Elements from Seawater by Ferromanganese Crusts: Solid-Phase Associations and Seawater Speciation. *Marine Geology*, 198(3—4): 331—351. doi: 10.1016/S0025—3227(03)00122—1

- Koschinsky, A., Stascheit, A., Bau, M., et al., 1997. Effects of Phosphatization on the Geochemical and Mineralogical Composition of Marine Ferromanganese Crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19): 4079—4094.
- Lécuyera, C., Reynardb, B., Grandjean, P., 2004. Rare Earth Element Evolution of Phanerozoic Seawater Recorded in Biogenic Apatites. *Chemical Geology*, 204 (1—2): 63—102. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.11.003
- Li, J., Fang, N., Qu, W., et al., 2008. Os Isotope Dating and Growth Hiatuses of Co-Rich Crust from Central Pacific. *Science China Earth Sciences*, 51 (10): 1452—1459. doi: 10.1007/s11430-008-0100-x
- Ling, H.F., Burton, K.W., ONions, R.K., et al., 1997. Evolution of Nd and Pb Isotopes in Central Pacific Seawater from Ferromanganese Crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146 (1—2): 1—12. doi: 10.1016/S0012—821X(96)00224-5
- Ma, W., Yang, K., Bao, G., et al., 2014. Spatial Distribution Study of Cobalt-Rich Crust Ore Formation on the Central Pacific Seamount. *Acta Oceanologica Sinica*, 36 (7): 77—89 (in Chinese with English abstract).
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The Composition of Earth. *Chemical Geology*, 120: 223—253.
- Müller, R.D., Sdrolias, M., Gaina, C., et al., 2008. Age, Spreading Rates, and Spreading Asymmetry of the World's Ocean Crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9 (4): 1—42. doi.org/10.1029/2007GC001743
- Nozaki, Y., 1997. A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific. *EOS Transactions*, 78: 221—221. doi: 10.1029/97EO00148
- O'Nions, R.K., Frank, M., von Blanckenburg, F., et al., 1998. Secular Variation of Nd and Pb Isotopes in Ferromanganese Crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 155 (1—2): 15—28. doi: 10.1016/S0012—821X(97)00207-0
- Pan, J., Liu, S., Luo, Z., et al., 2007. Modes of Occurrence and Characteristics of Phosphorates on Pacific Guyots and Their Genetic Significance. *Mineral Deposits*, 26 (2): 195—203 (in Chinese with English abstract).
- Pan, J., Liu, S., Yang, Y., et al., 2002. Research on Geochemical Characteristics of Major, Trace and Rare-Earth Elements in Phosphates from the West Pacific Seamounts. *Geological Review*, 48 (5): 534—541 (in Chinese with English abstract).
- Piper, D. Z., 1974. Rare Earth Elements in Ferromanganese Nodules and Other Marine Phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 (7): 1007—1022.
- Ravizza, G., 1993. Variations of the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ Ratio of Seawater Over the Past 28 Million Years as Inferred from Metalliferous Carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 118 (1): 335—348. doi: 10.1016/0012—821X(93)90177-B
- Ravizza, G., Peucker-Ehrenbrink, B., 2003. Chemostratigraphic Evidence of Deccan Volcanism from the Marine Osmium Isotope Record. *Science*, 302 (5649): 1392—1395. doi: 10.1126/science.1089209
- Ren, M., Sun, Y., Wang, C.Y., et al., 2015. Determination of Platinum-Group Elements in Geological Samples by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Combined with Sulfide Fire Assay Pre-concentration. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40 (1): 67—83. doi: 10.1111/j.1751—908X.2015.00349.x
- Ren, J., He, G., Yao, H., et al., 2016. The Effects of Phosphatization on the REY of Co-Rich Fe-Mn Crusts. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35: Accept (in Chinese with English abstract).
- Ren, J., Yao, H., Zhu, K., et al., 2015. Enrichment Mechanisms of Rare Earth Elements and Yttrium for Deep-Sea Mud from Clarion-Clipperton Region, East Pacific Ocean. *Earth Science Frontiers*, 22: 200—211 (in Chinese with English abstract).
- Ren, J., Yao, H., Zhu, K., et al., 2013. Geochemical Characteristics and Its Geological Implications for Cobalt-Rich Crust in West Pacific Ocean. *Geological Review*, 59 (S): 1248—1249 (in Chinese).
- Ren, X., 2005. The Metallogenesis System of Co-Rich Manganese Crust in Western Pacific (Dissertation). The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao (in Chinese with English abstract).
- Ren, X., Shi, X., Zhu, A., et al., 2011. Existing Phase of Rare Earth Elements in Co-Rich Fe-Mn Crusts from Seamount MK of Magellan Seamount Cluster. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41 (3): 707—714 (in Chinese with English abstract).
- Reusch, D. N., Ravizza, G., Maasch, K. A., et al., 1998. Miocene Seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Ratios Inferred from Metalliferous Carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 160 (1): 163—178. doi: 10.1011/j.1751—908X.2015.00349.x
- Sawlowicz, Z., 1993. Iridium and Other Platinum-Group Elements as Geochemical Markers in Sedimentary Environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104 (1): 253—270. doi: 10.1016/0031—0182(93)90136-7

- Shields, G. A., Webb, G. E., 2004. Has the REE Composition of Seawater Changed over Geological Time? *Chemical Geology*, 204(1–2): 103–107. doi: 10.1016/j.chemgeo. 2003.09.010
- Stuben, D., Glasby, G. P., Eckhardt, J. D., et al., 1999. Enrichments of Platinum-Group Elements in Hydrogenous, Diagenetic and Hydrothermal Marine Manganese and Iron Deposits. *Exploration and Mining Geology*, 8(3–4): 233–250.
- Sun, S. S., McDonough, W., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society, Special Publications, London*, 42(1): 313–345.
- Sun, X., Xue, T., He, G., et al., 2006. Platinum Group Elements (PGE) and Os Isotopic Geochemistry of Ferromanganese Crusts from Pacific Ocean Seamounts and Their Constraints on Genesis. *Acta Petrologica Sinica*, 22(12): 3014–3026 (in Chinese with English abstract).
- Taufen, P. M., Marchetto, C. M., 1989. Tropical Weathering Control of Ni, Cu, Co, and Platinum Group Element Distributions at the O'Toole Ni-Cu Sulphide Deposit, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 32(1): 185–197.
- Van De Flierdt, T., Frank, M., Lee, D. C., et al., 2004. New Constraints on the Sources and Behavior of Neodymium and Hafnium in Seawater from Pacific Ocean Ferromanganese Crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3827–3843. doi: 10.1016/j.gca.2004.03.009
- Wedepohl, K. H., 1995. The Composition of the Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232. doi: 10.1016/0016-7037(95)00038-2
- Wood, S. A., Vlassopoulos, D., 1990. The Dispersion of Pt, Pd and Au in Surficial Media about Two PGE-Cu-Ni Prospects in Quebec. *The Canadian Mineralogist*, 28(3): 649–663.
- Zhang, F., Zhang, W., Ren, X., et al., 2015. Resource Estimation of Co-Rich Crust of Seamounts in the Three Oceans. *Haiyang Xuebao*, 37(1): 1–11 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, K., Ren, J., Wang, H., et al., 2015. Enrichment Mechanism of REY and Geochemical Characteristics of REY-Rich Pelagic Clay from the Central Pacific. *Earth Science*, 40(6): 1052–1060 (in Chinese with English abstract).
- 卜文瑞, 2008. 太平洋富钴结壳稀有气体地球化学特征及其成矿指示意义(博士学位论文). 青岛: 中国科学院海洋研究所.
- 储雪蕾, 孙敏, 周美夫, 2001. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学. *岩石学报*, 17(1): 112–122.
- 崔迎春, 石学法, 刘季花, 等, 2008. 磷酸盐化作用对富钴结壳元素相关性的影响. *地质科技情报*, 27(3): 61–67.
- 何高文, 2006. 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研究(博士学位论文). 广州: 中山大学.
- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等, 2006. 东太平洋CC区多金属结核铂族元素(PGE)地球化学及其意义. *矿床地质*, 25(2): 164–174.
- 刘永刚, 杜德文, 李钟山, 等, 2009. 太平洋CC区及周边多金属结核分布及资源量预测. *海洋科学进展*, 27(3): 342–350.
- 马维林, 杨克红, 包更生, 等, 2014. 中太平洋海山富钴结壳成矿的空间分布规律研究. *海洋学报*, 36(7): 77–89.
- 潘家华, 刘淑琴, 罗照华, 等, 2007. 太平洋海山磷酸盐的产生、特征及成因意义. *矿床地质*, 26(2): 195–199.
- 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等, 2002. 西太平洋海山磷酸盐的常量微量和稀土元素地球化学研究. *地质论评*, 48(5): 534–541.
- 任江波, 何高文, 姚会强, 等, 2016. 磷酸盐化对富钴结壳稀土元素的影响. *海洋地质与第四纪地质*, 录用.
- 任江波, 姚会强, 朱克超, 等, 2013. 西太平洋海山区富钴结壳的稀土元素特征及其意义. *地质论评*, 59(增刊): 1248–1249.
- 任江波, 姚会强, 朱克超, 等, 2015. 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. *地学前缘*, 22(2): 200–211.
- 任向文, 2005. 西太平洋富钴结壳成矿系统(博士学位论文). 青岛: 中国科学院海洋研究所.
- 任向文, 石学法, 朱爱美, 等, 2011. 麦哲伦海山群MK海山富钴结壳稀土元素的赋存相态. *吉林大学学报(地球科学版)*, 41(3): 707–714.
- 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等, 2006. 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. *岩石学报*, 22(12): 3014–3026.
- 张富元, 章伟艳, 任向文, 等, 2015. 全球三大洋海山钴结壳资源量估算. *海洋学报*, 37(1): 88–105.
- 张富元, 章伟艳, 朱克超, 等, 2011. 太平洋海山钴结壳资源量估算. *地球科学*, 37(1): 1–11.
- 朱克超, 任江波, 陆红锋, 等, 2015. 太平洋中部富REY的深海粘土的地球化学特征及REY富集机制. *地球科学*, 40(6): 1052–1060.

附中文参考文献

白志民, 王英滨, 姜波, 等, 2004. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态. *地学前缘*, 11(2): 387–392.