

麦哲伦海山群富钴结壳元素地球化学 特征及赋存状态*

高晶晶^{1, 2, 3} 刘季花^{1, 2, 3} 张辉^{1, 2, 3} 闫仕娟^{1, 2, 3} 汪虹敏^{1, 2, 3}

(1. 自然资源部第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室 山东青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室 山东青岛 266237; 3. 山东省深海矿产资源开发重点实验室(筹) 山东青岛 266061)

摘要 为探究大洋富钴结壳的元素地球化学特征和赋存状态,以西太平洋麦哲伦海山群 5 个富钴结壳样品为研究对象,通过 X 射线衍射法、等离子体发射光谱法、等离子体质谱法及相态分析手段,分析了富钴结壳的矿物组成、主量元素和稀土元素含量。结果表明,富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿,次要矿物包括石英、斜长石和钾长石,同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。富钴结壳样品中 Mn 和 Fe 含量最高, Mn 为 16.87%~26.55%, Fe 为 14.34%~18.08%。富钴结壳明显富集稀土元素,其稀土总量为 1 287~2 000 $\mu\text{g/g}$, Ce 含量为 632~946 $\mu\text{g/g}$, 约占稀土总量的 50%; 轻稀土含量为 1 037~1 604 $\mu\text{g/g}$, 重稀土含量为 249~395 $\mu\text{g/g}$, 轻稀土元素明显高于重稀土元素。稀土元素配分模式呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常,具有 Ce 富集特征。麦哲伦海山群富钴结壳是水成沉积成因,基本没有受到海底热液活动和成岩作用的影响。元素赋存状态与其矿物相密切相关, Na、K、Ca、Mg 和 Sr 主要赋存于碳酸盐相, Mn、Ba、Co 和 Ni 主要赋存于锰氧化物相, Fe、Al、P、Ti、Cu、Pb、V、Zn、Zr 和 REE 主要赋存于铁氧化物相, 部分 Al 和 K 赋存于残渣态。该研究对于西太平洋麦哲伦海山群富钴结壳的成矿理论研究提供了科学依据。

关键词 麦哲伦海山群; 富钴结壳; 地球化学; 赋存状态

中图分类号 P736 doi: 10.11693/hyhz20220600149

大洋富钴结壳和深海多金属结核同属于多金属铁锰氧化物矿产资源类型,它们都是现代海洋中最具潜在经济价值的矿产类型之一,对它们的调查和研究早已为各国研究者所关注(Hein *et al.*, 2016; Halbach *et al.*, 2017; Belkin *et al.*, 2021; Zhong *et al.*, 2021)。相比于深海多金属结核,大洋富钴结壳更富含 Co、Ni、Cu、稀土元素(REE)和铂族元素(PGE)等多种战略金属元素(Marino *et al.*, 2017; Jiang *et al.*, 2020; Gueguen *et al.*, 2021; Josso *et al.*, 2021), 具有巨大的经济价值和开发潜力。富钴结壳生长速率非常缓慢,一般为 1~6 mm/Ma, 并且其生长过程穿越整个新生代,因此,富钴结壳记录了新生代古海洋环境的变迁过程(Goto *et al.*, 2017; Josso *et al.*, 2019, 2020;

Konstantinova *et al.*, 2020)。

目前,大洋富钴结壳的调查与研究积累了大量数据和资料,主要体现在物质组成、分布特征及成因机制等方面(Azami *et al.*, 2018; Zawadzki *et al.*, 2018; Knaack *et al.*, 2021; Sousa *et al.*, 2021), 这些成果为富钴结壳的深入调查和研究奠定了基础。关于富钴结壳中元素地球化学研究,大多是通过全岩化学分析,对元素与 Fe、Mn、Si、P 等进行相关性研究,但在元素赋存状态方面则相对薄弱。通常,根据富钴结壳中矿物相种类,元素一般赋存于锰氧化物相、铁氧化物相、碳氟磷灰石(CFA)相、碎屑矿物相(铝硅酸盐矿物相)以及生物成因相等矿物相态中(Khanchuk *et al.*, 2015; Mikhailik *et al.*, 2017; Prakash *et al.*, 2020)。

* 崂山实验室科技创新项目, LSKJ202203602 号; 国家自然科学基金项目, 40976038 号; 国际海域资源调查开发“十三五”资源环境课题, DY135-C1-1-04 号。高晶晶, 工程师, E-mail: gaojingjing8@163.com

收稿日期: 2022-06-05, 收修改稿日期: 2022-07-18

Bau 等(2009)通过选择性淋滤实验发现, 在未磷酸盐化富钴结壳中, 大约 61.73%~81.63%的稀土元素主要富集于铁氧化物态中, 少量(14.07%~34.05%)富集于锰氧化物态中。Mohwinkel 等(2014)对中太平洋主要结壳区(PCZ)未磷酸盐化铁锰结壳研究发现, 稀土元素的富集主要受到铁氧化物态的影响, 而锰氧化物态的影响较小。Koschinsky 等(2020)对太平洋海山区铁锰结壳研究发现, 未磷酸盐化结壳中稀土元素主要富集于铁氧化物态, 而磷酸盐化结壳中稀土元素主要富集于残渣态。这些研究成果均反映出富钴结壳具有多源性成矿特点。

虽然大洋富钴结壳的元素赋存状态研究取得了一些成果, 但赋存相态尚无最终定论, 并未对全部主量元素和稀土元素赋存相态进行系统地对比研究。本文针对富钴结壳元素赋存状态研究相对薄弱的现状提出研究思路, 选取西太平洋麦哲伦海山群富钴结壳样品为研究对象, 旨在解决富钴结壳的元素赋存状态问题, 为我国富钴结壳资源综合评价和选矿工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理方法

选择西太平洋麦哲伦海山群的富钴结壳样品 MD09、CD16、CD70、WD11 和 WD18。样品具体情况如下: (1) MD09 由“大洋一号”考察船在执行大洋

DY105-11 航次时用拖网取得, 水深 2 075 m, 样品为板状结壳, 表面葡萄体状突起, 致密, 黑褐色, 未见基岩。(2) CD16 由“大洋一号”考察船在执行大洋 DY105-16A 航次时用拖网取得, 水深 1 838 m, 样品为板状结壳, 表面葡萄体状突起, 致密, 褐黑色, 基岩为角砾岩;(3) CD70 由“向阳红 09 号”考察船在执行大洋 DY125-31(III)航次时用载人潜器取得, 水深 2 722 m, 样品为砾状结壳, 表面鲕粒状突起, 致密, 褐黑色, 核心为角砾岩;(4) WD11 由“大洋一号”考察船在执行大洋 DY105-17B 航次时用浅钻取得, 水深 2 397 m, 样品为板状结壳, 表面葡萄体状突起, 致密, 黑褐色, 未见基岩;(5) WD18 由“海洋六号”考察船在执行大洋 DY135-51 航次时用规模取样器取得, 水深 1 747 m, 样品为砾状结壳, 表面鲕粒状突起, 疏松, 褐黑色, 未见核心。麦哲伦海山群富钴结壳样品具体采样站位置如图 1 所示。用不锈钢刀分取富钴结壳上层 0~1 cm 新壳层样品, 分别标记为 MD09、CD16、CD70、WD11 和 WD18, 用玛瑙研钵研磨至 200 目, 置于干净的样品袋中, 备用。

1.2 样品中主量元素和稀土元素测试方法

称取样品(50.00±0.50) mg 于溶样内胆中, 加入 1.0 mL 硝酸、1.0 mL 盐酸、1.0 mL 氢氟酸, 加盖封闭后于 190 °C 烘箱保持 48 h。冷却后于 150 °C 电热板上蒸至湿盐状, 加入 1.0 mL 硝酸蒸干(以除去残余的盐酸和氢氟酸)后, 再加入体积分数为 20%的盐酸

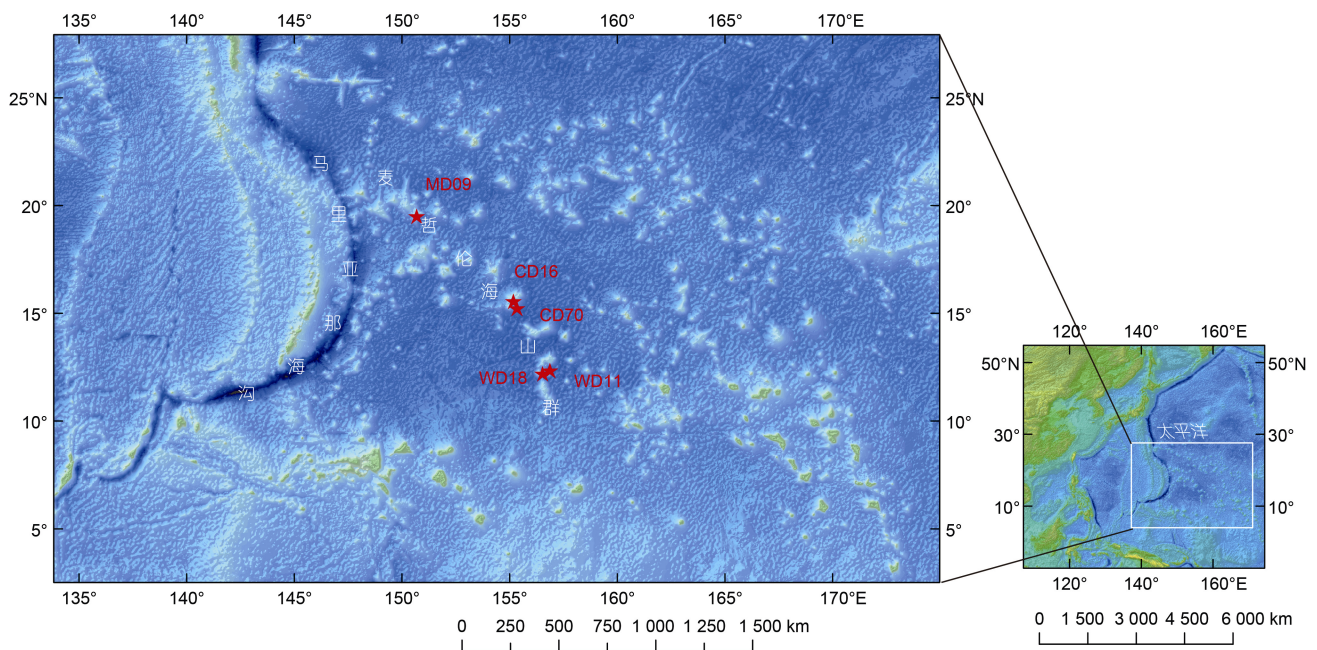


图 1 富钴结壳样品采集站位图

Fig.1 The sampling location of cobalt-rich crusts

溶液 3.0 mL、1.0 $\mu\text{g/g}$ 铈内标溶液 0.5 mL, 加盖封闭后于 150 °C 烘箱保持 8 h。冷却后用体积分数为 2% 的硝酸溶液定容至 50 g, 摇匀备测。常量元素用等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Thermo 公司, iCAP6300 型) 测定, 稀土元素用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, 美国 Thermo 公司, X series 2 型)测定。分析过程中用国家标准物质 GBW07337、GBW07338 和 GBW07339 监控数据质量, 保证元素相对误差均在 5% 以内, 回收率均在 90%~110%。样品测试工作在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

1.3 样品中元素相态分析方法

根据文献 Koschinsky 等(1995, 2003)中选择性化学淋滤方法, 对富钴结壳样品进行分级提取实验, 步骤如下: (1) 吸附态的离子和碳酸盐相: 准确称取 1 g 样品, 加入 1 mol/L 醋酸缓冲溶液(pH=2.5) 30 mL, 室温下振荡 5 h, 提取液经离心分离后备测; (2) 锰氧化物相: 将步骤(1)的残渣加入 0.1 mol/L 盐酸羟胺(pH=3.7) 175 mL, 室温下振荡 20 h, 提取液经离心分离后备测; (3) 铁氧化物相: 将步骤(2)的残渣加入 0.2 mol/L 草酸和草酸铵缓冲溶液(pH=3.5) 175 mL, 室温下振荡 20 h, 提取液经过离心分离后备测; (4) 残渣态: 将步骤(3)的残渣转移至溶样内胆中, 常量元素和稀土元素按 1.2 测试方法进行分析。分析过程中控制各个相态提取液中常量元素和稀土元素回收率均在 90%~110%, 相对误差均小于 10%。

分析过程中所用的醋酸、盐酸羟胺、草酸和草酸铵均为优级纯, 所用的硝酸、盐酸、氢氟酸均经二次亚沸蒸馏所得, 分析用水均为二次去离子水。

1.4 样品矿物相鉴定方法

将富钴结壳粉末样品置入专用载样杯中, 压成薄片, 利用 X 射线粉晶衍射仪(D/MAX2500HB+/PC 型, 日本理学公司)进行扫描分析。X 射线粉晶衍射分析工作在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 麦哲伦海山群富钴结壳的矿物学特征

对麦哲伦海山群富钴结壳样品进行了矿物鉴定分析, 其 XRD 图谱如图 2 所示。结果显示, 富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿(V)。富钴结壳样品并没有发现铁结晶矿物的衍射峰, 但是衍射谱线的背景值却较强, 结合化学分析结果推断, 富钴结壳含有大量非晶态铁氧/氢氧化物($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Hein *et al.*, 2000)。通常, 亚氧化或者微还原环境有利于成岩型铁锰氧化物的生长, 以结晶程度较高的钡镁锰矿和针铁矿矿物为主; 而强氧化环境有利于水成型铁锰氧化物的生长, 以结晶程度较差的水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物矿物为主(杨胜雄等, 2016)。因此, 样品中水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物的出现, 推断麦哲伦海山群富钴结壳为水成沉积成因。

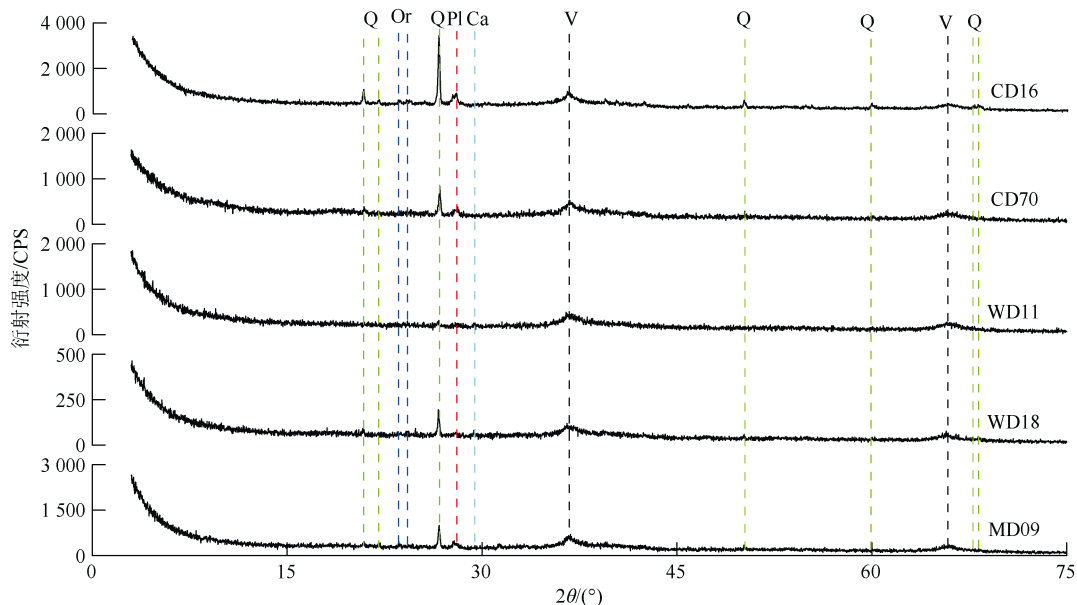


图 2 富钴结壳样品 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction analysis of the cobalt-rich crusts
注: V: 水羟锰矿; Q: 石英; Pl: 斜长石; Or: 钾长石; Ca: 方解石

富钴结壳样品主要碎屑矿物有石英(Q)、斜长石(Pl)和钾长石(Or)。石英含量的多少可以用来表示陆源碎屑物质对富钴结壳生长环境的影响(Hein, 2004)。样品中石英和长石含量较多, 这说明富钴结壳在此生长时期接受了较多的陆源碎屑物质。另外, 作为磷酸盐化事件记录的碳氟磷灰石(CFA)(Koschinsky *et al*, 1997), 没有在富钴结壳样品中出现, 这说明富钴结壳在此生长时期没有受到磷酸盐化作用的影响。

因此, 麦哲伦海山群富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物有石英、斜长石和钾长石,

同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物, 其矿物相可以分为锰矿物相、铁矿物相和碎屑矿物相。

2.2 麦哲伦海山群富钴结壳主量元素地球化学特征

麦哲伦海山群富钴结壳样品的主量元素含量见表 1。结果显示, 在主量元素中, Mn 和 Fe 含量最高, 其中, Mn 含量为 16.87%~26.55%, 平均值 21.34%; Fe 含量为 14.34%~18.08%, 平均值 16.62%。其次是 CaO、Al₂O₃、Na₂O、MgO、TiO₂、P₂O₅ 和 K₂O, 含量为 0.54%~3.87%。再次是 Ba、Co、Ni、Pb、Sr 和 Cu, 含量为 0.06%~0.92%。最后是 V、Zn 和 Zr, 含量为 471~681 μg/g。

表 1 富钴结壳样品中主量元素含量
Tab. 1 The major elements contents of cobalt-rich crusts

样品号	Fe /%	Mn /%	Al ₂ O ₃ /%	CaO /%	K ₂ O /%	MgO /%	Na ₂ O /%	P ₂ O ₅ /%	TiO ₂ /%	Ba %
CD16	15.90	16.87	3.34	2.66	0.76	1.61	2.48	0.80	1.70	0.10
CD70	18.08	22.95	1.93	3.26	0.86	2.08	2.55	0.88	1.76	0.14
WD11	17.12	26.55	1.03	3.87	0.65	2.00	2.34	0.97	1.89	0.15
WD80	17.66	22.77	1.69	3.60	0.63	1.92	2.36	0.96	1.48	0.13
MD09	14.34	17.55	2.09	2.31	0.54	1.54	1.85	0.87	1.22	0.11
最小值	14.34	16.87	1.03	2.31	0.54	1.54	1.85	0.80	1.22	0.10
最大值	18.08	26.55	3.34	3.87	0.86	2.08	2.55	0.97	1.89	0.15
平均值	16.62	21.34	2.02	3.14	0.69	1.83	2.32	0.90	1.61	0.13
样品号	Co /%	Cu /%	Ni /%	Pb /%	Sr /%	V /(μg/g)	Zn /(μg/g)	Zr /(μg/g)	Mn /Fe	CaO /P ₂ O ₅
CD16	0.42	0.09	0.29	0.13	0.11	538	471	583	1.06	3.31
CD70	0.71	0.10	0.50	0.18	0.15	646	645	659	1.27	3.68
WD11	0.92	0.10	0.55	0.16	0.16	681	632	610	1.55	3.97
WD80	0.65	0.06	0.46	0.16	0.15	677	592	591	1.29	3.76
MD09	0.39	0.07	0.36	0.14	0.12	513	547	488	1.22	2.66
最小值	0.39	0.06	0.29	0.13	0.11	513	471	488	1.06	2.66
最大值	0.92	0.10	0.55	0.18	0.16	681	645	659	1.55	3.97
平均值	0.62	0.09	0.43	0.15	0.14	611	577	586	1.28	3.48

富钴结壳样品 CaO/P₂O₅ 比值为 2.66~3.97, 平均值为 3.48。当太平洋海山富钴结壳的 CaO/P₂O₅ 比值小于 2 时(任江波等, 2016), 富钴结壳受到了磷酸盐化事件的影响。而样品中 CaO/P₂O₅ 比值均大于 2, 这说明富钴结壳均未发生磷酸盐化作用。富钴结壳样品 Mn/Fe 比值为 1.06~1.55, 平均值为 1.28。当海底铁锰矿床 Mn/Fe 比值大于 2.5 为成岩型, Mn/Fe 比值小于 2.5 为水成型(Halbach *et al*, 1983)。而样品中 Mn/Fe 比值均小于 2.5, 这说明富钴结壳是水成沉积成因。此外, 富钴结壳成因类型 Mn-Fe-Co+Cu+Ni 三角判别

图(图 3)显示, 投点均位于水成作用区(Bonatti *et al*, 1972), 这说明麦哲伦海山群富钴结壳为水成沉积成因, 基本没有受到海底热液活动和成岩作用的影响。

2.3 麦哲伦海山群富钴结壳稀土元素地球化学特征

麦哲伦海山群富钴结壳样品中稀土元素含量如表 2 所示。结果显示, 富钴结壳的稀土元素明显富集, 稀土总量为 1 287~2 000 μg/g, 平均值 1 673 μg/g。在所有稀土元素中, Ce 含量明显高于其他稀土元素, Ce 含量为 632~946 μg/g, 平均值 774 μg/g, 约占稀土总量的 50%, 富 Ce 是富钴结壳稀土元素的明显特征。

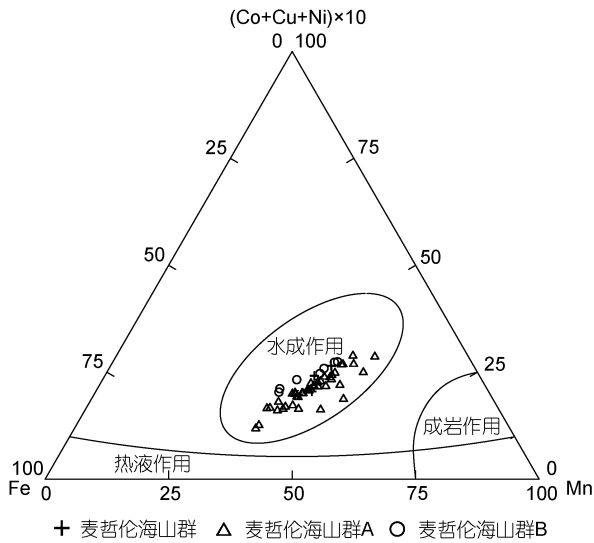


图3 富钴结壳成因三角判别图(改自 Bonatti *et al.*, 1972)
Fig.3 The ternary discrimination diagram of cobalt-rich crusts
(modified from Bonatti *et al.*, 1972)
注: 麦哲伦海山群 A 数据引自任向文等(2011), 麦哲伦海山群 B
数据引自杨胜雄等(2016)

轻稀土含量为 1 037~1 604 $\mu\text{g/g}$, 重稀土含量为 249~395 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 比值 3.20~4.16, 轻稀土元素明显高于重稀土元素, 表现出轻稀土富集特征。Y/Ho 比值为 17.4~20.4, 均小于海底热液流体(47~93)的范围(何高文等, 2011)。太平洋未磷酸盐化富钴结壳 Y/Ho 在 17~22 之间(何高文等, 2011), 这说明富钴结壳样品均未发生磷酸盐化作用。

麦哲伦海山群富钴结壳的稀土元素进行北美页岩标准化, 其配分曲线见图 4。结果显示, 虽然富钴结壳样品之间稀土元素含量差别较大, 但稀土元素配分曲线总体上呈平行分布, 配分模式基本一致, 表明控制稀土元素的地球化学行为过程是一致的。La_N/Yb_N 比值为 0.86~0.99, 这说明稀土元素配分曲线总体上呈平缓状, 无明显斜率。铈异常 δCe 为 1.37~1.67, δCe 均大于 1, 表现为明显 Ce 正异常, 具有 Ce 富集特征; 铕异常 δEu 为 0.99~1.02, δEu 接近 1, 表现为 Eu 无异常。

表 2 富钴结壳样品中稀土元素含量
Tab.2 REE contents of cobalt-rich crusts

样品号	La /($\mu\text{g/g}$)	Ce /($\mu\text{g/g}$)	Pr /($\mu\text{g/g}$)	Nd /($\mu\text{g/g}$)	Sm /($\mu\text{g/g}$)	Eu /($\mu\text{g/g}$)	Gd /($\mu\text{g/g}$)	Tb /($\mu\text{g/g}$)	Dy /($\mu\text{g/g}$)	Ho /($\mu\text{g/g}$)	Er /($\mu\text{g/g}$)	Tm /($\mu\text{g/g}$)
CD16	188	632	35.3	145	29.3	7.56	36.1	5.54	33.0	6.95	20.4	3.06
CD70	285	889	56.6	227	46.8	11.1	50.9	7.82	50.3	10.1	28.9	3.97
WD11	302	946	58.9	239	47.6	11.5	53.6	8.11	54.0	10.8	31.5	4.41
WD77	249	756	46.1	189	38.2	9.32	43.4	6.57	44.1	9.11	26.9	3.71
WD80	228	648	46	204	40.65	10.73	53.94	7.61	46.40	9.34	27.35	3.84
最小值	188	632	35.3	145	29.3	7.56	36.1	5.54	33.0	6.95	20.4	3.06
最大值	302	946	58.9	239	47.6	11.5	53.9	8.11	54.0	10.8	31.5	4.41
平均值	250	774	48.5	201	40.5	10.04	47.6	7.13	45.6	9.27	27.0	3.80
样品号	Yb /($\mu\text{g/g}$)	Lu /($\mu\text{g/g}$)	Y /($\mu\text{g/g}$)	REE /($\mu\text{g/g}$)	LREE /($\mu\text{g/g}$)	HREE /($\mu\text{g/g}$)	LREE /HREE	Y /Ho	La _N /Yb _N	δCe	δEu	
CD16	20.4	3.17	121	1287	1037	249	4.16	17.4	0.89	1.67	1.02	
CD70	27.8	4.19	196	1896	1515	380	3.99	19.4	0.99	1.52	0.99	
WD11	30.8	4.56	198	2000	1604	395	4.06	18.2	0.95	1.53	1.00	
WD77	26.3	4.04	186	1637	1288	350	3.68	20.4	0.92	1.52	1.01	
WD80	25.6	3.86	190	1545	1177	368	3.20	20.4	0.86	1.37	1.01	
最小值	20.4	3.17	121	1287	1037	249	3.20	17.4	0.86	1.37	0.99	
最大值	30.8	4.56	198	2000	1604	395	4.16	20.4	0.99	1.67	1.02	
平均值	26.2	3.96	178	1673	1324	349	3.82	19.2	0.92	1.52	1.01	

注: 轻稀土元素(LREE)=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu; 重稀土元素(HREE)=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu+Y; $\delta\text{Ce}=2\text{Ce}_N/(\text{La}_N+\text{Pr}_N)$, $\delta\text{Eu}=2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$, La_N, Ce_N, Pr_N, Sm_N, Eu_N, Gd_N, Yb_N, Y_N, Ho_N均为北美页岩标准化后的值; 北美页岩数据引自王中刚等(1989)

富钴结壳样品 δCe 与 Nd 相关性图和 δCe 与 Y_N/Ho_N 相关性图如图 5 所示。在图 5a 中, 富钴结壳

的 Nd > 100 × 10⁻⁶, δCe > 1, 呈现 Ce 正异常特征; 在图 5b 中, 富钴结壳的 δCe > 1, δY < 1, 呈现 Ce 正异常、

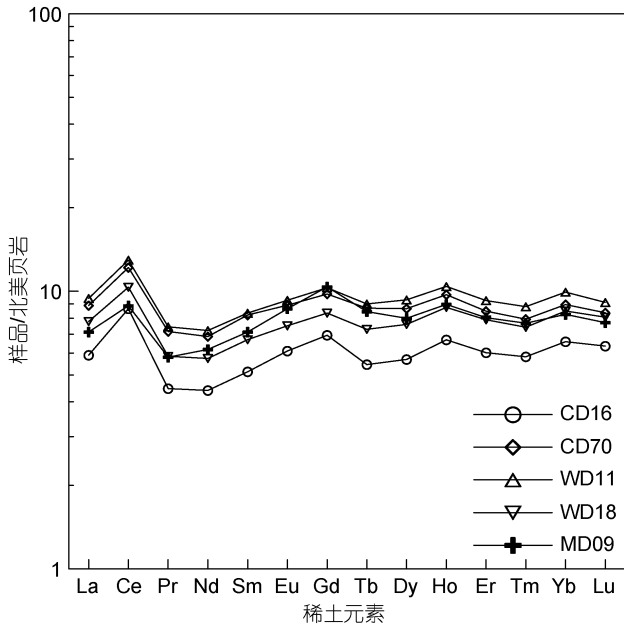


图 4 富钴结壳样品的稀土元素配分曲线图
Fig.4 REE distribution curves of cobalt-rich crusts

Y 负异常特征。因此, δCe 与 Nd 的相关点和 δCe 与 $\text{Y}_\text{N}/\text{Ho}_\text{N}$ 相关点均落在水成作用区(Bau *et al*, 2014),

远离热液作用区和成岩作用区, 这说明麦哲伦海山群富钴结壳是水成沉积成因, 基本没有受到海底热液活动和成岩作用的影响。

为了直观地反映麦哲伦海山群富钴结壳样品的稀土元素富集特征, 对富钴结壳样品与其他地质体如洋壳、陆壳、海山玄武岩、北美页岩、有孔虫核壳、海水和热液硫化物进行比较, 其富集倍数结果见表 3。用富集倍数(以 f 表示, 下同)来表示富钴结壳与其他地质体的元素含量比值。结果显示, 富钴结壳样品比其他地质体更富集稀土元素, 明显高于洋壳、陆壳、海山玄武岩、北美页岩、有孔虫核壳、海水和热液硫化物, 其富集倍数分别为 14、14、14、8、119、 6.4×10^7 和 4.3×10^5 。相比于其他稀土元素, Ce 的富集倍数最大, 分别为 22、20、26、11、141、 6.5×10^8 和 5.9×10^5 。由此可见, 富钴结壳的稀土元素对洋壳、陆壳、海山玄武岩、北美页岩和有孔虫核壳的富集倍数相当, 在 8~119 之间, 而对海水和热液硫化物的富集倍数明显偏大, 比海水高 7 个数量级, 比热液硫化物高 5 个数量级。因此, 相比于其他地质体, 麦哲伦海山群富钴结壳明显富集稀土元素。

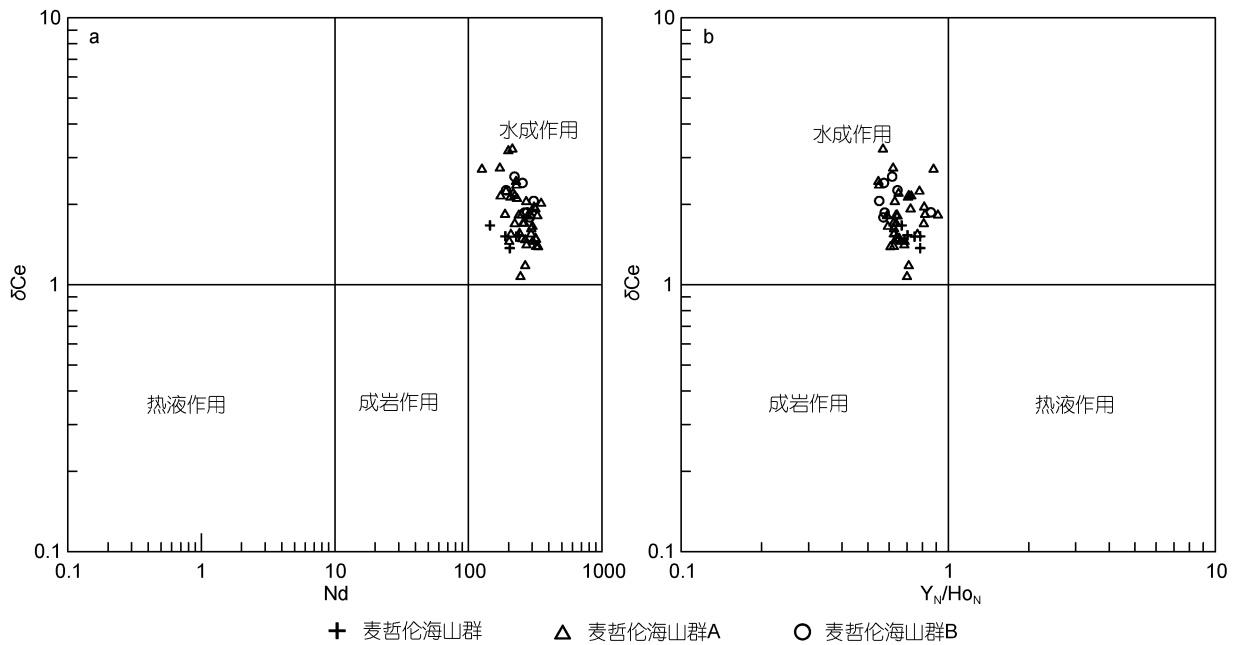


图 5 富钴结壳特征元素相关性图(改自 Bau *et al*, 2014)

Fig.5 Correlation diagram of cobalt-rich crusts (modified from Bau *et al*, 2014)

注: a. δCe 与 Nd 相关性; b. δCe 与 $\text{Y}_\text{N}/\text{Ho}_\text{N}$ 相关性; 麦哲伦海山群 A 数据引自任向文等(2011); 麦哲伦海山群 B 数据引自杨胜雄等(2016)

2.4 麦哲伦海山群富钴结壳元素赋存状态

对麦哲伦海山群富钴结壳元素的相关性关系进行了分析, 利用 SPSS 软件计算了元素的相关系数, 其相关系数矩阵如表 4 所示。结果显示, REE 与 Fe、

Mn、CaO、MgO、 P_2O_5 、 TiO_2 、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、Zr 有正相关性关系, REE 与 Al_2O_3 有负相关性关系; Mn 与 Fe、CaO、MgO、 P_2O_5 、 TiO_2 、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、Zr、REE 有正相关性

表 3 富钴结壳与其他地质体稀土元素含量比较
Tab.3 Comparison in REE content between cobalt-rich crusts and other geological bodies

地质体	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	REE
富钴结壳	250	774	48.5	201	40.5	10.04	47.6	7.13	45.6	9.27	27.0	3.80	26.2	3.96	178	1673
洋壳	18	35	4.8	20	4.8	1.1	4.6	0.8	3.7	—	2.3	—	1.9	—	22	119
陆壳	19	38	4.9	19	4.6	1	4.2	0.7	3.3	—	2	—	1.6	—	20	118
海山玄武岩	12	30.2	4.1	21	5	1.9	5.5	0.9	5.3	1	2.6	0.4	2	0.3	25	117
北美页岩	32	73	7.9	33	6	1.2	5.2	0.9	5.8	1	3.4	0.5	3.1	0.5	27	201
有孔虫核壳	3.8	5.5	—	3.5	1	0.2	—	0.1	—	—	—	—	0.3	—	—	14
海水	3.4	1.2	0.64	2.8	0.45	0.13	0.7	0.14	0.91	0.22	0.87	0.17	0.82	0.15	13.3	26
热液硫化物	0.568	1.32	—	0.868	0.187	0.542	0.17	—	0.123	—	0.0493	—	0.036	0.00441	—	3.87
<i>f</i> (洋壳)	14	22	10	10	8	9	10	9	12	—	12	—	14	—	8	14
<i>f</i> (陆壳)	13	20	10	11	9	10	11	10	14	—	14	—	16	—	9	14
<i>f</i> (海山玄武岩)	21	26	12	10	8	5	9	8	9	9	10	9	13	13	7	14
<i>f</i> (北美页岩)	8	11	6	6	7	8	9	8	8	9	8	8	8	8	7	8
<i>f</i> (有孔虫核壳)	66	141	—	57	41	50	—	71	—	—	—	—	87	—	—	119
<i>f</i> (海水)	74	645	76	72	90	77	68	51	50	42	31	22	32	26	13	64
<i>f</i> (热液硫化物)	441	586	—	231	217	19	280	—	370	—	548	—	728	899	—	432

注：“—”表示无数据；*f*表示富集倍数；海水稀土元素单位为 pg/g，热液硫化物为 ng/g，其他均为 μg/g；富钴结壳数据为表 2 中平均值；海山玄武岩、北美页岩、有孔虫核壳和海水数据引自王中刚等(1989)；洋壳和陆壳数据引自刘季花(2004)；热液硫化物数据引自 Mills 等(1995)

关系，Mn 与 Al₂O₃ 有负相关性关系；Fe 与 Mn、CaO、K₂O、MgO、Na₂O、P₂O₅、TiO₂、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、Zr、REE 有正相关性关系，Fe 与 Al₂O₃ 有负相关性关系；CaO 与 Fe、Mn、MgO、Na₂O、P₂O₅、TiO₂、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、Zr、REE 有正相关性关系，CaO 与 Al₂O₃ 有负相关性关系；P₂O₅ 与 Fe、Mn、CaO、MgO、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、REE 有正相关性关系，P₂O₅ 与 Al₂O₃、K₂O 有负相关性关系；Al₂O₃ 与 K₂O 有正相关性关系，Al₂O₃ 与 Fe、Mn、CaO、MgO、P₂O₅、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn、REE 有负相关性关系。因此，麦哲伦海山群富钴结壳的 REE、CaO、MgO、P₂O₅、TiO₂、Ba、Co、Ni、Pb、Sr、V、Zn 和 Zr 可能赋存于铁、锰矿物相中，Al₂O₃ 和 K₂O 可能赋存于碎屑矿物相中。

为了进一步确定元素的赋存状态，根据富钴结壳样品的矿物相种类，通过选择性化学淋滤法，对麦哲伦海山群富钴结壳进行元素赋存状态研究，共分出四个相态(Koschinsky *et al.*, 1995, 2003; 高晶晶等, 2015): 吸附的离子和碳酸盐相(以碳酸盐相表示)、锰氧化物相、铁氧化物相和残渣态，其元素赋存状态如图 6 所示。结果显示，富钴结壳样品的元素赋存状态存在明显差异，Na、K、Ca、Mg 和 Sr 赋存于碳酸盐相中，其富集比例分别为 90.84%、48.41%、69.39%、72.10% 和 54.65%；Mn、Ba、Sr、Co 和 Ni 赋存于锰氧化物相

中，其富集比例分别为 96.97%、82.98%、44.23%、78.17%和 66.66%；Fe、Al、P、Ti、Cu、Pb、V、Zn、Zr 和 REE 赋存于铁氧化物相中，其富集比例分别为 89.49%、54.08%、96.71%、90.99%、86.61%、97.98%、76.08%、62.07%、97.11%和 67.18%；部分 Al 和 K 赋存于残渣态中，其富集比例为 42.52%和 17.61%。

麦哲伦海山群富钴结壳是水成沉积成因，元素主要来源于海水(Hein *et al.*, 2013, 2016; Halbach *et al.*, 2017)。通过矿物相鉴定结果得出，碳酸盐相主要是方解石等碳酸盐矿物组分，海水中游离的 Na、K、Ca、Mg 和 Sr 等元素主要以自由阳离子形式存在(Koschinsky *et al.*, 2003; 白志民等, 2004)，通过离子交换或吸附作用，随着碳酸盐矿物共同进入碳酸盐相中。锰氧化物相主要以水羟锰矿形式存在，在锰氧化物胶体离子形成过程中，海水中 Ba、Sr、Co 和 Ni 等元素以胶体吸附形式富集于锰矿物相中(何高文等, 2005)。铁氧化物相主要以非晶态铁氧/氢氧化物形式存在，在铁氧化物胶体离子形成过程中，海水中 Al、P、Ti、Cu、Pb、V、Zn、Zr 和 REE 等元素以胶体吸附形式富集于铁矿物相中(Halbach *et al.*, 2017)。残渣态主要是石英和长石等矿物，含有 Si、Al 和 K 等元素的硅铝酸盐组分，它们主要来源于陆源碎屑物质的输入，通过海水交换作用富集于富钴结壳中(Koschinsky *et al.*, 2003; Halbach *et al.*, 2017)。

表 4 富钴结壳元素相关系数矩阵表
Tab.4 Correlation matrix of Elements in cobalt-rich crusts

元素	Fe	Mn	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Ba	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Zr	Ce	REE
Fe	1																			
Mn	0.743	1																		
Al ₂ O ₃	-0.407	-0.871	1																	
CaO	0.830	0.944*	-0.722	1																
K ₂ O	0.609	0.117	0.301	0.170	1															
MgO	0.934*	0.893*	-0.654	0.868	0.489	1														
Na ₂ O	0.808	0.358	0.135	0.526	0.864	0.626	1													
P ₂ O ₅	0.490	0.857	-0.935*	0.820	-0.354	0.636	-0.036	1												
TiO ₂	0.656	0.604	-0.176	0.649	0.665	0.656	0.804	0.155	1											
Ba	0.731	0.979**	-0.883*	0.871	0.171	0.916*	0.317	0.810	0.558	1										
Co	0.739	0.987**	-0.806	0.935*	0.202	0.886*	0.432	0.778	0.716	0.961**	1									
Cu	0.309	0.342	-0.039	0.240	0.670	0.417	0.530	-0.161	0.835	0.385	0.474	1								
Ni	0.709	0.973**	-0.911*	0.859	0.115	0.901*	0.261	0.840	0.493	0.997**	0.943*	0.320	1							
Pb	0.816	0.763	-0.653	0.661	0.439	0.927*	0.424	0.563	0.394	0.853	0.723	0.297	0.857	1						
Sr	0.778	0.977**	-0.889*	0.915*	0.110	0.919*	0.322	0.880*	0.477	0.979**	0.936*	0.216	0.984**	0.852	1					
V	0.892*	0.936*	-0.734	0.978*	0.222	0.926*	0.531	0.822	0.570	0.892*	0.906*	0.178	0.888*	0.780	0.949*	1				
Zn	0.670	0.874	-0.870	0.715	0.158	0.877	0.187	0.750	0.346	0.949*	0.826	0.271	0.961**	0.934*	0.932*	0.794	1			
Zr	0.925*	0.626	-0.204	0.690	0.830	0.864	0.921*	0.215	0.836	0.631	0.679	0.615	0.585	0.723	0.613	0.724	0.545	1		
Ce	0.733	0.947*	-0.782	0.834	0.326	0.916*	0.425	0.674	0.702	0.975**	0.964**	0.581	0.956*	0.828	0.917*	0.838	0.901*	0.719	1	
REE	0.593	0.913*	-0.887*	0.734	0.136	0.840	0.176	0.735	0.483	0.971**	0.898*	0.442	0.972**	0.839	0.915*	0.762	0.962**	0.531	0.959**	1

注: 相关系数为 pearson 简单系数, $n=5$; **表示置信度 P 为 99%; *表示置信度 P 为 95%

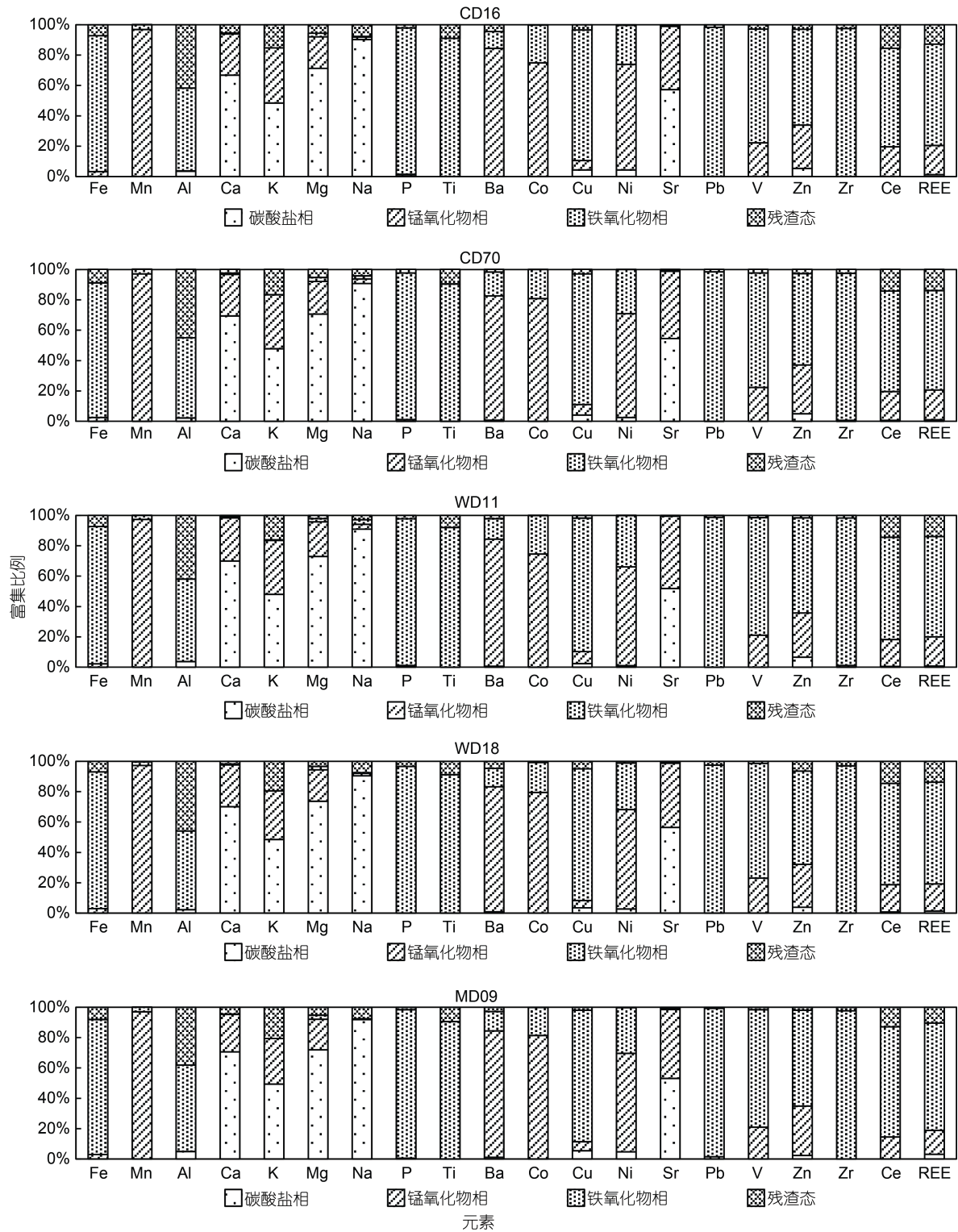


图 6 富钴结壳样品中元素赋存状态

Fig.6 The occurrence phase of REE in different structural layer of cobalt-rich crusts

因此, 通过对麦哲伦海山群富钴结壳的元素赋存状态研究发现, Na、K、Ca、Mg 和 Sr 主要赋存于碳酸盐相, Mn、Ba、Co 和 Ni 主要赋存于锰氧化物相,

Fe、Al、P、Ti、Cu、Pb、V、Zn、Zr 和 REE 主要赋存于铁氧化物相, 部分 Al 和 K 赋存于残渣态。虽然富钴结壳样品来自不同的区域和水深, 且其中元素

含量差异较大,但是选择性化学淋滤实验并没有把这些差异表现出来,这说明区域、水深和元素含量的差异并不是影响富钴结壳中元素富集的主要因素(姜学钧等, 2011),而与其中的矿物相或氧化物相态密切相关。

3 结论

(1) 麦哲伦海山群富钴结壳主要结晶矿物为水羟锰矿,次要矿物包括石英、斜长石和钾长石,同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物的出现,推断麦哲伦海山群富钴结壳为水成沉积成因。

(2) 麦哲伦海山群富钴结壳主量元素中 Mn 和 Fe 含量最高, Mn 为 16.87%~26.55%, Fe 为 15.90%~18.75%。富钴结壳明显富集稀土元素,稀土总量为 1 287~2 000 $\mu\text{g/g}$, Ce 含量为 632~946 $\mu\text{g/g}$, 约占稀土总量的 50%; 轻稀土含量为 1 037~1 604 $\mu\text{g/g}$, 重稀土含量为 249~395 $\mu\text{g/g}$, 轻稀土元素明显高于重稀土元素。稀土元素配分模式呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常,具有 Ce 富集特征。

(3) 麦哲伦海山群富钴结壳的元素赋存状态与其矿物相密切相关, Na、K、Ca、Mg 和 Sr 主要赋存于碳酸盐相, Mn、Ba、Co 和 Ni 主要赋存于锰氧化物相, Fe、Al、P、Ti、Cu、Pb、V、Zn、Zr 和 REE 主要赋存于铁氧化物相, 部分 Al 和 K 赋存于残渣态。

参 考 文 献

王中刚, 于学元, 赵振华, 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-535.

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[J]. 地学前缘, 11(2): 387-392.

任向文, 刘季花, 石学法, 等, 2011. 麦哲伦海山群 M 海山富钴结壳成因与成矿时代: 来自地球化学和 Co 地层学的证据[J]. 海洋地质与第四纪地质, 31(6): 65-74.

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[J]. 地球科学, 41(10): 1745-1757.

刘季花, 2004. 东太平洋沉积物稀土元素和 Nd 同位素地球化学特征及其环境指示意义[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所): 1-124.

杨胜雄, 龙晓军, 祁奇, 等, 2016. 西太平洋富钴结壳矿物学和地球化学特征——以麦哲伦海山和马尔库斯-威克海山富钴结壳为例[J]. 中国海洋大学学报, 46(2): 105-116.

何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等, 2011. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. 中国地质, 38(2): 462-472.

何高文, 薛婷, 孙晓明, 等, 2005. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 24(2):

125-129.

姜学钧, 林学辉, 姚德, 等, 2011. 稀土元素在水成型海洋铁锰结壳中的富集特征及机制[J]. 中国科学: 地球科学, 41(2): 197-204.

高晶晶, 刘季花, 李先国, 等, 2015. 富钴结壳中稀土元素化学相态分析方法及其应用[J]. 分析化学, 43(12): 1895-1900.

AZAMI K, HIRANO N, MACHIDA S, *et al*, 2018. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. Chemical Geology, 493: 224-233.

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 [J]. Geochemical Journal, 43(1): 37-47.

BAU M, SCHMIDT K, KOSCHINSKY A, *et al*, 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium [J]. Chemical Geology, 381: 1-9.

BELKIN I M, ANDERSSON P S, LANGHOF J, 2021. On the discovery of ferromanganese nodules in the World Ocean [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 175: 103589.

BONATTI E, KRAEMER T, RYDELL H, 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits [M] // HORN D R. Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Washington, USA: National Science Foundation: 149-166.

GOTO K T, NOZAKI T, TOYOFUKU T, *et al*, 2017. Paleooceanographic conditions on the São Paulo Ridge, SW Atlantic Ocean, for the past 30 million years inferred from Os and Pb isotopes of a hydrogenous ferromanganese crust [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 146: 82-92.

GUEGUEN B, ROUXEL O, FOUQUET Y, 2021. Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits [J]. Chemical Geology, 560: 119999.

HALBACH P E, JAHN A, CHERKASHOV G, 2017. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources [M] // SHARMA R. Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations. Cham, Germany: Springer: 65-141.

HALBACH P, SEGL M, PUTEANUS D, *et al*, 1983. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas [J]. Nature, 304(5928): 716-719.

HEIN J R, 2004. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities [C] // Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area. Kingston, Jamaica: International Seabed Authority: 188-256.

HEIN J R, CONRAD T, MIZELL K, *et al*, 2016. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 110: 1-19.

- HEIN J R, KOSCHINSKY A, BAU M, *et al*, 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific [M] // CRONAN D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton, USA: CRC Press: 239-279.
- HEIN J R, MIZELL K, KOSCHINSKY A, *et al*, 2013. 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*, 51: 1-14.
- JIANG X D, SUN X M, CHOU Y M, *et al*, 2020. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean [J]. *Marine Geology*, 423: 106135.
- JOSSO P, LUSTY P, CHENERY S, *et al*, 2021. Controls on metal enrichment in ferromanganese crusts: temporal changes in oceanic metal flux or phosphatisation? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308: 60-74.
- JOSSO P, PARKINSON I, HORSTWOOD M, *et al*, 2019. Improving confidence in ferromanganese crust age models: a composite geochemical approach [J]. *Chemical Geology*, 513: 108-119.
- JOSSO P, RUSHTON J, LUSTY P, *et al*, 2020. Late Cretaceous and Cenozoic paleoceanography from north-east Atlantic ferromanganese crust microstratigraphy [J]. *Marine Geology*, 422: 106122.
- KHANCHUK A I, MIKHAILIK P E, MIKHAILIK E V, *et al*, 2015. Peculiarities of the distribution of rare-earth elements and yttrium in mineral phases of the ferromanganese crusts from the Detroit Guyot (Pacific Ocean) [J]. *Doklady Earth Sciences*, 465(2): 1243-1247.
- KNAACK D R, SULLIVAN K, BROWN D J, *et al*, 2021. Geochemical and mineralogical composition of ferromanganese precipitates from the southern Mariana arc: evaluation, formation, and implications [J]. *Chemical Geology*, 568: 120132.
- KONSTANTINOVA N, HEIN J R, MIZELL K, *et al*, 2020. Changes in sediment source areas to the Amerasia Basin, Arctic Ocean, over the past 5.5 million years based on radiogenic isotopes (Sr, Nd, Pb) of detritus from ferromanganese crusts [J]. *Marine Geology*, 428: 106280.
- KOSCHINSKY A, HALBACH P, 1995. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5113-5132.
- KOSCHINSKY A, HEIN J R, 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation [J]. *Marine Geology*, 198(3/4): 331-351.
- KOSCHINSKY A, HEIN J R, KRAEMER D, *et al*, 2020. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach [J]. *Chemical Geology*, 539: 119426.
- KOSCHINSKY A, STASCHEIT A, BAU M, *et al*, 1997. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4079-4094.
- MARINO E, GONZÁLEZ F J, SOMOZA L, *et al*, 2017. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) [J]. *Ore Geology Reviews*, 87: 41-61.
- MIKHAILIK P E, MIKHAILIK E V, ZARUBINA N V, *et al*, 2017. Distribution of rare-earth elements and yttrium in hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan (from phase analysis results) [J]. *Russian Geology and Geophysics*, 58(12): 1530-1542.
- MILLS R A, ELDERFIELD H, 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3511-3524.
- MOHWINKEL D, KLEINT C, KOSCHINSKY A, 2014. Phase associations and potential selective extraction methods for selected high-tech metals from ferromanganese nodules and crusts with siderophores [J]. *Applied Geochemistry*, 43: 13-21.
- PRAKASH L S, RAY D, NATH B N, *et al*, 2020. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron [J]. *Chemical Geology*, 549: 119679.
- SOUSA I M C, SANTOS R V, KOSCHINSKY A, *et al*, 2021. Mineralogy and chemical composition of ferromanganese crusts from the Cruzeiro do Sul Lineament-Rio Grande Rise, South Atlantic [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 108: 103207.
- ZAWADZKI D, MACIĄG Ł, KOTLIŃSKI R A, *et al*, 2018. Geochemistry of cobalt-rich ferromanganese crusts from the Perth Abyssal Plain (E Indian Ocean) [J]. *Ore Geology Reviews*, 101: 520-531.
- ZHONG Y, CHEN Z, GONZÁLEZ F J, *et al*, 2021. Insights into the origin of ferromanganese-rich deposits associated with South China Sea contourite depositional systems [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 133: 105257.

GEOCHEMISTRY AND OCCURRENCE PHASE OF THE ELEMENTS IN COBALT-RICH CRUSTS FROM THE MAGELLAN SEAMOUNTS

GAO Jing-Jing^{1, 2, 3}, LIU Ji-Hua^{1, 2, 3}, ZHANG Hui^{1, 2, 3}, YAN Shi-Juan^{1, 2, 3}, WANG Hong-Min^{1, 2, 3}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, MNR, First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Key Laboratory of Deep Sea Mineral Resources Development, Shandong (Preparatory), Qingdao 266061, China)

Abstract To explore the geochemistry and occurrence phase of the elements in cobalt-rich crusts from the ocean, three cobalt-rich crusts samples from Magellan Seamounts in western Pacific were chosen for this research, for which X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and phase analysis methods were used to analyze the mineral composition, major elements contents, and rare earth elements (REE) contents in the cobalt-rich crusts. Results show that the main crystalline minerals are vernadites, and the minor minerals include quartz, plagioclase, and potassium feldspar. Also, many amorphous ferric minerals are contained in the cobalt-rich crusts. Meanwhile, Mn and Fe contents are the highest in abundance. Mn contents are 16.87%~26.55%, and Fe contents are 14.34%~18.08%. REEs are enriched in cobalt-rich crusts in a range of 1 287~2 000 $\mu\text{g/g}$, and Ce contents of 632~946 $\mu\text{g/g}$; Ce is nearly half of REE in content. Moreover, light rare earth elements (LREE) contents are 1 037~1 604 $\mu\text{g/g}$, and heavy rare earth elements (HREE) contents are 249~395 $\mu\text{g/g}$; the LREE contents are more than HREE in cobalt-rich crusts. REE diagrams show the positive Ce anomalies and no Eu anomalies, thus Ce is enriched in cobalt-rich crusts. In addition, cobalt-rich crusts from then Magellan Seamounts are hydrogenetic deposits, and they are basically not affected by hydrothermal action and diagenesis. Meanwhile, the occurrence phases of the elements are closely related to minerals. Na, K, Ca, Mg, and Sr are mainly enriched in carbonate phase, Mn, Ba, Co and Ni are mainly enriched in iron oxide phase, Fe, Al, P, Ti, Cu, Pb, V, Zn, Zr, and REE are mainly enriched in the iron oxide phase, and Al and K are partly enriched in the residual phase. This study enriched scientific data of metallogenesis in cobalt-rich crusts of the Magellan Seamounts in the western Pacific.

Key words Magellan Seamounts; cobalt-rich crust; geochemistry; occurrence phase