



九州-帕劳海脊南段共生多金属结核与富钴结壳地球化学特征及其资源意义

宋维宇, 李超, 孟祥君, 黄威, 赵京涛, 陆凯, 徐磊, 胡邦琦, 虞义勇, 孙建伟, 李阳, 周吉祥, 胡刚, 原晓军

Geochemical characteristics and resource significance of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the southern Kyushu-Palau ridge

SONG Weiyu, LI Chao, MENG Xiangjun, HUANG Wei, ZHAO Jingtao, LU kai, XU Lei, HU Bangqi, YU Yiyong, SUN Jianwei, LI Yang, ZHOU Jixiang, HU Gang, and YUAN Xiaojun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022061701>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

宋维宇, 李超, 孟祥君, 等. 九州-帕劳海脊南段共生多金属结核与富钴结壳地球化学特征及其资源意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(5): 149-157.

SONG Weiyu, LI Chao, MENG Xiangjun, et al. Geochemical characteristics and resource significance of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the southern Kyushu-Palau ridge[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(5): 149-157.

九州-帕劳海脊南段共生多金属结核与富钴结壳地球化学特征及其资源意义

宋维宇^{1,2}, 李超³, 孟祥君^{1,2}, 黄威^{1,2}, 赵京涛^{1,2}, 陆凯^{1,2}, 徐磊^{1,2}, 胡邦琦^{1,2}, 虞义勇^{1,2}, 孙建伟^{1,2}, 李阳^{1,2}, 周吉祥^{1,2}, 胡刚^{1,2}, 原晓军^{1,2}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237

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

3. 厦门大学, 厦门 361005

摘要: 深海多金属结核与富钴结壳富含 Mn、Co、Ni、Cu 及稀土等元素, 极具资源潜力, 因而广受关注。选择采集自九州-帕劳海脊南段水深约 3 000 m 的 6 个多金属结核和 2 个富钴结壳样品进行地球化学特征研究。结果显示本区样品 Mn/Fe 比值为 0.88~1.07, Co 及稀土元素含量高, 与库克群岛多金属结核元素特征相似, 表现出典型的水成成因特征。与其他地区水成结核、结壳相比, 样品具有较高的 Ca 含量, 可能和其所在位置海脊部位水深较浅、位于碳酸盐补偿深度 (CCD) 以上有关。样品表现出 Y 负异常、Nd 含量高水成结核的特点, 但微弱的 Ce 正异常特征与其他地区水成多金属结核/壳的强烈 Ce 正异常特征不同, 这表明其生长于弱氧化环境。本区结核分布在 CCD 以上, 最小溶氧层 (OMZ) 以下, 是一种水成成因、贫氧生长的新型多金属结核, 其物质来源、成矿模式将为揭示多金属结核的形成分布规律提供一条全新的认识途径。同时研究区结核、结壳 Co 及稀土元素含量较高, 且分布位置较浅, 易于开采, 具有一定的资源潜力。

关键词: 多金属结核; 富钴结壳; 稀土元素; 九州-帕劳海脊

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022061701

Geochemical characteristics and resource significance of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the southern Kyushu-Palau ridge

SONG Weiyu^{1,2}, LI Chao³, MENG Xiangjun^{1,2}, HUANG Wei^{1,2}, ZHAO Jingtao^{1,2}, LU kai^{1,2}, XU Lei^{1,2}, HU Bangqi^{1,2}, YU Yiyong^{1,2}, SUN Jianwei^{1,2}, LI Yang^{1,2}, ZHOU Jixiang^{1,2}, HU Gang^{1,2}, YUAN Xiaojun^{1,2}

1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China

2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

3. Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract: Deep-sea polymetallic nodules and cobalt-rich crusts are abundant in a variety of valuable metals with great resource potential. In this paper, 6 polymetallic nodules and 2 cobalt-rich crusts were collected from the southern section of the Kyushu-Palau ridge at a depth of about 3 000 m and their geochemical characteristics were analyzed and revealed. Results show that the Mn/Fe ratios of the samples range from 0.88 to 1.07, and the contents of Co and rare earth elements are high, which is similar to the polymetallic nodules in Cook Islands, showing typical hydrodiagenetic nodules and crusts. Compared to other high potential areas of the global ocean, our samples have higher Ca content, which might be related to the shallow water depth (above the carbonate compensation depth). Negative Y anomaly and high Nd content show characteristics of hydrogenic origin, but the weak positive Ce anomaly makes it different from other hydrogenic nodules/crusts, showing strong negative Ce anomaly, indicating that the samples grew in a weak oxidation environment. Therefore, distribution above CCD, growth in weak oxidation environment, and unique elements characteristics manifested that the nodule in the study area is a new type of polymetallic nodules, and the study of its elements source and mineralization mechanisms will provide a new insight to understand the formation and distribution of

资助项目: 中国地质调查局国家专项 (DD20221720, DD20191010, DD20191003); 自然资源部海底科学重点实验室开放基金 (KLSG2005)

作者简介: 宋维宇 (1983—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事海洋地质研究, E-mail: songweiyu@21cn.com

通讯作者: 李超 (1988—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要从事海洋地质等研究, E-mail: 980727435@qq.com

收稿日期: 2022-06-17; 改回日期: 2022-07-15. 文凤英编辑

polymetallic nodules. In addition, with high Co and rare earth elements content, and shallow distribution, nodules and crusts in this area are easy to exploit with promising resource potential.

Key words: polymetallic nodules; cobalt-rich crusts; rare earth elements; Kyushu-Palau ridge

大洋海底蕴藏着丰富的战略矿产资源,其中多金属结核、富钴结壳等深海固体矿物已受到越来越多的关注^[1]。多金属结核多产于深海平原的松软沉积物表层,主要分布在碳酸盐补偿深度(carbonate compensation depth, CCD)以下,富含Ni、Cu,是海底分布最广泛的深海固体矿产;而富钴结壳生长在大洋海山硬质基岩上,多分布于碳酸盐补偿深度以上、最低含氧层(oxygen minimum zone, OMZ)中或以下,Co、Pt、REE含量丰富,产出部位浅,资源量丰富。结壳生长在没有沉积物的海山、海脊上,成矿物质主要来源于海水,因此多为水成成因。多金属结核的成分来源不同,可分为成矿物质是上覆海水来源的水成型、沉积物间隙水来源的成岩型、海底热液喷发物质来源的热液型等成因类型^[2-4]。

海水/孔隙水的氧逸度和pH值、底流流速、碳酸盐补偿深度、沉积物来源和沉积通量、水深、地形、滑坡等多种因素造成了铁锰沉积矿床成因类型的多样性^[4-6]。石学法等^[7]提出了多金属结核和富钴结壳成矿模式:水成成因的富钴结壳发育在海山斜坡上,以富Co、Ce、Mn和贫Ni、Cu为特征;在深海盆地富氧底层水活跃的区域,发育水成成因的多金属结核,具有与富钴结壳类似的成分特征;在富氧底层水活动较弱的深海盆地,发育水成-氧化成岩混合成因的多金属结核,以富Ni、Cu、Mn为特征;在富氧底层水不活跃但海表生物初级生产力高的区域,发育准厌氧成岩成因的多金属结核,以富Mn、Ni,贫Co为特征。

最近,中国地质调查局青岛海洋地质研究所组织的海洋环境地质调查航次通过地质取样、海底摄像等手段在九州-帕劳海脊南段发现了大量的共生富钴结壳和多金属结核,海底摄像资料显示这些多金属结核与富钴结壳大多发育在山鞍处,且发育连续、覆盖率较高。一般认为碳酸盐沉积物会抑制多金属结核的生长,开阔大洋多金属结核多分布在CCD以下深海盆地^[8-9],而本区结核分布在CCD以上,最小溶氧层(OMZ)以下,是一种与富钴结壳共生的海山型多金属结核,其物质来源、成矿模式等有待进一步研究,将为揭示多金属结核的形成分布规律提供一条新的认识途径。本文通过对这些样品的测试分析,揭示它们的成分特征,剖析成因类型和金属富集模式,并与其他多金属结核成矿区

的样品进行比较研究,以探究这些不同海域内结核主要有用组分间的差异及关键控制因素,加强对富钴结壳与多金属结核特征及其成矿机理的研究,有利于今后深海金属资源的开发与利用。

1 地质背景

研究区位于九州-帕劳海脊南段,菲律宾海中,西邻西菲律宾海盆,东邻帕里西维拉海盆,水深为3 500~1 800 m,地形地貌复杂多变(图1),从西到东依次为西菲律宾海盆、九州-帕劳海脊、帕里西维拉海盆、西马里亚纳岛弧、马里亚纳俯冲带。九州-帕劳海脊原是老的伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧的一部分,随着构造运动的进行与其分离:30~29 MaBP左右,菲律宾海板块开始向西北运动,伊豆-小笠原-马里亚纳海沟向东后退,岛弧处的火山活动相继停止,帕里西维拉海盆开始近东西向的弧后扩张,东西向的九州-帕劳海脊与老的伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧裂开,成为狭窄的残留弧^[10-11],其中南段的开裂早于北段;22 MaBP左右,九州-帕劳海脊与老的伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧彻底分离;19 MaBP左右,九州-帕劳海脊转变为近南北向;15 MaBP左右,帕里西维拉海盆的弧后扩张停止^[11-13],形成现今东侧陡、西侧缓的九州-帕劳海脊基本地貌特征,此后该区域构造稳定,并接受沉积作用至今。

2 样品及方法

研究区多金属结核与富钴结壳样品位置见图1a。4个站位8个样品(每站位2个样品)分布于九州-帕劳海脊南段上(图1b),其中A2、A5、A10站位为多金属结核,A12站位为富钴结壳。在过A12海底摄像测线的照片中可以看到(图1c),多金属结核与富钴结壳共生,且分布连续。

所有样品的化学成分在自然资源部海洋地质实验室进行检测和分析。首先将样品干燥,研磨至200目(约0.075 mm),然后加入45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF混合熔剂。充分混合后在1 070 °C高温下熔融,然后将其倒入95%Pt+5%Au的合金坩埚模具中制备玻璃样品。用Axios PW4400 X射线荧光光谱仪分析Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、P、Mn和Ti的

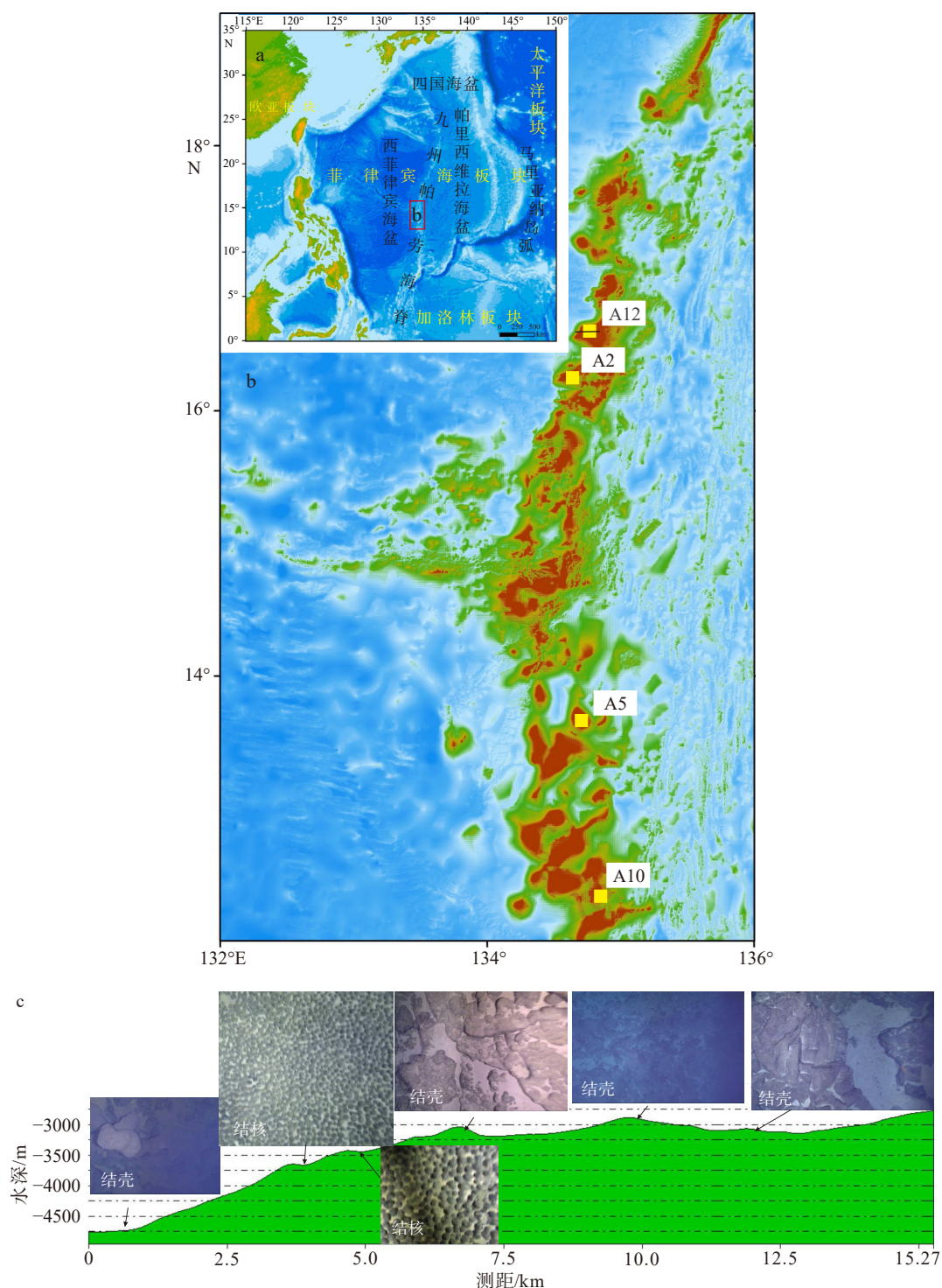


图 1 样品站位分布与海底摄像图

a. 菲律宾海板块海底地形地貌与研究区位置图(底图 DEM 数据来源于 GEBCO), b. 采样点位图(水深数据来自 GEBCO), c. A12 海底摄像测线及样品照片。

Fig.1 The sampling stations and submarine photos

a. Seabed topography and geomorphology of the Philippine Sea plate and location of the study area (DEM is derived from GEBCO data), b. samples location (water depth data are derived from GEBCO), c. A12 submarine camera line and sample photographs.

含量。另外, 将 200 目粉末样品加入 NaOH 溶液中, 置于高温炉中, 加热至 700 °C, 加热 10 min, 冷却后用水提取, 形成氢氧化物沉淀, 加三乙醇胺掩蔽

Fe、Al, 加 EDTA 溶液络合 Ca、Ba, 过滤。将氢氧化物沉淀溶于 2 mol/dm 的盐酸中, 用强酸阳离子交换树脂分离富集, 再用 5 mol/dm 的盐酸洗涤。淋洗液

蒸发、定容后,采用 Thermo XSeries2 等离子体质谱仪测定样品中 Cu、Co、Mo、Ni、REY 等微量元素含量。为监控试验的准确性和精密度,检测过程参照国家标准《GB/T20260—2006 海底沉积物化学分析方法》^[14],对具有相同基体性质的国家一级标准物质分别进行 20% 重复样品分析和同步分析,分析元素含量检测的相对误差小于 5%,分析结果准确可靠。

3 结果

3.1 主量元素特征

本区结核、结壳含量最高的金属元素是 Mn 和 Fe, Mn 含量为 16.8%~18.1%,平均值 17.2%; Fe 含量为 16.6%~19.3%,平均值 18.2%,远远高于其他元素; Mn/Fe 为 0.88~1.07,平均值为 0.95。研究区位于碳酸盐补偿深度以上,结核/结壳 CaO 含量较高,为 3.61%~7.65%,平均值 4.66%; TiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量分别为 1.24%~1.57% 和 2.91%~4.33%,平均值为 1.34% 和 3.80%。

3.2 微量元素特征

本区样品 Cu 含量为 0.10%~0.11%,平均值为 0.11%; Co 含量为 0.23%~0.40%,平均值为 0.31%,其中结壳 Co 含量大于多金属结核; Ni 为 0.32%~0.36%,平均值为 0.34%。稀土元素是结核中重要的伴生有益组分,本文样品 Σ REE 为 1206.37×10^{-6} ~ 1436.38×10^{-6} ,平均 1279.54×10^{-6} ; Ce/Ce* 为 1.12~1.34, Ce 微弱正异常, Y/Y* 为 0.79~0.82, Y 负异常。

4 讨论

4.1 成因类型

不同地区结核有不同的化学成分,主要受控于两种不同的生长作用过程:水成生长和成岩生长^[15]。水成成因的结核其 Mn/Fe \leq 5,且具有高含量的 Ti、REY、Zr、Nb、Ta、Hf 等高场强元素,以及在 Mn 的氧化物表面能被氧化的 Co、Ce 和 Te 等元素^[16-17]。来自库克群岛专属经济区的结核主要为水成成因,元素含量特征表现为典型的水成结核特征。成岩成因的结核其 Mn/Fe $>$ 5^[15],一般成岩成因结核富集 Ni、Cu、Ba、Zn、Mo、Li 和 Ga。来自秘鲁海盆的结核主要是成岩成因^[18],元素含量特征表现为典型的

成岩结核特征。将本文多金属结核与其他地区的多金属结核进行对比,发现研究区多金属结核 Mn/Fe 比值为 0.88~1.07, Co 及稀土元素含量高,与库克群岛多金属结核元素特征相似,表现出典型的水成成岩结核的特征,说明研究区结核应为水成成因。

依据主要成矿元素 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及部分稀土元素的相对含量可对多金属结核的成因进行判定^[19],即利用 Fe-Mn-[(Cu+Ni+Co) \times 10] 三角图和 [(Cu+Ni) \times 15]-[(Fe+Mn)/4]-[(Zr+Y+Ce) \times 100] 三角图来判别成因类型。从图 2 的投点结果可以看出,两个判别图中 8 个样品投图点位均落在水成成因的区域内,说明研究区结核/结壳均是水成成因。

由于生长速率、矿物成分的不同,不同类型的结核稀土元素配分模式变化多样。水成型结核由于生长速度慢、富集 Fe 的氢氧化物、形成于富氧海水元素沉积等,具有高稀土含量、Ce 正异常、Y 负异常以及高 Nd 含量($>100 \times 10^{-6}$)的特征;而成岩型结核生长速度快且为贫氧孔隙水元素沉淀的结果, Ce 为负异常、Y 负异常、Nd 含量较低($10 \sim 100 \times 10^{-6}$);热液型结核则更多地呈现出 Ce 负异常、Y 正异常、Nd 含量低于 10×10^{-6} 的特征^[20]。基于此,使用 Ce、Nd、Y、Ho 等绘制散点图,能更高效准确地将多种结核的成因类型区分开。本区结核表现出 Ce 微弱正异常(Ce/Ce* 为 1.12~1.34)、Y 负异常(Y/Y* 为 0.79~0.82)、Nd 含量高($197 \times 10^{-6} \sim 207 \times 10^{-6}$)的特征,与其他水成结核相比 Ce 正异常不明显,但是 Y 负异常、Nd 含量高具有水成结核的特点。研究区结核 Nd-Ce_{SN}/Ce_{SN}* 和 Y_{SN}/Ho_{SN}-Ce_{SN}/Ce_{SN}* 投图位置与 CCZ 地区结核相似,落在了水成型与成岩型的交界处(图 3)。

从主量成矿元素特征来看,研究区结核属于水成成因,但是其稀土元素异常特征却与水成结核不完全一致,特别是 Ce 的微弱正异常与水成结核的强正异常相差较大,与 CCZ 地区相似,表现出混合成因结核的特点,但是我们仍然判定结核为水成成因,没有成岩成因组分的加入。首先,我们认为应主要以主量元素的特征来判断结核的成因,因为结核最先沉淀的是 Mn 和 Fe 的氧化物。研究区结核 Mn/Fe 比值约为 1,并没有表现出成岩结核 Mn 孔隙水来源通量大导致的 Mn/Fe 比值增高的特点,同时区内沉积物为碳酸盐沉积物并不是软泥或者黏土,沉积物不能通过早期成岩作用供给多金属结核生长过程中所需的 Mn、Fe 等金属,说明研究区结核 Mn、Fe 来源主要是海水,而非孔隙水,因此从物质

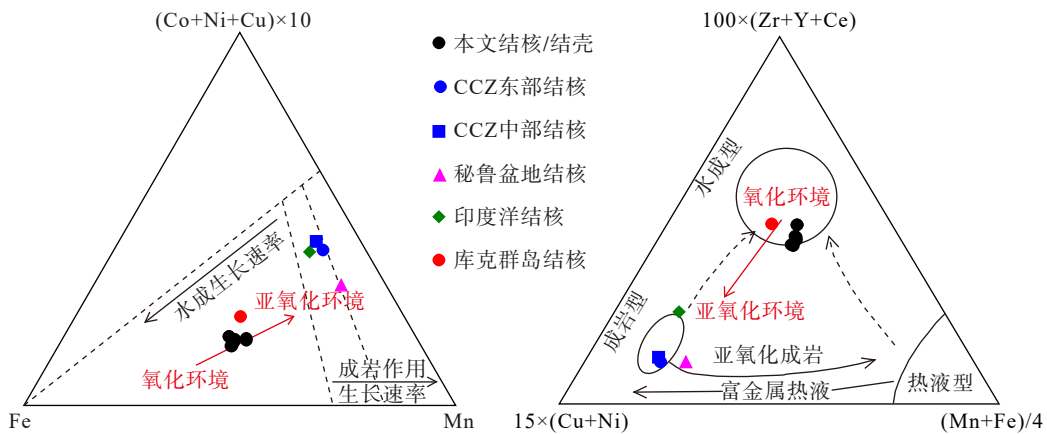


图 2 锰铁沉积物成因三元图解^[19]

Fig.2 Ternary diagram for genesis of ferromanganese deposits^[19]

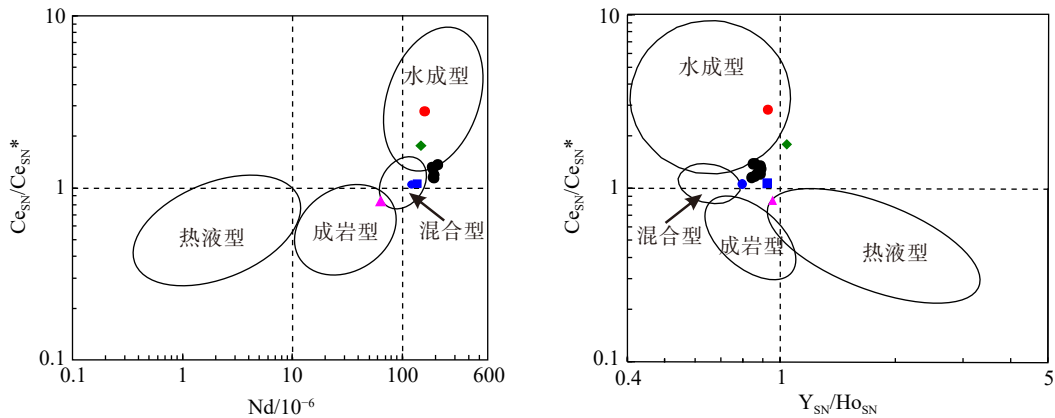


图 3 Nd-Ce_{SN}/Ce_{SN}* (左) 与 Y_{SN}/Ho_{SN}-Ce_{SN}/Ce_{SN}* (右) 判别图解^[20]

Fig.3 Nd concentration vs. Ce_{SN}/Ce_{SN}* ratio and Y_{SN}/Ho_{SN} ratio vs. Ce_{SN}/Ce_{SN}* ratio^[20]

来源上看,并没有成岩来源物质的加入,但是其氧化还原环境却与其他地区水成结核不一致。通常水成结核的形成是富氧海水元素沉积的结果,Ce具有强正异常,而本区结核只有微弱的Ce正异常(图4)。Ce元素是对环境氧化还原程度极为敏感的元素,在氧化条件下,海水中的Ce³⁺易氧化成Ce⁴⁺,Ce⁴⁺极易水溶并被Fe³⁺和Mn⁴⁺等氧化物胶体吸附而发生沉淀,从而造成多金属结核中Ce高度富集,因而Ce的含量和Ce/Ce*值常用来指示环境氧化程度的变化^[21-25]。本区结核、结壳表现出Ce微弱正异常(Ce/Ce*=1.12~1.34),与其他地区水成成因结核、结壳相比Ce正异常不明显,说明本区结核、结壳形成的环境可能为贫氧或亚氧环境。

综上所述我们认为研究区结核应该是一种成矿物质来源于海水、贫氧生长的水成多金属结核。

4.2 元素富集特征

4.2.1 主要金属元素富集模式

在海水中,锰和铁分别倾向于被氧化成MnO₂

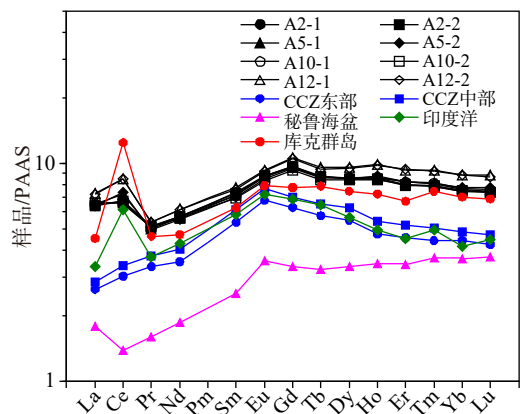


图 4 结核、结壳稀土元素 PAAS 标准化分布型式图
Fig.4 Shale normalized rare earth elements and yttrium contents of the nodules/crusts from the study area

(Mn为+4价)和FeOOH(Fe为+3价)。这两种物质在海水中的溶解性能很差且会形成胶体,带负电荷的MnO₂胶体颗粒能吸附诸如Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ti²⁺等溶解态阳离子,而带微弱正电荷的δFeOOH则会吸附能形成阴离子络合物的一切离子,比如碳酸盐

($\text{REE}(\text{CO}_3)_2$)、氢氧化物($\text{Hf}(\text{OH})_5$)和/或氧阴离子(MoO_4^{2-})等络合物^[17,26-28]。这些胶体对海水中的溶解态带电子的离子物质清扫率很强。

在成岩型结核中,由于早期成岩作用,孔隙水会提供大量的Cu、Ni,使得成岩结核具有富集Cu、Ni的特征。Cu、Ni具有相似的富集模式,主要被锰氧化物所吸附而富集,它们与Mn均具有较好的协同正变化关系。本区结核与结壳为水成成因,Cu、Ni主要来源于海水,含量较低,表现出的富集特征与成岩型结核有所不同。在本文结核元素关系图中可以看出Ni与Mn正相关性非常好,说明Ni主要被锰氧化物所吸附而富集(图5a)。本区结核结壳中Cu基本不随着Mn含量变化而变化(图5b),Cu的含量似乎并不取决于矿物相中的Mn含量,在一些成岩型结核中也出现过类似情况,如秘鲁盆地结核比CCZ地区结核Mn含量高,铜的含量却明显较低,这可能是由于碳酸盐沉积物中铜的循环利用比CCZ的硅质沉积物更有效^[29]。Wegorzewski等^[30]对矿物学的研究发现进入到层状锰酸盐格架内的碱金属(Ni、Cu)的数量似乎并不取决于晶体的结构

或矿物相中的Mn含量,而是受到各金属随环境的不同而发生变化的活性的控制。Co是水成来源,在Mn的氧化物表面能被氧化吸收,通常情况下与Mn含量成正比^[17,31],而本文结核、结壳Co含量不随着Mn含量变大而变大(图5c),含量基本上相似。Co含量的另一个影响因素是水成结核、结壳的生长速率,Co在海水中滞留时间较短,输入水成结壳或结核的通量比较稳定,生长速率与Co含量成反比^[32]。本文结核、结壳Co含量相似,说明虽然Co吸附于Mn的氧化物,但是在同一环境下Co含量却可能由生长速率决定。

碳酸盐补偿深度(CCD),是指海底富含碳酸盐的沉积和非碳酸盐沉积之间的界线,随着水深增大,由于温度降低, CO_2 含量增加,碳酸钙溶解度增大,至某一临界深度,溶解量与补给量相抵平衡,这一临界深度就是碳酸钙补偿深度。本文结核样品分布水深较浅,沉积物主要为碳酸盐沉积,因此碳酸钙补给速率大于溶解速率,位于CCD以上。与深海平原相比,本区容易生成碳酸盐沉淀,导致本文结核与结壳所测的CaO含量较高(3.75%~

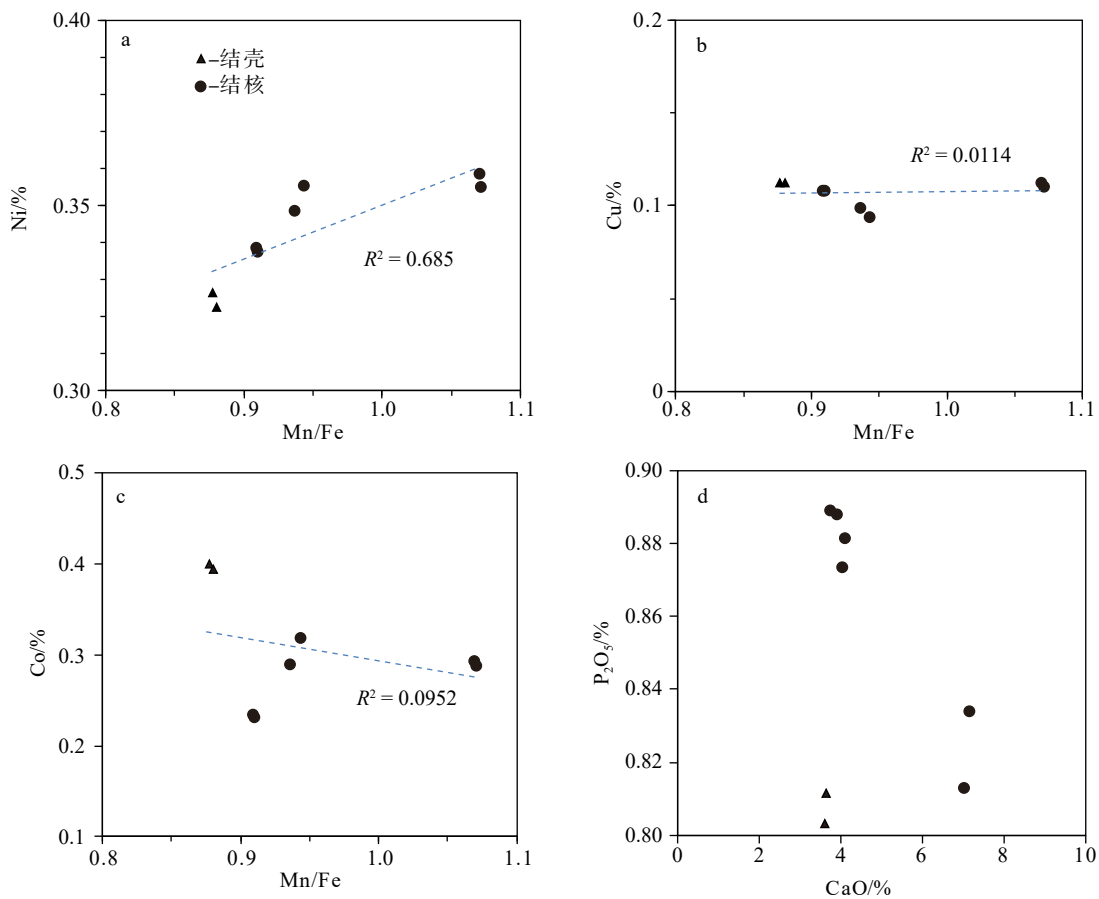
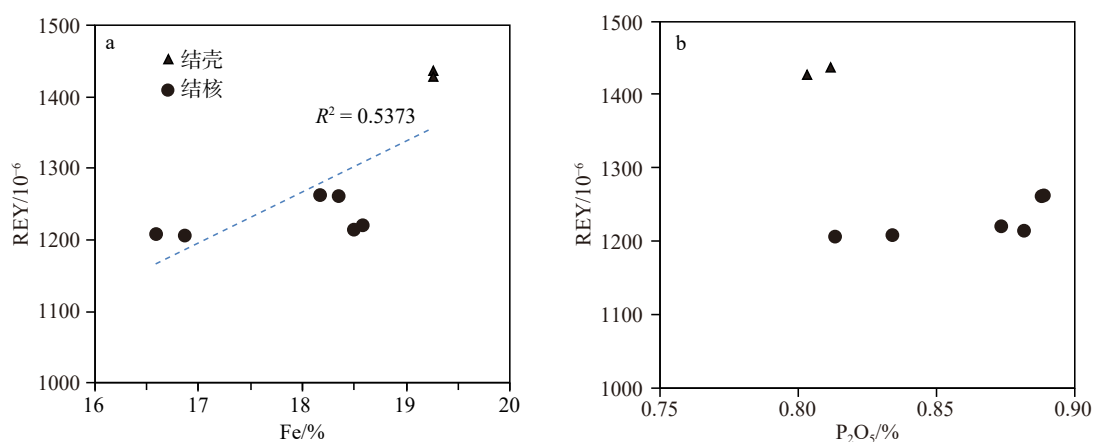


图5 本区6个结核与2个结壳主要元素相关关系图

Fig.5 Correlation of main elements of the nodules/crusts from the study area

图 6 Fe、P₂O₅ 与稀土元素总量相关关系图Fig.6 Correlation of Fe and P₂O₅ to total rare earth elements

7.15%)。同时样品 P₂O₅ 含量较低 (0.80%~0.89%), 且与 CaO 含量并无线性关系 (图 5d), 说明本文结核 Ca 主要以碳酸盐形式存在, 而不是以生物成因的磷灰石等钙磷酸盐碎屑组分以及自生成因钙磷酸盐等形式存在。

4.2.2 稀土元素富集模式

稀土元素在结核中的含量、分布及配分模式与结核的物质来源、形成环境密切相关。因此, 对结核中稀土元素的研究, 能够提供多金属结核的成因、分布及成矿环境的地球化学证据。本区结核主要成矿元素含量高低与库克群岛海域结核相似, 稀土元素页岩标准化配分模式也与库克群岛海域结核相似 (图 4), 说明本区结核应为水成成因。

稀土元素在海水中主要以阴离子络合物的形式存在, 带微弱正电荷的 δFeOOH 则会吸附能形成阴离子络合物的一切离子, 比如碳酸盐 ($\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$) 等络合物^[16-17,29]。本文样品 ΣREE 与 Fe 具有强正相关关系 (图 6a), 与其他元素相关性较差或呈明显负相关关系, 由此表明 REE 主要富集在铁的羟基氧化物内, 而非锰氧化物或硅酸盐相内核中。研究表明, 深海沉积物或铁锰结核中的钙磷酸盐通常含量不高, 却能容纳大量的 REY^[33-34], 本区结核 REY 与 P₂O₅ 没有正相关关系 (图 6b), 说明本区样品 REY 并不富集在钙磷酸盐中。

4.3 区内结核与全球其他成矿区结核对比

地球上各大洋水深约 4 000~6 000 m 的深海平原内一般都分布有多金属结核, 目前资源勘查程度较深的包括克拉里昂-克利珀顿断裂带 (CCZ)、中印度洋海盆、秘鲁盆地和库克群岛海域的多金属结核, 其中 CCZ 地区是全球最大的海底锰结核连续分布区。区内结核与其他地区相比, Co (0.31%)、

TiO₂ (1.33%)、REY (0.13%) 和 Zr (571 $\mu\text{g/g}$) 含量较高, 但由于缺少成岩成因组分的供给, Ni (0.34%)、Cu (0.11%) 和 Mn (17.2%) 含量较低。可用于高新技术产业的金属的高含量值 (REY、Co、Ti) 使得本文结核与相同质量库克群岛结核价值相当^[31]。

区内结核与库克群岛专属经济区结核同为水成成因, 元素特征相似, 但稀土元素总量略低 (ΣREE 含量为 1279×10^{-6} , 库克群岛 ΣREE 含量为 1537×10^{-6})。通过对比发现本区结核稀土总量低是由于 Ce 微弱正异常导致 Ce 的低含量造成的 (Ce 含量 578×10^{-6} , 库克群岛 Ce 含量为 991×10^{-6})。除 Ce 外其他稀土含量都明显高于库克群岛, 也就是说除 Ce 以外的其他稀土元素均比库克群岛专属经济区结核更具有经济价值, 同时区内结核所在位置水深较浅, 有利于开采。

5 结论

(1) 本区多金属结核、结壳为水成成因, Mn/Fe 比值为 0.88~1.07, Co 及稀土元素含量高, 除 Ce 外稀土元素特征与库克群岛专属经济区结核相似。

(2) 本区结核生长于 CCD 以上、贫氧环境, 应该是一种成矿物质来源于海水、贫氧生长与富钴结壳共生的新型水成多金属结核。

(3) 与全球其他成矿区结核对比可以看出, 本区结核、结壳的 Co、REY 等元素含量高, 水深较浅, 有利于开采, 使得研究区结核、结壳可能同时具有极高的科学意义和潜在的巨大经济价值。

参考文献 (References)

[1] Hein J R, Koschinsky A, Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as

- a resource for critical materials [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(3): 158-169.
- [2] 周怀阳. 深海海底铁锰结核的秘密[J]. *自然杂志*, 2015, 37(6): 397-404. [ZHOU Huaiyang. Metallogenetic mystery of deep sea ferromanganese nodules [J]. *Chinese Journal of Nature*, 2015, 37(6): 397-404.]
- [3] Cronan D S. Some controls on the geochemical variability of manganese nodules with particular reference to the tropical South Pacific[M]//Nicholson K, Hein J R, Böhn B, et al. *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society, London, Special Publications, 1997, 119(1): 139-151.
- [4] Nicholson K, Hein J R, Böhn B, et al. *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*[M]. London: The Geological Society, 1997:370.
- [5] Verlaan P A, Cronan D S, Morgan C L. A comparative analysis of compositional variations in and between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls [J]. *Progress in Oceanography*, 2004, 63(3): 125-158.
- [6] Kennett J P, Watkins N D. Deep-sea erosion and manganese nodule development in the Southeast Indian Ocean [J]. *Science*, 1975, 188(4192): 1011-1013.
- [7] 石学法, 符亚洲, 李兵, 等. 我国深海矿产研究: 进展与发现(2011-2020)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(2): 305-318. [SHI Xuefa, FU Yazhou, LI Bing, et al. Research on deep-sea minerals in China: Progress and discovery (2011-2020) [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(2): 305-318.]
- [8] Beiersdorf H. Scientific challenges related to the development of a geological model for the manganese nodule occurrences in the Clarion-Clipperton zone (Equatorial North Pacific Ocean)[M]//Establishment of a Geological Model of Polymetallic Deposits in the Clarion-Clipperton Fracture Zone of the Equatorial North Pacific Ocean. Kingston: International Seabed Authority (ISA), 2003: 175-200.
- [9] Hein J R, Schulz M S, Kang J K. Insular and submarine ferromanganese mineralization of the Tonga-Lau region [J]. *Marine Mining*, 1990, 9(3): 305-354.
- [10] Sdrolias M, Roest W R, Müller R D. An expression of Philippine Sea plate rotation: the Parece Vela and Shikoku Basins [J]. *Tectonophysics*, 2004, 394(1-2): 69-86.
- [11] Okino K, Ohara Y, Fujiwara T, et al. Tectonics of the southern tip of the Parece Vela Basin, Philippine Sea Plate [J]. *Tectonophysics*, 2009, 466(3-4): 213-228.
- [12] 殷征欣, 李正元, 沈泽中, 等. 西太平洋帕里西维拉海盆不对称性发育特征及其成因[J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2019, 49(1): 218-229. [YIN Zhengxin, LI Zhengyuan, SHEN Zezhong, et al. Asymmetric geological developments and their geneses of the Parece Vela Basin in Western Pacific Ocean [J]. *Journal of Jilin University:Earth Science Edition*, 2019, 49(1): 218-229.]
- [13] 张臻, 李三忠. 雅浦沟-弧体系构造演化过程[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(5): 138-146. [ZHANG Zhen, LI Sanzhong. Tectonic evolution of the Yap trench-arc system [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(5): 138-146.]
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20260-2006 海底沉积物化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006:32. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T20260-2006 Chemical analysis methods for marine sediment[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006:32.]
- [15] Halbach P, Friedrich G, von Stackelberg U. The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean[M]. Stuttgart: Enke, 1988: 254.
- [16] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. 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.
- [17] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation [J]. *Marine Geology*, 2003, 198(3-4): 331-351.
- [18] von Stackelberg U. Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin[M]//Nicholson K, Hein J R, Böhn B, et al. *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society, London, Special Publications, 1997, 119(1): 153-176.
- [19] Halbach P, Heibisch U, Scherhag C. Geochemical variations of ferromanganese nodules and crusts from different provinces of the Pacific Ocean and their genetic control [J]. *Chemical Geology*, 1981, 34(1-2): 3-17.
- [20] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [21] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(1): 37-47.
- [22] Marcus M A, Toner B M, Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 58-66.
- [23] 姜学钧, 林学辉, 姚德, 等. 稀土元素在水成型海洋铁锰结核壳中的富集特征及机制[J]. *中国科学:地球科学*, 2011, 54(2): 197-203. [JIANG Xuejun, LIN Xuehui, YAO De, et al. Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts [J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(2): 197-203.]
- [24] Azami K, Hirano N, Machida S, et al. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 224-233.
- [25] 黄威, 胡邦琦, 徐磊, 等. 帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核的地球化学特征和成因类型[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(1): 199-209. [HUANG Wei, HU Bangqi, XU Lei, et al. Geochemical characteristics and genesis of the ferromanganese nodules in the middle western margin of the Parece Vela Basin [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(1): 199-209.]
- [26] Cronan D S, Rothwell G, Croudace I. An ITRAX geochemical study of ferromanganiferous sediments from the Penrhyn Basin, South Pacific Ocean [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2010, 28(3): 207-

- 221.
- [27] Halbach P E, Jahn A, Cherkashov G. Marine co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources[M]//Sharma R. Deep-Sea Mining. Springer, 2017: 65-141.
- [28] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [29] Wegorzewski A V, Kuhn T. The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean [J]. *Marine Geology*, 2014, 357: 123-138.
- [30] Wegorzewski A V, Kuhn T, Dohrmann R, et al. Mineralogical characterization of individual growth structures of Mn-nodules with different Ni+Cu content from the central Pacific Ocean [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100: 2497-2508.
- [31] Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, et al. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 68: 97-116.
- [32] Puteanus D, Halbach P. Correlation of Co concentration and growth rate—A method for age determination of ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 1988, 69(1-2): 73-85.
- [33] Paul S A L, Volz J B, Bau M, et al. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 56-72.
- [34] Liao J L, Sun X M, Li D F, et al. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies [J]. *Chemical Geology*, 2019, 512: 58-68.