



九州-帕劳海脊13° 20' N海山铁锰结壳生长过程中Si、Al、Ca的含量变化及对碎屑物质供给的指示

黄 威, 胡邦琦, 姜学钧, 路晶芳, 侯方辉, 崔汝勇, 李攀峰

Variations in content of Si, Al, and Ca during the growth of ferromanganese crusts on the 13°20'N seamount of Kyushu-Palau Ridge and indication to the supply of detrital materials

HUANG Wei, HU Bangqi, JIANG Xuejun, LU Jingfang, HOU Fanghui, CUI Ruyong, and LI Panfeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023070402>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

九州-帕劳海脊两侧深海盆地浅部地层结构特征与分析

Characteristics of the stratigraphic architectures of the shallow sections in deep sea basin on both sides of Kyushu-Palau ridge
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 14

九州-帕劳海脊南段的深部结构探测及对板块俯冲起始机制的可能启示

Seismic detection of deep structure for Southern Kyushu-Palau Ridge and its possible implications for subduction initiation
海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(5): 98

南海东部管事海山铁锰结壳的矿物组成和地球化学特征

Mineralogy and geochemistry of ferromanganese crusts from Guanshi Seamount in the eastern South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(3): 94

西太平洋Kocebu海山铁锰结壳稀土元素地球化学特征

Geochemistry of rare earth elements and yttrium in ferromanganese crusts from Kocebu Guyot in the Western Pacific
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 210

中、西太平洋多金属结壳生长速率变化与制约因素

Variation in growth rate of polymetallic crusts in the central and western Pacific Ocean and its constraining factors
海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(4): 162

磷酸盐化作用对富钴结壳中稀土元素的影响

THE EFFECTS OF PHOSPHATIZATION ON THE REY OF CO-RICH FE-MN CRUSTS
海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(2): 33



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄威, 胡邦琦, 姜学钧, 等. 九州-帕劳海脊 13°20'N 海山铁锰结壳生长过程中 Si、Al、Ca 的含量变化及对碎屑物质供给的指示 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(5): 26-35.

HUANG Wei, HU Bangqi, JIANG Xuejun, et al. Variations in content of Si, Al, and Ca during the growth of ferromanganese crusts on the 13°20'N seamount of Kyushu-Palau Ridge and indication to the supply of detrital materials[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(5): 26-35.

九州-帕劳海脊 13°20'N 海山铁锰结壳生长过程中 Si、Al、Ca 的含量变化及对碎屑物质供给的指示

黄威^{1,2}, 胡邦琦^{1,2}, 姜学钧¹, 路晶芳¹, 侯方辉^{1,2}, 崔汝勇¹, 李攀峰¹

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237

2. 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要: 作为深海铁锰结壳的重要组成部分, 碎屑物质类型多样, 不仅影响关键金属富集成矿, 而且还可以指示结壳形成过程中的古海洋环境和重大地质历史事件。本文对九州-帕劳海脊 13°20'N 海山铁锰结壳样品进行了扫描电镜和激光剥蚀微区分析, 并结合前期研究工作, 发现大颗粒的碎屑物质主要由亚洲大陆风尘来源的石英、长石或两者的聚集体, 以及主要分布在结壳外层的有孔虫壳体所组成, 而细颗粒的碎屑物质包括陆源风尘沉降和周边岛弧物质风化搬运共同带入的黏土矿物, 以及各种形态的生物体及其残片。结壳形成的早期其碎屑物质的供给量处于高峰阶段, 晚期则降低到谷底, 该趋势与 Si、Al 在结壳各层位中的含量分布特征一致, 且可能有相当数量的细颗粒生物硅进入了铁锰氧化物纹层。结壳内早期被动增生的钙质生物体在中后期会遭受破碎和溶解, 但其中的 Ca 并没有完全从结壳内迁移出去, 而是大量被铁锰氧化物所吸附。结壳中的 Ca 主要赋存在细颗粒碎屑物质中, 使得 Ca 在各层位全样品和铁锰氧化物微区纹层中的含量极为相近, 这与 Si、Al 的特征完全不同。研究区结壳样品属于典型开阔大洋海山型结壳, 但因为受亚洲大陆风尘物质和硅藻供给的影响, 其内部关键金属的富集在一定程度上受到了制约。

关键词: 铁锰结壳; 碎屑物质; 海山; 物源; 九州-帕劳海脊

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023070402

Variations in content of Si, Al, and Ca during the growth of ferromanganese crusts on the 13°20'N seamount of Kyushu-Palau Ridge and indication to the supply of detrital materials

HUANG Wei^{1,2}, HU Bangqi^{1,2}, JIANG Xuejun¹, LU Jingfang¹, HOU Fanghui^{1,2}, CUI Ruyong¹, LI Panfeng¹

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

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China

Abstract: The detrital materials in diverse types are important components of deep-sea ferromanganese crusts. Detrital materials not only enrich the critical metals such as Co, Ni, Cu, Mn, REE and Y, but also record the oceanographic conditions and significant geological events during the growth of the crusts. Ferromanganese crust samples from the 13°20'N seamount of Kyushu-Palau Ridge were studied in detail using scanning electron microscopy and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry based on previous research works. Results reveal that the large grain detrital materials in the samples are composed of mainly the aggregates of quartz and feldspar, and the foraminiferal fossils are mainly distributed in the outer part of the samples. The fine grain detrital materials include clay minerals, various forms of the fossil organisms and their fragments. The quartz and feldspar within the crusts are mainly derived from the Asian continental eolian dust, while the clay minerals are supplied by the eolian dust from the Asian continent and the weathering material from the surrounding island arc. The supply of detrital materials is at a high peak stage in the early stage of crust formation while it decreases to the lowest point in the later stage, which is consistent with the distribution characteristics of Si and Al contents in every part of the crusts, and a considerable amount of biogenic silica nanofossils may have incorporated into the ferromanganese oxide microlayers. The passively accreted Ca biogenic material within the crusts in the early

资助项目: 崂山实验室科技创新项目 (LSKJ202203602); 国家自然科学基金面上项目“菲律宾海盆底层水体性质对中更新世气候转型的响应机制” (41976192); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221720, DD20230647)

作者简介: 黄威 (1981—), 男, 高级工程师, 研究方向为海底成矿作用与物质循环, E-mail: huangw@mail.cgs.gov.cn

收稿日期: 2023-07-04; **改回日期:** 2023-07-27. 文凤英编辑

stage suffers from fragmentation and dissolution in the middle and late stages, but the Ca in the inner part does not migrate out of the crusts completely. It is instead adsorbed by ferromanganese oxide microlayers in large quantities. The Ca contents in the bulk parts and the ferromanganese oxide microlayers are very similar to those in the three parts of the crust samples, which is due probably to that Ca in the crust is mainly distributed in fine grain detrital materials. The contents characteristics of Ca is completely different from Si and Al. The crust samples in the study area belong to normal open oceanic seamount-type crusts, but the enrichment of these critical metals is constrained by the supply of eolian dust from the Asian continent and the diatom from the surrounding seas.

Key words: ferromanganese crusts; detrital materials; seamount; provenance; Kyushu-Palau Ridge

分布在海山顶部和侧翼区域坚硬基底之上的铁锰结壳, 在其漫长的生长过程中, 不仅会得到周边海水内沉淀形成的结晶度普遍较差的锰氧化物和铁羟基氧化物的供给, 而且还会接纳相当数量的碎屑物质^[1-2]。这些碎屑物质类型多样, 形态、成分和物源各异, 可以指示和记录结壳形成过程中的区域海洋环境信息和重大地质历史事件^[1, 3-4]。此外, 碎屑物质向铁锰结壳的供给制约着结壳内关键金属的富集, 改变结壳的生长速率, 进而影响结壳的资源前景和经济价值。形成于近大陆边缘海底的铁锰结壳, 其体内赋存着相对较高含量的铝硅酸盐碎屑组分^[1], 而在远离陆地且构造稳定的深海环境下, 沉降到海底的碎屑物质通常包括生物组分和非生物组分两大类, 生物组分主要为钙质和硅质生物体, 而非生物组分则主要由陆源和自生物质所组成^[5-7]。在碳酸盐补偿深度以浅的海山水成型铁锰结壳缓慢生长的过程中, Si、Al 和 Ca 是这些可能进入结壳的碎屑物质的主要阳离子组成元素, 其在结壳中的分布特征和含量变化是碎屑物质在结壳不同生长阶段产生差异性供给的直接证据。

九州-帕劳海脊南部 13°20'N 海山顶部斜坡处分布着大量未遭受明显的磷酸盐化作用的层状水成型铁锰结壳, 已有工作对这些结壳样品内蕴藏的 Co、Ni、Cu、Mn、REE 和 Y 等关键金属的分布状态、富集机制以及结壳的生长速率和年龄进行过研究^[8], 但缺乏结壳内主要碎屑物质的类型、不同生长阶段含量变化以及与全球其他海域对比的相关信息, 且因为碎屑物质粒径普遍较小, 难以被有效识别和分析, 制约了我们对研究区结壳内碎屑物质供给与关键金属成矿作用之间关系的理解。因此, 本文在前期工作的基础上, 聚焦于 13°20'N 海山铁锰结壳样品的碎屑组分, 开展细致的扫描电镜和激光剥蚀微区分析工作, 并结合前期完成的矿物组成、主微量元素成分、电子探针等测试结果^[8], 以期揭示研究区结壳生长过程中 Si、Al、Ca 的含量变化及对碎屑物质供给的指示作用。

1 样品与方法

1.1 样品简介

本文分析的结壳样品通过地质拖网采集自九州-帕劳海脊南部一座海山的西北斜坡, 拖网到达海底和采样完成离开海底的平均位置为 13°20'N、134°29'E, 平均水深约 1750 m(图 1)。结壳样品具体样貌特征可参阅文献 [8]。切割结壳铁锰氧化物层较厚处的原样样品用于扫描电镜分析, 同时利用前期制备完成用于电子探针测试的光片开展激光剥蚀分析。

1.2 扫描电镜分析

铁锰结壳原样样品的扫描电镜分析在自然资源部海洋地质实验检测中心完成。使用蔡司 (Zeiss) Sigma 500 型热场发射扫描电镜, 以及布鲁克 (Bruker) XFlash 6|60 型 X 射线能谱仪 (SEM-EDX), 进行结壳内碎屑物质的表面形貌、结构观察和主要元素半定量成分检测分析。测试电子源加速电压为 15 kV, 放大倍数为 100~4000 倍, 工作距离 12.8~20.8 mm。主要元素的半定量成分数据由检测到的特征 X 射线强度与能谱仪软件中的标准值进行比较, 再经过 ZAF 校正后得到。

1.3 激光剥蚀分析

铁锰结壳光片样品的纵剖面线扫描分析在北京科荟测试技术有限公司完成。所用仪器为德国耶拿分析仪器股份公司 (Analytik Jena) 的 Plasma Quant MS Elite 型电感耦合等离子体质谱及与之配套的 RESOLUTION 193 nm 准分子激光剥蚀系统 (LA-ICP-MS)。激光剥蚀所用束斑直径为 38 μm , 能量密度约为 6 J/cm², 频率为 6 Hz, 扫描速度为 15 $\mu\text{m/s}$, 样品扫描线长 2.3 cm, 采集有效时长约 1530 s, 以高纯度氦气为载气。测试前先用 NIST 610 进行仪器调试, 使之达到最优状态。激光剥蚀采样采用线扫描

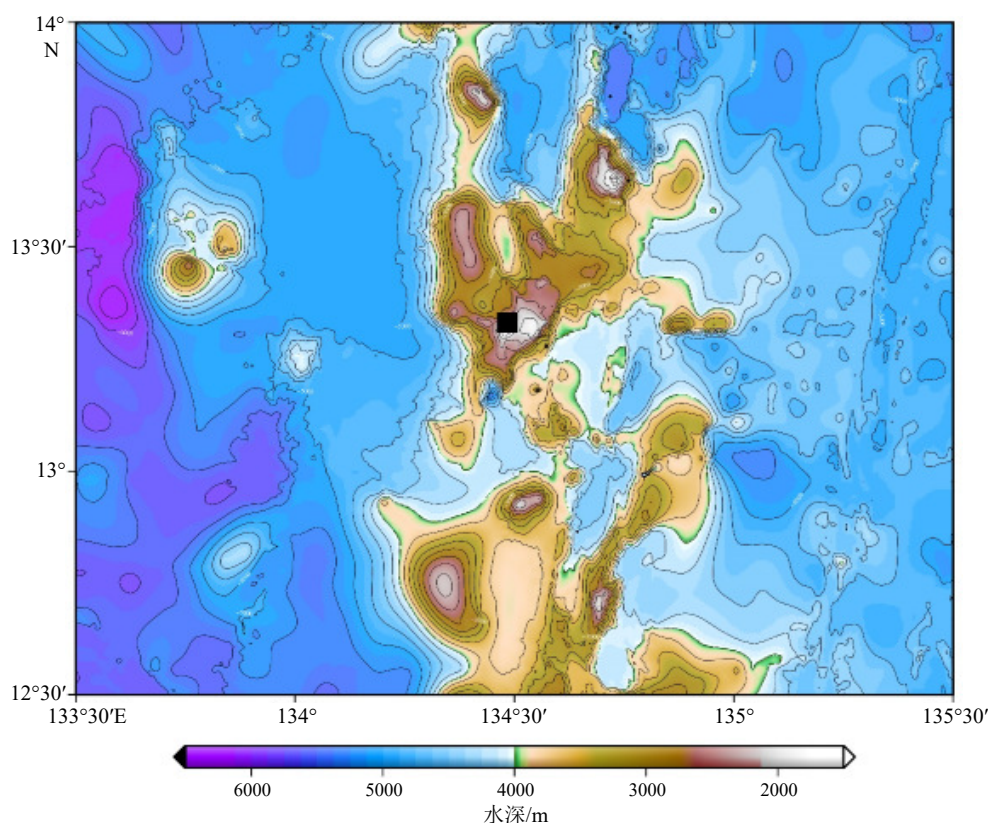


图 1 结壳样品位置

地形数据采用 GEBCO 2022 版, 成图软件为 GMT6.2, 因此与文献 [8] 采用的 GEBCO 2015 版数据成图地形特征略有不同。黑色正方形代表结壳采样位置。

Fig.1 Location of ferromanganese crusts in the study area

The terrain data in this map are from GEBCO 2022 version and the mapping software is GMT6.2, thus the topographic features are slightly different from the data within GEBCO 2015 version used in reference [8]. Black square symbol indicates the sampling location of ferromanganese crusts.

的方式, 测试过程中首先遮挡激光束进行 20 s 空白背景采集, 然后进行样品连续剥蚀, 停止剥蚀后继续吹扫 20 s 清洗进样系统, 数据处理由墨尔本大学研发的 Iolite v3.25 软件完成。具体流程参数可参阅文献 [9]。

2 结果

2.1 扫描电镜分析结果

基于扫描电镜二次电子像和 X 射线能谱分析结果, 可在铁锰结壳原样样品内清晰地识别出大量的石英、长石以及大小不一的生物体碎屑(图 2)。石英和长石在结壳外层、中间层和内层均较为常见, 且常可见混杂在一起形成聚集体(图 2a), 晶形较差, 多呈次棱角状—次圆状(图 2b), 少见板状或长条状(图 2c)。能谱分析结果显示这些长石多为斜长石, 且主要是钠长石和钙长石, 钾长石较为少

见。扫描电镜下发现的这些石英和长石颗粒表面普遍较为干净, 次生沉淀物和溶蚀等痕迹都较少见。在结壳外层微球状铁锰氧化物集合体的孔隙或裂隙中, 发现一定数量的有孔虫, 壳体较为完整, 粒径大者可超过 100 μm , 壳体表面的小孔清晰可见(图 2d), 而在结壳的中间层和内层则没有发现完整的有孔虫壳体。结壳中还发现了少量粒径不足 10 μm 且形似钙质超微化石的球藻或颗石藻残片、管状或线状生物体残骸或假晶(图 2a), 这些可能是微生物活动参与结壳生长作用的证据^[10-11]。在结壳各层位内未发现黏土矿物的大颗粒聚集体, 这可能与分布较为分散, 小颗粒黏土矿物因粒径明显小于热场扫描电镜电子束的束斑直径而难以被能谱所明显检出有关。

2.2 激光剥蚀分析结果

结壳样品从外层到内层整个生长剖面的激光剥蚀微区主要金属和主要碎屑元素线扫描分析结

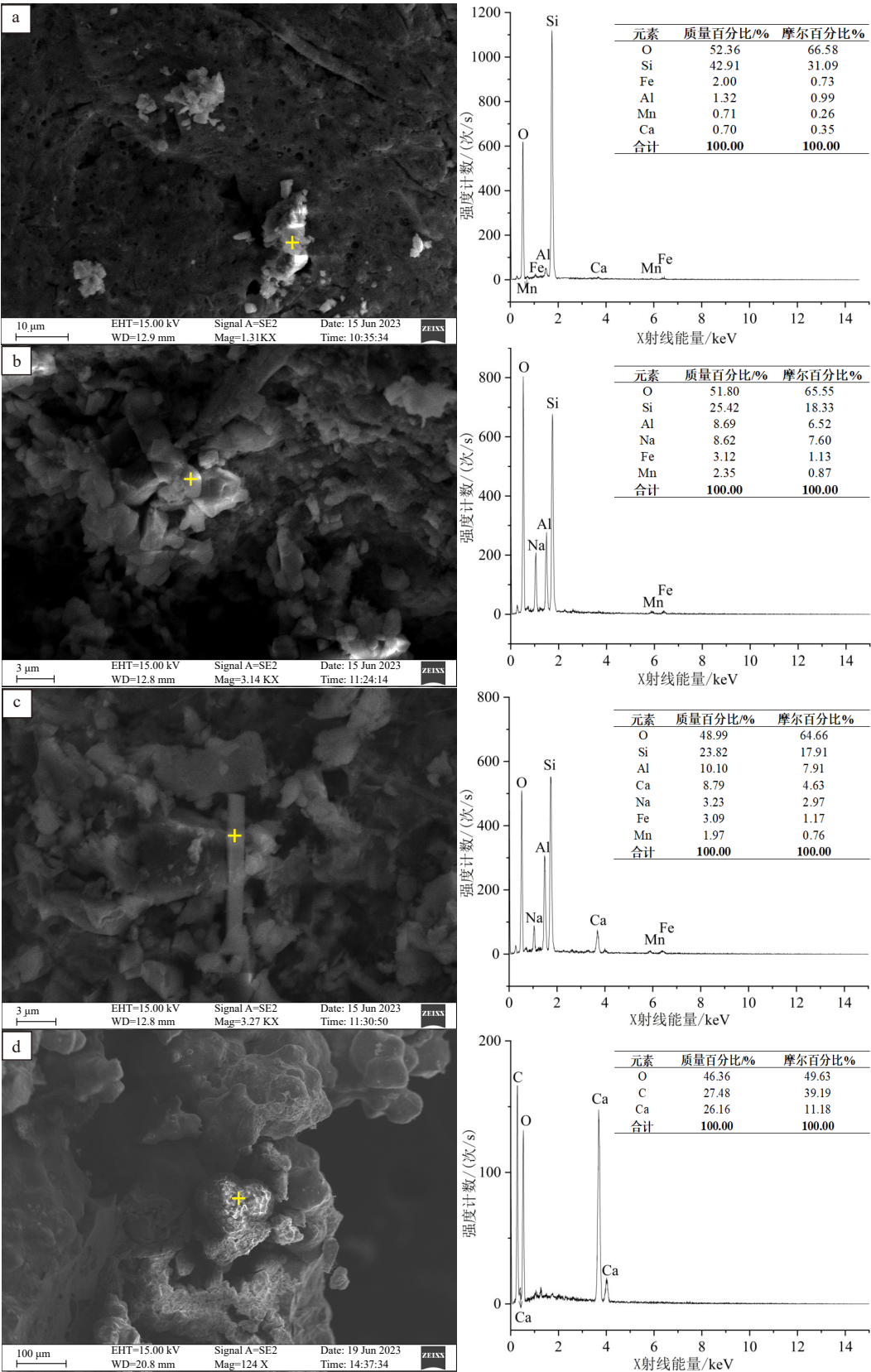


图 2 结壳内主要碎屑物质的扫描电镜形貌、X 射线能谱及主要元素半定量分析结果
黄色十字线为能谱分析位置。a: 石英, b: 钠长石, c: 斜长石, d: 有孔虫。

Fig.2 Scanning electron microscope images, X-ray energy dispersive spectra, and semi-quantitative contents of major elements of detrital materials in the ferromanganese crust samples

Yellow cross symbols indicate the points of energy dispersive X-ray spectroscopy analysis. a: Quartz; b: albite; c: plagioclase; d: foraminifer.

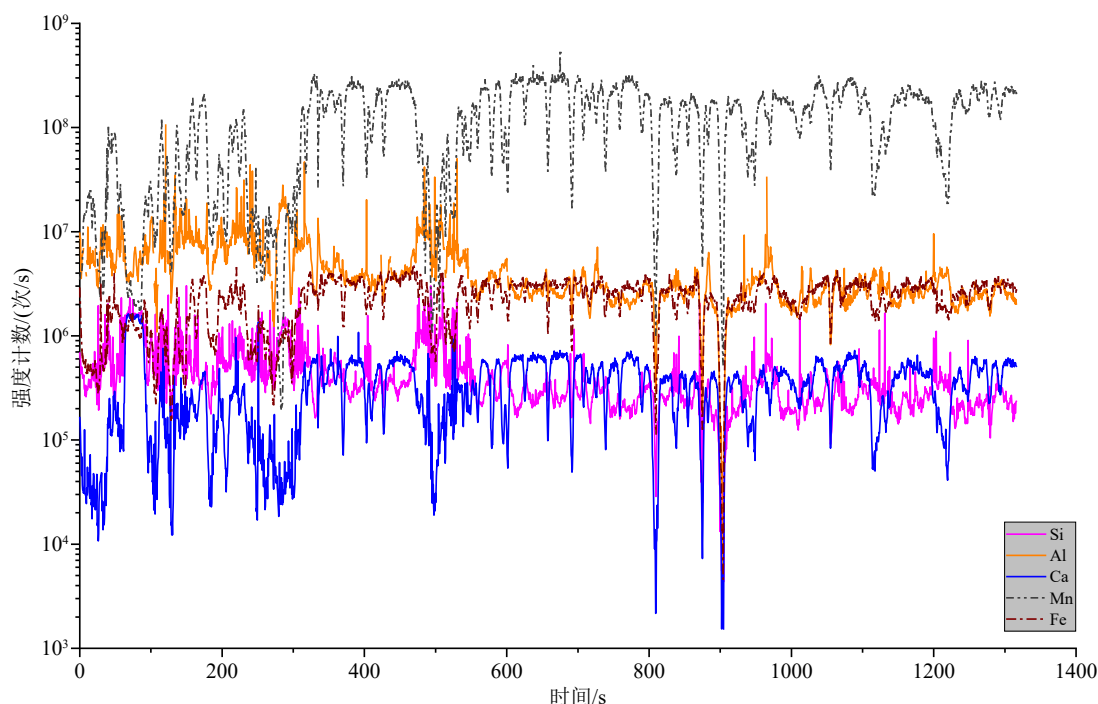


图3 结壳样品的纵剖面激光剥蚀微区线扫描图谱

Fig.3 LA-ICP-MS results of line vertical profile showing the variation of element Si, Al, Ca, Mn and Fe in polished thin ferromanganese crust sample

果显示(图3), Si 和 Al 的强度计数随时间变化的幅度颇为相似。从结壳外层到内层, Si、Al 在谱图上出现峰值的几率不仅大幅度降低,而且曲线变的更为平缓。在整个剖面上,当 Si、Al 出现峰值时,结壳中的主要金属元素 Fe、Mn 的强度计数往往出现低值,且这种镜像对称现象在外层更为明显和普遍,表明结壳外部层位中大颗粒碎屑物质出现的几率更高。与 Si、Al 的情况相似, Ca 的强度计数也是在外层出现最大值,且波动极为频繁,这与利用 X 射线衍射(XRD)仅在外层检测出明显方解石峰的结果相一致^[8]。结壳样品中间层和内层 Ca 的强度计数相对于外层更为均一,这也与 Si、Al 的分布特征相似。Ca 与 Fe、Mn 在图谱中出现镜像对称现象的几率远小于 Si、Al, 指示大颗粒硅铝质碎屑在结壳中的含量远高于钙质碎屑。

3 讨论

3.1 结壳碎屑物质的类型和物源

由于海水中主要以 H_4SiO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Ca^{2+} 等形式存在的溶解态 Si、Al 和 Ca 的含量极低^[12-13], 它们也难以发生类似于 Ce、Co、Ni 等金属基于氧化和晶格进入等方式在结壳内富集的物理

化学反应^[14-16], 且铁锰结壳对海水中这些溶解态元素的清扫相对于含这些元素的碎屑物质的进入而言微不足道, 因此本文结壳内 Si、Al、Ca 的供给主要来自碎屑物质。结壳样品中通过前期 XRD^[8] 和 SEM-EDX 分析识别出的主要大颗粒碎屑物质包括石英、长石和有孔虫壳体, 并可见线状、管状以及残片状等形态的小颗粒生物体残骸或假晶, 其余大型碎屑物质或自生矿物少见。黏土矿物因为结晶度较差, 且粒径普遍极小, 未发现大颗粒聚集体, 在 XRD 和 SEM-EDX 下均难以明显识别出来。

处于开阔大洋底的海山结壳其初始形成和连续生长一般需要稳定的构造和沉积环境, 这意味着结壳样品中的石英和长石可能并非主要来源于周边基底岩石^[1-2]。研究区靠近亚洲大陆, 是赤道西太平洋地区典型的风尘汇聚区^[17-18], 因此本文结壳样品与临近的帕里西维拉海盆中的结壳以及周边沉积物类似, 即体内赋存的石英和长石可能主要来自亚洲大陆风尘物质的扩散^[19-21], 而结壳样品外层通过 XRD 检出的方解石主要由粒径更大的有孔虫壳体所组成, 钙质球藻或颗石藻等超微化石残片的贡献可能较小。

在太平洋深海结壳通常不超过 5 mm/Ma 的极低速率生长过程中^[1, 22], 黏土矿物可以通过沉降或被吸附而进入结壳体内与铁锰氧化物纹层共生, 这

已经得到铁锰结壳成分相关性分析、因子分析和顺序淋滤实验等研究工作的证实^[23-25]。本文结壳样品基于 Co 经验公式估算出的生长速率为 1.95~2.99 mm/Ma, 且生长连续, 与九州-帕劳海脊北部的海山结壳相似, 没有出现明显的沉积间断^[8, 26], 暗示本文结壳内的黏土矿物也主要以细颗粒形式赋存在铁锰氧化物纹层内。这些黏土矿物除了亚洲大陆风尘来源外, 还可能是底流携带进入结壳的周边细粒沉积物, 而这些沉积物有相当数量来源于西太平洋岛弧物质的风化搬运^[26-27]。

3.2 硅铝碎屑物质在结壳不同生长阶段的供给变化

本文结壳样品中诸如石英、长石、黏土矿物以及硅质生物体等主要的碎屑类型含有大量的 Si, Al 也是长石、黏土矿物等碎屑物质的主量元素, 而 Ca 则是有孔虫和钙质超微化石中含量最高的元素之一, 也是长石和黏土矿物的重要组成部分。因此, 通过分析 Si、Al 和 Ca 在结壳不同层位全样样品和铁锰氧化物纹层中的分布特征, 可以简洁高效地提取出这些元素的载体碎屑物质在结壳不同生

长阶段的供给变化信息。

结壳不同生长阶段层位的全样样品和铁锰氧化物纹层微区测试分析结果均显示, Si、Al 含量呈现出由外层到内层逐步升高的特征(图 4), 这指示出结壳形成早期, 碎屑物质的供给量相对更高, 可能有更多来自海底岩石露头风化产物的供给, 而后沉积环境日趋稳定, 这类碎屑物质的供给比例逐步降低。Si、Al 在全样样品和铁锰氧化物微区纹层中的含量差异明显, 结壳各层全样样品的 Si、Al 含量分别为铁锰氧化物纹层平均值的 1.9~2.3 倍和 2.3~2.5 倍(图 4)。铁锰氧化物纹层内的 Si 和 Al 大多来自极细颗粒的碎屑物质, 在 SEM-EDX 以及 LA-ICP-MS 线扫描中不易被识别出来。因此, 本文结壳各层位全样成分数据的高含量 Si 和 Al, 更多地来自于大颗粒或团簇状铝硅酸盐碎屑物质, 而非沉降进入和被带电荷的铁锰氧化物吸附进入纹层内的黏土矿物等细颗粒碎屑以及海水中的溶解态 Si、Al 物质。本文结壳样品铁锰氧化物纹层的 Si/Al 为 4.09~4.36, 略高于全样样品(3.54~3.83)。由于风尘来源的大颗粒或团簇状石英难以进入铁锰氧化物纹层, 这本应导致本文结壳铁锰氧化物纹

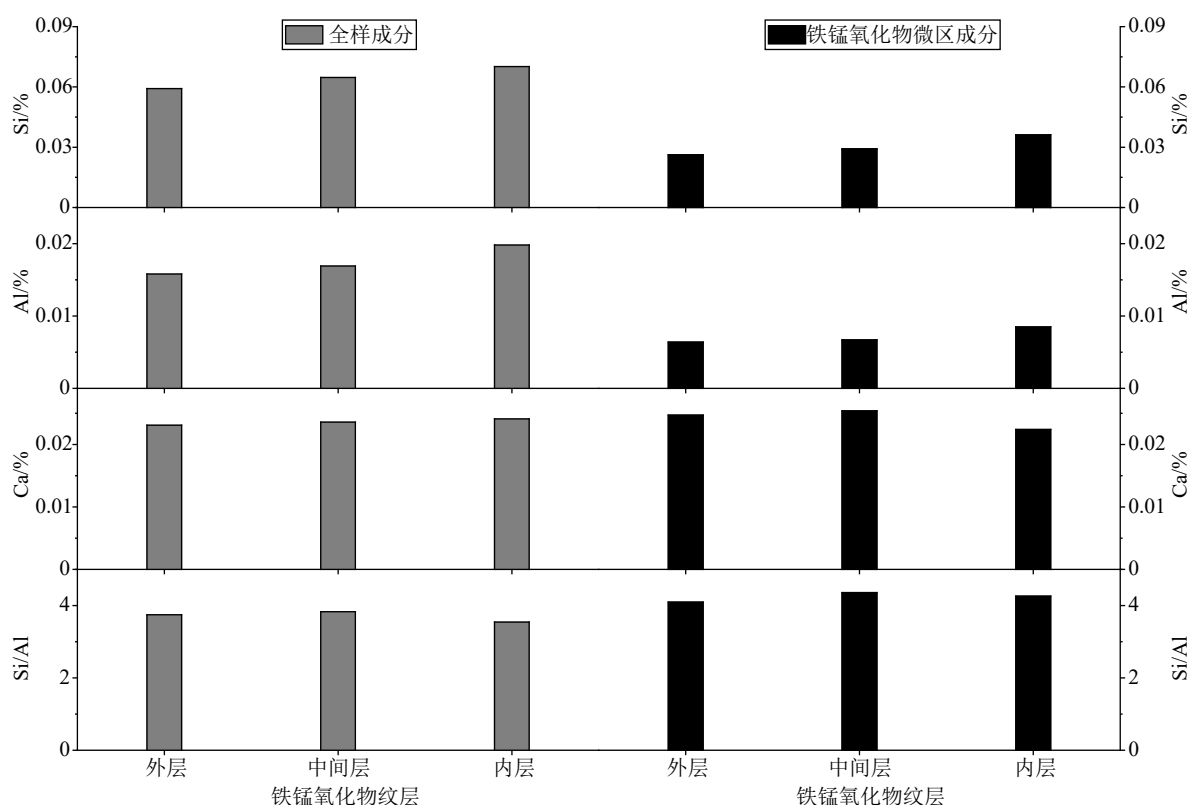


图 4 结壳不同层位主要碎屑元素的全样样品和铁锰氧化物微区成分对比

Fig.4 Comparison of bulk sub-samples and ferromanganese oxide layers in compositions of major detrital elements in the different parts of the crust sample

层的 Si/Al 低于全样样品,但实际情况却与之相反,这意味着可能有相当数量的高 Si 低 Al 细颗粒物质进入了铁锰氧化物纹层。研究区周边存在的大规模硅藻沉积相表明生物硅的供给长期以来十分旺盛^[28-29],这些极细的生物碎屑颗粒虽然在热场发射扫描电镜下不容易被发现,但却容易被带电荷的铁锰氧化物所清扫吸附,从而使得本文结壳样品的铁锰氧化物纹层因为补充了更多的 Si 而展示出比全样样品更高的 Si/Al 比值。

3.3 钙质碎屑物质在结壳不同生长阶段的供给变化

Ca 在结壳不同层位全样样品和铁锰氧化物纹层中的含量分布特征与 Si、Al 明显不同(图 3)。虽然 Ca 含量在结壳全样样品中也呈现出从外层到内层逐步增加的特征,但相对升高幅度明显低于 Al 和 Si,而铁锰氧化物纹层内 Ca 的平均含量在中间层最高,在内层最低。与 Si、Al 更为不同的是, Ca 在全样样品和铁锰氧化物纹层中的含量相差无几。以上特征表明,结壳中的 Ca 主要以细颗粒的海水来源含钙溶解态吸附物、含钙斜长石、蒙脱石以及钙质超微化石等形式赋存在铁锰氧化物纹层内。另一方面,本文结壳样品中间层和外层部位虽然难以见到有孔虫壳体,但无论是全样样品还是铁锰氧化物纹层的 Ca 含量都没有大幅度降低,这进一步表明有孔虫等大颗粒碎屑的供给尽管存在,但影响程度相对有限。本文结壳样品的分布水深远浅于本区碳酸盐补偿深度^[30-31],因此在漫长的地质历史时期,结壳表面往往会沉降一定数量的有孔虫、球藻或颗石藻等大小不一的钙质生物壳体,这也与本文结壳外层存在些许方解石相一致。但是, XRD 测试结果^[8]显示结壳样品中间层和内层不仅没有检出明显的方解石峰,而且 Ca 连同同层位的 Fe、Mn、Si、Al 等主要金属和主要碎屑元素的 LA-ICP-MS 线扫描图谱还均呈现出相对于外层的低几率信号极值和平缓的分布特征,这暗示了随着时间的推移和结壳的不断增生,处于结壳内部的层位会发生诸如机械压实和重结晶等作用,导致内层结壳的孔隙和裂隙被大量填充。这些后期次生作用可能破坏了主要沉降在结壳孔隙和裂隙中的有孔虫壳体、钙质球藻或颗石藻的完整性,甚至使其发生溶解并被铁锰氧化物所快速取代^[1],从而导致在本文结壳样品的中间层和内层中难以通过 XRD 检测到明显的方解石峰。但是,以有孔虫为代表的钙质生物体中的 Ca 元素也许并没有大规模从结壳内部迁移出来,而是因为结壳内部空间连通性日益变差

以及铁锰氧化物高效的吸附作用,使得这些 Ca 被束缚在了结壳体内,从而导致中间层和内层结壳层位不管是全样样品还是铁锰氧化物纹层的 Ca 含量都相对于外层不仅没有大幅度降低,甚至有的层位反而出现微弱升高的特征。

有孔虫、球藻或颗石藻等钙质生物成因碎屑颗粒对于结壳中的 Co、Ni、Cu、REE 和 Y 等关键金属而言不仅起到稀释物的作用,而且还能扮演与石英、长石、黏土矿物等非生物成因碎屑颗粒一样的角色,即作为球状铁锰氧化物微粒初始生长的内核。然而,前人研究显示这些普遍存在的钙质生物颗粒并没有明显驱动生物诱导成矿作用的出现^[32-33],这也与多金属结核现代深海原位初始形成实验研究结果相一致^[34],因此这些生物碎屑在结壳内的沉降分布很可能不受生物新陈代谢的控制,而是被动的堆积增生。

3.4 结壳碎屑物质与全球其他海域的差异

与全球其他典型海域的结壳相比(图 5),本文结壳样品的 Si 含量明显低于受陆源物质供给影响严重的加利福尼亚大陆边缘海域和北冰洋内的样品,但高于太平洋结壳主要成矿带、大西洋和南太平洋内的样品,与北太平洋结壳非主要成矿带和印度洋内的样品相似^[35]。本文结壳样品的 Al 含量与全球其他海域结壳的差异不如 Si 显著,除了北冰洋样品的 Al 含量明显高于其他海域以及太平洋结壳主要成矿带和南太平洋样品呈现出极低 Al 含量外,其余海域结壳样品的 Al 含量相差无几。相比于同属于太平洋的太平洋结壳主要成矿带、北太平洋结壳非主要成矿带和南太平洋的结壳,本文结壳样品的 Si、Al 碎屑物质供给过高,严重稀释了结壳内关键金属的含量,导致其资源潜力堪忧。相比于太平洋其他海域,本文研究区更靠近亚洲大陆,亚洲大陆风尘供给和周边硅藻的大规模存在,可能是导致区域内结壳的硅质碎屑明显更高的一大因素。

结壳的生长速率会随着富硅铝碎屑物质含量的增加而升高,开阔大洋环境中的结壳其碎屑含量通常小于 10%,即使大陆边缘环境中的结壳也很少达到 20%^[22,24]。本文结壳的生长速率较低,明显低于北冰洋和加利福尼亚湾海域^[36],这也与碎屑物质供给相对以上两个海域大幅度降低有关,符合开阔大洋环境海山型结壳的典型特征。虽然菲律宾海是西太平洋最大的边缘海,但研究区位于九州-帕劳海脊南部,远离大陆,周边普遍为水深达 4000~6000 m 的深海平原,尤其缺乏河流来源物质的供给,因此

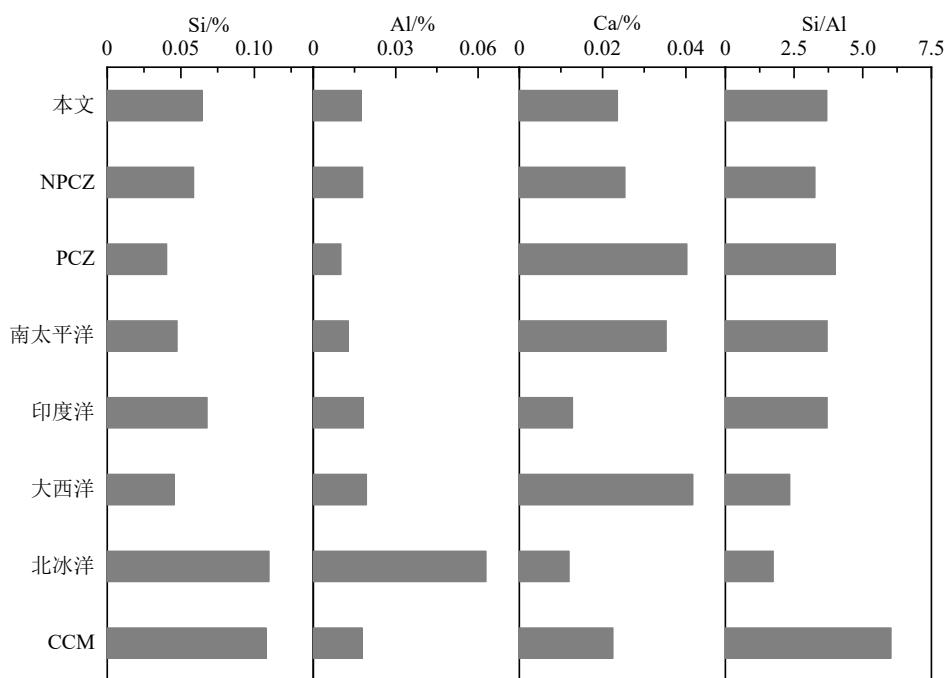


图 5 全球不同海域结壳全样样品的碎屑元素含量对比

NPCZ、PCZ、南太平洋、印度洋、北冰洋和 CCM 内结壳主要碎屑元素含量数据引自文献 [35]。PCZ: 太平洋结壳主要成矿带; NPCZ: 北太平洋结壳非主要成矿带; CCM: 加利福尼亚大陆边缘。

Fig.5 The average contents of the detrital elements in the ferromanganese crusts from the research area and other global oceans

The average contents of the detrital elements in the ferromanganese crusts from the NPCZ, PCZ, South Pacific, Indian Ocean, Atlantic Ocean, Arctic Ocean, and CCM are from the reference[35]. PCZ: Pacific Prime Crust Zone; NPCZ: North Pacific non-PCZ; CCM: California continental margin.

基于碎屑组分类型和含量可清晰地与北冰洋、加利福尼亚湾海域等大陆边缘型结壳区分开来。

4 结论

(1)九州-帕劳海脊 13°20'N 海山铁锰结壳内的大颗粒碎屑物质主要由石英、长石和两者的聚集体,以及主要分布在结壳外层的有孔虫壳体所组成,细颗粒的碎屑物质包括黏土矿物、各种形态的生物壳体及其残片。结壳内的石英、长石主要为亚洲大陆风尘来源,黏土矿物则可能是陆源风尘沉降和周边岛弧物质风化搬运共同作用的结果。

(2)碎屑物质的供给在结壳形成早期处于高值阶段,在晚期即结壳外层形成阶段降低到最低值,该趋势与 Si、Al 在结壳各层位中的含量分布特征一致。Si、Al 大量分布于大颗粒碎屑聚集体中,导致它们在结壳各层位全样样品内的含量均显著高于铁锰氧化物微区纹层。结壳铁锰氧化物纹层的 Si/Al 高于全样样品,暗示了可能有相当数量的生物硅颗粒物质进入了铁锰氧化物纹层。

(3)结壳内早期形成的生物成因方解石在中后期会遭受破碎和溶解,但这些被动增生的生物体中

的 Ca 并没有完全从结壳内迁移出去,而是大量被铁锰氧化物所吸附,且因为 Ca 主要赋存在细颗粒碎屑物质中,使得 Ca 在各层位全样样品和铁锰氧化物微区纹层中的含量极为相近。

(4)研究区结壳内碎屑物质的含量显著低于北冰洋和加利福尼亚大陆边缘等陆源物质直接供给充分的区域,属于正常开阔大洋海山型结壳,但因为受亚洲大陆风尘物质和硅藻供给的影响,在一定程度上制约了结壳内关键金属的富集。

参考文献 (References)

- [1] Hein J R, Koschinsky A. 13.11-deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014: 273-291.
- [2] 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. Cham: Springer International Publishing, 2017: 65-141.
- [3] Josso P, van Peer T, Horstwood M S A, et al. Geochemical evidence of Milankovitch cycles in Atlantic Ocean ferromanganese crusts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 553: 116651.

- [4] Yuan W, Zhou H Y, Yang Z Y, et al. Magnetite magnetofossils record biogeochemical remanent magnetization in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Geology*, 2020, 48(3): 298-302.
- [5] 冯士筭, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999. [FENG Shizuo, LI Fengqi, LI Shaojing. An Introduction to Marine Sciences[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.]
- [6] Li Y H, Schoonmaker J E. 9.1-chemical composition and mineralogy of marine sediments[M]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1-32.
- [7] 陶平, 邵秘华, 鲍永恩, 等. 海洋地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2020. [TAO Ping, SHAO Mihua, BAO Yong'en, et al. Marine Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2020.]
- [8] 黄威, 胡邦琦, 宋维宇, 等. 九州-帕劳海脊南部 13°20'N 海山铁锰结壳关键金属富集规律及制约因素 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(5): 137-148. [HUANG Wei, HU Bangqi, SONG Weiyu, et al. Enrichment and constraints of critical metals in ferromanganese crusts from 13°20'N seamount of the southern Kyushu-Palau Ridge[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2022, 42(5): 137-148.]
- [9] 朱碧, 朱志勇, 吕苗, 等. Iolite 软件处理 LA-ICP-MS 线扫描数据适用性研究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 14-21. [ZHU Bi, ZHU Zhiyong, LÜ Miao, et al. Application of Iolite in data reduction of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry line-scan analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 14-21.]
- [10] Wang X H, Gan L, Wiens M, et al. Distribution of microfossils within polymetallic nodules: biogenic clusters within manganese layers[J]. *Marine Biotechnology*, 2012, 14(1): 96-105.
- [11] Wu Y H, Liao L, Wang C S, et al. A comparison of microbial communities in deep-sea polymetallic nodules and the surrounding sediments in the Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2013, 79: 40-49.
- [12] Bruland K W, Middelag R, Lohan M C. 8.2-controls of trace metals in seawater[M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, 8: 19-51.
- [13] Anonymous. A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean[J]. *EOS Transactions American Geophysical Union*, 1997, 78(21): 221.
- [14] Kuhn T, Węgorzewski A, Rühlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules[M]//Sharma R. Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations. Cham: Springer International Publishing, 2017: 23-63.
- [15] Peacock C L, Sherman D M. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules[J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(7): 1087-1092.
- [16] 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.
- [17] Wan S M, Yu Z J, Clift P D, et al. History of Asian eolian input to the West Philippine Sea over the last one million years[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 326-328: 152-159.
- [18] Yu Z J, Wan S M, Colin C, et al. Co-evolution of monsoonal precipitation in East Asia and the tropical Pacific ENSO system since 2.36 Ma: New insights from high-resolution clay mineral records in the West Philippine Sea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 446: 45-55.
- [19] 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等. 东菲律宾海晚中新世末期以来古海洋环境演化的新型铁锰结壳记录 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37(4): 512-520. [XU Zhaokai, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. Paleoenvironments recorded in a new-type ferromanganese crust from the east Philippine Sea[J]. *Journal of China University of Geosciences*, 2006, 17(1): 34-42.]
- [20] 王薇, 徐兆凯, 冯旭光, 等. 西菲律宾海现代风尘物质组成特征及其物源指示意义 [J]. *地球科学*, 2020, 45(2): 559-568. [WANG Wei, XU Zhaokai, FENG Xuguang, et al. Composition characteristics and provenance implication of modern dust in the west Philippine Sea[J]. *Earth Science*, 2020, 45(2): 559-568.]
- [21] Jiang F Q, Frank M, Li T G, et al. Asian dust input in the western Philippine Sea: Evidence from radiogenic Sr and Nd isotopes[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 14(5): 1538-1551.
- [22] Hein J R, Koschinsk A, Bau M, et al. Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts in the Pacific[M]. Routledge: Handbook of Marine Mineral Deposits, 2000: 239-279.
- [23] Mizell K, Hein J R, Lam P J, et al. Geographic and oceanographic influences on ferromanganese crust composition along a Pacific ocean meridional Transect, 14 N to 14S[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2020, 21(2): e2019GC008716.
- [24] Hein J R, Konstantinova N, Mikesell M, et al. Arctic deep water ferromanganese-oxide deposits reflect the unique characteristics of the arctic ocean[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(11): 3771-3800.
- [25] Zawadzki D, Maciąg Ł, Blasco I, et al. Geochemistry and mineralogy of ferromanganese crusts from the Western Cocos-Nazca Spreading Centre, Pacific[J]. *Minerals*, 2022, 12(5): 538.
- [26] Usui A, Graham I J, Ditchburn R G, et al. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean[J]. *Island Arc*, 2007, 16(3): 420-430.
- [27] 唐艺, 万世明, 赵德博, 等. 三千万年以来西太平洋黏土矿物记录的亚洲干旱及构造-气候驱动 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2023, 53(6): 1373-1391. [TANG Yi, WAN Shiming, ZHAO Debo, et al. Evolution of Asian drying since 30 Ma revealed by clay minerals record in the West Pacific and its tectonic-climatic forcing[J]. *Science China Earth Sciences*, 2023, 66(6): 1365-1382.]
- [28] Xiong Z F, Li T G, Algeo T, et al. Paleoproductivity and paleoredox conditions during late Pleistocene accumulation of laminated diatom mats in the tropical West Pacific[J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 77-91.
- [29] 李铁刚, 熊志方, 翟滨. 低纬度西太平洋硅藻席沉积与碳循环 [M]. 北京: 海洋出版社, 2015. [LI Tiegang, XIONG Zhifang, ZHAI Bin. Laminated Diatom Mat Deposits from the Low-Latitude Western Pacific Linked to Global Carbon Cycle[M]. Beijing: China Ocean Press, 2015.]
- [30] Broecker W S. A need to improve reconstructions of the fluctuations in the calcite compensation depth over the course of the Cenozoic[J]. *Paleoceanography*, 2008, 23(1): PA1204.

- [31] Van Andel T H. Mesozoic/cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 187-194.
- [32] Wang X H, Schröder H C, Wiens M, et al. Manganese/polymetallic nodules: Micro-structural characterization of exolithobiontic- and endolithobiontic microbial biofilms by scanning electron microscopy[J]. *Micron*, 2009, 40(3): 350-358.
- [33] Wang X H, Schloßmacher U, Natalio F, et al. Evidence for biogenic processes during formation of ferromanganese crusts from the Pacific Ocean: Implications of biologically induced mineralization[J]. *Micron*, 2009, 40(5-6): 526-535.
- [34] Usui A, Hino H, Suzushima D, et al. Modern precipitation of hydro-genetic ferromanganese minerals during on-site 15-year exposure tests[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 3558.
- [35] Mizell K, Hein J R, Au M, et al. Estimates of metals contained in abyssal manganese nodules and ferromanganese crusts in the global ocean based on regional variations and genetic types of nodules[M]// Sharma R. *Perspectives on Deep-Sea Mining: Sustainability, Technology, Environmental Policy and Management*. Cham: Springer International Publishing, 2022, 53-80.
- [36] Conrad T, Hein J R, Paytan A, et al. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 25-40.