

# 南海西北陆缘多金属结核地球化学特征及成因

张振国<sup>1,2,3</sup>, 方念乔<sup>4</sup>, 杜远生<sup>1</sup>, 高莲凤<sup>3</sup>, 杨胜雄<sup>5</sup>, 刘 坚<sup>5</sup>, 宋城兵<sup>5</sup>

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广东广州 510301

3. 河北理工大学资源与环境学院, 河北唐山 063009

4. 中国地质大学海洋学院, 北京 100083

5. 国土资源部广州海洋地质调查局海洋矿产地质调查所, 广东广州 510075

**摘要:** 对取自南海西北陆缘海域的大型多金属结核进行了电子探针、X射线粉晶衍射(XRD)、等离子质谱仪(ICP-MS)和等离子光谱仪(ICP-AES)等方面的分析。结核核心部位的主要矿物组成为石英、伊利石、钠长石和绿泥石, 壳层的主要矿物为 $\delta\text{MnO}_2$ 等。铁、锰组分呈现Fe含量高、Mn含量低和Mn/Fe低的特征。Si含量高, Cu、Co、Ni含量低; 稀土元素(REE)含量高, 平均为 $1472.30 \times 10^{-6}$ , 轻稀土与重稀土的比值(LREE/HREE)达19.54, 并且存在较强的Ce正异常。元素含量的变化显示: 从结核内壳层到外壳层, Fe、Mn、Cu、Co等元素含量呈不规则变化, 具有典型的边缘海特征, 该特征反映结核在形成过程中受到边缘海沉积环境波动变化的影响, 陆源物质供应量的增加对Fe、REE、Si等元素的富集起到了促进作用, 而对Mn、Ca等元素的富集则产生明显的稀释作用。多金属结核Mn/Fe比及 $\text{Mn}-(\text{Fe}-(\text{Cu}+\text{Ni}) \times 10)$ 三组分图解显示, 南海北部陆缘多金属结核为水成成因, 该成因与结核所赋存的边缘海环境密切相关, 反映了结核成长发育的过程中, 南海典型的边缘海沉积条件和多变的古海洋环境因素对其产生了重要影响。

**关键词:** 多金属结核; 地球化学特征; 成因; 南海; 西北陆缘。

中图分类号: P588.1

文章编号: 1000-2383(2009)06-0955-08

收稿日期: 2008-12-11

## Geochemical Characteristics and Their Causative Mechanism of Polymetallic Nodules from the Northwest Continental Margin of the South China Sea

ZHANG Zhen-guo<sup>1,2,3</sup>, FANG Nian-qiao<sup>4</sup>, DU Yuan-sheng<sup>1</sup>, GAO Lian-feng<sup>3</sup>,  
YANG Sheng-xiong<sup>5</sup>, LIU Jian<sup>5</sup>, SONG Cheng-bing<sup>5</sup>

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. CAS Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

3. College of Resources and Environment, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China

4. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

5. Guangzhou Marine Geological Survey, The Ministry of Land and Resources of P. R. C., Guangzhou 510075, China

**Abstract:** This study employs various observation and analytical techniques including electron microprobe analysis, X-ray diffraction (XRD) and ICP-MS (AES) on polymetallic nodules collected from the northwest continental margin of the South China Sea. The analyses indicate that the cores of the samples are made up of quartz, illite, albite and chlorite, whereas the shells are made up of  $\delta\text{MnO}_2$ . The samples are rich in Fe, Si, and  $\Sigma\text{REE}$ , and they are poor in Mn, Cu, Co and Ni. These samples show lower ratios of Mn/Fe. The characteristics of the REE (rare earth elements) show higher contents with more than  $1472.30 \times 10^{-6}$  in average. Heavy REE (HREE) depletes relative to the light REE (LREE) very obviously that the latter is 19.54 times than that of the former, and shows distinct enrichment of  $\delta\text{Ce}$ . The elements of Fe, Mn, Cu and Co change obvi-

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40972079); 中国科学院边缘海地质重点实验室开放研究基金(No. MSGLO8-13); 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室基金(No. MRE200912); 河北理工大学博士基金(No. 302456); 国家重点基础研究项目(No. 2007CB411703)。

作者简介: 张振国(1967-), 男, 副教授, 中国地质大学(武汉)海洋科学博士后流动站博士后, 海洋地质专业, 主要从事海洋沉积、海洋资源与环境、古海洋学等方面的教学与研究工作。E-mail: zzg0351@163.com

ously in different ways from the inner crust to the outer. These characteristics show that the growth of the nodules has been affected by the environmental fluctuations and the change of terrigenous sediments. In this condition, Fe, REE and Si are enrichment, but Mn and Ca are dilutedness. Elements correlation of  $Mn-Fe-(Cu+Ni)\times 10$  suggests that the origin of the sample may be hydrogenic. This study comes to the conclusion that these nodules are dominative due to the special environment of the marginal sea which includes the geographical condition and the oceanic environmental factors.

**Key words:** poly metallic nodules; geochemical characteristics; causative mechanism; the South China Sea; the northwest continental margin.

多金属结核(poly metallic nodule)又称铁锰结核(ferromanganese nodule), 富集于水深 4 000~6 000 m 的大洋底面, 全球大洋 15% 的面积被多金属结核所覆盖, 其中以太平洋分布最为广泛, 是最重要的深海固体矿产资源之一。其形成主要受控于大洋的底流活动、碳酸盐补偿深度、陆源碎屑的供应速度及古海洋生产力等要素(Kennett and Watkins, 1975; 许东禹等, 1994; 朱克超等, 2001; Philomène *et al.*, 2004)。

相比较而言, 边缘海区域由于受到巨量陆源输入的影响, 多金属结核在生长过程中, 成核元素受到稀释或被迅速掩埋, 难以形成较大个体。尽管南海是西太平洋最大的边缘海之一, 由于其四周被大陆或岛屿所包围, 除东部边界具有海沟分布以外, 陆源物质向海域的输入基本不存在障碍。因而, 以往有关南海多金属结核的报道和研究, 取样区域多集中于与陆地相距较远的中央海盆或高耸于海底之上、能够避免沉积物覆盖的各类海山(王贤觉等, 1984; 鲍根德和李全兴, 1993; 陈毓蔚和桂训堂, 1998)。至于南海北部与西北部, 是晚古近纪以来世界上陆源砂泥输入量最大的地区之一, 多金属结核的生长受限于陆缘沉积物的稀释和埋藏作用, 一般直径均小于 2 cm。偶尔发现较大个体者, 也是核心大而壳层薄, 如东沙海域发现的多金属结核(林振宏等, 2003), 与大洋结核存在较大差异。本研究所选取样品, 是首次从南海西北陆缘区域发现的大型多金属结核样品, 结核发育良好, 从个体大小、外形特征等方面识别, 与大洋结核毫无二致, 而与以往发现的南海陆缘海域的结核存在诸多不同。何种原因造成这样的差异, 其地球化学组成如何? 如此之大的个体, 是快速生长的结果, 还是因未知的原因使其避免在生长过程中被陆源沉积物稀释和掩埋?

## 1 材料和研究方法

研究所用多金属结核样品由广州海洋地质调查局海洋调查船“海洋四号”S04 航次采集自南海北部

陆缘西沙群岛东北海域(113°05'E, 17°55'N, 水深 1 700 m)。样品切片和岩石探针薄片制作由北京大学地质学实验室完成; 结核的外部形态特征描述及内部构造镜下观察, 在中国地质大学(北京)海洋学院岩矿显微镜室进行。

化学分析样品的制作: 采取逐层取样的方法, 由内至外在核心、致密层、疏松层等不同部位分别取样, 用玛瑙研钵研磨至不同分析项目所要求的细粉状, 在中国地质大学(北京)地质实验测试中心完成电子探针、X 射线粉晶衍射(XRD)、等离子质谱(ICP-MS)和等离子光谱(ICP-AES)等相关测试。

粉晶 X 射线衍射仪的主要参数为, 型号: D/Max-RC; 铜靶; 功率: 12 kW; 额定管压—管流: 60 kV—200 mA; 扫描范围: 2.5°~135°; 记数管: 闪烁(S.C); 扫描方式: 步进扫描或连续扫描。电子探针测试岩石薄片在北京大学制片室制作, 利用中国地质大学(北京)地质实验中心日本岛津公司生产的型号为 EPM A-1600 的电子探针仪进行物质的定量成分分析。

等离子质谱(ICP-MS)测试样品处理程序: 将样品(<200 μm)粉末进行化学预处理, 样品的酸溶在地质实验中心达到 100 级净度的超净实验室中进行, 采用在两酸(HF 和 HNO<sub>3</sub>)高压溶样罐中溶样的方法, 将样品全部溶解成 1:1 000 倍的硝酸溶液, 然后使用等离子质谱(ICP-MS)实验室的 Platform 型(英国质谱公司生产)电感耦合等离子质谱仪进行样品化学元素含量分析, 分析误差<±5%。

等离子光谱(ICP-AES)样品处理程序与等离子质谱(ICP-MS)相似, 测试仪器为美国 Leeman 公司的产品, 分辨率<0.005 nm, 波长范围 175~800 nm。

## 2 多金属结核的形态结构及矿物组成

### 2.1 外部形态及内部构造

样品外观为黑褐色, 呈球状或不规则扁球状, 表

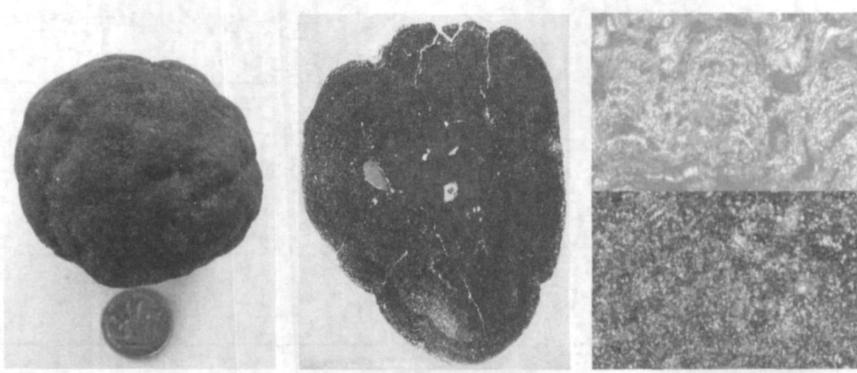


图 1 样品的外部形态及内部结构

Fig. 1 Morphological features and inner structures of the polymetallic nodules

表 1 南海多金属结核矿物组成及其组分含量

Table 1 Minerals and major components of the polymetallic nodules

编号	矿物	特征元素及氧化物含量(%)								
		Si				O				SiO <sub>2</sub>
核	1 石英	45.82				52.36				98.01
	2 钠长石	Na	Al	Si	O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	\	\
		8.72	10.78	30.86	48.20	11.75	20.37	66.02	\	\
心	3 绿泥石	Mg	Al	Si	Fe	O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO
		4.16	11.72	13.81	21.82	35.64	6.89	22.14	29.55	28.07
	4 伊利石	Al	Si	K	O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	\	\
		19.87	22.69	5.34	45.34	37.54	48.54	6.44	\	\
致密层	5 水羟锰矿	Mg	Al	Si	Mn	Fe	\	\	\	\
		1.97	1.40	1.83	49.78	0.92	\	\	\	\
	6 水羟锰矿	Mg	Al	Si	Mn	Fe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO
		2.00	1.42	1.86	52.69	0.98	3.32	2.68	3.99	68.03

面有菜花状突起, 条痕为黑褐色, 硬度小于小刀 (< 5.5)。1 号样品为不规则球状, 长径 6.5 cm、短径为 5.5 cm; 2 号样品呈规则球体, 直径约 6 cm。1 号样品切片显示, 具有以核部为中心、疏松层和致密层呈环状交替分布的韵律层构造, 由内至外呈致密层—疏松层—较致密层—疏松层—较致密层—疏松层间隔分布。核心呈椭圆形, 长径 1.3 cm、短径 1.1 cm; 显微镜下观察, 致密层中非晶质铁、锰氧化物及粘土等杂质相间分布, 构成叠层状构造, 疏松层则呈颗粒聚集状, 微层不明显(图 1)。

### 2.2 矿物组成

电子探针微区元素分析对取自多金属结核核心部位的 4 个样品和致密层的 2 个样品分析结果显示, 组成核心的主要矿物成分为石英、钠长石、绿泥石、伊利石及少量的云母等, 组成致密层的主要矿物为水羟锰矿(表 1)。

X 射线衍射分析由内向外取样, 在核心、内致密层、疏松层和外致密层分别取样, 编号分别为:

nh1-nh4, 对应的衍射曲线从下到上排列(图 2)。分析结果显示, 核心部位的主要矿物为石英, 含少量云母、绿泥石和  $\delta\text{MnO}_2$ 。壳层矿物组成变化不明显, 3 条衍射曲线变化几乎一致, 主要矿物组成为石英和  $\delta\text{MnO}_2$ , 含极少量云母、绿泥石和长石。样品中除石英的衍射峰较为明显外, 构成多金属结核主要矿物的  $\delta\text{MnO}_2$  衍射峰( $d$  值为 1.374)。虽然显现标志的双峰特征, 但峰值均不明显。造成这一特征的根本原因, 可能与矿物结晶程度较差有关。

## 3 多金属结核的地球化学特征

### 3.1 南海样品的化学元素成分

3.1.1 主量元素 与 X 射线衍射样品取样方法一样, ICP-MS 测试分析同样使用了逐层取样的方法, 由内到外在内致密层—疏松层—外致密层分别取样, ICP-MS 测试分析结果显示: 样品 Fe 含量较高, 为 12.31% ~ 17.32%; Mn 含量相对较低, 为

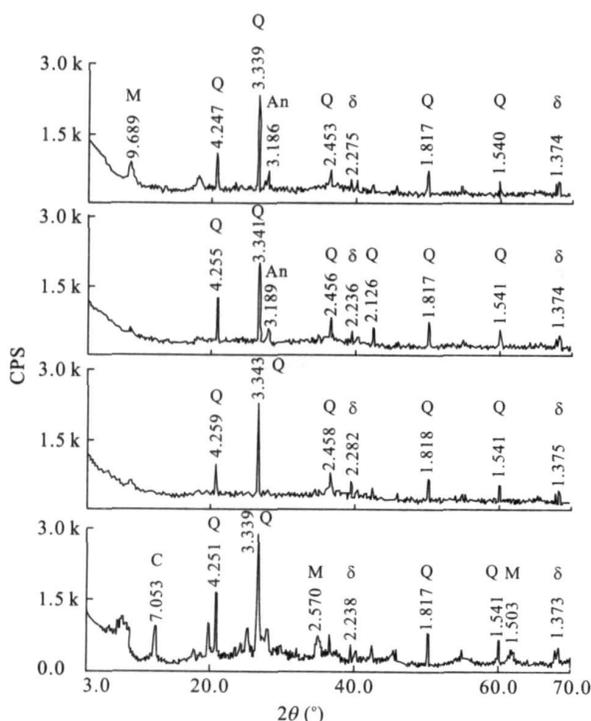


图 2 南海多金属结核 X 射线衍射

Fig. 2 X-ray diffraction analysis results of the polymetallic nodules

δ. 水羟锰矿; Q. 石英; M. 云母; An. 长石; C. 绿泥石

9.60%~13.77%; 锰铁比低, Mn/Fe 比值为 0.73; Si 含量高, 为 14.38%(表 2).

**3.1.2 稀土元素及微量元素** 稀土元素(REE)含量高, 平均含量为  $1472.30 \times 10^{-6}$  (表 3), 轻稀土与重稀土的比值(LREE/HREE)为 19.54, 稀土元素配分模式显示与大洋结核具有明显差异, 存在较强的 Ce 正异常(图 3). 在氧化条件下,  $Ce^{3+}$  被氧化成  $Ce^{4+}$ , 以  $CeO_2$  形式沉淀, 由此造成海水中 Ce 强烈亏损, 而沉积物中却表现为 Ce 的正异常(李双林, 2001), 稀土元素主要来自于陆源,  $\delta Ce$  异常的变化受陆源物质源区风化程度控制, 而与海水关系不大.

微量元素中, 多金属结核的特征元素 Cu、Co、Ni 含量较低, 分别为 0.02%~0.04%、0.04%~0.06%和 0.22%~0.43%, Ba、Pb 含量较高(表 4).

**3.2 南海样品的主要元素组成之间的相关关系**

根据南海北部陆缘多金属结核的地球化学分析数据, 所计算出的各种元素及矿物之间的相关系数表明, 其组成的化学元素之间有不同的相关性(部分元素相关系数见表 5).

在常、微量元素之间, 与 Mn 呈强正相关性的元素有 Mg、Cu、Ni、Al、Ca, 呈强负相关性的元素有

表 2 南海多金属结核主要组分含量(%)

Table 2 Major components of the polymetallic nodules

编号	TFe	TMn	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
NH1-1	17.32	10.87	0.81	4.74	1.36
NH1-2	17.27	9.6	0.74	4.29	1.34
NH1-3	12.31	13.77	0.52	5.88	1.43
编号	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Si
NH1-1	1.84	2.18	1.06	0.64	/
NH1-2	1.64	2.32	0.78	0.66	15.7
NH1-3	2.49	2.18	1.32	0.49	13.05

表 3 南海多金属结核样品稀土元素含量( $10^{-6}$ )

Table 3 REE contents of the polymetallic nodules

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
NH1-1	175.65	1431.16	30.89	129.47	24.70	5.76	27.50
NH1-2	177.73	1247.28	32.14	131.32	25.28	5.84	27.93
NH1-3	87.45	603.28	16.34	64.17	12.01	1.49	10.55
样品号	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NH1-1	4.69	25.65	4.66	12.28	1.53	9.18	1.30
NH1-2	4.62	24.84	4.60	11.86	1.45	8.99	1.26
NH1-3	1.75	9.45	1.81	4.97	0.65	4.10	0.62

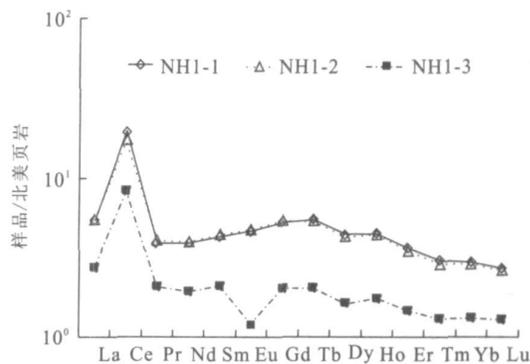


图 3 南海多金属结核样品北美页岩标准化配分曲线

Fig. 3 REE distribution pattern for normalized shale of the polymetallic nodules

Co、Zn、Ti、P 等. Co、P 等元素之所以与 Mn 呈负相关关系, 可能与南海结核的主要矿物组成存在密切联系, 由于主要的锰矿物为水羟锰矿, 而该矿物对 Fe、Ti、Co、P 等元素有较大亲和性. 与 Fe 呈强正相关的元素为 Co、Zn、Ti、Pb、Sr、 $\Sigma$ REE 等. Mn 与 Fe 成强的负相关性. 由于 Mn、Fe 为多金属结核中主要的两种金属元素, 它们之间的负相关性是一种规律性的现象(Lei and Bostrom, 1995).

依据元素之间的相关性, 研究样品的元素大致可分为: Mn-Mg-Cu-Ni-Al-Ca、Fe-Co-Ti-P-Zn-Pb-Sr 和 Si-K-Na 等三组, 每组元素之间的正相关性说明

表 4 南海多金属结核微量元素含量(10<sup>-6</sup>)

Table 4 Trace elements of the polymetallic nodules

样品号	Hf	Ta	Th	U	V	Y	Zr	Nb	Sr
NH1-1	8.59	0.15	61.10	3.96	340.06	73.52	451.81	54.24	874.02
NH1-2	7.46	0.04	44.48	4.10	210.24	66.43	454.71	40.33	846.40
NH1-3	8.40	0.00	58.10	2.97	214.74	42.49	329.19	25.86	634.39
	Pb	W	Zn	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	Ba
NH1-1	1768.62	19.54	33.91	22.09	64.45	269.00	36.06	20.22	1398.50
NH1-2	2051.64	7.97	59.82	19.41	56.17	215.05	24.61	17.23	1216.99
NH1-3	1484.81	15.25	10.22	23.14	43.39	434.06	35.25	25.76	1133.92

表 5 南海北部陆缘多金属结核部分元素相关系数矩阵

Table 5 Some elements relationship of the polymetallic nodules

	Mn	Fe	Mg	Cu	Co	Ni	Zn	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO
Mn	1.000										
Fe	-0.980	1.000									
Mg	0.997	-0.972	1.000								
Cu	0.690	-0.436	0.634	1.000							
Co	-0.763	0.924	-0.809	-0.059	1.000						
Ni	0.998	-0.969	1.000	0.643	-0.802	1.000					
Zn	-0.969	0.848	-0.948	-0.847	0.581	-0.952	1.000				
TiO <sub>2</sub>	-0.860	0.975	-0.896	-0.225	0.986	-0.891	0.709	1.000			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.000	-0.959	0.998	0.673	-0.778	0.999	-0.963	-0.872	1.000		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.981	0.993	0.942	-0.538	0.873	-0.991	0.904	0.972	-0.985	1.000	
CaO	0.996	-0.987	1.000	0.790	-0.904	1.000	-0.994	-0.902	-0.995	-0.994	1.000

表 6 南海多金属结核与大洋结核的主要组分含量比较(%)

Table 6 Comparison of main elements between the different samples

成分	南海			太平洋						印度洋			
	A1	A2	A3	海盆			海山			海盆		海盆	
				B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	C1	C2
TFe	17.30	17.30	12.30	3.73	4.32	6.60	14.50	17.60	16.30	10.40	4.10	8.01	8.23
TMn	10.90	9.60	13.80	29.10	32.90	29.10	23.90	19.30	22.00	23.30	29.90	25.50	25.00
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.74	0.52	0.47	0.40	0.69	1.72	1.45	2.57	1.21	0.36	0.77	0.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.74	4.29	5.88	6.00	4.67	4.04	3.25	3.98	2.08	4.47	5.10	5.20	5.58
CaO	1.36	1.34	1.43	2.00	2.10	2.25	3.05	3.08	3.88	2.31	2.57	1.92	2.30
MgO	1.84	1.64	2.49	3.87	3.73	3.00	2.24	1.90	1.73	2.68	3.08	3.74	2.90
Na <sub>2</sub> O	2.18	2.32	2.18	2.96	2.81	3.36	2.35	2.27	2.30	2.18	3.48	3.53	3.02
K <sub>2</sub> O	1.06	0.78	1.32	1.69	1.52	1.00	0.80	0.75	0.64	1.09	1.04	1.37	1.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.64	0.66	0.49	0.51	0.49	0.52	0.79	0.97	0.78	0.59	0.51	0.61	0.58
Si	/	15.70	13.10	3.93	3.25	4.02	/	/	/	5.66	9.56	5.49	6.67
Mn/Fe	0.63	0.56	1.12	7.79	7.62	4.42	1.66	1.09	1.35	2.23	7.28	3.18	3.04

注: 南海 A1= NH1-1; A2= NH1-2; A3= NH1-3; 太平洋 B1= 7168-1; B2= 7168-2; B3= 7168-2; B4= MID24-1; B5= MID24-2; B6= MID21-12; B7= 7034-30; B8= A202A-28; 印度洋 C1= INDIA-1; C2= INDIA-2.

它们具有一致或相似的来源. Mn、Fe 具有很强的负相关, 相关系数  $r = -0.98$ ; Mn 与 Cu、Ni 呈强的正相关, 相关系数  $r = 0.69 \sim 0.998$ ; Co 与 Fe 呈强正相关,  $r = 0.924$ . Fe 与 Mn、Ca 的强负相关, 揭示在结核的形成过程中, Mn、Ca 的沉淀作用强烈地受到陆源硅酸盐物质的稀释作用. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、

TiO<sub>2</sub> 之间存在较明显的正相关关系, 在物源方面有着相同的共性, 主要代表了陆源碎屑和粘土组分来源; CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 呈显著的负相关, 代表了碳酸盐型的生物碎屑组分来源; MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等其他组分的负相关, 表明其与上述组分的不同来源.

表 7 南海多金属结核与大洋结核几种微量元素含量比较( $10^{-6}$ )  
Table 7 Comparison of trace elements between the different samples

成分	南海		太平洋				印度洋	
	S04-1	7168	MID24	MID21	7034	A202A	INDIA-1	INDIA-2
Cu	31.97	20 508.11	1 754.80	1 202.18	5 459.09	5 459.09	10 446.43	8 990.21
Co	54.67	309.04	5 804.58	8 041.14	2 743.44	2 743.44	348.61	153.39
Ni	306.03	16 801.93	5 832.62	4 933.93	8 771.61	8 771.61	9 435.98	8 480.07
Pb	1 768.36	284.80	1 544.75	1 812.36	590.63	590.63	370.61	500.89
Ba	1 249.80	280.44	932.53	1 945.39	1 578.43	1 578.43	300.74	99.40
Sr	748.94	630.90	1 315.32	1 673.10	801.74	461.44	575.25	469.51
Nb	40.14	21.84	44.82	84.28	37.38	12.86	27.71	15.32
Hf	8.15	4.32	8.23	12.49	8.87	2.94	5.91	4.51
Th	54.56	15.13	16.41	49.17	31.90	2.64	18.61	32.76

元素含量的变化显示:从结核内壳层到外壳层, Fe、Mn、Cu、Co 等元素含量呈不规则变化, 具有典型的边缘海特征, 该特征反映结核形成过程中, 受到边缘海沉积环境波动的变化的影响, 陆源物质供应量的增加对 Fe、REE、Si 等元素的富集起到了促进作用, 而对 Mn、Ca 等元素的富集则产生明显的稀释作用。

### 3.3 南海样品的组分与大洋结核的差异

为验证南海多金属结核与大洋多金属结核在元素组成方面存在的差别, 本研究还利用太平洋海域的 8 个样品和印度洋海域的 2 个样品, 进行了对比研究. 部分常量元素和微量元素含量对比见表 6、表 7。

南海结核与大洋结核元素组成存在明显的差别:南海多金属结核  $TMn/TFe$  的比值小, 仅为 0.73, 而大洋多金属结核, 东北太平洋海盆区为 6.48, 海山区为 1.51, 中印度洋海盆区为 3.11, 三区域  $TMn/TFe$  的总平均比值为 3.70, 远高于南海样品. 南海样品 Si 的平均含量为 14.38%, 大洋结核仅为 5.51%; 南海样品高  $Al_2O_3$ 、低  $MgO$ . 至于标志性元素 Cu、Co、Ni 等, 大洋结核含量明显高于南海结核, 分别是其 318、35.4 和 34.4 倍。

## 4 南海西北陆缘多金属结核成因讨论

边缘海环境与大洋环境存在重大差别, 边缘海内部的陆架—陆坡—海盆体系与大洋盆地在沉积环境上存在明显不同, 因而, 毗连大陆的海底在矿产资源的分布上与远海(洋)区域相去甚远. 由于陆源沉积物的大量输入, 大陆边缘带成为石油天然气的良好储区, 却成为多金属结核生长发育的最大障碍. 一方面, 由于受到陆源沉积物稀释作用的影响, 结核主要组分

难以富集; 另一方面, 高沉积速率的边缘海环境, 使得掩埋作用得以加强, 结核因被快速掩埋而难以长大. 南海北部陆架—陆坡体系是华南大陆基底向海域的延伸, 巨量陆源剥蚀物通过地表水系进入并堆积在陆架与陆缘盆地, 并可通过陆隆区抵达深海盆边缘. 相对于新生代以来平均沉积速率达数十乃至数百米/Ma 的南海北部陆缘而言, 按照南海其他区域多金属结核的生长速率 3.5 mm/Ma (中国科学院南海海洋研究所, 1985) 计算, 本研究样品的生长时限长达 10~20 Ma, 即使按照钙质超微生物定年的结果, 结核的初始生长时间约为 1.7 Ma 左右, 据此推算结核的生长速率高达 15.38 mm/Ma, 大大高于大洋多金属结核 1~3 mm/Ma 的生长速率 (张振国, 2007; 张振国等, 2008), 这也难以用已知的关于多金属结核的生长发育模式对其进行成因解释. 因此, 不得不从其赋存区域的特殊环境因素进行探讨。

若单纯以结核的元素组成来探讨南海多金属结核的成因, 其  $Mn/Fe$  的比值为 0.73, 大大低于代表多金属结核水成成因的平均值 ( $< 2.5$ ); 若从  $Mn-Fe-(Cu+Co+Ni) \times 10$  三组分图解判断, 南海样品也明显分布于水成成因区 (图 4), 即结核的主要矿物组分来源于海水, 经过胶体沉淀形成结核壳层, 后期成岩作用对其影响微乎其微; 海底热液活动的标志矿物钙锰矿 (冯雄汉等, 2005) 含量极不明显, 证明热液的影响也非常有限. 然而, 这仅仅是南海北部陆缘多金属结核生长和发育的充分条件, 赋存区域独特的地理、沉积、环境等则是其成矿、富集的控制因素。

首先, 样品所处的西沙岛架东北部, 沉积环境与大洋显著不同, 沉积速率高, 陆源物质补给充分, 结核中表征陆源碎屑来源的 Fe、 $\sum REE$ 、Si 等元素含量丰富即为有力证据. 以 Fe 元素为例, 边缘海环境条件下海水中 Fe 的含量远高于大洋环境, 可以达

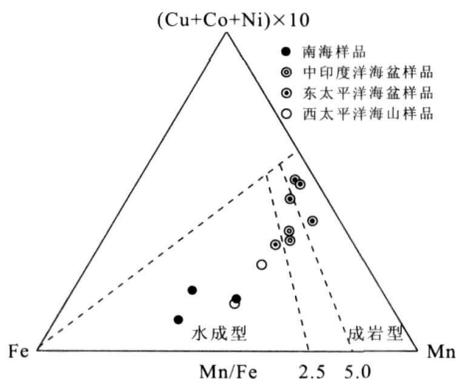


图4 多金属结核成因三角图解

Fig. 4 Triangular diagram showing origins of the sample

到其几倍至几十倍(Florence *et al.*, 2007)。因而,研究区多金属结核之所以具有远远超过大洋结核的生长速率,与成核元素的充足供应密切相关。

其次,研究样品能够在高沉积速率的陆缘环境成长发育,关键在于独特的地理位置和古海洋环境。样品位于西沙海台的东北部,尽管距离海南大陆的直线距离并不远,但制约结核发育的粒度较大的陆源沉积物被西沙海槽阻隔,在陆缘高沉积速率的背景下,出现局部沉积速率较小的特定沉积环境;此外,结核的赋存深度(1700 m)可能也是其得以成长发育的有利因素。结核富集区域一般底流活动强烈,而样品的所在深度正是人们推测南海等深流的活动范围,若这一假设成立,南海陆缘多金属结核的存在,则可能成为南海等深流发育的有力证据。当然,等深流的活动方式及其对结核的影响程度等相关的研究和探讨将在今后开展。

最后,其他相关因素也促成了多金属结核的快速成长发育,如边缘海中含Fe、Si、Al等元素供应充足的海水在季风海流的驱动下,可以通畅地到达样品分布位置;同时,西太平洋中层水的补充带来了丰富的Mn、Cu、Ni等元素(史跃中等, 2004; 徐兆凯等, 2006, 2008);冰期富氧的海水创造了合适的pH-Eh环境和良好的水动力条件;结核的主要矿物水羟锰矿因具有较大的比表面积,而具有很强的胶体吸附能力,使得结核自身具备快速生长的能力。这些因素尽管在结核形成过程中所起的作用不同,但均成为研究区多金属结核生长、发育的有利因素。

基于上述诸多原因,在边缘海特殊的局部环境中,南海西北陆缘多金属结核得以快速地成长和赋存。

致谢:感谢国家自然科学基金项目(No.

40972079)、中国科学院边缘海地质重点实验室开放研究基金(MSG L08-13)、国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室基金(MRE200912)、河北理工大学博士基金(302456)提供研究资助;感谢广州海洋地质调查局提供宝贵的研究样品。

## References

- Bao, G. D., Li, Q. X., 1993. Geochemistry of rare earth elements in ferromanganese nodules (crusts) of the South China Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 24(3): 304-313 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. W., Gui, X. T., 1998. Isotope geochemistry of the Nansha Islands sea area. Science Press, Beijing, 65-129 (in Chinese).
- Feng, X. H., Tan, W. F., Liu, F., et al., 2008. Hydrothermal synthesis of todorokite and its influencing factors. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(3): 347-352 (in Chinese with English abstract).
- Florence, N., Peter, J., Matt, M., 2007. Processes influencing dissolved iron distributions below the surface at the Atlantic Ocean-celtic sea shelf edge. *Marine Chemistry*, 104(3-4): 156-170.
- Kennett, J. P., Watkins, N. D., 1975. Deep sea erosion and manganese nodule development in Southeast Indian Ocean. *Science* 188: 1011-1013.
- Lei, G., Bostrom, K., 1995. Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Marine Geology*, 123(3-4): 253-261.
- Li, S. L., 2001. Geochemistry of rare earth element in sediments at HY126EA1 hole in the continental shelf of the East China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 23(3): 127-132 (in Chinese with English abstract).
- Lin, Z. H., Ji, F. W., Zhang, F. Y., et al., 2003. Characteristics and origin of ferromanganese nodules from the northeastern continental slope of the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 23(1): 7-12 (in Chinese with English abstract).
- Philomène, A. V., David, S. C., Charles, L. M., 2004. A comparative analysis of compositional variations in and between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls. *Progress in Oceanography*, 63(3): 125-158.
- Shi, Y. Z., Hu, C. Y., Fang, N. Q., et al., 2004. Carbon-isotopic composition of organic matter in Co-rich ferromanganese crusts and its implication for paleoceanography. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 29(2): 148-150, 156 (in Chinese with English abstract).

English abstract).

- South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences. 1985. Integrated surveying report of the South China Sea (II). Science Press, Beijing, 98—101 (in Chinese).
- Wang X. J., Chen Y. W., Wu M. Q., 1984. Geochemistry of RE and trace elements in ferromanganese nodules and their genesis. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 15 (6): 501—514 (in Chinese with English abstract).
- Xu D. Y., Jin Q. H., Liang D. H., 1994. The ferromanganese nodules (crusts) and their genesis environment. Geological Publishing House, Beijing, 95—105 (in Chinese).
- Xu Z. K., Li A. C., Jiang F. Q., et al., 2006. Paleoenvironments recorded in a new-type ferromanganese crust from the east philippine sea. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31 (3): 301—308 (in Chinese with English abstract).
- Xu Z. K., Li A. C., Yu X. K., et al., 2008. Elemental occurrence phases of the new-type ferromanganese crusts from the east philippine sea. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33 (3): 329—336 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. G., 2007. Approach to geochemical characteristics and minerogenetic environment of polymetallic nodules from the northern continental margin of the South China Sea (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese).
- Zhang Z. G., Fang N. Q., Du Y. S., et al., 2008. Comparison between northwestern continental margin of the South China Sea and other oceans of geochemical characteristics of polymetallic nodules. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 28(4): 55—60 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, K. C., Li Z. S., He, G. W., et al., 2001. The mineral resources of polymetallic nodules in the eastern Pacific Ocean. Geological Publishing House, Beijing, 163—172 (in Chinese).
- 附中文参考文献**
- 鲍根德, 李全兴, 1993. 南海铁锰结核(壳)的稀土元素地球化学. *海洋与湖沼*, 24(3): 304—313.
- 陈毓蔚, 桂训堂, 1998. 南沙群岛海区同位素地球化学研究. 北京: 科学出版社, 65—129.
- 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡, 等, 2005. 热液条件下钙锰矿的合成及其影响因素. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(3): 3: 47—352.
- 李双林, 2001. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学. *海洋学报*, 23(3): 127—132.
- 林振宏, 季福武, 张富元, 等, 2003. 南海东北陆坡区铁锰结核的特征和成因. *海洋地质与第四纪地质*, 23(1): 7—12.
- 史跃中, 胡超涌, 方念乔, 等, 2004. 富钴结壳中有机碳同位素组成特征及其古海洋意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 29(2): 148—150, 156.
- 王贤觉, 陈毓蔚, 吴明清, 1984. 铁锰结核的稀土和微量元素地球化学及其成因. *海洋与湖沼*, 15(6): 501—514.
- 许东禹, 金庆焕, 梁德华, 1994. 太平洋中部多金属结核及其形成环境. 北京: 地质出版社, 95—105.
- 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等, 2006. 东菲律宾海新型富铁锰结核的古海洋环境记录. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(3): 301—308.
- 徐兆凯, 李安春, 于心科, 等, 2008. 东菲律宾海新型铁锰结核中元素的赋存状态. *地球科学——中国地质大学学报*, 33(3): 329—336.
- 张振国, 2007. 南海北部陆缘多金属结核地球化学特征及成矿意义(博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 张振国, 方念乔, 杜远生, 等, 2008. 南海西北陆缘多金属结核地球化学及其与大洋结核的对比. *海洋地质与第四纪地质*, 28(4): 55—60.
- 中国科学院南海海洋研究所, 1985. 南海海区综合调查报告(二). 北京: 科学出版社, 98—101.
- 朱克超, 李振韶, 何高文, 等, 2001. 东太平洋多金属结核矿产. 北京: 地质出版社, 163—172.