

https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.093



南海东部次海盆海山链多金属 结核(壳)地球化学特征及成因

周 娇^{1,2}, 蔡鹏捷¹, 杨楚鹏^{1,2*}, 李学杰^{1,2}, 高红芳^{1,2}, 蔡观强^{1,2}, 周建厚¹, 杨天邦¹

1. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 511458
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东广州 511458

摘要: 为了进一步解释南海不同区域内多金属结核(壳)的地球化学特征与成因, 对东部次海盆黄岩-珍贝海山链上新获取的多金属结核(壳)样品进行了 X 光衍射、X 荧光光谱测试、SEM-EDS 分析和 X Series2 ICP-MS 测试, 详细分析了样品的矿物组成、地球化学成分特征。结果表明, 矿物组成为水羟锰矿、石英、斜长石等; 主要造岩元素中 Si、Al 含量较高, 与陆缘碎屑物影响较大有关; 富含 Mn、Fe、Co、Ti、Ni、Pb、Sr 等多种金属元素, 相比南海其他区域, 具有中等的 Fe、Mn 含量特征, 地化元素特征与南海西北陆坡发现的铁锰结核(壳)相似; 稀土元素具有总量高(平均 $2\ 070.01 \times 10^{-6}$) 的特点, 高于南海北部其他样品, 与西太平洋结壳稀土含量接近(接近工业品位), 指示了重要的稀土资源前景。结核 Be 同位素结果指示该区铁锰结核生长时代为 1.17~8.51 Ma, 形成于晚中新世大量火山喷发之后, 因此水成作用是南海东部次海盆海山链结核(壳)的主要控制作用, 而陆源物质的输入、火山作用和高压富氢离子海水的浸取作用都为结核(壳)的形成提供了有利的沉积环境。

关键词: 多金属结核(壳); 地球化学特征; 稀土元素; 成因分析; 东部次海盆; 海洋地质学。

中图分类号: P744.3

文章编号: 1000-2383(2022)07-2586-16

收稿日期: 2021-04-12

Geochemical Characteristics and Genesis of Polymetallic Nodules (Crusts) in Seamount Chain of Eastern Subbasin, South China Sea

Zhou Jiao^{1,2}, Cai Pengjie¹, Yang Chupeng^{1,2*}, Li Xuejie^{1,2}, Gao Hongfang^{1,2}, Cai Guanqiang^{1,2},
Zhou Jianhou¹, Yang Tianbang¹

1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources of Ministry of Natural Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 511458, China
2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China

Abstract: In order to further explain the geochemical characteristics and genesis of polymetallic nodules (crusts) in different regions of the South China Sea, X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, SEM-EDS analysis and X-Series analysis were carried out on the newly obtained polymetallic nodules (crusts) from the Huangyan-Zhenbei seamount chain in the eastern Subbasin. The mineral composition and geochemical characteristics of polymetallic nodules (crusts) were analyzed by ICP-MS.

基金项目: 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(Nos. GML2019ZD0201, GML2019ZD0106); 中国地质调查局项目(Nos. DD20221712, DD20160138, GZH1212011220117, DD20191002, DD20190209)。

作者简介: 周娇(1988-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事海洋区域地质调查与研究。ORCID: 0000-0002-7591-5200. E-mail: 464946523@qq.com

* **通讯作者:** 杨楚鹏, E-mail: gmgs_yang@foxmail.com

引用格式: 周娇, 蔡鹏捷, 杨楚鹏, 李学杰, 高红芳, 蔡观强, 周建厚, 杨天邦, 2022. 南海东部次海盆海山链多金属结核(壳)地球化学特征及成因. 地球科学, 47(7): 2586-2601.

Citation: Zhou Jiao, Cai Pengjie, Yang Chupeng, Li Xuejie, Gao Hongfang, Cai Guanqiang, Zhou Jianhou, Yang Tianbang, 2022. Geochemical Characteristics and Genesis of Polymetallic Nodules (Crusts) in Seamount Chain of Eastern Subbasin, South China Sea. *Earth Science*, 47(7): 2586-2601.

The results show that the mineral compositions of polymetallic nodules (crusts) are hydroxide, quartz and plagioclase, and the main rock forming elements are Si and Al. It is rich in Mn, Fe, Co, Ti, Ni, Pb, Sr, Cu and other metal elements. Compared with other areas in the South China Sea, it has the characteristics of medium Fe and Mn contents, and the geochemical element characteristics are similar to those of ferromanganese nodules (crusts) found in the northwest slope of the South China Sea. The REE content of nodules (crusts) in the study area is high (average $2\ 070.01 \times 10^{-6}$), which is higher than other samples in the northern South China Sea, and close to the industrial grade of crusts in the West Pacific, indicating its important rare earth resource prospect. The results of Be isotope indicate that the age of Fe Mn nodules in this area is 1.17–8.51 Ma, which was formed after a large number of volcanic eruptions in the Late Miocene. Therefore, the hydrogenesis is the main control of the seamount chain nodules (crusts) in the eastern Subbasin of the South China Sea, and the input of terrigenous materials, volcanism and leaching of high-pressure hydrogen rich seawater all provide favorable conditions for the formation of nodules (crusts).

Key words: polymetallic nodule (crust); geochemical characteristics; REE; cause analysis; eastern subbasin; marine geology.

多金属结核/结壳 (polymetallic nodules/crusts) 又称铁锰结核/结壳 (ferromanganese nodules/crusts) (下文简称结核(壳)), 富集于水深 4 000~6 000 m 的大洋洋底, 全球洋底 15% 的面积被多金属结核/结壳所覆盖, 是最重要的深海固体矿产资源之一 (Von Heimendahl *et al.*, 1976; 张振国等, 2009). 另外, 其在形成过程中记录了古大洋环境演变的重要信息, 对其成矿环境的研究具有较高的科学价值, 因而备受海洋地质学界的关注. 从经济角度而言, 铁锰结核有望成为多金属和稀土元素的宿主矿床, 从而引起了更高的关注 (Bau *et al.*, 2014).

根据铁锰结核形成的地质背景和化学成分, 可分为热液结核、水成结核和成岩结核三大类 (Bonatti *et al.*, 1972; Bau *et al.*, 2014; Josso *et al.*, 2017). 大量研究表明, 在大多数情况下, 现代海洋中的铁锰结核具有混合成因性质, 成岩作用可使水成结壳和热液结壳发生蚀变, 水热作用和成岩作用并不排除从海水中水成吸附元素的可能性.

南海是西太平洋最大的边缘海之一, 受到相对较大的陆地输入、大陆架和斜坡缺氧沉积物的金属通量、季节性上升流、高初级生产力和发育良好的氧气最低区 (OMZ) 的影响 (Xie *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2016). 南海是我国边缘海中铁锰氧化物最丰富和最有潜力的海区 (陈忠等, 2006). 南海海盆区水深普遍大于 4 000 m, 与大洋深水环境十分相似, 海盆区存在大量海山链, 其地质环境特征也有利于形成海山铁锰结核(壳). 国内外在太平洋各海山区投入了大量调查研究工作, 迄今为止全球结壳资源量为 $(1\ 081.166\ 1 \sim 2\ 162.332\ 2) \times 10^8\ \text{t}$ (韦振权等, 2017), 而随着技术不断进步, 南海结核结壳也不断被发现并关注. 前人 (王贤觉等, 1984; 梁宏锋等, 1991; 鲍根德和李全兴, 1993; 赖来仁, 1995; 林振宏等, 2003; 陈忠等, 2006; 张振

国等, 2009, 2011, 2013; Guan *et al.*, 2017; Zhong *et al.*, 2017; 殷征欣等, 2019) 对南海结核(壳) 开展了一些研究, 包括基本地球化学特征分析和成因分析等, 而关于南海海山结壳(结核) 的研究主要集中在尖峰海山、蛟龙海山结核的矿物组成和元素特征 (梁宏锋等, 1991; Zhong *et al.*, 2017), 以及东部管事平顶海山铁锰结壳矿物学与地球化学基本特征和物质来源及形成环境分析 (刘兴健等, 2019). 王贤觉等 (1984) 和姚伯初等 (1994) 早期在研究区海域分别获取了结核/结壳样品, 但对东部次海盆海山链上结核(壳) 缺乏系统研究, 并且其稀土资源潜在的资源价值也没有得到足够重视.

针对这些问题, 本文对在南海东部次海盆海山链上多处新发现的铁锰结核(壳) 样品进行了 X 光衍射、X 荧光光谱测试和 X Series2 ICP-MS 分析以及结核样品 ^{10}Be 测年, 详细分析了铁锰结壳样品的矿物组成、化学成分及稀土元素特征, 确定了形成年代, 并对其成因机制、资源意义进行了初步探讨, 为深入研究与开发南海结核(壳) 资源奠定基础及提供科学依据.

1 地质背景

南海在构造上位于欧亚板块、太平洋板块和印度-澳大利亚板块的交汇处, 因此其地质特征受到周围岩石圈板块的极大影响. 南海盆地中部主要由洋壳构成, 根据南海内部结构特征, 南海海盆被划分为西北次海盆、东部次海盆、西南次海盆, 并将中南断裂作为东部、西南次海盆的边界 (图 1). 南海演化可分为大陆裂谷作用、海底扩张、扩张后沉降和俯冲 3 个阶段 (Cao *et al.*, 2017). 南海东部次海盆在 33 Ma 左右开始海底扩张, 在 15 Ma 左右停止扩张; 而西南次海盆在 23.6 Ma 左右开始扩张, 在 16 Ma 左右停

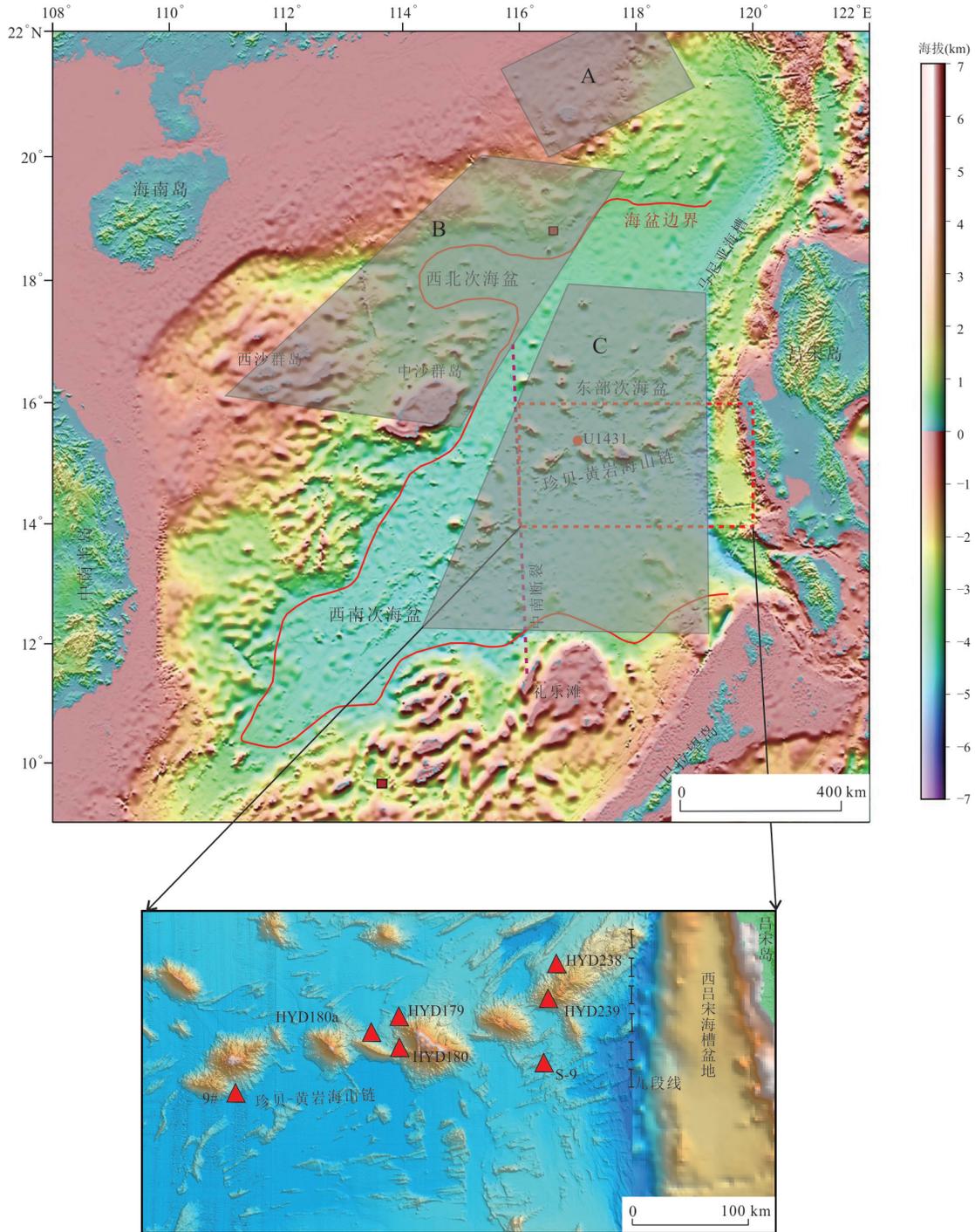


图 1 南海渲晕地形图(a)以及样品位置分布(b)

Fig.1 Colour relief map of the South China Sea (a) and sample location (b)

图 a 改自 Cao *et al.* (2017). 图 b 中 S-9 取自王贤觉等(1984), 9# 取自姚伯初等(1994); A、B、C 三区参考 Zhong *et al.* (2017)

止扩张(Li *et al.*, 2014). 研究区位于东部次海盆近东西向珍珠-黄岩海山链上, K-Ar 法测得此处玄武岩的同位素年龄为 9.7 Ma (石学法和鄢全树, 2011), 形成于南海停止扩张之后(Xu *et al.*, 2012), 海山成分主要为碱性玄武岩和粗面岩. 通过对研究区表层沉积物进行粒度及碎屑矿物鉴定, 发现表

层沉积物底质类型主要为砂质粉砂, 碎屑矿物以含石英、长石、黑云母、角闪石、磁铁矿的陆源碎屑矿物组分为主, 其次为硅质生物碎屑组分, 火山玻璃和自生矿物含量相对较低; 表明研究区沉积物物源以陆源碎屑物质为主, 生物来源物质、火山物质和自生物质亦为重要物源. 国际大洋发现计划 IO-

DP349航次对南海东部次海盆的U1431站位沉积物进行主、微量元素和Sr-Nd同位素分析,推断12.8 Ma至今物源主要来自珠江流域,但印支半岛、吕宋和巴拉望也提供了少量物质;其中12.5~7.4 Ma,沉积物源区受到基性岩浆活动的物质输入影响,但仍以珠江源区为主;6.5 Ma以后,台湾岛隆升剥蚀的陆源物质进入中央海盆,使台湾岛成为源区之一(Chen *et al.*, 2020; 刘雪松等, 2021)。

2 样品与方法

2.1 样品

样品位于南海东部次海盆海山链上(图1),水深为2 400~3 450 m,是广州海洋地质调查局科考船于2014年运用拖网取样获取的,样品编号分别为HYD179、HYD180a、HYD238、HYD180,基本情况见表1。HYD179、HYD180a、HYD238三个站位的样品形状不规则(图2),大小不一,主要为板状、砾状结壳;HYD179样品主要为黑色不规则块状,表层均覆盖有一层厚约50 mm的黑色结壳,硬度较小,易碎,下部均为黄褐色、硬度较大的玄武岩块;HYD180a样品表面粗糙,有不同深浅程度的裂纹,易碎,结壳平均厚10~30 mm,最厚可达50 mm;HYD238样品可见到玄武岩基岩内有气孔构造,结壳主要呈板状覆在玄武岩表面,黑色,硬度低,易碎,厚度为20~30 mm,最厚可达50 mm,为板状结壳,表面凹凸不平,有瘤状凸起。基岩为

黑色或黄褐色硬度较大的碱性玄武岩。HYD180站位为结核样品,呈球状、椭球状,表面粗糙,可见少量瘤状突起,磨圆较好,结核直径为20~50 mm;表面覆有黄褐色粘土质粉砂(粉砂含量约60%),说明富集在深海硅质泥环境中;内部为含气孔-杏仁状玄武岩,主要由基质和斑晶构成,斑晶主要为角闪石、长石,结核以玄武岩为中心,疏松层和致密层交替分布,呈同心圆层状围绕玄武岩生长,致密层呈黑褐色,疏松层呈黄褐色,结核壳层与内核玄武岩接触边界可见棕褐色蚀变。

2.2 实验方法

每个结壳样品取100 g有代表性的样品,用淡水洗净,再用蒸馏水冲洗1~2次,烘干后粉碎至80网目(0.177 mm),再分取10~20 g碎至200网目(0.074 mm)作为待测试样,其余留作副样。粉碎后的样品应放入恒温箱中于105 °C烘4 h,掏出放入干燥器冷至常温。X射线衍射分析(XRD)是通过(Rigaku) D/Max 2500PC 18 kW粉末衍射仪(SYM125)测试矿物成分,按照国标GB/T17229.34-1998进行测试,Jade软件用于识别矿物相,访问国际衍射数据中心(ICDD)数据库;采用无水四硼酸锂-无水偏硼酸锂-氟化锂为熔剂,将样品熔融成为玻璃片,通过X荧光光谱仪Axios XRF测试结壳主、微量元素(包括Ba、Sr),实验标准遵守国标GB/T14506.28-2010。烧失量(灼失量):实验标准遵守行业规范DZG93-05,采用重量法分析,即试样在

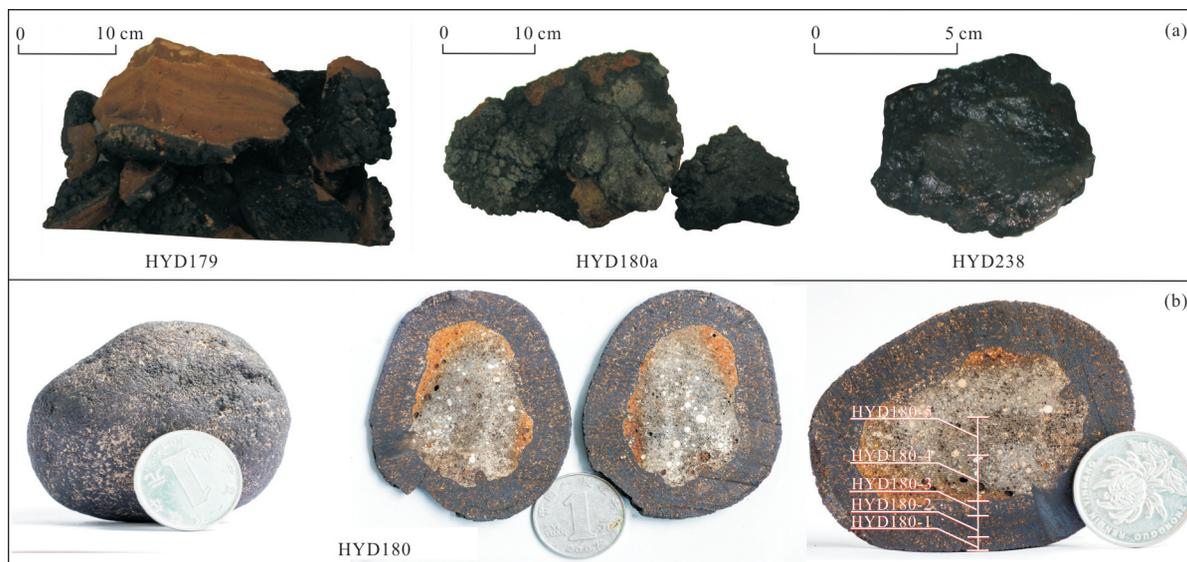


图2 结核和结壳样品

Fig.2 Nodule and crust samples

图a为拖网获得的结壳样品;图b为结核HYD180完整样、横切面和分层取样

表 1 东部次海盆海山链结核(壳)站位

Table 1 Stations of the nodules (crusts) in the seamount chain of eastern subbasin

类型	站位号	地貌位置	水深 (m)	结壳厚 (mm)	基岩	资料来源
结壳	S-9	海盆平原	4 200		大洋玄武岩	王贤觉等(1984)
	9#	珍珠海山	3 116	15~20	大洋玄武岩	姚伯初等(1994)
	HYD179	黄岩岛基座	3 273	50	玄武岩	
	HYD180a	紫贝海山	2 430	10~30, 最厚为 50	玄武岩	
	HYD238	贝壳海山	3 043	15~20	玄武岩	本文
	HYD239	贝壳海山	3 093	10~20, 最厚为 50	玄武岩	
结核	HYD180	黄岩岛基座	3 439	直径 2~5 cm		

1 000 °C 灼烧至恒重,以灼烧减少的量为烧失量(灼失量). 稀土元素通过 X Series2 ICP-MS 等仪器测试,实验标准遵守国标 GB/T 20260-2006《微量、痕量成分分析电感耦合等离子体质谱法》,主要步骤为:试样经硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,再分别以盐酸、硝酸复溶解,以铑作内标溶液、2% 硝酸介质、ICP-MS 进行测试. 标准样品采用国家多金属结核样品 GBW07249、GBW07295、GBW07296 进行监控. 误差统计执行 DZ/T 0130.15-2006 行业标准. 结壳全部测试在自然资源部海底矿产资源重点实验室测试中心完成.

将结核 HYD180 沿最大横切面切开,以垂直于生长面的方向连续细分为 5 个层位(HYD180-1、HYD180-2、HYD180-3、HYD180-4、HYD180-5,其中前三层为结核样品,后两层为结核内核),用微钻和刻刀进行分层取样并烘干,层厚用卡尺估计,各层的重量较为一致. 每个结核样品的重量约为 0.2 g,每个沉积物样品的重量约为 0.8 g. 每层进行 XRD、主量、微量、稀土元素以及 ^{10}Be 测年分析. 其中 XRD 通过 X'Pert ProX 射线粉晶衍射仪测试,数据分析标准参考 JCPDS 卡片(国际粉末衍射标准联合委员会);主、微量元素通过 X 荧光光谱仪 XRF-1800 测试,参照《硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分:16 个主次成分测定》GB/T14506.28-2020,采用 SEM-EDS 分析;稀土元素通过 Agilent7700 仪器测试,参照《海底沉积物化学分析方法》GB/T20260-2006;标准样品采用国家多金属结核样品 GBW07296;以上测试均在中国地质大学(武汉)实验测试中心完成. 结核样品 ^{10}Be 浓度采用 AMS 3.0 MV 仪器通过 AMS 测量 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 实现,由中国科学院地球环境研究所公共技术服务中心完成, ^{10}Be 浓度的测量标准是 07KNSTD ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 取 $2.709 \times$

10^{-11}),对 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值进行了标准校正,误差范围为 0.34%~1.68%,均小于 5%.

在本研究中, $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^* = 2\text{Ce}_{\text{SN}}/(\text{La}_{\text{SN}} + \text{Pr}_{\text{SN}})$, $\text{Eu}_{\text{SN}}/\text{Eu}_{\text{SN}}^* = 2\text{Eu}_{\text{SN}}/(\text{Sm}_{\text{SN}} + \text{Gd}_{\text{SN}})$,其中 SN 表示后太古代澳大利亚页岩的浓度标准化(PAAS; McLennan, 1989). 判别图使用 PAAS 标准化的 REY 数据, $\text{Ce}^* = 0.5\text{La}_{\text{SN}} + 0.5\text{Pr}_{\text{SN}}$,或如果 Pr 数据不可用, $\text{Ce}^* = 0.67\text{La}_{\text{SN}} + 0.33\text{Nd}_{\text{SN}}$;使用 $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^* - \text{Nd}$ 和 $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^* - \text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ (Bau *et al.*, 2014) 进一步确认用于比较的样品为水文或成岩样品.

3 结果

3.1 矿物组成

一般深海结壳的矿物组成可分为 4 个矿物相:铁锰矿物相、碎屑组分相、生物成因相及无定形铁的氢氧化物相(潘家华和刘淑琴, 1999). 铁锰结核与结壳主要矿物分为铁锰氧化物 ($\delta\text{-MnO}_2$, Fe_2O_3) 和氢氧化物 [$\text{Mn}(\text{OH})_4$, $\text{FeO}(\text{OH})$] 或含水氧化物 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 一般铁矿物用 X 射线衍射法难以测定, 锰矿物组合多为钡镁锰矿、水钠锰矿 (7\AA)、水羟锰矿 ($\delta\text{-MnO}_2$)、钙锰矿 (10\AA * 水锰矿). 对样品进行 X 射线衍射分析(图 3), 衍射曲线多呈散射型, 以低峰强度为特征, 可见研究区铁锰结核的衍射背景较强; 氢氧化物结晶矿物的含量较低且其衍射峰较为杂乱, 表明铁锰结壳的结晶程度低, 其中含有大量的非晶态物质. 结核(壳)的矿物组成基本一致, 主要为水羟锰矿 (2.45\AA , 含量 $>50\%$), 曲线上呈弥散的宽峰形态, 其次为碎屑组分相——石英、斜长石、角闪石、辉石等, 还有少量的水钠锰矿、蒙脱石. 所以, 水羟锰矿为本研究区结核/结壳的主要矿物相.

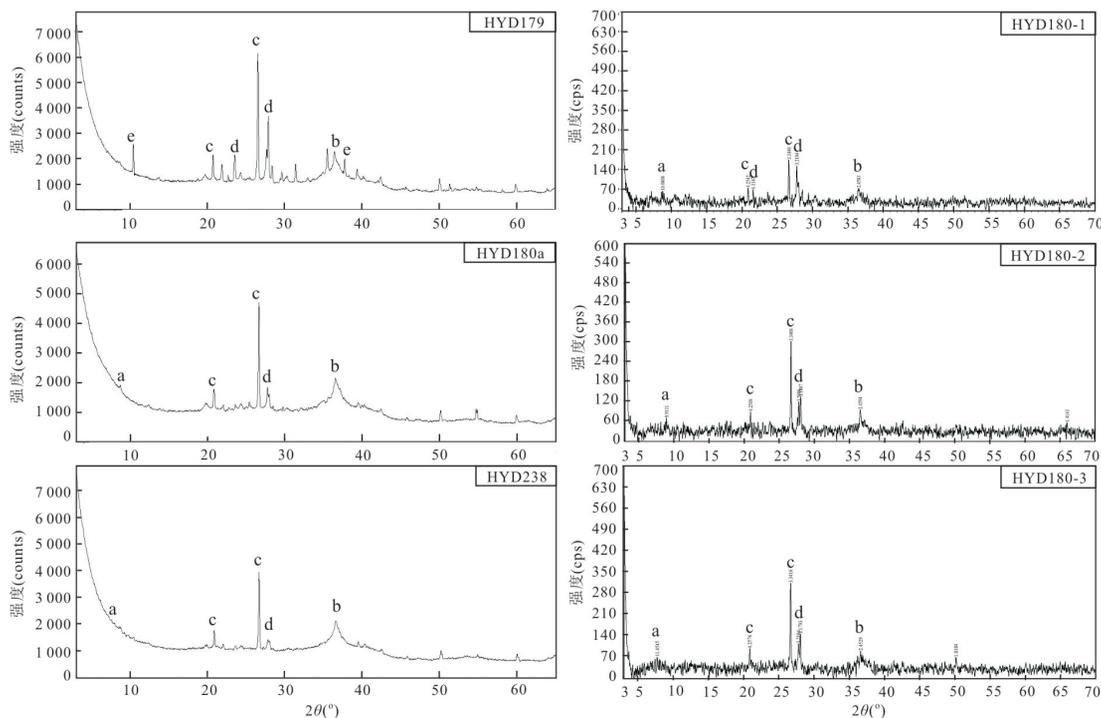


图 3 结核和结壳的 X 射线衍射图谱

Fig.3 Results of X-ray diffraction analysis of nodules and crusts

a. 水钠锰矿; b. 水羟锰矿; c. 石英; d. 斜长石; e. 角闪石. counts 表示在一步内收集到的光子数量; cps 表示每秒收集到的光子个数

3.2 地球化学

由表 2 可知,通过 X 荧光光谱测试,测得研究区海山上结壳主量及微量元素主要成分有 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃、Co、Ni、Cu、Pb、Sr、Ba 等. 其中 MnO、Fe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Ni、Pb、Sr、Ba、Co 等元素含量较高,而 Cu、P、Ca 等元素含量较低. 研究区结壳样品整体地化元素含量比结核样品要高一点,除了 HYD180-2 样品 Mn 含量高达 40.21%,其他样品 Mn 含量介于 7.07%~17.61%,均值为 16.83%;Fe 含量介于 12.05%~21.8%,均值为 16.5%;Fe 含量比 Mn 含量略高, Mn/Fe 比值为 0.56%~2.29%,均小于 2.5. 金属元素 Cu 含量介于 0.07%~0.11%,Ni 含量介于 0.25%~0.35%,Co 含量介于 0.14%~0.24%,Cu+Ni+Co 组合的浓度介于 0.48%~0.68%,与太平洋富钴结壳的平均值(1.15%; Manheim, 1986) 相比相对较低. TiO₂ 含量为 0.88%~2.32%. 微量元素中 Pb、Sr、Ba、Zn、V 最为丰富. 其他非成矿元素, SiO₂ 在结壳及块体结核样中分别为 23.58%、20.94%、17.48%、33.07%, Al₂O₃ 含量分别为 6.90%、5.59%、3.78%、15.78%, SiO₂、Al₂O₃ 含量明显较高,说明在铁锰结核(壳)形成过程中有大量陆源物质的提供.

表 3 显示珍珠-黄岩海山链结核和结壳的 Ce 平均含量为 $1\ 366.36 \times 10^{-6}$, 远远高于研究区表层沉积物 Ce 平均含量 47.15×10^{-6} , 约为总稀土平均含量的 61.13%. 样品的中稀土元素(LREE)平均值为 $1\ 902.68 \times 10^{-6}$, 重稀土元素(HREE)平均值为 167.33×10^{-6} , LREE/HREE 为 11.37, 表明样品更为富集轻稀土元素. 同样地, 样品具有很高的稀土元素含量(Σ REE 为 $(1\ 079.14 \sim 2\ 662.81) \times 10^{-6}$), 研究区结壳的稀土元素 Σ REE 平均值达到了 $2\ 567.28 \times 10^{-6}$, 比结核略高(平均值 $1\ 697.06 \times 10^{-6}$).

3.3 关于结核的生长年龄

将结核 HYD180 沿最大横切面切开,以平行于生长方向的连续面细分为 5 个层位,用微钻和刻刀进行分层取样并烘干,具体位置如图 2.

AMS 测量结果给出结核 HYD180 所研究层段中的 ¹⁰Be/⁹Be 比值(表 4). 根据加入 ⁹Be 的载体量为 0.50 mg、分析流程中结壳样品用量以及所测得的 ¹⁰Be/⁹Be 比值,进一步计算出各层段 ¹⁰Be 的比活度(atom/g),结果见表 4.

结壳样品中 ¹⁰Be 的比活度按下式进行计算:

$$A = (r_A \times m_{\text{Be}} \times N_0) / (m_s \times M_p), \quad (1)$$

式中, A 为结壳样品中 ¹⁰Be 的质量比活度(atom/

表 2 研究区海山链结核(壳)常、微量元素分析结果(X 荧光光谱仪)

Table 2 The analysis result of the common and trace elements in samples of study area

站位	常量元素(%)													
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn	Fe	Mn/Fe	Co	Ni	Cu
HYD179	2.65	2.12	6.90	23.58	0.86	0.83	3.01	0.99	14.84	18.89	0.79	0.18	0.29	0.10
HYD180a	2.60	2.39	5.59	20.94	0.92	0.91	2.65	1.20	15.90	19.60	0.81	0.22	0.32	0.070
HYD238	2.29	2.02	3.78	17.48	1.01	0.65	2.60	1.02	17.61	21.80	0.81	0.19	0.30	0.10
HYD180b	3.83	3.88	15.79	33.07	0.66	1.27	6.74	2.32	7.07	12.61	0.56	0.14	0.25	0.087
HYD180-1	2.11	0.74	7.91	—	0.28	0.77	2.34	1.00	11.45	13.01	0.88	0.241	0.292	0.093
HYD180--2	1.84	0.27	0.78	—	0.28	0.98	2.07	0.88	40.21	17.55	2.29	0.223	0.350	0.106
HYD180--3	1.94	1.76	10.06	—	0.23	0.87	2.19	1.09	10.72	12.05	0.89	0.192	0.262	0.084
站位	微量元素(10 ⁻⁶)													
	Zn	V	Sr	Zr	Ba	Pb								
HYD179	584	498	1 065	558	723	2 193								
HYD180a	574	472	1 173	616	779	2 386								
HYD238	621	591	1 311	689	795	2 547								
HYD180b	576	272	828	397	1 403	1 115								
HYD180--1	450	465.31	815.75	411.12	780.00	1 604.63								
HYD180--2	490	498.38	882.69	462.04	860.00	1 667.32								
HYD180--3	450	383.84	806.91	451.70	820.00	1 547.06								

注:HYD180-1、HYD180-2、HYD180-3是同一结核不同层位,HYD180b是块体混合样,与HYD180为同一站位不同样品。

表 3 研究区海山链结核(壳)中稀土元素含量(10^{-6})

Table 3 The contents of rare earth elements (10^{-6}) in the seamount chain of study area

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	REE	LREE	HREE	$\frac{LREE}{HREE}$	$\frac{Ce}{Eu}$	$\frac{Y_{SN}}{Y_{SN}+Ho_{SN}}$	
HYD179	221	1 475	54.3	218	50.5	12.7	58.3	8.44	45.4	8.64	23.70	3.32	22.8	3.26	19.1	157	2 381.46	2 031.50	349.96	5.80	3.11	1.09	0.67
HYD180a	258	1 650	61.5	246	55.1	14.4	64.6	9.22	48.8	9.3	25.9	3.49	24.5	3.40	19.6	169	2 662.81	2 285	377.81	6.05	3.02	1.12	0.67
HYD238	299	1 553	67	270	59.7	14.9	68.8	9.98	53.4	10.2	28	3.74	26.2	3.56	16.1	174	2 657.58	2 263.6	393.98	5.75	2.53	1.08	0.63
HYD180b	124	591	28.4	113	23.9	6.56	27.9	3.96	21.7	4.16	11.40	1.49	10.5	1.47	21.7	88	1 079.14	886.86	192.28	4.61	2.30	1.18	0.78
HYD180-1	171.30	1 234.35	40.15	169.9	38.08	8.81	42.61	5.91	33.71	6.54	17.03	2.46	15.24	2.39	14.47	113.46	1 916.39	1 662.58	253.81	6.55	3.43	1.02	0.64
HYD180-2	200.61	1 177.3	44.6	191.06	41.86	9.77	46.98	6.65	38.78	7.71	20.11	2.93	18.42	2.92	14.12	132.76	1 956.58	1 665.21	291.37	5.72	2.87	1.03	0.63
HYD180-3	192.77	1 108.52	41.31	176.06	37.30	8.76	42.86	6.04	35.66	7.11	18.83	2.73	17.25	2.72	13.17	125.05	1 836.13	1 564.73	271.41	5.77	2.86	1.02	0.65
HYD180-4(核)	50.54	126.53	12.35	38.31	11.32	3.01	11.30	1.70	10.28	2.03	5.14	0.71	4.47	0.64	18.74	47.6	344.66	242.06	102.6	2.36	1.17	1.25	0.86
HYD180-5(核)	66.98	122.1	16.06	68.19	13.62	3.87	13.54	1.99	11.66	2.29	5.73	0.76	4.46	0.65	30.82	61.73	424.44	290.82	133.63	2.18	0.86	1.34	0.99

表 4 结核 HYD180 不同深度中 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值和 ^{10}Be 比活度分布

Table 4 The distribution of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio and ^{10}Be specific activity at different depths of HYD180

样品编号	取样深度 (mm)	平均 深度 (mm)	样品 质量 (g)	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ (10^{-12})	^{10}Be (10^8 at- om/g)
HYD180-1	0~2.9	1.45	0.201 6	41.35	77.43
HYD180-2	2.9~7.6	5.25	0.200 3	29.70	56.03
HYD180-3	7.6~10.8	9.2	0.206 0	5.82	10.58
HYD180-4(核)	10.8~20.8	15.8	0.205 0	3.49	6.41
HYD180-5(核)	20.8~29.3	25.0	0.209 2	3.62	6.87

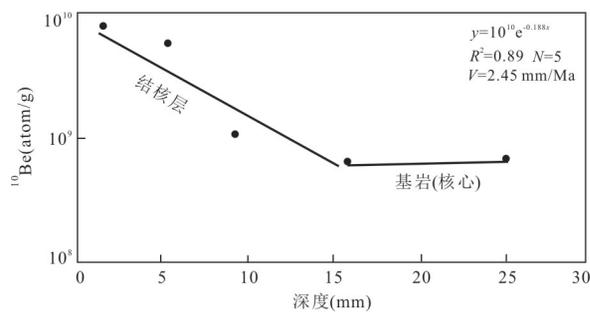


图 4 结核 HYD180 中不同深度 ^{10}Be 比活度变化

Fig.4 Variation of ^{10}Be specific activity at different depths in nodule HYD180

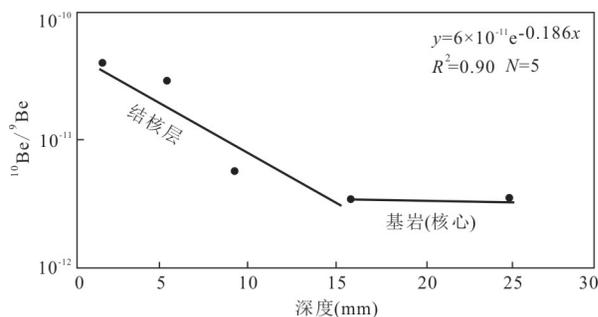


图 5 结核 HYD180 中不同深度 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 变化

Fig.5 Variation of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio at different depths in nodule HYD180

g); r_A 为加速器质谱仪测得的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 原子数比; $m_{^9\text{Be}}$ 为加入 ^9Be 载体量 (mg); N_0 为阿伏伽德罗常数 (6.02×10^{23} atom/mol); m_s 为样品质量 (mg); M_p 为 ^9Be 原子量 (g/mol)。

表 4 显示, 结核 HYD180 各层段样品中 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值介于 $(41.35 \sim 3.62) \times 10^{-12}$, ^{10}Be 含量介于 $(77.43 \sim 6.87) \times 10^8$ atom/g, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值和 ^{10}Be 含量均呈现出随深度增加而降低的分布特征, 到核心

表 5 结核 HYD180 生成年代

Table 5 Generation ages of sample HYD180

样品编号	采样深度 (mm)	生成年代 (Ma B.P.)
HYD180-1	0~2.9	1.17
HYD180-2	2.9~7.6	3.10
HYD180-3	7.6~10.8	4.41
HYD180-4	10.8~20.84	8.51

HYD180-4、HYD180-5 两个样品的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值和 ^{10}Be 含量基本持平。将结核 HYD180 的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值和 ^{10}Be 比活度分别对各层段的平均深度作图, 根据图 4 和图 5, ^{10}Be 比活度和 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比值仅呈现中等的相关关系 (相关系数 R^2 分别为 0.89 和 0.90); 可能是由于样品 180-3 受到基岩侵蚀, 使得该样 ^{10}Be 含量下降幅度增大。

吴世炎等 (1998) 分析了采自中太平洋北部和东北太平洋 CC 区各一个锰结核中的 ^{10}Be 含量后, 给出了计算锰结核生长速率的公式:

$$V = -\lambda / 2.303m, \quad (2)$$

其中, V 为锰结核的生长速率 (mm/Ma); λ 为 ^{10}Be 的衰变常数; m 为按最小二乘法拟合的直线斜率。

根据表 4 和图 4, 结核 HYD180 基于 ^{10}Be 比活度深度分布得到的结核生长速率 $V = 2.45$ mm/Ma, 结核表面 (^{10}Be) _{$t=0$} = 6.32×10^9 atom/g; 根据生长速率得到各层段生长年龄, 见表 5。最终得出结核 HYD180 大约是 8.51 Ma 以来形成的。

4 讨论

4.1 地球化学元素特征对比

Zhong *et al.* (2017) 根据铁锰结核 (壳) 形成环境, 将南海北部划分为东北部 (A 区)、西北部 (B 区) 和中央海盆 (C 区) 三个铁锰结核区。将研究区样品与 3 个区进行对比 (图 6, 图 7), 研究区结核 (壳) 样品的地化元素整体上与 B 区更为相似, 反映了基本相同的形成机制。除了 HYD180-2 样品 Mn 含量异常高, 其他铁锰结核 (壳) 具有中等的 Fe、Mn 含量, 样品 Mn 含量比 A 区高、与 B 区相当、略低于 C 区; Fe 含量远低于 A 区、与 B 区相当、略高于 C 区。Mn/Fe 平均比值小于 1.5, 低于水成成因结核特征值 (2.5), 与 A、B、C 三区一致; 金属元素 Cu+Ni+Co 组合的浓度高于 A 区, 与 B、C 区相当。其他非成矿元素, 例如 SiO_2 、 Al_2O_3 在 3 个区及研究区的含量明显较高, 说明在南海铁锰结核 (壳) 形成过程中有大

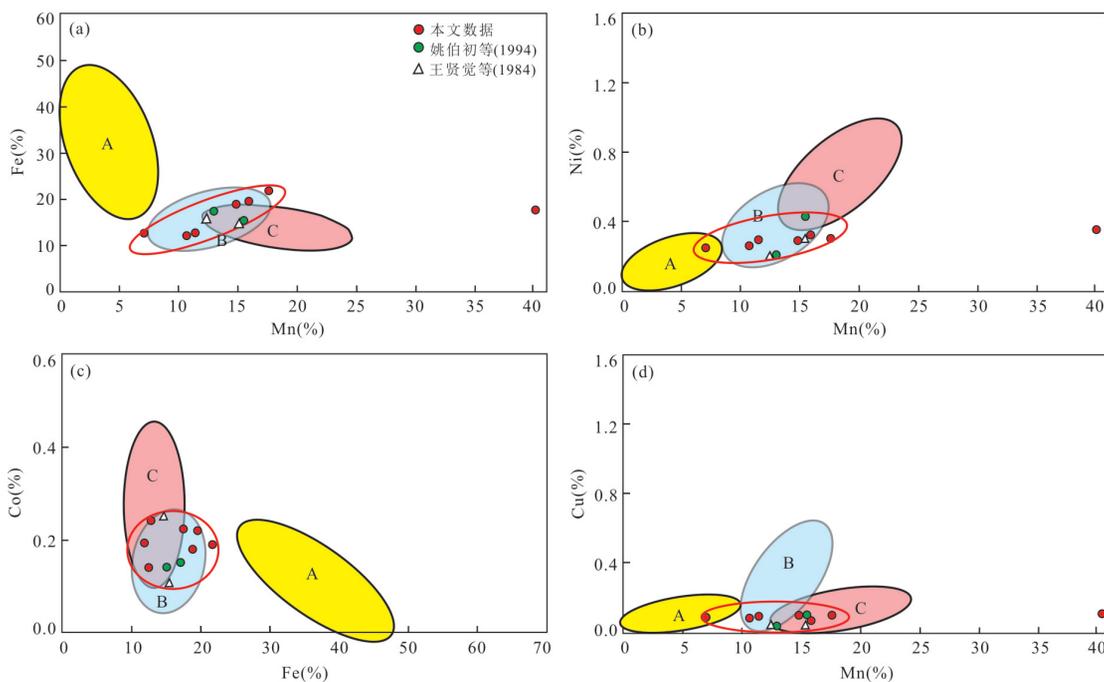


图6 研究区铁锰氧化物中元素含量

Fig.6 Element contents for ferromanganese oxides in the study area

黄色 A 区为南海东北部,蓝色 B 区代表南海西北区,粉色 C 区代表南海中央海盆(Zhong *et al.*, 2017);下同

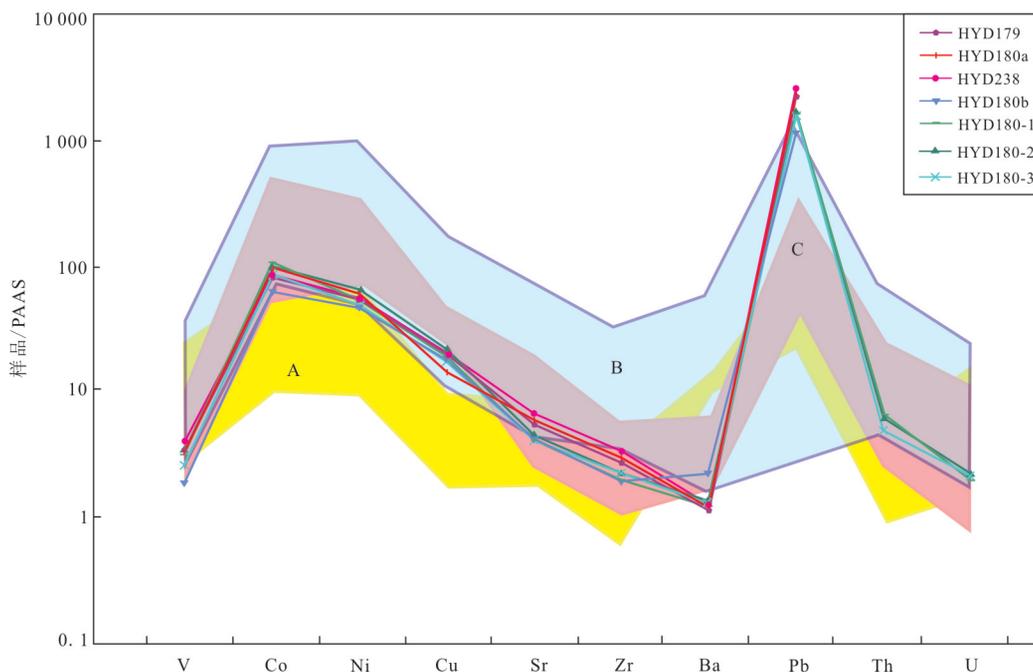


图7 研究区铁锰结核(壳)PAAS 标准化微量元素模式

Fig.7 PAAS-normalized trace element pattern of ferromanganese nodules (crusts) of the study area

量陆源物质的提供. PAAS 标准化微量元素模式显示 Pb、Co、Ni、Cu 强烈富集(图 7), V、Ba 富集程度低.

稀土元素(REE)是一组特殊的微量元素,在地质作用中往往同时出现,其中一些微小差异又可导

致在地球化学作用过程中元素之间表现出一定的分异,因此长期以来被广泛应用于地球化学过程示踪(Hein *et al.*, 1988). 研究区结核(壳)的稀土元素总浓度(ΣREE 为 $(1\ 079.14\sim 2\ 662.81)\times 10^{-6}$, 平均值 $2\ 070.01\times 10^{-6}$)高于南海北部其他区域的样品

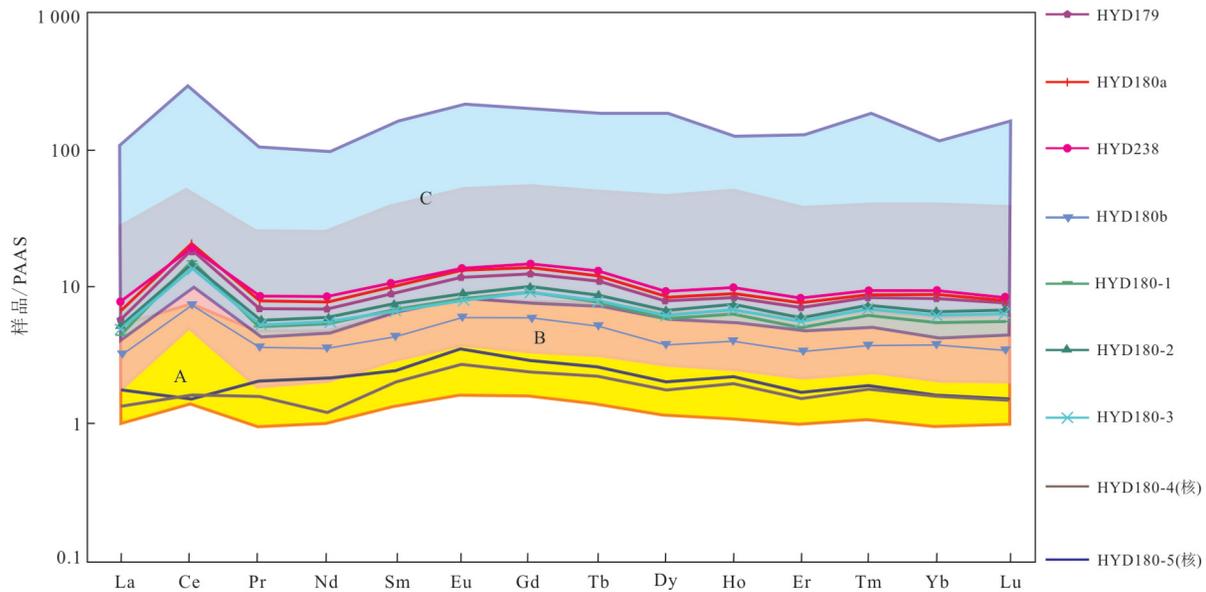


图8 研究区样品中PAAS标准化稀土元素配分曲线

Fig.8 PAAS-normalized REE pattern in the study area from different samples

(Σ REE 平均值: A 区 157.7×10^{-6} , B 区 1154×10^{-6} , C 区 620.6×10^{-6} ; Zhong *et al.*, 2017), 高于中太平洋海山结核(平均 1463.26×10^{-6} ; 卜文瑞等, 2001); 研究区结壳稀土含量甚至略高于拥有高稀土含量的西太平洋海山结壳(平均 2404.43×10^{-6} ; 任江波等, 2016). 结核和结壳 Ce 富集率都很高(平均 1366.36×10^{-6}), 远远高于研究区表层沉积物 Ce 平均含量 47.15×10^{-6} , 约为总稀土平均含量的 61.13%, 可能成为最先从海洋自生沉积矿产中分离提取的稀土元素之一. Ce(Ce/Ce^* 为 2.86~3.43) 和 Eu(Eu/Eu^* 为 1.02~1.18) 为正异常(图 8), 与海洋水文结核和结壳相似(Bau *et al.*, 2014). 研究区结壳中稀土元素含量相当丰富, 达工业开采品位, 值得关注其潜在的资源意义, 而高度富集的 Ce 元素可能成为多金属结壳矿产开发中最先利用的稀土元素之一. 研究区结壳稀土元素具有正 Ce 异常明显、LREE 富集、 Σ REE 高的特点, 与海水、沉积物的稀土元素配分模式相反(梁宏锋等, 1991).

4.2 成因及物源分析

通常来说, 铁锰结核(壳)形成方式有以下几种: 从海水中析出的锰和锰矿物及微量金属的吸附(水成来源)(Koschinsky and Halbacht, 1995); 与海底火山活动和热水活动有关的沉淀和金属富集(Menendez *et al.*, 2019); 生物的氧化作用与微量金属富集(陈俊仁, 1984); 在含氧或贫氧条件下, 从沉积物孔隙水中沉淀金属(成岩来源)(Halbach *et al.*,

1981; Wegorzewski and Kuhn, 2014); 基岩与海水之间的低温蚀变作用. 研究区结核(壳)的主要矿物相, 即水羟锰矿是水成成因的标志. 根据多金属结核结壳 TmN/TFe 比值特征(Jauhari and Pattan, 2000)以及本文样品数据在三组分图解 $Mn-Fe-10(Cu+Co+Ni)$ (图 9a)(Bonatti *et al.*, 1972; Halbacht *et al.*, 1981)、 $(Fe+Mn)/4-15(Cu+Ni)-100(Zr+Ce+Y)$ (图 9b)(Josso *et al.*, 2017)上的投影, 也可以看出南海东部次海盆海山链结核(壳)基本为水成成因, 在形成时可能全部出露在含底质沉积物的海底之上, Mn^{4+} 氧化物和 Fe^{3+} 氢氧化物以胶体的形式通过吸附和沉积作用从水体中沉积下来而形成(庄丹丹等, 2015); 而 HYD180-2 以及结核的内核 HYD180-4、HYD180-5 落入水成成因场外面, 在形成过程中可能受到成岩或者热液作用影响, HYD180-4 样品 Mn/Fe 比值也突然增大, 反映成岩作用的影响增强. 上面的方法不能用来明确区分热液沉淀和成岩沉淀, 结核壳层和结壳壳层在 Ce_{SN}/Ce_{SN}^* 与 Nd 浓度的双变量图上(图 10a), Ce 表现为正异常、Nd 浓度大于 100×10^{-6} , 在 Ce_{SN}/Ce_{SN}^* 与 Y_{SN}/Ho_{SN} 比值的双变量图(图 10b)中 Ce 正异常、Y 负异常, 表明多金属结核(壳)为典型的水成成因, 而结核核心为热液成因以及多种作用综合的混合成因. 综上所述, 水成作用是南海东部次海盆海山链结核(壳)后期的主要控制作用, 后期受成岩作用影响较小, 早期结核的形

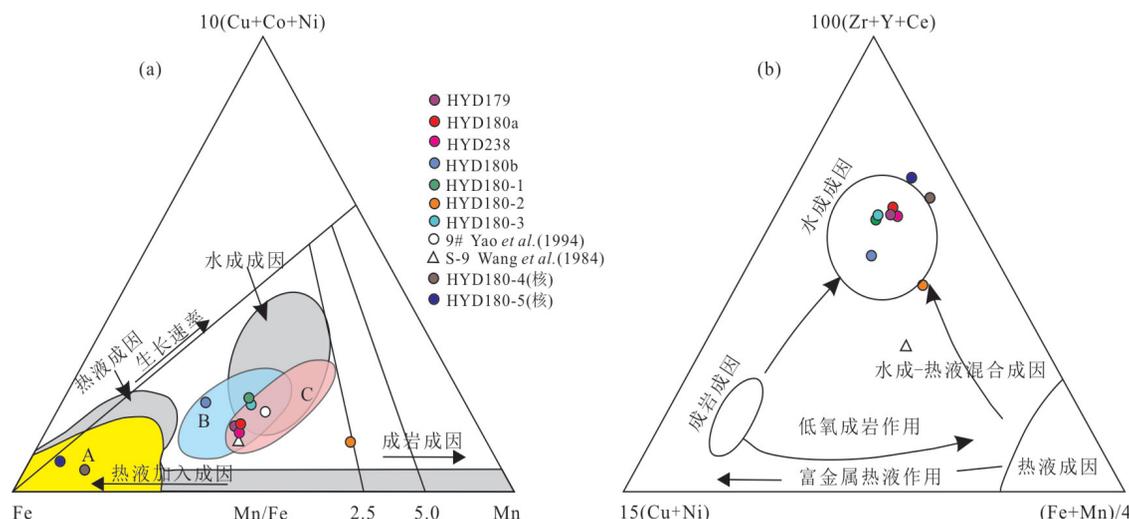


图9 研究区铁锰结核(壳)成因三角图解(a)和大洋铁锰矿床成因分类判别图解(b)

Fig.9 Ternary diagram for the genetic classification of oceanic ferromanganese deposits (a) and discrimination diagram for the genetic classification of oceanic ferromanganese deposits (b)

a. 据 Bonatti *et al.* (1972); b. 据 Josso *et al.* (2017)

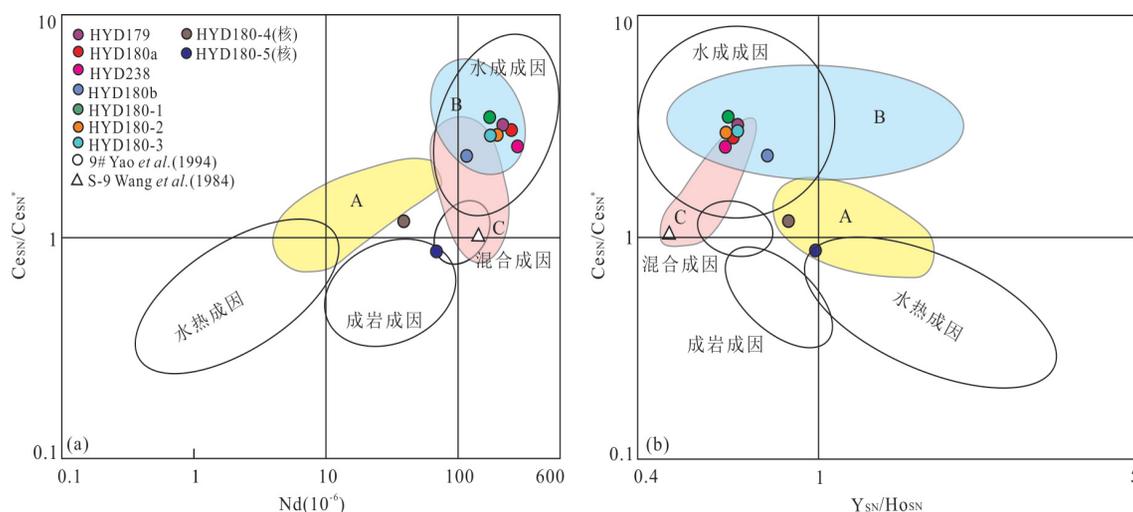


图10 研究区铁锰氧化物矿床相关图解

Fig.10 Discrimination graphs of Fe-Mn oxides in the study area

据 Bau *et al.* (2014); SN为标准化后太古代澳大利亚页岩, PAAS 据 McLennan (1989)

成可能受成岩或者水成-热液混合成因影响.

海洋拖网采样表明该海山链是火山成因的,前人对该海山链岩石样品测年分析为 7.77~10 Ma(王觉贤等, 1984; 李兆麟等, 1991; 王叶剑等, 2009). Jauhari and Pattan(2000)研究认为南海结壳拥有高达平均 13.6 mm/Ma 的生长速度,但研究区结核为 8.51 Ma 以来形成,生长速率为 2.45 mm/Ma,与大洋多金属结核 1.3~2.5 mm/Ma 相当(Cronan, 2001). 结(核)壳形成早期该处有大量火山活动(丁巍伟, 2021),南海扩张促使大量海底玄武岩生成和

热液活动活跃,玄武岩的海底蚀变和热液流体为其提供了成矿来源,导致研究区多金属结核(壳)稀土含量明显高于南海 A、B、C 三区,这与西太平洋海山多金属结壳稀土元素的富集与基岩的海底风化密切相关是相似原理. 魏静娴(2015)根据南海珍珠海山样品的 B 元素含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 值呈正相关关系,认为该海山受到了海水低温表生过程的影响,海底广泛分布富含 Fe、Mn、Cu、Co、Ni 等金属元素的火山岩在 Ph 较低的海水条件下,从海底火山物质中淋溶出来的 Fe、Mn 等金属离子,由于携带呈胶体的溶液

与新鲜海水的相互作用而使 Fe、Mn 发生氧化, 然后围绕某个核心缓慢沉积下来, 容易形成结核的环带状构造; 同时, Fe、Mn 的沉淀又加速了稀土的水解, 促使 Ce^{3+} 向 Ce^{4+} 转化, 而 Ce^{4+} 最易沉淀, 从而导致铁锰矿床中呈现 Ce 正异常(王觉贤等, 1984), 也表明了研究区结核(壳)生长在更为氧化的海水环境. 而研究区处于边缘海环境构造位置, 主要造岩元素 Si、Al 含量较高, 说明结核(壳)形成过程中有台湾岛的陆源物质供给. 所以陆源风化物质的输入和海底火山的作用是稀土元素的主要来源(Piper, 1974; 张富元等, 2005).

5 结论

(1) 东部次海盆海山链含有丰富的铁锰结核(壳). 结核(壳)主要矿物组成为水羟锰矿, 其次为石英、斜长石等; 结核(壳)样品含 Mn、Fe、Si、Co、Ti、Ni、Pb、Sr、Cu 等多种金属元素, 相比南海其他区域, 具有中等 Fe、Mn 含量特征, 地化元素特征与南海西北陆坡发现的铁锰结核(壳)相似.

(2) 与大洋结壳相比, 研究区结壳金属元素的整体丰度不如太平洋的丰富, 但稀土元素含量高. 稀土元素具有明显 Ce 正异常、LREE 富集、 Σ REE 高的特点, 接近工业开采品位, 具有潜在的经济价值. 且 Ce 元素的高度富集, 使其成为多金属结壳矿床开发中可能最先利用的稀土元素之一.

(3) 结核(壳)在强氧化海洋环境下形成, 水成作用是南海东部次海盆海山链结核(壳)的主要控制作用, 结核早期可能受到成岩作用的影响, 而陆源物质的输入、火山作用和高压富氢离子海水的浸取作用都为结核(壳)的形成提供了有利的沉积环境.

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).
- 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. *Chemical Geology*, 381: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
- Bonatti, E., Kraemer, T., Rydell, H., 1972. Classification and Genesis of Submarine Iron-Manganese Deposits. In: Horn, D.R., ed., Papers from a Conference on Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. *Journal of National Science Foundation of Sri Lanka*, 149–166.
- Bu, W.R., Shi, X.F., Peng, J.T., et al., 2001. Geochemical Constraints on the Formation Environment of Ferromanganese Nodules in the Central Pacific Seamount. *Chinese Science Bulletin*, 46(S1): 89–95 (in Chinese).
- Cao, Y., Li, C.F., Yao, Y.J., 2017. Thermal Subsidence and Sedimentary Processes in the South China Sea Basin. *Marine Geology*, 394: 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2017.07.022>
- Chen, H., Xie, X.N., Mao, K.N., et al., 2020. Depositional Characteristics and Formation Mechanisms of Deep-Water Canyon Systems along the Northern South China Sea Margin. *Journal of Earth Science*, 31(4): 808–819. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1284-z>
- Chen, J.R., 1984. Features of the Ferromanganese Nodules in the Beibu Gulf, the South China Sea. *Marine Science Bulletin*, 3(3): 46–50 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z., Yang, H.N., Yan, W., et al., 2006. Distributions and Divisions of Mineral Resources in the Sea Areas of China: Placer Deposit and Ferromanganese Nodule/Crust. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 26(5): 101–108 (in Chinese with English abstract).
- Cronan, D.S., 2001. Manganese Nodules. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 1526–1533.
- Ding, W.W., 2021. Continental Margin Dynamics of South China Sea: From Continental Break-Up to Seafloor Spreading. *Earth Science*, 46(3): 790–800 (in Chinese with English abstract).
- Guan, Y., Sun, X.M., Ren, Y.Z., et al., 2017. Mineralogy, Geochemistry and Genesis of the Polymetallic Crusts and Nodules from the South China Sea. *Ore Geology Reviews*, 89: 206–227. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.020>
- Halbach, P., Scherhag, C., Hebisch, U., et al., 1981. Geochemical and Mineralogical Control of Different Genetic Types of Deep-Sea Nodules from the Pacific Ocean. *Mineralium Deposita*, 16(1): 59–84. <https://doi.org/10.1007/BF00206455>
- Hein, J.R., Schwab, W.C., Davis, A.S., 1988. Cobalt and Platinum-Rich Ferromanganese Crusts and Associated Substrate Rocks from the Marshall Islands. *Marine Geology*, 78(3–4): 255–283. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(88\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0025-3227(88)90113-2)

- Jauhari, P., Pattan, J.N., 2000. Ferromanganese Nodules from the Central Indian Ocean Basin. In: Cronan, D. S., ed., Handbook of Marine Mineral Deposits. The Chemical Rubber Company Press, Boca Raton, 171–195.
- Josso, P., Pelleter, E., Pourret, O., et al., 2017. A New Discrimination Scheme for Oceanic Ferromanganese Deposits Using High Field Strength and Rare Earth Elements. *Ore Geology Reviews*, 87: 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.003>
- Koschinsky, A., Halbach, P., 1995. Sequential Leaching of Marine Ferromanganese Precipitates: Genetic Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5113–5132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00358-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00358-4)
- Lai, L.R., 1995. Discussion on the Genesis of Manganese Nodules of the South China Sea. *Mineral Resources and Geology*, 9(4): 293–298 (in Chinese).
- Li, C.F., Xu, X., Lin, J., et al., 2014. Ages and Magnetic Structures of the South China Sea Constrained by Deep Tow Magnetic Surveys and IODP Expedition 349. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(12): 4958–4983. <https://doi.org/10.1002/2014gc005567>
- Li, Z.L., Qiu, Z.L., Qin, S.C., et al., 1991. A Study on the Forming Conditions of Basalts in Seamounts of the South China Sea. *Acta Mineralogica Sinica*, 11(4): 325–333, 441 (in Chinese with English abstract).
- Liang, H.F., Yao, D., Liu, X.B., et al., 1991. Geochemistry of Polymetallic Crust from Jianfeng Seamount, South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 11(4): 49–58 (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).
- Liu, X.J., Tang, D.H., Yan, P., et al., 2019. Mineralogy and Geochemistry of Ferromanganese Crusts from Guan-shi Seamount in the Eastern South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 39(3): 94–103 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X.S., Chen, X.G., Sun, K., et al., 2021. Provenance of U1431 Sediments from the Eastern Subbasin of the South China Sea since Middle Miocene. *Earth Science*, 46(3): 1008–1022 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z.F., Zhao, Y.L., Colin, C., et al., 2016. Source-to-Sink Transport Processes of Fluvial Sediments in the South China Sea. *Earth-Science Reviews*, 153: 238–273. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.08.005>
- Manheim, F. T., 1986. Marine Cobalt Resources. *Science*, 232(4750): 600–608. <https://doi.org/10.1126/science.232.4750.600>
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. In: Lipen, B. R., McKay, G. A., eds., Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Review in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington D. C., 169–200.
- Menendez, A., James, R. H., Lichtschlag, A., et al., 2019. Controls on the Chemical Composition of Ferromanganese Nodules in the Clarion-Clipperton Fracture Zone, Eastern Equatorial Pacific. *Marine Geology*, 409: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2018.12.004>
- Pan, J.H., Liu S.Q., 1999. Distribution, Composition and Element Geochemistry of Co-Rich Crusts in the Western Pacific. *Acta Geoscientia Sinica (Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences)*, 20(1): 47–54 (in Chinese with English abstract).
- Piper, D. Z., 1974. Rare Earth Elements in Ferromanganese Nodules and Other Marine Phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7): 1007–1022. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90002-7)
- Ren, J.B., He, G.W., Yao, H.Q., et al., 2016. Geochemistry and Significance of REE and PGE of the Cobalt-Rich Crusts from West Pacific Ocean Seamounts. *Earth Science*, 41(10): 1745–1757 (in Chinese with English abstract).
- Shi, X.F., Yan, Q.S., 2011. Geochemistry of Cenozoic Magmatism in the South China Sea and Its Tectonic Implications. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 31(2): 59–72 (in Chinese with English abstract).
- Von Heimendahl, M., Hubred, G. L., Fuerstenau, D. W., et al., 1976. A Transmission Electron Microscope Study of Deep-Sea Manganese Nodules. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23(1): 69–79. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(76\)90809-3](https://doi.org/10.1016/0011-7471(76)90809-3)
- 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).
- Wang, Y.J., Han, X.Q., Luo, Z.H., et al., 2009. Late Miocene Magmatism and Evolution of Zhenbei-Huangyan Seamount in the South China Sea: Evidence from Petrochemistry and Chronology. *Acta Oceanologica Sinica*,

- 31(4): 93—102 (in Chinese with English abstract).
- Wegorzewski, A. V., Kuhn, T., 2014. The Influence of Sub-oxic Diagenesis on the Formation of Manganese Nodules in the Clarion Clipperton Nodule Belt of the Pacific Ocean. *Marine Geology*, 357: 123—138. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.07.004>
- Wei, J. X., 2015. I. High-Precision Measurement of Boron Isotope of Silicate Materials and Its Application II. Geochronological and Geochemical Studies on Cenozoic Basalts from South China Sea Seamounts (Dissertation). University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- Wei, Z.Q., He, G.W., Deng, X.G., et al., 2017. The Progress in the Study and Survey of Oceanic Cobalt-Rich Crust Resources. *Geology in China*, 44(3): 460—472 (in Chinese with English abstract).
- Wu, S.Y., Zeng, W.Y., Shi, C.T., et al., 1998. Determination of ^{10}Be in Manganese Nodule Samples Using Accelerator Mass Spectrometry. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 17(2): 185—189 (in Chinese with English abstract).
- Xie, S. P., Xie, Q., Wang, D.X., et al., 2003. Summer Upwelling in the South China Sea and Its Role in Regional Climate Variations. *Journal of Geophysical Research*, 108(C8): 1—13. <https://doi.org/10.1029/2003jc001867>
- Xu, Y. G., Wei, J. X., Qiu, H. N., et al., 2012. Opening and Evolution of the South China Sea Constrained by Studies on Volcanic Rocks: Preliminary Results and a Research Design. *Chinese Science Bulletin*, 57(24): 3150—3164. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4921-1>
- Yao, B.C., Zeng, W.J., Hayes, D.E., et al., 1994. The Geological Memoir of South China Sea Surveyed Jointly by China and the U.S.A.. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Yin, Z.X., Wang, H.F., Han, J.S., et al., 2019. Comparison between the Marginal-Sea Polymetallic Nodules in South China Sea and Ocean Polymetallic Nodules. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 49(1): 261—277 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F.Y., Zhang, X.Y., Yang, Q.H., et al., 2005. Research on Sedimentations and Material Sources in the Eastern South China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 27(2): 79—90 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z.G., Du, Y.S., Wu, C.H., et al., 2013. Growth of a Polymetallic Nodule from Northwestern Continental Margin of the South China Sea and Its Response to Changes in Paleoceanographical Environment of the Late Cenozoic. *Scientia Sinica Terrae*, 43(7): 1168—1178 (in Chinese).
- Zhang, Z.G., Gao, L.F., Li, C.C., et al., 2011. Enrichment Characteristics and Resource Effects of Rare Earth Elements in Polymetallic Nodules/Crusts. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 29(5): 630—636 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z.G., Fang, N.Q., Du, Y.S., et al., 2009. Geochemical Characteristics and Their Causative Mechanism of Polymetallic Nodules from the Northwest Continental Margin of the South China Sea. *Earth Science*, 34(6): 955—962 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang, D.D., Chu, F.Y., Zhu, J.H., 2015. The Origin of the Opal-Layer Full of Todorokite Veinlets in Polymetallic Nodules from the Eastern Pacific Ocean. *Journal of Marine Sciences*, 33(2): 19—29 (in Chinese with English abstract).
- Zhong, Y., Chen, Z., González, F. J., et al., 2017. Composition and Genesis of Ferromanganese Deposits from the Northern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 138: 110—128. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.02.015>

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.
- 卜文瑞, 石学法, 彭建堂, 等, 2001. 中太平洋海山铁锰结核形成环境的地球化学制约. *科学通报*, 46(增刊): 89—95.
- 陈俊仁, 1984. 南海北部湾铁锰结核特征. *海洋通报*, 3(3): 46—50.
- 陈忠, 杨慧宁, 颜文, 等, 2006. 中国海域固体矿产资源分布及其区划: 砂矿资源和铁锰(微)结核-结壳. *海洋地质与第四纪地质*, 26(5): 101—108.
- 丁巍伟, 2021. 南海大陆边缘动力学: 从陆缘破裂到海底扩张. *地球科学*, 46(3): 790—800.
- 赖来仁, 1995. 中国南海锰结核的成因探讨. *矿产与地质*, 9(4): 293—298.
- 李兆麟, 丘志力, 秦社彩, 等, 1991. 南海海山玄武岩形成条件研究. *矿物学报*, 11(4): 325—333, 441.
- 梁宏锋, 姚德, 刘新波, 等, 1991. 南海尖峰海山多金属结壳地球化学. *海洋地质与第四纪地质*, 11(4): 49—58.
- 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.

- 刘兴健,唐得昊,阎贫,等,2019.南海东部管事海山铁锰结核的矿物组成和地球化学特征.海洋地质与第四纪地质,39(3):94-103.
- 刘雪松,陈雪刚,孙凯,等,2021.南海东部次海盆U1431站位中中新世以来的沉积物来源特征.地球科学,46(3):1008-1022.
- 潘家华,刘淑琴,1999.西太平洋富钴结核的分布、组分及元素地球化学.地球学报,20(1):47-54.
- 任江波,何高文,姚会强,等,2016.西太平洋海山富钴结核的稀土和铂族元素特征及其意义.地球科学,41(10):1745-1757.
- 石学法,鄢全树,2011.南海新生代岩浆活动的地球化学特征及其构造意义.海洋地质与第四纪地质,31(2):59-72.
- 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.
- 王叶剑,韩喜球,罗照华,等,2009.晚中新世南海珍珠-黄岩海山岩浆活动及其演化:岩石地球化学和年代学证据.海洋学报(中文版),31(4):93-102.
- 魏静娴,2015. I. 硅酸盐高精度B同位素测定方法的建立及其应用 II. 南海海山玄武岩的年代学和地球化学研究(博士学位论文).广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所).
- 韦振权,何高文,邓希光,等,2017.大洋富钴结壳资源调查与研究进展.中国地质,44(3):460-472.
- 吴世炎,曾文义,施纯坦,等,1998.加速器质谱法测定深海锰结核样品中的¹⁰Be.台湾海峡,17(2):185-189.
- 姚伯初,曾维军, Hayes, D.E., 等,1994.中美合作调研南海地质专报.武汉:中国地质大学出版社.
- 殷征欣,王海峰,韩金生,等,2019.南海边缘海多金属结核与大洋多金属结核对比.吉林大学学报(地球科学版),49(1):261-277.
- 张富元,张霄宇,杨群慧,等,2005.南海东部海域的沉积作用和物质来源研究.海洋学报(中文版),27(2):79-90.
- 张振国,杜远生,吴长航,等,2013.南海西北陆缘大型多金属结核的生长过程及其对晚新生代古海洋环境变化的响应.中国科学:地球科学,43(7):1168-1178.
- 张振国,高莲凤,李昌存,等,2011.多金属结核/结壳中稀土元素的富集特征及其资源效应.中国稀土学报,29(5):630-636.
- 张振国,方念乔,杜远生,等,2009.南海西北陆缘多金属结核地球化学特征及成因.地球科学,34(6):955-962.
- 庄丹丹,初凤友,朱继浩,2015.东太平洋多金属结核富钽镁锰矿细脉蛋白石层的成因机制.海洋学研究,33(2):19-29.