

# 西太平洋卡罗琳洋脊 CM4 海山铁锰结壳 矿物学和地球化学特征\*

侯晓帆<sup>1, 4</sup> 王珍岩<sup>1, 2, 3, 4</sup> 李文建<sup>1, 4</sup> 刘 凯<sup>1, 4</sup> 王 青<sup>1, 4</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室 青岛 266071; 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技术功能实验室 青岛 266237; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心 青岛 266071; 4. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 2017 年 8 月中国科学院海洋研究所在西太平洋低纬度海区的卡罗琳洋脊 CM4 海山开展了多学科综合调查, 发现该海山山体表面分布着大量的铁锰结壳。本文对该海山的 5 个铁锰结壳样品进行了矿物学和地球化学研究, 利用 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子光谱及质谱(ICP-OES、ICP-MS)等测试技术分析了铁锰结壳的矿物组成、主微量元素和稀土元素含量, 并进一步探讨了铁锰结壳的成因类型。结果表明, 该海山铁锰结壳的矿物组成以水羟锰矿为主, 含有少量钡镁锰矿、水钠锰矿、针铁矿、纤铁矿、石英和方解石。该海山铁锰结壳的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 元素平均含量分别为 24.24%、15.14%、0.16%、0.34%、0.01%。与全球各大洋海山区铁锰结壳相比, 该海山样品的 Cu 含量很低。该海山铁锰结壳的稀土元素(REY)含量相对偏低, 总体为轻稀土(LREE)富集; 稀土(REY)配分模式显示相对平坦的特征, 呈明显的 Ce 正异常, 轻微的 Y 负异常和 Ho 正异常。样品的矿物组成、元素比值、元素组合等都表明该海山铁锰结壳属于水成成因, 未受明显的成岩作用影响。

**关键词** 铁锰结壳; 地球化学; 矿物学; 成因; 卡罗琳洋脊 CM4 海山

**中图分类号** P736.4 **doi:** 10.11693/hyhz20191000193

铁锰结壳是一种发育在海山基岩上的黑色层状铁锰沉积物, 富含 Co、Ni、Cu、REE、PGE 等极具经济价值的金属元素(Hein *et al.*, 1988)。与其他海洋矿产资源相比, 铁锰结壳具有分布广泛和开采方便的特点, 是一种经济价值巨大的潜在海底矿产资源(Bau *et al.*, 2014)。铁锰结壳生长缓慢, 生长速率一般为 1—10mm/Ma (Lusty *et al.*, 2018), 因此, 能够较为完整地记录形成时的海洋环境信息, 被认为是研究古海洋和古气候变化的重要载体(Pälike *et al.*, 2012)。在过去几十年, 前人对西太平洋海山区的铁锰结壳资源开展了一系列地质调查, 对其分布特点、矿物学、地球化学特征以及成因机制进行了大量研究(Bau *et al.*, 2009; 杨胜雄等, 2016; Zhang *et al.*, 2016), 发现

铁锰结壳主要由锰氧化物和铁氢氧化物组成, 矿物的结晶程度较低。铁锰结壳生长在最低含氧带(OMZ)以下, 碳酸盐补偿深度(CCD)之上(Morley *et al.*, 1997), 大部分为水成成因类型, 少部分显示热液成因特征。

卡罗琳洋脊 CM4 海山(以下简称 CM 海山)是位于西太平洋卡罗琳洋脊(Caroline ridge)上的一座新生代海山, 远离前人曾发现大量铁锰结壳资源的马里亚纳岛弧以东的低纬度海山区。有关卡罗琳洋脊的地质调查资料很少, 仅有日本于二十世纪九十年代曾在此海区开展基础地质调查(Kawahata *et al.*, 1998), 但未采集到铁锰结壳样品。2017 年 8 月, 中国科学院海洋研究所“科学号”考察船在 CM4 海山开展了多学科综合调查, 首次在该海山采集到铁锰结壳样品。本

\* 中国科学院战略性先导科技专项(A 类), XDA9060401 号, XDA11030103 号; 科技部基础资源调查专项, 2017FY100802 号。  
侯晓帆, 硕士研究生, E-mail: houxiaofan17@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 王珍岩, 硕士生导师, 副研究员, E-mail: zywang@qdio.ac.cn

收稿日期: 2019-10-21, 收修改稿日期: 2020-01-23

文对该航次采集的铁锰结壳样品进行了矿物学和地球化学分析, 测定了样品的矿物组成和主微量元素、稀土元素含量, 探讨了该海山铁锰结壳的地球化学特征及成因类型, 为该海山区进一步开展结壳资源评价提供了科学依据, 也为该海山铁锰结壳的古海洋、古环境研究提供了基础资料。

## 1 区域地质背景

研究区位于西太平洋卡罗琳洋脊的西北端 ( $8^{\circ}$ — $11^{\circ}$ N,  $139^{\circ}$ — $145^{\circ}$ E)(图 1)。已有研究发现, 卡罗琳洋脊的基底主要由洋岛型玄武岩组成(张国良等, 2017), 年龄约为 37—24Ma (Gaina *et al.*, 2007)。一种观点认为卡罗琳洋脊是由热点作用形成的(Altis, 1999), 但也有研究认为它们的形成与俯冲构造环境下的断裂活动有关(Rehman *et al.*, 2013)。

CM4 海山是卡罗琳洋脊北部的一座平顶海山。该航次的多波束调查数据显示, 海山顶部水深约 50m, 山麓水深为 2800—3000m。CM4 海山北部与雅浦-马里亚纳海沟交界处相邻, 东部与马里亚纳海沟相连, 南部、西部为卡罗琳海山区的其他海山。CM4 海山整体呈 NNW 走向, 北面斜坡较陡, 南部斜坡较为平缓, 东西两面斜坡较为对称, 铁锰结壳附着在这些山体斜坡的基岩表面(图 1)。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品概况

2017 年 8 月, 中国科学院海洋研究所“科学号”考察船在 CM4 海山开展了多学科综合调查, 使用“发现号”水下缆控潜器(ROV)在海山斜坡上采集了铁锰结壳样品。铁锰结壳样品采集的水深范围在

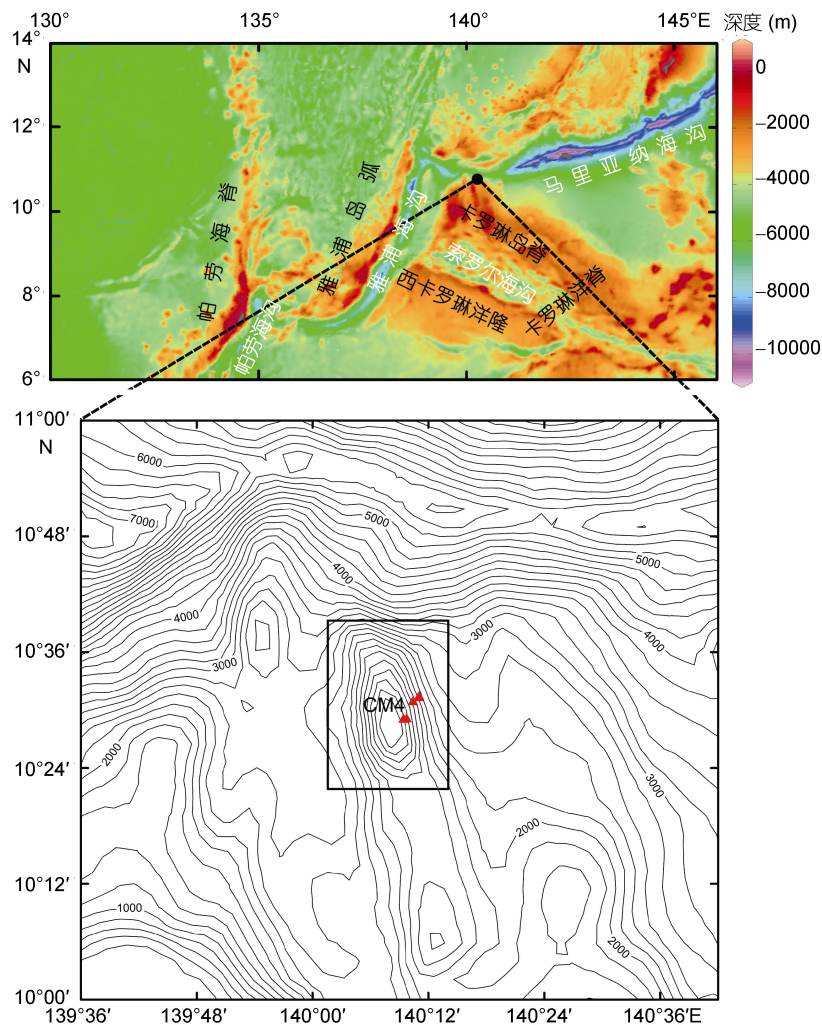


图 1 CM4 海山地质概况图及铁锰结壳样品分布位置图

Fig.1 The geological setting of the Caroline Seamounts (upper) and the bathymetry of the CM4 guyot  
注: 红色三角形: 铁锰结壳样品; 绘图使用的水深数据来源于 [http://topex.ucsd.edu/cgi-bin/get\\_data.cgi](http://topex.ucsd.edu/cgi-bin/get_data.cgi)

500—1600m 之间, 取样位置地形比较平坦, 海底出露大片碳酸盐岩, 局部海底沉积有大量的白色有孔虫砂, 偶见生物。CM4 海山的铁锰结壳呈薄层状, 厚度基本在 1mm 以内(图 2)。铁锰结壳附着的基岩为碳酸盐岩, 大多为坚硬的石灰岩, 少部分为孔隙较多的造礁珊瑚。

## 2.2 样品处理和分析

本文选取其中具有代表性的 5 个样品, 采样点位置及样品厚度如表 1 所示。首先, 使用超纯水冲洗样品, 清除铁锰结壳表面粘附的松散沉积物。然后, 对上述铁锰结壳样品进行表层剥离, 用不锈钢刀片刮取附着于基岩表层的铁锰结壳样品。最后, 对所有样品进行烘干(80℃, 4h), 然后各取约 2g 置于玛瑙研钵

中, 研磨成 200 目以下的粉末, 用于矿物学和元素地球化学分析。

使用日本理学公司(Rigaku Corporation) D/max 2500 PC (18KW)粉晶 X 射线衍射仪对铁锰结壳样品进行矿物学分析。仪器 X 光管功率为 18 KW, 测角仪测角范围为 -60°—145° (2θ), 测角器直径为 185mm, 具有 2θ/θ 联动、2θ 和 θ 扫描模式, 步进扫描宽度为 0.002—64°/min。测试结果运用 Jade 6.5 软件进行分析。XRD 分析工作在自然资源部第一海洋研究所中国大洋样品馆 X 射线粉晶衍射实验室完成。

使用美国热电公司 IRIS Intrepid II XSP 型 ICP-OES 仪器对铁锰结壳样品进行常量元素测试, 测试元素包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、MgO、MnO、

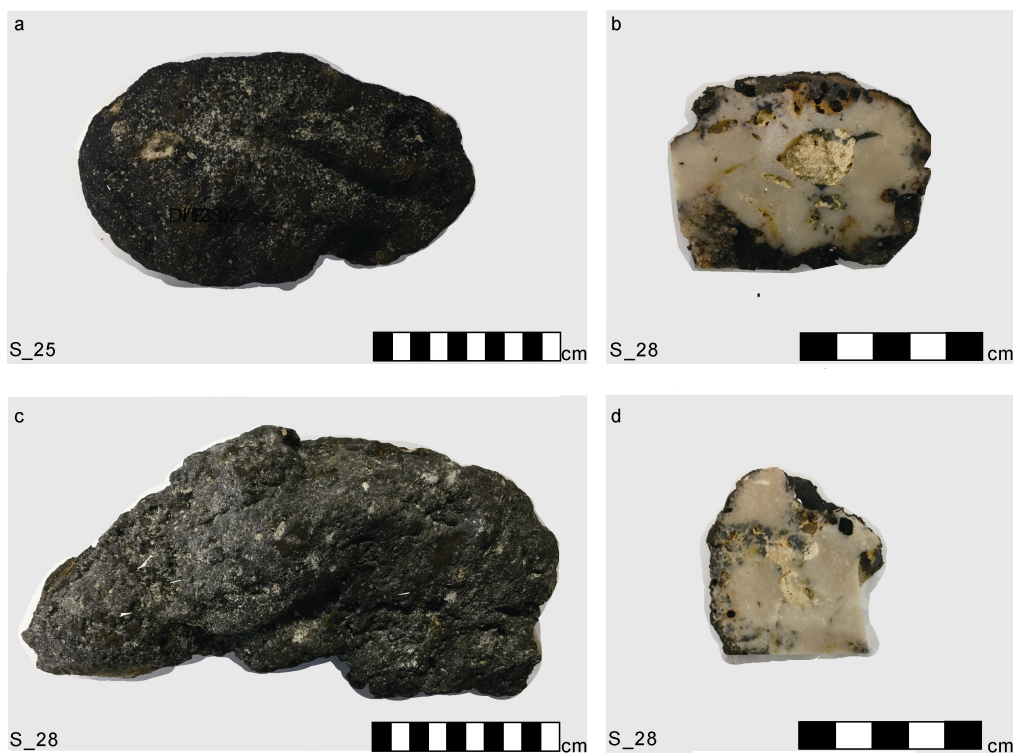


图 2 卡罗琳 CM4 海山铁锰结壳样品手标本照片

Fig.2 Photographs of ferromanganese crusts with centimeter scale bars from CM4 guyot  
注: a 为 S<sub>25</sub> 样品; b、c、d 为 S<sub>28</sub> 样品

表 1 CM4 海山铁锰结壳样品概况

Tab.1 Sample information for CM4 guyot ferromanganese crusts

| 站位   | 样品编号 | 纬度(N)     | 经度(E)      | 水深(m) | 厚度(mm) |
|------|------|-----------|------------|-------|--------|
| M4_4 | S_25 | 10°31'31" | 140°11'03" | 1513  | 1      |
|      | S_28 | 10°31'25" | 140°10'58" | 1332  | 1      |
|      | S_31 | 10°31'25" | 140°10'58" | 1332  | 1      |
| M4_3 | S_32 | 10°31'01" | 140°10'25" | 1068  | 1      |
|      | S_33 | 10°31'00" | 140°10'25" | 1063  | 1      |

$\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  含量, 测试结果相对标准偏差  $\leq 1\%$ 。使用 Varian 公司 MS 820 型 ICP-MS 仪器分析样品的 Li、Be、B、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Pb、Th、U、Y、REE 等微量元素含量, 仪器灵敏度为  $1\text{ng/mL}$   $^{115}\text{In}$  30000cps。监测的标准物质为 GBW07295、GBW07296、NOD-A-1、NOD-P-1。常量元素测试结果相对误差小于 2%, 微量元素测试结果相对误差为 5%—10%, 与推荐值基本一致。ICP-OES、ICP-MS 分析工作在中国科学院海洋研究所分析测试中心完成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 铁锰结壳的矿物组成

X 射线衍射(XRD)物相分析显示该海山铁锰结壳主要由锰相矿物、铁相矿物及少量其他矿物组成(图 3)。该海山铁锰结壳的锰相矿物主要为水羟锰矿, 含有少量钡镁锰矿, 其中 S<sub>31</sub> 样品出现水钠锰矿。铁相矿物结晶程度很低, 利用 X 射线衍射(XRD)物相分析技术很难完整地反映铁锰结壳的铁相矿物组成特征。在 X 射线衍射峰显示区, S<sub>31</sub>、S<sub>32</sub> 样品能够识别的铁相矿物为针铁矿和纤铁矿。其他矿物包括石英等碎屑矿物以及方解石等生物源矿物。

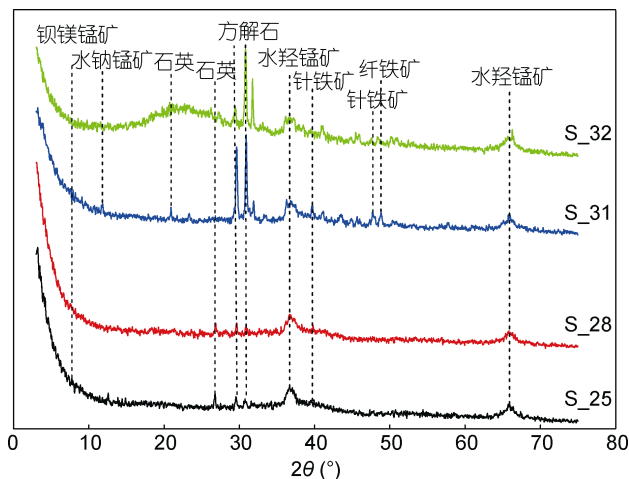


图 3 CM4 海山铁锰结壳样品 X 射线粉晶衍射特征性图谱  
Fig.3 XRD patterns of ferromanganese crusts from CM4 guyot

#### 3.2 铁锰结壳的地球化学特征

CM4 海山铁锰结壳的主要金属元素含量如表 2 所示。铁锰结壳中 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 元素是主要成壳元素, 也是衡量矿石质量的重要指标。该海山

铁锰结壳的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 平均含量分别为 24.24%、15.14%、0.16%、0.34%、0.01%。与全球各大洋海山区铁锰结壳相比, 该海山样品的 Mn、Fe、Co、Ni 含量没有明显差异, Cu 含量却很低。铁锰结壳的地球化学特征与海山局部的海洋化学环境条件密切相关(Wen *et al*, 1997), 海山周围海水中的元素特征决定了铁锰结壳的化学组成。本文推断造成该海山铁锰结壳 Cu 含量很低的原因可能有两个。一是该海山铁锰结壳的形成深度较浅(500—1500m), 该深度海水中 Cu 含量较低。Hodkinson 等(1991)分析了太平洋地区的 333 个铁锰结壳样品, 发现在 1000—2500m 水深范围, 铁锰结壳中 Cu 含量随水深上升呈减少趋势。在现代西太平洋海水中, 溶解 Cu 含量随水深的下降而持续增加(图 4), 在方解石补偿深度(CCD; 4000—5500m)含量最高(Pälike *et al*, 2012), 在最低含氧带附近(200—1000m; 李学刚等, 2017)最低。海水中溶解 Cu 主要以  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{CuCl}_3^{2-}$  的形式存在, 在 Eh 为 +0.48V 时, 海水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度能够使 Cu 以吸附形式存在于铁锰结壳中(Glasby *et al*, 1990); 随着 Eh 值的降低, 海水中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度急剧下降, 海水中 Cu 主要以阴离子  $\text{CuCl}_3^{2-}$  形式为主, 其吸附会受到电荷的抑制, 因此, 在最低含氧带附近, 铁锰结壳中 Cu 含量较低(Aplin *et al*, 1985; Meylan *et al*, 1990)。二是海水中 Cu 的一个主要来源是浮游硅质物质溶解释放, 其积累量仅在方解石补偿深度下增加(Greenslate *et al*, 1973)。该海山铁锰结壳样品的采集深度为 500—1500m, 这一水深范围内浮游生物的溶解积累量较低, 导致海水中 Cu 含量较低, 进而导致铁锰结壳中 Cu 含量较低。三是该海区 Cu 大都可能以有机形式存在, 在吸附过程中, 这种有机结合 Cu 会被抑制, 无法进入铁锰结壳(Calvert *et al*, 1987), 导致该海山样品中 Cu 含量过低。该海山铁锰结壳样品中 Cu 含量偏低原因较为复杂, 因此, 还需开展进一步的针对性研究。

#### 3.3 铁锰结壳的稀土元素(REY)特征

与全球各大洋铁锰结壳相比, CM4 海山铁锰结壳的稀土元素(REY)含量偏低(表 2)。总稀土( $\Sigma\text{REE}$ )含量范围为 925—1511 $\mu\text{g/g}$ , 均值为 1240 $\mu\text{g/g}$ , 其中 Ce 含量最高, 接近总稀土元素含量的 50%。重稀土( $\Sigma\text{HREE}$ )含量范围为 99—147 $\mu\text{g/g}$ , 均值为 120 $\mu\text{g/g}$ ; 轻稀土( $\Sigma\text{LREE}$ )含量范围为 826—1314 $\mu\text{g/g}$ , 均值为 1148 $\mu\text{g/g}$ ; Y 含量范围为 120—164 $\mu\text{g/g}$ , 均值为

表 2 CM4 海山和全球各大洋铁锰结壳中主要金属元素含量  
Tab.2 Major metal contents of ferromanganese crusts in CM4 guyot and the global oceans

| 样品编号 | Mn    | Fe    | Co   | Ni   | Cu   | Y   | ∑REE |
|------|-------|-------|------|------|------|-----|------|
| S_25 | 20.51 | 13.98 | 0.14 | 0.28 | 0.02 | 120 | 925  |
| S_28 | 27.32 | 17.99 | 0.23 | 0.34 | 0.02 | 164 | 1461 |
| S_31 | 21.29 | 14.30 | 0.08 | 0.33 | 0.01 | 136 | 1089 |
| S_32 | 26.80 | 15.48 | 0.16 | 0.38 | 0.01 | 141 | 1009 |
| S_33 | 25.28 | 13.92 | 0.19 | 0.37 | 0.01 | 137 | 1255 |
| 西太平洋 | 19.55 | 16.40 | 0.66 | 0.37 | 0.12 | 170 | 1775 |
| 中太平洋 | 22.8  | 16.9  | 0.67 | 0.42 | 0.10 | 221 | 2221 |
| 南太平洋 | 21.7  | 18.1  | 0.62 | 0.46 | 0.11 | 177 | 2363 |
| 大西洋  | 14.5  | 20.9  | 0.36 | 0.26 | 0.09 | 181 | 2249 |
| 印度洋  | 17.0  | 22.3  | 0.33 | 0.26 | 0.11 | 178 | 1457 |

注：表中元素 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 单位是 wt%，元素 Y、∑REE (总稀土)单位是 μg/g。西太平洋数据来自杨胜雄等(2016); 中太平洋、南太平洋、大西洋、印度洋数据来自 Hein 等(2014)

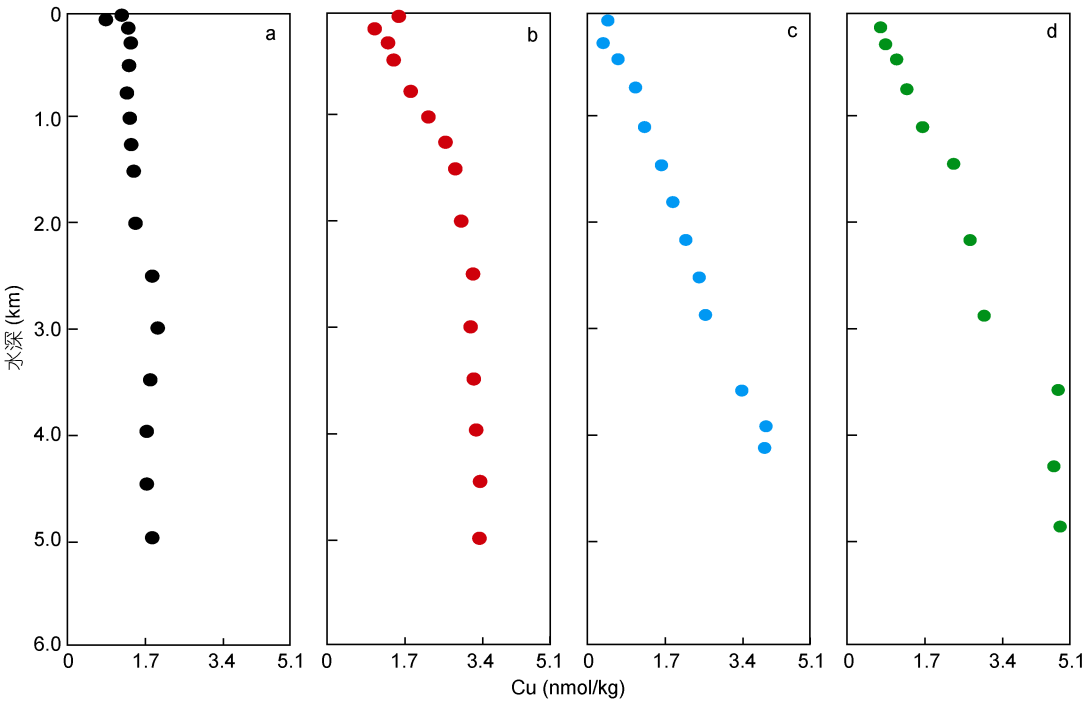


图 4 太平洋海水中溶解 Cu 含量剖面图

Fig.4 Profile of dissolved Cu content of seawater in Pacific Ocean

注：站位坐标：a. 8°50'N, 121°48'E; b. 13°30'N, 119°30'E; c. 5°N, 155°E; d. 0°, 155°E; a、b 数据来自 Nishioka 等(2007); c、d 数据来自 Mackey 等(2002)

140μg/g。该海山铁锰结壳 LREE/HREE 比值范围为 3.50—16.23，总体为轻稀土(LREE)富集，这主要是因为铁锰结壳中的 REE 主要来自于海水，HREE 在海水中形成易形成稳定的络合物，不易进入铁锰结壳的矿物相中(Hein *et al*, 1988)。

经北美页岩标准化，CM4 海山铁锰结壳样品显示相对平坦的稀土元素(REE)配分模式(图 5)，无明显斜

率。Ce 表现出明显的正异常特征，Ce 异常( $\delta\text{Ce}$ )范围为 1.34—2.07，均值为 1.66。

$$\delta\text{Ce} = 2 \times \text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}} + \text{Pr}_{\text{SN}}) \quad (1)$$
$$\text{Ce}_{\text{SN}} = \text{Ce}_{\text{样品}} / \text{Ce}_{\text{北美页岩}}$$

式中， $\text{Ce}_{\text{SN}}$ 、 $\text{La}_{\text{SN}}$ 、 $\text{Pr}_{\text{SN}}$  为北美页岩标准化值， $\text{Ce}_{\text{样品}}$  表示 CM4 海山铁锰结壳样品中 Ce 元素含量， $\text{Ce}_{\text{北美页岩}}$  表示北美页岩中 Ce 元素含量。

与其他 REE 相比, Ce 易水解, 能够从海水中连续且不可逆地“清扫”到 Mn 氧化物表面(Takahashi *et al.*, 2007), 因此, 在水成沉积物中最富集, 在成岩和热液沉积物中相对贫化(Josso *et al.*, 2017)。Ho 也表现出一定的正异常, Y 则表现出一定的负异常。Y 和 REE 具有相似的离子半径和化合价, 但元素的电子构型存在差异, Y 没有 4f 电子( $Y^{3+}$ : [Kr] 4d<sup>0</sup>,  $La^{3+}$ : [Xe] 4f<sup>0</sup>),

类似于惰性气体的构型。因此, Y 相对于 Ho 等其他元素更加稳定(Bau *et al.*, 1996; Ohta *et al.*, 2000), 在吸附过程中, Ho 等元素会优先发生吸附, 导致 Y 和 Ho 发生分异, 产生 Y 负异常和 Ho 正异常的结果。与西太平洋铁锰结壳富集区的样品相比, 该海山样品的稀土元素配分曲线与西太平洋稀土元素配分曲线的变化趋势基本一致, 只是 Y 负异常相对较弱(图 5)。

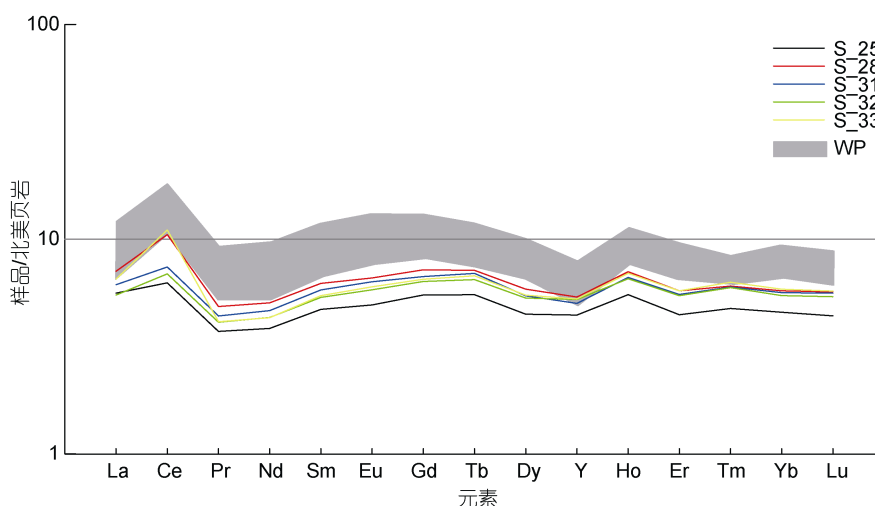


图 5 CM4 海山铁锰结壳 REY 页岩标准化模式

Fig.5 REY shale-normalized patterns of ferromanganese crusts from CM4 guyot

注: WP: 前人在西太平洋铁锰结壳富集区采集样品的测试结果; 数据来自李江山等(2011), Wang 等(2015), 杨胜雄等(2016), 任江波等(2017), Mikhailik 等(2018)

### 3.4 铁锰结壳的成因类型

在海洋环境下, 铁锰氧化物可分为 3 种成因类型: 水成型、成岩型和热液型(Halbach, 1986)。水成型铁锰氧化物通常在高氧化条件下形成, 以结晶程度较低的水羟锰矿及隐晶质铁氢氧化物为主; 成岩型铁锰氧化物生长环境氧化程度较低, 一般为弱氧化环境, 在矿物组成上以钡镁锰矿和结晶程度较好的针铁矿为主(杨胜雄等, 2016)。利用 Mn/Fe 比值判别深海铁锰结核的成因类型, 通常认为 Mn/Fe 比值小于 2.5 为水成型, 而 Mn/Fe 比值大于 2.5 为成岩型(Halbach *et al.*, 1983)。卡罗琳 CM4 海山铁锰结壳的矿物组成以水羟锰矿为主, 含有少量针铁矿及钡镁锰矿, Mn/Fe 比值范围为 1.47—1.82, 初步判定为水成铁锰结壳。

在 Mn-Fe-Co+Ni+Cu 的三角成因判别图中, CM4 海山铁锰结壳的投点位于水成成因的边缘位置(图 6a), 这是由该海山铁锰结壳中 Cu、Co 含量相对很低导致。将铁锰结壳分析数据投到 Co-Ni-Zn 三角成因判别图及稀土元素成因判别图(图 6b, 7), 结果显示铁锰结壳具有典型的水成成因特征。

## 4 结论

(1) 西太平洋卡罗琳洋脊 CM4 海山铁锰结壳的矿物组成以锰氧化物和铁氢氧化物为主, 其中锰相矿物主要为水羟锰矿, 含有少量的钡镁锰矿和钠水锰矿, 铁相矿物大都以隐晶质形式存在, 可见少量针铁矿、纤铁矿。此外, 还含有石英、方解石等其他矿物。

(2) 该海山样品的 Mn、Fe、Co、Ni 含量与全球各大洋海山区铁锰结壳的元素丰度相当, 平均值分别为 24.24%、15.14%、0.16%、0.34%。该海山样品的 Cu 含量很低, 平均值仅为 0.01%, 可能与该海区水体中溶解态 Cu 含量较低或 Cu 大部分以有机形式存在有关。

(3) 与全球各大洋的铁锰结壳相比, 该海山样品的稀土元素(REY)含量偏低。 $\Sigma$ REE 含量范围在 925—1511 $\mu$ g/g 之间, 其中 $\Sigma$ LREE 含量范围为 826—1314 $\mu$ g/g, 总体为轻稀土(LREE)富集。北美页岩标准化后, 稀土配分模式整体相对平坦, 呈明显的 Ce 正异常、轻微的 Y 负异常和 Ho 正异常。

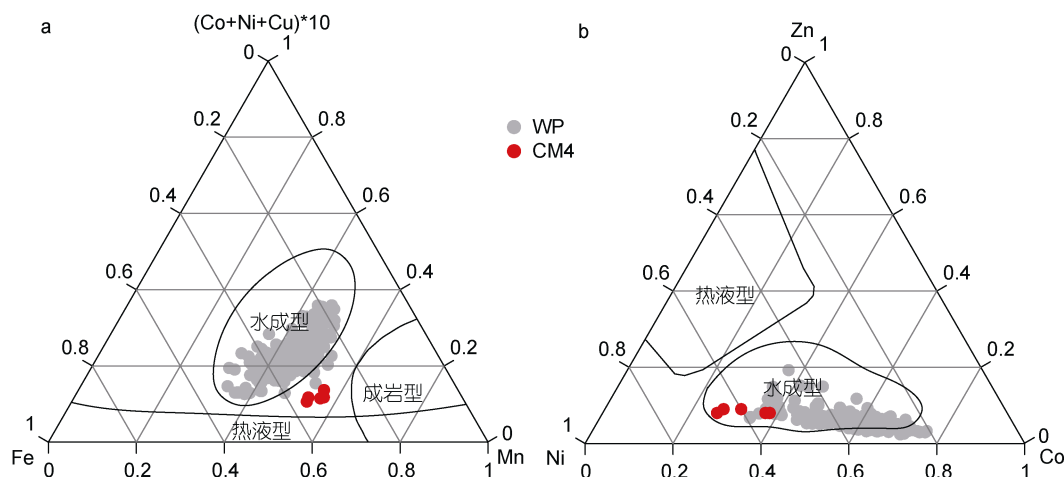


图 6 CM4 海山铁锰结壳成因类型三角判别图

Fig.6 Ternary major element geochemical discrimination diagram of CM4 guyot ferromanganese crusts genetic types  
 注: a. 据 Josso 等(2017)修改; b. 据 Choi 等(1992)修改; 西太平洋海山结壳数据来自 Jeong 等(2000), Cronan 等(2002), 任向文等(2011), Asavin 等(2015), 杨胜雄等(2016), Novikov 等(2017); WP: 西太平洋; CM4: 卡罗琳洋脊 CM4 海山

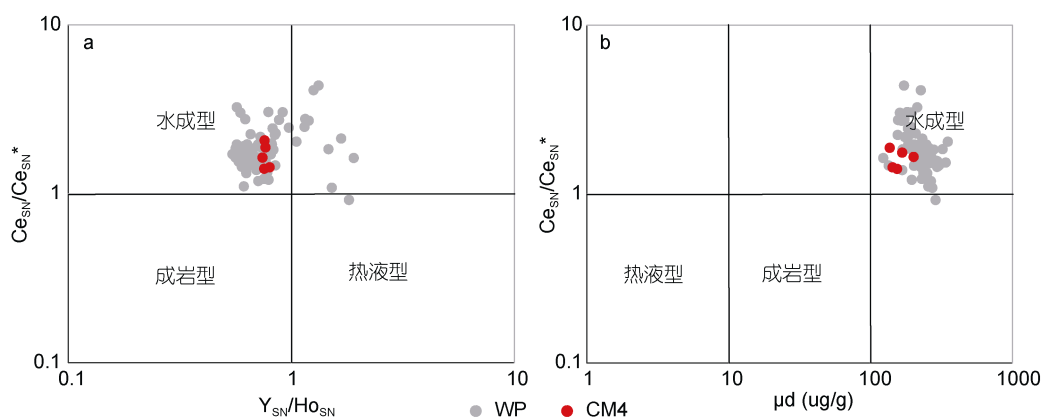


图 7 CM4 海山稀土元素成因类型判别图

Fig.7 Data for ferromanganese crusts from CM4 guyot in discrimination graphs  
 注: a.  $(Ce_{SN}/Ce_{SN}^*)$  vs.  $Y_{SN}/Ho_{SN}$ ; b.  $(Ce_{SN}/Ce_{SN}^*)$  vs. Nd;  $Ce_{SN}$  表示 Ce 北美页岩标准化值;  $Ce_{SN}^*$  表示 Ce 北美页岩标准化理论值,  $Ce_{SN}^*=0.5La_{SN}+0.5Pr_{SN}$ ;  $Y_{SN}$  表示 Y 北美页岩标准化值;  $Ho_{SN}$  表示 Ho 北美页岩标准化值。底图据 Bau 等(2014)修改; 西太平洋海山铁锰结壳数据来自李江山等(2011), Wang 等(2015), 杨胜雄等(2016), 任江波(2017), Mikhailik 等(2018)

(4) 该海山铁锰结壳的矿物组成、元素比值、元素组合等都表明该区铁锰结壳属于水成成因, 受成岩作用的影响较小。

致谢 感谢中国科学院海洋研究所“科学号”考察船 2017 年 8 月卡罗琳洋脊 CM4 海山航次全体科考队员、船员对本研究海上调查取样工作的支持和帮助。

### 参 考 文 献

任向文, 刘季花, 石学法等, 2011. 麦哲伦海山群 M 海山富钴结壳成因与成矿时代: 来自地球化学和 Co 地层学的证据. 海洋地质与第四纪地质, 31(6): 65—74  
 任江波, 何高文, 姚会强等, 2017. 磷酸盐化作用对富钴结壳中稀土元素的影响. 海洋地质与第四纪地质, 37(2):

33—34  
 李江山, 石学法, 刘季花等, 2011. 古海洋环境演化对富钴结壳稀土元素富集的制约. 中国稀土学报, 29(5): 622—629  
 李学刚, 宋金明, 袁华茂等, 2017. 深海大洋最小含氧带(OMZ)及其生态环境效应. 海洋科学, 41(12): 127—138  
 杨胜雄, 龙晓军, 祁 奇等, 2016. 西太平洋富钴结壳矿物学和地球化学特征——以麦哲伦海山和马尔库斯-威克海山富钴结壳为例. 中国海洋大学学报(自然科学版), 46(2): 105—116  
 张国良, 王 帅, 张 吉等, 2017. 西太平洋若干沟-弧-盆体系及板内岩浆成因研究进展. 海洋与湖沼, 48(6): 1220—1234  
 Altis S, 1999. Origin and tectonic evolution of the Caroline Ridge and the Sorol Trough, western tropical Pacific, from admittance and a tectonic modeling analysis. Tectonophysics, 313(3): 271—292

- Aplin A C, Cronan D S, 1985. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2): 427—436
- Asavin A M, Daryin A V, Melnikov M E, 2015. Microrhythmic distribution of Co, Mn, Ni, and La contents in cobalt-rich ferromanganese crusts from the Magellan Seamounts. *Geochemistry International*, 53(1): 19—38
- Bau M, Koschinsky A, 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43(1): 37—47
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P *et al*, 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1709—1725
- 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
- Calvert S E, Piper D Z, Baedeker P A, 1987. Geochemistry of the rare earth elements in ferromanganese nodules from DOMES Site A, northern equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2331—2338
- Choi J H, Hariya Y, 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 87(5): 1265—1274
- Cronan D S, Hodgkinson R, Rogers T D S, 2002. Diagenetically modified buried hydrothermal manganese crusts from the Lau Basin, S.W. Pacific. *Marine Georesources & Geotechnology*, 20(4): 51—72
- Gaina C, Müller D, 2007. Cenozoic tectonic and depth/age evolution of the Indonesian gateway and associated back-arc Basins. *Earth-Science Reviews*, 83(3—4): 177—203
- Greenslate J L, Frazer J Z, Arrhenius G, 1973. Origin and deposition of selected transition elements in the seabed. In: Morgenstein M ed. *Papers on the Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration*. Honolulu: aldivia Manganese Exploration Group, University of Hawaii, and IDOE/NSF, 45—69
- Halbach P, 1986. Processes controlling the heavy metal distribution in Pacific ferromanganese nodules and crusts. *Geologische Rundschau*, 75(1): 235—247
- Halbach P, Segl M, Puteanus D *et al*, 1983. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. *Nature*, 304(5928): 716—719
- Hein J R, Schwab W C, Davis A, 1988. Cobalt-and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands. *Marine Geology*, 78(3—4): 255—283
- Hein J R, Koschinsky A, 2014. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. *Treatise on Geochemistry*, 13: 273—291
- Hodgkinson R A, Cronan D S, 1991. Regional and depth variability in the composition of cobalt-rich ferromanganese crusts from the SOPAC area and adjacent parts of the central equatorial Pacific. *Marine Geology*, 98(2—4): 437—447
- Jeong K S, Jung H S, Kang J K *et al*, 2000. Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts: electron photomicrography and microprobe chemistry. *Marine Geology*, 162(2—4): 541—559
- Josso P, Pelletier 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
- Kawahata H, Yamamuro M, Ohta H, 1998. Seasonal and vertical variations of sinking particle fluxes in the West Caroline Basin. *Oceanologica Acta*, 21(4): 521—532
- Lusty P A J, Hein J R, Josso P, 2018. Formation and occurrence of ferromanganese crusts: Earth's Storehouse for critical metals. *Elements*, 14(5): 313—318
- Mackey D J, O'Sullivan J E, Watson R J *et al*, 2002. Trace metals in the Western Pacific: temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(12): 2241—2259
- Meylan M A, Glasby G P, Hill P J *et al*, 1990. Manganese crusts and nodules from the Manihiki Plateau and adjacent areas: Results of HMNZS Tui cruises. *Marine Mining*, 9(1): 43—72.
- Mikhailik P E, Khanchuk A I, Mikhailik E V *et al*, 2018. Abnormally high mercury contents in hydrogenic ferromanganese crusts from Seth Guyot (*Northwestern Pacific*). *Russian Geology and Geophysics*, 59(3): 217—225
- Morley N H, Burton J D, Tankere S P C *et al*, 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3—4): 675—691
- Nishioka J, Ono T, Saito H *et al*, 2007. Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(C10): C10012
- Novikov G V, Melnikov M E, Bogdanova O Y *et al*, 2017. Mineralogy and geochemistry of Co-bearing manganese crusts from the Govorov and Volcanologist Guyots of the Magellan Seamounts (Pacific Ocean). *Oceanology*, 57(5): 716—722
- Ohta A, Kawabe I, 2000. Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)-carbonate complexation constants. *Geochemical Journal*, 34(6): 455—473
- Pälike H, Lyle M W, Nishi H *et al*, 2012. A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth. *Nature*, 488(7413): 609—614
- Rehman H U, Nakaya H, Kawai K, 2013. Geological origin of the volcanic Islands of the caroline group in the federated states of micronesia, western Pacific. *South Pacific Studies*, 33(2): 101—118
- Takahashi Y, Manceau A, Geoffroy N *et al*, 2007. Chemical and

- structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 984—1008
- Wang G Z, Jansa L, Chu F Y *et al.*, 2015. Composition and origin of ferromanganese crusts from equatorial western Pacific Seamounts. *Journal of Ocean University of China*, 14(2): 217—227
- Wen X, De Carlo E H, Li Y H, 1997. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific Ocean: Their implications for crust genesis. *Marine Geology*, 136(3—4): 277—297
- Zhang X Y, Zhu K C, Du Y *et al.*, 2016. Geochemical characteristics and metal element enrichment in crusts from seamounts of the Western Pacific. *Frontiers of Earth Science*, 10(1): 171—182

## MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF FERROMANGANESE CRUSTS OF CAROLINE RIDGE CM4 GUYOT IN THE WESTERN PACIFIC

HOU Xiao-Fan<sup>1, 4</sup>, WANG Zhen-Yan<sup>1, 2, 3, 4</sup>, LI Wen-Jian<sup>1, 4</sup>, LIU Kai<sup>1, 4</sup>, WANG Qing<sup>1, 4</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** In August 2017, a multidisciplinary comprehensive survey of the Caroline ridge CM4 guyot in the low latitudes of the western Pacific Ocean was conducted, in which a large number of ferromanganese crusts were found distributed on the mountain surface. Five ferromanganese crust samples collected from Caroline CM4 guyot were studied in mineralogy and geochemistry. By using XRD, ICP-OES and ICP-MS, mineral composition and the contents of major elements, trace elements, and rare earth elements of the samples were analyzed, and the geochemical characteristics and genesis were preliminarily discussed. Results show that the ferromanganese crusts are dominated by vernadite with a small amount of todorokite, birnessite, goethite, quartz, and calcite. The average concentration of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu of the samples is 24.24%, 15.14%, 0.16%, 0.34%, 0.01%, respectively. Compared with that of ferromanganese crusts in Pacific, Atlantic, and Indian Ocean, the Cu content of the samples is relatively lower. The samples are relatively enriched in LREE. The REE diagram shows a positive anomaly of Ce, Ho and negative anomaly of Y. Meanwhile, the mineral composition, element ratios, and element groups indicate that the samples are hydrogenetic in origin and have not undergone obvious diagenesis.

**Key words** ferromanganese crusts; geochemistry; mineralogy; genesis; Caroline ridge CM4 guyot