

黄 威, 路晶芳, 龚建明, 等. 北极海域铁锰结核和结壳的分布与成因[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(7): 11-16.

北极海域铁锰结核和结壳的分布与成因

黄 威^{1,2,3}, 路晶芳^{1,2}, 龚建明^{1,2}, 崔汝勇^{1,2}

(1 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 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 中国地质大学地球物理与空间信息学院, 武汉 430074)

摘 要:对公开发表的有关北极海域铁锰结核和结壳的分布区域、化学成分、矿物类型以及年代学等数据资料进行搜集整理后发现, 目前已知的浅水铁锰样品主要分布在喀拉海和楚科奇海域内, 而深水铁锰样品主要位于楚科奇海台、加拿大海盆、门捷列夫海岭和阿尔法海岭内。深水铁锰样品主要为水生成因, 除 Mn 外, 主要有用金属含量均远高于浅水样品, 且多种金属与全球重要结核和结壳成矿带内的样品含量相当, 展示出一定的资源潜力。深水铁锰样品生长时间长达 1500 万 a, 对应着中新世弗拉姆海峡开启, 北冰洋开始与北大西洋进行深水交换时期。浅水铁锰样品主要为成岩成因, 周边陆源非金属物质的供给量较大, 资源潜力低。

关键词: 北极海域; 铁锰结核; 结壳; 分布; 成因

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2019.218

0 引言

海底铁锰结核和结壳以富含多种金属极具资源潜力, 且因能记录区域性海洋和气候信息而备受关注^[1-3]。铁锰结核和结壳主要由铁的羟基氧化物和锰氧化物组成, 在形成过程中会大量吸附周边水体内的物质。带负电荷的 MnO_2 胶体能吸附诸如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ti^{2+} 等溶解态阳离子, 而带微弱正电荷的 FeOOH 胶体则会吸附能形成阴离子络合物的诸多离子, 比如碳酸盐 ($\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$)、氢氧化物 ($\text{Hf}(\text{OH})_5^-$) 以及氧阴离子 (MoO_4^{2-}) 等络合物^[4-7]。胶体态铁锰羟基氧化物可以直接从海水中沉淀出来以形成结核和结壳, 这种水生成因方式生长速率缓慢。而发生在含氧或贫氧环境沉积物内的成岩作用方式, 可将生长速率提升数倍到数百倍^[1-2]。此

外, 在部分海域内还可能存在海底热液组分的供给, 形成热液成因型铁锰结核和结壳。铁锰结核和结壳的形成条件十分宽泛, 因此, 可在全球各大洋和边缘海中广泛存在。北冰洋分布着宽广的大陆架和存在深海环流的半封闭海盆, 洋脊海岭纵横, 但因常年冰封, 铁锰结核和结壳矿产资源的调查研究程度较低。本文利用公开发表的文献资料, 对北极海域内 63 处铁锰结核和结壳样品的分布特征、化学成分、矿物类型、生长年代及成因机制等进行了概述分析, 以期为区域内相关矿产资源调查和成矿作用研究提供参考和借鉴^[8-23]。

1 分布特征

北极海域内目前已知的铁锰结核和结壳主要分布在楚科奇海、楚科奇海台、加拿大海盆、门捷列夫海岭、阿尔法海岭以及喀拉海内(图 1), 分布水深范围极广, 最浅处仅 20 m, 最深可达 3 851 m^[8-23]。这些铁锰结核和结壳样品的形貌、大小差异极大, 化学成分和矿物类型也不一致。其中, 喀拉海内 21 个站位以铁锰结核为主的管状、盘状、球状等多种形态样品的分布水深极浅, 为 20~158 m, 金属元素含量变化较大, Co、Ni、Cu、Mn 的含量分别为

收稿日期: 2019-12-19

资助项目: 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自主课题(MMRZZ201808); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190578, DD20191010); 大洋“十三五”资源环境类课题(DY135-S01-1-02); 国家重点研发计划课题(2017YFC0306603)

作者简介: 黄 威(1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事海底金属成矿作用与物质循环研究工作. E-mail: sio_huangwei@126.com

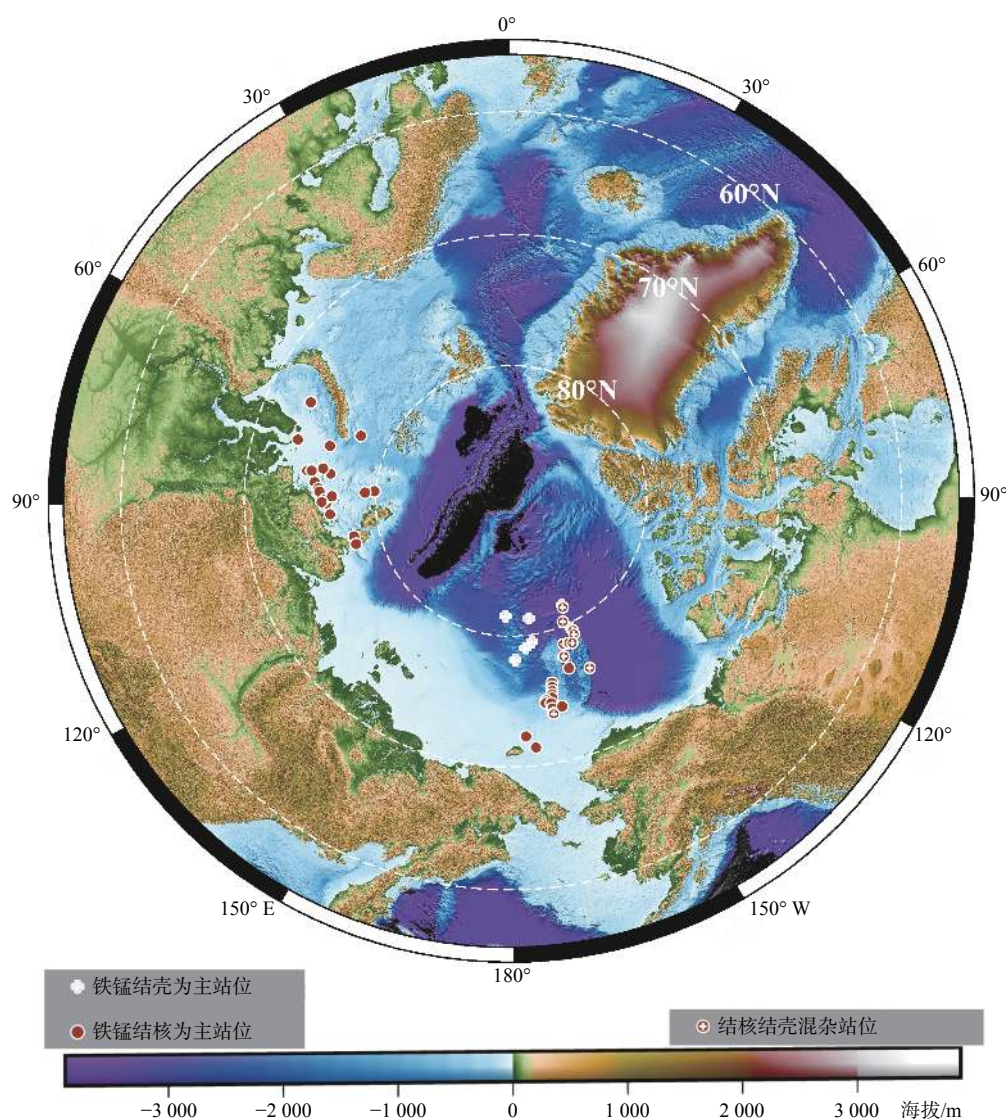


图 1 北极海域内铁锰结核和结壳的分布

Fig.1 Location of the ferromanganese nodules and crusts in the Arctic Ocean

($18 \sim 248 \times 10^{-6}$ (平均 111×10^{-6})、($31 \sim 230 \times 10^{-6}$ (平均 125×10^{-6})、($12 \sim 114 \times 10^{-6}$ (平均 45×10^{-6})、 $0.3\% \sim 25.5\%$ (平均 13.7%)、Ti、Mo 以及稀土元素和 Y(Σ REY) 的含量分别为 $0.10\% \sim 0.28\%$ (平均 0.17%)、($8 \sim 473 \times 10^{-6}$ (平均 154×10^{-6})、($94 \sim 264 \times 10^{-6}$ (平均 143×10^{-6})^[8, 11, 20]。水深 > 1200 m 区域内分布的 27 站以铁锰结壳为主的样品的金属含量明显升高, Co、Ni、Cu 的含量分别达 ($1021 \sim 14400 \times 10^{-6}$ (平均 3636×10^{-6})、($700 \sim 5410 \times 10^{-6}$ (平均 2723×10^{-6})、($130 \sim 980 \times 10^{-6}$ (平均 528×10^{-6})、Ti、Mo 和 Σ REY 的含量也分别升高至 $0.29\% \sim 0.42\%$ (平均 0.35%)、($143 \sim 387 \times 10^{-6}$ (平均 223×10^{-6})、

($1224 \sim 3447 \times 10^{-6}$ (平均 1711×10^{-6})、Mn 的含量为 $5.9\% \sim 31.0\%$, 平均 11.7% , 略低于喀拉海浅水型铁锰样品^[10, 13-17]。

在喀拉海以结核为主的浅水样品内, 富 Mn 和富 Fe-P 纹层交替出现, 富含 Fe-P 的纹层几乎完全由 X 射线下呈现出无定型态的非晶体组成, 未发现结晶态含 P 相物质, 矿物类型以布塞尔矿、水钠锰矿、无定型态含锰相和铁羟基氧化物为主, 含有少量针铁矿^[8]。而北极深水区域以结壳为主的样品的结晶度明显低于浅水样品, 主要分布着无定型态铁羟基氧化物、纤铁矿、针铁矿、水铁矿等, 含锰矿物则以涡轮层状水羟锰矿为主, 同时可见少量水钠锰

矿、布塞尔矿、钙锰矿等结晶度较高的矿物^[13-14]。

以上化学成分和矿物类型的差异暗示了水深条件是制约北极海域内铁锰结核和结壳样品形成生长的重要因素。北极浅水区域往往离陆地较近, 陆源物质的大量供给会在很大程度上稀释结核和结壳的有用金属含量, 使之呈现出与深水铁锰样品迥异的化学成分、矿物类型和形貌等特征。由于目前已知的北极海域铁锰结核和结壳样品既可以分布在边缘海浅水环境中, 也可以出现在深水盆地和海岭等多种地貌单元内, 这指示出当前的分布特征也许受制于调查程度和传统调查航线。未来在北极那些陆源和生源沉积物沉积速率较低、海底地形起伏较小、构造长期稳定、具有强劲底流、水深较大的海盆和海山上发现密集分布的铁锰结核和结壳具有极大的可能性。

通过北极海域内铁锰结核和结壳样品与克拉里昂-克利伯顿断裂带(CCZ)、中印度洋海盆(CIOB)、

秘鲁海盆(PB)和库克群岛(CI)等海域中的铁锰结核以及北太平洋结壳主要成矿带(PPCZ)、大西洋和印度洋内的铁锰结壳的主要有用元素进行对比后发现^[1-2](图 2), 除 Mn 外, 北极浅水型铁锰样品的 Co、Ni、Cu、Ti、Mo 和 Σ REY 的含量均为最低, 表明其基本不具备资源潜力。北极深水型铁锰样品则不同, 在这些以结壳形态为主的物质中, Co 和 Σ REY 的含量与富集 Co 和 Σ REY 的 CI 内的结核、大西洋和印度洋内的结壳相似, 仅低于 PPCZ 的结壳。此外, Ni 的含量也与 CI 内的结核、PPCZ、大西洋和印度洋内的结壳接近。这些主要有用金属的高含量特征显示出北极深水区域内的铁锰结核和结壳具有相当的资源潜力。

2 成因机制

海底铁锰结核和结壳内的稀土元素不仅是未

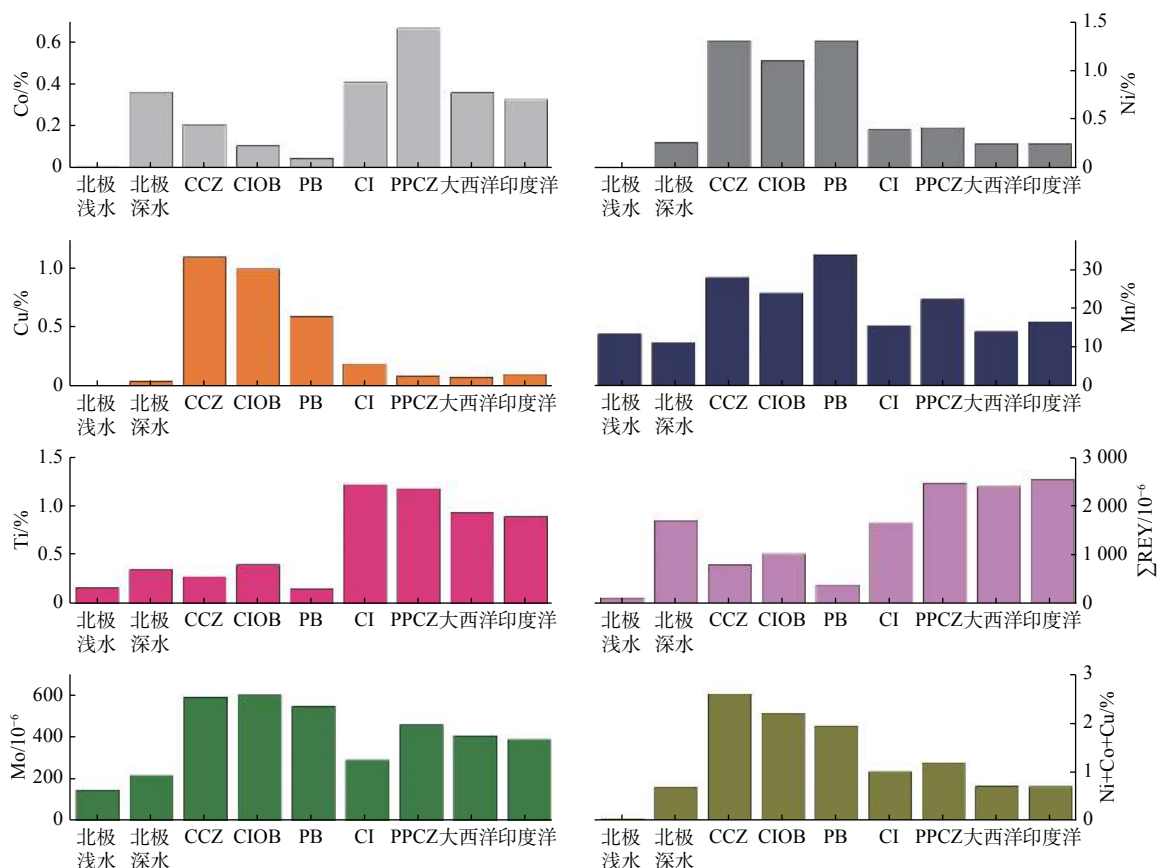


图 2 北极浅水和深水型铁锰结核结壳与世界主要结核结壳赋存区内样品主要有用元素的平均含量对比
(北极海域以外的数据引自 [1-2])

Fig.2 Mean contents of the critical metals in the ferromanganese nodules and crusts from the highest potential areas of the global ocean (data excluding the Arctic Ocean from references [1-2])

来开发利用的重要有用金属,还可有效指示铁锰结核和结壳的生长环境和生长过程^[24-26]。北极海域内铁锰结核和结壳样品的 ΣREY 以轻稀土为主,在 ΣREY 中的比例为62%~81%,平均值为71%^[8,13,16,20]。 ΣREY 出现以上分布特征主要源自铁锰结核和结壳对海水和孔隙水内轻稀土元素的优先清扫^[25,27]。其中,深水环境下以铁锰结壳为主的样品 ΣREY 含量远高于浅水环境下以铁锰结核为主的样品。轻稀土在深水样品 ΣREY 中的比例为75%~81%,平均值为78%,略高于轻稀土在浅水样品中的比例(轻稀土在浅水样品 ΣREY 中的比例为62%~73%,平均值为68%)^[8,13,16,20]。这2类不同水深环境样品的稀土元素后太古界澳大利亚页岩(PAAS)标准化配分特征也差异极大(图3),深水样品展示出明显的Ce正异常和微弱的Y负异常特征,而浅水样品的Ce负异常则较为微弱。深水样品的Ce强正异常主要来自于样品内 Ce^{3+} 向难溶、难解吸 Ce^{4+} 的氧化转变累积和对海水内 Ce^{4+} 的直接清扫,而Y弱负异常则是因为其在铁锰结核和结壳内稳定性较差,相对其他稀土元素容易发生解吸所致^[25,28]。浅水样品的Ce呈现出弱负异常,这表明其生长的物理化学环境无法促使Ce的氧化累积。除了这2种元素外,其他稀土元素的分布特征较为一致,展示出相似的铁锰结核和结壳与海水的交换平衡过程。

海底铁锰结核和结壳一般可分为水生成型、

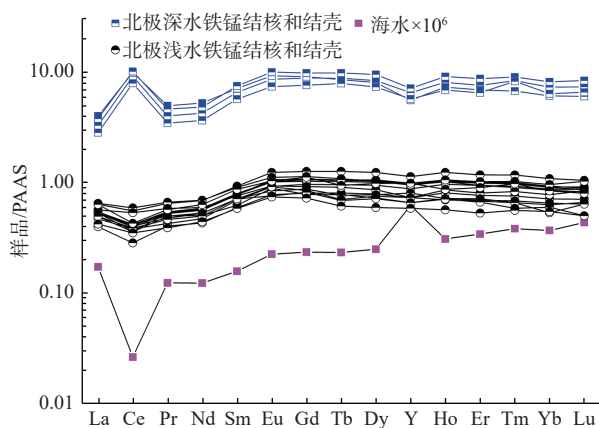


图3 北极海域内铁锰结核和结壳的稀土元素标准化配分特征(海水数据引自[29])

Fig.3 Shale normalized rare earth element and yttrium contents of ferromanganese nodules and crusts from the Arctic Ocean (seawater data from [29])

成岩成因型、热液成因型及以上诸类型的混合,利用稀土元素还可以有效地将其成因类型区分开来^[24](图4)。北极海域内深水铁锰结核和结壳以高Nd含量,高Ce正异常为典型特征,基本位于水生成型的范畴。而主要分布在喀拉海内的浅水铁锰结核和结壳则以低Nd含量,弱Ce负异常为特征,基本落入成岩成因型区域内。以上成因类型也与其矿物组成特征十分吻合。此外,楚科奇海域浅水型铁锰结核虽然可能有热液组分的供给,但主要为成岩成因^[19]。北极海域内结核结壳样品的成分特征还显示它们与太平洋等开阔海域中的样品存在明显差异,北极海域的铁锰结核和结壳普遍生长速率较快,样品内存在大量陆源碎屑物质,即使分布在北极深水区域内的样品也不例外^[13-14,16]。这可能反映了北美和西伯利亚克拉通遭受侵蚀,河流、冰川以及洋流将这些侵蚀产物向北极海域各处运移^[13]。相对于全球其他海域内的铁锰结核和结壳,北极深水样品还异常富集Sc, Sc被铁羟基氧化物吸附和富Sc陆源碎屑的存在是Sc含量异常高的主要原因,也是陆源物质大量供给结壳和结核的证据^[1-2,13]。年代学测定工作显示相当数量的北极深水铁锰结壳的生长起始于1000万a前,最古老样品的年龄约为1480万a,这指示出中新世时期弗拉姆海峡开启,北冰洋得以与北大西洋进行深水交换,由此驱动了深水铁锰结壳和结核在约1500万a前开始生长^[13]。

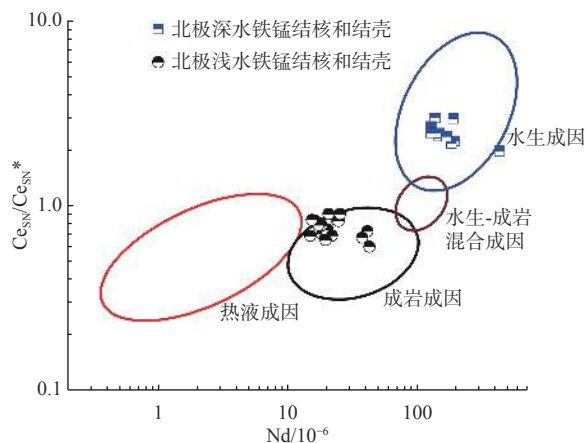


图4 北极海域内铁锰结核结壳样品的成因模式图解(底图修改自[24])

Fig.4 Discriminating between different genetic types of the ferromanganese crusts and nodules from the Arctic Ocean based on rare earth elements (modified from reference [24])

通常情况下, 成岩成因型结核比水生成型结核更容易富集诸如 Cu、Ni 等有用金属, 且形成速度可比水生成型结核高数倍到数百倍^[1-2]。虽然喀拉海中分布的以铁锰结核为主的样品主要为成岩成因型, 但离陆地太近, 陆源非金属物质的供给量过大, 生长速度相对过快, 来不及从周边水体中摄取足够量的有用元素, 因而无法像楚科奇海台、加拿大海盆、门捷列夫海岭、阿尔法海岭等深水区域内的结壳和结核样品一样展示出颇为诱人的资源潜力。

3 结论

北极海域内目前发现的铁锰结核和结壳受到物源环境和水深条件的制约, 展示出独特的成分特征和多元化的成因模式。在楚科奇海台、加拿大海盆、门捷列夫海岭和阿尔法海岭等深水环境内以铁锰结壳为主的样品中, Co、Ni、Cu 和 Ti、Mo 和 Σ REY 等主要有用金属的含量远高于喀拉海浅水环境下以结核为主的样品。北极海域内铁锰结核和结壳样品受陆源物质供给的影响较大, 浅水样品更富集结晶度较高的布塞尔矿、水钠锰矿等成岩成因矿物, 稀土元素标准化配分展示出微弱 Ce 负异常特征, 主要为成岩成因; 而深水样品的无定型态铁羟基氧化物、涡轮层状水羟锰矿含量更高, 呈现出明显 Ce 正异常和微弱 Y 负异常特征, 主要为水生成因。中新世时期弗拉姆海峡开启, 北冰洋得以与北大西洋进行深水交换, 深水铁锰结壳和结核开始生长。深水区域内铁锰样品的 Co、Ni 和 Σ REY 的含量与 CI 内的结核、大西洋和印度洋内的结壳相当, 略低于 PPCZ 的结壳, 展示出一定的资源潜力。由于北极海域常年冰封, 包括铁锰结核和结壳在内的海洋固体矿产资源调查研究程度极低。因此, 还需要更多更具体的地质地球物理调查和取样研究工作来揭示北极海域内铁锰结核和结壳的分布、化学成分、矿物类型以及成因机制等信息, 从而更全面地获取其记录的环境变化和重大地质事件信息, 并更准确地评估其资源潜力。

参考文献:

- [1] Hein J R, Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules[M]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry (Second Edition). Oxford: Elsevier, 2014: 273-291.
- [2] Kuhn T, Wegorzewski 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.
- [3] Petersen S, Krätschell A, Augustin N, et al. News from the seabed-geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources[J]. *Marine Policy*, 2016, 70: 175-187.
- [4] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(3): 331-351.
- [5] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [6] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [7] 许东禹. 大洋矿产地质学 [M]. 北京: 海洋出版社, 2013.
- [8] Vereshchagin O S, Perova E N, Brusnitsyn A I, et al. Ferromanganese nodules from the Kara Sea: mineralogy, geochemistry and genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 106: 192-204.
- [9] 陈红霞, 魏泽勋, 于晓果, 等. 中国第九次北极科学考察中的意外发现——多金属结核[J]. *海洋学报*, 2018, 40(12): 129-130.
- [10] Konstantinova N, Hein J, Gartman A, et al. Mineral phase-element associations based on sequential leaching of ferromanganese crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean[J]. *Minerals*, 2018, 8(460): 1-21.
- [11] Menendez A, James R, Shulga N, et al. Linkages between the genesis and resource potential of ferromanganese deposits in the Atlantic, Pacific, and Arctic Oceans[J]. *Minerals*, 2018, 8(197): 1-31.
- [12] 李院生, 夏立民. 中国第七次北极科学考察报告 [M]. 北京: 海洋出版社, 2018.
- [13] 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: 3771-3800.
- [14] Konstantinova N, Cherkashov G, Hein J R, et al. Composition and characteristics of the ferromanganese crusts from the western Arctic Ocean[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 88-99.
- [15] Bazilevskaya E S, Skolotnev S G. Fe-Mn nodules of the Mendeleev Ridge, Arctic Ocean[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2015, 464(2): 1015-1017.
- [16] Dausmann V, Frank M, Siebert C, et al. The evolution of climatically driven weathering inputs into the western Arctic Ocean since the late Miocene: Radiogenic isotope evidence[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 419: 111-124.

[1] Hein J R, Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules[M]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry (Second

- [17] Baturin G N, Dubinchuk V T, Ivanov G I, et al. A specific type of Fe-Mn mineralization on the Arctic seafloor[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2014, 458(2): 1191-1196.
- [18] Hein J R, Spinardi F, Conrad T A, et al. Critical metals in western Arctic Ocean ferromanganese mineral deposits[EB/OL]. [2019-03-01]. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013AGUFMOS12B..06H/abstract>. 2013.
- [19] Kolesnik O N, Kolesnik A N. Specific chemical and mineral composition of ferromanganese nodules from the Chukchi Sea[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, 54(7): 653-663.
- [20] Baturin G N. Variations in the composition of the ferromanganese concretions of the Kara Sea[J]. *Oceanology*, 2011, 51(1): 148-156.
- [21] Winter B L, Johnson C M, Clark D L. Geochemical constraints on the formation of Late Cenozoic ferromanganese micronodules from the central Arctic Ocean[J]. *Marine Geology*, 1997, 138(1/2): 149-169.
- [22] Baturin G N. Distribution of elements in ferromanganese nodules in seas and lakes[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2019, 54(5): 362-373.
- [23] Bazilevskaya E S, Skolotnev S G. New data on ferromanganese crusts of Mendeleev Rise, Arctic Ocean[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2019, 486(2): 601-604.
- [24] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [25] Paul S A L, Volz J B, Bau M, et al. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 56-72.
- [26] Liao J L, Sun X M, Wu Z W, et al. Fe-Mn (oxyhydr)oxides as an indicator of REY enrichment in deep-sea sediments from the central North Pacific[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 112: 103044.
- [27] Chen J, Algeo T J, Zhao L, et al. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 181-202.
- [28] Marcus M A, Toner B M, Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 58-66.
- [29] Nozaki Y. A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean[J]. *EOS Transactions*, 1997, 78: 221-223.

OCCURRENCE AND GENESIS OF THE FERROMANGANESE NODULES AND CRUSTS IN THE ARCTIC OCEAN

HUANG Wei^{1,2,3}, LU Jingfang^{1,2}, GONG Jianming^{1,2}, CUI Ruyong^{1,2}

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China;

2 Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China;

3 Institute of Geophysics and Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The distribution, chemistry, mineralogy and chronology of ferromanganese nodules and crusts in the Arctic Ocean are studied in this paper through a thorough review of published papers. There are two types of ferromanganese deposits in the Arctic. The shallow water type of ferromanganese deposits occur in the Kara Sea and Chukchi Sea, while the deep water type located in the Chukchi Plateau, Canada Basin, Mendeleev Ridge and Alpha Ridge. The deep water type is mainly formed by hydrogenetic precipitation. The contents of critical metals in the deep water ferromanganese deposits are much higher than those in the shallow water type except for Mn. The contents of critical metals are comparable with the ferromanganese deposits with great economic potential found in the other parts of world ocean. Therefore, the deep water ferromanganese deposits in the Arctic Ocean are regarded in this paper as a kind of potential resource for these metals. According to the dating data, the deep water ferromanganese deposits in the Arctic Ocean began to form in Miocene about 15 Ma, when the Fram Strait opened up and the deep water exchange initiated between the Arctic Ocean and North Atlantic Ocean. Shallow water ferromanganese deposits are formed by diagenetic process, the excessive supply of terrigenous nonmetallic materials accelerated its growth rate. Therefore, it has a lower potential to be a mineral resource.

Key words: Arctic Ocean; ferromanganese nodules; crusts; occurrence; genesis