李伟, 刘维亮, 钟云, 等. 南海北部李春海山多金属结核的成因类型及其物质来源探讨[J]. 海洋地质前沿, 2025, 41(6): 40-53.

LI Wei, LIU Weiliang, ZHONG Yun, et al. Genetic types and material sources of ferromanganese nodules in the Lichun Seamount of the northern South China Sea[J]. Marine Geology Frontiers, 2025, 41(6): 40-53.

南海北部李春海山多金属结核的成因类型及其 物质来源探讨

李伟^{1,2},刘维亮^{2*},钟云³,蔡砥柱¹,邢子浩¹,孟庆杰¹,鲁旭¹, 李奇¹,陈治国¹,许丞¹,王先庆¹,黄赞慧¹

(1中国地质调查局海口海洋地质调查中心,海口 571127; 2中山大学海洋科学学院,珠海 519000; 3 广东工贸职业技术学院测绘遥感信息学院,广州 510510)

摘 要:前人对大洋多金属结核进行了比较详尽的研究,然而对边缘海陆坡海山多金属结核的研究仍显薄弱。本文以在南海北部陆坡李春海山采集到的多金属结核为研究对象,综合运用分层 XRD 矿物学、LA-ICPMS 原位主微量元素地球化学和分层同位素地球化学等分析测试方法和研究手段,研究南海北部陆坡李春海山多金属结核的成因及物质来源。李春海山多金属结核存在 4 个不同单元层(层1、层2、层3、层4),各单元层的矿物组成不同,指示水动力条件和陆源输入速率的差异。李春海山多金属结核主要由水羟锰矿、石英、斜长石组成,但外部的层 3 和层 4 锰相矿物除了水羟锰矿,还分别出现水钠锰矿和钡镁锰矿等代表成岩成因类型的结核矿物。主成分分析结果表明,李春海山多金属结核具有多期多物源成矿特征,主要以铁相矿物形成及锰相矿物生长为主。结核内各分层大多数测点 Mn/Fe 比值均 < 2.5、层3与层 4 内少数测点 Mn/Fe 比值 > 2.5 甚至 > 5; REY 配分模式都出现较强的 Ce 正异常且大多数与南海海水呈镜像对称,而层 3 和层 4 少数测点 REY 配分模式与沉积物孔隙水 REY 配分模式相近; Sr-Nd 同位素居于南海海水与沉积物之间且接近南海海水,且 Pb 同位素表现出台湾岛物源的特征。因此,李春海山多金属结核主要为水成成因,后期生长有少量成岩成因组分的混入,主要来源于周围海水、同时也受到台湾岛陆源物质输入的影响。

关键词:南海北部;李春海山;多金属结核;水成成因;陆源物质

中图分类号: P736; P744 文献标识码: A DOI: 10.16028/j.1009-2722.2024.049

0 引言

多金属结核又称铁锰结核、锰结核,是结核核 心周围形成富铁和富锰交替层的沉积集合体^[1-3]。

收稿日期: 2024-02-29

资助项目:自然资源综合调查指挥中心科技创新基金(KC20240019);中 国地质调查局项目(DD20230413, DD20211554);广东省基础与应用基础 研究基金(2024A1515010439);国家自然科学基金(41972049)

第一作者: 李伟(1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事海洋基础地质调查方面的研究工作. E-mail: liwei237@mail2.sysu.edu.cn

* **通讯作者**: 刘维亮(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋地质方面的研究工作. E-mail; liuweil237@mail.sysu.edu.cn

多金属结核是自然界生长较慢的物质,其形成过程记录了复杂的古海洋信息,是研究古海洋和构造事件的绝佳载体^[3-4]。除极佳的研究意义外,多金属结核也具有很高的经济价值,富含 70 多种元素,其中,Mn、Ni、Cu、Co的平均品位分别为 25%、1.3%、1.0%、0.22%,被视为最具开发远景的海底固体矿产之一^[1]。

多金属结核依据成矿物质来源可分为水成型、成岩型和热液成因型 3 种主要类型,其成矿物质来源各具特点^[5-9]。水成型结核的成矿物质主要源自底层周围海水,海水中的金属离子等物质通过吸附、沉淀等作用逐渐聚集形成结核^[7,10]。成岩型结核的成矿物质则来自于下伏沉积物孔隙水,孔隙水中富

含的各种元素在成岩过程中发生迁移、沉淀,进而促使结核的形成^[9,11-12]。热液成因型多金属结核的成矿物质主要来源于热液流体,海底热液活动区域产生的高温、富含多种金属离子的热液流体,在与周围海水或岩石相互作用时,其中的金属物质沉淀析出,最终形成结核^[8]。这3种类型的多金属结核在成矿物质来源上的差异,导致它们在成分、结构和分布等方面也呈现出不同的特征。

南海属于边缘海,近陆性质决定了其高沉积速率的特点,总体对结核形成不利。但从 20 世纪 80 年代以来,在南海不同区域发现了多金属结核分布,产出位置包括深海盆^[13-14]、海山山顶^[3,15-16] 和北部陆缘区^[17-22]。一方面,关于南海海山结核的研究主要集中在尖峰海山、蛟龙海山、管事海山^[15-16,23] 以及东部次海盆海山链^[24],尚未有关于南海北部陆坡海山多金属结核的发现。另一方面,根据前人研究,已发现的南海多金属结核的生长受水成成因控制,同时又受到周边陆源物质输入的影响,但对于多金属结核的陆源物质方面研究较少^[15-24]。

因此,通过对在南海北部李春海山海域首次采集到的多金属结核样品进行测试分析,揭示其矿物、地球化学、同位素成分特征,并与南海各产出位置代表性多金属结核进行对比研究,探讨成因类型与物质来源,为南海多金属结核基础理论研究提供新素材。

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,其地质特征受周围岩石圈板块的影响较大^[24]。南海北部扩张在32 Ma 开启,南部在20 Ma 开启^[25]。东部次海盆约15 Ma 停止海底扩张,而西南次海盆约在16 Ma 停止海底扩张,南海海盆最终形成,随后是盆地接受沉积物的长期沉降^[26-27]。约6.5 Ma 以来,由于斜弧大陆碰撞,台湾岛迅速抬升到海平面以上,导致巴士海峡的首次出现^[28]。

南海北部沉积物物源随南海构造演化发生了几次变化。渐新世南海扩张初期,南海北部陆坡的沉积物很可能主要来源于南部的巴拉望陆块。随后由于青藏高原隆升引起河流发育,溯源侵蚀增加,华南内陆沉积岩区成为南海北部主要物源区^[29]。上新世初,菲律宾海板块与欧亚板块碰撞,台湾岛逐渐抬升,大量物质进入南海北部,台湾岛成为南

海北部陆坡主要物源^[29-30]。据统计,台湾岛通过河流排放到南海的沉积物为 176×10^6 $t/a^{[31]}$,华南大陆往南海排放的河流沉积物约为 102×10^6 $t/a^{[32]}$,吕宋岛往南海排放的河流沉积物超过 13×10^6 t/a (图 $1)^{[33-34]}$ 。

南海北部海洋环流由南海表层流、黑潮南海分支、南海暖流和太平洋深层流组成(图 1)。南海表层流具有季节属性,受盛行季风驱使^[35]。在南海北部,南海表层流还受到了黑潮南海分支的影响^[36]。南海表层流在冬季表现为气旋型环流,通过台湾海峡流进,由巽他陆架流出南海^[37],在夏季则表现为反气旋型环流,赤道暖流由巽他陆架流入南海,最后经巴士海峡和台湾海峡流出南海。黑潮是北太平洋的西部边界流,冬季时经巴士海峡向西流入南海,形成南边的西北吕宋气旋环流和北边的黑潮南海分支^[38]。南海暖流也在冬季产生,起源于海南岛东南侧,沿着陆架逆冬季季风向东流。而太平洋深层流由吕宋海峡流入南海后^[39],分成沿南海北部陆坡向西南方向延伸的南海等深流^[40]和沿东部吕宋岛坡往西南方向延伸的吕宋深层流2支^[41]。

2 材料和研究方法

2.1 样品采集

本文研究样品于 2019 年 6 月在南海北部陆坡李春海山海域使用深海地质拖网拖取,样品编号为 N3(图 1)。样品 N3 为圆球状,表面粗糙,铁锰壳层发育较好,直径约为 30 mm,颜色为黑褐-黑色,条痕为黑褐色,硬度小于小刀(图 2a)。

2.2 样品处理和分析

在广州市拓岩检测技术有限公司进行样品的 铸胶、切割、薄片磨制预处理工作,使用树胶固定住 结核样品,沿生长剖面对称切开,一半制成薄片,另 一半留存分层取样。

2.3 显微镜下观察

矿物相及内部生长显微构造分析在中山大学海洋科学学院实验室进行,所用仪器为 ZEISS Scope. A1 光学显微镜。将磨制成的薄片置于光学显微镜下进行观察,先从横、纵两个方向上观察薄片的整体情况,了解该薄片中各种显微构造类型的占比及

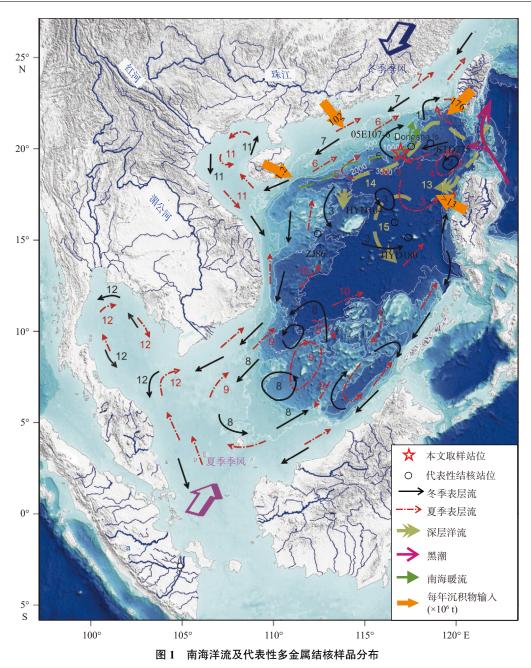


Fig.1 Distributions of ocean currents and representative ferromanganese nodules in the South China Sea

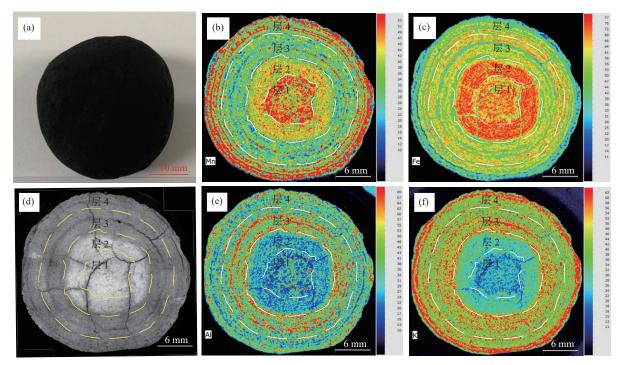
分布;然后使用不同放大倍数沿多金属结核生长方 向连续拍照并做好记录。根据显微镜的观察结果, 选择激光剥蚀点位并进行标记,为样品原位主微量 元素测定做准备。

根据 Mn、Fe、Al、K 元素的原位 XRF 扫描和显微镜观察结果对结核样品进行分层取样,分层标记如图 2b—f 所示,在结核样品剖面上分 4部分(层 1、层 2、层 3、层 4)用微钻进行精细取样。

2.4 LA-ICPMS 原位主微量元素测定

LA-ICPMS 原位主微量元素测定在广州市拓岩

检测技术有限公司完成。实验室采用 NWR193UC 激光剥蚀系统,该系统由 NWR 193 nm ArF 准分子激光器和光学系统组成,ICP-MS 型号为 Icap RQ。激光剥蚀系统配置有信号平滑装置,激光剥蚀过程中采用氦气作载气,通过一个"Y"型接口,与氩气混合,进入电感耦合等离子质谱仪中进行原始信号的采集。本次分析的激光束斑、能量和频率分别为80 μm、5 J/cm² 和 20 Hz,单矿物微量元素含量用标准物质(NIST 610 和 612)进行多外标单内标校正。原始数据的离线处理利用 Iolite 完成,分析精度优于 5%。



(a)N3 样品手标本照片; (b)N3 样品横截面 XRF 扫描元素 Mn 分布; (c)N3 样品横截面 XRF 扫描元素 Fe 分布; (d)N3 样品横截面背散射图像; (e)N3 样品横截面 XRF 扫描元素 Al 分布; (f)N3 样品横截面 XRF 扫描元素 K 分布

图 2 N3 样品手标本及其横截面背散射分层照片

Fig.2 Hand specimen of sample N3 and its cross-sectional backscattering layered photographs

2.5 XRD 分层矿物组成分析

分层矿物组成分析在中山大学测试中心完成,使用仪器为 Empyrean Nano 版多功能 X 射线衍射仪。XRD 分析工作条件为在透射模式下工作电压 50 kV、工作电流 150 mA; 连续扫描, 粉末样品扫描范围为 5°~70°(2 θ), Ω 轴固定在 0°, φ 轴旋转速度为 2°/min(2 θ), 扫描时间为 35 min。分层矿物组成分析完成后, 剩余样品留作 Sr-Nd-Pb 同位素测定。

2.6 Sr-Nd-Pb 同位素测定

Sr-Nd-Pb 同位素测定在南京聚谱检测科技有限公司完成。使用 0.721 9 的¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd 值和 0.119 4 的⁸⁶Sr/⁸⁸Sr 值对 Nd 和 Sr 的原始数据进行归一化。仪器误差使用国际同位素标样(针对 Nd 的 JNdi-1, Sr 的 NIST SRM 987)进行监测,使用到的地球化学标样包括 USGS BCR-2、RGM-1、AVG-2 和 BHVO-2。

3 结果

3.1 多金属结核显微构造与矿物成分特征

由光学显微镜下照片可看出,李春海山多金属

结核从内到外大致包括同心环状构造、不规则状构 造、混杂状构造和柱状构造(图 3)。同心环状构造 出现在多金属结核靠近核心部位的层 1,层位疏松, 铁锰氧化物和黏土成分围绕着同一中心生长,横截 面近似圆形,核心为更小的结核或碎屑物质。同心 环状构造两两之间存在间隔,填充着碎屑物质。同 心环状构造的出现表明生长期间水中可能存在大 量漂浮物质[22]。多金属结核的层2主要为不规则 状构造,铁锰氧化物呈不规则状生长,间隙由碎屑 物质填充生长[42]。多金属结核的层 3 主要为混杂 状构造,大量的碎屑物质与铁锰氧化物混合胶结在 一起形成的构造,反映了较强的水动力条件和丰富 的陆源物质供给[43]。而靠外的层 4 主要为柱状构 造,由较短、弧形的微层沿生长方向叠在一起形成 柱体,柱体呈直立状排列在一起形成柱状构造[44]。 各柱体长短、粗细不一,之间填充着大量的碎屑 物质。

南海多金属结核的矿物组成主要有水羟锰矿、石英、长石、钡镁锰矿等(表1)。水羟锰矿的大量出现,说明南海多金属结核的生长主要受水成成因控制,钡镁锰矿的出现代表成岩成因组分的混入^[13]。另外,结核中的石英、长石等硅酸盐矿物代表陆源组分,说明南海多金属结核的生长受陆源输入的影

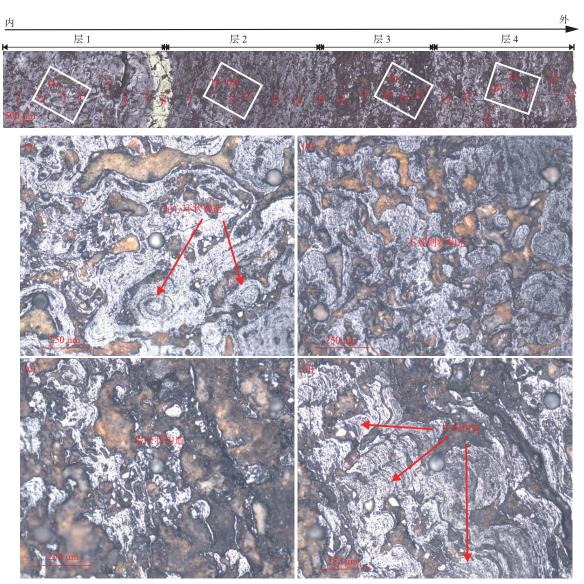


图 3 多金属结核样品 N3 典型显微构造

Fig.3 Typical microstructures of the ferromanganese nodule N3

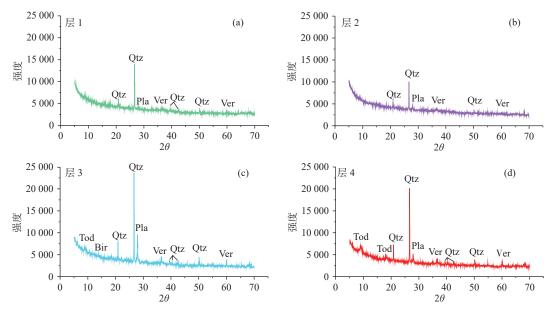
表 1 南海代表性多金属结核矿物组成

Table 1 Mineral composition of the ferromanganese nodules in South China Sea.

样品号	位置	水深/m	矿物组成	成因类型	文献来源
N3	北部陆坡李春海山	1 680	水羟锰矿、石英、斜长石、钡镁锰矿	_	本文
ZJ86	西北陆坡中建岛海域	1945	水羟锰矿、石英、斜长石、钡镁锰矿	水成成因	文献[13]
STD275	东北陆坡海域	1 548	水羟锰矿、石英、斜长石、钡镁锰矿	水成成因	文献[13]
HYD104	南海海盆黄岩岛海域	815	水羟锰矿、石英、斜长石、钡镁锰矿	水成成因	文献[13]
HYD180	南海东部次海盆海山链	3 449	水羟锰矿、石英、斜长石、水钠锰矿	水成成因	文献[<mark>24</mark>]
05E107-6	北部陆坡东沙岛海域	2 2 2 2 5	水羟锰矿、石英、斜长石、钡镁锰矿、水钠锰矿、白云母、钴土矿	水成成因	文献[23]

响明显^[23]。南海李春海山多金属结核的矿物组成主要有水羟锰矿、石英、长石、钡镁锰矿和水钠锰矿等(图 4),与南海典型多金属结核类似。其中,层1和层2均主要由水羟锰矿、石英、斜长石组成;

层 3 的矿物组成除了水羟锰矿、石英、斜长石,还出现钡镁锰矿和水钠锰矿等代表成岩成因类型结核矿物;层 4则主要由水羟锰矿、石英、斜长石组成,同样出现钡镁锰矿。



Qtz(quartz)-石英; Pla(plagioclase)-斜长石; Ver(δ-MnO₂)-水羟锰矿; Tod(todorokite)-钡镁锰矿; Bir(birnessite)-水钠锰矿

图 4 X 射线粉晶衍射图谱

Fig.4 Pattern of X-ray diffraction analysis.

3.2 原位地球化学特征

南海李春海山多金属结核中元素富集程度在不同层位不同取样点上存在一定的差异(附表 1)。Fe、Mn 作为多金属结核的主要元素,占全部元素含量的 20.98%~48.75%。其中,Fe 含量为 4.32%~19.88%,Mn 含量为 10.50%~39.37%。Mn/Fe 比值为 0.82~7.52,平均为 1.98,大多数取样点 Mn/Fe 比值介于 0.82~2.56。南海李春海山多金属结核其他主量元素如 Na 含量为 0.35%~2.61%,Mg 含量为 1.12%~4.35%,P含量为 0.12%~1.12%,Ca含量为 0.58%~12.64%,Ti含量为 0.15%~0.86%。造岩元素 Al、Si、K 受陆源碎屑输入影响明显^[2],含量较高。Al含量为 1.78%~4.77%,平均为 2.97%;Si含量为 7.48%~26.34%,平均为 13.46%;K含量为 0.42%~1.69%,平均为 0.93%。

Cu、Co、Ni 是多金属结核中最具经济潜力的有用组分^[45],它们在南海李春海山多金属结核内不同取样点的含量变化较大(附表 2)。Cu元素为(458.8~5 114)×10⁻⁶,平均为 1 537×10⁻⁶;Co元素为(640.1~4 050)×10⁻⁶,平均为 2 453×10⁻⁶;Ni元素为(1 192~18 064)×10⁻⁶,平均为 4 504×10⁻⁶。其他微量元素如 Pb 元素为(984.8~9 113)×10⁻⁶,平均为 4 496×10⁻⁶;Sr 元素为(367.4~2 370)×10⁻⁶,平均为 1 675×10⁻⁶;Ba 元素为(716.6~2 483)×10⁻⁶,平均为 1 936×10⁻⁶。

REY 也是多金属结核中重要的伴生有益组分,可分为 LREE 与 HREE 两类 REY 元素 $^{[45]}$ 。李春海山多金属结核 Σ REY 含量变化较大,为(318.7~3686)×10 $^{-6}$,平均为 2346×10 $^{-6}$ 。各取样点的 LREE 与 HREE 之间的分馏程度(即 LREE/HREE)变化较小,为 4.50~8.30,平均为 5.79(附表 3)。轻稀土轻度富集,Ce 元素含量平均占稀土总含量的 55.3%。(La/Sm)_N(N 指 PAAS 标准化数据 $^{[46]}$)介于 0.52~0.82,平均为 0.71;(Gd/Yb)_N介于 1.25~2.03,平均为 1.57。可见,多金属结核轻稀土元素分馏程度较重稀土元素分馏程度低。另外,李春海山多金属结核的(Ce/Ce*)_N介于 1.61~3.31,平均为 2.29,表现为强正异常;(Eu/Eu*)_N介于 0.99~1.30,平均为 1.09,表现为微弱的正异常;(Y/Ho)_N介于 0.58~0.70,平均为 0.61,表现为负异常。

3.3 分层 Sr-Nd-Pb 同位素

样品 Sr、Nd、Pb 同位素测试结果见附表 4。结果表明, 87 Sr/ 86 Sr 比值为 0.709 173~0.709 325, 略高于周围海水的比值(87 Sr/ 86 Sr=0.709 16) $^{[47]}$ 。 ϵ_{Nd} 为-5.59~-5.18, 略低于周围海水(ϵ_{Nd} =-3.7~-4.3) 和太平洋深层流(ϵ_{Nd} =-4.1±0.5) $^{[48]}$, 与已发现的南海北部多金属结核(ϵ_{Nd} =-5.67~-5.33) 相似 $^{[3]}$ 。样品 Pb 同位素比值变化较小, 208 Pb/ 204 Pb 为 38.88~38.92, 207 Pb/ 204 Pb 为15.66~15.67, 206 Pb/ 204 Pb 为18.60~18.64。

4 讨论

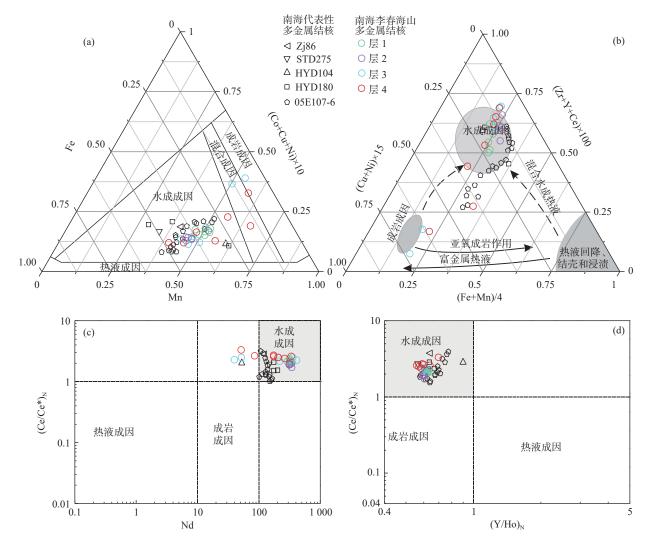
4.1 多金属结核成因

由于成矿物质来源与成矿环境的差异,不同成 因类型的多金属结核具有不同的矿物组成和地球 化学成分,因此,多金属结核的矿物组成和地球化 学成分对于探究其成因类型具有指示意义^[49-50]。

李春海山多金属结核内层(层 1,层 2)显微构造以同心环状构造、不规则状构造为主,矿物组成以隐晶质的铁氧化物/氢氧化物和水羟锰矿为主,并出现了大量的石英、斜长石等陆源碎屑矿物,表明结核前期可能生长于较为氧化的环境,同时,又受

到陆源输入的明显影响(图 3a、b)^[2]。由结核 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni)三组分图解(图 5a)^[5] 和(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4-(Zr+Y+Ce)×100 三相变图解(图 5b)^[8] 可知,结核内层数据均落在水成成因区域,与南海典型多金属结核落点相近。根据结核 REY 元素成因分类图(图 5c、d),内层数据落点均落在水成成因区域,与南海典型多金属结核落点相近。这表明李春海山多金属结核内层属于水成成因。

李春海山多金属结核外层(层 3,层 4)显微构造以混杂状构造和柱状构造为主,矿物组成以隐晶质的铁氧化物/氢氧化物和水羟锰矿为主,同时出现钡镁锰矿、水钠锰矿以及大量的石英、斜长石等陆源碎屑矿物,表明结核后期可能以水成成因为主,同时出现成岩成因组分的混入和陆源输入增长的



(a)Fe-Mn-(Cu+Co+Ni) 三组分判别; (b)(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4-(Zr+Y+Ce)×100 三相变判别; (c)(Ce/Ce*)_N-Nd 成因分类; (d)(Ce/Ce*)_N-(Y/Ho) 成因分类

图 5 多金属结核成因类型判别

Fig.5 Discrimination of genetic types of the ferromanganese nodules

现象(图 3c、d)。由结核 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni)三组 分图解(图 5a)^[5] 和(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4-(Zr+Y+Ce)×100 三相变图解(图 5b)^[8] 可知,结核外层数据大部分落在水成成因区域,与南海典型多金属结核落点相近,少量数据接近或落在成岩成因区域。根据结核 REY 元素成因分类图(图 5c、d),外层大部分数据落点均落在水成成因区域,与南海典型多金属结核落点相近,少量数据落在水成成因区域之外。这表明李春海山多金属结核外层主要以水成成因为主,有成岩成因组分的混入。

综上所述,李春海山多金属结核的生长主要受 水成成因控制,且受到陆源输入明显的影响。结核 后期生长过程中,由于陆源输入的增强,出现成岩 成因组分的混入。

4.2 元素富集机制

HEIN 等[51] 在对马绍尔群岛富钴结壳的相关 性和因子分析中,认为其元素可以分为水成组、生 物成因组、碎屑组、碳氟磷灰石组。何高文等[52]在 对西太平洋富钻结壳的研究中,同样利用相关性和 因子分析将其元素分为硅铝组、钙磷组、锰镍组、 铅组,并认为多期的成矿作用造成了不同的元素组 合。本文对李春海山多金属结核的主微量元素进 行了 R 型主成分分析中,以累积方差达到 80% 为准, 选取 4 个主因子代表李春海山多金属结核的 25 种 组分所参与的地质成矿过程。主因子 F1 兼正负二 重性,与其呈正相关关系的元素有 Fe、P、Ti、V、Co、 Zn、Sr、Zr、Pb、\(\sum_REY\)、As等,与其呈负相关的元 素有 Na、Mg、Al、Si、K、Ni、Cu、Ga、Rb(图 6a)。 主因子 F1 具有最大的特征值, 代表李春海山多金 属结核最主要的成矿特征,以铁相矿物的形成为主 要特点,主要伴随的化学反应为 Fe²⁺的氧化。各元 素与主因子 F1 的相关关系表明, 在铁相矿物生长 过程中, P、Ti、V、Co、Zn、Sr、Zr、Pb、∑REY、As 等元素会同时富集。同时, Na、Mg、Al、Si、K、Rb 等陆源和 Ni、Cu、Ga 等海底火山源组分元素则难 以生长。另外, Mn 与主因子 F1 的微弱正相关关系 (0.143)表明,铁相矿物的生长不会抑制锰相矿物的 生长。

主因子 F2 同样兼正负二重性,与其呈正相关关系的元素有 Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ga、与其呈负相关关系的元素有 Al、Si、K、Ca、Fe、Zr、Th、 Σ REY、Rb(图 6b)。主因子 F2 作为李春海山多金属结核次一级的成矿特征,以锰相矿物的生长

为主要特点,主要伴随的化学反应为 Mn^{2+} 的氧化。各元素与主因子 F2 的相关关系表明,在锰相矿物的生长过程中, Co 同 Mg、Mn、Ni、Cu、Zn、Mo、Ga 等海底火山源组分元素富集于锰相矿物;相反地, Al、Si、K、Ca、Fe、Zr、Th、 Σ REY、Rb 则抑制相矿物的生长。其中,锰相矿物对铁相矿物生长成矿的抑制作用也解释了铁相矿物结晶程度低的现象,验证了 XRD 图谱中没有铁相矿物衍射峰的结果。

主因子F3以正因子为主,元素组合有Ca、Cr、K、Rb等;伴有弱负因子,元素组合有Na、Al、Si、Zr等(图6c)。主因子F3以Ca元素的富集为主要特点,可能与碳酸盐矿物的沉淀生长有关。各元素与主因子F3的相关关系表明,碳酸盐矿物的沉淀生长过程中,Cr、K、Rb等元素富集于碳酸盐矿物之中。相反地,Na、Al、Si、Zr所指示的陆源碎屑物质输入在碳酸盐矿物的沉淀生长过程中会有所减弱。

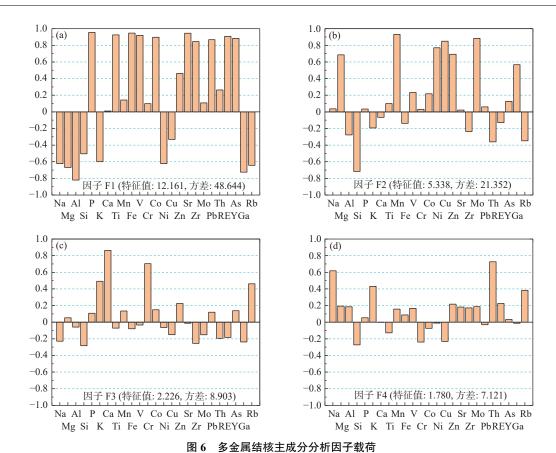
主因子 F4 兼正负二重性,与其呈正相关关系的元素有 Na、Al、K、Mg、Th、Rb等,与其呈负相关关系的元素有 Si、Cu、Cr等(图 6d)。主因子 F4以 Na、K、Al 元素的富集为主要特点,可能与钾长石、钠长石等陆源碎屑物质的输入有关。各元素与主因子 F4 的相关关系表明, Mg、Th、Rb 陆源相关组分随陆源输入而增加。另外, Cu、Cr等与锰相矿物、碳酸盐矿物相关的元素随着陆源碎屑物质的输入而减少。

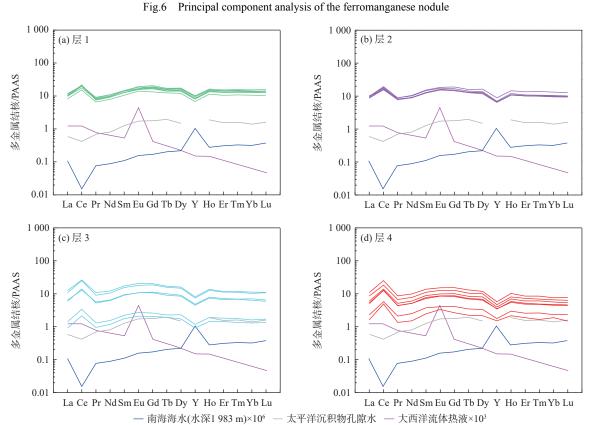
综上所述,李春海山多金属结核的生长呈多期 多物源成矿的特点,这可能与其所处边缘海北部陆 坡的构造环境和海水物理化学环境有关^[2]。

4.3 物质来源分析

受不同来源、强度和性质不断变化的碎屑物质输入的影响,多金属结核在成矿过程中可能经历着水成和成岩作用^[53]。探究碎屑物质来源有助于重建研究碎屑物质输入过程,进一步理解边缘海多金属结核的成矿过程。目前,对于南海多金属结核的研究,大多学者都认为南海多金属结核成矿物质来源于周围海水,同时又受陆源物质输入的影响(表 1)^[15-24],但对于南海多金属结核受何处的陆源物质输入的影响研究较少。

REY 页岩(PAAS)标准化配分模式可以用于识别多金属结核 REY 的来源^[7]。由图 7 可以看出,李春海山多金属结核的 REY 配分模式表现出较为一致的模式,为 LREE 轻富集和 Ce 正异常,与周围海



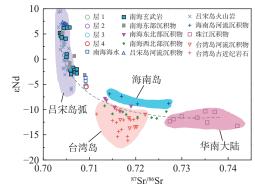


PAAS 数据引自文献 [46]; 1 983 m 水深的南海海水数据引自文献 [54]; 西太平洋沉积物孔隙水数据引自文献 [55]; 热液流体数据引自文献 [56] 图 7 多金属结核、海水、孔隙水与热液 REY 页岩(PAAS)标准化配分模式

Fig.7 REY shale (PAAS)-normalized patterns of the ferromanganese nodule, seawater, porewater and hydrothermal fluid

水(即水深为 1 983 m 的南海海水)存在镜像的关系, 表明周围海水是主要来源。另外,外层(层 3、层 4) 比内层(层 1、层 2)LREE 更加富集,且分别有 2 条 曲线与沉积物孔隙水 REY 配分曲线靠近,说明可 能存在陆源碎屑物质的影响,且有沉积物孔隙水物 质的供给。

近来,对黏土矿物学、粒度分布和微量元素地 球化学的研究强调了华南大陆、台湾西南部和吕 宋弧系沉积物对南海北部的重要贡献[36,57]。为探 究陆源输入的来源,将李春海山多金属结核 Sr-Nd-Pb 同位素数据与周边可能存在的陆源输入进行 对比。李春海山多金属结核⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值为 0.709 173~0.709 325, 略高于周围海水的比值(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr =0.709 16) $^{[47]}$; ϵ_{Nd} 为-5.59 \sim -5.18, 略低于周围海水 (ε_{Nd}=-3.7~-4.3)。这一方面反映了李春海山多金 属结核形成过程周围海水的主要作用,另一方面暗 示了陆壳物质的混入。由 Sr-Nd 同位素对比图可 以看出,南海西北部沉积物和东北部沉积物投点大 部分都落在台湾岛源区,说明南海北部沉积物主要 来源很有可能为台湾岛。通过 Sr-Nd 同位素的对 比,李春海山多金属结核投点处于南海海水与台湾 岛源区之间,且非常靠近南海海水。这验证了李春 海山多金属结核成矿物质主要来源于周围海水的说法,另外,也暗示了其形成过程存在台湾岛陆源物质输入的影响(图 8)。通过 Pb 同位素的对比,发现李春海山多金属结核的投点基本处于或靠近台湾岛源区,这进一步验证了其形成过程存在台湾岛陆源物质输入的影响(图 9)。

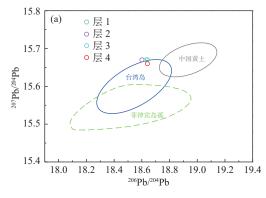


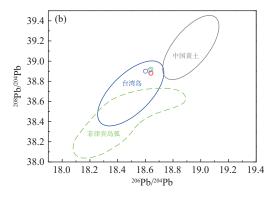
虚线表示混合计算三个端元成员(台湾岛、华南大陆、吕宋岛弧);对比数据: 吕宋岛弧沉积物的 Sr-Nd 同位素数据引自文献 [58-60],珠江引自文献 [61],台湾岛引自文献 [62-63],海南岛引自文献 [64];南海表层沉积物样品引自文献 [65-66];南海新生代玄武岩

引自文献 [67-68]; 南海海水引自文献 [47-48]

图 8 多金属结核 Sr-Nd 同位素源区判别

Fig.8 Discrimination of the Sr-Nd isotope source area of the ferromanganese nodules





中国黄土数据引自文献 [69-72]; 菲律宾岛弧数据引自文献 [73]; 台湾岛数据引自文献 [63]

图 9 多金属结核 Pb 同位素源区判别

Fig.9 Discrimination of the Pb isotope source area of the ferromanganese nodule

5 结论

- (1)李春海山多金属结核生长主要受水成成因控制,后期受陆源输入增强影响,出现成岩成因组分混入。其内层(层1、层2)为水成成因,外层(层3、层4)以水成成因为主,有成岩成因组分混入。
- (2)李春海山多金属结核由水羟锰矿、石英、斜 长石、钡镁锰矿、水钠锰矿等矿物组成。主成分分

析结果表明李春海山多金属结核具有多期多物源成矿特点,成矿特征主要以铁相矿物形成及锰相矿物生长为主,生长伴随着少量碳酸盐矿物沉淀生长和陆源碎屑物质的输入。

(3)李春海山多金属结核具有与南海海水相近的 Sr-Nd 同位素特征和与台湾岛物源相近的 Pb 同位素特征,反映了其生长过程中主要物质来源于周围海水,同时也受到台湾岛陆源物质输入的影响。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 殷征欣, 王海峰, 韩金生, 等. 南海边缘海多金属结核与大洋 多金属结核对比 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2019, 49(1): 261-277. YIN Z X, WANG H F, HAN J S, et al. Comparison between the marginal-sea polymetallic nodules in South China Sea and ocean polymetallic nodules[J]. Journal of Jilin University (Earth
- [3] ZHONG Y, LIU Q S, CHEN Z, et al. Tectonic and paleoceanographic conditions during the formation of ferromanganese nodules from the northern South China Sea based on the high-resolution geochemistry, mineralogy and isotopes[J]. Marine Geology, 2019, 410: 146-163.

Science Edition), 2019, 49(1): 261-277.

- [4] MARCUS M A, EDWARDS K J, GUEGUEN B, et al. Iron mineral structure, reactivity, and isotopic composition in a south Pacific gyre ferromanganese nodule over 4 Ma[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 171: 61-79.
- [5] BONATI E, KRAEMER T, RYDELL H. Classification and Genesis of Submarine Iron-Manganese Deposits[M]. Washington D C: National Science Foundation, 1972.
- [6] HEIN J R, KOSCHINSKY A, HALBACH P, et al. Iron and Manganese Oxide Mineralization in the Pacific[J].Geological Society, London, Special Publications, 1997, 199(1): 123-138.
- [7] 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.
- [8] JOSSO P, PELLETER E, POURRET O, et al. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 87: 3-15.
- [9] VERESHCHAGIN O S, PEROVA E N, BRUSNITSYN A I, et al. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: mineralogy, geochemistry and genesis[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 106: 192-204
- [10] HEIN J R, KOSCHINSKY A. Deep-ocean Ferromanganese Crusts and Nodules[M]. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [11] BURNS V M, BURNS R G. Authigenic todorokite and phillipsite inside deep sea manganese nodules[J]. American Mineralogist, 1978, 63(9/10): 827-831.
- [12] STACKELBERG V U. Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1997, 119(1): 153-176.
- [13] GUAN Y, SUN X M, REN Y Z, et al. Mineralogy, geochemistry and genesis of the ferromanganese crusts and nodules from the South China Sea[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 89: 206-227.

- [14] GUAN Y, REN Y Z, SUN X M, et al. Helium and argon isotopes in the ferromanganese crusts and nodules from the South China Sea: constraints on their genetic sources and origins[J]. Minerals, 2018, 8(10): 471.
- [15] 梁宏锋, 姚德, 刘新波, 等. 南海尖峰海山多金属结壳地球化学 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1991, 11(4): 49-58.

 LIANG H F, YAO D, LIU X B, et al. Geochemistry of polymetallic crusts on Jianfeng Seamount in the South China Sea[J].

 Marine Geology & Quaternary Geology, 1991, 11(4): 49-58.
- [16] 刘兴健, 唐得昊, 阎贫, 等. 南海东部管事海山铁锰结壳的矿物组成和地球化学特征 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2019, 39(3): 94-103.

 LIU X J, TANG D H, YAN P, et al. Mineralogy and geochemistry of ferromanganese crusts from Guanshi Seamount in the

eastern South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geo-

[17] 林振宏, 季福武, 张富元, 等. 南海东北陆坡区铁锰结核的特征和成因 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(1): 7-12. LIN Z H, JI F W, ZHANG F Y, et al. Characteristics and origin of ferromanganese nodules from the northeastern continental slope area of the South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2003, 23(1): 7-12.

logy, 2019, 39(3): 94-103.

- [18] 张振国. 南海北部陆缘多金属结核地球化学特征及成矿意义 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2007.

 ZHANG Z G. Geochemical characteristics and metallogenic significance of polymetallic nodules on the northern margin of the South China Sea[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2007.
- [19] 张振国, 方念乔, 杜远生, 等. 南海西北陆缘多金属结核地球化学特征及成因 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2009, 34(6): 955-962.

 ZHANG Z G, FANG N Q, DU Y S, et al. Geochemical characteristics and their causative mechanism of polymetallic nodules on the northwest continental margin of the South China Sea[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2009, 34(6): 955-962.
- [20] 张振国, 高莲凤, 沈鹏飞, 等. 南海西北陆缘新型多金属结核的发现及意义 [J]. 海洋地质动态, 2010, 26(4): 32-35.

 ZHANG Z G, GAO L F, SHEN P F, et al. Discovery and implication of new-type polymetallic nodules at the northwest margin of the South China Sea[J]. Marine Geology Letters, 2010, 26(4): 32-35.
- [21] 张振国, 高莲凤, 李昌存, 等. 多金属结核/结壳中稀土元素的富集特征及其资源效应 [J]. 中国稀土学报, 2011, 29(5): 630-636.

 ZHANG Z G, GAO L F, LI C C, et al. Enrichment characteristics of rare earth elements in polymetallic nodules/coatings and their resource effects[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Soci-
- [22] 王瑜, 张振国. 南海北部陆缘多金属结核的内部显微构造特征及其地质意义 [J]. 河北理工大学学报 (自然科学版), 2011, 33(4): 5-8.

ety, 2011, 29(5): 630-636.

- WANG Y, ZHANG Z G. Internal microstructure characteristics and geological significance of polymetallic nodules from the northern continental margin of the South China Sea[J]. Journal of Hebei Polytechnic University (Natural Science Edition), 2011, 33(4): 5-8.
- [23] ZHONG Y, CHEN Z, HEIN J R, et al. Evolution of a deep-water ferromanganese nodule in the South China Sea in response to Pacific deep-water circulation and continental weathering during the Plio-Pleistocene[J]. Quaternary Science Reviews, 2020, 229; 106106.
- [24] 周妍, 蔡鹏捷, 杨楚鹏, 等. 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 [J]. 地球科学, 2022, 47(7): 2586-2601.

 ZHOU J, CAI P J, YANG C P, et al. Geochemical characteristics and genesis of polymetallic crusts in the seamount chain of the eastern subocean basin, the South China Sea[J]. Earth Sci-
- [25] HALL R. Cenozoic geological and plate tectonic evolution of SE Asia and the SW Pacific: computer-based reconstructions, model and animations[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2002, 20(4): 353-431.

ence, 2022, 47(7): 2586-2601.

- [26] LI C F, XU X, LIN J, et al. Ages and magnetic structures of the South China Sea constrained by deep tow magnetic surveys and IODP Expedition 349[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2015, 15(12): 4958-4983.
- [27] WANG P X, LI Q Y. History of the South China Sea-A Synthesis[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.
- [28] CHEN W H, HUANG C Y, LIN Y J, et al. Depleted deep South China Sea δ¹³C paleoceanographic events in response to tectonic evolution in Taiwan-Luzon Strait since Middle Miocene[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2015, 122: 195-225.
- [29] 李安春, 黄杰, 蒋恒毅, 等. 渐新世以来南海北部陆坡区沉积 演化及其对构造的响应 [J]. 地球物理学报, 2011, 54(12): 3233-3245. LI A C, HUANG J, JIANG H Y, et al. Sedimentary evolution in
 - LI A C, HUANG J, JIANG H Y, et al. Sedimentary evolution in the northern slope of South China Sea since Oligocene and its response to tectonics[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2011, 54(12): 3233-3245.
- [30] 苏丕波, 梁金强, 付少英, 等. 南海北部天然气水合物成藏地质条件及成因模式探讨 [J]. 中国地质, 2017, 44(3): 415-427. SU P B, LIANG J Q, FU S Y, et al. Geological background and accumulation models of gas hydrate reservoir in northern South China Sea[J]. Geology in China, 2017, 44(3): 415-427.
- [31] DADSON S J, HOVIUS N, CHEN H, et al. Links between erosion, run off variability and seismicity in the Taiwan orogen[J]. Nature, 2003, 426(6967): 648-651.
- [32] ZHANG W, WEI X Y, ZHENG J H, et al. Estimating suspended sediment loads in the Pearl River Delta region using sediment rating curves[J]. Continental Shelf Research, 2012, 38: 35-46.
- [33] MILLIMAN J D, SYVITSKI J P M. Geomorphic/tectonic con-

- trol of sediment discharge to the ocean; the importance of small mountainous rivers[J]. The Journal of Geology, 1992, 100(5): 525-544.
- [34] LIU Z F, ZHAO Y L, COLIN C, et al. Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(11): 2195-2205.
- [35] 聂宇华. 南海环流和热结构特征的数值模拟与分析 [D]. 广州: 中山大学, 2009. NIE Y H. Numerical simulation and analysis of the characteristics of the South China Sea circulation and thermal structure[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2009.
- [36] LIU Z F, ZHAO Y L, COLIN C, et al. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea[J]. Earth-Science Reviews, 2015, 153: 238-273.
- [37] 黄企洲, 王文质, 李毓湘, 等. 南海海流和涡旋概况 [J]. 地球科学进展, 1992, 7(5): 1-9.

 HUANG Q Z, WANG W Z, LI Y X, et al. General situation of the current and eddy in the South China Sea[J]. Advances in Earth Science, 1992, 7(5): 1-9.
- [38] YUAN D L, HAN W Q, HU D X. Surface Kuroshio path in the Luzon Strait area derived from satellite remote sensing data[J]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111; C11007.
- [39] ZHAO W, ZHOU C, TIAN J W, et al. Deep water circulation in the Luzon Strait[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2014, 119(2): 790-804.
- [40] QU T D, GIRTON J B, WHITEHEAD J A, et al. Deepwater overflow through Luzon Strait[J]. Geophysical Research Letters, 2006, 111: C01002.
- [41] WANG G H, XIE S P, QU T D, et al. Deep South China Sea circulation[J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38: L05601.
- [42] 武光海, 周怀阳, 杨树锋, 等. 富钴结壳生长过程中铁锰氧化物矿物组合的变化 [J]. 矿物学报, 2001(2): 137-143.

 WU G H, ZHOU H Y, YANG S F, et al. Variations in Fe-Mn oxide mineral assemblage in Co-rich crust during its growth[J].

 Acta Mineralogica Sinica, 2001(2): 137-143.
- [43] 黄和浪. 麦哲伦海山区富钴结壳显微构造及地球化学研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2020.

 HUANG H L. Microstructure and geochemistry of Co-rich crust in the Magellan mountains[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [44] 曹德凯. 东太平洋 CC 区与东马里亚纳海盆多金属结核特征 对比及控矿要素研究 [D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2017.
 - CAO D K. Research on contrast and controls of polymetallic nodules from eastern Pacific CC Zone and east Mariana Basin[D]. Qingdao: First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, 2017.
- [45] 黄威, 胡邦琦, 徐磊, 等. 帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核的地球化学特征和成因类型 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2021, 41(1): 199-209.
 - HUANG W, HU B Q, XU L, et al. Geochemical characteristics

- and genetic of ferromanganese nodules in the middle western margin of the Paracel Vela Basin[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2021, 41(1): 199-209.
- [46] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(1): 169-200.
- [47] MCARTHUR J M, HOWARTH R J, BAILEY T R. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age[J]. The Journal of Geology, 2001, 109(2): 155-170.
- [48] WU Q, COLIN C, LIU Z F, et al. New insights into hydrological exchange between the South China Sea and the western Pacific Ocean based on the Nd isotopic composition of seawater[J]. Deep-Sea Research II, 2015, 122: 25-40.
- [49] DYMOND J, LYLE M, FINNEY B, et al. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H, S, and R-Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(5): 931-949.
- [50] 龙晓军. 西太平洋富钴结壳矿物学地球化学特征及古环境记录 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
 LONG X J. Study on mineralogy, geochemical and paleoenvironmental records of Co-rich crusts from western Pacific[D].
 Oingdao: Ocean University of China, 2015.
- [51] HEIN J R, SCHWAB W C, DAVIS A. Cobalt-and platinumrich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands[J]. Marine Geology, 1988, 78(3/4): 255-283.
- [52] 何高文, 薛婷, 孙晓明, 等. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及 其地质意义 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 125-129. HE G W, XUE T, SUN X M, et al. The element association charaterisitics and the geological significance of Cobalt-rich crusts from the west Pacific Ocean[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24(2): 125-129.
- [53] GONZÁLEZ F J, SOMOZA L, SOMOZA L, et al. Phosphorites, Co-rich Mn nodules, and Fe-Mn crusts from Galicia Bank, NE Atlantic: reflections of Cenozoic tectonics and paleoceanography[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(2): 346-374.
- [54] ALIBO D S, NOZAKI Y. Dissolved rare earth elements in the South China Sea: geochemical characterization of the water masses[J]. Journal of Geophysical Research Oceans, 2000, 105(C12): 28771-28783.
- [55] DENG Y N, REN J B, GUO Q J, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in Western Pacific[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 16539.
- [56] BAU M, DULSKI P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 155(1/2): 77-90.
- [57] SHAO L, LI X J, WEI G J, et al. Deep water bottom current de-

- position in the northern South China Sea[J]. Science in China, Series D: Earth Sciences, 2007, 50(7): 1060-1066.
- [58] MUKASA S B, FLOWER M F J, MIKILIUS A. The Nd, Sr and Pb-isotopic character of lavas from Taal, Laguna de Bay and Arayat volcanoes, southwestern Luzon, Philippines: implications for arc magma petrogenesis[J]. Tectonophysics, 1994, 235(1/2): 205-221.
- [59] DEFANT M J, MAURY R, JORON J L, et al. The geochemistry and tectonic setting of the northern section of the Luzon arc (the Philippines and Taiwan)[J]. Tectonophysics, 1990, 183(1/4): 187-205.
- [60] MCDERMOTT F, DEFANT M J, HAWKESWORTH C J, et al. Isotope and trace element evidence for three component mixing in the genesis of the north Luzon arc lavas (Philippines)[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, 113: 9-23.
- [61] LIU Z F, COLIN C, HUANG W, et al. Climatic and tectonic controls on weathering in south China and Indochina Peninsula: clay mineralogical and geochemical investigations from the Pearl, Red, and Mekong drainage basins[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2007, 8(5): Q05005.
- [62] CHEN C H, JAHN B M, LEE T, et al. Sm-Nd isotopic geochemistry sediments from Taiwan and implications for the tectonic evolution of southeast China[J]. Chemical Geology, 1990, 88(3/4): 317-332.
- [63] LAN C Y, LEE, C S, SHEN J, et al. Nd-Sr isotopic composition and geochemistry of sediments from Taiwan and their implications[J]. Western Pacific Earth Sciences, 2002, 2(2): 205-222.
- [64] WAN S M, TOUCANNE S, CLIFT P D, et al. Human impact overwhelms longterm climate control of weathering and erosion in southwest China[J]. Geology, 2015, 43(5): 439-442.
- [65] LI X H, WEI G J, SHAO L, et al. Geochemical and Nd isotopic variations in sediments of the South China Sea: a response to Cenozoic tectonism in SE Asia[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 221(3/4): 207-220.
- [66] WEI G J, LIU Y, MA J L, et al. Nd, Sr isotopes and elemental geochemistry of surface sediments from the South China Sea: implications for provenance tracing[J]. Marine Geology, 2012, 319: 21-34.
- [67] TU K, FLOWER M F, CARLSON R W, et al. Magmatism in the South China Basin; 1. isotopic and trace-element evidence for an endogenous Dupal mantle component[J]. Chemical Geology, 1992, 97(1/2): 47-63.
- [68] YAN Q S, SHI X F, WANG K S, et al. Major element, trace element, and Sr, Nd and Pb isotope studies of Cenozoic basalts from the South China Sea[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2008, 51(4): 550-566.
- [69] JONES C E, HALLIDAY A N, REA D K, et al. Eolian inputs of lead to the North Pacific[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(8): 1405-1416.
- [70] LING H F, JIANG S Y, FRANK M, et al. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deep-water in

- the central North Pacific Ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 232(3/4): 345-361.
- [71] PETTKE T, HALLIDAY A N, HALL C M, et al. Dust production and deposition in Asia and the north Pacific Ocean over the past 12 Myr[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 178(3/4): 397-413.
- [72] STANCIN A M, GLEASON J D, REA D K, et al. Radiogenic
- isotopic mapping of Late Cenozoic eolian and hemipelagic sediment distribution in the east-central Pacific[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 248(3/4): 840-850.
- [73] SUN Y Y. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society a Mathematical Physical & Engineering Sciences, 1980, 297(1431): 409-445.

Genetic types and material sources of ferromanganese nodules in the Lichun Seamount of the northern South China Sea

LI Wei^{1,2}, LIU Weiliang^{2*}, ZHONG Yun³, CAI Dizhu¹, XING Zihao¹, MENG Qingjie¹, LU Xu¹, LI Qi¹, CHEN Zhiguo¹, XU Cheng¹, WANG Xianqing¹, HUANG Zanhui¹

(1 Haikou Marine Geological Survey Center, China Geological Survey, Haikou 571127, China; 2 School of Marine Science, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519000, China; 3 School of Surveying and Mapping, Guangdong Polytechnic of Industry and Commerce, Guangzhou 510510, China)

Abstract: Although previous studies have been conducted in great detail on oceanic ferromanganese nodules, research on those nodules on seamounts in the marginal sea slope remains relatively insufficient. In this study, ferromanganese nodules were sampled from the Lichun Seamount in the northern slope of the South China Sea for research. Comprehensive analytical techniques were applied, including XRD mineralogy, LA-ICPMS in-situ major and trace element geochemistry, and layered isotope geochemistry, and the origination of the ferromanganese nodules was investigated. Results reveal that the ferromanganese nodules have four distinct layers with unique mineral compositions, reflecting different hydrodynamic conditions and terrigenous input rates during their growth. The nodules are mainly composed of vernadite, quartz, and plagioclase. However, in addition to vernadite, the manganese-phase minerals in layers 3 and 4 also contain birnessite and todorokite, suggesting their diagenetic origin. The results of principal component analysis indicate that the ferromanganese nodules are characterized by multistage and multi-source mineralization indicated by the formation of iron-phase minerals and the growth of manganese-phase minerals. The Mn/Fe ratio was less than 2.5 mostly, while at a few points in layers 3 and 4, it was above 2.5 or even exceeded 5. The REY partition pattern of the nodules displayed a strong positive Ce anomaly, and most of them were mirror-symmetric with the South China Sea seawater. The REY partition pattern at a few detection points in layers 3 and 4 were similar to that of the sediment pore water. The Sr-Nd isotope values were between the South China Sea seawater and sediment but closer to the seawater, and the Pb isotope exhibited the characteristics of Taiwan Island source. Therefore, the ferromanganese nodules were mainly of hydrogenetic origin, with a small number of diagenetic components added in the later growth stage. The materials were originated from the surrounding seawater and affected by terrigenous material input from Taiwan Island.

Key words: northern South China Sea; Lichun Seamount; ferromanganese nodule; hydrogenetic origin; terrigenous material