

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

海底冷泉沉积有机碳的地球化学特征及其意义

冯东^{*}, 胡钰, 王旭东, 官尚桂, 陈多福

上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 200306

自太古代以来, 全球范围多次出现有机质碳同位素值的负偏现象 (可低至 -60%), 学术界认为是微生物吸收利用甲烷所致。但在地质记录中并没有发现类似现代海底冷泉同时发育碳同位素值极低的有机碳和无机碳的现象, 现代海底冷泉系统可能是解开这个谜底的最好场所。海底冷泉和天然气水合物发育区向海洋释放甲烷是一种常见的自然过程, 大部分渗漏甲烷在近海底沉积物中被甲烷厌氧氧化作用 (AOM) 所消耗, 产生了大量的溶解无机碳和溶解有机碳, 影响深海碳循环。然而, AOM 作用对海底表层沉积物沉积有机碳库是否有贡献及有多大贡献还不清楚。针对该

科学问题, 我们选取墨西哥湾和南海发育的冷泉碳酸盐岩, 开展了有机碳的含量及稳定和放射性碳同位素研究。结果表明碳酸盐岩中有机质的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) 具有非常大的变化范围 (接近 60%), 且最低可达 -80% 。碳酸盐岩中有机碳的新老碳比例通常小于 20% , 表明甲烷是有机碳最主要的来源, 推测快速且持续的甲烷渗漏有利于有机碳的形成。对冷泉系统沉积有机碳的含量和碳同位素研究, 为评估海底冷泉和天然气水合物分解释放甲烷对深部碳库的影响具有重要意义, 为探索地质历史时期全球范围多次出现有机质碳同位素值负偏现象的成因机制提供基础数据。

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

南海北缘中生代海山和洋底高原的发现及其构造意义

许岳¹, 鄢全树^{1,2*}, 石学法^{1, 2}

1. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 山东青岛 266003;

2. 自然资源部第一海洋研究所, 山东青岛 266061

俯冲带遗迹海山及基底洋底高原的识别对确定古缝合带位置、揭示俯冲停止及构造转换机制有重要的意义 (e.g. Kerr et al., 2000; Greene et al., 2010)。研究表明, 晚中生代期间南海北缘经历了由安第斯型俯冲带向西太平洋被动伸展的过程 (e.g., Taylor and Hayes, 1980; Holloway, 1982; Yan et al., 2014; Xu et al., 2017)。南海北缘晚中生代俯冲缝合带是一个构造薄弱带, 由于构造继承性, 会促进后续新生代陆缘裂解扩张 (Li et al., 2007; Ye et al., 2020)。然而, 关于南海北缘晚中生代古太平洋俯冲缝合带的位置尚不清楚, 可能是缺乏古太平洋板块遗留的岩石学证据 (Niu et al., 2015; Xu et al., 2017)。

南海北部陆缘晚中生代板缘弧岩浆活动和板内海山是其构造演化的直接地质记录。对理解南海北缘主动俯冲到被动伸展的地质演化过程、确定古缝合带位置具有重要意义 (Li et al., 2018; Li et al., 2019)。以往的研究侧重板缘弧岩浆, 而忽略了板内遗迹海山的研究, 尤其是可能存在的、中生代洋底高原上的海山是该地区构造演化的薄弱环节。

根据广州海洋地质调查局 1: 200 万南海地质地球物理图系和蛟龙号视像资料, 南海北缘东部洋陆过渡带中有两座海山, 分别命名“浦元”和“北坡”。2017 年大洋 37 航次“蛟龙号”载人深潜器在这两座海山上原位获取了新鲜的玄武岩样品, 通过高精度单矿物 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年和全岩主-微量研究工作, 获得以下结果: (1) 年代学方面, 浦元海山碱性玄武岩中钾长石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 坪年龄为 (154.1 ± 1.8) Ma, 与反等时线年龄 (154.2 ± 3.1) Ma 一致; 北坡海山拉斑玄武岩中斜长石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 坪年龄为 (93.2 ± 5) Ma, 与反等时线年龄 (94.4 ± 10.4) Ma 基本一致。(2) 地球化学方面, 根据微量元素蛛网图和稀土配分图, 浦元海山碱性玄武岩与典型洋岛玄武岩 (OIB) 具有一致性, 而北坡海山拉斑玄武岩与富集型洋中脊玄武岩 (E-MORB) 高度相似。

基于以上结果, 我们初步获得以下认识:

(1) 南海北缘存在晚中生代外来的洋底高原。晚中生代洋底高原广泛发育于太平洋板块。在环太平洋地区, 随着板块俯冲进行, 洋底高原增生拼贴至陆缘是常见的动力学过程。南海北缘存在晚中生代的洋底高原, 有 3 个主要证据: 1) 地震反射数据和层析图像表明, 南海东北缘洋陆过渡带是一个“具有浮力的高原”; 2) 本研究新识别出的中生代 OIB 型和 E-MORB 型海山与“具有浮力的高原”区域高度重合; 3) 2 座海山玄武岩的微量、Sr-Nd 同位素数据与晚中生代洋底高原 (如 Ontong Java Plateau、Shatsky Rise Plateau、Manihiki Plateau、Hikurangi Plateau、Mid-Pacific Mountain 等) 高度一致。

(2) 中生代南海北部主动变被动陆缘的转换机制。Niu et al. (2015) 根据中国东部侏罗-白垩纪花岗岩的时空分布提出, 导致古太平洋俯冲终止的机制是外来地体的俯冲堵塞。堵塞地体是规模大、密度低、浮力大的洋底高原或微陆块, 与中国大陆岩石圈无关。综合前人的地球物理和本研究的岩石学和地球化学数据, 似乎验证了这一观点, 即两座海山可能形成于古太平洋板内火山作用, 其基底是伴随古太平洋不能俯冲的具浮力的洋底高原。

结合前人的板块重建和本研究的数据, 侏罗-白垩纪时期南海北部为开放大洋, 古太平洋板块西向俯冲, 在珠江口盆地、东沙等区域产生了大量弧岩浆物质。在俯冲进程中, 板内洋底高原及其凸出的海山物质密度低、浮力大, 它们通常以平板俯冲形式进行, 并逐渐堵塞海沟且导致俯冲终止。这些外来地体逐渐碰撞拼贴至中国大陆岩石圈形成整体的南海北部陆缘, 从而导致了南海北部陆缘从主动变为被动陆缘的构造体制转换。

(3) 南海北缘晚中生代古太平洋俯冲缝合带的位置。从中生代古太平洋板块向西俯冲至东亚陆缘之下的整体构造格局来看, 上覆大陆岩石圈的板缘位置

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (编号: 42002087)

第一作者简介: 许岳 (1989-), 副研究员, 研究方向: 海洋岩石学. E-mail: yuexu19891024@foxmail.com

*通信作者简介: 鄢全树 (1976-), 研究员, 研究方向: 海洋岩石学. E-mail: yanquanshu@163.com

(包括珠江口盆地-东沙岛等区域)通常能够产生大量岛弧型岩浆。2 座海山具有板内特征的岩石学特征显示,它们更可能是古太平洋板块内部洋底高原的遗迹海山。结合珠江口盆地和东沙岛弧岩浆的钻孔位置、弧岩浆正磁异常条带分布范围等,可以确定的是,古太平洋俯冲缝合带位于“洋底高原”与珠江口盆地-东沙地体之间。

参考文献

- Greene, A.R., Scoates, J.S., Weis, D., Katvala, E.C., Israel, S., Nixon, G.T., 2010. The architecture of oceanic plateaus revealed by the volcanic stratigraphy of the accreted Wrangellia oceanic plateau. *Geosphere* 6, 47-73.
- Holloway, N., 1982. North Palawan block, Philippines--Its relation to Asian mainland and role in evolution of South China Sea. *AAPG Bulletin* 66, 1355-1383.
- Kerr, A.C., White, R.V., Saunders, A.D., 2000. LIP reading: recognizing oceanic plateaux in the geological record. *Journal of Petrology* 41, 1041-1056.
- Li, C.-F., Zhou, Z., Li, J., Hao, H., Geng, J., 2007. Structures of the northeasternmost South China Sea continental margin and ocean basin: geophysical constraints and tectonic implications. *Marine Geophysical Researches* 28, 59-79.
- Li, F., Sun, Z., Yang, H., 2018. Possible spatial distribution of the Mesozoic volcanic arc in the present - day South China Sea continental margin and its tectonic implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 123, 6215-6235.
- Li, S., Suo, Y., Li, X., Zhou, J., Santosh, M., Wang, P., Wang, G., Guo, L., Yu, S., Lan, H., 2019. Mesozoic tectono-magmatic response in the East Asian ocean-continent connection zone to subduction of the Paleo-Pacific Plate. *Earth-Science Reviews*.
- Niu, Y., Liu, Y., Xue, Q., Shao, F., Chen, S., Duan, M., Guo, P., Gong, H., Hu, Y., Hu, Z., 2015. Exotic origin of the Chinese continental shelf: new insights into the tectonic evolution of the western Pacific and eastern China since the Mesozoic. *Science Bulletin* 60, 1598-1616.
- Taylor, B., Hayes, D.E., 1980. The tectonic evolution of the South China Basin. *The Tectonic and Geologic Evolution of Southeast Asian Seas and Islands* 23, 89-104.
- Xu, C., Zhang, L., Shi, H., Brix, M.R., Huhma, H., Chen, L., Zhang, M., Zhou, Z., 2017. Tracing an early Jurassic magmatic arc from South to East China Seas. *Tectonics* 36, 466-492.
- Yan, Q., Shi, X., Castillo, P.R., 2014. The late Mesozoic-Cenozoic tectonic evolution of the South China Sea: A petrologic perspective. *Journal of Asian Earth Sciences* 85, 178-201.
- Ye, Q., Mei, L., Shi, H., Du, J., Deng, P., Shu, Y., Camanni, G., 2020. The Influence of Pre - existing Basement Faults on the Cenozoic Structure and Evolution of the Proximal Domain, Northern South China Sea Rifted Margin. *Tectonics* 39, 54-65.

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

帕里西维拉海盆多金属结核微区元素赋存特征及成因

程宇龙, 徐勇航, 李东义, 王爱军

自然资源部 第三海洋研究所 海洋与海岸地质实验室, 福建厦门 361005

多金属结核富含 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 REY (稀土元素和钇) 等金属元素, 具有巨大的潜在经济价值 (Burn and Burn, 1977; Hein et al., 2013)。东菲律宾海帕里西维拉海盆的结核由包壳和核部岩屑 (或泥团) 构成, 其 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 含量介于南海结核和大洋结核之间, 但该区域结核的微区元素赋存特征尚不清楚。本文综合全岩分析和微区元素分析, 探究了帕里西维拉海盆结核微区的元素赋存特征及其成因意义。

全岩地球化学分析结果表明, 帕里西维拉海盆的结核富铁贫锰 (Fe 的平均含量为 19.2%, Mn 的平均含量为 9.91%, 平均 Mn/Fe 比值仅为 0.52)。X 射线衍射 (XRD) 分析显示, 结核主要的锰相矿物是 δ -MnO₂, 还含有少量的钙锰矿 (或布赛尔矿)。结核具有显著的 Ce 正异常 (δ Ce 为 1.67~2.17)、Y 的负异常 ($Y_{SN}/Ho_{SN} < 1$) 以及高的 Nd 含量 (>100 μ g/g)。此外, 结核在 Fe-Mn- (Co+Ni+Cu) 三角图解中投点到水成区域, 表明结核总体为水成成因, 主要形成于氧化环境。

电子探针微区分析 (EPMA) 显示, 研究区结核的包壳主要由含 δ -MnO₂ 的水成型富铁层 (FeO 平均为 28.7%, MnO 平均为 21.9%, Mn/Fe 比值平均为 0.93) 构成, 但边部存在薄层 (<100 μ m) 的成岩型

富锰层 (MnO 平均 52.6%, FeO 平均 3.41%, Mn/Fe 比值平均为 17.5), 富锰层具有高的 NiO (2.71%) 和 CuO (1.45%) 含量。根据 Co 经验公式估算, 富锰层可能形成于末次盛冰期 (LGM) 以来。这种薄的富锰层可能也存在于南海结核 (Zhong et al., 2020) 和太平洋 CC 区结核边部 (Yi et al., 2020)。

本研究还发现, 结核核部气孔状岩屑中存在成岩成因的富锰矿物。核部富锰矿物以胶结物的形式分布在岩屑气孔之间或者填充在气孔内部, 其可能由包壳成分活化迁移形成。核部富锰矿物的 MnO 含量为 22.5%~64.7%, FeO 含量为 0.46%~7.05%, Mn/Fe 比值为 3.96~126。气孔内的富锰矿物 Mn 含量明显高于气孔外的富锰胶结物, 指示岩屑的气孔提供了更有利 Mn 富集的孔隙 (亚氧化) 环境。相比包壳的富锰层, 核部富锰矿物的 NiO (1.26%) 和 CuO (0.5%) 含量明显减少了。此外, 核部富锰矿物具有从纹层状再到纤维状的变化, 其中 MnO 从 43.8% 增加到 56.1%, CoO 反而从 0.55% 降低到 0.02%, NiO 从 2.04% 降到 0.88%, CuO 从 0.62% 降到 0.43%。这指示了矿物演化过程中, Co、Ni 和 Cu 倾向于保留在纹层状富锰矿物中。这可能反映了成岩作用影响的增加, Mn 替代了锰矿物中的 Co、Ni 和 Cu (Halbach et al., 1981)。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

海底冷泉还原的微环境促进自生白云石的形成

孙晓明^{1,2,3}, 芦阳², Jörn Peckmann⁴

1. 中山大学 地球科学与工程学院, 广东珠海;

2. 中山大学 海洋科学学院, 广东珠海;

3. 广东省海洋资源与近岸工程重点实验室;

4. Institute für Geologie, Centrum für Erdsystemforschung und Nachhaltigkeit, Universität Hamburg, Hamburg, 20146, Germany

关于自然界原生白云石的成因是一个长期争议很大的学术问题。实验室里按照地表环境很难合成白云石,但在海底冷泉区存在着大量的白云石。目前的假说认为甲烷厌氧氧化作用(AOM)释放的可溶解硫化物可以促进冷泉区白云石的形成。直接比较碳酸盐矿物形成时的可溶解硫化物浓度和所形成的碳酸盐矿物中 $MgCO_3$ 的含量可以验证这一假说。但是,直接测量碳酸盐矿物形成时的可溶解硫化物浓度是很困难的。在冷泉环境中,生活着各种各样的生物,它们会在冷泉沉积物中形成各种各样的微结构。这些微结构可能会影响微环境中溶解硫化物的含量,进而形成不同 $MgCO_3$ 含量的碳酸盐矿物相。因此,研究自生碳酸盐的微结构可能可以进一步验证冷泉区白云石成因的假说。

作者在南海北部神狐冷泉区的自生碳酸盐岩样品中,观察到了一种纵向、扭曲和分支错乱的微结构,直径范围是 400~700 μm 。经过研究鉴定,这种结构很有可能是由于生物孔穴经过后期填充形成(图 1)。孔穴内的填充物质主要是细粒的碳酸盐矿物。

对比孔穴内填充的碳酸盐矿物相和孔穴周围的碳酸盐矿物相,发现:1. 通过透射电镜的观察,两种碳酸盐矿物相的有序度相似,证明两种碳酸盐矿物相形成的时间相近(图 2);2. 孔穴内填充的碳酸盐

矿物相的 Mg/Ca 比值低于孔穴周围的碳酸盐矿物相(图 3);3. 孔穴内填充的碳酸盐矿物相(-41‰~-33‰)的 $\delta^{13}C$ 值比孔穴周围的碳酸盐矿物相(-43‰~-38‰)的 $\delta^{13}C$ 值更高,证明了洞穴内填充的碳酸盐矿物形成时受到了海水可溶解无机碳(DIC)的影响,也证明了孔穴内填充的碳酸盐矿物相对于洞穴周围的碳酸盐矿物相形成于更加开放、更加氧化的微环境。

为了解释神狐样品中孔穴结构形成的过程,作者构建了一个模型(图 4):生物挖掘形成孔穴,孔穴与海水联通形成一个开放的环境。由于是一个开放的环境,海水中可溶解的无机碳影响了孔穴内填充的碳酸盐矿物相的碳同位素值,使得碳同位素值相较于孔穴周围的碳酸盐矿物相具有更高的碳同位素值。同时,由于形成于相对更加开放、更加氧化的海水环境,不利于硫化氢保存,孔穴内填充的碳酸盐矿物相比孔穴周围的碳酸盐矿物相具有更低的 Mg/Ca 比值和 $MgCO_3$ 含量。孔穴周围的碳酸盐由于形成于更加还原的微环境,硫化氢含量较高,所以 Mg/Ca 比值和 $MgCO_3$ 含量都更高,这支持了还原的微环境有利于促进白云石形成的假说。本研究从冷泉自生碳酸盐矿物微结构的角度出发,支持了还原的微环境有利于促进镁离子进入自生碳酸盐岩的晶格,促进白云石的形成。

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

Paleoproductivity variations in the subarctic northwestern Pacific over the past 230 kyr and their implications

Zhengquan Yao^{1,2}, Yanguang Liu^{1,2}, Xuefa Shi^{1,2}, Xun Gong³, Sergey A. Gorbarenko⁴, Aleksandr A. Bosin⁴, JingJing Gao^{1,2}, Yazhi Bai^{1,2}, Hui Zhang^{1,2}, Anqi Wang¹

1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao, China;

2. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, China;

3. Hubei Key Laboratory of Marine Geological Resources, China University of Geosciences, Wuhan, China;

4. V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch of Russian Academy of Science, Vladivostok, Russia;

Knowledge of changes in marine primary productivity and export production in high-nutrient, low-chlorophyll regions of the subarctic NW Pacific Ocean is vital for understanding glacial-interglacial pCO₂ variations induced by the biological pump mechanism. We conducted a multi-proxy biological productivity study of sedimentary core LV63-4-2, from the subarctic NW Pacific Ocean, spanning the last ~230 kyr. The measurements included total organic carbon (TOC), opal, biogenic barium and CaCO₃ content as indicators of biological productivity; and the stable carbon isotope composition of TOC and trace elemental abundances to indicate sources of organic matter and redox conditions. The results reveal cyclic changes in paleoproductivity, with higher export production corresponding to periods of low Earth orbital obliquity and high winter insolation. Opal accumulation in core LV63-4-2 was higher during MIS 7, MIS 5d and MIS 4,

which differs from records from the Bering Sea, Okhotsk Sea and the region to the south of the site LV63-4-2, but it is consistent with records from the Gulf of Alaska. We suggest that export production in the region is controlled by the combined effects of regional vertical convection associated with the formation of North Pacific Intermediate Water (NPIW), and the local iron supply sourced from the Gulf of Alaska. High export production is promoted by the coupling of weakened NPIW formation and an increased iron supply caused by enhanced upwelling in the Gulf of Alaska due to a strengthened Aleutian Low during warmer winters. By contrast, stronger NPIW formation dominated reduced export production during MIS 6 and MIS 2, despite an increased iron supply. Our results highlight the heterogeneity of export production in the subarctic North Pacific and the significant role of the local environment on productivity.

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

九州-帕劳海脊南段多金属结核地球化学特征及其资源环境意义

宋维宇^{1,2}, 孟祥君^{1,2}, 黄威^{1,2}, 胡邦琦^{1,2}, 李超³

1. 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266237;

2. 青岛海洋科学与技术国家试点实验室海洋矿产资源评价与探测功能实验室 山东青岛 266237;

3. 厦门大学 福建厦门 361005;

研究区位于九州-帕劳海脊南段, 菲律宾海中部, 西邻西菲律宾海盆, 东邻帕里西维拉海盆, 是欧亚板块、太平洋板块和印度-澳大利亚板块三联点海域, 水深在 3500~1800 米之间, 地形地貌复杂多变。除了研究区邻域深海平原发育的水成结核以外(黄威, 2021), 我们通过地质取样、海底摄像等手段在研究区海脊上发现了大量的富钴结壳和多金属结核, 多金属结核发育在碳酸盐之上, 深度要深于富钴结壳。海底摄像资料显示这些多金属结核大多发育在山坡处, 且发育连续、丰度较高, 与多波束后散射强度大于 -30DB 部位耦合。这是一种与富钴结壳耦合共生的海山型多金属结核。

我们对 4 个站位的多金属结核做了主微量元素地球化学测试, 研究区多金属结核 Ca 含量为 3.61%~7.65%, 平均值 4.66%; TiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量分别为 1.24%~1.57% 和 2.91%~4.33%, 平均值为 1.34% 和 3.80%; Co 含量为 0.23%~0.40%, 平均值为 0.31%; Ni 为 0.32%~0.36%, 平均值为 0.34%; Cu 为 0.10%~0.11%, 平均值为 0.11%; Mn/Fe 为 0.88~1.07, 平均值为 0.95; ΣREE 为 1206.37×10⁻⁶~1436.38×10⁻⁶, 平均 1279.54×10⁻⁶。测试结果显示研究区结核为水成成因。较高的 Ca 含量是因为本区水深较浅, 位于碳酸盐补偿深度(CCD)以上。样品稀土元素页岩标准化配分模式表现出微弱的 Ce 正异常特征, 这与其他地区水成多金属结核/壳的 Ce 异常特征是相符的, 但是本区多金属结核的 Ce 异常相对于邻域深海平原中的多金属结核 Ce 异常不明显, 这种区别可能是深海底水具有较强的氧化环境, 而本区底水无法到达, 处于弱氧化条件造成的。我

们将研究区多金属结核与其他地区的多金属结核的 Co 和稀土含量进行了对比(表 1), 发现研究区多金属结核 Co 及稀土元素含量较高, 高于 CCZ、秘鲁盆地和印度洋多金属结核, 与库克群岛多金属结核含量相似, 但研究区多金属结核分布水深较库克群岛海域浅(库克群岛结核分布区大于 4700m), 易于开采, 显示了一定的资源潜力。一般认为碳酸盐沉积物会抑制多金属结核的生长, 开阔大洋多金属结核多分布在 CCD 以下(Hein 等, 1999), 而本区结核分布在 CCD 以上, 最小溶氧层(OMZ)以下, 是什么样的特殊条件使得本区多金属结核在如此不利的环境中得以生长发育, 是一个具有重要学术价值的科学问题, 其物质来源、成矿模式等有待进一步研究, 可能将为揭示多金属结核的形成分布规律提供一条全新的认识途径。

表 1 九州-帕劳海脊多金属结核与其它地区多金属结核 Co 和稀土成分统计信息 (ppm) (Hein 等, 2013)

区域	Co	Σ REY	Σ HREY
CCZ	2098	813	199
CCZ 东部	1738	701	172
CCZ 中部	2501	801	210
秘鲁海盆	475	403	130
印度洋	1111	1039	205
库克群岛	4113	1678	-
研究区均值	3061	1280	1124

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

末次冰消期以来东海陆架边缘沉积物钼同位素富集机制及其对氧化还原环境演化的指示

窦衍光^{1,4*}, 杨守业², 邢淑晓¹, 赵京涛^{1,5},
蔡峰^{1,5}, 陈晓辉^{1,5}, 石学法^{3,4}

1. 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071;

2. 同济大学 海洋地质国家重点实验室;

3. 自然资源部第一海洋研究所, 山东青岛 266061;

4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室 山东青岛 266061;

5. 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 山东青岛 266061

陆架边缘海沉积物是自生钼重要的汇。相比研究程度很高的缺氧环境, 典型大陆边缘氧化还原环境的详细研究相对有限。这些环境中的钼同位素特征在典型的氧化和静水还原特征之间变化, 其特征与有机碳循环、底层水演化存在密切关系。本研究的目的是利用冲绳海槽 OKT-1 岩芯重力活塞沉积物, 分析末次冰消期以来东海大陆边缘海洋环境中钼同位素及氧化还原敏感微量元素 (U、Cr 和 Mo) 变化特征, 探讨同位素富集机制及其古环境指示意义。研究发现, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值在 -1.31% ~ 0.11% 间变化, Mo 元素含量在 $0.29\sim 2.56$ ppm 间, 两指标自 17 ka 以来逐渐降低, 与元素 Mn 含量变化趋势相反, OKT-1 岩芯呈现次氧化

至亚氧化环境条件, 且在中全新世时期发生转变。低海平面时期 (17~7 ka), 陆源输入导致沉积物中有机碳通量高, 加之底层水流通缓慢, 导致沉积物-水界面厘米范围内的贫氧条件, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值偏正, 氧化还原敏感的微量元素 (U、Cr 和 Mo) 积累。尤其是此阶段前期 (17~13 ka) 富含有机质、Mo 含量最高, 呈现微还原环境, 可能与自生黄铁矿的硫酸盐还原作用有关, 使得 Mo 富集。高海平面时期 (7~0 ka), 陆源输入减少生产力降低, 亚氧化条件下, 钼主要孔隙水中, Mn 氧化物吸附的钼含量小于低海平面时期硫酸盐还原作用富集的钼。7 ka 时期氧化还原的变化可能与冲绳海槽底层水流通性增强有关。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

印度洋多金属结核资源潜力评估

黄威^{1,2}, 孟祥君¹, 宋维宇¹, 廖晶^{1,2}, 龚建明^{1,2}, 路晶芳¹, 崔汝勇¹

1. 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266237;

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, 山东青岛 266237

赋存在全球广阔深海底的多金属结核是一种资源量巨大的金属矿产。据保守估算, 仅在太平洋克拉里昂-克利伯顿断裂带内多金属结核中蕴藏的 Mn、Ni、Co、Y 等金属的规模超过目前陆上已知所有矿床探明和控制资源储量之和, 而 Cu、REE 和 Mo 等金属的规模也十分可观 (Hein et al., 2013, 2014, 2020; 国土资源部信息中心, 2016)。印度洋是全球第 3 大洋, 占全球海洋总面积的 20.5%。但到目前为止, 国际海底管理局 (ISA) 共批准的 19 处多金属结核勘探合同区, 除印度在 2002 年于中印度洋海盆申请到 1 处区块外, 其余 18 处区块均位于太平洋, 这与印度洋辽阔的深海底区域不相匹配。

通过在中印度洋海盆结核区外的印度洋其他海域内收集到的 298 处多金属结核站位的分布、成分和赋存环境等地质特征, 圈定了 5 处资源潜力区。对这些区域内海洋长周期沉积速率、底层水含氧量、底质类型、夏季海面平均生物生产力、底栖宏生物量密度、海底地形地貌特征和海底表层沉积物有机碳含量等数据信息进行加权评估 (Seiter et al., 2005; Wei et al.,

2010; Dutkiewicz et al., 2015, 2017, 2020; Lee et al., 2019), 揭示出各区域结核分布密度的高低状况。其中, 加斯科因平原结核区 (GASN) 和马达加斯加海盆结核区 (MADN) 为结核的一类高分布密度区, 克洛泽海盆结核区 (CRON)、南澳大利亚海盆东部结核区 (SAEN) 和南澳大利亚海盆西部结核区 (SAWN) 为结核的二类低分布密度区。再以 Cu、Co 和 Ni 等结核的主要有用组分, 辅以 Mn 等重要金属组分进行等级划分, 得出 SAWN 和 GASN 为一类高有用组分含量区, SAEN、CRON 和 MADN 为二类低有用组分含量区。综合分析各区域内多金属结核分布密度和主要有用组分含量的高低状况, 确定 GASN 为印度洋内结核高资源潜力区, MADN 和 SAWN 为中等资源潜力区, CRON 和 SAEN 为低资源潜力区。未来在印度洋的这些区域内, 尤其是 GASN 中有希望通过进一步的调查研究工作, 精确锁定具有更高资源潜力的次级面积多金属结核勘探区, 检验和完善资源潜力评估方法, 精细量化揭示这些区域的资源潜力。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

马六甲海峡表层沉积物地球化学特征对 物源和沉积环境的指示意义

艾丽娜^{1,2}, 刘升发^{1,2*}, 张辉^{1,2}, 叶文星^{1,3}, 齐文菁^{1,3}, 袁帅^{1,3}, 石学法^{1,2}

1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东青岛 266100;

2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266100;

3. 中国海洋大学, 山东青岛 266100

海峡是海域之间物质和能量交换的咽喉要道, 对沉积物从源到汇的过程具有重要的“关卡”作用。马六甲海峡位于巽他陆架的西部, 苏门答腊岛与马来半岛西海岸之间, 是印度洋与太平洋沟通的枢纽, 通过对马六甲海峡 81 个表层沉积物地球化学特征进行研究, 揭示其物源及现代沉积环境特征, 对认识印度洋与太平洋之间的物质交换、输运与收支平衡具有重要的科学意义。研究结果显示: SiO_2 是研究区含量最高的常量元素, 平均值为 68.07%; 其次是 Al_2O_3 , 平均值为 7.32%; 再次为 CaO 和 Fe_2O_3 , 平均含量分别为 6.12% 和 2.80%; 稀土元素含量平均值为 115.39 $\mu\text{g/g}$,

ΣREE 在研究区的北部和东部近岸区域含量高, 而在西南部和中部海域 ΣREE 含量较低。轻重稀土元素比值在 4.93~26.59 之间, 平均值为 9.02, 在西南部为高值区, 其它区域为低值区。球粒标准陨石标准化的 δEu 值在 0.28~1.65 之间, 平均值为 0.58, 上陆壳标准化的轻稀土元素分异 (La/Sm) 和重稀土元素分异 (Gd/Yb) 分别为 1.12 和 0.94。虽然马来半岛的河流的入海泥沙量更高, 但结果显示苏门答腊岛的入海河流物质对海峡的沉积物物源影响更大。另外受到西北向海流的影响, 海峡东部的巽他陆架也对海峡的沉积物起到了一定的贡献作用。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

深渊区沉积物溶解有机质 (DOM) 的性质

胡廷苍¹, 罗敏^{1,2*}, 何丁³, 许云平¹, 方家松¹, 陈多福¹

1. 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306;

2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266221;

3. 浙江大学地球科学学院, 浙江杭州 310007

深渊海沟代表了地球上水体环境中最深的区域, 研究发现深渊沉积物中存在较高的有机质含量和微生物介导的有机质降解强度, 因此深渊区被认为是有机质沉积埋藏和矿化的热点区域, 为了深入理解深渊极端环境中沉积物有机质的早期成岩过程, 我们首次对深渊沉积物有机质降解的中间产物-DOM 的性质及控制因素进行了深入剖析。在本研究中我们测定了马里亚纳海沟、玛索海沟和新不列颠海沟的孔隙水溶解有机碳 (DOC) 浓度、沉积物有机碳含量和原位总耗氧量, 同时也测试了马里亚纳海沟轴部、向陆斜坡和深海盆地背景站位的沉积物孔隙水 DOM 的紫外-可见波段吸光

度与三维荧光光谱。结果显示离陆地较近的新不列颠海沟孔隙水 DOC 浓度明显高于另外两个海沟区域, 综合不同海沟的孔隙水和沉积物数据发现深渊沉积物中 DOC 浓度与原位总耗氧量和沉积物有机碳含量都呈较好的正相关性, 指示在深渊环境中沉积物微生物活动和有机质输入及其降解速率对 DOC 浓度有重要影响。另外对比马里亚纳海沟轴部、向陆斜坡和深海盆地站位的荧光数据发现, 相比于其他站位, 轴部沉积物中类腐殖质荧光强度有明显的高值, 同时结合光谱参数共同指示, 在海沟轴部沉积物中较强的微生物活动会产生并积累更多高度降解的、低分子量的 DOM。

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 2018YFC0310600; 41703077); 上海启明星计划 (编号: 21QA1403700)

第一作者简介: 胡廷苍 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 深海极端环境 (深渊和冷泉) 地球化学循环研究, E-mail: d190200044@st.shou.edu.cn

*通信作者简介: 罗敏 (1987-), 副教授, 研究方向: 深海极端环境地球化学循环, E-mail: mluo@shou.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

游离气层性质限定水合物区深部甲烷通量 —以布莱克海台区域为例

郑子涵¹, 曹运诚^{1,*}, 徐文跃², 陈多福^{1,*}

1. 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306;

2. 美国斯伦贝谢公司, 马萨诸塞州

海洋沉积物中天然气水合物成藏受控于甲烷的供给, 含甲烷的深部流体通过孔隙水对流作用将甲烷运移至水合物稳定带 (gas hydrate stability zone, GHSZ), 其携带的溶解甲烷浓度影响甲烷的输送量, 从而影响天然气水合物成藏。以往关于海底天然气水合物成藏的研究大多假设该溶解甲烷浓度为一定值, 这会造成对天然气水合物成藏过程认识的不确定性。因此, 为定量计算该深部甲烷通量, 本文将游离气层与深部甲烷通量联系起来, 首次建立深部甲烷通量计算数值模型。且将模型应用于布莱克海台区域, 揭示

该区域深部甲烷通量分布特征。计算结果表明稳定带底界之下的游离气层分布性质可以限定地层深部甲烷通量大小。假定现今 ODP995 站位游离气层处于稳定状态, 则该站位深部甲烷通量为 $0.0231 \text{ mol/m}^2/\text{a}$ 。模拟显示 ODP994 站位甲烷水合物产出区底界浅于水合物稳定带底界, 就是由深部来源甲烷通量较小造成。结合前人关于 ODP997 站位高甲烷通量供给的结论, 得到布莱克海台区域深部甲烷通量从翼部边缘的 ODP994 站位, 至翼部中心的 ODP995 站位, 至脊部 ODP997 站位表现为逐渐增大的特征。

基金项目: 国家重点研发计划 (编号: 2018YFC030001); 国家自然科学基金 (编号: 41776050); 中国地质调查项目 (编号: DD20190230)

第一作者简介: 郑子涵 (1992-), 博士后, 研究方向: 天然气水合物成藏数值模拟研究。E-mail: zhengzihan@gig.ac.cn

*通信作者简介: 曹运诚 (1983-), 副教授, 研究方向: 天然气水合物成藏数值模拟研究。E-mail: yccao@shou.edu.cn;

陈多福 (1962-), 研究员, 研究方向: 天然气水合物成藏数值模拟研究; 深海极端环境地球化学循环。E-mail: dfchen@shou.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

冲绳海槽沉积物孔隙水地球化学特征及其指示意义

孙呈慧^{1,2,4}, 窦衍光^{2,3*}, 赵京涛^{2,5}, 孙治雷^{2,5}, 白凤龙^{2,5},
蔡峰^{2,5}, 李清², 邹亮²

1. 中国地质科学院, 北京 100037;

2. 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

3. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266061;

4. 中国地质大学(北京), 北京 100083;

5. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266061

位于东海陆架外缘的冲绳海槽是西太平洋大陆边缘琉球沟-弧-盆构造体系中的边缘海盆。作为连接东海与西太平洋的过渡区, 冲绳海槽可以敏感的反映陆架与深海之间的环境过渡。东海外陆坡-冲绳海槽是研究沉积物硫酸盐还原与甲烷厌氧氧化过程的重要区域。陆源沉积物的高含量为甲烷的产生提供了丰富的有机质, 东海外陆坡和冲绳海槽广泛发现了冷泉活动和甲烷渗漏的地质记录。西部陆坡广泛发育正断层为下伏含甲烷流体向上运移提供了较好的通道。本研究通过对东海外陆坡-冲绳海槽 GSW1 孔沉积物孔隙水 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 同位素和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 等离子指标的分析, 探讨了沉积物早期成岩作用、流体来源、迁移和氧化环

境的变化。研究发现, GSW1 孔孔隙水 $\delta^{13}\text{C}$ 主要来自海水和有机质 DIC, SO_4^{2-} 浓度随深度下降比较平缓, Cl^- 浓度远低于海水, 该孔表层沉积物中硫酸盐消耗主要由有机质硫酸盐还原作用 (OSR) 所控制, 甲烷缺氧氧化作用 (AOM) 发生在 4 m 以下更深的层位。OSR 产生的 H_2S 向上扩散富集并被氧化, 是导致 110~360 cm SO_4^{2-} 含量未明显下降的主要因素。孔隙水 SO_4^{2-} 浓度整体随着深度减小的趋势, 表明 GSW1 孔沉积环境由氧化、次氧化环境逐渐转变为还原环境。 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 垂向变化波动较大, 一方面受到早期成岩阶段有机质降解的影响, 也可能与孔隙流体扩散以及沉积物/孔隙水相互作用有关。

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41776077); 国家海洋局国际合作项目“亚洲大陆边缘的古海洋与古地理演化”(编号: GASI GEOGE004)

第一作者简介: 孙呈慧 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 海洋地质研究. E-mail: schenghui@163.com

*通信作者简介: 窦衍光 (1979-), 研究员, 主要从事海洋沉积地球化学研究. Email: douyanguang@gmail.com

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

洋中脊和俯冲带蛇纹石化产生氢气: 橄榄石 vs. 橄榄岩

黄瑞芳¹, 赵予生¹, 孙卫东², 丁兴³, 商修齐²

1. 南方科技大学 前沿与交叉科学研究院, 广东深圳 518055;

2. 中国科学院 海洋研究所深海研究中心, 山东青岛 266071;

3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东广州 510640

蛇纹石化 (serpentinization) 主要指超基性岩 (如橄榄岩和科马提岩) 的一种低温热液蚀变 (e.g., $\leq 500^\circ\text{C}$), 蚀变过程中橄榄石和辉石与水反应形成蛇纹石、(±) 水镁石和 (±) 磁铁矿。蛇纹石化广泛分布于地球上多种构造环境, 包括洋底、洋中脊和俯冲带, 在其他类地行星表面也有蛇纹石出现 (Charlou et al., 1998; Hyndman and Peacock, 2003; Mével, 2003; Evans et al., 2013)。海底热液区周围有虾、蟹、贝和热球菌等生物, 目前已发现 400 多种不同物种, 这些生物耐冷、耐热、耐酸和耐碱, 在无光和缺氧的条件下依赖热液区基底岩石蛇纹石化产生的氢气以及费托合成反应产生的烷烃得以存活 (Kelley et al., 2001; Charlou et al., 1998, 2002; Schrenk et al., 2013)。海底热液区高温、酸化的环境和地球形成初期类似, 因此研究蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成有利于揭示生命起源的奥秘。

目前已开展大量的实验研究蛇纹石化过程中氢气的形成, 结果显示氢气形成受温度、初始溶液的 pH 和反应速率等因素影响 (Berndt et al., 1996; Marcaillou et al., 2011; Huang et al., 2015, 2016, 2019, 2021; McCollom et al., 2016, 2020)。当温度为 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 时, 蛇纹石化过程中形成的氢气随着温度的升高而升高, $\sim 300^\circ\text{C}$ 时氢气产量最高; 随着温度的升高, 当温度高于 350°C 时氢气大幅度降低 (Berndt et al., 1996; Allen and Seyfried, 2003; McCollom and Bach, 2009)。比如 300°C 、500 bar 条件下橄榄石蛇纹石化形成 158 mmol/kg H_2 (Berndt et al., 1996),

400°C 、500 bar 条件下橄榄石蛇纹石化产生 $\sim 2\text{ mmol/kg H}_2$ (Allen and Seyfried, 2003), 比 300°C 、500 bar 条件下形成的氢气低了 2 个数量级。初始溶液的 pH 影响蛇纹石化过程中氢气形成, 碱性溶液 (pH=13.5) 和酸性溶液 (pH=2.50) 提高了蛇纹石化过程中氢气的产量, 强酸溶液 (2 M HCl) 则大幅度降低氢气产量 (Huang et al., 2019)。温度和初始溶液的 pH 影响蛇纹石化产生的氢气, 其中一个原因是温度和初始溶液的 pH 影响蛇纹石化速率 (McCollom and Bach, 2009; Huang et al., 2019)。比如, 300°C 、3.0 kbar 条件下碱性溶液 (pH=13.5) 和酸性溶液 (pH=2.50) 提高了橄榄岩的蛇纹石化速率, 强酸溶液 (2 M HCl) 大幅度降低了橄榄岩的蛇纹石化速率 (Huang et al., 2019)。

实验研究表明, 橄榄石蛇纹石化产生的氢气低于橄榄岩蛇纹石化产生的氢气 (Huang et al., 2015)。橄榄岩的矿物组成包括橄榄石、辉石和尖晶石。进一步的研究表明, 辉石和尖晶石提高了橄榄石的蛇纹石化速率 (Huang et al., 2017), 同时尖晶石增加了橄榄石蛇纹石化形成的氢气, 辉石则降低了橄榄石蛇纹石化形成的氢气 (Huang et al., 2021)。这主要是因为尖晶石在蚀变过程中丢失铝和铬, 铝和铬提高了橄榄石的蛇纹石化速率和氢气产量 (Huang et al., 2017, 2021)。与之对比, 辉石在蚀变过程中丢失一部分 SiO_2 , 流体中的 SiO_2 增加会降低橄榄石蛇纹石化产生的氢气 (Huang et al., 2021)。目前的研究不仅可以理解海底热液区氢气的成因, 而且有助于厘清蛇纹石化反应机制。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

大西洋中脊 26°S 热液区 Cu-Fe 硫化物的地球化学特征及其指示意义

范蕾^{1,2}, 王国芝^{3*}, Astrid Holzheid², Basem A. Zoheir², 石学法⁴

1. 成都理工大学 地球科学学院, 四川成都 610059;

2. Institute of Geosciences, Kiel University, Germany 24118;

3. 成都理工大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川成都 610059;

4. 自然资源部第一海洋研究所 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 山东青岛 266061

南大西洋中脊 26°S 热液区 (SMAR 26°S, 淘美热液区) 位于 Rio Grande 转换断层和 Moore 断裂带之间的 2N 脊段。脊段内中央裂谷可见一沿轴的地形高地, 顶部水深约为 2600 m。热液区内发育大量的金属硫化物、底泥、喷口生物群、枕状玄武岩、非活动性和少量活动性烟囱体。前人研究发现, 烟囱体内 Cu-Fe 硫化物的矿物组合及其地球化学特征可揭示热液流体的演化过程, 并可作为判断烟囱体成熟度的重要标志。

以非活动性烟囱体为研究对象, 经岩相学观察发现, 主要的 Cu-Fe-S 矿物为黄铜矿和等轴古巴矿。等轴古巴矿 (CuFe_2S_3) 以淡粉色的反射色和更高的 Fe 含量与之区分, 多呈带状夹杂于核状和薄膜状的黄铜矿之间, 集中产出于烟囱体外壁, 与胶状黄铁矿和闪锌矿紧密共生。结合扫描电镜和电子探针成分分析, 在 Cu-Fe-S 体系中, 进一步将其划为化学计量的黄铜矿、等轴古巴矿 ($\text{Cu/Fe}<0.5$) 以及代表二者之间固溶体相的富 Fe、Zn 贫 Cu 的黄铜矿 (Phase X) 和富 Cu

等轴古巴矿 ($\text{Cu/Fe}>0.5$)。Phase X 和等轴古巴矿构成的固溶体颗粒主要与胶状黄铁矿紧密共生, 而富 Cu 等轴古巴矿则更多的出现在闪锌矿富集的矿物带内。

前人研究表明, 等轴古巴矿沉淀后, 富氧条件使二价铁优先从热液流体中排出。铜含量的升高促使黄铜矿开始沉淀, 并随着温度下降逐渐形成斑铜矿, 最终演化成 Cu 硫化物。氧化性海水的混入和热液流体供给的不足最终导致富铜相被贫铜相取代。SMAR 26°S 热液区内 Cu-Fe-S 矿物成分点均落在 $\text{Me/S}=1$ 附近, 经历了等轴古巴矿→富 Cu 等轴古巴矿→Phase X→黄铜矿的演化过程, 缺失了斑铜矿→富铜相→贫铜相的演化过程。

根据各相之间的结构关系和地球化学特征, 推测 Phase X 和富 Cu 等轴古巴矿是一种从高温热液流体 ($\sim 300^\circ\text{C}$) 中快速沉淀的亚稳定性硫化物, 反映了 SMAR 26°S 热液区经历了多期加热、冷却和矿化, 暗示其烟囱体成熟度较低且热液喷发活动时间相对较短。

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会项目 (编号: DY135-S2-2-05; DY125-12-R-01)

第一作者简介: 范蕾 (1990-), 博士研究生, 研究方向: 海底多金属硫化物矿床. E-mail: fanl.vra@foxmail.com

*通信作者简介: 王国芝 (1964-), 教授, 主要从事水-岩作用和流体地球化学研究. E-mail: wangguozhi66@163.com

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

海洋横向有机碳碳泵—从河口-近岸-陆架到海沟深渊

包锐¹, Timothy I. Eglinton²

1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东青岛 266000;

2. Geological Institute, ETH Zurich, Zurich, 8092,

有机碳的传输与保存是海洋碳循环关键的组成, 其重要性关乎圈层间生命元素循环与气候变化机制。在海洋中, 垂直输送有机碳到沉积物的经典有机碳输送机制: 生物泵 (Biological Pump, BP), 一直被认为是控制海洋有机碳的输入、转化、与埋藏的主要机制; 并由此形成了人们对现代海洋碳循环的认识, 以及构建古海洋中有机质输运与指标应用的重要基础。生物泵的效率与机能也会对后续地质历史埋藏的生烃成油过程有所制约。然而, 从沉

积物有机碳输入的角度来看, 除垂向外, 还有横向传输。颗粒有机碳输送可以从河口到近海, 亦可从陆架到深海甚至深渊。最新科学成果表明, 这种有机碳的横向运移影响着海洋不同地理类型中的有机碳埋藏, 以及对应的海洋生物地球化学循环过程。横向传输有机碳的碳泵 (Lateral Carbon Pump, LCP), 可能作为目前海洋碳循环理论重要的补充, 亦或对海洋有机地球化学指标在古海洋学/古环境中的应用等产生重要影响。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

大西洋中脊 26°S 热液区玄武岩中斜长石斑晶及其包裹体特征

雷庆¹, 王国芝^{2,3*}, 赵甫峰¹, 范蕾^{1,4}

1. 成都理工大学 地球科学学院, 四川成都 610059;

2. 成都理工大学 沉积学院, 四川成都 610059;

3. 成都理工大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川成都 610059;

4. Institute of Geosciences, Kiel University, Germany 24118.

南大西洋中脊 26°S 热液区主要发育于中央裂谷中的地形高地上, 块状硫化物以玄武岩为基座, 少见沉积物覆盖。玄武岩中斜长石斑晶具有明显的环带状构造, 其内熔融包裹体发育, 对寄主矿物和其内的包裹体研究将有助于探索岩浆演化与成矿的关系。

研究区玄武岩主要为钠质拉斑玄武岩; 通过对玄武岩中斑晶和基质中斜长石的电子探针分析表明, 从斜长石斑晶的中心向边缘, 由培长石向拉长石演变; 基质中的微晶斜长石则主要以拉长石为主, 其斜长石的牌号总体较斜长石斑晶边缘略低。从斜长石斑晶的中心→斑晶的边缘→基质中的微晶长石, CaO 和 Al₂O₃ 含量逐渐降低, SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、FeO 和 MgO 含量逐渐上升, 这可能与原始岩浆受低 Si 同源岩浆混合作用的影响有关。

斜长石斑晶内的熔融包裹体以玻璃质包裹体为主, 其内可见大小不等的气泡, 包裹体直径集中在 5-20μm 之间。在这些包裹体内的气泡壁上多附着有黄铁矿、含镍黄铁矿、黄铜矿、铬铁矿和磁铁矿, 熔体中亦可见黄铁矿和铬铁矿。在玄武岩斑晶中偶见黄铁矿包裹其中, 玄武岩基质中铬铁矿和硫化物矿物较

为常见。所有这些特征表明, 在岩浆演化过程中可能发生了相分离, 气相组分从融体相中分离出来, 部分成矿金属元素富集于气相组分中, 并随气相组分迁移而与熔体相分离。通过对熔体包裹体的均一测温也发现, 绝大多数熔体包裹体无法达到均一, 该类包裹体在降温过程中气泡逐渐变大, 同时还会突然出现一个新的小气泡, 它暗示着在初始捕获时可能捕获的就是不混溶流体, 气相成分一直存在, 在岩浆演化的早期就存在气相与液相的相分离。研究区玄武岩基质中气孔状构造发育, 表明在岩浆演化的晚期, 由于气相与熔体相的相分离, 可能在岩浆中积聚了较岩浆演化早期更多的气相组分。

总之, 研究区玄武岩浆在演化过程中可能经历了较为复杂的不混溶作用, 发生了明显的气相与熔体相的相分离; 金属元素选择性的进入气相组分, 并随之发生迁移, 形成富含气相组分的流体, 由此构成成矿过程中水-岩反应的初始流体。对研究区块状硫化物烟囱体的硫同位素、铜同位素和微量元素地球化学的研究也证实, 在块状硫化物的形成过程中, 岩浆去气作用可能扮演了十分重要的角色。

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会项目 (编号: DY135-S2-2-05)

第一作者简介: 雷庆 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: 1205090108@qq.com

*通信作者简介: 王国芝 (1964-), 教授, 主要从事水-岩作用和流体地球化学研究. E-mail: 87409459@qq.com

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

深海稀土分布规律与富集成矿机制

石学法^{1,2*}, 黄牧^{1,2}, 于森^{1,2}, 毕东杰^{1,2}, 周天成^{1,2}, 刘季花^{1,2}

1. 自然资源部 第一海洋研究所 海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;

2. 青岛海洋试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266037

深海稀土 (ΣREY) 是近年来发现的一种富集中-重稀土元素的新型海洋矿产资源, 其资源量远超陆地稀土储量, 具有巨大的资源潜力和潜在应用价值。我国是继日本之后在国际上第二个开展深海稀土调查研究的国家, 2011 年以来先后在中印度洋海盆、东南太平洋和西太平洋深海盆地发现了大面积富稀土沉积, 在全球大洋中初步划分出 4 个深海稀土成矿带: 西太平洋稀土成矿带、中-东太平洋稀土成矿带、东南太平洋稀土成矿带和中印度洋海盆-沃顿海盆稀土成矿带。深海稀土在三大洋的分布极不均匀, 目前发现其主要分布在太平洋和印度洋, 我们推测南大西洋不发育深海稀土资源。

深海沉积物中的稀土元素含量明显受沉积物组分控制, ΣREY 在不同类型沉积物中呈规律性变化, 表现为在沸石粘土、远洋粘土、硅质粘土、硅质/钙质软泥中依次减少。统计表明, 深海稀土发育的沉积物类型主要为沸石粘土和远洋粘土, 广泛分布于远离

大陆且水深超过 4000 m 的深海盆地中, 属于自生成因; 部分发育在洋中脊附近的盆地中, 受热液作用的影响。研究发现, 深海沉积物稀土元素的赋存状态有两种: 赋存在矿物内部发生晶格替代和被矿物表面吸附。深海粘土中稀土元素主要赋存于生物磷灰石中, 海水和孔隙水是稀土元素主要来源; 在早期成岩阶段, 稀土元素在深海沉积物中发生转移和重新分配, 并最终富集于生物磷灰石中。此外, 微结核具有非常强的离子吸附能力, 它主要通过元素“清扫”机制吸附稀土元素。大水深 (CCD 面之下)、低沉积速率和强底流活动是深海稀土大规模成矿的主要控制要素。其中, 持续的大区域强劲的底流活动提供了大范围海底氧化环境, 为深海稀土的大面积超常富集奠定了基础。

今后需要继续加大深海稀土基础调查研究, 加强深海稀土调查探测技术研发, 开展海陆稀土成矿作用对比研究, 以揭示深海稀土成矿机制和规律, 为深海稀土资源开发提供支撑。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

珊瑚钙化流体化学和近期珊瑚钙化率下降机制探究

刘羿^{1*}, 孙若愚¹, 余克服²

1. 天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072;
2. 广西大学 海洋学院, 广西南宁 530004

珊瑚礁的生态和经济功能依赖于珊瑚虫快速钙化所形成的文石碳酸钙骨架结构。近几十年来包括我国南海在内的全球大面积地区的珊瑚钙化率呈现了显著下降, 对珊瑚礁生态系统功能及其相关渔业、旅游业和海岸保护造成严重影响。珊瑚钙化率的下降虽然被认为同海洋变暖和酸化密切相关, 但确切原因并不明确。尤其是珊瑚碳酸钙骨骼不是直接从海水中钙化, 而是在细胞包裹的半封闭、微米级厚度的钙化流体中沉淀, 为相关研究带来极大困难。我们高精度测定了西沙群岛化石珊瑚的硼同位素和硼钙比, 重建了工业革命前后钙化流体 pH, DIC 和饱和度记录, 研究了海温和海水 pH 变化对对珊瑚钙化流体化学参数的影响。结合钙化流体饱和度的碳酸盐沉淀速率地球

化学模型和历史时期珊瑚钙化率记录, 我们发现近代海水温度快速上升是主导西沙珊瑚钙化率下降的主因, 海洋酸化的影响相对较小。

海洋生物碳酸盐中非传统同位素环境气候地球化学指标近年来发展迅速。珊瑚礁除了是重要的生态资源外, 由于其分布广泛、代用指标多、易于定年的特点, 也是获取高分辨热带海洋气候和环境演变信息的重要载体。我们钙化流体重建的研究的表明在开展全新的非传统同位素珊瑚地球化学指标重建古气候、古环境变化时, 对那些对钙化流体化学参数敏感的元素和同位素(铜、锌、钡等)体系, 需要同时测定珊瑚的 $\delta^{11}\text{B-B/Ca}$, 来综合考虑和研究分析。

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

Fingerprinting characterization of sedimentary PAHs and black carbon in the East China Sea using carbon and hydrogen isotopes

Rui Zhang^{1*}, Tiegang Li^{2*}

1. School of Marine Technology and Geomatics, Jiangsu Ocean University, Lianyungang, 222005, Jiangsu Province, China;

2. First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao, 266061, Shandong Province, China

In this study, we present the application of a dual-isotope approach for the source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and black carbon (BC) in the East China Sea (ECS). The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ isotope signatures of the PAHs were determined from surface sediments collected from the ECS. The dual-isotope PAHs data was used to the environmental source identifications in the ECS. The results indicate that the coal combustion source is predominant (with average of 41%) in the ECS. Liquid fossil fuels combustion, biomass combustion, and petrogenic sources account for 23%, 20%, and 12% of the total PAH burden, respectively. Additionally, we also determine the stable and radio carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$) of total BC in sediment samples of the ECS. The results demonstrate the quantitative source

apportionments for different sources, reflecting the contributions of fossil fuels (coal combustion and petroleum-related emissions), biomass (C3 and C4 plants) combustion, and rock-weathering sources. The fossil combustion in BC accounts for 67%, with 23% for biomass sources, meanwhile the rock weathering source in BC is an average of 10%. These results show a remarkable similarity and extensive homologies at source apportionment of PAHs and BC in the ECS, even though some differences in source mechanisms and processes. These findings on the environmental source apportionment will provide a reference for improved emission inventories, and will help to provide guidance for the efforts to mitigate environmental pollution in the coastal areas and marginal sea.

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目、国家自然科学基金委 NSFC-山东联合基金重点项目 (编号: 91958108; U1906211,)

第一作者简介: 张瑞 (1982-), 副教授, 研究方向: 主要从事海洋地球化学研究. E-mail: rzhang_838@163.com

*通信作者简介: 张瑞 (1982-), 副教授, 研究方向: 主要从事海洋地球化学研究. E-mail: rzhang_838@163.com;

李铁刚 (1965-), 研究员, 研究方向: 海洋地质. E-mail: tgli@fio.org.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

南海沉积特征及变化规律：基于新编 1:100 万沉积物类型图的若干新认识

乔淑卿^{1,2*}, 石学法^{1,2}, 刘升发^{1,2}, 刘焱光^{1,2}, 王昆山^{1,2}

1. 自然资源部 第一海洋研究所, 海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;

2. 青岛海洋试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266037

沉积物类型图反映了海底沉积物的分布特征和变化规律, 是海洋地质图的基本图件, 具有重要的理论意义和实用价值。作者基于我国近 30 年来多个海洋调查专项项目及其他项目获取的 9586 站沉积物实测数据并结合收集的数据资料编制了 1:100 万南海沉积物类型图。在编图过程中, 吸收了最新的南海沉积地质学研究思想和成果, 进行了沉积物粒度数据和涂片数据的标准化处理, 使其反映的沉积物分布特征和变化规律更加鲜明、准确。

本次编制的南海沉积物类型图图幅范围为 0°N-26°N, 99°E-122°E, 共分 8 幅。本图编图范围涵盖了以前很少涉及的南海南部和泰国湾地区。首次利用福克分类法(1970, 浅海沉积物)和狄恩分类法(1985, 半深海-深海沉积物)相结合的方法编制南海沉积物类型图, 能够更好地反映沉积物动力搬运特征和海洋生物作用等。基于本次编图工作的成果和资料, 详细揭示了各类沉积物的分布特征, 并综合沉积物粒度、矿物学、地球化学和区域水文学特征, 阐述了南海沉积物的分布规律、来源、成因和演化机制。主要认识如下:

(1) 从沉积环境上看, 南海沉积物主要分为大陆架浅海沉积, 大陆坡-岛坡半深海沉积, 深海盆地沉积。陆架主要发育陆源碎屑沉积物, 大陆坡-岛坡主要为陆源碎屑沉积和少量的生物碎屑沉积, 深海盆地主要为深海粘土及硅质粘土、含硅质和钙质粘土沉积。

(2) 南海沉积物类型达五十余种, 其中砂、粉砂质砂、砂质粉砂、砂质泥、粉砂、泥、钙质砂、钙质生物粉砂、含钙质生物粉砂、含硅质生物钙质生物粉砂、钙质生物泥、含硅质生物和钙质生物泥、含硅质和钙质粘土、深海粘土、硅质粘土和含硅质粘土等是南海广泛分布的沉积物类型。

(3) 沉积物分布具环陆分带性和垂向分带性。由陆向海, 从陆架外缘区-陆坡区-深海盆区, 南海沉积物分布大体呈现由陆源碎屑沉积-富碳酸盐细粒沉积-贫碳酸盐富硅质生物沉积过度分布, 沉积物粒度由粗到细, 陆源物质含量由高变低。随着水深加大, 南海沉积物中生物组分及其含量出现有规律的垂向变化, 特别是半深海-深海更为明显。随着水深由浅到深, 沉积物表现为钙质生物含量减少, 硅质生物含量增加, 沉积物变细。

(4) 南海现代沉积速率具有明显的差异性。在三角洲区沉积速率最高, 可达 10cm/yr 以上, 陆架泥质沉积区和海底峡谷连接的上陆坡区沉积速率基本在 0.2 cm/yr 以上。砂质区和砾石区域现代沉积很少, 甚至出现侵蚀。

(5) 南海河流入海沉积物约三分之一以上沉积在三角洲, 其余被搬运到陆架、陆坡甚至深海盆地。南海深水沉积过程研究显示, 浊流、等深流、内孤立波和中尺度涡等在南海沉积物输运中起到重要的作用。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

马克兰增生楔表层沉积物地球化学特征与水合物成矿

张玉玺, 龚建明*

中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266237

印度洋西北部的马克兰增生楔是阿拉伯板块俯冲到欧亚板块之下形成的, 具有俯冲角度低 ($<3^\circ$)、沉积厚度大 (7000 m 以上)、沉积速率高 (0.2~1 mm/a)、断裂构造复杂、汇聚速率大 (平均 42 mm/a)、气源供给充足等特征(廖晶等, 2019, Pang et al. 2020)。自上个世纪 90 年代以来, 国内外科研机构先后在马克兰增生楔开展了以构造、冷泉、水合物及其环境效应为目的的多个航次的海洋地质调查, 发现了天然气水合物的主要识别标志 BSR 及其之下可能存在的游离气(龚建明 et al. 2016, 2018a)。特别是 2007 年由德国汉堡大学和不莱梅大学主持的 M74/3 航次调查, 在 2 个站位的沉积物中采集到了水合物样品, 被认为是理想的天然气水合物富集场所。

为了提高巴基斯坦马克兰增生楔海域天然气水合物识别的准确性, 本文利用在马克兰增生楔海域 2 个站位最新采集的沉积物样品进行了主微量元素测试分析。测试结果显示: 2 个站位沉积物的主量元素变化趋势一致。仅在 SiO_2 、 MnO 和 CaO 的含量上差别明显, 与上地壳相比, SiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 和 Na_2O

的富集因子小于 0.85, 相对亏损; TiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 K_2O 的富集因子介于 0.85~1.15 之间; 而 CaO 和 MgO 的富集因子大于 1.50, 相对富集。2 个站位的微量元素相差不大, 与上地壳相比, 元素 Sr、Cr、Ni、Zn、Cu、Co、Y 相对富集, 元素 Ba、Ga、Zr 相对亏损, S2 和 S3 两个站位相比, S2 站位的元素 Sr 偏低, 元素 V 偏高。

研究认为, 马克兰增生楔海域构造背景以大洋岛弧为主, 具有多个物源供应, 以初始风化阶段的长英质火成物源区为主, 主要为花岗闪长岩, 除了陆源碎屑供应之外, 沉积物还可能来自西北部的马克兰贝拉蛇绿岩以及东南部的默里脊火成岩。研究区 V/Cr、Ni/Co 以及 V/(V+Ni) 等指标表明, 2 个站位的沉积物均处于氧化-次氧化环境, 但对比分析南海琼东南海域水合物发现区认为, 马克兰增生楔海域埋深在 3 m 以下的沉积物可能处于相对还原的沉积环境中, 沉积物颗粒较细, 有利于有机质的保存和富集。结合研究区的温压条件和断裂构造特征等认为, 研究区水合物成矿条件优越。

基金项目: 马克兰增生楔低角度俯冲区断层“接力”过程及其对水合物成藏的控制(编号: 42076069)

第一作者简介: 张玉玺(1981-), 工程师, 研究方向: 储层地质学研究. E-mail: zhyx0829@163.com

*通信作者简介: 龚建明(1964-), 研究员, 研究方向: 海洋油气与天然气水合物研究工作. Email: gongjianm@aliyun.com

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

晚第四纪北太平洋亚热带西部海域沉积环境演化

邹建军^{1,2*}, 石学法^{1,2}

1. 自然资源部 第一海洋研究所, 海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266061;
2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266061

黑潮是北太平洋亚热带一支重要的西边界流, 将大量温暖高盐的海水从低纬海洋带到中高纬度海域, 这对中国海和所流经区域的海洋环境、生态系统和气候产生了十分重要的影响。黑潮源自北赤道流, 沿菲律宾海北上, 经台湾东部水道进入冲绳海槽。黑潮的一个分支经对马海峡入侵日本海。在晚第四纪, 随着海平面和全球气候变化, 黑潮动力、路径以及流经区域的海洋流场和海陆格局都发生了显著变化。我们对位于黑潮主轴区和对马暖流流经区几个沉积岩心的多组参数进行了综合研究发现,

在高海平面时期, 黑潮动力变化对于塑造表层水文、深层通风以及沉积过程有着重要的影响。在冰期低海平面时期, 黑潮强度减弱, 北太平洋中层水是塑造北太平洋亚热带中层深度水体通风的一个重要机制, 碎屑物质以东亚内陆河流供给为主。在低海平面时期日本海与相邻海洋的交换受阻, 在海盆尺度上形成独特的明暗交替的层状沉积层, 并接受长江和黄河物质的输入。海平面是影响晚第四纪北太平洋亚热带冲绳海槽和日本海南部沉积过程和古环境变化的主要因素。

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 41876065; 41476056)

第一作者简介: 邹建军 (1979-), 副研究员, 研究方向: 古气候研究. E-mail: zoujianjun@fio.org.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

南黄海志留系古油藏的发现及其油气勘探意义

陈建文^{1,2}, 张银国^{1,2,3}

1. 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071;

2. 青岛海洋科学与技术国家试点实验室 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛 266071;

3. 中国石油大学(华东), 山东青岛 266580

南黄海盆地位于扬子地台东部的南黄海海域, 其南以江绍断裂为界, 通过上海隆起与东海盆地相望, 其北以千里岩断裂为界, 与千里岩隆起和海洋岛隆起毗邻。迄今为止 60 年的油气调查与勘探未在南黄海盆地获得商业性发现。近年来中国地质调查局青岛海洋地质研究所在国家海洋地质调查专项的支持下获得了大量的较高品质的反映盆地深部海相中-古生界的地震反射资料, 所钻探的 CSDP-2 井发现志留系古油藏, 表明区内发育有烃源岩, 在地质历史时期发生过大规模的油气运移并形成油气藏, 对该盆地的油气勘探具有重要的指导意义。

CSDP-2 井位于崂山隆起西部断裂相对较为发育的地区, 揭示了三叠系下统至志留系下统高家边组上段(志留系未穿)。该井发现了志留系的古油藏, 重要分布在中志留统坟头组 and 上志留统茅山组的砂岩中。主要表现为: 测、录井资料中有好的油气显示, 坟头组-茅山组砂岩中发育有大量的沥青, 单偏光显微镜下在砂岩孔隙和裂缝中可见大量的沥青, 在荧光下还可见大量的稀油沥青, 沥青砂岩段厚达 300 米。

利用真空碎样机, 提取志留系砂岩中矿物流体包

裹体中的挥发性成分, 采用气相色谱法分析其中的主要有机、无机气体成分及其含量。流体包裹体中的气体成分主要为 CH₄, 其次为含量极少的 N₂ 和 H₂, 志留系砂岩油气包裹体烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -43.3‰~-36.6‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 -34.3‰~-30.3‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 -33.8‰~-28.4‰, 显示为有机成因, 为油型气。正烷烃主要为 nC₁₄~nC₂₉, 主峰碳数以 nC₁₆~nC₁₈ 居多, 呈现出双峰态; “UCM”鼓包以及 25-降藿烷系列共存, Pr/Ph 值为 0.87~1.34。包裹体中含伽马蜡烷, 属于还原环境。 $\alpha\alpha\alpha 20\text{RC}_{27}$ 、 $\alpha\alpha\alpha 20\text{RC}_{28}$ 、 $\alpha\alpha\alpha 20\text{RC}_{29}$ 甾烷相对含量呈不对称的“V”型分布, 表明藻类等水生生物的烃源贡献大; Ts<Tm, 为成熟油气类型, 规则甾烷 C₂₇/C₂₉ 表明, 油气生源主要为藻类等低等水生生物。区域地质研究、区内油气成藏条件分析以及生物标志物和同位素特征的海陆对比表明, 其油气来源于下志留统高家边组。

上述情况表明, 区内曾发生过大规模的油气成藏过程, 下志留统高家边组烃源岩是区内中上志留统古油藏的油气来源, 南黄海海相中-古生界具有较好的油气勘探前景, 构造稳定区是下一步的勘探方向。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

不同纬度陆架沉积有机碳的地球化学特征与输运埋藏

胡利民^{1,2,3*}, 石学法^{2,3}, 乔淑卿^{2,3}, 白亚之^{2,3}, 叶君^{2,3}

1. 中国海洋大学 海洋地球科学学院 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东青岛 266100;

2. 自然资源部 第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266061;

3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266061

亚洲大陆边缘特色鲜明的气候格局、跨越不同纬度的大河输入、宽广的陆架系统和密集的人口赋予了该区沉积有机质的地球化学特征和源-汇过程具有鲜明特色。本工作基于亚洲大陆边缘源汇过程的国际合作项目, 通过实施中俄、中泰等联合科学调查航次, 围绕不同纬度近海沉积有机碳源汇过程及其动力约束机制展开研究, 选择低纬度泰国湾、中国东部陆架海和北极东西伯利亚陆架作为典型代表区, 探讨了自然过程和人类活动影响下不同纬度近海沉积有机质的地球化学特征与选择性输运扩散机制。结果表明, 热带地区具有较高的沉积物产率和有机碳输入, 受控于热带季风降雨和流域较强的侵蚀作用, 入海颗粒有机碳具有显著的季节性和高强度特点; 热带河流输入和季风驱动的动力沉积环境(如层化和沿岸流等)可促使陆源沉积有机碳发生显著的分异和向海扩散, 并在陆架形成陆源有机质的沉积中心。围绕我国东部陆架沉积有机碳“源-汇”过程与控制机制, 建立了渤、黄海沉积有机质远距离、选择性输运的概念模式, 提出了大河输入和陆架沉积动力环境的控制机制; 从有机分子水平上评估了河流输入对近海陆源有机碳埋

藏的影响, 揭示了沉积动力分选作用对长江河口-东海内陆架不同类型沉积有机碳运移和空间分异的影响机制。另一方面, 相比于中低纬陆架区, 北极/亚北极陆架周边不仅有世界级大河的输入, 而且还发育有广袤的冻土层和季节性的海冰, 使得该区域的沉积有机碳“源-汇”过程独具特色。北极东西伯利亚海西部和拉普捷夫海沉积有机碳以陆源贡献为主(平均~60%); 不同区域有机碳的沉积格局具有明显的空间异质性特征, 海岸侵蚀作用显著提高了陆架冻土碳的埋藏通量, 楚科奇海具有相对较高的有机碳埋藏效率。受水动力分选、海冰和洋流影响, 陆源沉积有机碳在向海输运过程中的降解程度不断变大。季节性海冰过程和陆源有机碳的降解等对颗粒有机碳的源汇特征及陆源贡献的评估可能有直接影响。这类高纬地区陆源冻土碳的向海释放和不同时间尺度的沉积埋藏过程对于全球碳库的稳定性、水生环境有机碳的矿化及 CO₂ 的排放等方面具有重要的气候效应。本研究有助于评估不同纬度边缘海的碳汇埋藏潜力, 揭示不同纬度海洋沉积有机碳汇差异性表征及其气候环境效应。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

西太平洋深海沉积物地层年代学研究

毕东杰^{1,2}, 石学法^{1,2*}, 黄牧^{1,2}, 李传顺^{1,2}, 于森^{1,2}, 刘建兴^{1,2}, 周天成^{1,2}

1. 自然资源部 第一海洋研究所 海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;

2. 青岛海洋试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266037

“深海富稀土沉积”, 也称“深海稀土”或“富稀土泥”, 是指产于深海盆地中的富含稀土元素的深海沉积物(稀土总量一般超过 700 $\mu\text{g/g}$), 相对富集中-重稀土元素, 是继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后发现的第 4 种深海金属矿产, 资源潜力巨大(Kato 等, 2011; 石学法等, 2021a, b)。石学法等(2021b)在全球大洋中初步划分了 4 个深海稀土成矿带, 分别为: 西太平洋富稀土成矿带、中-东太平洋富稀土成矿带、东南太平洋富稀土成矿带和中印度洋海盆-沃顿海盆富稀土成矿带。其中, 西太平洋深海富稀土沉积物稀土总量高、发育连续性好, 可能是全球富稀土沉积发育最好的成矿带之一(石学法等, 2021)。

深海富稀土沉积物地层年代学研究是理解深海稀土成矿作用的关键。作为一种远洋粘土沉积, 深海富稀土沉积物沉积速率极低, 主要发育于碳酸盐补偿深度(CCD)以下的深水盆地, 且缺乏有孔虫等钙质组分(石学法等, 2021b; Bi 等, 2021)。同时, 西太平洋深海富稀土沉积物发育层位较深, 主要位于海底之下 ~2m 以深层段(Bi 等, 2021)。上述特征造成许多测年手段均不适用, 准确建立其地层年代格架成为一大难题。

本研究选取西太平洋 1 个站位典型深海沉积物钻孔岩心(水深 5097 m, 长度 3.12 m)为研究对象,

综合使用古地磁测年、铀系测年和放射性 ^{10}Be 测年的方法准确建立了该钻孔岩心地层年代格架。测年结果显示, 该站位表层和底层沉积物的年龄分别为 0.059 Ma 和 11.63 Ma。该站岩心上、下部沉积物沉积速率存在明显变化, 显示出明显的“二段式”特征。以 ~175 cm (~1.1 Ma) 为界, 上部沉积物沉积连续, 且沉积速率较高, 为 167 cm/Ma; 下部沉积物沉积间断广泛发育, 沉积速率极低, 为 12.5 cm/Ma。此外, 马里亚纳海沟沉积物也表现出非常相似的沉积速率变化特征(Yi 等, 2020)。可见, 研究区沉积物在 ~1.1 Ma 沉积速率的剧烈变化的控制因素应该为区域性(或全球性)事件, 而非局部地形或海洋环境等因素。初步推测, 上述沉积速率的变化可能与中更新世气候转型(MPT, 1.2–0.7 Ma)事件有关。

此外, 本研究还对该钻孔深海富稀土沉积的发育层位进行了精确厘定。分析数据显示, 深海富稀土沉积发育于海底之下 184 cm 以深(~1.7 Ma 之前)的低沉积速率层段。可见, 低沉积速率是控制深海富稀土沉积发育的重要因素。一方面, 陆源碎屑、生物组分和火山碎屑物质等高沉积速率、低稀土含量组分相对含量减少, 会使稀土元素赋存矿物(鱼牙、微结核)相对富集; 另一方面, 低沉积速率会增加鱼牙、微结核与海水的时间接触, 最终导致深海沉积物可以有效富集稀土元素(石学法等, 2021)。

基金项目: 中国大洋矿产资源研究项目(编号: DY135-R2-1-01); 国家自然科学基金项目(编号: 9185209; 4210061105)

第一作者简介: 毕东杰(1992-), 博士, 研究方向: 深海稀土成矿作用研究. E-mail: dongjiebi@fio.org.cn.

*通讯作者简介: 石学法(1965-), 博士, 研究员, 研究方向: 海洋沉积学、海底成矿作用研究. E-mail: xfshi@fio.org.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

基于机器学习的南海现代沉积物物源分析

盛洁^{1,2}, 乔淑卿^{1,2*}, 石学法^{1,2*}

1. 自然资源部 第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266061;
2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266237

南海沉积物物质来源多样, 包括周边河流携带入海的陆源碎屑、生物成因的钙质和硅质物质、以火山玻璃和火山碎屑矿物为主的火山喷发物质、大气沉降物质和西太平洋进入物质等 (石学法等, 2021), 定量估计不同来源的物质对沉积通量的贡献是南海现代沉积物“源-汇”过程研究中亟需解决的重要问题 (Li 等, 2020)。目前已发展出多种物源示踪指标揭示沉积物的来源及输运过程, 包括 Sr-Nd 同位素、粘土矿物、粒度、花粉等。然而, 依靠单一指标研究物源往往具有不准确性强、量化程度低的问题, 大量的海洋沉积数据资料为利用多指标解决上述问题带来了可能与挑战 (Liu 等, 2016)。机器学习可以使计算机通过样本、类比和经验进行学习, 能够自动地发现大数据中隐含的模式、结构和关系, 已被广泛应用于自动识别、反演及综合评价等地质问题, 为海洋沉

积大数据挖掘与知识发现提供了有利工具。

本研究根据实测和搜集的数据资料, 充分考虑沉积地球化学、矿物等多元指标的物源指示意义, 确定南海现代沉积物物源分析的指标体系。研究两类物源分析方法, 对于无监督机器学习方法, 利用因子分析方法分析多指标相关关系, 根据提取的因子探讨潜在源区及各物源的相对贡献; 对于监督机器学习方法, 利用南海现代沉积物主要源区的多元指标数据构建样本数据集, 训练机器学习模型, 并根据模型评估指标来进行参数寻优, 基于最优机器学习模型对南海海区沉积物物源进行识别, 最后采用统计方法进一步获得各种不同来源物质对南海现代沉积通量的贡献。研究结果可深化对南海现代沉积物“源-汇”过程的认识, 为大陆边缘沉积模式和海洋生态环境保护等方面的深入研究提供支撑。

第一作者简介: 盛洁 (1990-), 博士后, 研究方向: 海洋沉积大数据分析. E-mail: shengjie@fio.org.cn

*通信作者简介: 乔淑卿 (1979-), 副研究员, 研究方向: 中国近海陆架沉积作用与沉积物“源-汇”过程. E-mail: Qiaoshuqing@fio.org.cn

*通信作者简介: 石学法 (1965-), 研究员, 研究方向: 海洋沉积和海底成矿作用. E-mail: xfshi@fio.org.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

帕里西维拉海盆地幔源区岩性及其岩浆过程： 来自单矿物组分的限定

袁龙¹, 鄢全树^{1,2*}, 石学法^{1,2}, 刘焱光^{1,2}, 杨刚^{1,2}

1. 自然资源部 第一海洋研究所 海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;
2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266061

自早新生代以来, 菲律宾海板块经历了复杂的构造演化, 在此期间, 菲律宾板块重要组成部分之一-帕里西维拉海盆是在古 IBM 弧后区域通过海底扩张作用 (30~17 Ma) 形成 (Mrozowski and Hayes, 1979; 石学法和鄢全树, 2013)。前人对于帕里西维拉海盆的研究主要集中在北部 (DSDP53, 54, 449, 450), 研究表明帕里西维拉海盆玄武岩具有类似于 N-MORB 的微量元素特征 (Fryer et al., 1981; Stolper and Newman, 1994) 以及类似于印度洋型 MORB 的同位素特征 (Hickey-Vargas, 1998)。虽然前人对帕里西维拉海盆进行了相关研究, 但是, 相比于西太平洋其他弧后盆地, 从帕里西维拉海盆获取到的岩石样品较少、研究程度较低, 其地幔源区性质、岩浆过程的研究较为缺乏, 对于俯冲组分的影响只是作了定性描述, 缺少相应的定量和半定量计算。

本次研究分析了帕里西维拉海盆南部两个站位玄武岩中的橄榄石、单斜辉石、斜长石以及尖晶石原位主、微量元素。结果表明, 本次研究的橄榄石具有

较高的 Fo 值 (84.12~90.18)、NiO、MnO 含量, 较低的 CaO、Zn 含量, 为岩浆成因橄榄石。单斜辉石为普通辉石以及少量的透辉石, 亏损轻稀土、Ba、Pb 及 Hf, 富集 Sr, 具有轻微的 Eu 负异常。斜长石主要为拉长石和培长石, 富集大离子亲石元素, 富集轻稀土, 亏损高场强元素, 具有明显的 Eu 正异常。CJ09-64 站位样品中的尖晶石 Cr# 范围为 0.81~0.86, Mg# 范围为 0.16~0.61, 属于铬尖晶石。模拟计算结果表明, CJ09-63 站位玄武岩为尖晶石二辉橄榄岩经 10% 左右的部分熔融程度形成, CJ09-64 站位玄武岩为石榴石二辉橄榄岩经 15%~25% 部分熔融形成。根据单矿物温度计算结果以及模拟计算, CJ09-64 站位样品中矿物的结晶顺序为橄榄石、尖晶石、单斜辉石、斜长石; CJ09-63 站位样品中斜长石和单斜辉石几乎同时结晶, CJ09-64 站位样品中存在循环晶。基于单矿物特征, 本次研究的样品具有相对较高的水含量以及较高的氧逸度, 表明其形成过程中受到了俯冲组分的贡献。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 41230960; 41322036; 41776070)

第一作者简介: 袁龙 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 海底岩石学. E-mail: 15762254356@163.com

*通信作者简介: 鄢全树 (1976-), 研究员, 研究方向: 海底岩石学. E-mail: yanquanshu@163.com

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

The interaction between South Mid-Atlantic ridge system and Saint Helena plume

Haitao Zhang^{1, 2, 3}, Quanshu Yan^{1, 2, 3*}, Chuanshun Li^{1, 2}, Xuefa Shi^{1, 2}

1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao, Science and Technology, Qingdao, Shandong 266061, China;

3. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

The ridge-hotspot interaction provides an excellent opportunity to understand deep asthenospheric mantle processes and even first-order (plate tectonic and mantle plume) geodynamical behavior (e.g., Ito et al., 2003; Georgen, 2014; Gibson et al., 2015). Globally, a significant fraction of mid-ocean ridge (MOR) systems has been influenced by adjacent mantle plumes, and meanwhile the extensional setting/lithospheric faults at MORs may anchor ascending plumes or provide a convenient channel for upward migration of plumes so that they more likely tend to flow to spreading axis (Schilling, 1991; Kincaid et al., 1995; Montagner and Ritsema, 2001). In the Atlantic Ocean, there existed several mantle plumes which have affected/are affecting the rifting to spreading process in the mid-Atlantic ridge, especially for the south Mid-Atlantic ridge (SMAR). The broad-scale pollution of the South Atlantic asthenosphere by the Saint Helena plume (about 145 Ma) occurred prior to the opening of the South Atlantic Ocean (140–118 Ma) (Channell et al., 1995; Ito and Keken, 2007; Granot and Dymant, 2015). With progressive opening northwards of the South Atlantic Ocean accompanying westward

migration of the spreading centers, the influence extents of Saint Helena plume on the SMAR system are unequivocal (Graham et al., 1996; Fontignie and Schilling, 1996; Whittaker et al., 2015; Zhang et al., 2020).

Resolving the spatial scope of hotspots-influenced SMAR regions is essential to inferring the upper mantle asthenosphere dynamics between plate tectonic and mantle plume at the first-order. Here we present new major- and trace element compositions and Sr-Nd-Pb isotopic data for SMAR basalts, showing enriched compositional characteristics relative to those plume-free SMAR MORBs (Zhang et al., 2020; 2021). These, combining with geophysical data and off-axis seamounts data, show that the spatial scope of SMAR segments influenced by Saint Helena plume (hotspot)-is bounded by the Cardno fracture zone (~14.2°S) to the north and the Trinidad fracture zone (~20.8°S) to the south. Finally, this study develops a model to depict material flow styles from Saint Helena plume to the actively spreading SMAR along a sloping rheologically boundary layer at the lithospheric bottom.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 41706060); 中国大洋协会“十三五”资源与环境项目 (编号: DY135-S2-2; DY135-S2-2-01)

第一作者简介: 张海桃 (1987-), 四川自贡人, 博士研究生, 研究方向: 海底岩石学. E-mail: zht@fio.org.cn

*通信作者简介: 鄢全树 (1976-), 研究员, 研究方向: 海底岩石学. E-mail: yanquanshu@163.com

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

Source origin and ore-controlling factors of hydrothermal sulfides from the Tianzuo hydrothermal field, Southwest Indian Ridge

Hong Cao^{1,2}, Zhilei Sun^{1,2}, Nengyou Wu^{1,2}, Wei Geng^{1,2}, Xilin Zhang^{1,2},
Libo Wang^{1,2}, Xuejun Jiang^{1,2}, Xin Li^{1,2}, Dawei Yan

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

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao, 266071, China

A newly confirmed hydrothermal sulfide ore hosted by ultramafic rocks was identified in the Tianzuo field on the Southwest Indian Ridge. In this study, detailed mineralogy, geochemistry, and stable isotope analyses were carried out to assess the source origin and mineralization of the Tianzuo field sulfide deposits. The mineralogical examination indicates that the massive sulfides recovered from the seafloor in this area exhibit multi-stage deposition features with four distinct mineralization stages. In terms of geochemistry, the deposit is characterized by high Fe (31.57–44.59 wt%), Co (up to 2400 ppm), and Ba contents (up to 47.89 ppm), and relatively low Cu + Zn (0.17–7.25 wt%) and Ni contents (3.74–30.6 ppm). These results somewhat different from the features of massive sulfides of the ultramafic-hosted ridge in the Atlantic Ocean. The elevated Ba and Co contents presumably reflect a contribution of deep gabbroic intrusions that, together with serpentinization, drove the high-temperature (~335 °C) hydrothermal vent activity in the Tianzuo field.

The Co distribution is influenced by high-temperature and high-gradient conditions apart from the basement rock. In contrast, the depletion of Ni suggests that most of the Ni-rich sulfides are concentrated in the deep stockwork mineralization, whereas the low Cu + Zn content indicates a partial influence of the depleted mantle. With regard to isotopic composition, the sulfide in the Tianzuo field shows relatively heavy in situ S isotopic values, which implies that the widely developed transform faults and episodic hydrothermal events allowed cold seawater to repeatedly rinse the entire plumbing system. In comparison, the bulk Pb isotopic composition indicates that Pb in these sulfide deposits is mainly derived from the leaching of basalts and peridotites by seawater. By integrating all of the evidence, we demonstrate that, apart from the basement rock composition, the pervasive transform faults and multistage hydrothermal activity are important factors that affect the composition of the Tianzuo field sulfide.

基金项目: 西南印度洋龙旂热液区硫化物的风化机理研究(编号 91858208); 冲绳海槽海底冷泉—热液系统相互作用及资源效应(编号: 91858208); 十三·五国家专项-南海北部 DS 等重点区水合物资源调查(编号: DD20190819)

第一作者简介: 曹红(1982-), 副研究员, 研究方向: 极端环境成岩机制研究. E-mail: caohong_qingdao@126.com

*通信作者简介: 孙治雷(1975-), 研究员

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

残余弧脊岩浆作用对俯冲带演化的启示： 以九州-帕劳脊为例

刘振轩，鄢全树*

自然资源部 第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室，青岛 266061

俯冲带作为固体地球圈层物质及能量交换的主要场所，是现代板块构造理论的重要组成。岛弧火山岩是板块俯冲的主要产物，是汇聚板块边缘研究的重点对象之一 (Stern, 2002; 徐义刚等, 2020)。研究岛弧系统将为解决如俯冲起始机制和俯冲带演化规律、壳幔物质循环以及大陆地壳增生等地球科学前沿问题提供重要线索 (Pearce 等, 2015)。西太平洋地区发育有全球巨型的沟-弧-盆体系，其中菲律宾海板块的构造演化历史是理解该沟-弧-盆体系形成演化的重要环节，是当前俯冲带研究的热点区域 (石学法和鄢全树, 2013)。

九州-帕劳脊呈南北走向贯穿整个菲律宾海板块中部，是一条岩浆与地震停止活动的残余洋内岛弧。迄今为止，对于该脊的研究以大洋钻探计划航次及一些发达国家的航次为主，已获得一些重要成果 (Savov 等, 2006; Ishizuka 等, 2011)，但对九州-帕劳脊地质演化的认识仍显不足。基于前人研究成果，以九州-帕劳脊与大东脊交点 (25°N)、与中央盆地断裂带交点 (15°N) 为界可将该脊大致划分为以下三段：北段 (九州岛-25°N)、中段 (25°N-15°N) 及南段 (15°N-帕劳群岛)。其中，九州-帕劳脊北段及南段地壳厚度约为 10~15 km，南北两段地壳结构较均一；中段地壳厚度变化大，由 20 km 骤减至 8 km，且缺失中地壳，为发育不成熟的岛弧地壳特征 (张洁等, 2012)。年代学数据显示九州-帕劳脊弧火山岩年龄集中分布于 28-25 Ma，北段较老，中、南段较年轻并缺失 32.5 Ma 以前的弧岩浆活动记录 (Ishizuka 等, 2011)。

岩石地球化学研究表明九州-帕劳脊火山岩以低钾-中钾岛弧拉斑玄武岩为代表，其北段以玄武岩、安山岩为代表，岩石演化程度较高，表现出与 TTG 相似的陆壳特征，中段及南段以玄武岩、玄武安山岩、亚碱性拉斑玄武岩为主，具有与 IBM 弧火山岩相似的元素地化特征，表明受俯冲组分的影响 (Yan & Shi, 2011)。截止目前，前人研究多聚焦于九州-帕劳脊北段，而对其中、南段的研究程度较低。未来可利用深潜器、电视抓斗和深海大洋钻探等原位取样，对九州-帕劳脊基底岩石开展系统的调查取样工作及详细的室内地球化学研究，结合地球物理学资料，可为理解古 IBM 弧及菲律宾海板块的构造演化史提供重要约束，并为揭示岛弧岩浆作用机制及残余弧脊演化的动力学机制提供重要线索。

参考文献：

- Ishizuka O., Taylor R. N., Yuasa M. et al. (2011). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(5).
- Pearce J. A., Reagan M., Petronotis K., et al. (2015). Preliminary Reports (International Ocean Discovery Program) 352. Savov I. P., Rosemary H.V., Massimo, D. et al. (2006). *Journal of Petrology*, (47), 277-299.
- Stern R. J. (2002). *Reviews of Geophysics*, 40(4), 1012.
- Yan, Q., Shi X. (2011). *Acta Oceanologica Sinica*, 30(4).
- 石学法, 鄢全树. (2013). 地球科学进展, (07), 737-750.
- 徐义刚, 王强, 唐功建, 等. (2020). 中国科学: 地球科学, 50(12): 1818-1844.
- 张洁, 李家彪, 丁巍伟. (2012). 海洋科学进展, 30(004), 595-607.

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (编号：41322036)

第一作者简介：刘振轩 (1995-)，硕士研究生，研究方向：岩石地球化学研究. E-mail: zxliu@fio.org.cn

*通信作者简介：鄢全树 (1976-)，研究员，主要从事海底岩浆活动与构造演化方面研究. Email: yanquanshu@163.com

• 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 •

Mineralogical and geochemical records of seafloor cold seepage history in the Northern Okinawa Trough, East China Sea

Zhilei Sun^{1,2*}, Hong Cao^{1,2}, Nengyou Wu^{1,2}, Wei Geng^{1,2}, Xilin Zhang^{1,2}, Libo Wang^{1,2}, Xuejun Jiang^{1,2}, Xin Li^{1,2}

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

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao, 266071, China

Cold seep carbonate represents a faithful record of the ancient methane seepage and provides a nonnegligible contribution to the global carbon reservoir. On the western slope of the Northern Okinawa Trough (NOT), a recent seafloor visualized survey has discovered widespread crust of cold seep carbonate. Here we study mineralogy and geochemistry of these authigenic carbonate to investigate source origin and reconstruct its growth history. Mineralogically, the carbonate crusts are mainly composed of micritic aragonite, with botryoidal aragonite, framboidal pyrite, and microcrystalline authigenic gypsum. Petrographic characteristic unambiguously indicates that this carbonate precipitates in relatively open systems due to a considerable rate of sulfate-dependent anaerobic oxidation of methane (AOM). Regarding geochemistry, strongly ¹³C-depleted carbon isotope values (as low as -56.1‰, V-PDB) demonstrate that the carbon in the carbonate crusts is mainly derived from biogenic methane

coupled with AOM. In contrast, the $\delta^{18}\text{O}$ enrichment (up to +2.7‰, V-PDB) suggests that the fluid flow from which carbonate precipitated is sourced from dissociation of underlying natural gas hydrates. The U-Th ages of authigenic carbonates fall in the timescale of 22.8–55.7 ka BP, consistent with the period of sea-level lowstand in the late Pleistocene. Overall, several lines of evidence of this study indicate that extensive methane was released by gas hydrate decomposition during sea level fall, consequently resulting in the precipitations of carbonate crust in the NOT. Furthermore, the obviously episodic methane seepages led to the constant accretion from the interior to the exterior within the preformed crust, ultimately inducing the carbonate blocks, slabs and crusts to be exposed on the seafloor. The existence of large-scale carbonate crusts represents a good trapper of the later released carbon especially the isotopically light methane from the deep.

基金项目: 国家自然科学基金“海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究: 来自南海东沙海域的观测与研究(编号: 42176057)”;“冲绳海槽海底冷泉—热液系统相互作用及资源效应(编号: 91858208)”; 国家专项“南海北部重点区水合物资源调查(编号: DD20190819)

第一作者简介: 孙治雷(1975–), 博士, 研究员, 研究方向: 深海矿产资源探测与环境效应评价. E-mail: zhileisun@yeah.net

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

马里亚纳海沟南坡锰结核地化特征及 对俯冲板块锰元素循环的启示

李季伟*, 李玲, 彭晓彤

中国科学院 深海科学与工程研究所, 海南三亚 572000

俯冲带系统是地球上地质活动最为激烈、频繁的地质环境之一, 对全球金属元素循环有重要影响。俯冲带海沟的沉积环境受火山灰沉积的影响, 而且还表现出持续的水-岩化学交换, 有大量的铁锰等金属元素释放。然而, 海沟沉积环境中 Mn 元素地球化学循环过程及驱动机制一直成谜。2016 年, 中国首次海斗深渊科考航次期间, 从马里亚纳海沟南坡采集到了铁锰结核, 它是海沟沉积环境 Mn 元素循环的重要信息载体。本次研究利用地球化学和地质微生物学手段, 分析海沟结核地球化学、矿物学特征及沉积物的微生物群落组成, 以此探讨了海沟结核的成因机制。全岩地球化学表明, 海沟结核的特点是高锰/铁比率, 同时生长速度很快。我们推测结核中锰有两个来源, 即海沟沉积物中的火山灰蚀变和俯冲板块海底的热液流体活动排放。原位微区地球化学数据表明, 单体结核的生

长过程中从内到外存在着三类纹层, 并呈韵律性交替变化。第 I 型, 位于结核核部, 以高 Mn/Fe 值 (>20) 和 Cu、Ni 富集为特征, 具高增长率 (52.19~3571.73 mm/Myr), 由该俯冲板块上热液流体释放沉淀而成; 第 II 型, 位于结核外部的纹层, 以低 Mn/Fe 比值 (0.01~2.5) 和 Ti、Si 富集为特征, 具较低的生长速度 (4.54~9.86 mm/Myr), 源于水成成因; 第 III 型, 位于结核外部纹层, 具有中等锰/铁比值 (2.5-15.0) 和生长速率 (12.40~18.93 mm/Myr), 金属元素来源于低氧间隙水, 为成岩成因。16S ribosomal RNA gene 研究表明, 结核沉积物中的微生物群落中富集铁锰氧化还原相关的微生物 (*Shewanella* 和 *Colwellia*), 与相邻参照沉积物细菌群落结构有很大差异。综合以上地球化学和地质微生物学的数据, 我们推导了海沟铁锰结核生物成因及 Mn 循环的地球化学概念模型。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

深海极端环境流体-岩石相互作用的激光拉曼光谱 原位探测与实验室模拟技术

张鑫^{1,2*}, 席世川^{1,2}

1. 中国科学院 海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室 深海极端环境与生命过程研究中心, 山东 青岛 266071;

2. 中国科学院大学, 北京, 101408

激光拉曼光谱技术是一种无损, 非接触的快速检测技术, 近年来已被广泛用于深海极端环境原位探测。本文首先拟综述针对热液、冷泉流体组分和理化参数建立的拉曼定量分析方法以及诸多原位探测应用实例。随后介绍基于上述对流体相态、组分定量分析和矿物组分和结构建立的激光拉曼光谱分析新方法, 以及激光拉曼光谱技术在原位探测深海极端环境自生矿物中形成演化中的应用, 以期深化拉曼光谱技术对矿物结构

和组分的分析能力, 阐述激光拉曼光谱技术对原位探测深海极端环境流体-岩石相互作用的启示。最后本文拟展望未来拉曼光谱技术在深海流体与岩石相互作用过程中的发展趋势, 拟通过升级现有的激光拉曼原位探测系统, 引入表面增强拉曼、长期多通道拉曼等技术, 提高激光拉曼光谱探测技术的检测限和应用能力, 并在深海开展流体-岩石相互作用过程的原位监测和原位可控实验, 以期实现“将实验室搬到海底”的设想。

基金项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室创新团队建设资助项目(编号: MGQNLN-TD201904); 国家自然科学基金(编号: 41822604); 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目(编号: 92058206)

第一/通信作者简介: 张鑫(1981-), 研究员, 研究方向: 深海原位探测技术研发与科学应用. E-mail: xzhang@qdio.ac.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

马里亚纳海沟海底活跃的生物硅再循环和反风化作用

罗敏*, 李维鼎, 陈多福

上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306

硅(Si)是地壳中丰度第二的元素,通过生物泵、硅酸盐风化和反风化等过程参与了全球碳循环,进而影响气候变化。海洋中以硅藻为主体的浮游植物死亡后以颗粒态生物硅形式向深海输送。据估计,大约有1/3的生物硅被再循环进入海水,剩余部分进入沉积物。故生物硅在海底沉积物中的再循环和埋藏是海洋Si收支的重要组成部分。沉积物中生物硅与金属阳离子结合生成自生粘土矿物、同时伴随碱度消耗和CO₂生成的过程称为反风化作用。它被认为在调节地质历史时期海水化学组成和海洋碳、硅循环以及气候变化中扮演着重要角色。

沉积物中Si收支的一个关键科学问题是:有多少生物硅被再循环进入海水和最终被埋藏在沉积物中?已有研究表明,在热带河口和三角洲含生物硅沉积物中自生粘土矿物可以在年际尺度快速形成。据估计,大陆边缘沉积物每年约有5 Tmol的生物硅转化为自生粘土矿物被埋藏。但是,关于深海沉积物中的生物硅早期成岩作用的了解还十分有限。我们对采集于马里亚纳海沟水深介于~5800至10954米的5根沉积物柱样开展生物硅含量、孔隙水硅酸含量(DSi)以及稳定硅同位素组成($\delta^{30}\text{Si}$)分析测试,并结合反

应-运移模型,旨在定量揭示马里亚纳海沟沉积物Si循环过程。研究发现,沉积物岩性主要为棕色远洋粘土,其中MBR05和MBR06发现*Ethmodiscus rex*(*E. rex*)硅藻席沉积,海沟轴部MBR02虽未见硅藻席沉积,但生物硅含量仍可达20%,另外2根柱样沉积物均不含生物硅(MBR03和MBR04)。孔隙水 $\delta^{30}\text{Si}$ 和1/Si相关图显示3个含有生物硅的柱样均有自生粘土矿物形成的证据。*E. rex*硅质碎片溶解后,孔隙水 $\delta^{30}\text{Si}$ 应该呈现海水和*E. rex*的 $\delta^{30}\text{Si}$ 混合特征,但是由于自生粘土矿物形成优先利用²⁸Si,使得孔隙水 $\delta^{30}\text{Si}$ 升高。数值模拟结果表明,在生物硅含量较低和碎屑组分含量较高的海沟轴部站位(MBR02),生物硅溶解和自生粘土矿物形成的深度积分速率最高,表明沉积物中碎屑组分的多少控制了生物硅的早期成岩过程,这是因为沉积物自生粘土矿物形成不仅需要Si,还需要碎屑组分供应的金属阳离子(如Al、Fe等)。模拟结果还表明,约40-70%生物硅溶解的Si被自生粘土矿物形成捕获,有效促进了生物硅在沉积物中的转化和埋藏。研究成果升华了对深海/深渊沉积物Si以及相关元素循环的认识,为完善海洋Si收支提供重要数据支撑。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

南海典型沉积环境中 Ag 的分布及其意义

徐利强^{1,2*}, 江万鹏¹, 张一辉¹, 吴礼彬³

1. 合肥工业大学资源与环境学院, 合肥 230009;
2. 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;
3. 天津大学地球系统科学学院, 天津 300072

银 (Ag) 是一种典型的重金属元素, 能够随食物链生物放大, 具有一定的生物毒性, 但有关海洋沉积环境中 Ag 的分布及其控制因素的研究目前还极度缺乏, 这在一定程度上制约了我们对 Ag 元素生物地球化学循环的认识。本研究通过分析南海典型沉积环境中 Ag 的分布, 发现其在西沙群岛生物沉积层和上升流区海洋沉积物中的含量均较高, 且在千年级尺度

上具有相当大的变化幅度。岛屿沉积中较高的 Ag 含量沉积记录, 与海鸟活动历史具有较强的关联性。海鸟活动是西沙珊瑚礁岛屿上 Ag 元素分布的控制性因素。与之相比, 上升流海洋沉积物中 Ag 的分布可能与海洋生产力的变化有关, 且与钙 (Ca) 的埋藏过程存在高度的一致性。本研究有助于进一步理解 Ag 元素的生物地球化学循环。

基金项目: 黄土与第四纪地质国家重点实验室 (批准号: 黄土与第四纪地质国家重点实验室)

第一作者简介: 徐利强 (1984-), 男, 副教授, 研究方向: 海洋地球化学、生态环境演化. E-mail: xlq@hfut.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

太平洋海山富钴结壳稀土元素和铂族元素的赋存状态与来源

高晶晶^{1,2}, 刘季花^{1,2}, 张辉^{1,2}, 闫仕娟^{1,2}, 汪虹敏^{1,2}

1. 自然资源部第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061;

2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

富钴结壳是一种重要的大洋海底矿产资源, 主要由铁、锰氧化物和氢氧化物组成, 分布于最小含氧带 (OMZ) 以下碳酸盐补偿深度 (CCD) 以上, 水深 1500-4000m 的海山、海底高地及岛屿斜坡上。富钴结壳富含 Co、Ni、Cu、稀土元素 (REE) 和铂族元素 (PGE) 等多种战略金属, 具有巨大的开发潜力和经济价值。随着对太平洋海山富钴结壳调查和研究的不断深入, 其资源评价和成矿机制研究已不仅限于主要成矿元素 (Mn、Fe、Co、Ni、Cu), 而伴生成矿元素 (REE、PGE、Mo、Te) 也纳入这一评价体系中。虽然富钴结壳的研究取得了很多成果, 但就伴生成矿元素而言, 其研究程度则相对薄弱, 主要体现在以下两个方面: (1) 目前有关富钴结壳伴生成矿元素的报道, 大部分是针对全岩样品元素地球化学特征的研究, 尚无权威性关于层位样品稀土和铂族元素赋存状态的研究报道; (2) 富钴结壳伴生成矿元素超常富集, 但目前国内外对其物质来源和富集机制研究仍无最终定论, 这限制了富钴结壳资源综合评价和选矿工艺的进展。

为揭示太平洋海山富钴结壳伴生成矿元素的赋存状态和来源, 本文选取西太平洋麦哲伦海山群富钴

结壳样品为研究对象, 利用等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定其主、微量元素, 探讨了稀土和铂族元素的赋存状态和来源。研究表明: (1) 富钴结壳的稀土和铂族元素明显富集, 轻稀土元素含量明显高于重稀土元素, 呈现 Ce 正异常而 Eu 无异常, 具有 Ce 富集特征。而铂族元素中 PPGE 含量明显高于 IPGE, 表现出 Pt 正异常而 Pd 负异常, 具有 Pt 富集而 Pd 亏损特征。老壳层中稀土和铂族元素含量明显高于新壳层, 推断与老壳层发生磷酸盐化作用有关。(2) 富钴结壳的稀土元素赋存状态结果显示, 新壳层的稀土元素主要赋存于铁氧化物相中, 老壳层的稀土元素主要赋存于残渣态中。铂族元素赋存状态结果显示, 新壳层和老壳层的铂族元素均主要赋存于铁氧化物相中, 残渣态对铂族元素也具有一定的富集作用。(3) 西太平洋麦哲伦海山群富钴结壳是水成沉积成因, 稀土和铂族元素的主要来源于海水。推测海水中稀土和铂族元素跟随磷酸盐组分共同沉淀, 通过铁氧化物胶体粒子的吸附作用进入富钴结壳, 从而导致稀土和铂族元素的富集。该研究对于揭示太平洋海山富钴结壳成矿作用理论具有一定的参考价值。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

塔里木盆地上震旦统早期微生物白云岩古海洋环境记录

张岩^{1*}, 朱光有¹, 刘金城², 李茜¹, 艾依飞¹, 段鹏珍¹

1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083

塔里木盆地上震旦统奇格布拉克组微生物白云岩分布广泛, 不仅是深层/超深层油气的潜在勘探目标, 还是古海洋环境演化的良好记录者。本研究对塔里木盆地西北部阿克苏地区西沟剖面奇格布拉克组底部微生物岩进行了详细的岩石学和地球化学研究, 旨在了解其沉积期古海洋环境。所研究的白云岩主要包括藻凝块石白云岩、泡沫绵层石白云岩和(残余)晶粒白云岩三种不同的岩相类型; 其地化参数受成岩

作用和陆源碎屑影响微弱, 记录了一个全球可追溯的 $\delta^{13}\text{C}$ “正漂移”及埃迪卡拉缺氧背景下的有氧波动; $\text{Mo}_{\text{EF}}/\text{U}_{\text{EF}}$ 、 U/Th 、 $(\text{Cu}+\text{Mo})/\text{Zn}$ 、 $\delta^{57}\text{Fe}$ 指示亚氧环境, Sr 、 REE 含量、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 指示增强的风化作用, $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 TOC 指示增强的生产力水平; 整体上, 奇格布拉克组底部微生物白云岩沉积过程中, 风化通量的增加, 触发了海洋氧化作用, 进而造成海洋初级生产力和有机碳埋藏的增加。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

蓝田生物群促进了埃迪卡拉纪深海的氧化： 来自钒同位素和钡同位素的证据

隋佩珊, 卫炜, 张少兵*

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中国科学院壳幔物质和环境重点实验室 安徽合肥 230026

埃迪卡拉纪是地质历史时期环境和生物演化的重要阶段, 见证了雪球地球结束和复杂宏体多细胞生物的出现和与辐射。其中, 发现于皖南蓝田组二段黑色页岩中的蓝田生物群 (~630–580 Ma) 是目前已知最古老的宏体多细胞生物群, 其中部分化石可与现代刺细胞动物和蠕虫动物相比较。海洋氧化还原状态变化可能是蓝田生物群出现与演化至关重要的因素。但是, 由于一些氧化还原指标的局限性, 目前学界对该时期海洋氧化还原状态具体的时空演化存在争议。钒同位素是新近发展的氧化还原指标, 海相页岩中的钒同位素组成与上覆水体的氧化程度密切相关, 因此可定量示踪短时间尺度下海洋整体氧化程度的快速变化。海相页岩中非碎屑钡同位素组成受控于表层海水有机质的形成与输出, 因此其钡同位素组成可示踪海

洋古生产力变化。

我们分析了皖南蓝田剖面埃迪卡拉系蓝田组二段黑色页岩 (ca. 600 Ma) 的 V 同位素 ($\delta^{51}\text{V}$) 和钡同位素 ($\delta^{138}\text{Ba}$) 组成。根据 $\text{Mo}_{\text{EF}}-\text{U}_{\text{EF}}$ 相关性及 Fe 组分数据确定了样品的局部沉积环境, 利用不同环境下 V 沉积过程的同位素分馏重建了该时期广海的 V 同位素组成 ($\delta^{51}\text{V}_{\text{OSW}}$) 变化。结果显示, $\delta^{51}\text{V}_{\text{OSW}}$ 值 (平均值 -0.22%) 明显低于现代海洋的 V 同位素值, 表明该时期广海的氧化程度较低。Fe 组分数据表明蓝田生物群形成于局部氧化还原环境波动的水体之中, 随着水体硫化程度减弱, $\delta^{138}\text{Ba}$ 值从 -0.30% 升高到 $+0.23\%$, 表明生产力大大提高。由此, 我们推测埃迪卡拉纪 ~600Ma 广海的氧化程度较低, 蓝田生物群早期动物的出现和辐射可能使得局部水体硫化程度减弱。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

南海琼东海域沉积物重金属元素时空分布特征及环境意义

陈卓^{1,2}, 吴礼彬^{3*}, 徐利强⁴, 刘晓东^{1,2*}

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院 极地环境与全球变化安徽省重点实验室, 合肥 230026;

2. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽合肥 230026;

3. 天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072;

4. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥 230009

重金属是一类持久性有毒无机污染物, 具有易积累、高毒、难以降解等性质。研究海洋沉积物中的重金属开展, 不仅可以揭示相关海域沉积物的源汇过程, 还可以重建重金属污染历史, 进而了解人类活动对海洋生态环境的影响。目前, 将海洋沉积物中元素含量的时间序列变化和空间分布规律结合起来的综合性研究, 还比较缺乏。本研究测定了海南岛东部陆架 4 根沉积物岩芯 (按离陆地由近及远分别编号为 C1、C2、C3 和 C4) 的微量和常量元素含量, 并结合理化性质分析结果, 分析了元素的地球化学分布特征和来源, 探讨其环境意义。从空间分布上看, 沉积物的元素含量与其离岸距离密切相关。Cu、Pb、Zn、Rb、SiO₂、K₂O、Al₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃ 和 MnO 受陆源影响较明显, Ba、Sr、MgO、CaO 和 P₂O₅ 受海洋源的影响较大。此外, 一些重金属的高浓度可能与沉积物粒径和人为干扰等其他因素有关。通过聚类分析、相关性分析和主成分分析等统计分析得出, 沉积

物中金属的浓度主要受陆源碎屑输入、海洋源输入和氧化还原条件的影响。由于地理位置的不同, 四根沉积岩芯受到不同程度的物源叠加效应影响。C1 和 C2 的金属元素主要来源于陆源碎屑的输入, C3 和 C4 受海洋源和氧化还原沉积环境的影响较大。从时间变化上看, Cu、Zn、As、Pb、Ni 和 Cr 的浓度从底层到表层逐渐升高, 而 Sr、Ba 和 CaO 的浓度呈下降趋势。除 Sr 和 Ba 外, C2、C3 和 C4 的表层沉积物中重金属含量普遍较高, 这很可能与逐渐增强的人类活动有关, 尤其与海南岛近些年来的经济社会的快速发展密切相关。对于 As 元素, 其浓度升高和富集不受沉积物粒径控制, 且 As 在沉积物中的迁移能力较弱, 但对人类源和沉积环境变化较为敏感。富集系数和地累积指数数据显示研究区的 As 和 Cr 等重金属元素总体污染较轻。本研究从空间变化和时间演化的角度综合评估人类活动对琼东海域生态环境的影响, 为更好地保护海洋环境提供科学依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41976191); 中国科学院战略重点研究项目 (批准号: XDB4000000)

第一作者简介: 陈卓 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: sa20007114@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴礼彬 (1992-), 讲师, 研究方向: 同位素地球化学研究. E-mail: wulibin@tju.edu.cn

刘晓东 (1974-), 教授, 研究方向: 环境地球化学研究. E-mail: ycx@ustc.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

海洋砂质沉积物中的“地化铁电池”及其对磷循环的影响

周哲^{1, 2*}, 杨守业¹, 张亚雷³, Susann Henkel², Sabine Kasten², Moritz Holtappels²

1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092;

2. Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research, Germany 27570;

3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

砂质沉积物覆盖了全球 50-60% 的大陆架面积, 是边缘海中有有机碳矿化和营养元素循环的重要场所。其有着较高的孔隙率, 孔隙水可快速移动并造成沉积物中频繁的氧化还原条件变化, 同时改变铁等氧化还原敏感元素的生物地球化学过程。目前我们对于砂质沉积物的早期成岩过程仍缺乏深入的认识。本研究针对德国北海的海岸带砂质沉积物, 结合沉积物培养实验和传统的短柱中地球化学记录分析, 探究氧化还原条件变化对碳、铁、磷等关键元素循环的影响。我们利用过流式反应器 (flow-through reactor) 来模拟砂质沉积物中孔隙水的移流 (advection), 并在不同氧化还原条件下培养新鲜的沉积物, 同时追踪孔隙水主要地球化学指标 (e.g. O_2 、DIC、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、P) 及固态的变化。我们发现厌氧条件下有机碳矿化的平均速率比有氧条件下慢 12 倍。在氧化还原条件转换过程中, 三价铁做为主要的电子受体参与了有机碳的矿化。

且在 34 天的缺氧孵育期间, 发现 Fe(III)羟基氧化物是主要的电子受体。在大量 Fe^{2+} 释放到孔隙水之前, 测量了固相中大量还原的 Fe (表示为 Fe(II)), 并且在整个缺氧培养过程中, 大部分还原的 Fe (~96%) 保留在固相中。通过自生含 Fe(II) 矿物的形成或吸附, 保留在固相中的 Fe(II) 在暴露于 O_2 时很容易被再氧化。过量的 P 释放 (除了 OM 再矿化)

在缺氧培养开始时开始, 并在 Fe^{2+} 释放后加速, P/ Fe^{2+} 比率恒定为 0.26。缺氧培养 34 天后, 孔隙水重新充氧, >99% 的释放 P 通过 Fe^{2+} 氧化共沉淀 (所谓的“ Fe^{2+} 幕”)。我们的结果表明, 固相中的 Fe(III)/Fe(II) 在动态孔隙水平流下可以作为相对固定和可充电的“氧化还原电池”。由于氧化还原条件的频繁振荡, Fe “氧化还原电池” 是可渗透沉积物的特征, 并且在沿海 OM 周转中起着重要作用。我们还表明, 在 Fe^{2+} 释放之前释放的 P 可以逃脱孔隙水平流中的“ Fe^{2+} 帷幕”, 从而可能增加可变氧化还原条件下可渗透沉积物的净底栖 P 外排。酸性有机分子大多具有共同的特征, 即含有酸性官能团羧基。故为探究具有羧基的生物有机分子对文石型碳酸钙生物矿化过程的影响, 我们选取了文石(110)生长面为研究对象, 利用液相原子力显微镜研究了它们在不同浓度的丁二酸 (SUC) 中的溶解行为。研究结果表明: (1) 文石(110)面的溶解形貌和速率受 SUC 特定位点作用调控; (2) [111] 和 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 台阶的形成受动力学控制; (3) 文石(110)面的溶解速率与 SUC 浓度成正相关, 这归因于 SUC 中的羧基与矿物表面 $\equiv Ca^+$ 的络合作用。这些研究结果揭示出 SUC 中的羧基与文石(110)生长面之间的界面作用关系, 为我们认识文石型碳酸钙的生物矿化提供了新视角。

基金项目: 矿物学 (41825003)

第一作者简介: 唐红梅 (1992-), 助理研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: tanghongmei2018@163.com

*通信作者简介: 鲜海洋 (1991-), 助理研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

末次冰期以来巽他陆架陆源沉积的地球化学记录 及其对海平面变化的响应

王辉¹, 李超^{1,2*}, 陈俊飞¹, 贾国东^{1,2}, 杨守业^{1,2}

1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092;

2. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

末次冰期低海平面时期巽他陆架暴露对冰期时周边岛屿的物质运输和碳的埋藏具有重要贡献, 巽他陆架研究的主要争论和关键问题之一是如何区分沉积物来源和信号传递机制。本文通过分析巽他陆架陆坡 17964-3 钻孔末次冰期以来钻孔沉积物主微量元素和 Sr-Nd-U 同位素组成, 揭示南海南部末次冰期以来陆源沉积的地球化学特征记录及其控制因素。结果显示钻孔上部全新世以来沉积记录的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7267 ± 0.0005 (1σ , $n = 19$), ϵ_{Nd} 为 -10.8 ± 0.1 (1σ , $n = 19$), 而下部末次冰期晚期沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7243 ± 0.0009 (1σ , $n = 28$), ϵ_{Nd} 为 -10.0 ± 0.4 (1σ , $n = 28$), 表明钻孔全新世与末次冰期同位素存在明显的差异。结合巽他陆架周围河流现代河流沉积物 Sr-Nd 同位素端元特征, 我们认为钻孔区域在高低海平面变化过程中沉积物有不同的物质来源。过去 23 kyr 以来巽他陆架的沉积环境演化可分为 3 个阶段: (1) 23.0~18.0 kyr, 该阶段对应于低海平面时期, 陆架暴露, 钻孔靠近古巽他河口, 来自暴露陆架较低 ϵ_{Nd} 值的沉积物被古巽他河冲刷输送至钻孔处; (2) 18.0

~11.8 kyr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值逐渐升高而 ϵ_{Nd} 值逐渐降低对应于海平面快速上升期, 古巽他河中下游迅速被海水淹没, 陆架向钻孔区输送的物质减少; 周边岛屿河流 (主要为湄公河) 输入的物质占比持续增加; (3) 11.8 kyr 以来, 随着海平面继续上升及东亚夏季风和洋流的影响, 湄公河输入更多的物质到钻孔处, 此时钻孔沉积物表现为更负的 ϵ_{Nd} 值。另一方面, 我们还根据钻孔沉积物碎屑组分 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) 定量计算了沉积物的搬运时间计算结果显示钻孔沉积物在 23 ~ 11.8 kyr 时期由于陆架物质的加入沉积物搬运时间较长 (约 700 ~ 300 kyr), 暗示了陆架区对沉积物的滞留作用。而在 11.8 kyr 以来期间输入沉积物的搬运时间逐渐减少 (约 300 ~ 100 kyr), 与河流输入了部分新鲜沉积物相吻合, 进一步证实了对钻孔沉积物来源的推断。本文对巽他陆架陆坡钻孔沉积物来源的研究说明, 沉积物搬运和沉积模式主要受海平面变化、冰期陆架暴露和南海表层洋流的共同影响, 该结论有助于我们对巽他陆架物质循环和古环境演化的进一步认识。

基金项目: 晚更新世以来巽他陆架暴露对沉积物运输模式和风化沉积记录的影响 (42076063)

第一作者简介: 王辉 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 海洋沉积地球化学. E-mail: hw20@tongji.edu.cn

*通信作者简介: 李超 (1983-), 副教授, 研究方向: 海洋沉积地球化学. E-mail: cli@tongji.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

多硫稳定同位素方法优化及其甲烷示踪

于晓晓^{1*}, 林莽¹, 刘建兴², 刘喜停³, 石学法², 韦刚健¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 自然资源部第一海洋研究所 海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061

3. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100

甲烷是仅次于二氧化碳的第二大温室气体, 且其气候变暖效应是二氧化碳的 23 倍。沉积物是甲烷在地球表生环境中最大的储库, 并主要以可燃冰的形式保存, 可燃冰形式甲烷的迅速排放可能诱发了地质历史时期冰期的终结 (新元古代雪球地球和新世-中新世冰期) 和极热事件的出现 (二叠-三叠和古新世-始新世事件)。然而, 事实上, 现代甲烷通量观测数据和计算模型表明, 深海可燃冰的泄露对大气甲烷通量的贡献不超过 0.5%。与之相反的是, 陆架以及淡水的甲烷排放贡献了目前全球约一半的甲烷排放通量, 占自然界总甲烷排放量的 98% 以上。但其在地质历史时期上的甲烷排放却没有受到过重视, 这其中很重要的因素是缺少可以指示浅水和淡水沉积物甲烷排放的地球化学指标。前人研究表明, 胶黄铁矿 (Fe_3S_4) 具有指示浅水和淡水沉积物甲烷排放的潜力, 该强磁性的铁硫化物通常发现于冷泉、陆架和河

湖相沉积物中, 并且相对地球化学指标而言具有易于检测的特点, 但其形成机制和形成环境尚存在很大争议, 严重阻碍了胶黄铁矿的地质应用。为解决胶黄铁矿甲烷示踪中存在的问题, 我们开发和优化了多硫稳定同位素技术, 并选择了南黄海陆架的胶黄铁矿层位研究对象, 对其黄铁矿进行了多硫同位素研究。研究结果表明: (1) 利用液氮对氦气进行纯化, 能够有效降低载气的污染, 提高多硫稳定同位素的精准度, 特别是 $\Delta^{36}\text{S}$ 的精度; (2) 低 $\Delta^{33}\text{S}$ 重黄铁矿通常伴随高黄铁矿含量, 指示硫化环境; (3) 高 $\Delta^{33}\text{S}$ 重黄铁矿与低黄铁矿含量指示甲烷化环境; (4) 胶黄铁矿形成于甲烷化环境, 连续沉积的胶黄铁矿层可以指示沉积物中的甲烷排放到上层水体。这些研究结果证实了胶黄铁矿形成于甲烷化环境, 为我们评估地质历史时期的甲烷排放, 特别是近岸和淡水的甲烷排放提供了更加可靠的限定。

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究计划 (ZDBS-LY-DQC035)

第一作者简介: 于晓晓 (1989), 博士后, 研究方向: 高维稳定同位素/海洋沉积地球化学. E-mail: yuxiaoxiao@gig.ac.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

红河河口沉积物 Sr-Nd 同位素组成特征和物源示踪的应用

李超^{1*}, 段知非¹, 段晓勇², 印萍², 杨守业¹

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

南海作为我国最大的边缘海,其周边发育了众多大型河流,如珠江、红河和湄公河等。然而,对于这些河流入海物质在南海的分布特征和影响范围,不同学者根据不同地质学指标获得的认识还存在一些争议。其原因之一,是这些河流入海物质的端元特征不够清晰。以黏土矿物组合特征为例,珠江沉积物高岭石含量较高,而红河和湄公河的四种黏土矿物含量相近,难以进一步区分。Sr-Nd 同位素是较可靠的沉积物地球化学示踪指标,但目前已报道湄公河流域 Sr-Nd 同位素资料较少;且基于已有数据,三条河流沉积物的 Nd 同位素特征类似,使之无法成为可靠的物源示踪指标。

本文分析了河口及岸外 27 个沉积物样品的 Sr-Nd 同位素特征,结果显示样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 范围是 0.7268 ~ 0.7346, ϵNd 的变化范围是 -12.5 ~ -11.2。在此基础上,本文结合已发表红河流域沉积物 Sr-Nd 数据,进一步探究红河沉积物 Sr-Nd 同位素的影响因素。研究发现红河河口沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与平均粒径以及 $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ 具有显著的相关性,而 ϵNd 则与

上述指标不具有相关性,暗示粒度分选可能通过控制斜长石等矿物的含量对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 造成影响。因此,在应用 Sr 同位素探究南海北部沉积物来源时,应注意粒度分选和样品矿物组成差异对 Sr 同位素的影响;相比之下,沉积物 Nd 同位素组成特征受样品差异的影响更小。

目前已报道的湄公河 Nd 同位素调查主要集中于河口地区,范围是 -10.8 ~ -9.9。而已报道红河 Sr-Nd 同位素的调查则分布在流域不同河段,其 Nd 同位素明显受到不同支流输入的影响,变化范围是 -13.1 ~ -10.4。对于红河河口地区沉积物,其 Nd 同位素变化范围显著小于流域内样品,反映其对整个流域样品较好的混合均一化过程,更能代表红河入海物质的基本特征。而且,红河河口地区沉积物 Nd 同位素与湄公河河口沉积物 Nd 同位素相比有较明显差异,因而使用河口地区沉积物 Nd 同位素特征作为其入海河流沉积物的端元特征,可以对红河和湄公河沉积物作出较理想的区分,从而对未来探讨红河入海沉积物的影响范围创造重要的先决条件。

基金项目: 晚更新世以来巽他陆架暴露对沉积物运输模式和风化沉积记录的影响 (42076063)

第一作者简介: 李超 (1983-), 副教授, 研究方向: 边缘海沉积地球化学. E-mail: cli@tongji.edu.cn

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

深海锰结核与结壳成矿的古环境约束研究

蒋晓东¹, 孙晓明², 赵翔宇³, Andrew P. Roberts⁴, James R. Hein⁵, 刘青松⁶

1. 环境科学与工程学院, 广东工业大学, 广州;

2. 海洋科学学院, 中山大学, 珠海;

3. 海洋科学学院, 上海交通大学, 上海;

4. School of Earth Science, Australia National University, Canberra, Australian;

5. U.S. Geological Survey, PCMSC, Santa Cruz, CA, USA;

6. 海洋科学与工程系, 南方科技大学, 深圳

深海关键金属成矿研究不仅是 21 世纪地球系统科学研究的重要前沿课题,也是关乎我国战略性矿产资源安全的国家重大需求。锰结核与结壳是其中最具代表性的一种,富含铂、钴、稀土等多种关键金属,广泛分布于全球各个海域,尤其在我国的太平洋经济专属区,关键金属品味高、可开采潜力巨大,因此开展相关研究对国防科技的发展和国家深海计划的推动具有重要意义。锰结核与结壳中关键金属的富集与海洋生物地球化学循环息息相关,而该循环过程受到全球环境气候变化的显著制约。因此,深入、系统地研究生物地球化学循环和环境气候约束是厘清锰结核与结壳成矿机制的关键。申请人近十年来围绕“深海锰结核与结壳成矿机制”这一主题,基于地球系统

科学思想,以学科交叉为特色,综合高精度岩石磁学、地球化学、分子生物学和高分辨显微学等手段对西太平洋锰结核与结壳进行了深入研究。取得如下三部分成果:

1) 聚焦微观,揭示了微环境生物地球化学循环在结核结壳元素富集中的关键作用。

2) 构建方法,提出了生物磁铁矿的定量化方法,在此基础上厘定了它的环境响应机制,为利用环境磁学方法进行环境气候演化研究提供了新的技术手段。

3) 放眼宏观,基于生物地球化学循环的元素富集机制,应用新构建的方法,揭示了环境气候变化对深海锰结核与结壳成矿的控制作用。

· 专题 16: 海洋地球化学与海底成矿作用 ·

深海沉积物稀土元素特征及对我国稀土资源的思考

邓希光, 何高文, 杨胜雄, 任江波, 王海峰
王汾连, 朱克超, 刘永刚, 杨永, 韦振权

自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州, 511458

稀土作为极其珍贵的战略资源和工业维生素, 在航空、航天、电子信息、钢铁、有色金属、机械制造、石油化工等行业用途广泛。稀土元素对于旨在减少污染和温室气体排放的绿色技术生产(可充电电池、紧凑型荧光灯和高功率密度电机)也非常重要

陆地稀土资源储量巨大, 主要储量国为中国、澳大利亚、俄罗斯、美国、巴西、加拿大和印度等, 截至 2018 年全球共有稀土储量 1.2 亿吨, 我国是稀土储量大国, 有 4400 万吨, 占比 38%。世界上稀土主要生产国也是中国, 2018 年全球稀土矿产品产量约 17 万吨, 中国产量约 12 万吨, 占 70%; 全球稀土冶炼分离产量约为 14.6 万吨, 其中中国产量 12.5 万吨, 约占 86%。同时我国也是稀土消耗大国和出口大国。

日本加藤泰浩等(2011)对太平洋海盆深海软泥进行了广泛的调查研究, 认为在深海太平洋存在大量的富稀土深海软泥, 所蕴含的稀土资源数量为目前陆地已发现稀土资源量的 1000 倍, 引起了世界科学界和矿业界的极大关注。2012 年日本发现南鸟岛附近海域采集的深海泥存在高浓度稀土矿床; 并于 2013 年 1 月继续取样分析, 进一步确认了南鸟岛附近海域

深海泥存在高浓度的稀土含量(平均浓度 1100×10^{-6} , 最高浓度 6500×10^{-6})。从而使海洋中的稀土资源提到很重要的地位。目前在深海矿产资源中除深海沉积物含丰富的稀土资源外, 深海中的多金属结核、富钴结壳中也含有丰富的稀土资源。其中全球富钴结壳稀土元素含量(ΣREE)为 $1047\text{-}3897 \times 10^{-6}$, 平均含量为 1854×10^{-6} ; 多金属结核稀土元素含量为 $313\text{-}1884 \times 10^{-6}$, 平均为 978×10^{-6} 。这样深海稀土资源可能会引发未来新一轮的蓝色圈地运动争夺大战。从深海沉积物稀土的地球化学特征来看, 与我国南方离子吸附型稀土矿相似, 富中重稀土元素。

虽然我国稀土资源丰富, 随着国际上其他国家离子吸附型稀土矿的发现, 我国稀土资源优势地位逐渐降低。现在深海稀土资源的发现也加剧了国际上对我国稀土的打压, 同时日本在 2022 年开始进行深海稀土资源的试开采, 使得我国稀土的优势地位进一步降低。如何才能扭转这种趋势, 维护我国稀土资源的主权地位, 需要跟踪深海稀土资源开发动态, 做好开发深海稀土资源的准备, 同时也应做好我国南方离子吸附型稀土资源开发的转型升级和环境保护, 实现绿色开发。