

控制铁锰结核地球化学特征的主导因素研究

—— I. 铁锰结核的地球化学特征 *

鲍根德

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012)

摘 要

本文通过对南海和太平洋中北部 57 个站位不同类型结核中某些常量、微量、稀土元素和结核的红外光谱、X 衍射、扫描电子显微镜、电子探针的资料分析, 详细研究了铁锰结核的地球化学特征. 结果表明, 不同 Mn/Fe 的结核具有不同的地球化学特征. 结核中 Mn/Fe 与结核的元素组成、矿物组成及结核的丰度、品位、生长速度及沉积环境密切相关. 从而结核的 Me/Fe 可以作为划分铁锰结核类型的指标.

关键词: 铁锰结核, 地球化学, 南海, 太平洋中北部

众所周知, 由于大洋铁锰结核中存在着 30 多种有用的金属元素, 是潜在的矿产资源, 因此, 世界各国对其都感极大的兴趣, 并进行了大量的调查研究, 从而其有关地球化学特征的研究文献亦有大量的报道. 尤其是 Cronan (1969, 1977), Piper (1984), Lyle (1981), Dymond (1984), Usui (1979, 1987), Glasby (1972), Roonwall (1980), Bischoff (1981) 和 Calvert (1977) 等, 他们在详细描述铁锰结核地球化学特征的同时, 指出了大洋铁锰结核的可能成因, 这无疑对铁锰结核从理论上搞清楚其成因机制, 具有极其重要的指导意义. 然而, 值得指出的是, 上述研究大多是以局部地区结核, 或以某一分析手段所得出的背景资料展开讨论, 而对于不同地区, 不同类型, 用不同方法进行分析的系统研究尚为少见.

本文利用南海和太平洋中北部大洋锰结核资源调查所取得的 57 个站位, 不同类型结核, 进行了某些常量元素、微量元素、稀土元素及红外光谱、X 衍射、扫描电子显微镜及电子探针分析, 详细地研究了铁锰结核的地球化学特征. 结果表明, 结核的 Mn/Fe 与结核的元素组成、矿物组成及结核的品位、丰度、生长速度和沉积环境密切相关, 从而利用结核的 Mn/Fe 可以对不同类型的结核进行地球化学分类, 这对于根据 Mn/Fe 判断结核有否开采价值和铁锰结核的产状, 具有一定的意义.

本文 1990 年 5 月 9 日收到, 1990 年 10 月 4 日收到修改稿.

* 本文的部分资料引自“太平洋锰结核资源调查报告”.

一、研究样品和研究区域

样品分别取自中国国家海洋局第二海洋研究所和德国地球科学自然资源研究所在南海 SO-49 航次调查及太平洋铁锰结核 1983、1985、1987 航次的调查。前者位于南海北部陆坡,用垂锤岩石拖网(Dreget Dregehammer)和圆筒状岩石拖网(Piper Drege)取得。后者位于太平洋中北部,即中太平洋海盆的东北部(北纬 7—13°,西经 178—165°)。前者共计 11 个站位,水深较浅,绝大多数在 2000m 左右。后者水深较大,65% 以上站位大于 5000m。前者结核主要生长在底部为中酸性岩石或陆架斜坡上,后者则处在钙质软泥、硅质软泥、深海粘土和沸石粘土区。上述站位详细的地质背景见文献[1—3]。

二、铁锰结核的地球化学特征

Lyle^[4] 研究指出,尽管结核中 30 多种元素的来源不尽相同,但 Mn 和 Fe 不是以简单的比例结合到结核中去的,它们的比值常与很多因素有关。因此,可以说 Mn 和 Fe 既是结核的主要元素,其 Mn/Fe 又是一个重要的地球化学参数。

1. 结核中 Mn/Fe 与元素含量的关系

表 1 不同 Mn/Fe 结核中元素的含量分布

项目 Mn/Fe	样品数	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Co (%)	Ni (%)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	Ti ($\mu\text{g/g}$)	ΣREE (%)	地 区	说 明
≤ 1.50	25	14.89	15.21	0.27	0.22	0.36	1162	506	14.4	0.160	0.73	0.25	南海、太平洋中、北部及赤道	太平洋结核主要由 1983 航次取得
$> 1.50 \leq 2.50$	12	10.79	18.97	0.47	0.33	0.68	614	957	9.9	0.042	0.74	0.17	太平洋中北部	1985 航次样品
> 2.50	20	6.04	24.61	0.93	0.22	1.11	288	1362	7.0	0.030	0.33	0.075	太平洋中北部	1987 航次样品

表 1 是所研究结核的 Mn/Fe 与结核中元素含量的关系。显而易见,结核中 Mn, Cu, Ni 和 Zn 随着结核 Mn/Fe 增大而升高,而 Fe, Pb, Cr 和 Sr 减少, Ti 和 Co 变化不明显。结核中稀土元素的总量,则随着 Mn/Fe 增大而急剧减少。

不同 Mn/Fe 结核中元素含量的频率分布表明,对于 $\text{Mn/Fe} \leq 1.50$ 的结核来说,Fe 的含量主要为 13—15% 和 17—19%,而 Mn 主要为 15—20%; $\text{Mn/Fe} > 1.50 \leq 2.50$ 结核 Fe 主要在 3—11%,其次是 11—13%,Mn 绝大多数结核在 15—25% 之间;而 $\text{Mn/Fe} > 2.50$ 的结核,Fe 均在 3—11% 之间,Mn 则 90% 以上的结核高于 20% (图 1)。

2. 不同 Mn/Fe 结核中元素间相互关系

表 2 和表 3 表明不同 Mn/Fe 结核中元

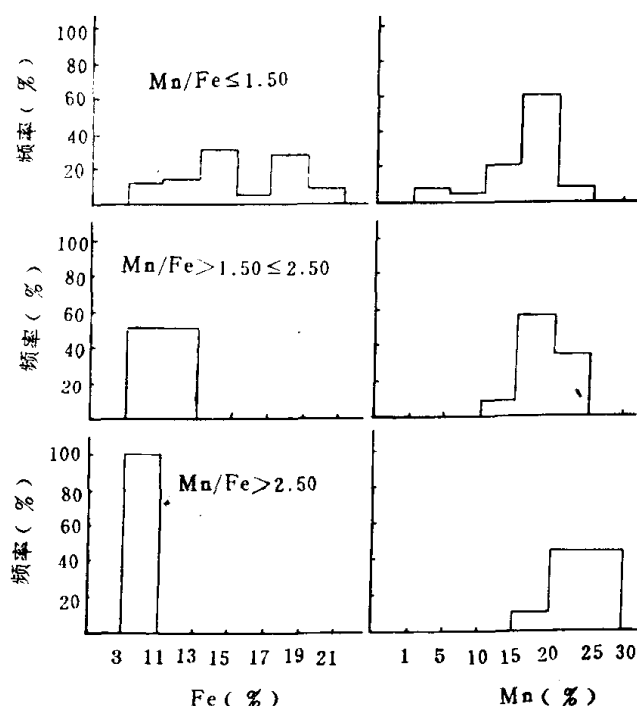


图 1 不同 Mn/Fe 结核中 Fe, Mn 含量的频率分布

表 2 Mn/Fe $\leq$ 1.50 结核中元素相关系数矩阵 *

	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Zn	Cr	Sr	Ti
Fe	1.00									
Mn	0.61	1.00								
Cu	0.27	0.33	1.00							
Co	-0.18	0.52	-0.14	1.00						
Ni	0.18	0.66	0.27	0.07	1.00					
Pb	0.86	0.35	0.19	-0.44	-0.01	1.00				
Zn	-0.41	-0.23	-0.20	0.43	0.30	0.49	1.00			
Cr	0.01	-0.60	-0.25	-0.23	0.04	0.18	0.22	1.00		
Sr	0.62	0.33	0.15	-0.41	-0.07	0.77	-0.36	0.03	1.00	
Ti	-0.05	0.40	-0.28	0.84	0.57	-0.33	0.55	-0.46	-0.28	1.00

* $n=25$, $r=0.396$, $a=0.05$; $r=0.505$, $a=0.01$; $r=0.618$, $a=0.001$.

表 3 Mn/Fe $>$ 2.50 结核中元素相关系数矩阵 *

	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Zn	Cr	Sr	Ti
Fe	1.00									
Mn	-0.40	1.00								
Cu	-0.52	0.87	1.00							
Co	0.07	0.20	-0.50	1.00						
Ni	-0.38	0.74	0.65	-0.43	1.00					
Pb	0.93	-0.34	-0.45	0.82	-0.24	1.00				
Zn	-0.84	0.71	0.56	-0.80	0.39	-0.81	1.00			
Cr	-0.16	0.24	0.37	-0.26	-0.26	0.16	0.14	1.00		
Sr	0.61	0.19	-0.05	0.54	0.18	0.52	-0.23	0.16	1.00	
Ti	0.99	-0.32	-0.33	0.87	-0.12	0.91	-0.80	-0.14	0.71	1.00

* $n=20$, $r=0.444$, $a=0.05$; $r=0.561$, $a=0.01$; $r=0.679$, $a=0.001$.

素间相互关系是明显不同的. 如果元素间相关的置信水平大于 95($a=0.05$)者, 则认为两元素有相关, 大于 99.0 为较好相关, 99.9 为强烈相关, 则不同的 Mn/Fe 结核具有以下规律性.

(1) Mn/Fe $\leq$ 1.50 的结核共有 17 对元素呈正负相关, 其中 10 对元素呈强烈相关. Fe 与 Mn, Pb, Sr 呈强烈的正相关, 这与 Usui^[5] 描述的 S 型结核元素间相关相类似. 这表明 Fe 与 Mn, Pb, Sr 的来源可能基本相同;

(2) Mn/Fe $>$ 1.50 $\leq$ 2.50 结核元素间相关统计表明, 亦有 17 对元素有关系, 其中 6 对元素呈强烈相关, Fe 与 Mn 呈弱的正相关, 与 Co, Ti 呈强烈正相关, 与 Ni 呈负相关. 这表明 Fe 与 Mn 的来源亦基本相同, 而 Fe 与 Co, Ti 的来源相类似;

(3) Mn/Fe $>$ 2.50 的结核中共有 21 对元素的相关置信水平大于 95, Fe 与 Mn, Cu, Ni, Zn 呈明显的负相关, 与 Sr, Ti 呈明显的正相关. Mn 与 Cu, Ni, Zn 呈强烈的正相关(表 3). 这表明该类结核 Fe 与 Mn 的来源明显不同, Fe 与 Pb, Sr, Ti 和 Mn 与 Cu, Ni, Zn 的来源可能基本相同. 这一结果与 Cronan(1977), Price^[6], Skornyakova(1979), Usui^[7], Bischoff^[8] 描述的 r 型结核相一致.

3. 不同Mn/Fe 结核的矿物组成及微结构

红外光谱分析表明,就总体而言,无论是南海还是太平洋结核,不同 Mn/Fe 结核的谱线特征是基本一致的. 即红外光谱由氢-氧、硅-氧及铁、锰-氧3 个吸收带组成. 它们的振动频率: 氢-氧吸收带分别为 3400cm^{-1} 和 1620cm^{-1} ; 硅-氧为 1030cm^{-1} ; 铁、锰-氧为 460cm^{-1} (图 2).

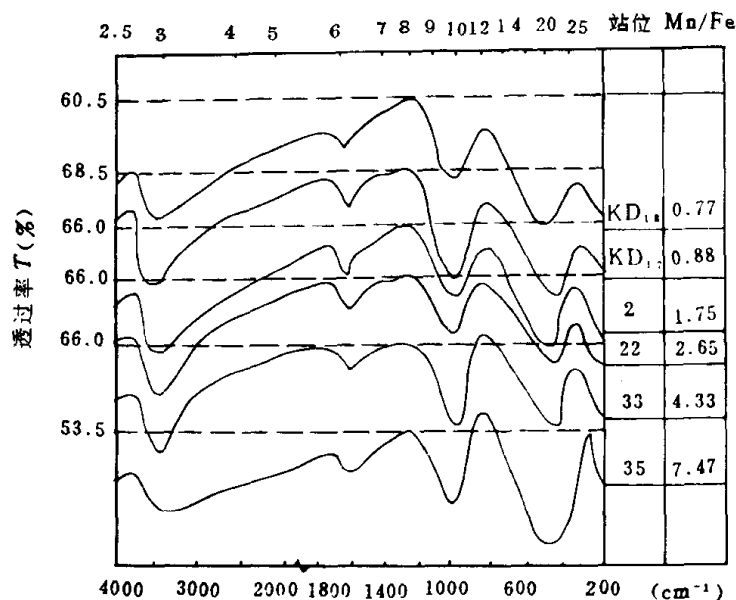


图2 不同Mn/Fe 结核的红外图谱

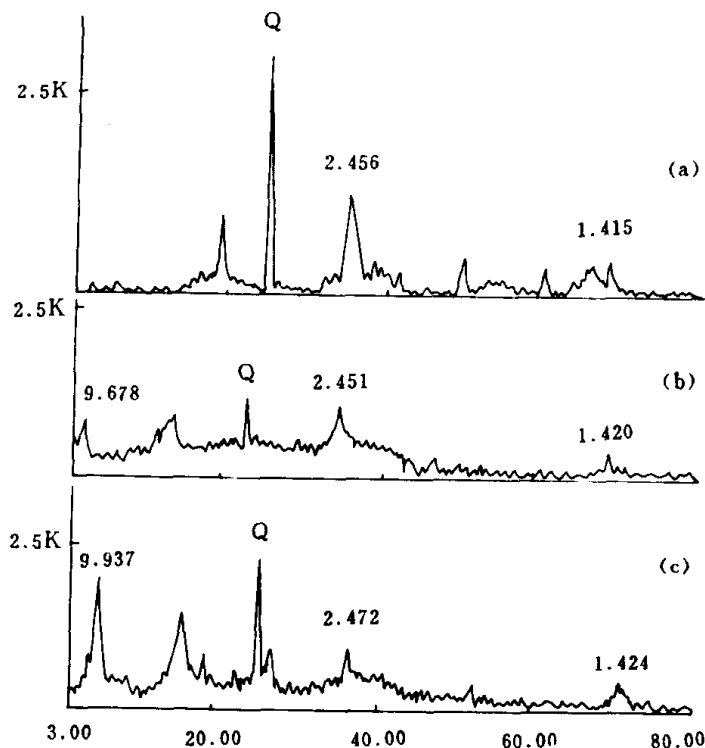


图4 不同Mn/Fe 结核的X衍射分析

的矿物组成可能基本相同,但矿物的相对量可能是明显不同的.

从图4可看出,不同 Mn/Fe 结核的矿物相主要是 $10\text{\AA}$ 的水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$, $7\text{\AA}$ 钠水锰矿

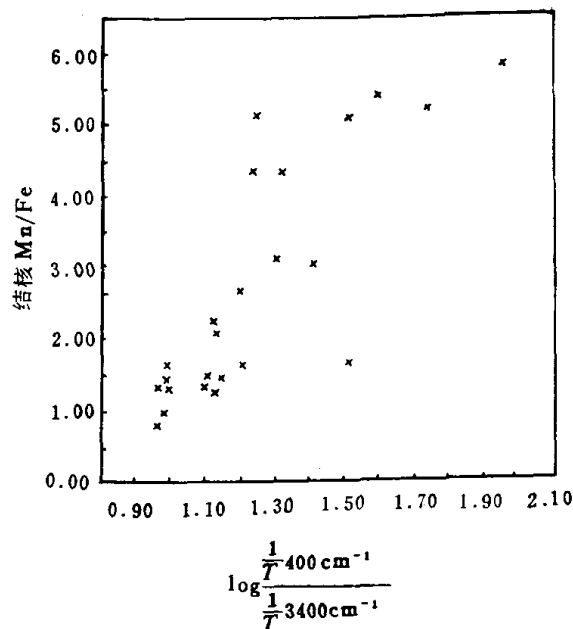


图3 Mn/Fe 与 $\log \frac{T^{-1}/460\text{cm}^{-1}}{T^{-1}/3400\text{cm}^{-1}}$ 的关系

从图2中不难看出,随着结核的 Mn/Fe 变化, 1250cm^{-1} 和 800cm^{-1} 处的透过率比例是不一样的. 即结核的 Mn/Fe 越大, 1250cm^{-1} 的透过率相对于 800cm^{-1} 的比值越小. 如果以

$\log \frac{T^{-1}/460\text{cm}^{-1}}{T^{-1}/3400\text{cm}^{-1}}$ 与结核的 Mn/Fe 作图,更可以明显的看出,其 $\log \frac{T^{-1}/460\text{cm}^{-1}}{T^{-1}/3400\text{cm}^{-1}}$ 值随着结核 Mn/Fe

比值的增加明显增大(图3). 上述红外光谱分析结果表明,不同 Mn/Fe 结核

及石英. 26 站结核 Mn/Fe 高的主要为粗糙型(Mn/Fe=5.04), 结晶相对较好, $10\text{\AA}$ 水锰矿的衍射峰高且尖. KD_{17} 站 Mn/Fe 低的结核(Mn/Fe=1.39), 结晶差, $10\text{\AA}$ 水锰矿衍射峰微弱, $10\text{\AA}$ 几乎不存在. 而 $2.45\text{\AA}$ 和 $1.42\text{\AA}$ 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 衍射峰则与 Mn/Fe 呈明显相反的趋势, 这也可同时从 X 衍射半定量分析结果得到证实¹⁾.

在反光显微镜的高倍油浸物镜下对磨光截面所观察到的单矿物相的结晶现象及其分布特征, 与 X 衍射的分析结果较吻合. Mn/Fe 高的结核以灰白色矿物集合体为主, 矿物单晶极为细小, 粒径约 $0.3\mu\text{m}$, 电子探针分析表明, Mn, Cu, Al 和 Ca 的含量较高, 而 Fe 的含量较低(表 4). 但 Mn/Fe 低的结核, 矿物颗粒外形难辨认, 呈隐晶质, 集合体反射色为灰色, 或与暗色条带相间出现, 或以团块状分布. 电子探针分析表明, 相对于 $10\text{\AA}$ 水锰矿, Mn 的含量较低, 而 Fe, Co 和 Si 的含量较高. 上述电子探针分析结果与 Usui 描述的 $10\text{\AA}$ 水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 所具有的特征完全一致^[7].

表 4 不同 Mn/Fe 结核中不同结构矿物集合体电子探针分析(%)

取样 站位	Mn/ Fe	结构	反射色	Mn	Fe	Al	Si	Cu	Co	Ni	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
17	0.88	$\delta\text{-MnO}_2$	灰色	16.09	10.14	0.73	3.55			0.60	0.26				0.95	0.81
35	1.19	$10\text{\AA}$ 水锰矿	灰白色	34.43	0.84	1.66	1.47	0.30	0.05	4.54	3.26	3.67			1.46	1.90
11	1.24	波浪状	灰色	25.50	17.84	1.71	3.44	0.10	0.49	0.32	2.43	2.77	0.27	1.11		
	1.24	条带状	灰色	27.01	21.69	1.91	3.09	0.21	0.85	0.51	1.85	3.21	0.27	0.83		
40	1.39	条带状	灰白色	29.41	16.68	5.42	5.67	0.54	0.22		3.89	1.19	0.14	2.36		
		波浪状	灰色	25.54	18.97	1.12	4.20	0.36	0.28	0.38	1.61	1.41	0.16	0.27		
2	1.61	条带状	灰白色	30.33	15.28	2.45	3.72	1.76	0.42		1.90	3.85	0.42	1.75		
		球粒状	灰色	12.85	32.36	1.71	1.75	1.01	0.28	0.39	3.69	1.41	0.52	0.65		
26	5.04	波浪状	灰白色	40.95	1.29	1.64	4.07	2.84	0.10		1.75	5.54	0.49	0.79		
			暗色	29.96	4.82	1.44	8.55	1.94	0.24		0.92	2.85	1.02	2.58		

4. 结核 Mn/Fe 与丰度、品位的关系

从图 5 可看出, 结核的 Mn/Fe 比值越大, 相应的丰度就越低, 而结核中 Cu, Co 和 Ni 的总量就越高, 这与表 1 中的结果是一致的. 因此表明就总体来说, Cu, Co 和 Ni 的来源可能

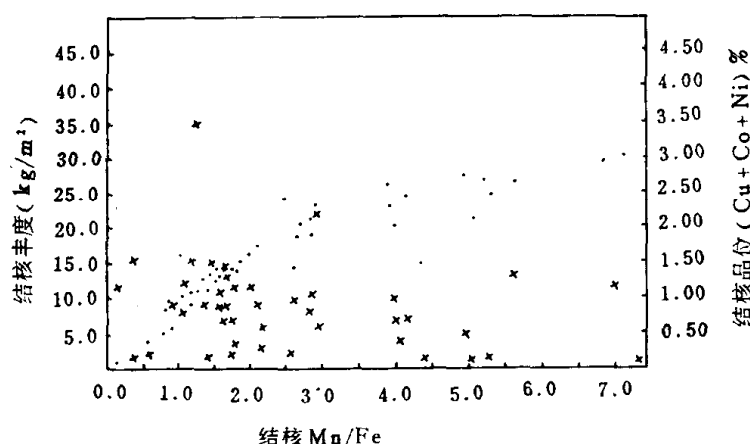


图 5 结核 Mn/Fe 与丰度(x)、品位(·)的关系

1) 鲍根德, 铁锰结核的 X 衍射分析及其意义(待发表).

是与 Mn 是一致的. 从图 5 的趋势也可以看出,对于 $Mn/Fe \geq 5.00$ 的结核,尽管它的品位高,但由于丰度低,分布有限,相对于 Mn/Fe 为 1.00—5.00 的结核显得不太重要. 上述结果同样与 Usui^[9] 等的调查结果相吻合.

5. 结核Mn/Fe 与生长速率、沉积环境的关系

图 6 是根据 Huh 等提出的方程^[9]
 $S(mm/10^6a) = 13.79(Mn/Fe^2) + 0.75$
得出的结核生长速率与结核 Mn/Fe 的关系. 趋势表明,结核的 Mn/Fe 越高,结核的生长速度越快. 这表明 Mn/Fe 高的结核,其形成和生长过程中物质来源越丰富. 这与笔者前文^[10] 的结果相一致.

图 7 不同 Mn/Fe 结核与所处沉积物的关系表明,太平洋结核主要在深海粘土和硅质粘土区形成,生长富集. 这一结果同样与笔者前文^[11] 的研究结果相类似,即钙质软泥区不利于结核的生长、形成. 图中趋势同时亦表明,沸石粘土和硅质软泥区可能有利于 $Mn/Fe > 2.50$ 结核的生长;而深海粘土和钙质软泥区有利于 $Mn/Fe > 1.50 \leq 2.50$ 结核的富集;而 $Mn/Fe \leq 1.50$ 的结核与沉积物的关系似乎不大.

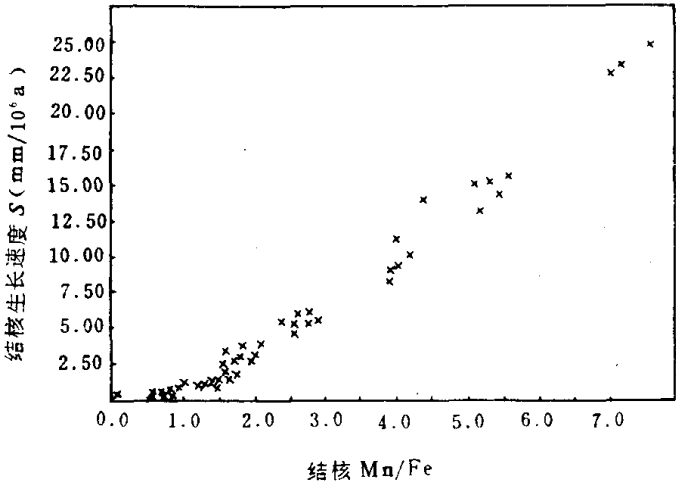


图 6 结核Mn/Fe 与生长速度的关系

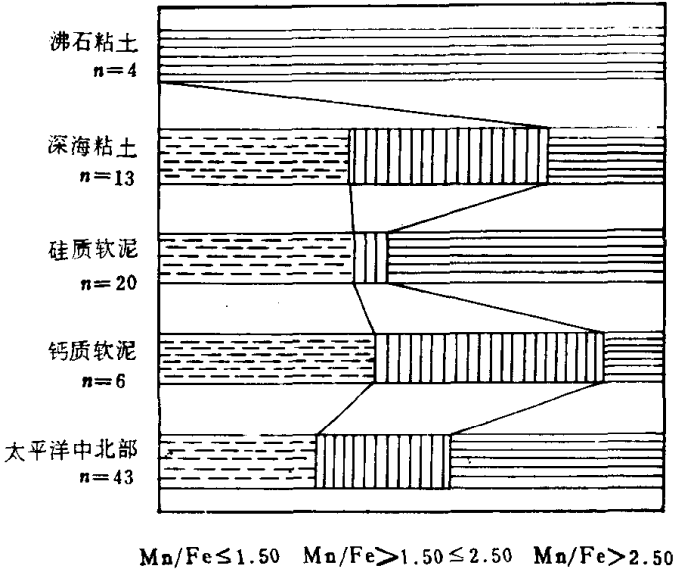


图 7 结核Mn/ Fe 与沉积物的关系

三、结 语

通过上述分析,作者认为,南海和太平洋中北部铁锰结核大致可以分为如表 5 所列 3 种地球化学类型.

表 5 铁锰结核的地球化学类型及其特征

地球化学类型 特征	A 型结核 (Mn/ Fe≤1.50)	B 型(过渡型)结核 (Mn/ Fe>1.50≤2.50)	C 型结核 (Mn/ Fe>2.50)
元素含量变化规律	高 Fe, Pb, Cr, Sr, ΣREE, 低 Mn, Ni, Zn	Fe, Pb, Cr, Sr, ΣREE 和 Mn, Ni, Zn 均处于 A, C 型之间	高 Mn, Ni, Zn, 低 Fe, Pb, Cr, Sr 和 ΣREE
元素相关	Fe 与 Mn 呈强烈的正相关	Fe 与 Mn 呈弱的正相关	Fe 与 Mn 呈明显的负相关
主要矿物组成	δ-MnO ₂	10 Å 水锰矿 + δ-MnO ₂	10 Å 水锰矿
丰度、品位	品位低(0.87%), 丰度高(9.46kg/ m ²)	丰度、品位处于 A, C 型结核间, 分别为 1.47% 和 8.15kg/ m ²	丰度低(7.03kg/ m ²), 品位高(2.27%)
生长速度	生长速度慢(1.73mm/ 10 ⁶ a)	生长速度较快, 为 3.43mm/ 10 ⁶ a	生长速度快(12.33mm/ 10 ⁶ a)
沉积环境	深海粘土、硅质粘土和钙质软泥占有均等的机率	钙质软泥和深海粘土	沸石粘土和硅质粘土区

在本研究中,曾得到赵一阳教授悉心指导,大洋锰结核调查队和本所一、二室提供部分样品和资料,杨和福和有色金属工业公司矿产地质研究所给予的帮助,作者在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 国家海洋局第二海洋研究所,东海海洋, **7**(1989), 4: 43—72.
- [2] 国家海洋局第二海洋研究所,太平洋锰结核资源调查报告(1985—1986), 海洋出版社, 1989, 32—110.
- [3] 国家海洋局第一海洋研究所,中太平洋北部锰结核调查综合研究报告,海洋出版社, 1986, 73—122.
- [4] Lyle, M., *Geol. Soc. Amer. Memoir.*, 1981, 154: 298—299.
- [5] Usui, A. et al., *Reprinted from Bulletin of the Geological of Japan*, **38**(1987), 539—580.
- [6] Price, N. B. & Calvert, S. E., *Mar. Geol.*, **9**(1970), 145—171.
- [7] Usui, A., *Nature*, **279**(1979), 411—413.
- [8] Bischoff, J. L. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(1981), 2047—2063.
- [9] Huh, C. A. & Ku, T. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**(1984), 951—963.
- [10] 鲍根德,中国科学B 辑, 1989, 5: 538—545.
- [11] 鲍根德,沉积学报, **6**(1989), 120—129.