

东太平洋多金属结核的矿物组成 及元素赋存特征^{*}

方银霞¹⁾ 金翔龙

(国家海洋局海底科学重点实验室 杭州 310012)

提要 根据1988年东太平洋海盆多金属结核资源调查取得的结核样品和资料,利用X-射线衍射、红外光谱、XPS光电能谱和扫描电镜等分析方法,对结核核心和壳层(层纹构造区与斑杂构造区)的矿物组成及元素赋存特征进行了对比研究。结果表明:(1)核心主要由粘土矿物组成,只含少量结晶差的锰铁矿物。壳层以锰铁矿物为主,层纹构造区的锰相矿物主要为 $\delta\text{-MnO}_2$;斑杂构造区的锰相矿物则为结晶稍好的钠水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 。(2)结核金属元素主要以氧化物态存在,Mn主要是MnO和MnO₂,Fe主要是Fe₃O₄和Fe₃O₂,Ni可能以NiO和NiO₂为主。(3)结核成矿作用以高价锰铁的氧化物胶体微粒的物理吸附作用为主,并受其物理化学和生物作用的影响。(4)结核矿物的结晶程度主要由重结晶等后期成岩作用所决定。

关键词 东太平洋 多金属结核 矿物组成 元素赋存状态

学科分类号 P736.3

广泛分布于大洋底的多金属结核由于含数10种有用金属元素,被公认为潜在的矿产资源而倍受重视。随着科学技术的发展,结核的大规模开采将成为可能,因而结核中具经济效益的锰铁矿物以及Cu、Co、Ni等金属元素的研究也越来越引起关注(姚德等,1993)。关于结核的矿物组成,国内外学者已进行了大量的研究,普遍认为主要由水锰矿、针铁矿等结晶不好的铁锰矿物组成(Piper *et al.*, 1984; 郭世勤等, 1992)。然而由于结核中的锰铁矿物结晶程度极低,矿物颗粒也很细小,用单一方法研究存在许多不确定因素。本文拟利用X-射线衍射、红外光谱、扫描电镜和XPS光电能谱等分析技术进行综合研究,来探讨结核的矿物组成及主要金属元素赋存特征。

1 样品来源和处理

结核样品来自1988年东太平洋海盆多金属结核的资源调查,调查区位于东太平洋克拉里昂和克利帕顿断裂之间的CC区。克拉里昂和克利帕顿断裂规模巨大,延伸数千公里,对结核的区域分布与成矿作用有着明显的控制作用。由断裂引起的火山活动在该区

* 大洋矿产资源研究开发课题, DY85-02-02-01号。方银霞, 女, 出生于1970年11月, 助理研究员, E-mail: Klsg@mail.hz.zj.cn

1) 现为浙江大学地球科学系博士生

也十分频繁, 加上该区为近赤道放射虫带硅质沉积区, 大部分为硅质粘土和硅质软泥沉积, 是结核形成、发育、富集的有利矿区(金翔龙, 1997; 潘国富等, 1996)。CC 区结核总体个大, 品位高, 所取样品呈圆饼状, 褐黑色, 粒径为 10cm, 厚 3cm, 重 351g。样品切片磨光制成光片, 根据显微镜下特征分为核心和壳层的层纹构造区及斑杂构造区, 并在镜下剥离取样, 送中南工大现代测试中心做三微(微区、微量、微观)分析。

2 分析方法和结果

2.1 X- 射线衍射分析

采用 Siemens D500X- 射线衍射仪, 实验条件为: Cu 靶, Ka 射线, 35kV 管电压, 30mA 管电流, 2°/min 的扫描速度, 分析结果见表 1。

表 1 结核的 X- 射线衍射数据

Tab. 1 The X- ray diffraction data of the nodule

核 心		层纹构造区		斑杂构造区	
d (nm)	I (CPS)	d (nm)	I (CPS)	d (nm)	I (CPS)
0.899	36				
0.796	20			0.819	36
0.708	91			0.711(B)	76
0.533	31				
0.498	30	0.425(Q)	48	0.425(Q)	42
0.409	43	0.334(Q)	100	0.404	34
0.333(Q)	79	0.324	88	0.334(Q)	100
0.316	100	0.319(ph)	58	0.318(ph)	60
0.273	31	0.245(V)	80	0.245(V)	84
0.267	33	0.190	30	0.181	34
0.176	20	0.142(V)	50	0.142(V)	48

注: d 为面网间距; I 为强度; Q 为石英, ph 为钙十字沸石, B 为钠水锰矿, V 为 δ - MnO₂

核心只有少量斜方锰矿(MnO₂)和不定型的褐锰矿(Mn₇SiO₁₂)等铁锰矿物, 主要以镍绿泥石、斜绿泥石、辉沸石、钠长石、钙十字沸石等粘土矿物为主, 其组成与海底泥质沉积物相似。壳层则主要由锰铁矿物组成, 层纹构造区以特征峰为 0.245nm 和 0.142nm 的 δ - MnO₂为主, 斑杂构造区除 δ - MnO₂还有特征峰为 0.711nm 的钠水锰矿(Burns *et al.*, 1974)。此外壳层还含少量石英、斜长石、钙十字沸石等其它矿物。

2.2 红外光谱分析

采用 740FT 红外光谱仪, 测试波数为 4 000—400cm⁻¹, 分辨率为 2cm⁻¹。三份样品的红外光谱图都由氢氧(H-O)、硅氧(Si-O)和锰铁氧(Me-O)吸收谱组成(图 1), 振动频率:H-O 的变形振动为 3 392—3 449cm⁻¹, 伸缩振动为 1 625—1 638cm⁻¹, Si-O 为 1 027—1 032cm⁻¹, Me-O 为 461—468cm⁻¹, 这说明结核主要由含水的铁锰氧化物和硅酸盐矿物组成。核心的 Me-O 谱不明显, 层纹和斑杂构造区分别位于 461cm⁻¹ 和 468cm⁻¹附近, 参照 Potter 等(1979)的研究认为层纹构造区的锰相矿物主要为 δ - MnO₂, 而斑杂构造区则为钠水锰矿。

2.3 扫描电镜分析

采用 X-650 型扫描电镜, 实验条件为: 加速电压 20.0 kV, 离射角 38.0°, 分辨率为 6 nm, 放大倍数为 20—200 000X。核心未见明显的矿物颗粒, 层纹构造区的孔隙中有少量发育较好的自生矿物, 但成分分析却表明其锰铁含量较低, 主要是一些自生杂质矿物, 但零星可见一些白色团块物, 其锰铁含量较高, 估计是 $\delta\text{-MnO}_2$ 的雏晶和伴随生长的铁氧化物和氢氧化物集合体。斑杂构造区的孔隙和自生矿物都较发育, 它们除少数为硅铝含量高的硅酸盐矿物外主要是锰铁矿物, 在斑杂构造区出现一短柱状单晶, 呈亮白色, 反射率很高, 结合 X-射线和红外光谱分析认为该矿物就是钠水锰矿。

结核的扫描电镜能谱分析表明(表 2), 核心的主要元素与 CC 区沉积物的化学成分相似, 说明核心为泥质成分, 但铁锰含量稍高。核心 Mn/Fe 比值平均为 2.84, 但在不同部位 Mn、Fe 分布极不均匀, 这可能与 Mn、Fe 对核心的随机交代作用有关。

表 2 结核的扫描电镜能谱分析结果(Wt%)

Tab. 2 The SEM analysis results of the nodule(Wt%)

分析位置		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	K ₂ O	NiO
核 心	亮区	29.58	9.22	—	44.86	2.80	1.50	1.54	—
	暗区	18.16	6.66	6.60	3.12	58.37	1.46	2.58	2.67
	亮区	67.97	16.19	—	2.66	0.68	—	7.67	—
	暗区	34.67	8.08	—	6.53	1.17	0.28	6.20	—
层纹构 造 区	亮区	20.09	8.71	7.29	15.75	45.01	1.84	—	10.9
	暗区	6.21	—	—	16.82	66.99	3.81	0.23	1.79
斑杂构 造 区	亮区	24.74	6.24	3.72	10.93	31.54	1.40	0.52	0.16
	暗区	20.35	4.79	2.38	16.88	35.42	1.29	—	—
	亮区	18.22	0.75	—	27.88	45.83	3.54	0.06	—
	暗区	43.67	15.59	3.04	7.09	17.73	0.93	3.99	0.32

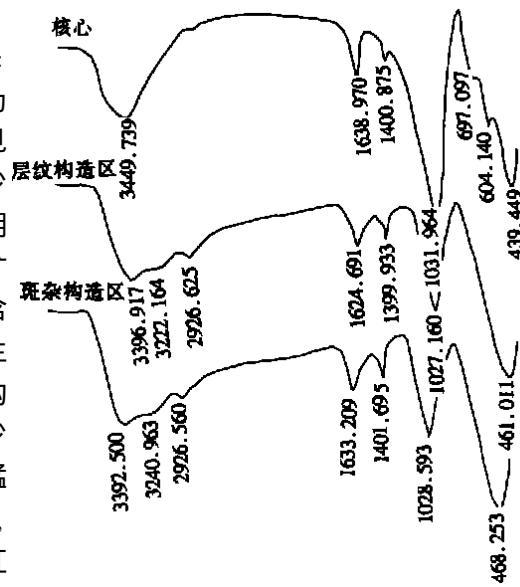


图 1 结核的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrum of the nodule

结核壳层的明、暗区 Mn、Fe 的含量都较高, 这与亮带 Mn 含量高、Fe 含量低, 暗带 Mn 含量低、Fe 含量高的结论不一。由于形成结核时铁与 $\delta\text{-MnO}_2$ 是同构替代匹配生长的, 所以锰铁分布应该比较均匀, 不会有明显的局部相对富集。至于壳层明、暗程度的不同主要是后期成岩作用的影响, 使部分铁锰矿物集合体的结晶程度提高, 反射率较大而呈亮白。

色,部分则由于重结晶作用较弱,反射率较小而较暗。所以明、暗表现是由锰铁矿物结晶程度不同所造成的。

2.4 XPS 光电能谱分析

XPS 光电能谱仪的工作条件为: 分析能量 50eV, 步进 0.45eV。由于 Cu、Co 的含量太低, 因此分析效果不好。但 Mn、Fe、Ni 的 XPS 光电能谱图说明(图 2)它们主要以氧化物态形式存在于结核中,Mn 以 MnO 和 MnO₂ 为主, Fe 以 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 为主, Ni 以 NiO 和 NiO₂ 为主。由于结核是在海底环境形成的, Fe、Mn、Cu、Co、Ni 等金属元素的氧化物不可避免地带有大量 H₂O 和羟基成分, 所以确切地说它们是以含水氧化物和氢氧化物形式存在。

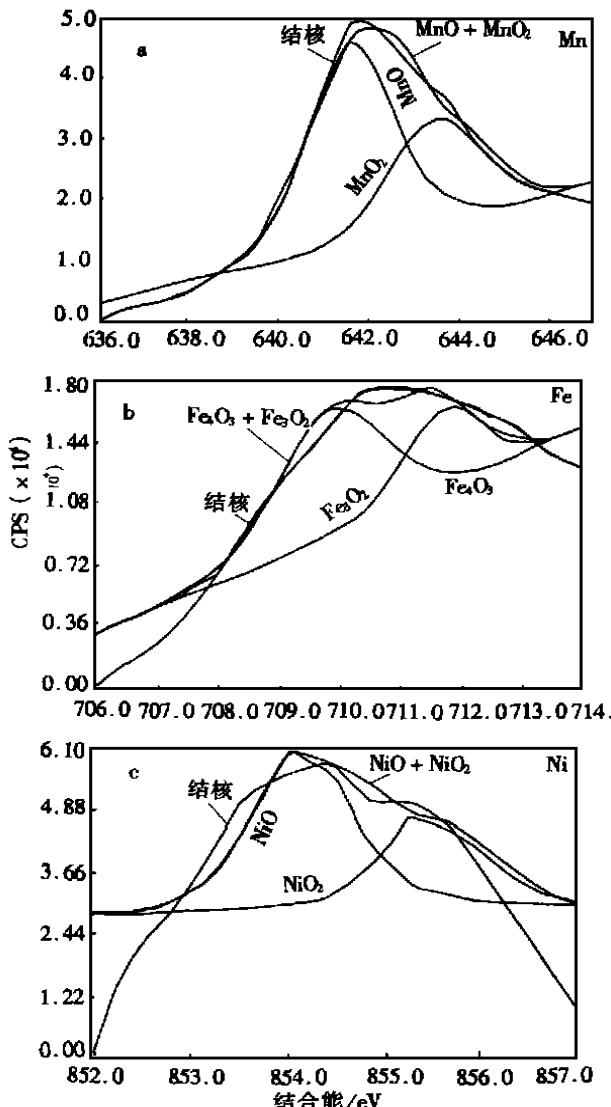


图 2 结核中 Mn(a)、Fe(b)、Ni(c)的 XPS 光电能谱图

Fig. 2 The X-ray photoelectron spectrum of the nodule's Mn(a), Fe(b), Ni(c)

图 2 中各元素氧化物缔合曲线与结核实际所得曲线虽然比较吻合, 但差异也是存在的, 这种差异正说明了 Fe、Mn、Cu、Co、Ni 的赋存状态不是单一的, 虽然它们以含水氧化物或氢氧化物态为主, 但也以类质同象的形式存在于矿物晶格中, 或以离子吸附状态存在于胶体矿物的表面, 或以有机态形式存在。由于结核形成的复杂性, 就必然导致其主要金属元素赋存形式的复杂性和多样性。

3 结果和讨论

3.1 结核的矿物组成特征

上述分析结果表明东太平洋多金属结核的矿物组成表现了结晶差、成分变化大的胶体矿物特点。X-衍射谱线普遍表现为峰形弥散, 背底较高, 证明了结核的矿物结晶

差这一特征, 并且结晶程度差的 δ -MnO₂ 出现于结核的各个部位, 而结晶较好的钠水锰矿分布较少, 也说明结核的矿物组成总体上结晶程度不高。

多金属结核的生长是很缓慢的, 它的形成经历了几十万年到上百万年的时间, 所以其

矿物组成特征必定会受多次地质环境变化的影响。形成于海底底流平缓的稳定成矿环境的层纹构造区, 结构致密, 锰铁矿物结晶程度较低, 主要为与结晶很差的铁相矿物共生的 $\delta\text{-MnO}_2$; 而形成于强水动力环境下的斑杂构造区, 结构疏松, 内部孔隙发育, 锰铁矿物结晶程度相对较高, 主要为钠水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 。由此可见结核的成矿环境不同, 形态和构造特征也不同, 其矿物组成特征也有所差异。

3.2 结核金属元素赋存特征

分析结果表明, 结核中 Fe、Mn、Cu、Co、Ni 等主要金属元素均以氧化物态为主要存在形式, 这说明结核形成于强氧化环境中, 并且是由大量高价态的锰铁氧化物经各种物理化学和生物等作用而形成的。事实上 CC 区底层水具强氧化性($Eh=450\text{mV}$)、弱碱性($pH=7.9$), 强氧弱碱的地球化学环境使底层水中高价态的锰铁以难溶于水的 OH^- 配合物或氧化物胶体微粒形式存在(Halbach *et al.*, 1981), 这就为结核的形成提供了有利的成矿环境和充足的成矿物质来源。

3.3 结核的成矿作用

由于 CC 区底层水具强氧弱碱的地球化学特征, 所以 CC 区深海底的锰铁主要以难溶于水的 OH^- 配合物或氧化物胶体微粒形式存在, 它们易于发生沉淀作用而相互聚集在一起, 一旦有合适的吸附体, 这些氧化物胶体微粒就会围绕吸附体的表面发生沉淀吸附作用, 形成高价锰铁的含水氧化物薄膜, 从而直接参与结核的成矿作用。所以初形成的结核基本上以 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等结晶程度极差的锰铁物质组成。当然微生物的成矿作用对多金属结核的形成和生长也具有重要意义(陈建林等, 1999; 史君贤等, 1998)。

3.4 结核矿物结晶程度的影响因素

结核形成之初, 锰铁基本以 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等结晶极差的形态存在, 随着结核的不断生长, $\delta\text{-MnO}_2$ 无序结构中的共棱锰氧八面体[MnO_6] 片断由于重结晶等作用会变得有序排列(Crane, 1981), 并呈层状分布, 同时不断吸附海水中的 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子, 分布于[MnO_6] 八面体层中空位附近, 或八面体层与层间而促进矿物的稳定(Usui, 1979), 逐渐形成钠水锰矿的层状晶体格架, 甚至钡镁锰矿的隧道结构。所以钠水锰矿和钡镁锰矿等结晶较好的锰相矿物是结核在后期成岩作用中从结晶程度低的 $\delta\text{-MnO}_2$ 经重结晶等作用转变而来的。

正是由于结核的锰铁矿物结晶程度主要受后期重结晶作用的影响, 才造成锰铁矿物的结晶程度在斑杂构造区要高于层纹构造区。因为层纹构造区结构致密, 后期重结晶作用环境较差, 矿物结晶程度低。而斑杂构造区结构疏松, 内部孔隙发育, 而孔隙的存在利于溶液的运移, 易于成矿物质的聚集并开始结晶生长, 因而矿物结晶程度较高。所以说重结晶等后期成岩作用是影响结核锰铁矿物结晶程度的主要因素。

4 结论

4.1 核心以粘土矿物为主, 只含少量结晶差的锰铁矿物。壳层以锰铁矿物为主, 层纹构造区的锰相矿物为与铁相矿物共生结晶差的 $\delta\text{-MnO}_2$; 斑杂构造区的锰相矿物则为结晶较好的钠水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

4.2 结核金属元素主要以氧化物态形式存在, Mn 主要是 MnO 和 MnO_2 , Fe 主要是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , Ni 可能以 NiO 和 NiO_2 为主。

4.3 结核成矿作用以氧化物胶体微粒形式存在的高价锰铁物质的物理吸附作用为主，并受其物理化学和生物作用的影响。

4.4 结核矿物的结晶程度主要受重结晶等后期成岩作用的影响。

参 考 文 献

史君贤, 陈忠云, 杨季芳等, 1998. 东太平洋铁锰结核区微生物的丰度及其成矿作用研究. 海洋与湖沼, 29(5): 458—466

陈建林, 韩喜球, 沈华悌, 1999. 大洋多金属结核成因新说. 海洋与湖沼, 30(3): 321—325

金翔龙, 1997. 东太平洋多金属结核带海洋地质与矿床特征. 北京: 海洋出版社, 84—110

郭世勤, 孙文泓, 1992. 太平洋中部多金属结核矿物学. 北京: 海洋出版社, 22—58

姚德, 梁宏峰, 张丽洁等, 1993. 太平洋中部多金属结核稀土元素地球化学. 海洋与湖沼, 24(6): 571—576

潘国富, 华祖根, 1996. CC 区多金属结核分布特征及其与地质地理环境因素之间的关系. 海洋与湖沼, 27(4): 405—413

Burns R G, Burns V M, Sung W et al, 1974. Ferromanganese nodule mineralogy: suggested terminology of the principal manganese oxide phase. Geol Soc Am Meet, 61: 1069—1071

Crane S E, 1981. Structuralchemistry of the Marine Manganate Minerals. University of California, San Diego, 56—61

Hallbach P, Heibisch U, Scherhag C, 1981. Geochemical variations of ferromanganese nodules and crusts from different provinces of the Pacific Ocean and their genetic control. Chemical Geology, 34: 3—17

Piper D Z, Riley J P, Skirrow G, 1984. Oxidation state of marine manganese nodules. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 2 347—2 355

Potter R M, Rossman G R, 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy. Am Min, 64: 1 199—1 218

Usui A, 1979. Nickel and copper accumulation as essential elements in 10A-manganite of deep sea manganese nodules. Nature, 279: 411—413

MINERAL COMPOSITION AND OCCURRENCE CHARACTERISTICS OF POLYMETALLIC NODULE IN THE EASTERN PACIFIC OCEAN

FANG Yin-xia, JIN Xiang-long

(Key Lab of Submarine Geosciences, State Oceanic Administration, Hangzhou, 310012)

Abstract Based upon the nodule specimen obtained during the polymetallic nodule resource survey of the eastern Pacific Ocean in 1988 and its information, this paper used modern techniques such as X-ray diffraction, infrared spectrum, X-ray photoelectron spectrum and scanning electron microscope, analysed the mineral composition and element occurrence characteristics of the nodule's core, laminar part and taxitic part. The results shows that: (1) The nodule's core almost consists of clay minerals, only contains a few manganese-iron minerals of low crystallinity. The crust is composed predominantly of manganese-iron minerals. The laminar part mainly consists of δ -MnO₂. The taxitic part consists of δ -MnO₂ and birnessite which has higher crystallinity. (2) The main metal elements in the nodule exist almost under the oxide condition, such as Mn appears as MnO and MnO₂, Fe appears as Fe₃O₄ and Fe₂O₃, Ni possibly appears as NiO and NiO₂. (3) The main formation of the nodule is mainly controlled by physical absorption of the high valent Mn and Fe oxide/hydroxide colloids, and the influence of the physical chemistry and biology functions. (4) The crystallinity of the manganese-iron minerals is mainly controlled by the recrystallization and other petrogenetic functions during the long growth process.

Key words The eastern Pacific Ocean Polymetallic nodule Mineral composition Element occurrence condition

Subject classification number P736.3