

中太平洋北部锰结核的主要元素化学

李 延

(中国科学院海洋研究所)

刘 彬 昌

(国家海洋局第一海洋研究所)

提要 本文测定了中太平洋北部锰结核的主要化学元素的含量。研究表明,元素的含量分布与组成锰结核的主要矿物有关;与共生元素及渗入锰结核中的粘土矿物和其他碎屑矿物有关。文中还指出了锰结核中富 Mn 贫 Ca, 沉积物中富 Ca 贫 Ti, 而沉积物对 Ca 的富集又与海洋生物相关。同时说明, Mg 在锰结核与沉积物之间的交换比例约为 1:1。锰结核区的海水深度、pH 和 Eh 值的大小对锰结核的形成产生重要影响。

大洋锰结核作为海底自生矿物, 高度富集了 Cu, Co, Ni 等贵金属, 成为亟待开发的巨大海底矿产资源, 受到许多国家的重视。但是以往鉴于对矿产资源开发的需要, 一些有关结核的研究工作, 多集中在为数不多的几个金属元素上, 而对另外某些组成元素的研究则报道尚少。我国近几年来也着重进行了锰结核开发方面的调查研究。本文就锰结核中 Mn, Fe, Si, Al, Ti, Ca, Mg, Na 等主要元素(含量 > 1%) 的地球化学行为进行了研究和讨论。

一、取样站位和环境

锰结核取自马绍尔群岛和夏威夷群岛之间的中太平洋海盆, 即 $7^{\circ}-11^{\circ}\text{N}$, $167^{\circ}-178^{\circ}\text{W}$ 之间(图 1), 各站测得的环境参数列入表 1 中。锰结核均采于 4000—6000m 的深海区。表中的数据表明, Eh 的测定值皆 $> 400\text{mv}$ 。由 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值测定得知, 沉积物中的铁几乎全以 Fe^{3+} 存在, 低价 Fe^{2+} 在多数站位低于检测限, 是强氧化环境。pH 值一般处于 7.5—7.6 之间, 比潮间带和浅海沉积物测得值低^{[5,9], [1], [2]}。

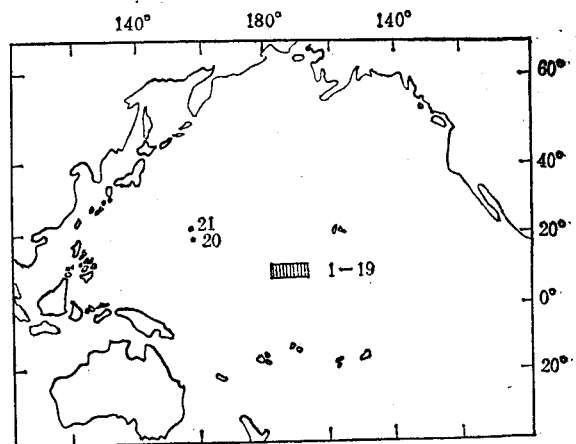


图 1 调查区位置

Fig. 1 Location of the Studied Area.

二、主要元素的测定

1. 仪器 6110-4 型 X 射线荧光能谱仪, WFX-1A 型原子吸收分光光度计以及其他常

- 1) 国家海洋局第一海洋研究所, 1978。黄海沉积调查报告, 36—41 页。
- 2) 国家海洋局第二海洋研究所, 1978。东海大陆架沉积物调查报告, 第五章, 1—9 页。

表1 取样区沉积环境参数

Tab. 1 Parameters of sedimentary environment in sampling region

站位	水深(m)	沉积物类型	pH	Eh(mv)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
1	5383	褐色粘土	7.46	+502	147
2	4553	Si-Ca 质软泥	7.54	+498	
3	5479	褐色粘土			
6	5189	Si-Ca 质软泥			
6'	5915	褐色粘土	7.65	+503	224
7	4680	Si-Ca 质软泥	7.61	+457	
8	5265	褐色粘土	7.61	+491	29
10	5227	Si-Ca 质软泥			
11	4928	Si-Ca 质软泥	7.59	+487	
13	5498	褐色粘土			
15	5431	褐色粘土			
17	4471	Ca 质软泥			
19	4867	Si-Ca 质软泥	7.56	+476	
20	4874	褐色粘土	7.22	+501	68
21	5390	褐色粘土	7.18	+524	377

规分析仪器。

2. 试剂 盐酸、硝酸、氢氟酸和过氯酸为一级试剂,可溶性淀粉,蒸馏水为石英蒸馏器蒸得的二次水。

3. 样品的处理与分析 先用水浸泡除去锰结核表面的沉积物,然后用蒸馏水浸泡冲洗,取出后,凉干或在低于 60°C 下烘干,放于玛

瑙研钵中磨细,过 180 目塑料筛,混匀后置于小纸袋内备用,用于固体样分析,系称取 1g 在 110°C 下的烘干样,与等量可溶性淀粉混合,在玛瑙研钵中研成小于 300 目的细粒,压成厚度为 4mm 表面光滑的圆饼,用于 X 荧光测定。

三、结果与讨论

(一) 测定结果

锰结核中主要元素的测定结果及一些在太平洋区域测定的数据一并列入表 2。表中的数据表明, Mn, Fe, Si, Al 4 个含量最高的元素与前人测定的结果相当一致。其他元素除了 Ti 含量偏高外, Mg, Ca, Na 只略低于太平洋区域以前测定值。本文分析结果与其他研究者所报道的结果相当接近,因此说明了太平洋地区锰结核中主要化学元素的一致性。

(二) 讨论

1. 锰结核的主要化学元素与沉积环境的关系 锰结核中主要化学元素与沉积环境的 pH、Eh 及水深的关系列入表 3。

由表 3 可知,在这些主要的元素中, Fe, Mg, Ca 与 pH 的关系密切, Si, Ti 和 Na 与 Eh 的相关性强,而 Mg 受水深的影响较大。一般

说来,水深增加, Eh 相对变低,沉积物中 Mn 的活性增强,有利于向间隙水中转移,为锰结核的成长提供更充足的物源。深水区形成结核的矿物所含的钡镁锰矿比浅水区多,而钡镁锰矿中含有丰富的 Mn,从而造成结核中 Mn 含量随水深的增加而升高。Fe 正好与 Mn 相反,随水深的增加,结核中 δ -MnO₂ 矿减少,与其伴生的 Fe 含量随之变低。不同的 pH 和 Eh 值,会影

表2 锰结核中主要元素含量测定结果比较(%)

Tab. 2 Comparison of contents of major elements in manganese nodes(%)

元素	Mn	Fe	Si	Al	Mg	Ca	Ti	Na	烧失量	
最大值	23.6	14.19	17.39	6.09	2.04	1.87	1.71	2.69	18.07	
最小值	5.87	5.68	5.27	2.04	1.25	0.902	0.357	1.12	12.73	
平均值	本文	15.77	11.20	8.31	3.35	1.50	1.33	1.21	1.49	16.86
	太平洋 ^[4]	15.71 ^[3]	11.96	8.32	3.06	1.71	1.96	0.674	2.05	

表3 锰结核的主要元素与环境的 pH、Eh 及水深的关系(r)

Tab. 3 Relations of major elements with environmental pH, Eh and water depth(r)

项目 \ 元素	Mn	Fe	Si	Al	Ti	Ca	Mg	Na
Eh	-0.31	-0.05	0.63	-0.09	-0.34	-0.25	-0.17	0.37
pH	-0.31	0.62	-0.38	-0.04	-0.25	0.44	0.56	0.06
水深	0.49	-0.12	-0.35	-0.24	-0.18	0.20	0.19	-0.27

响甚至改变这些成矿元素的化学活动性,从而也就出现了与 pH 和 Eh 不同的相关性。例如 Si, 不论在锰结核或沉积物中,它多以硅酸盐或铝硅酸盐形式存在,当 pH 减小, Eh 升高时,成矿稳定,反之,当 pH 增加和 Eh 减小时,就加大了 Si 的活性,使锰结核中 Si 元素进入水中而其含量变低。Mg 则相反,当 pH 升高, Eh 降低时,成矿稳定,在锰结核中易聚集,反之, Mg 向水中释放,使其在锰结核中的含量变低。由于水深、pH 和 Eh 等条件的变化,影响形成矿物的组成,所以成矿元素的含量也随之改变,出现了水深、Eh 及 pH 与元素之间不同的相关关系。

2. 锰结核中主要元素之间的关系 我们对各站所测锰结核的主要元素含量进行数理统计分析,得到它们之间的相关矩阵(表 4)。表 4 说明 Mn 与 Ca, Mg 呈正相关,与其他元素呈负相关; Fe 与 Ti 呈正相关,与其他元素呈负相关; Si 与 Al 和 Na 呈正相关,与另外元素呈负相关。这些元素之间的关系用聚类图谱表示,则更加清楚,可把这几种主要元素分成三组(图 2)。即 Mn 组(Mn, Ca, Mg), Fe 组(Fe, Ti)和 Si 组(Si, Al, Na)。同组元素之间呈不同程度的正相关,异组元素之间又表现出负相关关系。Si 和 Al 相关极好,这可认为在结核中这两种元素主要以铝硅酸盐矿物存在。它们之间的关系对研究锰结核中元素的共生组合、存在形式和成矿机制是非常有益的。除某些研究报道的 Fe 与 Si, Ca 共生关系外,本文的研究结果与前人的研究结果相同,即 Fe 与 Ti 共生,而 Mg 与 Mn 共生。Fe 与 Ti 这种密切的共生关系,不仅在锰结核中,而在大洋沉积物 and 我国近海沉积物中也同样存在^[3]。

为了进一步研究元素在锰结核中的分布与矿物之间的关系,我们分别取了不同类型结核和结核的不同部位作了分析测定,结果列入表 5。从表 5 所列的分析数据看出,由表面粗糙的锰结核(r)到表面光滑的锰结核(s),Fe 和 Ti 的分布规律是一致的,其含量皆由小到大递增。其他元素与 Fe、Ti 的分布规律相反,都表现出

表 4 锰结核中主要元素间的相关矩阵 ($n = 16$)Tab. 4 Correlation matrix of major elements in manganese nodes ($n = 16$)

元素	Mn	Fe	Ti	Ca	Mg	Al	Si	Na
Mn	1.00							
Fe	-0.47	1.00						
Ti	-0.33	0.95	1.00					
Ca	0.88	-0.65	-0.45	1.00				
Mg	0.63	-0.90	-0.84	0.74	1.00			
Al	-0.60	-0.38	-0.51	-0.39	0.10	1.00		
Si	-0.73	-0.15	-0.29	-0.53	-0.15	0.94	1.00	
Na	-0.43	-0.38	-0.46	-0.24	0.07	0.85	0.87	1.00

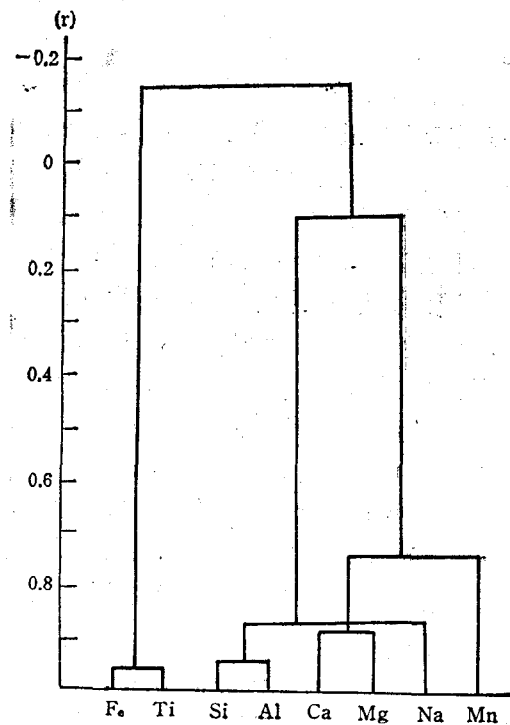


图 2 锰结核中主要元素的组合图谱

Fig. 2 Association hierarchy of major elements in manganese nodes

由 r 型到 s 型含量依次递减的趋势。锰结核中一些元素的分布规律与组成锰结核的主要矿物有关。r 型锰结核的主要组成矿物为钡镁锰矿 $[(Na, Ca, K, Ba, Mn^{2+}) Mn_5O_{12} \cdot H_2O]$ ^[8], 石英 (SiO₂) 与其共生。因此,这类锰结核中含有较多的 Mn, Ca, Si, Na 元素。而 s 型锰结核的主要矿物是 δ -MnO₂, 钡镁锰矿的含量相对少。并且 δ -MnO₂ 相通常与针铁矿和 Ti 共生,这就

使得s型锰结核中富集了较多的Fe和Ti。对s+r型锰结核来说,可能因为接触不同介质部分(上面是海水,下面是沉积物),上表面多为 δ - MnO_2 矿物成分,下伏面多是钢镁锰矿,因此出现了基本介于s型和r型结核两者之间的元素分配规

表5 主要化学元素在不同类型锰结核和锰结核不同部位的含量(%)

Tab. 5 Contents of major elements in different types and positions of manganese nodes

类型及部位	元素									站位数
	Mn	Fe	Si	Al	Mg	Na	Ca	Ti		
r	21.47	6.27	8.20	3.77	2.01	1.73	1.71	0.433		3
s+r	15.84	11.67	7.60	3.14	1.51	1.42	1.38	1.23		5
s	13.69	13.60	7.70	2.97	1.34	1.26	1.20	1.51		8
结皮	5.87	11.52	17.35	6.09	1.25	2.69	0.902	1.13		1
上表面	11.95	15.04	8.53	2.67	1.25	1.33	0.860	1.45		
下底面	15.12	10.13	8.33	3.67	1.25	1.57	1.21	1.11		

律。Bischoff等^[7]对锰结核的硅酸盐成分进行研究后指出,硅酸盐矿物的主要成分是钙十字沸石($NaKCa_{0.5}[Al_3Si_3O_{16}] \cdot 6H_2O$),而钙十字沸石的形成需要大量 K^+ , Na^+ 和 H_2O 等海水主要组分,同时还需要供给大量的 H^+ 离子,这就有可能造成局部pH升高,有利于 Mn^{2+} 的氧化。因此,他认为,钙十字沸石的生成和 Mn^{2+} 的氧化是伴随发生相互促进的。这一过程也为r型锰结核中Ca, Al, Si含量的增高提供了条件。同时钙十字沸石是本次锰结核调查中普遍存在的矿物,尤其是15号站最为典型,该站水深大于5000m,有r产状的锰结核。此外,17号站取得的结皮,主要组成是硅酸盐矿物,故与其他类型锰结核的矿物组成相差甚远,以高含

量的Si为特征。从表5中的数据尚可看出,s+r型和s型更为接近,这清楚地体现了两者具有极其类似的化学组成。由于组成锰结核的矿物比较复杂,影响成矿的因素也较多,除了上述铁锰主要矿物外,还有以粘土矿物为主的硅酸盐,以及与锰结核密切共生的碎屑物质、有机质、蛋白石、重晶石、锐钛矿、绿脱石等。由于这些不同矿物组分的微晶混杂在一起,因此进行锰结核中单一矿物的分析和鉴定是比较困难的。所以,在阐明构成锰结核的矿物组分及其与主要化学元素的关系的报道中,尚有不尽一致的认识,仍须进一步研究和统一。

3. 元素比值 对锰结核地球化学的研究来说,元素比值是极为重要的参数,尤其是与

表6 主要元素的地球化学分布(%)

Tab. 6 Geochemical distribution of major elements(%)

元素	锰结核 ¹⁾ (A)	地壳 ²⁾ (B)	洋底沉积物 ²⁾ (C)	海水 ⁴⁾ (g/kg)	玄武岩 ¹⁾	花岗岩 ¹⁾	现代沉积物 ¹⁾		含量比值		
							碳酸盐型	红粘土	锰结核		沉积物
									A/B	A/C	
Mn	15.80	0.20	0.346	4.0×10^{-7}	0.15	4.6×10^{-3}	0.10	0.67	7.90	46.00	1.70
Fe	11.20	6.50	2.880	3.4×10^{-6}	8.70	2.20	0.90	6.50	1.70	3.90	0.44
Si	8.31	26.00	16.100	0.29×10^{-2}	23.00	33.00	3.20	25.00	0.32	0.52	0.62
Al	3.35	8.10	5.110	1.0×10^{-6}	7.80	7.70	2.00	8.40	0.41	0.66	0.63
Mg	1.50	3.10	1.430	1.29	4.60	5.50	0.40	2.10	0.48	1.10	0.46
Ti	1.21	1.00	0.290	1.0×10^{-6}	1.30	0.23	7.7×10^{-2}	0.46	1.20	4.20	0.29
Ca	1.33	6.00	14.300	4.1×10^{-1}	7.60	1.30	31.00	2.90	0.22	9.0×10^{-2}	2.40
Na	1.49	2.20	2.620	10.8	1.80	2.20	2.00	4.00	0.68	0.57	1.20
Mn/Fe	1.41	3.0×10^{-2}	0.120	1.2×10^{-1}	1.7×10^{-2}	2.0×10^{-3}	0.11	0.10			

1),2) 为本文所测

矿物组成有关的 Mn/Fe 比值,对问题的解释更为方便和准确。Usui 等^[10]把 Mn/Fe 比值视为钡镁锰矿和 δ -MnO₂ 矿的成矿参数。高 Mn/Fe 比值代表钡镁锰矿含量,而低比值是表示 δ -MnO₂。并且臼井(1976)认为 Mn 和 Fe 含量近似相等(即 Mn/Fe 约为 1)时,是 δ -MnO₂ 矿的标志。本文工作测定 r 型锰结核的 Mn/Fe 比值为 3.4, s 型结核为 1.0,故再次证实 δ -MnO₂ 是 s 型锰结核的主要矿物。同时本文工作所测 Si/Al 比值,在锰结核中为 2.5,在结皮中为 2.9(臼井测得分别为 2.5 和 3.5),并且所测 s 型结核及其所在处的沉积物,两者的 Si/Na 和 Fe/Ti 比值分别为 6.41 和 9.8 及 6.14 和 9.8。锰结核与沉积物中的元素比值接近或相同时,可能是沉积物微粒进入了 δ -MnO₂ 相中,因为这可能与 s 型锰结核存在裂缝及具层状结构有关,使内部层间充填了沉积物。而钡镁锰矿具有晶格结构,与沉积物组成则不同。因此,在研究锰结核的形成过程中,除了研究它的矿物组成、化学成分以及沉积环境等因素外,同时研究元素的比值也很重要。

4. 主要元素的地球化学分布 表 6 列出了 Mn, Fe, Si, Al, Mg, Ti, Ca 和 Na 等元素在结核、地壳、洋底沉积物、岩石以及海水中的地球化学分布。并且通过计算锰结核和洋底沉积物分别与地壳等相互间的元素含量比值。

表 6 还表明,大洋锰结核对于海洋沉积物中的 Mn, Fe 和 Ti 等金属元素具有显著的富集能力。锰结核与沉积物和沉积物与地壳的元素含量比分别为 0.22—79 和 0.29—2.4。在锰结核中 Ca 最贫乏, Mn 最富集,后者几乎是地壳的 80 倍,是沉积物的 46 倍。在洋底沉积物中 Ti 最贫乏, Ca 最富集,后者的富集应归因于海洋生物的作用。锰结核中的 Fe 不如 Mn 那样高度富集,它的含量接近于地壳的 2 倍,沉积物的 4 倍。而锰结核中 Ti 的含量与地壳中的差不多,几乎是 1:1,但它高出洋底沉积物的 3 倍多。其他元素在锰结核中的含量皆小于地壳。

对玄武岩和花岗岩来说,除了 Mn 含量大大低于锰结核外,其他元素相差不很悬殊。在现代沉积物中,红粘土与碳酸盐比较,前者的元素含量比后者的高,因此锰结核在大洋红粘土中的产出率比在碳酸盐沉积物中的高。并以锰结核和沉积物中的相应元素作比较,表明 Mg 在锰结核与沉积物之间的交换比例为 1:1。并且表明,除了 Mn, Fe, Ti 等元素外,其余元素在沉积物中的含量均高于锰结核中的含量。这可说明在锰结核的形成过程中,从海水和沉积物中不断地吸取和浓集 Mn, Fe 和 Ti 等金属元素,而使锰结核逐渐增大,同时使其 Al, Si, Ca, Na 这些造岩元素的含量相对降低。并且由于形成锰结核的 Mn, Fe 等氧化物及氢氧化物的吸附作用,又使得 Cu、Co、Ni 等微量金属元素得到显著的富集。

参 考 文 献

- [1] R. A. 霍恩(厦门大学海化教研室译), 1976. 海洋化学. 科学出版社, 257—269 页。
- [2] 程广芬等, 1981. 大洋底锰结核. 地质出版社, 48—64 页。
- [3] 赵一阳等, 1982. 东海沉积物中若干元素的地球化学. 黄东海地质. 科学出版社, 141—160 页。
- [4] H. J. 勒斯勒, H. 朗格(卢焕章等译), 1985. 地球化学表. 科学出版社, 156—183 页。
- [5] 周永芝等, 1986. 鸭绿江—登沙河潮间带沉积物的地球化学特征. 海洋通报 5(3): 49—54。
- [6] 张家城等, 1986. 地质基本数据手册. 海洋出版社, 880—882 页。
- [7] Bischoff, J. L., Piper, D. Z., and K. Leong, 1981. The aluminosilicate fraction of north of Pacific manganese nodules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2047—2063.
- [8] Burns, R. G. and V. M. Burns, 1977. *Minerology of ferromanganese, Marine manganese deposits*, chapter 7, 185—248.
- [9] Harbison, P., 1984. Regional variation in the distribution of trace metals in modern intertidal sediments of northern Spencer Gulf, South Australia. J. R. Hails and V. A. Gostin (Editors), *The Spencer Gulf Region. Mar. Geol.*, 61:221—247.
- [10] Usui, A., and T. Mochizuki, 1982. Regional variation of manganese nodule chemistry from Wake to Tahiti. *Geol. Surv. Japan Cruis Rept.*, 18:338—354.

THE CHEMISTRY OF MAJOR ELEMENTS IN MANGANESE NODULES IN THE NORTHERN PART OF THE CENTRAL PACIFIC OCEAN

Li Yan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Liu Binchang

(First Institute of Oceanography, SOA)

Abstract

The contents of major elements, which are more than one percent, such as Mn, Fe, Si, Al, Ti, Mg, Ca and Na in manganese nodules in the northern part of the Central Pacific Ocean were determined as shown in this paper. These elements can be classified according to cluster analysis into three groups, namely manganese group (Mn, Mg, Ca), iron group (Fe, Ti), and silicon group (Si, Al, Na). The contents of two elements in same group vary in positive correlation, and in different group in negative correlation. Then study indicates that the content distributions of elements are related to main minerals composing the nodules, and then to intergrowth elements and clay minerals incorporated into nodules as well as other detrital minerals.

This paper deals not only with the relations among these elements, but also with the parameters of sedimental environment. The results show that the nodules are rich in Mn and poor in Ca, but the sediments are rich in Ca and poor in Ti, Ca in sediments is concerned in marine organisms; and that the ratio of Mg exchange between nodules and sediments is about 1:1, an important influence on the formation of nodules results from the depth of seawater and the values of pH and Eh in the nodule region.