

铁锰结核的稀土和微量元素 地球化学及其成因*

王贤觉 陈毓蔚 吴明清

(中国科学院地球化学研究所)

遍布于各大洋底的铁锰结核是锰、铜、镍、钴等多种金属的重要资源,其储量规模和经济价值早已为广大海洋科学工作者所熟知,而关于铁锰结核的成因问题,尽管也做了很多工作,但认识却不一致,存在着许多不同的观点。

作者对太平洋、大西洋及印度洋所产的少量铁锰结核及沉积在南海海底玄武岩上的薄层铁锰沉积物进行了初步的地球化学研究,其中包括常量元素、微量元素、稀土元素分布模式、地球化学实验及成因探讨等方面的工作。样品的有关情况如表1所示。

表1 铁锰结核取样地点

No.	样号	纬度	经度	水深(m)	海域
1	V21-D14	9°48' N	136°01' W	4813	太平洋
2	V18-T120	12°25.5' S	158°19' W	5220—5240	太平洋
3	RC9-T1	40°13' S	135°49.1' E	4927—4850	太平洋
4	RC16-D19	28°45.4' N	60°21.5' W	5338—5350	大西洋
5	RC14-D4	23°26' S	50°49' E	4993—4050	印度洋
6	S-9	15°00' N	118°30' E	1000	南海
7	S-10	14°00' N	115.6° E	3000	南海

一、常量元素的含量、相互关系及地球化学特征

铁锰结核中最主要的化学成分是 Mn 和 Fe, 它们的价态、含量和相互之间的比值, 对其形成环境往往具有比较明显的指示特征。现将有关样品的化学全分析结果列于表2。

由表2所列的数据可见, 结核中的主要成分为 Mn 和 Fe, 一般 $Mn > Fe$, 且均含有大量的 H_2O^+ (17.88—28.64%)。很显然, 铁锰结核除含有氧化物 (δ - MnO_2 , Fe_2O_3) 外, 还含有大量的氢氧化物和含水氧化物, 如 $Mn(OH)_4$, $FeO(OH)$ (或为 $MnO_2 \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot$

* 本文样品主要由美国哥伦比亚大学拉蒙特地质观察所彭宗宏博士及 F. W. McCoy 先生提供, 样品的化学分析由戴逢福、朱永焯、陈德惠、梁凤娴等同志完成, 地球化学实验由何松裕、张玲速同志完成。另外, 工作中得到地质矿产部南海地质调查指挥部及蔡秀成等同志的帮助, 特致谢意。

收稿日期: 1983年1月13日。

表 2 铁锰结核样品的化学分析结果

项目	No. 样号	含量 (%)							
		1	2	3	4	5-1	5-2	6	7
		V21-D14	V18-T120	RC9-T1	RC16-D19	RC14-D4	RC14-D4	S-9	S-10
MnO ₂		43.19	12.88	32.90	5.08	15.52	18.36	23.67	18.88
Mn ₂ O ₃		6.59	8.23	1.49	16.35	6.19	0.01	0.40	0.89
MnO		1.01	1.29	0.46	7.54	0.39	0.23	0.26	0.20
Fe ₂ O ₃		5.34	17.38	11.78	21.14	21.39	19.76	20.96	22.15
H ₂ O ⁺		17.88	22.05	21.03	21.37	24.11	18.50	28.64	25.65
SiO ₂		9.99	17.28	18.07	13.50	16.67	23.69	10.95	18.58
Al ₂ O ₃		2.66	4.83	2.70	5.71	3.33	5.21	2.62	3.95
CaO		1.70	2.24	1.64	1.58	2.02	1.94	2.10	1.90
MgO		2.82	1.72	2.38	2.24	1.54	1.94	1.50	1.64
Na ₂ O		3.00	2.15	2.21	1.74	2.62	2.15	1.99	2.01
K ₂ O		0.98	1.09	0.78	0.73	1.25	1.10	0.49	0.71
TiO ₂		0.45	1.32	0.61	0.88	1.28	1.11	1.20	0.82
P ₂ O ₅		0.13	0.57	0.28	0.63	0.66	0.51	0.47	0.56
H ₂ O ⁻		0.93	1.24	0.94	1.20	1.38	1.88	1.44	1.46
Σ()		96.67	94.27	97.27	99.69	98.29	96.39	96.69	99.40
Mn/Fe		8.74	1.22	2.69	1.38	0.96	0.85	1.05	0.82

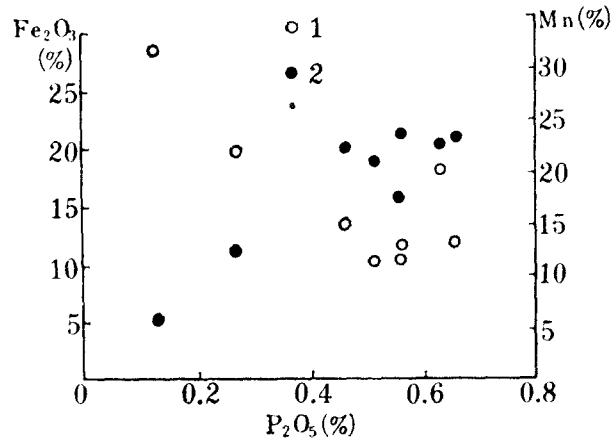


图 1 铁锰结核中磷与铁、锰之间的关系

1. Mn; 2. Fe₂O₃。

nH₂O) 等。变价元素 Mn 和 Fe 主要呈高价态存在, 即 Mn 为 +4 价态, Fe 为 +3 价态。经化学分析和穆斯鲍尔谱仪检查, 在铁锰结核中未发现 Fe²⁺ 和两价铁的矿物存在, 但结核中存在着少量 Mn²⁺ 则为化学物相分析所确认, 并为顺磁共振分析所证实, 这些两价锰主要处于八面体位置, 于铁的氧化物或氢氧化物之中, 因而 Mn²⁺ 有可能以黑锰矿(Mn₃O₄) 的形式存在。

由表 2 还可以看出, 结核中 P₂O₅ 的含量与 Fe₂O₃ 的含量呈正相关, 与 Mn 的含量呈负相关(见图 1)。

二、微量元素含量及其与 Mn/Fe 比值的关系

铁锰结核中微量元素 Cu, Co, Ni, Sr, Ba, RE, Sc, U, Th 等的含量列于表 3。

表 3 铁锰结核样品的微量元素分析结果

No. 含量 项目	1	2	3	4	5-1	5-2	6	7
	样号 V21-D14	V18-T120	RC9-T1	RC16-D19	RC14-D4	RC14-D4	S-9	S-10
CuO(%)	1.24	0.25	0.05	0.20	0.12	0.17	0.05	0.05
CoO(%)	0.14	0.31	0.13	0.25	0.28	0.22	0.32	0.14
NiO(%)	1.61	0.42	1.13	0.38	0.28	0.37	0.38	0.25
SrO(%)	0.04	0.05	0.05	0.04	0.08	0.06	0.08	0.07
BaO(%)	0.23	0.11	0.10	0.08	0.13	0.14	0.08	0.07
BaO/SrO	5.8	2.2	2.0	2.0	1.6	2.3	1.0	1.0
RE ₂ O ₃ (ppm)	740	975	1040	1425	975	900	1500	1475
Sc ₂ O ₃ (ppm)	20.4	25.0	20.4	39.6	20.4	24.0	27.0	37.6
U (ppm)	5.3	11.2	5.3	10.0	12.5	7.0	25	24.8
Th (ppm)	13.0	6.0	28.0	14.0	8.0	11.6	22.0	28.0
Mn/Fe	8.74	1.22	2.69	1.38	0.96	0.85	1.05	0.82

表 4 贝壳及有孔虫中主要组分和 Sr, Ba 等元素的含量

名称	晶系及 结晶类型	Sr (ppm)	Ba (ppm)	CaO (%)	CO ₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	FeO (%)	CaO:CO ₂ (分子比)	资料来源
贝壳	斜方霏石型	1860	270	51.95	41.35	0.30	0.03	—	0.928:0.940±1:1	本工作
有孔虫	六方方解石型	1140	痕	50.59	40.63	0.70	0.12	0.19	0.903:0.923±1:1	

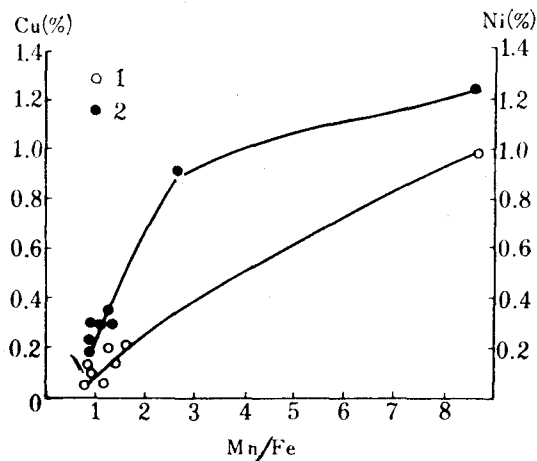
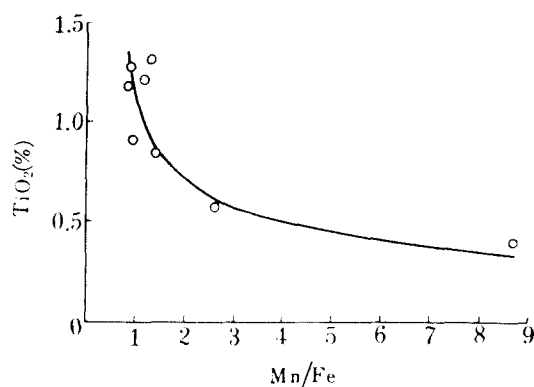


图 2 铁锰结核中 Mn/Fe 比值与 Cu, Ni 的关系
1. Cu; 2. Ni。

表 5 方解石-霏石系矿物的结晶化学性质^[3]

矿物	分子式	阳离子		晶系	备注
		离子半径	配位数		
毒重石	BaCO ₃	1.55 Å	9	斜方	Ba ²⁺ 6 次配位时 Ri = 1.36 Å。 Ba 不易进入方解石中。
菱锶矿	SrCO ₃	1.36 Å	9	斜方	Sr ²⁺ 6 次配位时 Ri = 1.21 Å。 Sr 易进入霏石也可进入方解石中。
霏石 (贝壳)	CaCO ₃	1.26 Å	9	斜方	富 Sr, 可含一定量的 Ba。
方解石 (有孔虫)	CaCO ₃	1.08 Å	6	六方	富 Mg, Mn, Fe 等, 可含一定量的 Sr, 基本上不含 Ba。
菱锰矿	MnCO ₃	0.75—0.91 Å	6	六方	Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ 易进入方解石, 不易进入霏石中。
菱镁矿	MgCO ₃	0.80 Å	6	六方	
菱铁矿	FeCO ₃	0.69—0.71 Å	6	六方	

图 3 铁锰结核中 Mn/Fe 比值与 TiO₂ 的关系

从表 3 可见, 结核中的 Cu, Co, Ni 含量很高, 和 Mn 一起已构成重要的海底资源。就 Sr, Ba 而言, Ba/Sr 比值较高, 特别是深水结核中的情况更是如此, 一般为 2 或更大。这种富 Ba 的比值关系, 否定了结核的有孔虫成因, 因为有孔虫属于成分为碳酸钙的方解石结构(不是霏石型结构), 这种结构 Ca²⁺ 为 6 次配位, 它排斥半径大的 Ba²⁺ 的进入, 而 Sr²⁺ 相对较易进入, 即有孔虫中大量富 Sr 而很少含 Ba, 因而它不可能作为 Ba/Sr 比值高的锰结核的物质来源。只要成分是 CaCO₃ 的物质, 无论是方解石结构还是霏石结构, 对 Sr, Ba 两元素来说, Ba 由于离子半径大, 总是难进入其晶格中(见表 4, 5), 因而以 CaCO₃ 为主体的生物遗骸, 通过高压溶解为结核提供物质来源, 从 Ba/Sr 比值上来说是相矛盾的。这也说明, 在生物作用强烈的浅海区以及沉积物为钙质砂时, 为什么很少有铁锰结核的发育。

结核中的 Mn/Fe 比值与微量元素 Ni, Cu, Ti 等之间的关系见图 2, 3。

表 6 铁锰结核中稀土元素的含量 (ppm)*

No.	元素 样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma Ce / \Sigma Y$
1	V21-D14	79.97	183.73	28.19	103.61	31.69	7.59	30.98	5.16	26.11	6.18	12.25	1.84	14.97	1.92	83.41	2.38
2	V18-T120	100.50	349.92	24.84	85.62	22.50	5.86	28.03	4.91	25.96	6.19	12.85	1.95	16.73	2.67	118.58	2.70
2-核	V18-T120 (风化玄武岩)	20.45	22.99	6.08	23.13	6.83	2.11	7.48	1.33	9.50	2.08	3.47	0.45	3.69	0.33	39.82	1.20
3	RC9-T1	123.91	278.04	42.00	142.33	40.75	10.03	42.27	7.17	36.65	8.89	13.99	2.01	16.64	2.02	101.27	2.76
4	RC16-D19	156.46	485.02	41.18	130.19	37.47	10.26	46.48	8.17	45.14	12.18	21.42	3.25	26.60	3.79	154.68	2.68
5-1	RC14-D4	124.23	351.40	25.60	86.62	21.44	5.98	28.08	5.19	26.79	7.91	12.73	1.78	15.29	1.97	94.04	3.18
5-2	RC14-D4	103.04	366.23	24.36	76.58	19.27	5.50	23.32	4.14	22.12	6.13	9.09	0.82	10.86	1.04	72.74	3.96
6	S-9	217.37	417.56	42.03	140.30	39.58	11.82	51.72	8.56	49.35	13.46	23.94	3.86	31.09	4.57	192.17	2.29
7	S-10	172.53	459.23	43.14	153.66	43.47	11.99	52.96	8.26	44.74	12.39	20.50	3.11	23.83	3.12	172.44	2.73
8	W-40**	14.57	30.01	7.05	34.43	12.06	3.06	13.03	2.45	14.39	3.54	7.40	1.26	8.33	1.06	95.13	0.69
9	W-41**	28.22	33.88	7.38	35.30	9.61	2.45	11.23	1.80	11.58	3.74	5.97	0.93	7.15	1.02	97.15	0.83

* 化学处理: 雷剑泉、王正珍; 仪器分析: 李若玲、张亚文。

** W-40, W-41 为太平洋深海褐色粘土。

三、稀土元素的含量及其分布模式

结核中稀土元素的含量、分布模式及 ΔCe , ΔEu 的值分别见表 6, 7 和图 4。

结核中的稀土元素含量很高, 一般为 1000 ppm 左右, 为球粒陨石含量的 100—200 倍, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 为 2.29—3.96。而结核的核心——风化的拉斑玄武岩 (2-核) 以及深海褐色粘土^[4] (W-40, W-41) 的 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值则要低得多, 分别为 1.20, 0.69 和 0.83。结核中的 ΣCe 远比 ΣY 富集。经球粒陨石标准化的稀土元素分布模式, 其模式线具负斜率, 特别是 Eu 以前的轻稀土更为明显 (Eu 以后较为平缓)。过去, 文献中多强调铁锰结核中 Ce 的正异常^[4], 但从表 7 所列的数据来看, ΔCe 可正可负, 变化范围是 -0.20 — $+0.48$, 波动比较大。从表面上看, ΔCe 的变化与 Mn/Fe 比值之间无明显关系, 但如果样品取自同一海域, Mn/Fe 比值则常与 ΔCe 呈负相关^[5]。在探讨铁锰结核的成因时, 不能简单地把 Ce 的正异常 (即 $\Delta Ce > 0$) 强调到不适当的程度。结核中的 ΔEu 值均小于零, Eu 虽均为负异常, 但与大部分上地壳 (硅铝层) 物质比较, 铕的亏损并不十分明显, ΔEu 值在 -0.11 — -0.21 之间变化, 与正常值零十分接近, 这在结核的成因探讨中可能具有较大的指示意义。它反映了稀土的来源与基性、超基性的岩石关系密切。因为一般的硅铝质岩石 (上地壳物质) 和正常的花岗岩, 经球粒陨石标准化以后, 稀土元素分布模式 Eu 均有明显亏损, 其 ΔEu 值通常小于 -0.7 。这说明铁锰结核中的稀土来源最主要的不是陆壳物质, 而是洋壳的或者说是上地幔的。然而, 从 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 的比值以及具 Ce 的最大正异常的结核, 其下伏沉积物则具最小负异常^[4] 来考虑, 也不能完全排除部分稀土为陆源的可能

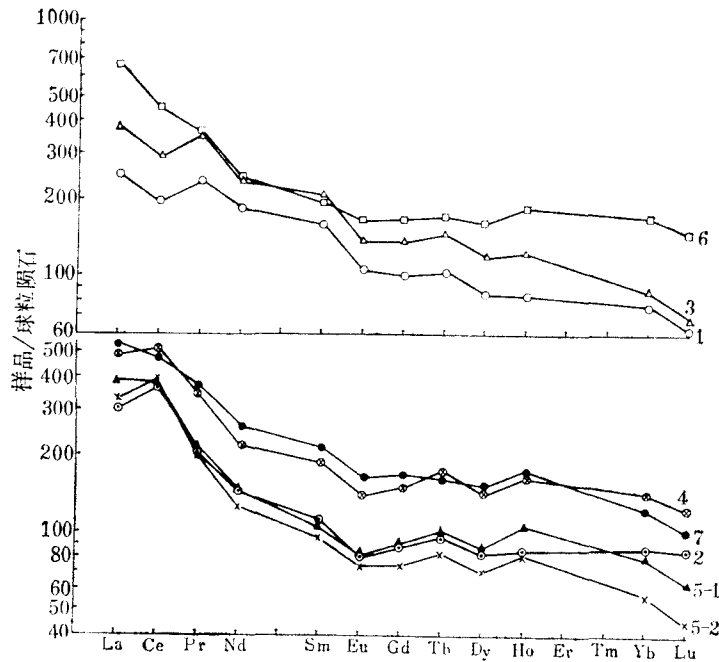


图 4 铁锰结核样品的稀土元素分布模式

图中序号与表 6 所列的样品编号同。

表 7 铁锰结核样品中 Ce 和 Eu 的异常情况(经球陨标准化)

项 目	No.		样 号								
	1	2	2-核	3	4	5-1	5-2	6	7	8	9
	V21-D14	V18-T120	V18-T120	RC9-T1	RC16-D19	RC14-D4	RC14-D4	S-9	S-10	W-40	W-41
ΔCe^*	-0.19	0.43	-0.57	-0.20	0.24	0.24	0.48	-0.14	0.09	-0.39	-0.52
ΔEu^*	-0.19	-0.21	-0.18	-0.19	-0.17	-0.17	-0.12	-0.11	-0.15	-0.18	-0.20
$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$	8.74	1.22	0.02	2.69	1.38	0.96	0.85	1.05	0.82	0.1	0.1

$$* \Delta\text{Ce} = \frac{\text{Ces}}{\text{Cec}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Las}}{\text{Lac}} + \frac{\text{Prs}}{\text{Prc}} \right); \quad \Delta\text{Eu} = \frac{\text{Eus}}{\text{Euc}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Sms}}{\text{Smc}} + \frac{\text{Gds}}{\text{Gdc}} \right)$$

性,因此,确切地说铁锰结核中的稀土可能是多源的。

四、有关地球化学实验

在探讨结核的成因时,主要元素 Mn, Fe 的根本来源是首要的问题。大量的锰和铁是从哪里来的? 由于各种地质体几乎都是 $\text{Fe} \gg \text{Mn}$, 那么结核中的 Mn 又是通过什么途径达到 Mn/Fe 比值近于 1 甚至大于 1? 由于洋底火山作用频繁、强烈,火山物质遍布洋底,其风化碎块、碎屑经常作为结核生长的核心,好多铁锰结核(核)就在玄武岩上发育,这些火山岩富含 Fe, Mn, Cu, Co, Ni 等结核中的特征元素,它们能否为结核提供大量的锰、铁呢? 为此,我们参考有关文献^[9],将玄武岩玻璃与海水在 250°C, 500 巴(相当于 5000 m 的水下压力)的高压釜中相互作用,分别进行了 1, 2, 4, 8, 16, 32 天,然后取出测定溶液

表 8 玄武岩玻璃与海水的浸取实验结果*

样 号	试 料	作用时间 (小时)	溶 液			
			作用后的 pH	Fe (ppm)	Mn(ppm)	Fe/Mn
0	海水	0	7.26	5.2	<0.1	>52
海-1	海水	24	<5	未测	未测	
1	海水+玄武岩玻璃	24	5.44	295	117.5	2.5
2	海水+玄武岩玻璃	48	5.50	52	37.5	1.4
4	海水+玄武岩玻璃	96	5.64	63	45	1.4
8	海水+玄武岩玻璃	192	5.80	148	20	7.4
16	海水+玄武岩玻璃	384	6.00	8.7	6.3	1.4
32	海水+玄武岩玻璃	768	6.30	10.5	6.3	1.7
玄武岩玻璃(固体)				9.31×10^4	1.3×10^3	71.6

* 实验条件: 250°C, 500 巴, 固液比 1:100, 溶液 10 ml。

的 pH 值和其中 Fe, Mn 等金属离子的含量, 所得数据列于表 8。

从实验结果来看, 玄武岩玻璃(或火山物质)与海水在 250°C 及 500 巴的条件下相互作用, 玄武岩中的 Fe, Mn 是可以转移到溶液中来的, 且 Fe/Mn 比值发生了很大变化。在玄武岩玻璃中 Fe/Mn 比值为 72, 而到溶液中则为 1.4, 这一事实说明, 通过海水对玄武岩玻璃的高压浸取, 可以得到富锰的酸性溶液。当这种溶液在海底垂直向上运动而遇到上层新鲜海水时, 由于 pH 和 Eh 的变化, 导致 Mn, Fe 价态升高, 最后沉淀下来。

结核中除 Mn, Fe 外, 稀土含量高亦是一个不可忽视的事实。为此, 我们研究了 Mn, Fe 的存在对稀土水解(沉淀) pH 值的影响, 实验结果见图 5。

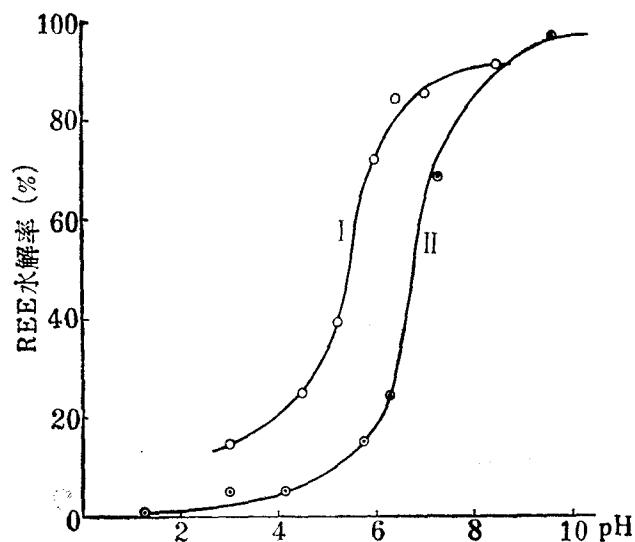


图5 Fe, Mn 存在时对 REE 水解(沉淀)的影响

I. 有 5mg Fe, Mn 存在; II. 无 Fe, Mn 存在。

图 5 表明, Fe, Mn 的存在能促进稀土的水解(见图 5 曲线 I), 换言之, 有 Fe, Mn 存在时, 稀土开始水解的 pH 值降低。当 $\text{pH} = 5.6$ 时, 由于 Fe, Mn 的加入, 可使稀土的水解率从 13% 提高到 60% 左右。

五、成因初探

在讨论铁锰结核的成因时, 必须考虑如下几个最主要的问题, 即 (1) 物质来源; (2) 搬运形式; (3) 生长机理与环境。

1. 铁、锰等元素的物质来源

海底广泛分布的火山岩, 其 Fe, Mn, Cu, Co, Ni 等元素均很丰富, 由于火山作用和高压富氢离子海水的浸取作用, 它们可缓慢地且稳定地向海洋(水)提供形成铁锰结核所需要的物质。在高压海水与海底火山物质作用过程中, Fe/Mn 比值发生了很大变化, 实验结果指出, Fe/Mn 比可从基岩中的 72:1 变化到溶液中的 1.4:1。我们认为, 在讨论结核的 Fe, Mn 物质来源时, 除了强调火山作用和高压富氢离子海水对火山岩的浸取作用以外, 也不能完全忽略大陆的侵蚀作用。

2. Fe, Mn 等物质的迁移

大量的地球化学实验及化学热力学计算的资料表明, 在一般水溶液中低价态的 Fe, Mn (Fe^{2+} , Mn^{2+}) 比高价态的 Fe, Mn 具有更大的迁移能力, 如 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 就比 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 的溶解度要大得多。低价态的物质随 pH 和 Eh 的增高而向高价态转化, 因而有利的迁移条件应是能使 Fe, Mn 保持低价态的条件(即 pH, Eh 都较低), 以及较小的 Fe, Mn 浓度。

由于洋底相对较为稳定, 铁锰结核的沉积速率很缓慢, 一般为 $1\mu\text{g}/\text{a} \cdot \text{cm}^{2[7]}$, 因而海水所携带的 Fe, Mn 应是极微的, 只比正常海水略高, Eh , pH 也只比正常海水略低。由于上层的海水 pH, Eh 与之比较相差较大, 因而其迁移方向主要是垂直向上的, 水平迁移距离也不可能太远, 这样才能保证补给源正常、稳定、缓慢地供给, 也就是说, 这种被迁移的含矿海水是比较接近于正常海水的。在某些条件下, 如果上层的新鲜海水及时向下补充、交换, 那么这种结核的沉积将发生在原地。

3. 生长机理与沉积环境

从海底火山物质中淋溶出来的 Fe, Mn 等金属离子(若基岩非裸露海底时, 沉积物中的间隙水常起通道扩散作用), 由于其携带溶液与新鲜海水的作用而使 Fe, Mn 发生氧化, 然后围绕一定的核心缓慢沉积下来, 这种混合液往往呈胶体, 因而造成结核的环带状构造。同时, Fe, Mn 的沉淀也促进了稀土的水解, 由于 MnO_2 的形成促使 Ce^{3+} 向 Ce^{4+} 转化, 因 Ce^{4+} 最易沉淀, 从而导致结核中呈现 Ce 正异常。如果沉积是在较高的 pH 条件下进行, 则不能造成 Ce 和其他稀土的分离, 稀土分布模式基本上由溶液中的稀土配分所决定, 这时也可能出现 Ce 的负异常等情况。

结合作者以前的工作^[2], 考虑到铁锰结核中的主要组分都是变价元素, Eh , pH 在结核形成时具有重要的意义, 因而从锰结核的组分出发, 我们建立了 14 个基本反应式, 并建立了 Eh 与 pH 的平衡方程(见表 9)。平衡方程的建立是先通过有关文献^[8]查出生成自由能 ΔG_f^0 , 然后求出反应自由能 ΔG_r^0 , 即

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0_{\text{产物}} - \sum \Delta G_f^0_{\text{反应物}}$$

再计算标准氧化还原电位:

$$E^0 = \frac{\Delta G_r^0}{nF}$$

最后得到环境的氧化还原电位与平衡常数 K 之间的关系:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln K$$

式中 F 为法拉第常数, n 为反应过程中转移的电子数, T 为绝对温标, R 为理想气体常数。在计算过程中, $a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Mn}^{2+}}$ 均取 10^{-6} mol/l , 碳的总活度取 10^{-2} mol/l , 考虑到海水环境, 故应取 HCO_3^- 为优势场, 于是由平衡方程即可作出 Eh -pH 图解(图 6)。值得指出的是, 上述平衡方程都是在 25°C 、1 个大气压的标准状况下计算的, 未作压力与温度的校正。

在作图与解释时, 可将同一元素高价态的氢氧化物与氧化物(如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$ 与 Fe_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 与 MnO_2 等)的稳定场看作是近似的。由图 6 可以看出, 铁锰结核

表 9 铁锰氧化物和碳酸盐的氧化还原反应与平衡方程

反 应 方 程	平 衡	标准反应自由能 $\Delta G^\circ (10^3 \text{ J/mol})$	标准氧化还原电位 E° (伏)	平 衡 方 程
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} = \text{Fe}_{\text{aq}}^{+3} + e \dots \dots \dots \textcircled{1}$	$\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3}$	74.270	0.770	$Eh = E^\circ = 0.770$
$2\text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 6\text{H}_{\text{aq}}^+ \dots \dots \dots \textcircled{2}$	$\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	-22.060	$\lg K = 3.864$	$\text{pH} = 1.356$
$2\text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 6\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{3}$	$\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	126.480	0.655	$Eh = 1.009 - 0.177 \text{ pH}$
$2\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{固}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{4}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	34.224	0.177	$Eh = 0.177 - 0.059 \text{ pH}$
$3\text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{固}} + 8\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{5}$	$\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}_3\text{O}_4$	172.608	0.894	$Eh = 1.425 - 0.236 \text{ pH}$
$\text{FeCO}_3_{\text{固}} + \text{H}_{\text{aq}}^+ = \text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + \text{HCO}_3^- \text{aq} \dots \dots \dots \textcircled{6}$	$\text{FeCO}_3 - \text{Fe}^{+2}$	0.978	$\lg K = -0.171$	$\text{pH} = 7.829$
$3\text{FeCO}_3_{\text{固}} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{固}} + 3\text{HCO}_3^- \text{aq} + 5\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{7}$	$\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$	175.542	0.910	$Eh = 0.733 - 0.148 \text{ pH}$
$\text{Mn}_2\text{O}_3_{\text{固}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = 2\text{MnO}_2_{\text{固}} + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{8}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$	187.933	0.974	$Eh = 0.974 - 0.059 \text{ pH}$
$\text{Mn}_{\text{aq}}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{MnO}_2_{\text{固}} + 4\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{9}$	$\text{Mn}^{+2} - \text{MnO}_2$	237.144	1.229	$Eh = 1.406 - 0.118 \text{ pH}$
$2\text{Mn}_{\text{aq}}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Mn}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 6\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{10}$	$\text{Mn}^{+2} - \text{Mn}_2\text{O}_3$	286.355	1.484	$Eh = 1.838 - 0.177 \text{ pH}$
$\text{Mn}_{\text{aq}}^{+2} + \text{HCO}_3^- \text{aq} = \text{MnCO}_3_{\text{固}} + \text{H}_{\text{aq}}^+ \dots \dots \dots \textcircled{11}$	$\text{Mn}^{+2} - \text{MnCO}_3$	-1.197	$\lg K = 0.210$	$\text{pH} = 7.790$
$2\text{MnCO}_3_{\text{固}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Mn}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 2\text{HCO}_3^- \text{aq} + 4\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{12}$	$\text{MnCO}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$	288.749	1.496	$Eh = 1.378 - 0.118 \text{ pH}$
$2\text{Mn}_3\text{O}_4_{\text{固}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = 3\text{Mn}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{13}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$	159.485	0.826	$Eh = 0.826 - 0.059 \text{ pH}$
$3\text{MnCO}_3_{\text{固}} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{液}} = \text{Mn}_3\text{O}_4_{\text{固}} + 3\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2e \dots \dots \dots \textcircled{14}$	$\text{MnCO}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$	530.231	2.748	$Eh = 2.571 - 0.236 \text{ pH}$

* aq 表示在水溶液中。

中 MnO_2 , Fe_2O_3 (或 $\text{FeO}(\text{OH})$), Mn_2O_3 及 Mn^{2+} 可以同时 在 $\text{pH} = 7.32$ 和 $Eh = 0.54$ V 时稳定, 此数值可以作为铁锰结核形成环境的估计值。考虑到深海海底压力和火山作用, 水的中性点将向 $\text{pH} < 7$ 的方向转移, 如临界点时 H_2O 的 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-11.39[6]}$, 因而铁锰结核形成时的实际 pH 值可能小于上述理论值 7.32。据热力学计算及地球化学实验的结果表明, 铁锰结核形成环境的 pH 约为 6.5—8.5, 而 Eh 则约为 0.45—0.65 (见图 6 中由小黑点组成的方形区域)。

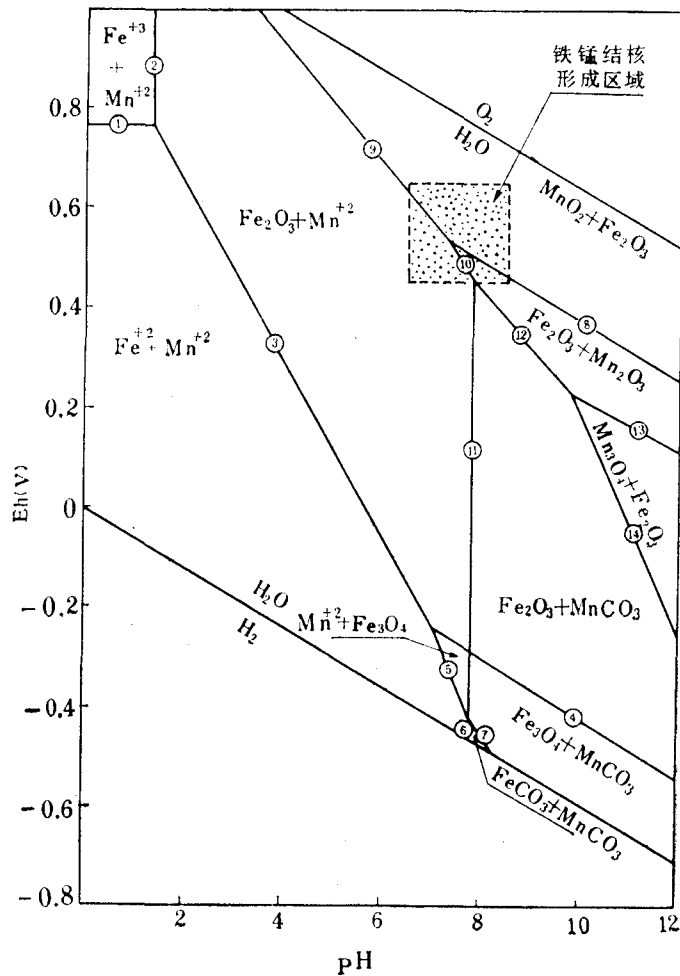


图 6 铁锰离子、氧化物和碳酸盐的 Eh-pH 图解

六、小 结

1. 结核中的特征元素为 Mn, Fe, Cu, Co, Ni 和 REE。Mn, Fe 主要呈高价态 (Mn 为 +4 价), 但亦有少量的 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} , 未发现有 Fe^{2+} 。

2. Mn/Fe 比值具有明显的指示特征, Mn/Fe 比值与 Ni, Cu 呈正相关, 而与 Ti 呈负相关。

3. 结核所具有的高 Ba/Sr 比值, 间接否定了碳酸钙生物遗骸因高压溶解作用向结核

提供物质来源的可能性。

4. 结核中球粒陨石标准化的稀土元素分布模式, Eu 以前负斜率明显, Eu 以后则较为平缓; ΔCe 可正可负, 波动较大, ΔEu 虽均小于 0, 但波动较小。Eu 亏损小, 与正常值 0 相接近, 这说明稀土来源较深, 而且与洋壳及上地幔物质关系密切。但从 $\Sigma Ce / \Sigma Y$ 比值等特征看来, 也不应排斥多来源的可能性。

5. 由于频繁的洋底火山作用而形成的、温度较高的、略富氢离子的高压微酸性海水, 可从基岩(特别是它的风化壳层)中浸溶出低价态的 Fe, Mn 等金属离子, 并使锰得到相对的富集。比正常海水的 pH, Eh 略低、Fe, Mn 含量略高的含矿海水, 主要垂直向上地进行近距离迁移, 当遇到新鲜海水后, 由于 pH, Eh 及 Fe, Mn 价态的改变, 大约在 pH 为 6.5—7.5, Eh 为 0.45—0.65 V 的条件下, 高价态的 Fe, Mn 发生缓慢的沉淀, 同时促进了稀土的水解。

6. 和 Fe, Mn 一样, Cu, Co, Ni 等结核中的特征元素, 其根本来源同样是来自洋壳或上地幔, 陆源的可能性很小。

参 考 文 献

- [1] 王贤觉、陈毓蔚、雷剑泉、吴明清、赵一阳, 1982。东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究。地球化学 1: 56—65。
- [2] 王贤觉、沈丽璞、宋云华, 1979。成岩成矿实验研究。科学出版社, 107—115 页。
- [3] 史特伦茨, 胡, 1957。矿物表(中译本, 1959)。地质出版社, 189—193 页。
- [4] Filderfield, H., C. J. Hawkesworth and M. J. Greaves, 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45 (4): 513—528.
- [5] ————— and M. J. Greaves, 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.* 55 (1): 163—170.
- [6] Helgeson, H. C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 267 (7): 729—804.
- [7] ONions, R. K., S. R. Carter, R. S. Cohen, N. M. Evensen and P. J. Hamilton, 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature.* 273: 435—438.
- [8] Robie, R. A., B. S. Hemingway and J. R. Fisher, 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0°C) and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. government printing office, Washington. Geological Survey bulletin. 1452: 12—29.
- [9] Seyfried, W. E., and J. L. Bischoff, 1981. Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implication for the transport of heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45 (2): 135—147.
- [10] Wedepohl, K. H. (Executive, ed.), 1970. Handbook of Geochemistry. V. II/2. New York pp. 39, 57—71.

GEOCHEMISTRY OF RE AND TRACE ELEMENTS IN FERROMANGANESE NODULES AND THEIR GENESIS

Wang Xianjue, Chen Yuwei and Wu Mingqing
(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang*)

ABSTRACT

Trace and RE element geochemistry and genesis have been studied with respect to a few ferromanganese nodules from the sediments of the Pacific, Atlantic and Indian ocean.

1. Geochemical characteristics of major and trace elements

The essential composition is Mn and Fe in nodules with 17.88—28.64% of H₂O. Besides δ -MnO₂ and Fe₂O₃, there are hydrous Mn and Fe oxides such as Mn(OH)₂, Fe(OH)₃, MnO₂·nH₂O and Fe₂O₃·nH₂O in the nodules.

Fe and Mn are presented in higher valences such as Fe³⁺ and Mn⁴⁺. The Fe²⁺ was not found by chemical analysis and EPR in ferromanganese nodules, but Mn²⁺ was. These nodules contain by weight 1—2 percent of the oxides of nickel (Ni), copper (Cu) and cobalt (Co). The Ba/Sr ratio of the nodules is usually over 2. It is considered that foraminiferas can not be material source of the nodules, because foraminiferas with calcite structure contain usually proper Sr but almost no Ba.

2. REE data

The REE contents in nodules are usually greater than 1000 ppm, with $\Sigma Ce/\Sigma Y$ ranging from 3.29 to 3.96. The REE distribution pattern for nodules demonstrates that there is no remarkable anomaly for Ce, with $\Delta Ce = -0.20$ — $+0.48$, and $\Delta Eu < 0$, and a distinct negative slope.

3. Genesis

In order to study the geneses of the nodules, an experiment on the seawater-basaltic glass interaction at 250°C and 500 bars has been conducted. It is considered that basalts widely distributed over the ocean floor are perhaps the main source of Mn, Fe, Co, Ni and Cu in the nodules.

4. Conclusion

(1) Mn, Fe, Cu, Co, Ni and REE have an important significance in Fe-Mn nodules. Mn and Fe mainly occur in high valant cation, i.e. Mn in Mn⁴⁺, a small part of Mn²⁺ and Mn³⁺, but no Fe²⁺ in the nodules.

(2) The Mn/Fe ratio in the nodules is of indicative character, as the Mn/Fe ratio increase, the contents of Cu and Ni increase, but and Ti decrease.

(3) The higher ratio of Ba/Sr in the nodules suggests that their sources do not derive from the carbonaceous bioclast through solution at high pressure below CaCO₃ compensation depth.

(4) The chondrite-normalized REE distribution pattern of the Fe-Mn nodules appear to be a characteristics of LREE enrichment. ΔCe values may be positive or nega-

tive. ΔEu values are all negative near zero, which suggests that REE source is in close relationship with oceanic crust or upper mantle, but $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ ratio with 2.29—3.96 in the nodules are approximate to those of the continental crust materials. The facts mentioned above suggest that the REE in the nodules are perhaps of polygenesis.

(5) Fe and Mn in the nodules are derived principally from volcanic materials, including sea-floor basalts, and the suitable pH for the formation of Fe-Mn nodules is about 6.5 to 8.5, Eh is about 0.45 to 0.65 V, based on the geochemical experiments and thermodynamical calculation.