

太平洋北部铁锰结核中重金属元素的分布、来源及其与沉积环境的关系*

鲍根德

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

摘要 通过对太平洋北部26个站位结核中重金属元素的分析结果与相对应的上覆水、间隙水、沉积物及生物资料的对比研究表明: 结核中重金属元素的分布可明显的分为三组: Cu, Zn, Ni 为 Mn 组(第一组), Pb, Co 为 Fe 组(第二组), Cr 为第三组; 不同组元素的来源明显的不同, 但随着结核所处的沉积环境以及生物作用的强度不同, 同组元素的来源又有差异, 这可能导致形成的结核类型不同。从而本文提出, 太平洋结核的形成, 并不是单一的沉积机制或生物机制, 而是包括上述机制在内的生物地球化学机制。

本文利用国家海洋局1985年对太平洋北部(7° — 13° N, 178° — 165° W) 近60万 km^2 海域铁锰结核调查中所取得的26个站位65个结核样品的化学分析资料, 研究了铁锰结核中重金属元素 Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni 的分布特征。同时结合所对应的上覆水、间隙水、沉积物及生物(细菌)等资料, 从生物地球化学角度, 初步探讨了铁锰结核中重金属元素的来源及其与沉积环境的关系。

一、研究区域及样品分析

研究区地处中太平洋海盆东部, 其北为约翰斯顿岛(美), 西南为莱恩群岛, 东南为圣诞岛(美), 东北为夏威夷群岛。取样及其研究区地形、沉积物类型见文献[7]。

沉积物中 Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni 用 WFD-Y₂ 型火焰原子吸收分光光度计分析; 沉积物中有机碳, SiO₂, CO₃²⁻ 用容量法滴定; 结核中 Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni 用 603 型石墨炉原子吸收分光光度计分析; 间隙水和上覆水中 Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni 用 703 石墨炉原子吸收分光光度计测定。

二、重金属元素含量及其分布特征

结核中重金属元素的含量(mg/kg)变化范围: Cu 为 1 000—10 500, 平均为 5 200;

* 本文在写作过程中曾得到赵一阳、徐步台、黄德佩的指导; 大洋锰结核调查队提供样品及部分环境资料; 本所计算分析室化学一组、原子吸收组及浙江省地质局中心实验室提供样品分析数据, 在此一并致谢。
收稿日期: 1988年3月2日。

Pb 为 78—913, 平均为 500; Zn 为 200—2 500, 平均为 800; Cr 为 1.0—43.0, 平均为 8.6; Co 为 800—4 300; 平均为 2 900; Ni 为 1 000—11 200, 平均为 6 500。最高和最低含量普遍相差一个数量级。

平均含量(表 1), 除 Cr 以外, 结核中 Cu, Pb, Zn, Co, Ni 的含量无论是与土壤, 还是与淡水、海洋沉积物比较, 都要高出 1—2 个数量级。这表明结核中重金属元素和 Fe, Mn 一样, 是潜在的矿产资源。

表 1 铁锰结核和沉积物中重金属元素的含量 (mg/kg)

Tab.1 Concentration of heavy metal in ferromanganese nodules and sediments

元素 \ 沉积物	世界土壤	中国 马兰黄土	淡水 沉积物	河口 沉积物	陆架 沉积物	深海沉积 物(贫结 核区)	深海沉积 物(结核 富集区)	铁锰结核
Cu	15—40	21—44	1—47	4—31	33—63	74—184	89—931	1 000 —10 500
Pb	15—25		4—39	12—29	15—31	17—37	3—73	78—913
Zn	50—100	60—70	1—120	61—134	79—324	92—120	12—453	200 —2 500
Cr	100—300			17—66	67—86		5—65	1—43
Co		18—21		12—21	22—44	14—49	24—247	800 —4 300
Ni	40	35—40	3—46	24—52	24—66	6—78	52—562	1 000 —11 200
样品数		340	110	25	24	28	52	26
资料来源	[5]	[2]	[3]	[4]	①	②	②	本文

① Ocean Research Institute University of Tokyo, 1985. Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH84—1.

② 鲍根德, 1990. 太平洋北部铁锰结核富集区的元素地球化学特征. 沉积学报 8(1): 45—55.

对照结核中 Fe, Mn 的资料统计表明(表 2), 大多数站位 Pb, Co 含量高的结核 Fe 亦高, 其 Mn/Fe 一般小于 2.00, 个别为 Mn/Fe 小于 1.00 的铁结核; 而 Cu, Zn, Ni 含量高的结核中 Mn 亦高, 大多数为 Mn/Fe 大于 2.00 的锰结核; Cr 与 Fe, Mn 的关系不甚明显。这与 Cronan(1977), Price(1970), Skornyakova (1979) 和 Bischoff(1981) 报道的 Mn, Cu, Zn, Ni 为一组, Fe, Pb, Co 为另一组的结果相一致。需要指出的是, Mn 与 Zn, Ni 的相关并不象 Cu 这样密切, 这暗示在某种程度上, 该组元素来源可能又有差别。

本次调查所取得的结核大小变化较大, 最大的直径为 9 cm, 小的仅 5—6 mm, 多为 2—4 cm。由表 3 可以看出, Cu, Cr, Ni 含量随着粒径的增大而升高, 尤其是 Cu, Ni 更为明显; Pb, Co 的含量随着粒径的增大而明显减少; Zn 的变化不明显。

对于半埋没型结核(占本次调查的绝大多数)上下表面重金属元素分析表明(图 1);

表 2 铁锰结核中重金属元素相关系数矩阵

Tab.2 Interrelation coefficient of heavy metal in ferromanganese nodules

$n = 26$	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cr	Co	Ni
Fe	1.00							
Mn	-0.22	1.00						
Cu	-0.54	0.75	1.00					
Pb	0.93	0.33	0.59	1.00				
Zn	-0.73	0.30	0.83	0.57	1.00			
Cr	-0.22	-0.57	-0.30	-0.15	-0.19	1.00		
Co	0.83	0.30	-0.37	0.88	-0.36	0.61	1.00	
Ni	-0.16	0.31	0.97	-0.48	0.77	-0.20	-0.25	1.00

当 $n = 26$ 时, $|R| = 0.388, a = 0.05$; $|R| = 0.496, a = 0.01$; $|R| = 0.607, a = 0.001$.

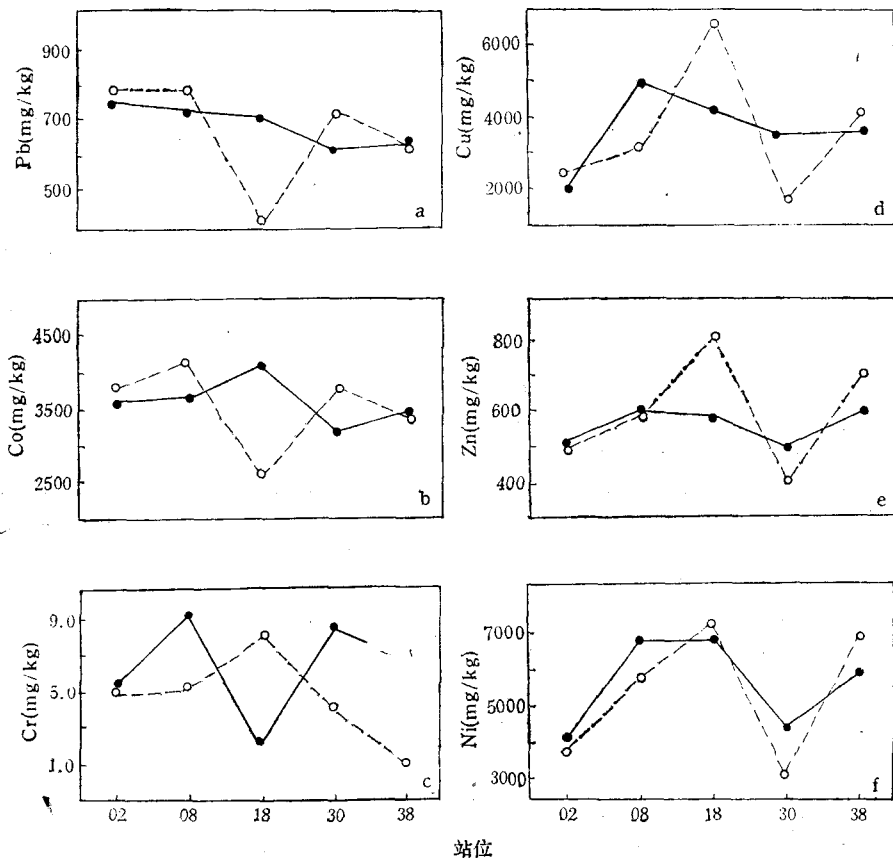


图 1 不同结核面上重金属元素的含量分布

Fig.1 Concentration distribution of heavy metal in surfaces of different ferromanganese nodules

——粗糙面; ----光滑面。(图1—图8,图例相同)

Cu, Zn, Ni 为一组, 上下表面 (上表面为光滑面, 即接触海水的一面, 下表面为粗糙

表 3 不同粒径结核中元素的含量 (mg/kg)

Tab.3 Concentration of heavy metal in ferromanganese nodules of different size

元素 结核粒径 (cm)	0—2	2—4	4—6	6—8
Cu	3 100	4 100	4 800	5 300
Pb	637	621	531	294
Zn	600	600	600	650
Cr	10.6	9.0	9.7	20.5
Co	3 300	3 200	2 900	2 000
Ni	5 400	5 600	5 900	6 700
样品数	12	12	7	2

面,即为接触沉积物一面)含量变化不明显(图 1 d,e,f); Pb, Co 为一组,上表面比下表面高(图 1 a,b); Cr 为一组,下表面明显的高(图 1 c),同时与 Pb, Co 呈明显的负相关分布。这与 Raab 发现的太平洋北赤道区锰结核的上下表面成分不同相类似。上述趋势表明,不同组的重金属元素可能有不同的来源。

三、重金属元素的来源及其与沉积环境的关系

1. Cu, Zn, Ni 的来源及其与环境的关系(以 Cu 为例)

从图 2 a,b 中可见,对于 $Mn/Fe > 2.00$ 的结核来说,结核中 Cu 与上覆水(总 Cu)和间隙水中 Cu^{2+} 呈较明显的正相关;而 $Mn/Fe < 2.00$ 的结核,与上覆水的关系却不明显,但与间隙水中 Cu^{2+} 呈正相关。上述趋势表明, $Mn/Fe > 2.00$ 结核中 Cu, Zn, Ni 来自间隙水扩散的同时,可能又来自上覆水的缓慢沉积。而 $Mn/Fe < 2.00$ 的结核,则主要可能来自间隙水的扩散。

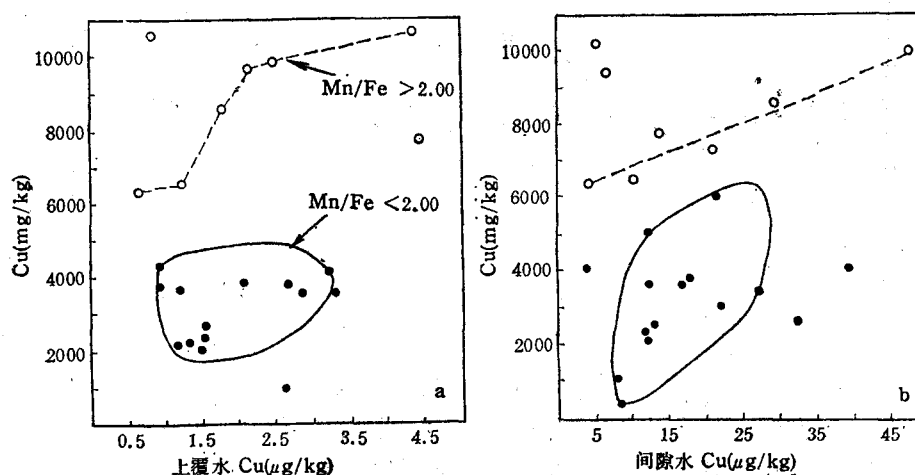


图 2 结核中 Cu 与上覆水和间隙水的关系

Fig.2 Relationship between Cu in ferromanganese nodules and overlying, interstitial water

图3 间隙水中 Cu^{2+} 与所对应沉积物中异养细菌的关系表明, 间隙水中 Cu^{2+} 可能主要来自沉积物中有机结合态 Cu 的还原(在细菌的媒介下)和解吸。因为无论从海洋生物体中 Cu 的富集系数, 还是 Cu^{2+} 与海洋中腐殖酸的络合容量及沉积物中 Cu 的形态分析都已表明, 在正常的沉积过程中, Cu 主要以有机结合态的形式^[4,11,12]存在, 研究区也不例外¹⁾。而海洋中细菌为了生存、繁殖, 必然要利用碳水化合物和元素氢作为能源, 利用金属氧化物中氧去氧化有机物, 同时使有机物降解。因此, 沉积物中细菌越多, 必然其媒介作用越强烈, 有机物降解的亦越多^[8]。那么, 有机结合态的 Cu 必然随有机物降解进入间隙水中 Cu^{2+} 的含量也越高。现场 Eh 测定表明, 研究区的沉积环境处于强氧化环境, 故而亦有利于 Cu^{2+} 的扩散^[6,11]。

野外调查 pH, Eh, HCO_3^- 和室内 SiO_2 , CO_3^{2-} 等环境参数测定表明, $\text{Mn}/\text{Fe} > 2.00$ 结核所处的沉积环境, 主要处在碳酸盐补偿深度附近的钙、硅软泥区^[7]。这类沉积物较硅质软泥和褐色粘土疏松多孔, 间隙水丰富, 有机碳含量较钙质软泥区高(0.50%左右)。上述环境有利于沉积物中有机碳矿化、沉积物中金属氧化物还原和间隙水中金属离子的扩散^[8,9,10], 从而可以确定 $\text{Mn}/\text{Fe} > 2.00$ 结核所处的沉积物成岩作用较强烈, 一部分间隙水中 Cu^{2+} 必然要穿过沉积物-水界面向上覆水扩散。但由于结核处在碳酸盐补偿深度附近, 上覆水体中钙质生物壳体溶解, 这时硅质生物又相对较少, 同时水体和次表层(微表层)沉积物中 Eh 大多高达 450 mv, 促使扩散的 Cu^{2+} 等低价金属离子迅速氧化, 又返回到沉积物中, 部分成为结核光滑面 Cu 的来源, 从而使结核中 Cu 与上覆水呈正相关(图 2a)。另一部分向上覆水扩散的 Cu^{2+} , 未能穿过沉积物-水界面, 而被成核物

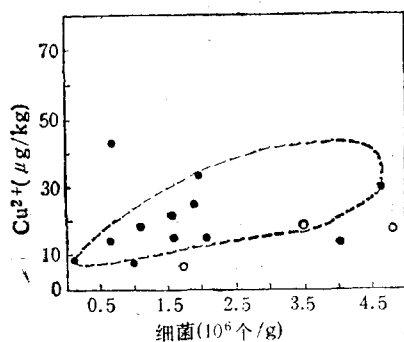


图3 间隙水中 Cu^{2+} 与细菌的关系
Fig.3 Relationship between Cu in interstitial water and bacteria in sediments

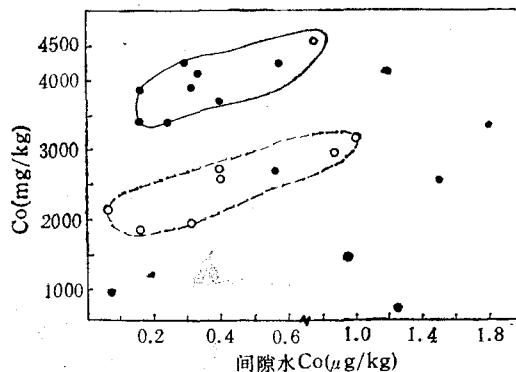


图4 结核中 Co 与间隙水的关系
Fig.4 Relationship between Co in ferromanganese nodules and interstitial water

质表面或结核的粗糙面吸附, 使结核中 Cu 又与间隙水中 Cu^{2+} 呈正相关(图 2b)。因此, 成岩作用强烈环境生长的结核, 其 Cu 的来源既来自间隙水, 又来自上覆水, 这可能是使结核上下表面 Cu, Zn, Ni 的含量变化不明显的因素之一(图 1a—c)。值得指出的

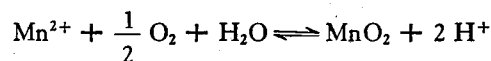
1) 鲍根德, 1990。铁锰结核富集区沉积物的元素地球化学特征。沉积学报 8(1): 45—55。

是,图 2 b 中两个站位间隙水中 Cu^{2+} 含量较低,而结核中 Mn 含量较高,可能与这些站位上发现有大量的沸石质粘土有关^[6],因为火山的影响,可以使生物作用减弱。

正如大量研究所表明的那样,结核中 Cu 与 Mn 为同组元素(表 2),可以认为其来源基本相同。因此,在成岩作用强烈环境中生长的结核, Mn 的来源亦丰富,从而结核中 Mn/Fe 比值就大。这与 Price 等提出的弱氧化环境有利于富 Mn 组元素的钡镁锰矿形成的结论是一致的^[14]。

对于 $\text{Mn/Fe} < 2.00$ 结核所处的沉积环境,不是在钙质软泥区,就是在硅质软泥和褐色粘土区。上述沉积环境,前者沉积速率高,有机碳含量低,不利于结核的形成;后者有机碳可能也较高,但硅质生物壳体颗粒细,粘性大,不利于细菌对有机物分解,当然也不利于 Cu^{2+} 的扩散^[9],并且这些环境上覆水体中钙质和硅质生物作用强烈。因此,亦不可能有 Cu^{2+} 的大量直接沉积,从而结核中 Cu 与上覆水的关系不明显(图 2 a),只有由间隙水中 Cu^{2+} 扩散的供给。

那么,间隙水中 Cu^{2+} 由于环境不利于有机碳矿化,为什么亦有足够的量向上覆水扩散呢? 很可能是和 Mn-Fe 氧化物水化物共沉淀的 Cu 元素,由于 $\text{MnO}_2(\text{MnOOH})$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (或 FeOOH) 的复溶:



使间隙水酸度增加而解吸之故,即可能部分来自高压微酸性海水的浸取作用^[1]。这些可从 $\text{Mn/Fe} < 2.00$ 结核所处的间隙水 pH 值相对较低, Eh 较高和 ΔHCO_3^- 增加不明显得到证实^[7]。因为上述较强的氧化环境有利于 $\delta\text{-MnO}_2$ 结核形成,从而结核中 Mn/Fe 亦小^[14]。

2. Pb, Co 的来源及其与 Eh 的关系(以 Co 为例)

结核中 Co 与间隙水中 Co^{2+} 及表层间隙水 (0—2 cm) Eh 呈正相关,并与沉积物

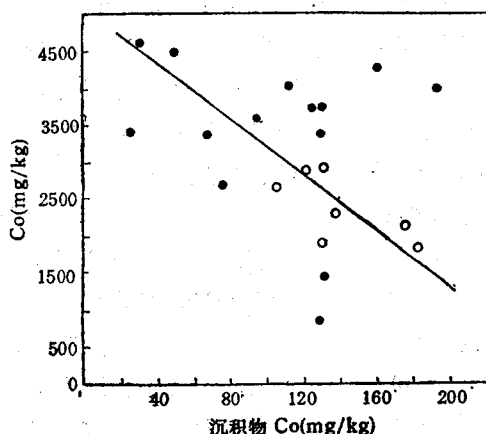


图 5 结核中 Co 与沉积物的关系

Fig.5 Relationship between Co in ferromanganese nodules and sediments

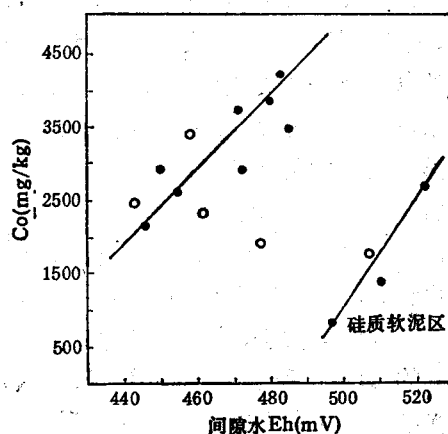


图 6 结核中 Co 与间隙水中 Eh 的关系

Fig.6 Relationship between Co in ferromanganese nodules and Eh in interstitial

中固相 Co 呈负相关表明(图 4—6),太平洋北部铁锰结核中 Pb, Co 的主要来源可能为沉积物中有机结合态的 Pb, Co, 随着沉积物中有机物降解、解吸及溶解等过程而进入到间隙水中,然后间隙水中 Pb^{2+} , Co^{2+} 穿过水界面进入上覆水(底层水),由于遇到较强的氧化环境被氧化沉积。

生物化学及深海沉积物化学研究均已证实, Co 是生物的必需元素, Pb 是动物(生物)的累积元素,从而现代海洋沉积物中 Pb, Co 主要以有机结合态的形式存在^[11]。因此,间隙水中 Pb^{2+} , Co^{2+} 亦主要来自沉积物中有机物降解和有机结合态 Co 的解吸和溶解。

结核中 Co 与表层间隙水 Eh 的关系(图 6)表明,水界面上较强烈的氧化环境,使从间隙水扩散到上覆水的 Co^{2+} 被氧化成为不溶性的三价 Co 化合物,尔后和 Fe 一样在成核物质表面上沉积,使高氧化的富 Co 构成矿物—— δMnO_2 或 7 Å 钠水锰矿在结核成分中增加^[13],使结核的光滑面富 Co (图 1 e)。这可能是 Co 的电位($Co^{3+}/Co^{2+} = 1.84$)比 Mn^{4+}/Mn^{2+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Zn^{2+}/Zn , Ni^{2+}/Ni 都高,使 Co^{2+} 比 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 等离子更稳定,可能导致 Co^{2+} 不能直接进入结核。这从 X 射线光电光谱法测得结核中存在着 Co^{3+} 得到证实¹⁾。

结核中 Co 与沉积物中 Co 的关系(图 5)更进一步证实了上述来源的可能性。沉积物中 Co 主要以有机结合态形式存在,因而沉积物中有机碳含量越高,沉积物中 Co 亦越丰富,亦越有利于 Co^{2+} 扩散,沉积物中固相 Co 失去也越多。此类沉积物中 Eh 相对较低,虽有利于 Mn^{2+} , Fe^{2+} 等元素的扩散(结核生长速度快),但由于 CoS 的 $pK_{sp} = 43.8$, 比 FeS , MnS 大近三倍, Co^{2+} 可能由离子形式逐渐变为硫化物的形式,使 Co 的溶解度改变, Co^{2+} 的溶解度可能因较低溶解性固体的形成,减少了 Co^{2+} 向上覆水扩散的量^[14],而不利于 Co^{2+} 的氧化和沉积,因而导致结核中 Co 与沉积物呈负相关,与结核的粒径亦呈负相关(表 3)。

3. 结核中 Cr 的来源及其与 pH 的关系

图 7 $Mn/Fe > 2.00$ 结核与间隙水中 Cr^{2+} 呈负相关,而与 $Mn/Fe < 2.00$ 的结核呈正相关,表明结核中 Cr 的来源随着结核所处的沉积环境的不同而差异。 $Mn/Fe > 2.00$ 结核中的 Cr 可能主要来自上覆水, $Mn/Fe < 2.00$ 的结核则可能主要来自间隙水。图 8 间隙水中 Cr^{2+} 与相应的 pH 关系表明, Cr^{2+} 的来源和其含量多寡主要受 pH 控制。

海洋生物化学及环境地球化学研究已证实, Cr 不是海洋生物的必需元素。因此,它在生物肌体中,特别在无脊椎动物肌肉中含量比 Cu, Pb, Co, Ni 低得多,且由于其氧化电位又较低 ($Cr^{3+}/Cr^{2+} = -0.41$),因而海洋沉积物中 Cr 主要以细粒物质 (Fe-Mn 氧化物的水化物)吸附态和 $Cr(OH)_2 \cdot Cr(OH)_3$ 形式存在^[15]。由于 Fe-Mn 氧化物的水化物一般由河口向海洋减少,从而 Cr 的含量亦由河口向海洋减少(表 1)。上述存在形式,显然是较低的 pH 有利于 Cr^{2+} 的解吸,使间隙水中 pH 与 Cr^{2+} 呈负相关。这表明研究区间隙水中 Cr^{2+} 并不是来自沉积物中有机物的降解,而主要来自大洋高压微酸性海水的浸取作用。

1) 朱佛年, 1983。锰结核资料点滴。海洋地质研究动态。

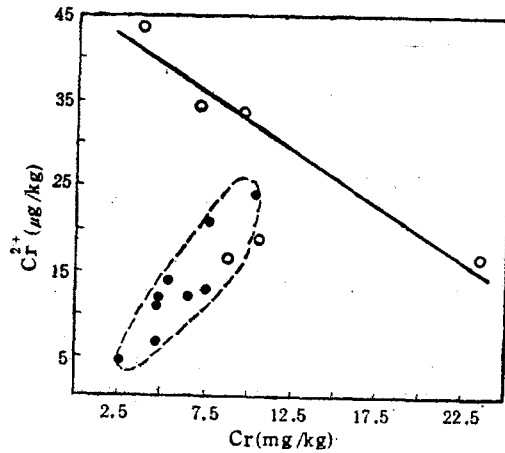
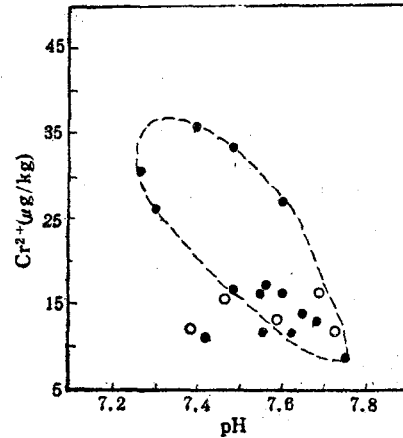


图7 结核中 Cr 与间隙水的关系

Fig.7 Relationship between Cr in ferromanganese nodules and interstitial water

图8 间隙水中 Cr^{2+} 与 pH 的关系Fig.8 Relationship between Cr^{2+} in interstitial water and pH

$\text{Mn}/\text{Fe} > 2.00$ 结核所处的沉积物一般成岩作用强烈, pH 值高, 因而不利于 Cr^{2+} 的解吸, 当然向上覆水扩散的 Cr^{2+} 也少, 而上覆水体中生物较低, 因此结核中 Cr 可能主要来自上覆水的缓慢沉积。作者认为, 虽然结核中 Pb, Co, Cr 的来源都主要来自间隙水的扩散, 但前者主要来自有机物降解、有机结合态的解吸及溶解, 受控于细菌、Eh, 而后者来源于大洋高压微酸性海水的浸取作用, 受控于 pH, 从而使结核中 Cr 的含量分布与 Pb, Co 在结核中呈相反的趋势分布(图 1 d, e, f)。

四、几点认识

1. 太平洋北部铁锰结核中重金属元素的含量和分布可分为三组: Cu, Zn, Ni 为第 1 组; Pb, Co 为第 2 组; Cr 为第 3 组。前者随着结核的粒径增大而增加, Pb, Co 减少, Cr 变化不明显。结核上下表面元素的变化, 第 1 组差异不明显; 第 2 组上表面高于下表面; Cr 反之。

2. 不同组重金属元素的来源明显不同, Cu, Zn, Ni 和 Pb, Co 主要是随着沉积物中有机结合态形式的解吸、溶解和在细菌媒介下, 有机物的降解, 进入到间隙水中。前者主要来自间隙水的扩散, 后者则主要来自间隙水扩散后, 进入底层水氧化后沉积。结核中 Cr 亦主要来自间隙水的扩散, 但这种扩散的 Cr^{2+} 主要来源于高压微酸性海水的浸取作用, 从而受控于 pH。导致上述元素来源差异的主要因素是元素生物地球化学性质的不同。

3. 同组元素的来源基本相同, 但随着结核所处的沉积环境不同而有所差异。在钙、硅软泥区(碳酸盐补偿深度附近)生长的结核, 元素来自间隙水扩散, 同时又有来自上覆水的缓慢沉积, 导致上述差异的主要因素是生物、细菌作用程度的不同。因此, 作者认为, 生物地球化学机制在太平洋结核形成过程中起着重要作用。

参 考 文 献

- [1] 王贤觉、陈毓蔚、吴明清, 1984. 铁锰结核的稀土和微量元素地球化学及其成因. 海洋与湖沼 15(6): 501—513.
- [2] 文启忠、刁桂仪等, 1986. 黄河中下游地区马兰黄土微量元素分布图. 地球化学 4: 364—374.
- [3] 王云、贺建群, 1986. 长江三峡库区部分元素土壤环境背景值研究. 环境科学 7(5): 70—76.
- [4] 许昆灿, 1985. 长江口沉积物中重金属的含量分布及其与环境因素的关系. 海洋学报 4(4): 440—449.
- [5] 吴燕玉、李 彤等, 1986. 松辽平原土壤背景值区域特征及分布规律. 环境科学 15(5): 24—33.
- [6] 国家海洋局第二海洋研究所, 1989. 太平洋锰结核资源调查报告(1985—1986). 海洋出版社, 第 44—54 页.
- [7] 鲍根德, 1989. 太平洋北部铁锰结核中 Fe, Mn 的含量、来源及其与沉积环境的关系. 中国科学 (B辑) 5: 538—545.
- [8] 鲍根德, 1989. 铁锰在早期成岩过程中分离及其生物地球化学机制. 中国科学 (B辑) 1: 93—103.
- [9] 鲍根德, 1987. 太平洋西部深海沉积物中有机质、氮、磷的初步研究. 沉积学报 5(1): 114—124.
- [10] 鲍根德, 1989. 太平洋北部铁锰结核富集区沉积物和间隙水中 Fe, Mn, Ca, Mg 的地球化学. 海洋与湖沼 20(3): 263—273.
- [11] 詹姆斯, C.S. 露易斯, Y.C. 肯尼斯, 1977. 微量金属在海水和被污染的表层沉积物间的迁移. 地理环境污染与保护译文集. 中国科学技术情报研究所, 1979. 科学技术文献出版社, 第 53—66 页.
- [12] 廖文卓、庄国顺、陈松, 1987. 东山湾表层沉积物中 Cd, Pb, Cu 的含量分布. 台湾海峡 6(1): 20—26.
- [13] Cronan, D.S. and J.S. Tooms., 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian. Deep-Sea Res. 16:335—359.
- [14] Price, N.B. and S.E. Calvert., 1970. Compositional variation in Pacific Ocean Fe-Mn nodules and its relationship to sediment accumulation rates. Mar. Geol. 9: 145—171.

DISTRIBUTION AND SOURCE OF HEAVY METAL IN FERRO-MANGANESE NODULES AND THE RELATIONSHIP BETWEEN NODULES AND SEDIMENTARY ENVIRONMENTS IN NORTH PACIFIC

Bao Gende

(The Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou)

ABSTRACT

1. The average value of Cu in ferromanganese nodules is 5 200 mg/kg in the range of 1 000—10 500 mg/kg, and Pb is 500 mg/kg in the range of 78—913 mg/kg, Zn is 800 mg/kg in the range of 200—2 500 mg/kg, Cr is 8.6 mg/kg in the range of 1.0—43.0 mg/kg, Co is 2 900 mg/kg in the range of 800—4 300 mg/kg, and Ni is 6 500 mg/kg in the range of 1 000—11 200 mg/kg.

The concentration distribution of heavy metal in ferromanganese nodules can be divided into three groups: Cu, Zn and Ni belonging to Mn group, their concentrations increase with the increasing of grain size of nodules; Pb, Co belonging to Fe group, their concentration decrease with the increasing of grain size of nodules. Cr is another group and no relationship between the concentration and ferromanganese nodules size is found.

2. The source of Mn group elements came mainly from the diffusion of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} in pore water and controlled by bacteria, the source of Fe group elements came mainly from the desposition of Pb^{2+} , Co^{2+} in overlying water which came from the diffusion of Pb^{2+} , Co^{2+} in pore water by the medium of bacteria and controlled by Eh in pore water, and the source of Cr in ferromanganese nodules came probably from the diffusion of Cr^{3+} in pore water caused by the solution of weak acidic sea water and controlled by pH in pore water.

However, the source of same group elements may be different with difference of the sedimentary environments and biological influence. In calsiliceous ooze near the carbonate compensation depth, the source of heavy metal in ferromanganese nodules came from the diffusion of the pore water, or from the slow deposition of the overlying water.