

大洋锰结核矿物学

朱而勤

山东大学出版社

大洋锰结核矿物学

朱 而 勤

山东大学出版社

大洋锰结核矿物学

朱而勤

山东大学出版社出版

山东省新华书店发行 山东海洋学院印刷厂印刷
850×1168毫米 1/32 6.55印张 字数173千字

1987年5月 第一版 1987年5月 第1次印刷

印数：1—2,000册

书号：13338.17 定价：2.25元

简 介

锰结核是赋存于大洋底富含多种金属并具有开采价值的锰矿石。本书分五章介绍了锰结核矿物学的有关问题。第一章阐述了锰结核的基本特征——形态、结构构造、化学成分等。第二章详细介绍了锰结核矿物学的主要研究方法、目的、要求及现况。第三章论述了锰结核的主要矿物成分。第四章从晶体场理论、结构矿物学的角度，讨论了锰结核矿物的晶体化学问题。第五章锰结核成因，着重说明了铁、锰矿物、微量金属的稳定场和形成的动力学问题，对区域矿物学也分节进行了讨论。

本书可供从事矿物、沉积、矿床学工作的地质人员、科研工作者、教师、研究生、大学生参考。

序 言

锰结核是一种重要的深海矿物资源，其中含有锰、铜、钴、镍等多种有用金属。它主要赋存于水深4,000—6,000米的海底表层，储量异常丰富，据估计，大洋底锰结核储量可达3万亿吨。自六十年代初认识到锰结核是巨大的潜在矿物资源以来，一些国家开展了大量的科学调查和矿区勘探工作，有的还进行了小规模的开发（美国曾在海上进行过十多次大量采矿作业，有的日产锰结核500吨）和加工冶炼试验（美、联邦德国均建有日处理50吨锰结核的冶炼试验厂）。开采和冶炼技术还在不断改进和创新，预计本世纪末可能会大规模开采锰结核。

我国地大物博，矿产资源丰富，目前已探明储量的矿种有137种，是世界上矿产种类比较齐全、储量规模可观的少数国家之一，钨、锑、锌、稀土、锂等矿产的储量居世界首位。由于地壳及上地幔的不均一性，由其演化所成的矿产在时、空上的分布也是不均一的。我国虽为资源大国，但也缺少一些矿种。锰结核所富集的多种金属有些正是我们所不足的，因此，可开发锰结核来弥补我国资源的缺点。我国从七十年代以来，已对太平洋的锰结核进行了一些调查研究，今后必然会更广泛深入地开展这一方面的工作。

为配合我国锰结核的调查和开发，特撰写本书以飨读者。锰结核矿物学的研究有助于了解有用金属（如Cu, Ni, Co）的赋存状态、共生、富集和分布规律，为冶炼提供不可缺少的基础资料。这方面的研究能阐明锰结核的矿物类型、组合、生长机制，从而有助于搞清锰结核的成因和分布规律。总之，锰结核矿物学的工作，不仅具有学术意义，而且具有重要的经济意义。

在本书撰写和出版过程中，得到了山东海洋学院领导、科研处、海洋地质系和河口海岸带研究所许多同志的大力支持；地质矿产部石油地质和海洋地质司、国家海洋局科技司的领导给予了热情鼓励；广州海洋地质调查指挥部第二海洋地质调查大队为作者提供了讲学机会，并提出了不少有益意见；青岛市第一海洋研究所、海洋地质研究所、中科院海洋研究所的广大同志均给予作者很多帮助；所有插图由张增辉同志绘制。对上述各方面的支持、协助，特表示衷心感谢。

朱而勤

1986、3 于青岛

目 录

序 言	1
引 言	4
第一章 基本特征	
第一节 概况	4
第二节 外部特征	6
第三节 结构及构造	9
一、宏观构造	9
二、微结构	10
第四节 化学特征	16
一、平均成分	16
二、不同地貌单元结核的化学成分	18
三、不同结构带的化学成分	19
第二章 研究方法	22
第一节 概述	22
第二节 常规观察与光性测定	22
一、常规观察	22
二、光性测定	24
第三节 物相鉴定法	25
一、电镜形貌分析	26
二、X射线衍射分析	30
三、电子衍射	38
四、热分析法	42
第四节 矿物谱学研究	42

一、穆斯堡尔谱学(简称穆斯)	43
二、光电子谱学(化学分析电子能谱学ESCA)	49
三、红外光谱	49
四、电子自旋共振	56
第五节 化学成分的研究方法	59
第三章 矿物成分	67
第一节 矿物类型	67
第二节 锰矿物	69
一、钠水锰矿及有关的合成产物	72
二、钡镁锰矿—布塞尔矿	79
三、水羟锰矿	88
四、锰钾矿	90
五、软锰矿	90
六、锂硬锰矿	90
七、方锰矿	91
八、锰钴土	91
第三节 铁氧化物及氢氧化物	93
一、针铁矿	94
二、六方纤铁矿 (δ -FeOOH)	96
三、纤铁矿	99
四、水铁矿 ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	99
五、四方纤铁矿 (β -FeOOH)	104
六、方铁矿	106
第四节 自生铁、锰氧化物以外的其他矿物	106
一、自生二氧化硅及硅酸盐	107
二、其他自生矿物	110
三、碎屑矿物及生物矿物	110
第四章 铁锰矿物的晶体化学	115

第一节	过渡元素的特性及共生	116
一、	过渡金属的基本特征	116
二、	钴、镍的分离	119
第二节	氧离子最密堆积与铁锰矿物的晶体结构	124
一、	基本特征	125
二、	AX_2 型化合物	128
三、	晶胞参数与八面体要素间的关系	131
第三节	隧道结构	134
一、	典型的隧道结构	134
二、	铁矿物中的隧道结构	137
三、	代表符号	137
四、	钡镁锰矿的晶体结构	140
五、	通性	142
第四节	层状结构	145
第五节	连生与成核	154
第五章	成因	158
第一节	锰矿物的形成	159
一、	海水中的锰	159
二、	沉积物间隙水中的锰	160
三、	锰矿物的稳定场	160
四、	锰矿物的形成	167
第二节	海水中铁的沉淀	173
一、	海水中的铁	173
二、	铁矿物的稳定场	175
三、	铁矿物的形成过程	179
四、	铁矿物形成的动力学	181
第三节	锰矿物相的区域变化	182
一、	矿物成分在单个结核内的变化	185

二、锰矿物的产出频率	183
三、区域分布	185
第四节 锰结核的形成	188
一、锰结核形成的先决条件	188
二、锰结核形成的机理	189

引 言

自1873年2月英国《挑战者》号采到第一枚锰结核以来，已经过去一百一十多年。五十年代以前，尚未把锰结核看作是一种潜在的海底矿物资源，但已开展了多次基础调查，这大大加深了对锰结核的了解。五十一六十年代Mero详细计算了锰结核及所含主要金属的巨大储量，从而引起了各国的注意，认识到它是一种潜在的有用资源。六十一七十年代对锰结核作了大量调查，又进一步提高了其基础研究和开发研究的水平。近年来，有关锰结核的论文、调查报告、专著大量涌现，汗牛充栋。有统计资料表明，现已发表的锰结核论文数千篇，而且每年仍以数百篇的幅度增加。由这些材料可以看出，研究和开发锰结核涉及到广泛的领域，既有自然科学，也有社会科学，包括几十个学科门类。有关调查和勘探锰结核所涉及到的地学类学科就有以下分支：

锰结核环境科学，包括有关锰结核开发的海洋学环境。这是锰结核调查研究中必需获取的资料，对锰结核开发具有重要意义。

锰结核地质学，主要研究锰结核存在和富集的区域和矿区的地质条件，控制锰结核富集的地质作用和过程。

锰结核调查探测技术，研究和探讨锰结核的各种调查勘探技术，调查网线的布设和密度，调查的精度要求。

锰结核矿物学，是锰结核调查的基本内容，应提供有关区域的矿物成分、特征、矿物组合、共生及区域分布特点等方面的资料。

锰结核地球化学，研究锰结核的化学成分、同位素成分及各

类化学元素的迁移、富集、分散及区域变化规律。

锰结核年代学，锰结核、周围沉积物、有关地质事件（沉积间断、火山活动、古环流变迁）的年代学，锰结核的形成速率等；还应用生物、同位素和古地磁年代对比和测年技术，解决锰结核各壳层形成的绝对和相对年代及“地层”（壳层）对比等方面的问题。

锰结核矿床学，主要研究锰结核的特征、产状、空间分布规律和形成条件等问题，为勘探一定面积的富矿区服务。

除上述地学方面的学科外，对锰结核调查有重要意义的社会科学还有锰结核经济学，包括有关锰结核调查、开发过程中的经济评价问题；锰结核法学，主要讨论有关锰结核开发的国际法规，开发的收益分配，先驱投资国权益的维护等。

锰结核矿物学属于矿床矿物学的范畴，内容包括全面研究锰结核的矿物成分、特征、矿物组合、共生、区域分布及其成因。它要求综合运用各种现代化的高精测试手段，鉴定出各类矿物特别是有用矿物在结核内（不同壳层，即不同时间）和地域（空间）上的变化规律，为合理开发和利用锰结核服务，为解决锰结核及其金属富集规律和成因服务。1956年Buser和Grutter两人首先对锰结核中的锰矿物成分进行了鉴定，并将其分别命名为 $10\text{ \AA}$ 水锰矿、 $7\text{ \AA}$ 水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 。此后，这方面的研究逐渐增多。特别是七十年代广泛开展锰结核的科学考察和开发调查以来，矿物学的研究得到了蓬勃的发展，主要表现在下列几方面：

- 1、铁、锰氧化物的合成实验，以Giovannoli为代表的瑞士研究小组一直致力于锰氧化物的合成实验，并在明确主要几种锰氧化物及其衍生物的鉴定特征（如X射线衍射数据）和演化关系方面作出了重大贡献。苏联学者也进行了铁矿物的化学及生物合成实验。

- 2、七十年代苏联以 Чухров 为代表的锰结核研究集体采用

现代技术手段对锰结核及多金属沉积物进行了矿物学研究，发现了几种新的铁矿物和锰矿物的新变种，还较细致地鉴定了锰结核及铁、锰沉积物的矿物成分。美国的Sorem等鉴定了“Horn”海域内各种锰矿物的产出频率及在结核中的丰度变化等。

3、七十年代后，各种现代化谱学技术、高精技术（高分辨电镜）的兴起，也促进了锰结核矿物学的研究。这些新技术、新方法改善了锰结核矿物鉴定、命名的不合理状况，提高了精确度。

4、在大量锰矿物晶体结构资料的基础上，Burns等在七十年代后期对锰矿物的晶体化学特征进行了总结，并根据锰氧八面体在空间的分布特征划分出环状、链状、层状和架状结构类型，并与硅酸盐的有关结构进行了对比，从而加深了对与晶体结构有关的矿物特征的理解。

5、随着锰结核矿物学研究资料的积累，发现了锰结核矿物成分在区域分布方面的某些规律性，因而逐渐发展成区域矿物学的研究方向。这方面的工作还只是开始，现有的资料与广阔海洋相比，还相当零散。

6、在锰结核成因研究中也做了大量矿物学方面的工作。除合成实验外，还进行了：1）锰矿物形成过程的热力学、动力学、表面化学的研究和理论探讨；2）微生物成矿作用的研究，特别是铁、锰氧化菌、还原菌对锰矿物形成的影响；3）地质作用如成岩过程、间隙水活动、底流对锰矿物形成的影响；4）晶体化学研究，如晶体场理论及晶体结构对锰矿物连生、共生、成核等的控制作用。

第二章 基本特征

第一节 概 况

锰结核是由铁、锰氧化物组成的一种团块，是赋存于现代海底的多金属锰矿石，因其中锰含量特高，通常简称为锰结核。锰结核主要分布于三大洋的洋盆深部，部分浅海海域，包括我国沿岸陆架也有所发现^[1]，甚至在某些内陆湖泊（如苏科拉半岛卡累利阿湖、北美的大湖、芬兰、瑞典南部及挪威南部的湖泊）中也有铁锰结核产出，但浅海与淡水铁锰结核在矿物成分、化学成分上均与大洋锰结核有重大差别，前者没有工业意义。本书只论述大洋锰结核（或称铁锰结核）。

1872—1876年英国的《挑战者》号调查船在考察时就发现了锰结核，首先（1873年2月）是在大西洋加那利群岛的费罗岛西南约300公里处采到的。以后又在大西洋、印度洋和太平洋相继采到了许多形态各异、内部构造有明显变化的锰结核。从那时以来，对锰结核的特征、成分及成因开展了大量的研究，迄今世界上已发表的有关论文达2000多篇。60年代开始重视锰结核的巨大储量和其中所包含的多种金属，并认为是一种潜在的多金属资源。此后，第一、二世界国家多次组织对洋底锰结核进行调查和勘探，并划出了一些可供开采的矿区。

洋底锰结核的蕴藏量极其巨大。据梅罗（Mero, 1965）^[2]估计，总储量约3万亿吨。仅太平洋海域约有1.7万亿吨（ 1.7×10^{12} 吨），其中含锰约4千亿吨，铁2320亿吨，钴58亿吨，镍

64亿吨,铜88亿吨,锌7.8亿吨。在太平洋每年还可新生长约6百万(6.0×10^6)吨锰结核,即可增加1.5百万吨锰、2.2万吨钴、6.1万吨镍、3.3万吨铜(表1—1)。如果再加上大西洋和印度洋每年生长的多金属,则数量更为可观。锰结核真是一种“取之不尽,用之不竭”的矿物资源。

表1—1 太平洋锰结核所含多种元素的总量及堆积速率^[2]

元 素	在结核中的含量 (wt%)	太平洋结核中元素 的总量(10^9 t)	元素的堆积速率 (10^6 t/a)
Mn	24.2	400	1.5
Fe	14.0	23.2	0.84
Co	0.35	5.8	0.022
Ni	0.99	16.4	0.061
Cu	0.53	8.8	0.033
Zn	0.047	0.78	0.0029

七十年代以来,美国的公司已向美国政府提出开采锰结核的申请,一些国家正在进行采矿、运输系统的研制,并进行了多种方法的冶炼试验,预计到本世纪末,开发利用锰结核将成为现实。

1983年我国国家海洋局曾对北纬 7° — 13° ,西经 167° — 178° ,面积约80万平方公里的洋底进行了锰结核调查。这次调查是综合性的,进行的项目有水深、重力、磁力、水文、气象、化学、物理及各种底质取样,取得了大量多学科的第一手资料,为我国研究和开发海底矿物资源积累了有益的经验。

锰结核的矿物学研究属重要的基础研究,它对解决有经济意义的元素在结核中的赋存状态、共生、冶炼等问题有重要意义,另外还能阐明矿物的类型、组合、生长和富集规律提供必须的

资料，进而成为解决锰结核成因的重要依据。50年代，Buser 和 Grutter 对锰结核中的主要锰矿物进行了命名以后，一些学者又提供了较精确的鉴定资料，进行了合成实验，探讨了锰矿物的晶体化学，特别是近年来采用了高精鉴定技术，使锰结核的矿物研究取得了重大进展。然而，还有很多关键性问题没有搞清楚。

第二节 形态特征

在锰结核中铁、锰氧化物〔包括氢氧化物、氧氢氧化物 (oxyhydroxide) 和含水氧化物等〕多以壳层的形式存在，即围绕核心生长，故又称为成壳物质。组成核心的成分多种多样，有自生碎屑、陆源碎屑、生物骨屑及宇源碎屑。根据核心的直径与壳层厚度的相对关系，可将这种锰形成物分为结核状 (nodule) — 壳层的厚度显著大于核心和结壳状 (crust) — 核心显著大于壳层的厚度。结壳通常是指在基岩、砾石上沉淀的铁、锰氧化物薄层。当结壳的厚度在 1 毫米以下时，则又称为结皮 (coatings)、结膜 (films) 和结斑或锰斑 (stains)。结核和结壳之间没有严格的划分标准，如对于大砾石而言，2 毫米甚至 1 厘米厚的锰氧化物层也称为结壳，基岩上的结壳可厚达十多厘米，而微结核的壳层厚度可 < 1 毫米。除结核和结壳外，还有两种较少见的形态：葡萄状体 (botryoidals) 和集块体 (agglomerates)。前者由多个结核连接成葡萄簇状；后者则由铁锰氧化物胶结或包裹团块、砾石 (冰川成因) 而成。

还有一种形态类型，称为结块 (slab) 或结坪 (pavement)，结坪的复盖面积可达数平方米，重量为几吨，由铁、锰氧化物包裹或胶结火山灰层、钙十字沸石块、或锰结核构成。主要分布在

东北太平洋的火山活动区或海山区，但在非火山活动区，如布莱克海台也发现过有孔的结块。上述各种形态类型的关系如表1—2。

表1—2 锰结核的形态类型

壳 层		聚 合 形 式		
特 征	厚 度 (cm)	单 体	连 生 体	复合体
厚度大于 核心直径	< 0.1—10	结 核	葡 萄 体	结块或 结坪
厚度小于 核心直径	0.1—10	结 壳	集 块 体	

表1—3 锰结核的主要形态参数^[8]

参 数	特 征 及 变 化 范 围
大 小	一般0.5至几cm，直径>20厘米的结核多为板状
外 形	球形、椭球形、盘状、板状、不规则状（由核心形状所决定）和多叶状（由多个球体或椭球体连生而成似葡萄状）。
表面结构	通常具乳头状突起，但也可呈光滑的。大乳头体上还有小乳头状突起。密集的乳头体使表面呈粗砂状结构。结核的上表面和底表面常具不同结构。
锰氧化物层	多呈同心层状。顶、底部分氧化物层的厚度变化可很大，尤其是大结核往往显著地不对称。