

中太平洋多金属结核 矿物学研究报告

地质矿产部矿床地质研究所

一九八九年十二月

中太平洋多金属结核矿物学 研究报告

项目编号:86080-2-7

编写单位:地质矿产部矿床地质研究所

项目负责人:郭世勤,吴必豪

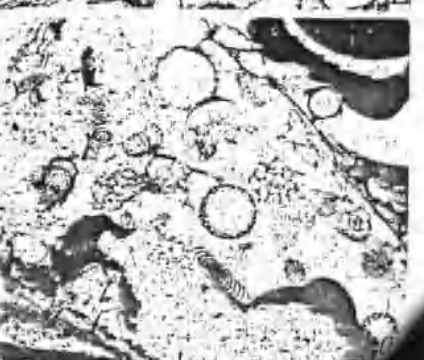
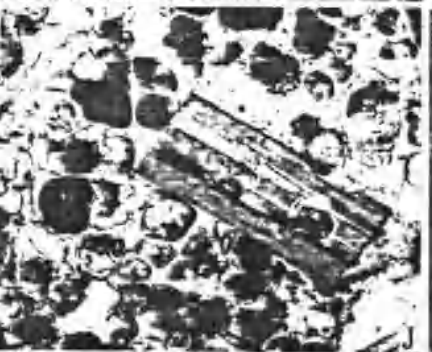
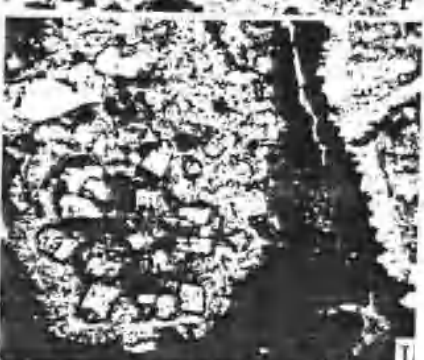
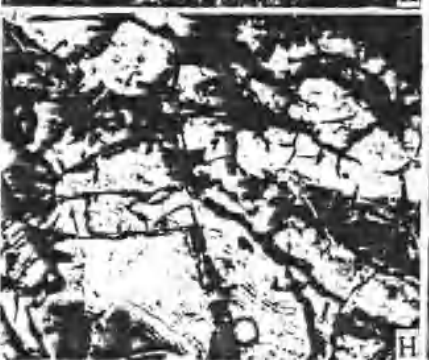
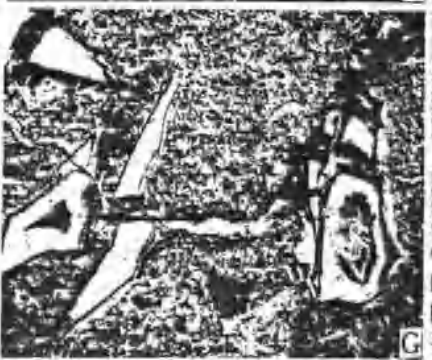
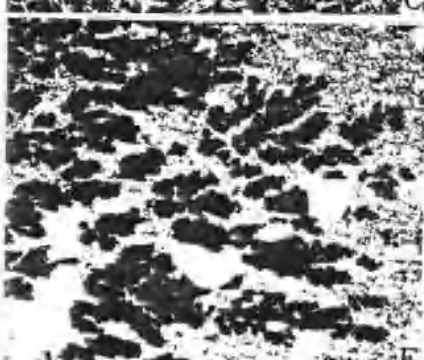
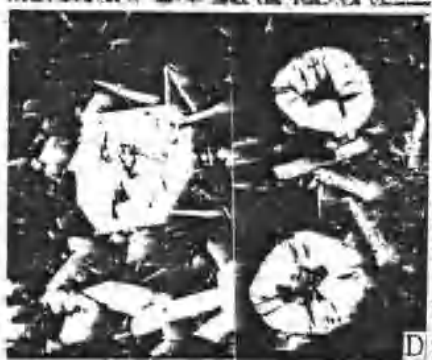
报告编写人:郭世勤,孙文弘

课题组成员:肖绪琦,杨明明,林月英

杨慧宁,卢海龙,陈永志

提交报告单位:矿床地质研究所

提交报告时间:1989年12月



中太平洋多金属结核矿物学研究

目 录

前 言	1
一、选题依据	1
二、研究区地理位置	3
三、赤道北太平洋多金属结核调查研究简况	3
1. 多金属结核调查	3
2. 多金属结核矿物学研究现状	5
四、样品采集和研究方法	7
五、工作量	8
第一章 研究区地质概况	11
第一节 中太平洋海盆地质概况	11
第二节 克拉里昂-克里帕顿区地质概况	13
第三节 中太平洋地区的底流	14
第二章 多金属结核形态分类及表面特征	16
第一节 结核的形态分类	16
第二节 结核类型与化学成分	23
第三节 结核类型与内部结构构造及矿物的关系	24
第四节 结核的表面特征	25
第三章 多金属结核的内部构造和结构	28

第一节 宏观构造.....	29
第二节 显微构造.....	31
第三节 内部结构.....	37
第四节 扫描电镜下的结构构造.....	38
第五节 成岩作用对结构构造的影响.....	39
第四章 多金属结核矿物学.....	42
第一节 锰矿物.....	43
一、锰矿物的一般特征.....	48
二、锰矿物的X衍射研究及其分布规律.....	52
三、锰矿物的电子显微镜和电子衍射研究.....	68
四、锰矿物的红外光谱.....	76
五、锰矿物的电子探针分析和化学式计算.....	82
1. 钡镁锰矿与水羟锰矿成分差别.....	83
2. CP区与CC区锰矿物成分差别.....	92
3. 元素间的相互关系.....	93
4. 钡镁锰矿的化学式.....	99
5. 结核剖面的成分变化.....	102
六、锰矿物的稳定性.....	107
第二节 铁的氧化物.....	114
一、穆斯堡尔谱研究.....	116
二、铁离子的水解和氧化.....	121

三、电子显微镜和电子衍射分析.....	124
第三节 杂质矿物.....	124
一、铁锰氧化物层中的杂质矿物.....	124
二、结核裂隙中充填的杂质矿物.....	131
第五章 多金属结核的核心.....	141
第一节 核心物质类型.....	141
第二节 核心物质的矿物成分.....	149
结论与讨论.....	162
未结束的结束语.....	171
参考文献.....	173

附录：图版 I - Ⅱ

中太平洋多金属结核矿物学研究

前 言

深海多金属结核含有丰富的铁、锰、铜、镍、钴、铅、锌、钼、铂及稀土等多种有用金属元素，现已普遍认为它是一种潜在的重要矿产资源。

1873年2月18日英国的“挑战者”号在大西洋首次发现锰结核（即多金属结核），但直到本世纪五十年代，它作为未来重要金属来源的意义才得到应有的关注。从那时起，一些国家开始了有计划的以多金属结核为目标的资源调查和科学研究，七十年代达到高潮。先后投入大量工作的国家有美国、苏联、英国、法国、西德和日本。现已基本了解了多金属结核在世界大洋的分布、结核富集与地形、沉积物类型、底流、生物产率的关系；查清了结核的化学成分及区域变化；初步研究了结核的矿物成分和结构构造，并有大量调查报告、研究报告、专著和论文发表。调查结果表明，多金属结核在各大洋都广泛分布，但最有希望开发利用的地区是赤道北太平洋克拉里昂和克里帕顿断裂带之间的区域。其次是中太平洋海盆。两个地区以莱恩海山链为界。

一、选题依据

1982年4月30日通过的《联合国海洋法公约》明确规定，国际海底及资源是人类共同的财富，它的一切权利属于全人类。中

国作为一个大国应该在调查、勘探、开发和利用国际海底资源中占有一席之地。并为人类利用这些资源做出贡献。为此，国家海洋局和地质矿产部等7个部委于1984年4月1日向国务院呈交了《关于加强大洋锰结核资源调查的请示》报告，并得到批准。地矿部《七五和一九八六年地质科技发展计划》中把“深海多金属结核的调查和研究”列为七五期间的部控科研项目，编号为86080。本课题是86080项目中一级专题“中太平洋多金属结核的矿物、化学成分、地球化学特征及成因研究”下属的二级专题，题名为“中太平洋多金属结核岩石、矿物、地球化学特征的研究”，由青岛海洋地质研究所和矿床地质研究所共同完成。矿床所承担其中的多金属结核矿物学、形态和内部结构构造三方面内容，单独提交设计和研究报告。

多金属结核的研究包括它的矿物、化学组成、形态、内部和外部结构构造、丰度、覆盖率、分布规律、与地形、底流、沉积物、生物产率的关系、生长速率和成因等等。形态、结构构造，特别是矿物学的研究是上述研究内容中最重要、最基础的课题之一。它有三个重要意义：(1)目前多金属结核矿物学中存在着许多问题，几个主要矿物的化学成分、晶体构造还未最后确定，矿物之间的关系并不十分清楚，甚至在矿物名称应用上还存在着相当严重的混乱，我们希望通过我们的努力能够有所发现，对结核矿物学研究有所促进；(2)通过矿物和结构构造的研究可为结核成核、生长和后期变化的研

究提供证据；(3)为结核的选矿、冶炼、综合利用提供必要的资料 and 依据。

二、研究区地理位置

课题研究所用的多金属结核样品是海洋四号科学考察船 861、871 和 881 航次在赤道北太平洋进行多金属结核调查时采集的。861 航次调查范围为 $7^{\circ}-12^{\circ}\text{N}$, $176^{\circ}\text{E}-178^{\circ}\text{W}$ 。这一地区位于中太平洋海盆西部(简称 CP 区),高丰度结核主要分布在盆地西南边缘的海山区和西北深海平原区。中部和东南部深水盆地区结核较少。871 航次工作区位于东太平洋海盆,其东部为东太平洋海岭,西部是莱恩岛链,北部、南部分别以克拉里昂和克里帕顿断裂带为界(简称 CC 区),座标范围大致为 $9^{\circ}00'-14^{\circ}30'\text{N}$, $138^{\circ}-148^{\circ}\text{W}$ 。881 航次工作基本限制在 CC 区内,但向南扩展至 7°N ,向西延伸至 153°W ,并在 CC 区基础上进一步划分为 CCA、CCB 和 CCC 三个工作区(研究区的位置和分区请参考图 1)。

三、赤道北太平洋多金属结核调查和研究简况

1. 多金属结核调查

大规模的调查工作主要集中在七十年代。美国 25 所大学从 1972 年开始实施了《大学间锰结核研究计划》,并出版了《Inter-University of Research on Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor》研究报告。1975 年

美国海洋大气局在CC区选择了A、B、C三个小区进行了与锰结核分布和资源评价有关的海洋物理、生物、化学和地质综合研究，题名为DOMES计划，最后出版了《Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province》一书（1979年）。目前美国已完成了锰结核调查并在1981—1986年实施了《锰结核研究计划》。

日本深海矿物资源开发协会和日本地调所在七十年代中后期和八十年代初期对太平洋多金属结核进行了较系统的调查研究，它们的调查区主要集中在中太平洋海盆和CC区，并出版了一系列航次报告。

西德从1968年以来实施了四个《海洋研究和海洋技术》计划，对赤道北东太平洋和中太平洋的多金属结核资源和基础科学进行调查和研究。

法国、苏联也在太平洋中部和东部的结核富集地带进行了广泛的资源调查。特别是苏联的调查开始于五十年代，1964年编制了《太平洋锰结核分布图》，1976年首次出版了《太平洋锰结核》专著。中国国家海洋局于1983、1985、1987和1988年在太平洋海盆和CC区北部进行了多金属结核调查。

1988年苏联、日本和法国已在北东太平洋结核富集区申请了各自的矿区，并得到国际海底管理局的批准。上述三国的申请区和美国的大片保留区均在海洋四号881航次调查区北部和东西两

侧。

2. 多金属结核矿物学的研究现状

多金属结核是一种复杂的多矿物集合体，它包括自生的锰和铁的水合氧化物、氢氧化物或含氧氢氧化物、粘土类、沸石类矿物以及各种来源的碎屑矿物。这些矿物结晶都很差，特别是铁、锰矿物主要为胶体的或隐晶质的，只有少量钡镁锰矿为细晶集合体，在高倍镜下才能见到微弱的光性变化。更有甚者，这些矿物之间密切交生，有时铁矿物和锰矿物之间定向附生或同构衍生。这就使得人们在研究多金属结核的矿物时几乎不可能得到结晶较好的纯的单矿物样品，这是矿物学研究中的致命难题。尽管陆地锰矿床中已知有20多种四价锰的氧化物，但只有少数几种初步在多金属结核中鉴别出来。它们常常是亚稳定的，结构中不同相的无序交生有时只有几个晶胞那么大， x 衍射线往往表现为宽的发散峰或非晶质特点。广泛存在的晶体缺陷、固溶体和离子交换、较高的OH或 H_2O 的含量又导致了非化学定比的成分。因此，结核中的锰矿物至今未有准确的化学成分和晶体构造。铁矿物的情况更加困难，人们甚至不能在光学显微镜和 x 衍射图中找到它们的踪迹。铁矿物的种类和结晶程度主要是根据穆斯堡尔参数估计的。多金属结核中的硅酸盐矿物也许稍好一些。尽管它们结晶也很差，大部分是自生的，在远洋沉积物中甚至60%以上的物质是非晶质的，但人们毕竟还可以得到较为满意的 x 衍射图。并且，陆地上有大量与它们相似的，并经深入研

究过的样品可以进行对比。

多金属结核矿物学研究主要指对锰矿物的研究。目前公认的结核中的锰矿物主要有三种：钽镁锰矿 (todorokite)、钠水锰矿 (birnessite) 和水羟锰矿 (Vernadite 或 $\delta\text{-MnO}_2$)。

海相结核中最普通的一个锰的氧化物相具 $9.5\text{-}9.8\text{\AA}$ 和 $4.8\text{-}4.9\text{\AA}$ 两条特征 x 衍射线。电子探针分析的成分表明它是含水的 Mn-Mg-Ca-Na-Ni-Cu 氧化物。它与陆地产出的 todorokite 和合成的 $10\text{\AA}$ - 水锰矿具相似的成分和 x 衍射图。所以，在锰结核研究初期这一锰矿物相或被称做 Todorokite (Straczek et al 1960, Hewett et al 1963, Manheim 1965 等)，或被称做 $10\text{\AA}$ 水锰矿 (Buser 1959)。1971 年 Giovanoli 等报道了他们电子显微镜的观察，认为钽镁锰矿是布塞尔矿 (buserite) 分解的产物，结核中的 $10\text{\AA}$ 相应叫做布塞尔矿。到目前为止，结核中的 $10\text{\AA}$ 相只是同陆地的和合成的产物去对比。但陆地产出的钽镁锰矿的成分和结晶构造仍未完全弄清楚。

结核中具 $7.0\text{-}7.2\text{\AA}$ 和 $3.5\text{-}3.6\text{\AA}$ 两条衍射线的锰矿物相的情况与具 $10\text{\AA}$ 和 $5\text{\AA}$ 线的矿物相的情况完全类似。它的化学组成和特征 x 衍射线与陆地钠水锰矿、合成 $7\text{\AA}$ - 水锰矿一致，它们的晶体构造也是推测出来的。它在结核中是原生还是次生的仍存在争论。

水羟锰矿 ($\delta\text{-MnO}_2$) 的情况更为复杂。它在三个锰矿物相中

结晶最差，仅在 $2.40-2.45\text{\AA}$ 、 $1.40-1.42\text{\AA}$ 有两条发散的衍射线。早期文献中把它当做构造无序的钠水锰矿，后来考虑到明显不同的物理和化学特性而把它做为一个独立相对待。Chukhrov 等 1978 年提出以水羟锰矿 (Vernadite) 取代 $\delta\text{-MnO}_2$ 的建议，已被部分研究者接受。同时，钡羟锰矿和钠水锰矿除了分别有 $10\text{\AA}$ 和 $5\text{\AA}$ 、 $7\text{\AA}$ 和 $3.5\text{\AA}$ 的特征衍射线以外，也都具有 $2.40-2.45$ 、 $1.40-1.42\text{\AA}$ 的衍射线，虽然目前还不清楚三者间的关系，估计它们在结晶构造上有某些联系。

近年来先进的微区测试技术如扫描电镜，高分辨率电子显微和电子衍射、红外光谱等对海相锰结核研究的应用，使人们对复杂而难以对付的结核中锰矿物的晶体化学和物理化学性质有了一些了解，但距彻底搞清它们的晶体构造、化学组成和相互关系等问题还相差甚远。

四、样品采集和研究方法

海洋四号现场调查时配有自返式抓斗、自返式重力取芯器、有缆抓斗、单铲箱式取样器、大型重力活塞和拖网等多种采样设备。多金属结核的样品主要由自返式抓斗获取的。箱式取样器可取到基本不受扰动的样品，结核在沉积物表面可保持海底的原始状态。这对研究结核在海底生长、保存状态、不同部位成分的变化以及结核成因提供了方便。遗憾的是我们使用的箱式取样器成功率极低，不得不全部采用自返式抓斗经强烈扰动的结核样品。这样对结核顶、

底面的区分只有靠经验和想象来判断。

每个站位的样品都在现场进行称重、粒度测量、照像、描述，并用x荧光光谱仪对16种元素进行定量分析。

返航后根据课题研究内容统一分配样品。多金属结核矿物学和地球化学二个课题共取得结核样品29件。样品的采集位置、水深、地形等要素列于表1中。

室内对结核内部结构构造、矿物成分和化学成分进行了深入研究和探讨。首先，选择有代表性的结核在环氧树脂中浸泡后，用金刚石圆盘锯通过中心锯为两半，一半制成光片，另一半用于采取各类分析样品。

结构构造研究主要是利用显微镜和扫描电镜对光片和自然剥落的结核块的表面进行观察。矿物成分分析以电子探针微区分析为主。由于矿物结晶较差，不能分辨颗粒界线。尽管是微区分析，也难以代表纯矿物的成分。除此以外，还适当采取了化学分析、中子活化和原子吸收分析。在结核矿物研究中，电子显微镜发挥了较大的优势，它可对数微米的范围同时进行形貌、电子衍射和能谱分析，解决了一些其他方法难以解决的问题。x衍射方法用于全样的物相鉴定，由于取不到结晶较好的单矿物样品，x衍射法受到很大限制，只用于全样的物相鉴定。此外，红外光谱、差热也发挥了重要作用。穆斯堡尔谱主要用于含铁相的分析。

五、工作量

根据设计, 课题工作从1986年开始至1990年结束。但实际上从1987年7月下旬取得第一批样品至1989年底完成报告评审, 工作时间不足二年半。面对这样复杂和有许多疑难问题的研究对象, 二年半的时间毕竟太短, 有些问题刚刚揭示出来, 还未得到答案。尽管如此, 经全体课题人员共同努力, 在熟悉和了解前人研究成果的基础上, 已在几个重要问题上取得了明显的进展。

完成的主要工作量如下:

表2 主要工作量统计

项 目	完成工作量	项 目	完成工作量
大光片	17 (件)	Pb同位素	8
小光片	75 (件)	H同位素	9
薄 片	32 (件)	O同位素	45
电子探针		C同位素	12
足 量	510 (点)	x光粉末照像	7
能 谱	97 (个)	红外光谱	33
线扫描	7 (条)	电子显微镜	29
面扫描	7 (个)	形貌照像	188
x衍射	76 (件)	电子衍射	209
化学分析	42	能 谱	258
中子活化	30	扫描电镜照片	165
Sr同位素	4	原子吸收	27

续表 2

项 目	完成工作量	项 目	完成工作量
等离子质谱	3 1	稀土赋存状态	2
有机无机碳	2 3	生长速率	2
相分析	5	普通照像	5 3 2

* 部分分析项目与多金属结核地球化学课题共用。

除课题组成员外,协助完成分析测试任务的单位和个人还有:
中国地质科学院测试所(等离子光谱、化学分析、Pb同位素)、
地质所(扫描电镜、Sr同位素)、矿床所:郭立鹤(红外)、吴
功保(穆谱)、郑立煊(差热)等,在此一并致谢。

第一章 研究区地质概况

86080项目在中太平洋海盆和克拉里昂、克里帕顿断裂带之间的多金属结核带进行了调查和研究,涉及结核的丰度、分布、地球化学和矿物学以及与多金属结核生成有直接关系的沉积物、海水化学、微生物活动等多方面内容。

第一节 中太平洋海盆地质概况

中太平洋海盆东起莱恩群岛西至马绍尔和吉尔伯特群岛,北临中太平洋海山群南面以菲尼克斯群岛为界($0^{\circ}-17^{\circ}\text{N}$, $160^{\circ}\text{W}-170^{\circ}\text{E}$)。海盆边缘水深2000-4000米,深水平原区达5000-6000米,

海底地形切割性明显,有许多陡坡和深度、幅度都很大的构造形态和火山形态,形成轮廓清晰的线状谷地。断块隆起和阶地(Winterer 1973)。盆底为一个向西缓斜的巨大丘形平原,东部水深5000-5500米,中西部水深5600-5900米。

诺瓦-坎顿断层、麦吉朗断层和麦吉朗断块隆起形成巨型构造形态。诺瓦-坎顿断层平均宽10-20公里,直线延伸500多公里(Rosendahl B. R. et al 1973)。断层南部是火山构造切割地形区。海盆西南部出现平行于马绍尔群岛的近南北向堤状高地与洼地,东北部为走向 $290-300^{\circ}$ 的线性地堑和地垒。位