

《太平洋中部多金属结核综合研究》之四



多金属结核主要元素的 地球化学行为

陈冠球 著

地质出版社

5703
431

《太平洋中部多金属结核综合研究》之四

多金属结核主要元素的 地球化学行为

陈冠球 著

地 质 出 版 社

• 北 京 •

(京)新登字085号

内 容 简 介

本书对大洋多金属结核中主要成矿元素(Fe、Mn、Cu、Co、Ni)的地球化学行为作了系统地分析研究,剖析了成矿元素的物质来源,大洋水、沉积物、结核中元素的变化特征以及元素赋存状态、结核的生长速率和金属通量变化;展现了成矿元素在大洋中的迁移演化、集中分散和吸附沉凝规律以及介质环境(酸碱度、氧化还原、压力)对元素地球化学行为的影响。并且通过常温常压和低温高压下的模拟实验,再现了大洋中成矿元素的地球化学行为和多金属结核成矿模式,提出了大洋中成矿元素地球化学行为的一系列观点,开辟了我国海洋地球化学方面的新领域。

本书可供从事地质、海洋、地球化学、矿床、冶金等方面工作的人员及高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

多金属结核主要元素的地球化学行为/陈冠球著.-北京:地质出版社,1994.9

(太平洋中部多金属结核综合研究;4)

ISBN 7-116-01637-6

I.多… II.陈… III.金属矿床-成矿元素-地球化学行为-研究 IV.P618.202

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第02908号

地质出版社出版发行

(100013 北京和平里七区十号楼)

责任编辑:牟相欣

*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:6.25 铜版图:2页 字数:143000

1994年9月北京第一版·1994年9月北京第一次印刷

印数:1—400册 定价:5.90元

ISBN 7-116-01637-6

P·1325

序

多金属结核是富含铁、锰、铜、镍和钴等有用金属元素的洋底自生沉积矿物集合体，自 1873 年 2 月 18 日在大西洋首次被发现以来，至今已有 100 多年的调查研究历史。第二次世界大战后，由于各国对金属资源需求量的增加，作为一种潜在矿产资源的 多金属结核，日益受到各国政府、企业和学术界的重视。

60 年代，我国开始注意到这种潜在矿物资源的重要性，并一直关注国际调查工作的进展和研究动向。为查明多金属结核的分布规律及其经济价值，促进海洋地球科学的发展，以适应我国经济建设的需要，“七五”期间地质矿产部开展了以多金属结核为重点的调查与研究工作。

根据地质矿产部的统一部署，调查工作由广州海洋地质调查局负责组织实施。1986—1989 年间，“海洋四号”调查船在太平洋中部 7° — 12° N， 176° E— 178° W (CP 区) 和 7° — 14° N， 138° — 152° W (CC 区) 的范围内进行了四个航次的调查，历时 580 天。调查面积约 130 万平方公里，共设地质测站 669 个，其中 8 个测站还进行了温度、盐度、深度 (CTD) 的系统测定，完成地球物理测线达 27 万公里，为资源评价提供了可靠的科学依据。

研究工作由地质矿产部海洋地质研究所协调各单位共同完成。这些单位是广州海洋地质调查局，上海海洋地质调查局，中国地质科学院矿床地质研究所、地质研究所、水文地质工程地质研究所、岩矿测试技术研究所，成都地质矿产研究所。

通过海上调查与室内研究相结合，宏观与微观相结合，对多金属结核及沉积物等样品进行了多学科的综合分析，获得了以下几方面的成果：

建立了太平洋中部早中新世以来的岩性地层、生物地层、磁性地层和化学地层序列，恢复了碳酸盐补偿深度、沉积间断和古气候等古海洋环境和事件；

查明了太平洋中部表层和柱状样沉积物的类型、组分及其分布特征，以及其中陆源、火山源、生物源、自生和宇宙物质的矿物及地球化学特征；

在探讨多金属结核类型、丰度、覆盖率和品位与海洋水深、地形和沉积物类型关系的基础上，查明了结核的空间分布规律；

确定了多金属结核生长期或生长世代及其与古海洋演化史的关系，探讨了不同世代结核的时空分布规律；

查明了多金属结核中铁、锰矿物相，常量、微量、稀土及放射性元素分布特征和相互制约的关系，以及它们的区域分布同水深、地形、沉积物类型以及氧化还原条件等海洋环境的关系；

在前人研究的基础上，对多金属结核成因的地球化学判别标志作了深入的探讨，认为除结核中主要元素和 Mn/Fe 比值可作为成因判别标志外， TiO_2 、稀土总量以及 Ce 异常强度，也可作为判别结核成因的重要标志；

通过模拟试验，验证了结核中成矿元素的迁移、富集以及结核生长过程中的微生物作用，认为氧化作用、胶体化学作用是结核生长的主要机制，而生物化学作用促进了上述两

个作用的进程。

上述是我国在深海远洋地质矿产调查研究领域里取得的前所未有的重要科学成果，它无疑是我国海洋地质科学发展史上的重要里程碑。

为及时进行交流，促进科学事业的发展，我们决定将这些成果分为10册陆续出版，这10册是：一、多金属结核的分布规律；二、多金属结核的特征及成因；三、多金属结核和沉积物的地球化学研究；四、多金属结核主要元素的地球化学行为；五、太平洋中部沉积物的矿物组成与沉积作用的研究；六、太平洋中部水文地球化学特征；七、太平洋中部水—岩系统中微生物活动及其成矿作用；八、微体生物与多金属结核的生物成矿作用；九、太平洋中部晚新生代古海洋环境及事件；十、太平洋海盆微结核研究。

虽然我们已取得了显而易见的成绩，但由于我国深海远洋的地质矿产调查和科学研究工作刚刚起步，某些领域与国际先进水平还存在一定的差距，对有些问题的认识还有待进一步深化；加之受作者水平所限，书中难免有疏漏或不妥之处，谨请读者指正。

许东禹 金庆煥 梁德华

1991年10月

前 言

大洋多金属结核,是当前世界上最引人注目的洋底自生沉积矿产之一,其中含有多种有用金属,是未来重要的矿产资源。世界上发达国家于本世纪60年代开始,先后对大洋多金属结核进行了调查研究,发现大洋底蕴藏着丰富的结核资源;其中,主要成矿元素为Fe、Mn、Cu、Co、Ni。同时科学家们从海洋地质、地球化学、生物学等不同角度对多金属结核的分布规律、物质成分和形成机制进行了研究,其中多金属结核的形成过程,一直是科学家们关注的热点,引起人们极大兴趣,但至今仍是众说纷纭。研究大洋中成矿元素地球化学行为,是探讨此问题的有效途径。因而本书探讨的问题,不仅对深海矿产资源的勘探评价有实用价值,而且对发展海洋地质科学理论具有很大意义。

本书作者坚持从地球化学角度出发,阐述了成矿物质来源、成矿元素在多金属结核和介质环境中的变化、元素的赋存状态、多金属结核的生长速率以及结核在生长过程中金属的通量变化和同位素变化特征;并通过低温高压、常温常压下各项模拟实验,再现了成矿元素在大洋中的运移、沉析状况和多金属结核的形成机制,提出了大洋中成矿元素地球化学循环作用方式和多金属结核形成过程中成矿元素地球化学行为的一系列观点。尤应指出的是,在我国首次综合应用了模拟实验探讨了大洋中元素地球化学行为,填补了这一领域的空白,进入了国际研究的先进行列。

本书是作者在由地质矿产部海洋地质研究所协调的地质矿产部86080项目一级课题“太平洋中部多金属结核主要元素地球化学行为研究报告”基础上编写而成的。原课题报告由陈冠球、潘志良、林锦英、贝金山、宋伟健共同完成。在工作过程中,得到86080项目负责人张瑞翔、许东禹、金庆焕、梁德华和上海海洋地质调查局总工程师杨启论、高级工程师王振宇,第一海洋地质调查大队总工程师张福康、副总工程师陈庆,高级工程师袁迎如、孙家淞、杨文达以及南京大学刘英俊教授、张景荣副教授的关心和指导。南京大学蒋浩深、赵梅芳高级工程师协助完成了各项模拟实验。顾祖安高级工程师计算了结核内元素对应分析。肖江助理工程师协助完成部分书稿抄写及图件整理工作。书中插图均为陈京宁、周德珍、潘玉芬、张秀青、张士中同志清绘。各项分析样品由地矿部广州海洋地质调查局、地矿部水文地质工程地质研究所和国家海洋局提供。室内样品分析测定由上海海洋地质调查局实验室、地矿部石油中心实验室、江苏省地矿局实验室、南京大学、上海工业大学、厦门大学、同济大学、国家海洋局第二海洋研究所、中国科学院上海硅酸盐研究所等有关单位协助完成。在此一并致谢。

作 者

目 录

前 言

第一章 多金属结核地球化学特征.....	(1)
第一节 研究区概况.....	(1)
第二节 多金属结核的基本特征.....	(5)
第三节 多金属结核的化学成分变化.....	(8)
第四节 结核中成矿元素的相关关系和共生组合.....	(12)
第二章 成矿元素在大洋介质环境中的地球化学行为.....	(18)
第一节 大洋水孔隙水中成矿元素变化.....	(18)
第二节 沉积物中成矿元素变化.....	(20)
第三章 多金属结核生长速率和稳定同位素分析.....	(27)
第一节 多金属结核生长速率和元素扩散.....	(27)
第二节 多金属结核的金属通量.....	(35)
第三节 稳定同位素分析.....	(37)
第四章 元素赋存状态.....	(43)
第一节 沉积物中元素赋存状态.....	(43)
第二节 多金属结核中元素赋存状态.....	(46)
第三节 活性与非活性组分.....	(48)
第五章 元素地球化学行为模拟实验.....	(53)
第一节 氧化沉淀实验.....	(53)
第二节 沉积物吸附作用模拟实验.....	(55)
第三节 低温高压下吸附作用实验.....	(57)
第四节 胶体吸附作用实验.....	(60)
第五节 溶液酸碱度作用实验.....	(62)
第六节 有机质作用影响实验.....	(66)
第六章 多金属结核地球化学形成机制.....	(70)
第一节 元素供给源.....	(70)
第二节 元素地球化学行为模式.....	(73)
结语.....	(79)
参考文献.....	(83)
英文摘要.....	(87)
图版说明及图版.....	(94)

第一章 多金属结核地球化学特征

研究区位于赤道北部的中太平洋区域，包括东太平洋海盆（简称CC区）和中太平洋海盆西北部（简称CP区）二个区。区内大部分海底较为平坦，水深一般4000—6000m，海底除少数海山有基岩裸露外，绝大部分区域为现代沉积物覆盖，多金属结核主要赋存于表层沉积物附近。

第一节 研究区概况

CC区位于夏威夷群岛东南方，地理坐标为 7° — 14° N， 138° — 152° W（图1—1）。东濒东太平洋海隆，西邻莱恩群岛，南北分别以克里帕顿（Clipperton Fracture Zone）断裂带和克拉里昂（Clarion Fracture Zone）断裂带为界。本区东端距夏威夷岛850海里，西距火奴鲁鲁港900海里。区内水深4500—5500m。洋底平坦，深海平原占69%，海山、海丘占21%。地形总体走向NE向或近EW向，呈东部浅西部深趋势，以海底丘陵和海山、海丘为主。

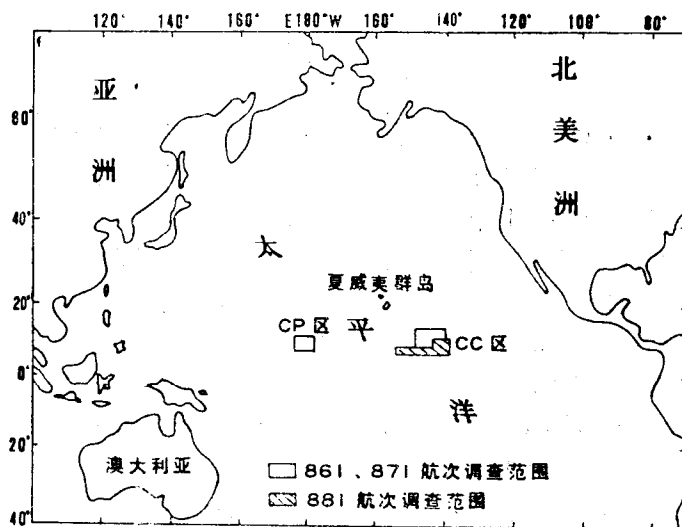


图 1—1 研究区地理位置图

CP区位于中太平洋海盆西北部，地理位置为 7° — 12° N， 176° E— 178° W。东濒麦哲伦海岭，西邻马绍尔群岛，北界中太平洋海山群，西南方向为吉尔伯特群岛。该区距夏威夷群岛1600海里，西离马绍尔群岛约300海里。区内地形地貌复杂，海盆中以海底平原为主体，水深5000—6000m，并发育有海山、海丘、海隆、洼地等。海山顶部分水深1000—2000m，相对高差为3000—4000m。地形总体呈北西西走向，以槽沟和海丘相间排列为特征。地貌可分为三个单元，即东北部霍因豪斯海山区，东南部麦哲伦海山区和中西部中央

深水盆地。

研究区位于赤道北侧东北信风带，海洋水文条件受北太平洋环流体系控制。北太平洋环流主要有北太平洋海流，加利福尼亚海流，北赤道海流、黑潮等（图1—2）。北赤道海流由东向西流（ 10° — 20° N），直至太平洋西缘，分成二股，一股向北流去，一股向南后，即向东流去，形成赤道逆流（ 5° — 10° N）。其中北赤道海流和赤道逆流对区内的沉积作用和生物作用有着直接影响。

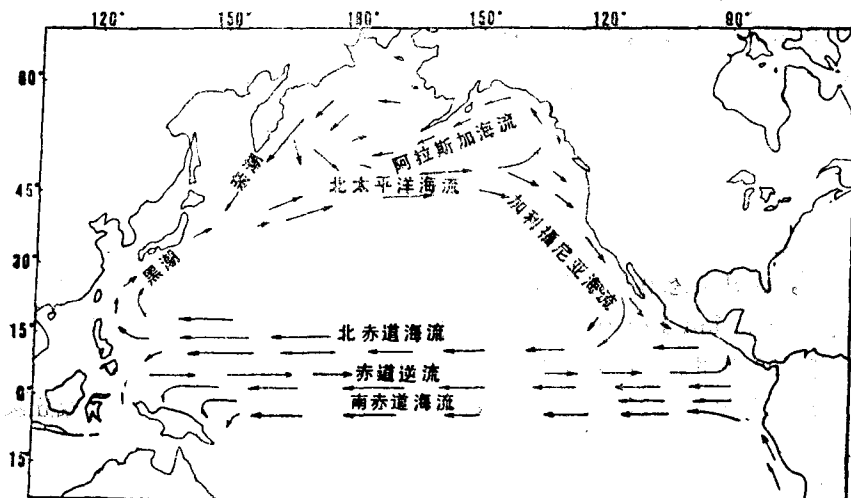


图 1—2 北太平洋海流示意图

（据Mc Coy, 1938）

本区底层流是南极底层流的一个分支。南极底层流发源于威尔德海，并通过德雷克海峡流入太平洋。它的主流沿着克马德克和汤加海槽向赤道方向流动，在南纬 10° 处，分出一支流向东，一直延伸到太平洋北半部、东南方向。南极底层水其余部分继续向北移动，穿过赤道到达北半球时，又分成东西二支，然后仍然向北延伸到北回归线附近（J. A. 瑞斯，1983）。在南纬 10° 西经 169° 的萨摩阿角道，是南极底层水向北运动的主要水道，流速较大。底层流的中段、北段流速平均分别为 10 cm/s 和 2 cm/s 。较大的底层流速对海底有侵蚀作用，它能降低沉积速率或造成沉积缺失。同时，南极底层流低温（ 0.5°C ）、高盐度（ 34.66% ）、富含氧（ 3.75 — 4.75 mL/L ），给本区带来较多的成矿物质。无疑，南极底层流流经本区，对多金属结核的形成有着重要的作用。

研究区位于太平洋热带海洋区，对区内天气影响较大的有东北太平洋热带气旋和热带辐合两个系统。风向稳定，风力不大。

区内沉积作用方式复杂，物质来源多样，既有化学沉积、生物沉积，又有火山沉积和陆源碎屑沉积。在碳酸钙补偿深度以上主要为钙质物质沉积物，而在碳酸钙补偿深度以下以硅质沉积物和粘土沉积物为主。沉积物类型既不同于陆架浅海，也与半深海有所不同，沉积物的特征与多金属结核形成密切相关。研究区沉积物主要由粘土矿物和生物组成，根据两者在沉积物中相对含量，将本区沉积物划分为六种主要类型：深海粘土、硅质粘土、含钙硅质粘土、硅质软泥、含钙硅质软泥、钙质软泥。此外，尚有少量沸石粘土和钙质粘土（图1—3，4）。

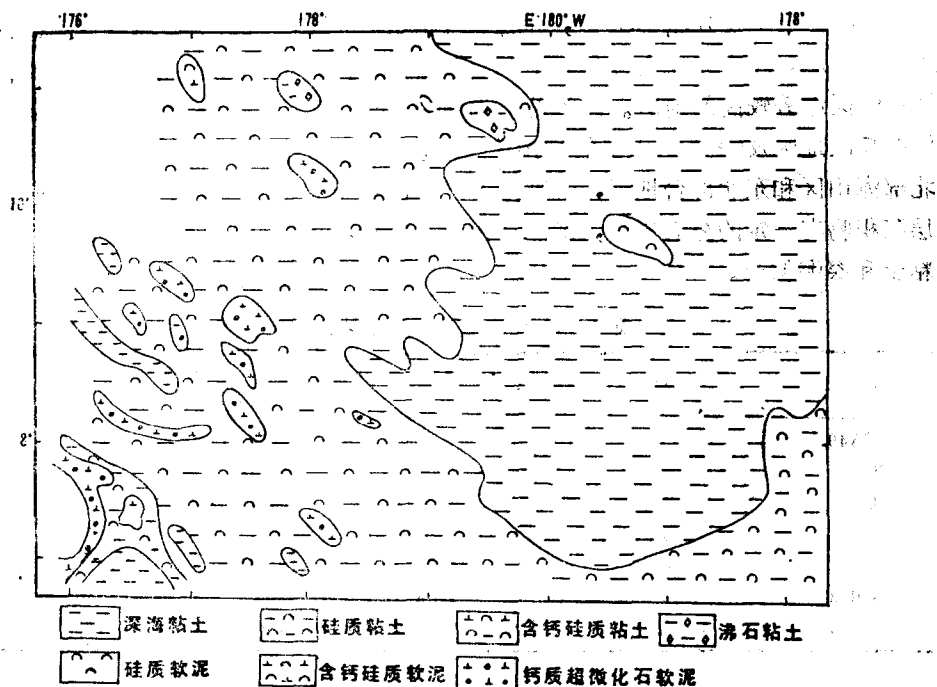


图 1—3 CP区表层沉积物类型
(据地质矿产部广州海洋地质调查局, 1990)

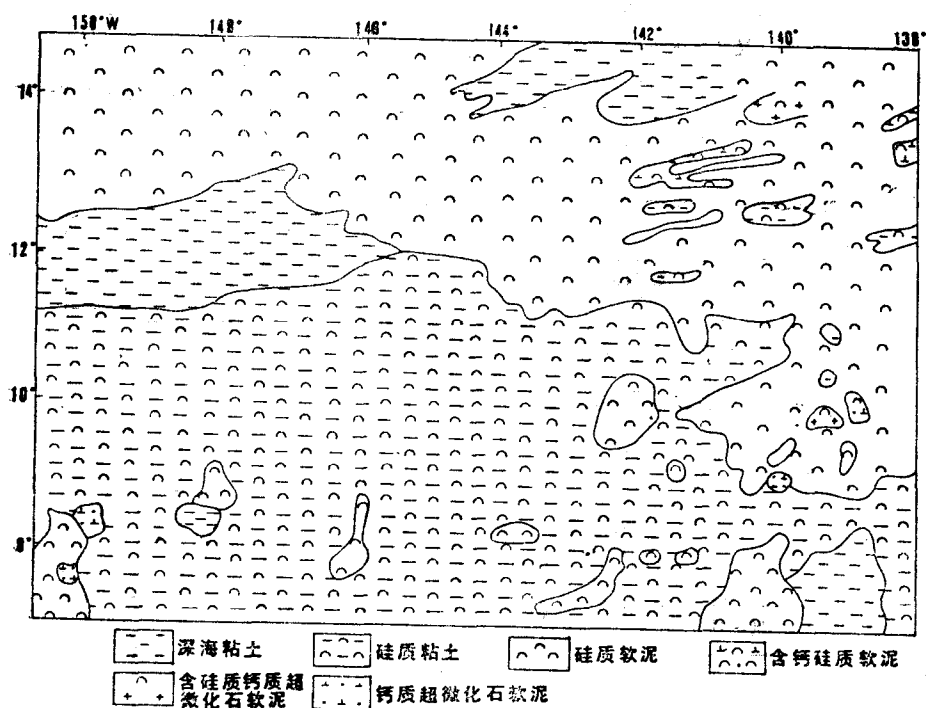


图 1—4 CC区表层沉积物分布图
(据地质矿产部广州海洋地质调查局, 1992)

深海粘土主要分布于CP区,水深大于5000m的东半部广大深海平原,以及CC区东、西两侧的凹地。硅质软泥大多分布于CC区水深小于5000m的北部海山区、东部台地区及南部丘陵区地势较高的地区。硅质粘土主要分布于CC区水深大于5000m的中、西部地势较低的丘陵地区及CP区西南部的槽沟洼地区。钙质软泥分布局限于CC区水深小于4900m的北部海山区和东北部台地区,大都呈斑点状沉积于海山和丘陵之上。由此可见,研究区表层沉积物有一定的分布规律,即随着水深的增大,依次沉积有钙质软泥、硅质软泥、硅质粘土和深海粘土。

表 1—1 研究区沉积物中粘土矿物含量(%)

测 站	深度(cm)	伊 利 石	蒙 脱 石	绿 泥 石	高 岭 石
CCA49	表	55.73	21.60	13.38	9.29
CCB2	表	58.18	22.73	13.62	5.47
CCB16	表	54.95	22.71	11.93	10.41
CCB53	0—10	38.85	47.82	5.87	7.46
CCB53	20—30	56.97	20.86	11.36	10.87
CCB53	40—50	59.06	23.01	10.56	7.33
CCB53	70—80	59.49	19.06	11.78	9.67

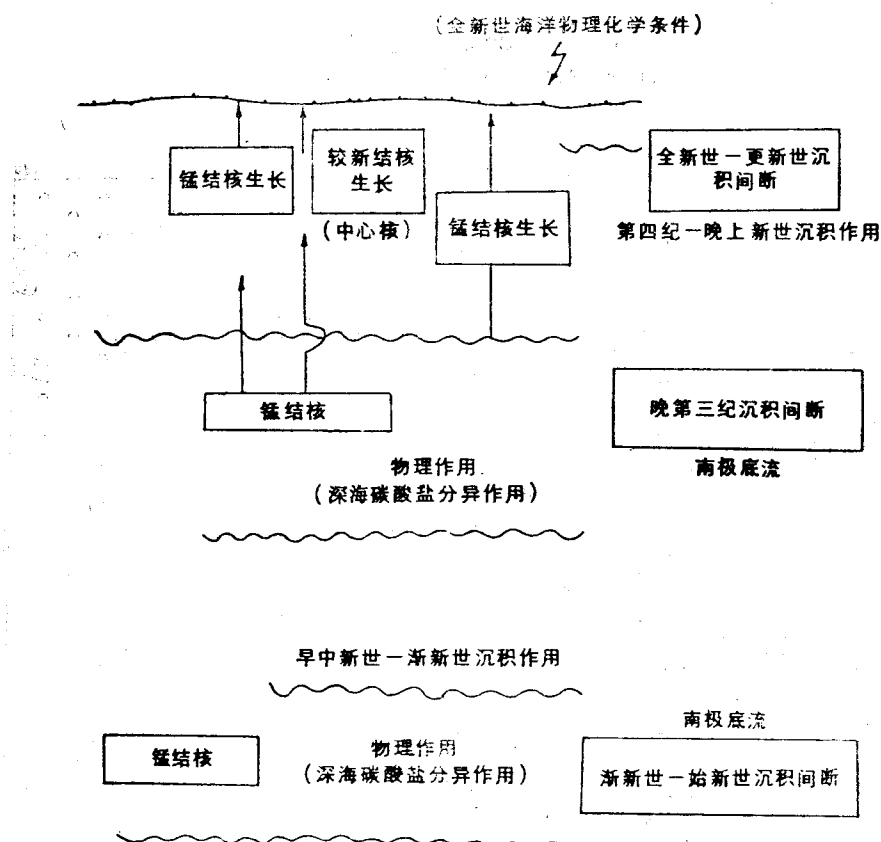


图 1—5 结核的形成与沉积间断的关系示意图
(据国家海洋局, 1986)

沉积物成分主要为粘土矿物和生物残体。其中生物成分有放射虫、硅藻、硅鞭藻、海绵骨针、鱼齿、有孔虫及钙质超微化石。

放射虫的常见属种有：*Theocoryt trachelium*, *Spongaster tetras*, *Dictyocoryna truncatum*, *Phormostichoartus corbula*, *Eucyrtidium hexagonatum*, *Centrobotrys thermephila*, *Buccinosphaera invaginata*。

硅藻常见属种有：*Pseudoeunotia doliolus*, *Nitzschia marina*, *Rhizosolenia bergonii*, *Coscinodiscus curvatulus*, *C. africanus*, *C. crenulatus*, *C. excentricus*, *C. nodulifer*, *C. divisus*, *Hemidiscus cuneiformis*, *Roperia tessellata* var. *ovata*。

粘土矿物有伊利石、蒙脱石、绿泥石和高岭石。以伊利石为主，占粘土矿物含量的50%以上，个别测站以蒙脱石为主（表1—1）。在少数测站沉积物中尚见有伊利石-蒙脱石混层矿物。此外，尚有少量碎屑矿物、自生矿物、火山物质及宇宙物质等。

沉积间断的研究，对探讨多金属结核的形成机制有着重要作用。据国家海洋局（1986）研究，太平洋沉积间断发生的时间，主要是始新世—渐新世，第三纪晚期，更新世至全新世。凡有沉积间断的地质时期，一般都形成多金属结核富集（图1—5）。在中太平洋海盆，麦哲伦海隆东北水深5000—5200m处和麦哲伦海隆东南水深5200—5400m处，从始新世—上新世都有沉积间断。在无沉积间断的海域或沉积速率较大的区域，多金属结核的丰度偏低。

第二节 多金属结核的基本特征

多金属结核主要是由铁、锰氧化物组成的一种团块，是赋存于现代海底的富含多种金属的矿石。在结核中铁、锰氧化物多以壳层形式存在，它围绕某种核心生长。组成核心的成分多种多样，有陆源碎屑、火山碎屑、自生碎屑、生物骨屑和外来物质等。

研究区结核主要分布于深海丘陵区。CC区和CP区结核赋存的水深差别较大。CC区结核富集最佳水深范围为4800—5100m之间，且洋底地形较平缓，起伏不大；CP区结核主要赋存于水深5100—5400m之间，深者可达5700—6000m，洋底起伏不平，幅度较大。

一、多金属结核类型

结核的形态千姿百态，这主要取决于成核物质的形状。研究区结核的形态主要有土豆状（图版I-1）、姜结状（图版I-2）、菜花状（图版I-3）、椭球状、球状、葡萄状、板状等。结核表面有光滑与粗糙之分，二者结核的形态也有所差异，光滑型主要有球状、椭球状、姜结状及扁平状等。粗糙型结核有菜花状、葡萄状、杨梅状等。

关于结核的分类，科学家们提出多种分类方法。本书参照日本原田 憲一（Harada, K., 1977）分类原则，将区内结核划分为三种主要类型：埋没型（即粗糙型或r型），暴露型（即光滑型或s型），半埋型（即光滑—粗糙型或r+s型）。

粗糙型结核的特征是颜色呈黑—黑褐色，多由结核连生体形成，结核表面形态以菜花状、葡萄状、杨梅状为主。大小不等，一般1—6cm，大者可达几十厘米。这种结核在CC区出现较多。暴露型结核颜色呈黑褐色—褐色，表面多具龟裂纹，易破碎裂开，剥开后壳层明显。该类结核以球状、椭球状、姜结状、板状为主。大小不等，一般1—4cm，大者可达十几厘米。CP区产出的结核多呈暴露型，CC区也有产出。半埋型结核，上部接触上

覆大洋水,下部埋入沉积物中。表面显示上部光滑,下部粗糙的特征。结核表面形态以盘状、连生体状为主,个体一般以大中型为主,结核直径一般为3—8cm,大者8 cm以上。

二、结核构造

结核多具有整合同心层状的宏观构造。在结核磨成的光面上,常可见到主要壳层的层数、厚度、层间接触关系等,且层间常富含粘土物质,易分裂开来。各个壳层可出现尖灭、截合等现象。壳层之间存在整合、不整合接触现象,反映结核生长的周期性和复杂性。宏观上的均质层在显微镜下又可出现复杂的微构造层。各微层在致密程度、层连续性和物质成分等方面有很大变化。不同微层间的相互关系有时明显,有时弥散。

研究区的结核构造主要分为以下几种:

1. 同心壳构造:该类构造特征是结核内部均有一个核心,核的外壳被铁、锰氧化物和粘土质沉淀所环包(图版I-4)。由于形成环境的变化,铁、锰氧化物往往形成肉眼可见的不同壳层,由细微纹层所组成。暴露型结核的壳层发育尤为明显,最外壳厚度一般为1—2 mm,随着结核上、下表面位置不同,而壳层厚度亦有所差异。不同壳层之间往往充填有粘土物质,故壳层之间极易剥落。反映结核在生长过程中发生多次的沉积间断。

2. 层纹状构造:结核壳层层纹由铁、锰氧化物与粘土矿物相互组成近乎平行的层纹状。该类构造在结核中发育很普遍,在显微镜下常可见之(图版II-1)。这种构造反映结核形成时沉积环境是相对稳定的,但各层纹的化学成分、矿物成分仍具差异性。

3. 柱状构造:埋没型的菜花状结核、葡萄状结核、杨梅状结核,都是由一些小结核连生在一起形成的。每个小结核有一个核心,而这些核心往往重叠平行生长呈柱状,故称为柱状构造(图版II-2)。组成柱体的层纹常具胶体结构,粘土充填于柱体之间。

4. 脉状构造:由于结核内物质形成先后不同,后者沿着前者裂隙生成,呈现脉状构造,如图版II-3所示。可见结晶较为良好的钡镁锰矿沿着早先形成的结核中的裂隙呈脉状分布(白色者),有的可呈树枝状细脉穿插分布。

5. 致密块状构造:由结晶良好的钡镁锰矿和钠水锰矿组成块状带,其它非晶质成分较少。这种构造在镜下反射率为中—高,呈灰色—白色。化学成分显示Mn、Cu、Ni含量高。

此外尚有浸染状构造、龟裂状构造等。

三、结核的物质组成

多金属结核是由核心和壳层物质组成,各种火山物质(玄武岩、浮岩、凝灰岩、玻屑)、变质岩、沉积岩、生物骨屑(鲨鱼牙齿、鲸鱼骨、珊瑚等)、早先生成的自生组分(老结核碎块等),以及人造物质都可成为核心。

朱而勤(1987)对结核中物质组成进行了归纳,如表1—2所示。结核中主要是自生矿物,且有重要经济价值。自生矿物包括锰相矿物、铁相矿物、硅酸盐等。而其中最有意义的是锰相矿物,在结核中发现的锰矿物有十余种,包括钡镁锰矿($10\text{ \AA}$ ●水锰矿)、钠水锰矿($7\text{ \AA}$ 水锰矿)、水羟锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)、硬锰矿、软锰矿、纤锌锰矿、拉锰矿、方锰矿等。以钡镁锰矿、钠水锰矿、水羟锰矿为主。

由于锰矿物在结核中颗粒细小,常形成雏晶,呈隐晶或非晶质分散状态;另外锰矿物

● $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。

表 1—2 多金属结核成分类型

成因类型	相 类 型		矿 物 种 属
自 生	锰相矿物		钠水锰矿、钡锰矿、 δ - MnO_2 、硬锰矿、布塞尔矿、软锰矿、纤锌锰矿、隐钾锰矿、方锰矿
	铁相矿物		针铁矿、纤铁矿、四方纤铁矿、大方纤铁矿、磁赤铁矿、水铁矿、方铁矿
	硅酸盐相矿物		粘土矿物(蒙皂石、绿脱石)、沸石、自然金属
	其 他 相		石英、蛋白石、方解石、文石、菱铁矿、重晶石、磷灰石
他生碎屑	陆源及火山源		石英、长石、辉石、角闪石、粘土矿物、金红石、锐钛矿、磁铁矿、榍石
	宇 源		宇宙硅酸盐球粒及金属球粒(镍磁铁矿、金属铁及针铁矿)
生物碎屑	生 源	钙 屑	钙、镁碳酸盐
		硅 屑	蛋白石A
		其 他	磷酸盐及其他有机矿物

常与铁相矿物密切共生，这些都给锰矿物鉴定带来极大困难。研究区采用显微镜观察、X射线衍射分析、电子探针分析和显微分光光度测定加以区分。 $10\text{ \AA}$ 水锰矿在镜下多呈细晶微集合体条带状；表现出一些特殊的结构，如交错状、脉状、树枝状、薄层状。反射较强，往往形成灰白色、黄白色亮带。采用MPV-II型显微光度仪测定 $10\text{ \AA}$ 水锰矿反射率在12%以上(表1—3)。电子探针分析表明，Mn、Cu、Ni含量明显比钠水锰矿、水羟锰矿高。CC区广阔深海平原上的菜花状、板状、杨梅状结核中，主要为该种矿物组成。 δ - MnO_2 矿物在镜下多呈暗灰色，均质微层，以胶状构造为主，反射率较弱，一般在10%以下(表1—3)。Mn、Cu、Ni含量在三种主要锰矿物中最低，Fe含量较高。

表 1—3 结核中锰矿物反射率及硬度测定结果①

样号	矿物	反 射 率 (%)						显微硬度 (HV) kg/mm ²	砝 码
		SS 438	SS 480	SS 547	SS 590	SS 645	SS 658		
M ₁₀	$10\text{ \AA}$ 水锰矿	13.66	13.04	12.30	12.26	12.18	12.23	165—147	10 P
M ₁₀	δ - MnO_2	9.46	9.22	9.03	9.11	9.18	9.25	79.2—51.4	10 P
M ₁₀	暗灰色脉	5.03	5.06	5.09	4.95	5.04	5.05	24.1—13.3	5 P

① 桂林冶金地质所金妙娟分析测定。

在X射线谱上， $10\text{ \AA}$ 水锰矿的特征是反映出9.7、4.8、2.43和1.42 $\text{\AA}$ 的一组反射，7 $\text{\AA}$ 水锰矿则是表现出7.2、3.6和2.4 $\text{\AA}$ 的一组反射，而 δ - MnO_2 只有2.4和1.4 $\text{\AA}$ 二条典型的衍射线(图1—6)。由于多金属结核中锰矿物的结晶程度很差，很难用X衍射分析精确测

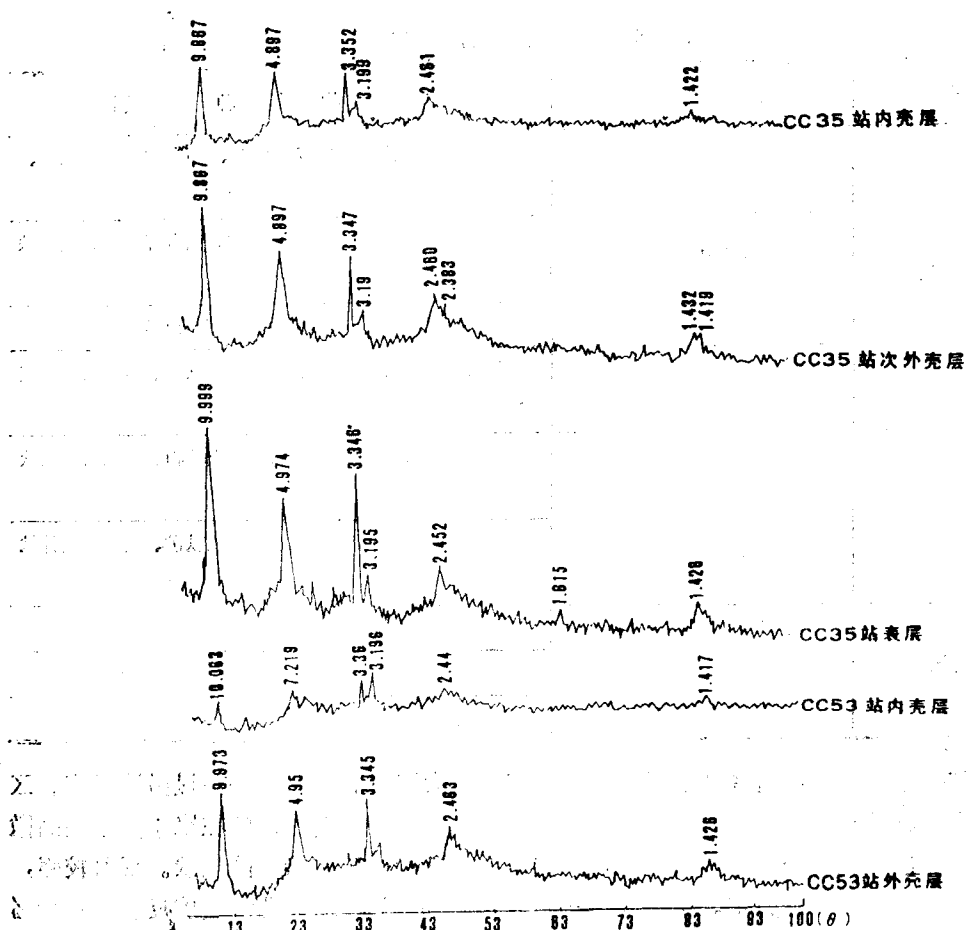


图 1—6 多金属结核X光衍射图谱

定出其晶胞常数，所以至今对这些矿物的结构特征和化学成分尚未有一致的认识，对这些矿物名称的命名也不统一。

鉴定分析表明，10 Å水锰矿主要存在于埋没型结核（Y型结核）之中，暴露型结核（S型结核）中含量相对甚少。相反 δ - MnO_2 矿则在暴露型结核中含量比在埋没型结核中要多得多。

通过结核的X衍射分析，研究区的多金属结核中还发现了少量的铁矿物， α -针铁矿，其特征峰值 d 值是2.033 Å、1.436 Å、1.17 Å、1.01 Å和0.82 Å一组反射较为明显。另外还有少量斜方锰矿（衍射峰为4.11 Å、3.10 Å、2.53 Å、2.43 Å和2.129 Å）。

除以上几种锰、铁矿物外，在研究区结核中还发现其它矿物，有石英、长石、高温钠长石（衍射峰为4.04 Å、3.185 Å、2.93 Å）、片沸石、钡十字沸石、钙十字沸石、蒙脱石等。

第三节 多金属结核的化学成分变化

多金属结核的化学成分十分复杂，各个大洋，大洋内的不同环境，单个结核，甚至各

个壳层之间, 以及壳层不同部位的化学成分均有很大差异。元素在各种类型结核和结核的不同层次中, 含量的差异性反映了多金属结核形成时代、沉积环境、物质来源等外部条件的变化。因此, 研究多金属结核中元素含量变化、元素间相关关系和共生组合特征, 对探讨结核的形成机制, 寻找多金属结核富矿区, 有着重要意义。

一、结核化学成分

目前, 在多金属结核中已发现有 60 余种元素, 有 B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Te、Ba、La、Yb、W、Ir、Au、Hg、Tl、Pb、Bi 等。在这些元素中, 平均含量大于 1% 的有 Fe、Mn、Si、Al、Na、Mg、Ca 七种元素; 介于 1% 与 0.1% 之间的元素有 Cu、Ni、Co、P、K、Ti、Ba 等。结核中第一过渡金属元素与地壳平均金属的比值, 除 Fe 以外, 其它都为几十至几百。

研究区多金属结核中的主要成矿元素含量 (CP 区、CC 区) 与世界大洋结核的平均成分、太平洋结核平均成分以及元素在地壳丰度相比较, 列于表 1—4。从表中得出, 主要成矿元素 Fe、Mn、Cu、Co、Ni、Zn 在 CP 和 CC 两个研究区显示较明显的差异性。CC 区结核中 Mn、Cu、Ni、Zn 含量明显高于 CP 区, 而 Fe 含量低于 CP 区, Co 含量相差不大。CC 区 Mn 最高含量达 38.44%, 最低含量也达到 18.16%, 平均为 27.41%。可见 Mn 的含量是相当高的; 而 Fe 的含量相对低些, 最高为 11.21%, 最低为 3.47%, 平均为 6.56%; Cu 含量最高为 1.61%, 最低为 0.49%, 平均含量为 1.04%, Ni 含量最高达 1.27%, 最低为 0.6%, 平均值为 1.03%, Co 含量平均为 0.25%。CP 区 Mn 的最高含量可达 28.12%, 最低含量为 11.48%, 平均含量为 20.48%; Fe 的最高含量达 17.39%, 最低为 5.76%, 平均为 13.83%; Cu、Ni、Co 的最高含量分别为 1.24%、1.12% 和 0.68%; 最低含量分别为 0.22%、0.30% 和 0.13%; 平均含量分别为 0.45%、0.51% 及 0.27%。

表 1—4 各区多金属结核平均成分

含 量 (%) 元 素 洋 区	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn/Fe
大洋平均	16.17	15.61	0.2561	0.4888	0.2987	0.068	1.04
太平洋	24.20	14.00	0.53	0.99	0.35	0.047	1.73
CP 区	20.48	13.83	0.45	0.51	0.27	0.062	1.48
CC 区	27.41	6.56	1.04	1.03	0.25	0.118	4.15
地壳丰度	0.095	5.63	0.0055	0.0075	0.023	0.007	0.02

研究区结核中成矿元素的平均含量与世界大洋多金属结核中平均含量相比较可见, CP 区和 CC 区 Mn 和 Cu 的平均含量均大于世界大洋的平均值; 而这两个区 Fe 的平均含量都小于世界大洋 Fe 的平均值; CP 区 Ni 的平均值接近世界大洋平均值, 而 CC 区, Ni 的平均值要比世界大洋平均值大得多; Co 的情况正好相反, CP 区 Co 的平均值与世界大洋接近, 而 CC 区 Co 的平均含量要小于世界大洋平均值。

太平洋 CP 区和 CC 区成矿元素与整个太平洋平均值相比较, CP 区的 Fe 和 Cu 平均值接近太平洋的平均值, Mn、Ni、Co 均低于太平洋的平均值, Zn 则稍高于太平洋平均值。

在CC区,除了Fe远低于太平洋平均值,Co略低于太平洋平均值以及Ni接近太平洋平均值外,Mn、Cu、Zn则高于太平洋的平均值。

研究区结核中成矿元素除Fe以外,Mn、Cu、Ni、Co、Zn含量都比地壳丰度高出数十至数百倍,表明这些成矿元素在多金属结核中达到高度富集。Mn/Fe值也说明结核中以Mn含量高为特征。

二、各类结核中成矿元素的变化

通过各类结核和不同沉积物类型中结核的化学成分分析,对结核中主要成矿元素的变化规律进行了研究,研究结果明显反映出不同成因类型结核中成矿元素含量的差异性。

(一) 不同类型结核中成矿元素的含量

表1—5列出了研究区暴露型和埋没型两类结核的元素含量。埋没型结核中Mn、Cu、Ni含量比暴露型结核高,它们在埋没型中依次平均为30.19%、1.25%和1.39%。暴露型结核中相应为20.53%、0.44%和0.53%,其中Mn的含量相差较大,差值平均达9.66%,相反Fe、Co含量在暴露型结核中要比埋没型结核中的高,暴露型结核中的Fe、Co含量平均为14.67%和0.29%,埋没型结核中则为4.70%和0.22%,Fe含量相差平均达9.93%。显然暴露型结核中Fe的含量比埋没型结核中要高得多。从Cu、Co、Ni三者含量之和来看,埋没型结核中平均为2.85%,暴露型中平均为1.26%,平均值相差1.59%,同样可见,埋没型结核中含量高得多。

Mn/Fe的比值表明了与结核类型有密切的关系。在暴露型结核中,Mn/Fe的比值一般在1.22—1.48之间,平均为1.28;埋没型结核中Mn/Fe的比值一般都大于3,平均为6.69,其中最大者可达9.02。这里也可看出两种类型的结核Mn、Fe含量的差异,埋没型结核中Mn含量高,Fe含量低,而且相差悬殊,在暴露型结核中二者相差不大。

研究表明,结核中Mn/Fe的比值与结核的化学成分、矿物组成以及结核的丰度、品位、生长环境密切相关。且结核中Mn/Fe的比值,可以作为划分多金属结核类型的指标。从表1—5可以看出,暴露型结核Mn/Fe比值都小于2,且Ni、Cu含量低,Fe、Co含量较高,显示水成作用形成结核的特征,其成矿元素主要来自上覆大洋水。水成的氧化锰和氧化铁,在水中与其它阳离子(主要是Cu、Co、Ni)相互作用,然后一起沉淀。埋没型结核中Mn/Fe比值明显高,高者可达8—10,且Ni、Cu含量高。反映成岩作用形成结核的特征。其成矿元素主要来自下伏沉积物,并通过沉积物中孔隙水向上运移,在沉积物上部参与结核形成。

表 1—5 各类结核成矿元素含量表

含 量 (%) 元素 结核类型	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Cu + Co + Ni	Mn/Fe
埋没型	4.7	30.19	1.25	0.22	1.39	2.85	6.69
暴露型	14.67	20.53	0.44	0.29	0.53	1.26	1.28

(二) 各类沉积物中结核的成矿元素

多金属结核的丰度多少是与所处的沉积环境有一定的关系。不同沉积物类型中赋存的