

太平洋中部 多金属结核矿物学

郭世勤 孙文泓 著

海洋出版社

太平洋中部 多金属结核矿物学

郭世勤 孙文泓 著

海洋出版社
1992年·北京

内 容 简 介

多金属结核是赋存在大洋沉积物表面,富含锰、镍、铜、钴等多种金属组分的矿物资源,极具开发前景。

本书分七章介绍了太平洋中部地区多金属结核的调查研究概况、形态特征及分类、内部结构构造、锰矿物、铁矿物、铝硅酸盐杂质矿物、核心的物质类型和矿物组成等内容。资料丰富,内容充实,可供从事矿物、矿石、矿床、沉积学工作的科研、生产、教学人员及大学生、研究生特别是从事多金属结核研究开发的地质、选矿、冶金人员参考。

(京)新登字 087 号

责任编辑 闫世尊

*

太平洋中部多金属结核矿物学

郭世勤 孙文泓 著

*

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 国防科工委印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.25 字数: 200千字 插页: 8

1992年11月第一版 1992年11月第一次印刷

印数: 1—800

*

ISBN 7-5027-2438-9/P·206 定价: 7.50元

前 言

1991年3月5日,联合国国际海底管理局和国际海洋法法庭筹委会批准了中国政府要求将中国大洋矿产资源研究开发协会登记为先驱投资者的申请。至此,中国大洋协会成为继印度、法国、苏联、日本之后第五个已登记的先驱投资者。这是一个极有远见的决策,它鼓舞了海内外炎黄子孙的志气,维护了我国应有的海洋权益,为我国开辟了一块极有希望的新的矿产资源地,同时使我国跻身于深海采矿世界先进行列。

世界洋底蕴藏着极其丰富的多金属结核(即锰结核),估测储量以亿万吨计,仅赤道北太平洋的克拉里昂和克里帕顿断裂带之间的区域(CC区)就可能有一百五十亿吨多金属结核远景储量。多金属结核中含有的元素占周期表中元素数目的一半以上,尤以锰、镍、铜、钴最为富集,也最具经济价值。海底多金属结核自1873年首次被发现以来,直到本世纪60年代初Mero(1962)提出潜在经济价值以后才逐渐引起世人注意。60年代末至70年代,发达国家投入大批调查和科研力量在太平洋,大西洋和印度洋进行普查,最后把注意力集中在东北太平洋CC区。这里多金属结核丰度高,一般为 $10\text{kg}/\text{m}^2$ 左右,最高可达 $20\text{kg}/\text{m}^2$,Cu, Ni, Co的含量之和一般在2.25—3%,远超过1.8%的下限要求。正因为如此,法、日、苏、东欧集团海金联的登记矿区和以美国为首的西方国家四大财团的保留矿区都集中在这个区域。

我国深海多金属结核调查工作起步较晚。大规模正式调查工作主要集中在1986—1990年。在此期间,海洋四号和向阳红16号船共进行了八个航次调查取得了大量实际资料和结核样品。为了配合现场调查工作,地质矿产部在“七五”期间组织开展了“太平洋中部多金属结核调查与研究”项目,对太平洋中部海底地质构造、沉积物类型与分布、沉积物矿物和地球化学、沉积环境与沉积史、水文地球化学、多金属结核的矿物学、地球化学、成因和分布规律等诸多方面进行了广泛的研究、探讨。多金属结核矿物学是其中的一个二级课题。它系统地探讨了太平洋中部地区多金属结核的形态与分类、内部结构、构造、锰矿物种类、特征及相互转变关系铁矿物和铝硅酸盐矿物成分以及核心物质的构成。课题自1987年6月至1989年底,历时二年半,圆满完成了任务。地质矿产部矿床地质研究所受地矿部86080项目办公室委托组织了评审验收。以我国著名的矿石学、矿物学专家,已故陈正教授为首的评审委员会进行认真审查之后,给予了很高的评价,并建议尽快组织出版,以利推广交流。

原报告经陈正教授、袁忠信研究员、宋天锐研究员、岳树勤研究员、许东禹研究员、梁德华高级工程师、陈殿芬副研究员审阅并提出修改意见,经作者修改补充后以专著形式出版。这是我国第一部以自己第一手研究资料为基础的多金属结核矿物学专著。

多金属结核是一种极为复杂的多矿物集合体,它不仅有锰矿物、铁矿物、沸石类和粘土类矿物,还有较多的碎屑矿物和宇宙球粒。前三类矿物主要是自生的,结晶极差,呈胶体或微晶集合体,并且多种矿物混合在一起或形衍连生,根本不可能取得单矿物晶体,这对矿物学研究造成了极大的困难。因此,微区微量分析方法,如电子探针、扫描电镜、透射电镜、电子衍射、X射线能谱、穆斯堡尔谱、红外光谱等先进的测试方法不得不大量采

用，而常规的光学显微镜方法、X射线衍射方法则退居次要地位。对于海洋中的地质样品，带有X射线能谱仪和电子衍射的透射电子显微镜不愧为先进、准确而又适用的手段和方法。但是必须指出，任何地质样品必须以光学显微镜的研究为基础和前提。

多金属结核的研究包括它的矿物学、地球化学、形态、内部、外部结构构造、丰度、覆盖率、分布规律、成因等内容。结核形态、结构构造，特别是矿物学是上述研究内容中最重要、最基础的课题之一。它的意义在于：1) 目前多金属结核矿物学中还有许多问题没有解决，几个主要矿物的化学成分，结晶构造还未最后确定，矿物之间的关系并不十分清楚，甚至名称术语还相当的混乱。我们希望通过我们的工作有所发现，有所前进；2) 了解结核中锰矿物的分布、形成条件及相变关系，为研究结核成因、分布规律进而为找矿工作提供理论基础；3) 通过研究结核内部结构构造，为结核成核、生长和后期变化提供证据；4) 为结核选冶和综合利用提供必要的资料和依据。

由于时间短、难度大，多金属结核矿物中还有些问题没有解决，如书中提到的方锰矿、“混层矿物”问题，锰矿物的结晶构造问题都需要继续深入探讨。这些问题在短时期内也许难以圆满解决。同时，由于作者水平所限，书中错误和遗漏难以避免，恳请同行批评指正。作者也希望有志于多金属结核研究开发活动的专家、学者同作者一道在这一新的领域有新的前进和发现。

本项工作能够顺利进展应特别感谢地矿部石油局总地质师，已故张瑞翔教授，他特别强调科学研究工作在多金属结核调查中的作用，使我们得益非浅。地矿部海洋四号船提供了本项工作的全部样品。广州海洋地质调查局王光宇、金庆煥和梁德华同志、第二海洋地质调查大队张国祯、王一如同志，青岛海洋地质所许东禹、徐脉直同志、地矿部石油地质海洋地质局武德运等同志曾予热情的支持和帮助。

矿床地质研究所吴必毫研究员在研究过程中给予了具体指导并审阅了本书初稿。电子显微镜、X射线衍射、电子探针、红外光谱和穆斯堡尔谱分别由肖绪绮、林月英、杨明明、郭立鹤、吴功保同志分析，陈永志协助进行了数据计算，周国容清绘了书中大部分附图。

借本书出版之际，谨向给予我们支持和帮助的所有同志表示诚挚的谢意。

目 录

第一章 研究区概况	(1)
第一节 中太平洋海盆地质概况	(1)
第二节 克拉里昂-克里帕顿区地质概况	(3)
第三节 中太平洋地区的底流	(3)
第四节 赤道北太平洋多金属结核调查和研究简况	(5)
第五节 样品采集和研究方法	(6)
第二章 多金属结核的形态分类及表面特征	(9)
第一节 结核的形态分类	(9)
第二节 结核类型与化学成分	(13)
第三节 结核类型与内部结构构造及矿物的关系	(14)
第四节 结核的表面特征	(15)
第三章 多金属结核的内部构造和结构	(16)
第一节 宏观构造	(16)
第二节 显微构造	(17)
第三节 内部结构	(20)
第四节 扫描电镜下的结构构造	(20)
第五节 成岩作用对结构构造的影响	(21)
第四章 锰矿物	(22)
第一节 锰矿物的名称沿革	(22)
第二节 锰矿物的一般特征	(24)
第三节 锰矿物的X射线衍射研究及其分布规律	(26)
第四节 锰矿物的电子显微镜和电子衍射研究	(35)
第五节 锰矿物的红外光谱	(41)
第六节 锰矿物化学	(44)
一. 钒镁锰矿和水羟锰矿的成分差别	(45)
二. CP区与CC区锰矿物的成分差别	(50)
三. 元素的相互关系	(51)
四. 钒镁锰矿的化学式	(55)
五. 结核剖面的成分变化	(56)
第七节 锰矿物的稳定性	(58)
第五章 铁的氧化物	(63)
第一节 多金属结核的穆斯堡尔谱	(63)
第二节 铁离子的水解和氧化	(66)
第三节 电子显微镜和电子衍射研究	(67)

第六章 杂质矿物	(69)
第一节 铁锰氧化物层中的杂质矿物	(69)
第二节 结核裂隙中充填的杂质矿物	(71)
第七章 多金属结核的核心	(78)
第一节 核心物质类型	(78)
第二节 核心物质的矿物成分	(82)
第八章 多金属结核形成机制	(90)
参考文献	(94)
附录: 图版说明	(99)
图版 I—XII	(105)
能谱图	017

Contents

Preface

Chapter 1	General introduction of research areas	(1)
1.1	Geological outline of Central Pacific Basin	(1)
1.2	Geological outline of the area between Clarin and Clipperton Fractures	(3)
1.3	Bottom currents	(3)
1.4	Present prospecting and research of manganese nodule	(5)
1.5	Sample collecting and research methods	(6)
Chapter 2	Morphological classification and surface characteristics of manganese nodules	(9)
2.1	Morphological classification	(9)
2.2	Types and chemical composition	(13)
2.3	Relationship between types, internal structures and minerals	(14)
2.4	Surface characteristics	(15)
Chapter 3	Internal structures and textures of manganese nodules	(16)
3.1	Macrostructures	(16)
3.2	Structures under microscope	(17)
3.3	Textures under microscope	(20)
3.4	Structures and textures under SEM	(20)
3.5	Influence of diagenesis on structures and textures	(21)
Chapter 4	Manganese minerals	(22)
4.1	Evolution of manganese mineral names	(22)
4.2	General characteristics of manganese minerals	(24)
4.3	Research on X-ray diffraction and distribution of manganese minerals	(26)
4.4	Research on manganese minerals by electron microscope and diffraction	(35)
4.5	Infrared spectrum of manganese nodules	(41)
4.6	Manganese mineral chemistry	(44)
4.6.1	Compositional difference between todorokite and vernadite	(45)
4.6.2	Compositional differences between manganese minerals from areas CP and CC	(50)
4.6.3	Relationship between elements in manganese minerals	(51)
4.6.4	Chemical formula of todorokite	(55)
4.6.5	Composition changes along nodule sections	(56)
4.7	Stability of manganese minerals	(58)
Chapter 5	Iron oxides	(63)
5.1	Mosbauer spectrum of nodules	(63)

5.2	Hydrolysis and oxidation of iron ion	(66)
5.3	Research on iron minerals by electron microscope and electron defraction	(67)
Chapter 6	Impure minerals in manganese nodules	(69)
6.1	Impure minerals in Fe—Mn oxide layers	(69)
6.2	Impure minerals filling cracks	(71)
Chapter 7	Nuclei of manganese nodules	(78)
7.1	Types of nuclei	(78)
7.2	Mineral composition of nuclei	(82)
Chapter 8	Approach to genesis mechanism of manganese nodule	(90)
References		(94)
Appendices:	caption I XI	(99)
	plates I XII	(105)
	energy spectrum of minerals	(117)

第一章 研究区概况

本书涉及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), 高丰度结核主要分部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, 南部、北部分别以克拉里昂和克里帕顿断裂带为界 (简称 CC 区), 坐标范围大致为 $9^{\circ}00'-14^{\circ}30'\text{N}$, $138^{\circ}-148^{\circ}\text{W}$ 。881 航次工作基本限制在 CC 区内, 但向南扩展至 7°N , 向西延伸到 153°W , 并在 CC 区基础上进一步划分为 CCA、CCB 和 CCC 三个工作区 (工作区位置参见图 1)。

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, 南面以菲尼克斯岛为界 ($0^{\circ}-17^{\circ}\text{N}$, $160^{\circ}\text{W}-170^{\circ}\text{E}$)。海盆边缘水深 2000—4000m, 深水盆地区达 5000—6000m。

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

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—20km, 直线延伸 500 多公里 (Rosendal, 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 $290^{\circ}-300^{\circ}$ 的线性地堑和地垒。位于海盆中部的麦吉朗高地西翼纬向构造逐步被北西向构造代替, 在东南部消失于诺瓦-坎顿断层与莱恩群岛的连接区。

中太平洋海盆为中生代地壳, 麦吉朗高地沉积层之下的岩浆岩为晚侏罗世, 海盆其余部分经钻孔证实为晚白垩早期的玄武岩。沿诺瓦-坎顿断层揭示出深成基性岩。

本区内以 $10^{\circ}-12^{\circ}\text{N}$ 为界, 南部广泛发育硅质粘土和硅质软泥, 仅在碳酸盐补偿深度以上的海底高地海丘上发育碳酸盐质沉积物。由于盆地内地形切割明显, 在底流和重力作用下, 沉积物再沉积作用广泛发育 (Mizuno, 1977, 1981)。中新世以后此地沉积速率非常低, 局部出现间断, 常常缺失晚-中新世沉积。碳酸盐补偿深度 (CCD) 4900—5000m。

海洋四号 861 航次在中太平洋海盆的调查区位于盆地中部略偏西南 ($7^{\circ}-12^{\circ}\text{N}$, $176^{\circ}\text{E}-178^{\circ}\text{W}$)。区内西南部为线状排列的海山, 走向北西西—北西, 海山顶部水深 3500—4000m, 测区北部为深水区, 线状海槽和海丘相间排列, 走向北西西。表层沉积物有 6 种类型: 深海粘土、硅质粘土、硅质软泥、钙质粘土、钙硅质粘土、钙硅质软泥和钙质软泥。含钙质的沉积物仅分布在西南部海山区。CP4 含 CaCO_3 6.18%, CP8 为

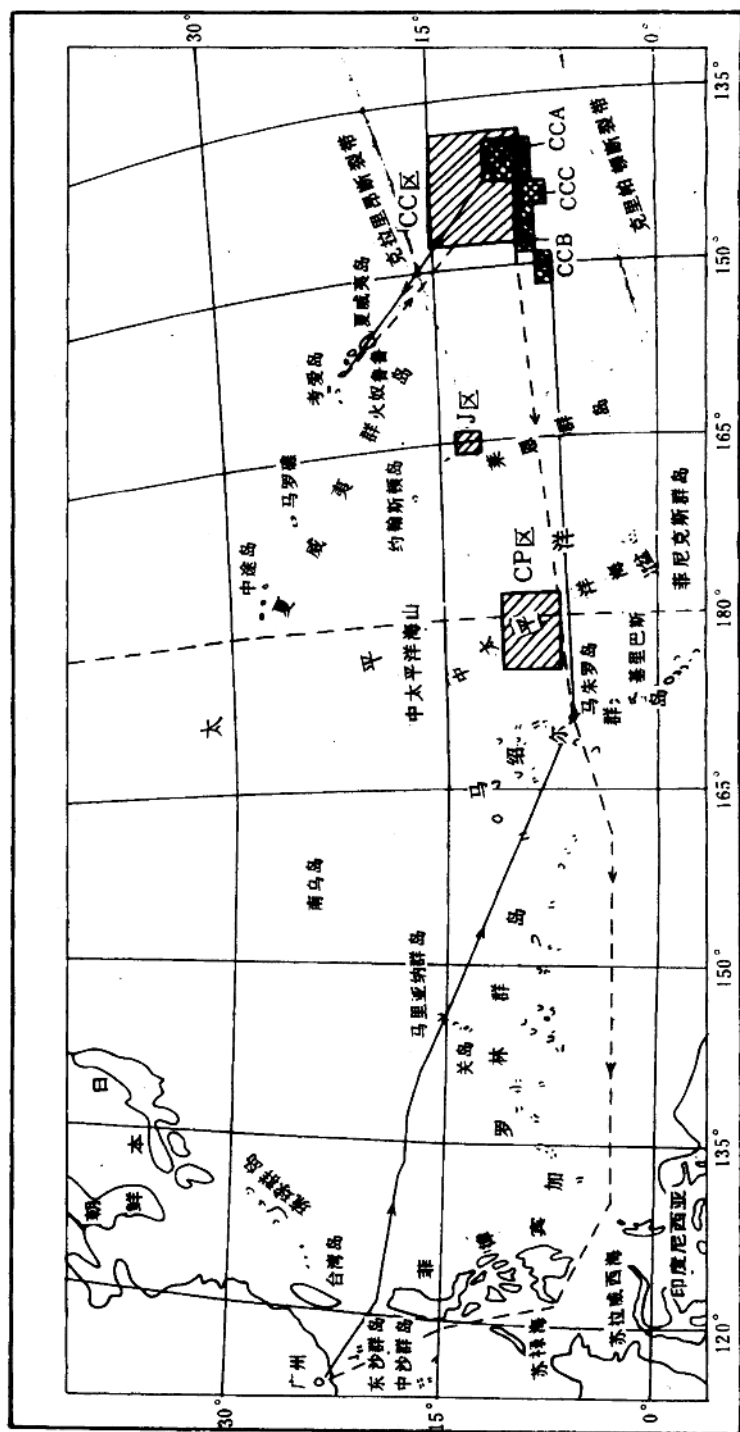


图 1 研究区位置及分区示意图

14.46%，这两个站接近 CCD 深度，此处碳酸盐补偿深度 5300—5500m，向北可能变浅（根据海洋四号现场调查报告）。

第二节 克拉里昂—克里帕顿区地质概况

克拉里昂和克里帕顿转换断层之间的区域是大洋中最为重要的多金属结核富集带。该区东部是东太平洋中脊，西部以莱恩群岛为界，横跨约 40 个经度。两条断裂带之间的宽度在东端约 600—700km，西端约 1000km。

本区海底为小丘状深海平原，向西缓倾，深 4000—5300m，海丘一般呈链状排列，基底产生了正断层。海丘链和断层呈北东向和南北向排列，平行于转换断层或扩张轴。在克拉里昂和克里帕顿断裂之间还有一条近东西向的欧罗兹科（orozco）断层，也属转换断层性质（Andel & Heath, 1973）。

根据深部钻探资料，基底岩石年龄从东向西逐步变老，东部为中新世，中部为始新世，至莱恩山麓为晚白垩世。

本区位于赤道高生物生产力带的边缘，原始生产力比较低。DOMES 计划的调查表明原始生产力变化幅度很大，碳从 $42.8-283.4\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ （El Sayed and Taguchi, 1979）。在北纬 $11^{\circ}-13^{\circ}$ 之间，原始生产力剧烈下降，这里正好是硅质软泥和深海粘土的过渡地带。克拉里昂—克里帕顿区第四纪硅质粘土、硅质软泥沉积的最大背景速度为 $(1.5-4) \times 10^{-3}\text{mm}/\text{a}$ ，第四纪沉积盖层不连续，厚度变化很大，毫无疑问这是底流和重力流对沉积物的再分配造成的。

海洋四号 881 航次调查区位于克拉里昂—克里帕顿区的南部 $7^{\circ}-11^{\circ}15' \text{N}$ ， $139^{\circ}-144^{\circ} \text{W}$ 。测区地形以台地和缓丘为主，由东北向西南水深有增大趋势。 $10^{\circ}30'$ 以北为海山区，地形起伏较大，高差 500—800m，个别海山达 1300—1500m。向南，至 9°N ，为台地区，水深约 5000m，南部和西部为丘陵区。地形走向呈北东或近东西向，次级地形为南北向，主要受扩张中脊转换断层影响。

与 CP 区相同，CC 区表层沉积物也分为 6 种类型，硅质粘土和硅质软泥覆盖了大部分海底，钙质沉积物和深海粘土仅局部出露。根据钙质沉积物出露深度判断，本区 CCD 约在 4800—4900m 之间（据海洋四号 871，881 航次报告）。

第三节 中太平洋地区的底流

太平洋底流循环主要受南极底流的影响，南极底流是南极冰雪融化形成的低温、高密度充氧水沿南极大陆斜坡下降并在海底扩散的底层流。该底流经过 Tasmania 进入西南太平洋盆地，穿过 Tanga Kermadec 海沟、Samoan 盆地、Samoan 海峡进入北太平洋，这是南极底流的主流。一个分支经 Aitutaki 海峡进入 Peurhyn 盆地和 Marquesas 裂陷带，并延伸到 Tiki 和 Tapu 盆地（Guy Pautot and Marthe do Baretagnac, 1979）。经过南西太平洋的南极底流最低水温为 0.6°C ，上界是 1°C 。在 10°S 和 $170^{\circ}-180^{\circ} \text{W}$ 附近，底部水温为 0.7°C ，在赤道附近 $160^{\circ}-180^{\circ} \text{W}$ 之间最冷的底部水温低于 0.8°C ，呈狭窄形态沿 178°W 向北延伸至 $16^{\circ}-17^{\circ} \text{N}$ 。温度为 $0.8-1.0^{\circ}\text{C}$ 的冷水在 $15^{\circ}-20^{\circ} \text{N}$ 之

间分成两支呈带状向东、西延伸。向东的一支流经约翰斯顿和圣诞岛之间的水道，向西的一支流经马绍尔群岛和 Marcus Necker 海岭之间的水道进入马里亚那盆地（图 2）。东部分支绕过夏威夷群岛进入东北太平洋海盆。两支底流在夏威夷和阿留申群岛之间汇合（Gordon and Gerard, 1970）。在赤道 $160^{\circ}-180^{\circ} \text{W}$ 地区，底部水温低于 0.8°C ，含氧量相对较高（ 4.5ml/l ），（Gordon, 1966）。从 10°S 175°W 到夏威夷群岛北部的汇合地区，底流水温上升了 0.5°C ，含氧量下降了 1.5ml/l 。以平均流速为 0.04cm/s 、氧平均的消耗速度 $2 \times 10^{-3}\text{ml}/(\text{l} \cdot \text{a})$ 计，完成这一大约 9500km 的旅程需要 750a 。（Arons and Stommel, 1967）。

图2 南极底流在太平洋地区的流向和海底等温线

第四节 赤道北太平洋多金属结核调查研究简况

一、多金属结核调查

大规模的多金属结核调查工作主要集中在 70 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》(1979 年)一书。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 70 年代中后期和 80 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。

从 1968 年以来当时的联邦德国实施了四个《海洋研究和海洋技术》计划，在赤道北太平洋和中太平洋进行了多金属结核资源调查和基础科学研究。

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 50 年代，1964 年编制了《太平洋锰结核分布图》，1976 年首次出版了《Железо-Марганцевые Конкреции Тихого Оксана》专著。我国国家海洋局和地质矿产部于 1983 至 1990 年间在中太平洋和 CC 区进行了十几个航次多金属结核调查，面积达 200 多万平方公里。

1987 年前苏联、日本和法国已在北太平洋结核富集区申请了各自的矿区，并得到联合国国际海底管理局筹委会的批准。上述三国的申请区和以美国为首的四大财团的保留区均在海洋四号 881 航次调查区北部和东西两侧。

二、多金属结核矿物学研究现状

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，在高倍显微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 H₂O 的含量又导致了非化学定比的成分。因此，至今未能准确得到结核中锰矿物的化学成分和晶体构造资料。铁矿物的情况更加复杂，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谱参数估计的。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。目前认为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 0.95—0.98nm 和 0.48—0.49nm 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，与陆地产出的 todorokite 和合成的 1.0nm 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, Manhchim, 1965 等)，或被称做 1.0nm 水锰矿 (Buser, 1959)。1971 年 Giovanoli 等报道了他们的电子显微镜观察结果，认为钽镁锰矿是布塞尔矿(buserite)分解的产物，结核中的 1.0nm 相应叫做布塞尔矿。到目前为止，结核中的 1.0nm 相只是同陆地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 0.70—0.72nm 和 0.35—0.36nm 两条衍射线的锰矿物相的情况与具 1.0nm 和 0.5nm 衍射线的锰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 0.7nm-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 0.24—0.245nm, 0.14—0.142nm 有两条发散的衍射线。早期文献中把它当作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变化特征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，钽镁锰矿和钠水锰矿除了分别有 1.0 和 0.5, 0.7 和 0.35nm 的特征衍射线外，也都具有 0.24—0.245nm, 0.14—0.142nm 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，高分辨率电子显微镜和电子衍射、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。

第五节 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。多金属结核样品主要由自返式抓斗获取的。箱式取样器可取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的生长、保存状态、不同部位成分的变化以及结核成因提供了方便。

每个测站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。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。

表 1 多金属结核样品简况

站位	位 置		水深 M	地形	共生沉积物	样品描述
	纬度	经度				
CP4'	7° 30.15' N	176° 26.22E	5406	海山	钙硅质软泥	中型、不规则碎块、光滑
CP5	8° 94.07N	176° 25.78E	5681	海山	钙硅质粘土	中型、不规则的球状连生、光滑
CP6	8° 57.22N	176° 26.22E	5267	海山	硅质粘土	中型、球状及球状连生、光滑
CP8	11° 04.43N	177° 00.36E	5375	盆地、缓坡	硅质粘土	中、小型球状及球状连生、光滑
CP16	11° 00.55'	178° 49.69' E	6117	盆地、陡坡	硅质粘土	小型、不规则连生、光滑
CP25	10° 44.31' N	179° 36.20' E	6090	盆地	深海粘土	中小型、球状或球状连生、光滑
CC15	11° 59.15' N	146° 00.98W	5400	陡坡	硅质软泥	中小型、球状连生、光滑
CC22	11° 29.93' N	142° 30.14' W	5100	平原	硅质软泥	大中型、菜花状、光滑-粗造
CC19	11° 35.33' N	144° 59.95' W		平原	硅质软泥	大中型、菜花状、光滑-粗造
CC33	10° 30' N	141° 30.00' W	5046	海山	硅质软泥	中型、球状连生
CC39	10° 00.18' N	141° 59.69' W	5108	平原	硅质软泥	大型、菜花状、上表面瘤状、光-粗
CC40	11° 30' N	139° 30.00' W	4882	丘陵	硅质软泥	中型、板状、表面砂粒状
CC59	11° 15.00' N	142° 30.50' W	5083	平原	硅质软泥	大型、菜花状、光-粗
CCB12	7° 28.56' N	149° 24.08' W	4700	低山	钙硅质软泥	中小型、表面光滑、岩石核心不规则、锰壳薄
CCB48	8° 30.13' N	148° 13.17' W	5167	山下	硅质粘土	大中小型、菜花状、表面粗糙
CCB49	8° 45.00' N	148° 11.59' W	5300	山下	硅质粘土	中小型、菜花状、表面光-粗
CCB56	7° 30' N	149° 00' W	5189	丘	硅质粘土	中小型、表面砂粒状、球状、椭圆形
CCC41	8° 00.26' N	143° 45.01' W	5020	丘	硅质粘土	大中型、菜花状、表面粗糙
CCC14	8° 29.88N	142° 00.15W	5130	丘	硅质软泥	大中型、菜花状、表面光-粗
CCC71	8° 23.73N	142° 06.15W	5066	丘	硅质粘土	大中型、菜花状、表面光-粗
CCA5	9° 02.27N	141° 14.37' W	5175	丘-平	硅质粘土	大型、菜花状、表面光-粗
CCA6	9° 00.25N	141° 01.08' W	5043	山坡	硅质粘土	小型、球状连生、表面光滑
CCA17	8° 59.05' N	139° 13.22' W	5025	丘	硅质粘土	中小型、板状、表面光-粗
CCA20	9° 55.27' N	139° 00.05' W	4941	山坡	硅质软泥	中小型、不规则连生、表面光滑
CCA27	9° 15.06' N	142° 00.20' W	5003	丘	硅质粘土	大中型、菜花状、表面光-粗
CCA35	9° 44.87N	141° 14.98' W	5116	丘	硅质软泥	大中型、板状、球状、表面光-粗
CCA42	8° 30.49' N	141° 15.30W	5304	丘	硅质粘土	大中型、板状、表面光-滑
CCA77	10° 47.99N	140° 15.26' W	4929	山坡	硅质粘土	中小型、球状、及连生体、光滑
CCA99	10° 45.00' N	141° 47.05W	4800- 5300	陡坡	硅质软泥	大型、中型、球状、不规则状、结核 结壳光-粗

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，还适当采用了化学分析、中子活化和原子吸收光谱分析方法。在结核矿物研究中，电子显微镜发挥了较大的优势，它可在数微米范围内同时进行形貌、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。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。