

国外海底锰结核物质成分研究的一些情况

一、一般情况

海底锰结核分布在海底沉积的表层,埋藏于细粒($<2\mu$)淤泥质粘土沉积层中。该沉积层为褐色或红色,厚几毫米至18厘米,甚至更大,含一定量的锰铁氧化物,厚度愈大,铁锰氧化物沉积愈多,但其厚度与有机炭的含量成反比。锰结核的粒径小至2~1毫米,大至1米。海底锰结核的储量巨大:据Menard和Shipek(1958)估计,西南太平洋底的20~30%为锰结核所复盖,Skorniyakova和Mero(1960)估计,东北太平洋底的10%为锰结核所复盖。

自1891年(J.Y.Buchanan)以来,逐渐对海底锰结核的物质成分作了一些研究。它的主金属成分是锰和铁,此外,Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Cd、Mo、Tl、稀土等也有一定程度的富集,尤以Co、Ni、Cu含量较高,储量巨大。锰结核将成为Mn、Fe、Co、Ni、Cu的重要来源。

根据结构构造特征,锰结核可分为结核和结壳,结核又分空心 and 实心两种,结壳则呈皮壳状包在卵石外表。结核与结壳的矿物成分相似,主要是 δ - MnO_2 、7Å“水锰矿”、10Å“水锰矿”、非晶质针铁矿等。

按形成的水源,又分为浅水(<300 米)及大洋(300~ >5000 米)沉积两类锰结核。两类结核(结壳)的矿物成分基本相同,主要化学成分也相似,但微量元素的含量却有较大差别,大洋型结核(结壳)中的Co、Ni、Cu较浅水型的高。

关于锰结核的成因,始终有两种不同的观点,一是陆源成因及宇宙尘成因;一是海底火山成因。看来,目前较多的研究人员倾向于海底火山成因,而这方面的证据也较充分。为了解决成因问题,苏联的一些研究人员曾作了模拟实验,一种是用海水浸取玄武

岩中的锰和二氧化硅;另一种是氧化锰矿物(或锰结核)对各重金属离子的吸附。前者目的是解决其物质来源,后者是解决伴生元素富集的机理。实验结果都倾向于锰结核是海底火山成因。

大陆上的锰矿床,在某些方面与海底锰结核有一定的成因关系,尤应注意的是风化壳型硬锰矿从晶格构造到伴生元素特征都与锰结核相似。因此,了解海底锰结核的情况不但对它的直接利用是很重要的,而且对于锰矿床的成因研究也是有益的。

二、不同类型结核(结壳)的物质成分

1.海底结核的一般化学成分

1962年,J.P.Willis和L.H.Ahrens等对19个深海锰结核作了光谱定量分析,19个中有7个是太平洋的,8个是大西洋的,4个是印度洋的,结果见附表。

1967年,他们又作补充工作,分析了32个锰结核的Mn、Fe、Ca、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sn、Tl、Pb、Bi等元素的含量,结果是:

Mn一般为0.21~51.1%	平均21.6%
Fe一般为0.34~35.7%	平均11.7%
Co一般为0.02~0.65%	平均0.3%
Ni一般为0.1~1.3%	平均0.62%
Cu一般为0.05~1.21%	平均0.20%
Zn一般为172~1409(ppm)	平均614(ppm)
Cd一般为 <3 ~21.2(ppm)	平均9.1(ppm)
Pb一般为106~2097(ppm)	平均1017(ppm)
Tl一般为2~614(ppm)	平均140(ppm)

2.矿物成分

已经鉴定锰结核中有 δ - MnO_2 、7Å“水锰矿”、10Å“水锰矿”、钡镁锰矿、钠水锰矿、斜方锰矿等氧化锰矿物,以及褐铁矿、非晶质针铁矿等氧化铁矿物。硅酸盐矿物有石英、长石、云母、角闪石、辉石、蛋白石、蒙脱石(绿脱石)、钙十字石、橄榄

十九个锰结核样品光谱量分析结果 %

产地	编号	Fe	Si	Mg	Co	Ni	Cu	Mo	V	Ti	Tl (ppm)	Mn
大西洋	W-11	9.3	5.3	0.92	0.20	0.71	0.083	0.033	0.045	0.053	30	0.38
"	-12	8.4	8.7	1.2	0.26	0.82	0.093	0.032	0.032	0.076	15	0.37
"	-13	15.5	7.9	1.7	0.20	0.75	0.095	0.044	0.049	0.093	90	0.47
"	-16	24.3	4.3	1.6	0.48	0.19	0.10	0.032	0.085	0.91	65	0.34
"	-17	17.5	8.2	1.7	0.30	0.36	0.20	0.047	0.055	0.48	135	0.40
"	-18	11.2	13.7	1.2	0.058	0.63	0.19	0.042	0.034	0.32	40	0.40
"	-27	18.7	2.0	3.7	0.55	0.52	0.069	0.068	0.084	0.49	55	0.47
"	-28	18.4	7.7	2.4	0.37	0.48	0.17	0.055	0.066	0.59	130	0.45
太平洋	-23 ₁	21.4	9.9	1.5	0.36	0.30	0.16	0.039	0.055	0.93	80	0.42
"	-23 ₂	18.5	8.7	1.7	0.47	0.29	0.14	0.035	0.052	1.3	110	0.44
"	-24	0.38	2.7	2.0	0.0074	0.029	0.043	0.081	0.042	0.030		0.85
"	-25	15.8	14.2	1.7	0.34	0.39	0.51	0.036	0.039	0.84	40	0.41
"	-26	15.9	2.4	2.3	1.3	0.75	0.14	0.072	0.075	1.1	180	0.62
"	-29	1.8	25.9	1.1	0.0087	0.075	0.016	0.019	0.056	0.072	1	0.40
"	-30	6.2	6.2	2.7	0.26	1.6	1.7	0.11	0.052	1.4	85	0.70
印度洋	-19	18.9	8.3	1.2	0.21	0.23	0.12	0.048	0.055	0.36	55	0.38
"	-20	17.7	7.7	1.9	0.16	0.73	0.27	0.059	0.060	0.36	80	0.46
"	-21	17.0	8.4	2.1	0.17	0.81	0.38	0.057	0.064	0.41	80	0.48
"	-22	14.3	9.5	2.2	0.15	0.95	0.40	0.054	0.060	0.36	80	0.50

石、沸石。锰结核的核心常为浮岩、橙玄玻璃、拉玄岩、碎云玻璃等火山碎屑，有的是珊瑚或其它有机质碎片。

主要的锰矿物是 δMnO_2 、7Å“水锰矿”、10Å“水锰矿”；“水锰矿”分别以7Å、10Å衍射线较宽为其特征。7Å“水锰矿”在结构上与钠水锰矿相似，10Å“水锰矿”则与钡锰矿相似。这些矿物具层状结构，有序层与无序层相间。这一结构与锂硬锰矿及人工合成的水锰矿相似。Na、Ca、Sr、Cu、Cd、Co、Ni、Mo等可不同程度地替换无序层中的Mn或Fe。三种锰矿物形成时的氧化电位不同，由10Å“水锰矿”→7Å“水锰矿”→ δMnO_2 ，氧化电位逐渐增高。

3. 化学成分与矿物成分的分布特点

海底锰结核（结壳）的化学成分随地区而异，有的仅有Mn而无Fe，钴、镍、铜的

含量也很低；有的则可含20%的Fe。1962年，J.L.Mero曾粗略地把东太平洋底的锰结核分为五个区：高锰区、高钴区、高镍高铜区、高锰低铁区、高铁区。他认为这一化学成分分区与东太平洋底的火山岩性有关。近美洲海岸为中性火山岩区，其中Mn/Fe高，因此形成的锰结核为高锰低铁；靠太平洋中间地区主要是较基性的火山岩，因此铁高钴亦高。1965年，他在“海洋矿物资源”一书中将整个太平洋划分为：(A)高铁区，(B)高锰区，(C)高镍、铜区，(D)高钴区，以及其它过渡带。

但是，1967年L.H.Ahrens和J.P.Willis认为各处结核中的Mn、Fe、Co、Ni、Cu含量没有明显的变化趋势，而Cd或许还有Zn、Pb等的变化倒较为明显。

N.B.Price认为浅水结核与大洋结核

的矿物成分相似,但化学成分却有较大的差异。浅水锰结核的 Mn/Fe 小于1,大洋锰结核则是 Mn/Fe ;浅水锰结核有机质多,大洋锰结核有机质少。钴、镍、铜、铅、锌含量可比浅水结核高一倍至几倍。两类结核中锰的氧化程度也有差别。1965年,F.T. Manhein指出, O/Mn 随结核形成的水深而变,近岸带(0~300米) O/Mn 约为1.55,而大洋锰结核(>200米)的 O/Mn 为1.4~2.0,多为1.9~2.0,其中锰多是四价,与 δMnO_2 相当。即大洋结核中 δMnO_2 比浅水高。另有资料表明钴、镍、铜、铅、锌在各矿物相中的含量不同,而以 δMnO_2 中的含量较高。D.S.Cronan和J.S.Tooms(1969)指出Co和Pb富集于印度洋的 δMnO_2 相。

共生元素之间的相关关系不同。E.D. Goldberg(1954)发现Fe与Ti、Co、Zn有明显的关系,而Mn与Ni、Cu有关。Burns和Fuerstenau(1966)也发现Fe与Co、Ti、Ca有关,Ni、Cu、Zn与Mn有关。Ostwald和Frazer(1973)发现Ni、Cu、Co、Ba、Zn、Mo、Sr、S、P等与富锰相伴生,而Ti与富铁相伴生。

一般认为, Ni^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Mg^{+2} 、 K^+ 、 Ba^{+2} 等可替换“水锰矿”无序层中的 Mn^{+2} 。关于钴的价态,多数人认为呈 Co^{+2} ,至于它究竟是替换 Mn^{+3} 还是 Fe^{+3} ,多数意见认为是替换 Mn^{+3} 。对于钴是否呈 Co^{+3} ,仍有争论。从最新资料来看,钴很可能呈 Co^{+3} 替换氧化锰矿物相中无序层的 Mn^{+3} ,但由于氧化铁对氧化锰的沉淀能起催化作用,因此Co与Fe又有一定的关系。Ni、Cu的关系密切,原因可能在于它们的水溶液性质很相似。

三、锰结核的成因研究

对锰结核的成因研究,一是从其物质组成特点入手,另一是从模拟实验来推导。

1. 关于锰结核成因的两种观点的争论

对深海锰结核的成因,很早以来就有两种不同的观点。19世纪至20世纪初,多数人倾向于陆源成因及宇宙尘成因。之后,特别是

近年来,比较多的人认为是海底火山成因。

陆源成因说认为,锰结核的锰主要是大陆岩(矿床)风化淋滤后流入海洋的,而后海水中的锰(主要为固态)在海底缓慢沉积成为结核。但此说与下列事实相反:第一,锰结核呈同心圆状,若是缓慢增生则只应在与海水接触的向上的表面增生,而实际恰为对称增生;第二,锰结核在海底分布是不均匀的,各洋底堆积的锰结核数量不一,若在海水中缓慢增生则分布应比较均匀;第三,锰结核的分布总是与海底火山密切相关;第四,锰结核中有许多火山碎屑及玄武岩矿物;第五,结核中心存在有沸石类矿物,这更是缓慢增生所解释不了的。

因此,有人得出结论:锰结核不是缓慢增生而是比较快速沉淀形成的,主要分布于海底火山周围或稍远一些的地方。

海水中的 Ni/Co 近于7,而锰结核中的 Ni/Co 虽有变化,但却在1左右,这也是缓慢增生解释不了的。根据各种岩石及矿床的分析资料, Ni 多数大于 Co ,仅少数在火成岩或直接从火成岩形成的矿床, Ni/Co 才达到1或小于1,这也说明结核与火山岩关系较为密切。巨大的Horizon锰结核,长达1米,重达62公斤,这也是缓慢增生无法解释的。

Krauskopf对深海锰结核形成过程作了如下的解释:铁锰化合物在酸性和还原条件下溶解度较大。基性岩浆喷发时,因处于海水包围之中,酸性气体溶于海水,使熔岩周围形成酸性溶液,它可以漂取Fe、Mn及其它元素;如果喷发时熔岩碎裂成许多小块,就更有利于这一漂取作用的进行,就会有更多的Fe、Mn及其它元素进入溶液;这种酸性溶液被中和时就发生沉淀,首先沉淀的是Fe,因为锰要在弱碱性时才沉淀,从而产生铁锰分离,Fe愈来愈少,Mn愈来愈多,这些富锰的溶液与含氧的海水作用就沉淀出锰的氧化物,形成结核(结壳),大量的锰结核就堆积在火山周围。

一般在锰结核及火山岩碎屑中,锰质有向外迁移富集的趋势,其外表的锰比中间或

核心要高许多倍。

近岸带——潮汐带的结核的成因可能与有机质的活动有关，也许微生物在这里起了重要作用。但这方面的论证并不多。

2. 锰结核成因的模拟实验

1970年，I. M. Varentsov 曾作过海水淋滤基性火山岩的实验，结果表明海水能大量浸出玄武岩中的Mn和SiO₂。假若有1平方公里的玄武岩(比重为3，含Mn 0.1%)，则可以在143.2×10⁸平方公里的海底铺上1毫米厚的一层玄武岩；如果这一玄武岩与海水相互作用只漂取10%的Mn，就有3×10¹¹克的锰进入海水。但根据Konovalov和Kuenen等人计算，每年从各陆地河流流入太平洋的锰仅有1.6×10¹¹克。特别有趣的是浊流的主要成分为火山碎屑，最大的浊流是由相模湾经日本伸入太平洋，其总体积为7×10¹⁰立方米，假设宽度是2.5米，含锰0.1%，则总锰量为1.7×10¹⁴克，若有1%进入海水，就会有1.7×10¹²克锰，这也超过了大陆流入太平洋的数量。因此，可以认为海水中的锰主要来自海底火山岩，为锰矿床及锰结核海底火山成因提供了有力的证据。

在锰结核形成机理的研究方面，1973年，I. M. Varentsov等作了五套有关锰结核中Co、Ni富集机理研究的实验。其中两套是天然锰结核对生物成因复杂形式的Co、Ni的吸附，两套是解吸实验，一套是在柠檬条件下锰结核对Co、Ni的吸附(等温吸附，实验所用溶液成分与海水相似，Co、Ni含量为10~100ppb)。实验结果表明，Co、Ni在海水条件下(总离子浓度达0.6%，其中含Cl 19%、S 35%、Na⁺ 0.475M、Mg²⁺ 0.054M)具有很强的选择性吸附，尽管Na⁺、Mg²⁺的浓度比Co²⁺、Ni²⁺的浓度高10⁶~10¹⁰倍，但锰结核主要还是吸附了Co、Ni。当溶液中Co、Ni原始含量分别为110、99ppb时，两个钟头后即有41.5%的Ni和51.7%的Co被吸附，20天后Co全被吸附，而Ni只有77.8%被吸附。由此看出Co的选择性吸附比Ni更强。此外，Co的被吸

附主要取决于反应时间的长短，而Ni则不大明显，尤其是原始含量较低时只有37.7~51.7%被吸附。吸附作用的时间愈长，吸附的金属离子愈多。在吸附作用的最初阶段，pH下降0.15~0.65单位，并且释放进溶液中的氢离子量随溶液中的Ni、Co原始含量及作用时间增加而增加。因此，可以认为吸附作用的最初阶段主要是与氢离子进行交换。解吸实验证明，吸附作用时间愈长，不可交换的(不能释吸)Co、Ni量愈多。用电子探针和X-射线研究证明，吸附作用使结核表层形成了CoNiO₄等尖晶石型结构的化合物，吸附作用时间愈长，这层化合物愈厚，他们认为这是化学吸附。

他们还根据锰结核(结壳)的地质学、矿物学、地球化学等资料，认为结核与结壳的形成主要是含过渡金属的氢氧化物溶液与固体表面(活性表面)互相作用而生成。

四、海底锰结核的物质成分与大陆锰矿床的相似性

海底锰结核的主要锰矿物为δMnO₂、7 Å “水锰矿”、10 Å “水锰矿”，它们的晶格构造与硬锰矿很相似，锰结核中的Co、Ni、Cu富集情况与硬锰矿也很相似。用人工合成的δMnO₂作该矿物对Co、Zn、Na、Ca等吸附实验，作用前后的δMnO₂作X-射线粉晶分析表明，吸附作用没有改变该矿物的晶格构造。这一实验与我们用浓硝酸浸取硬锰矿的Co、Ni、Cu所得结果相似，浸取作用前后的矿物晶格基本不变。因此，研究锰结核物质成分对于了解硬锰矿的形成及硬锰矿中的钴、镍、铜的赋存状态是有帮助的。既然锰结核对Co、Ni的吸附为化学吸附，那么硬锰矿中的Co、Ni、Cu是否有可能为化学吸附呢？这个问题是值得研究的。

最近发现一些锰矿床与火山作用有关(如美国东南部的锰矿)，因此研究海底锰结核的成因无疑有助于对锰矿床的成因研究。目前多数学者对沉积锰矿床倾向于认为与海底火山喷发有关。(赖来仁综合整理)