

许雅晶,周怀阳.南海海山铁锰结核元素赋存形式[J].海洋地质前沿,2022,38(4):20-31.

XU Yajing, ZHOU Huaiyang. The elements phase associations of ferromanganese nodules in the seamounts of the South China Sea[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(4): 20-31.

南海海山铁锰结核元素赋存形式

许雅晶,周怀阳*

(海洋地质国家重点实验室,同济大学海洋与地球科学学院,上海 200092)

摘要:铁锰结核中主微量元素的赋存形式研究对于理解铁锰结核的形成及其中元素的进入过程具有重要意义。选择采集自南海蛟龙海山水深约 3 300 m 的 3 个铁锰结核,根据其内部剖面上原位 X 荧光光谱分析(XRF)的主量元素含量差异分层进行了分层取样。对于分层样品开展了淋滤实验,分别提取样品中的碳酸盐相、锰矿物相、铁矿物相和残渣相组分,并将该 4 种组分以及原样中主微量元素加以分析比较。结果表明,蛟龙海山结核多数主要元素赋存方式基本上类似于大洋水成型结核结壳,但相对于大洋水成型结核结壳,Al、K、Mg、Li、Ti 在碎屑相中赋存比例更高,呈现出边缘海水成型结核元素赋存方式的特点。圈层之间部分元素赋存形式略有变化,其中 Mg、Cu、Ni、Zn 从核心到边缘在锰矿物相中的赋存比例随着 Mn/Fe 比值的升高而增加,体现了不同生长阶段结核元素和矿物组成的变化。即 Mn/Fe 比值越高,说明锰氧化物/铁氧化物比值越高,而 Mg、Cu、Ni、Zn 主要赋存于锰氧化物中,所以 Mg、Cu、Ni、Zn 赋存于锰矿物相/铁矿物相的比例增加。此外,通过与前人关于南海蛟龙海山结核淋滤结果的对比发现,实验试剂与反应时间对于结核淋滤结果有较大影响。

关键词:铁锰结核;南海;淋滤实验;蛟龙海山

中图分类号:P744.3

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2021.146

0 引言

铁锰结核(ferromanganese nodule),又称为多金属结核,是以 Fe、Mn 为主要元素并含有一定量 Ni、Cu、Co、Mo、Li 以及稀土元素等多种金属元素的一种潜在海底矿产资源。单个结核通常围绕其中间的核心生长,形成似球形、椭球形或其他不规则形状^[1-2]。铁锰结核主要分布于水深 4 000~6 500 m、沉积速率低于 10 mm/ka 的深海平原。太平洋结核分布最为广泛,印度洋和大西洋次之,在太平洋深海平原和中印度洋盆地局部区域结核的覆盖率甚至>50%^[3]。结核在浅海与边缘海也有分

布,如南海^[4-8]、黑海^[9]、卡迪斯湾^[10]、喀拉海^[11-12]、波罗的海^[13]、加利福尼亚大陆边缘^[14]和菲律宾海^[15-16]。

近年来,随着海底调查技术的进步和对于海洋资源的关注,在南海海山发现了许多铁锰结核。已有学者对南海结核的成因、化学矿物组成以及元素赋存特征展开了详细的调查研究^[4-8,17-24]。据前人对于南海结核全样主微量元素的分析,普遍认为南海海山结核以水成型为主。由于南海结核的生长环境为边缘海,结核中碎屑物质较多,相较于大洋结核,南海结核具有 Al、Si 等碎屑来源元素含量较高,Co、Cu、Ni 等金属元素富集程度较差的边缘海结核元素特征。对于南海结核在不同生长阶段环境变化是否会影响元素赋存方式现今少有研究。

通过对于南海蛟龙海山结核的剖面原位 X 荧光光谱分析(XRF)扫描发现,在结核内部剖面上可以较为清晰地看到 Mn、Fe 等主要元素的含量差异呈现圈层式分布,体现了结核不同生长阶段、生长环境变化导致的结核元素含量变化。根据前人研

收稿日期:2021-04-10

资助项目:国家自然科学基金“南海深部计划重点项目”(91428207)

作者简介:许雅晶(1995—),女,硕士,主要从事大洋锰结核方面的研究工作。E-mail: xuyajing@tongji.edu.cn

* 通讯作者:周怀阳(1961—),男,博士,教授,主要从事海洋化学与海洋矿产等方面的研究工作。E-mail: zhouhy@tongji.edu.cn

究, 生长环境的变化主要体现在环境中元素含量、氧化性、pH 值等多个指标的变化, 而这种变化影响了结核的元素组成和矿物特征。那么, 针对不同生长阶段中元素进入结核的形式是否也随之发生了变化、元素赋存形式的变化又体现了结核形成怎样的特征等问题, 本文对南海蛟龙海山 3 个结核的 Mn、Fe、Si、Ti 元素 XRF 扫描结果进行分圈层取样, 通过主微量和淋滤实验对于结核的各个圈层的成因以及元素赋存形式进行了研究, 探究以下问题: ①通过淋滤实验研究南海海山结核主要组成元素赋存特征, 将本研究结果与大洋结核结壳淋滤结果进行对比, 探究南海海山水成型结核元素赋存方式以及与大洋水成型结核结壳的区别与联系; ②将结核根据 Mn、Fe、Al、Ti 这 4 种元素进行圈层划分, 对比不同圈层之间的元素在不同赋存相中赋存比例的变化, 寻找元素含量变化与元素赋存方式之间的联系; ③通过与前人对南海海山结核的淋滤结果的对比, 表明淋滤试剂和反应时间对于结核淋滤结果将会产生较大影响。

1 样品与方法

1.1 样品来源

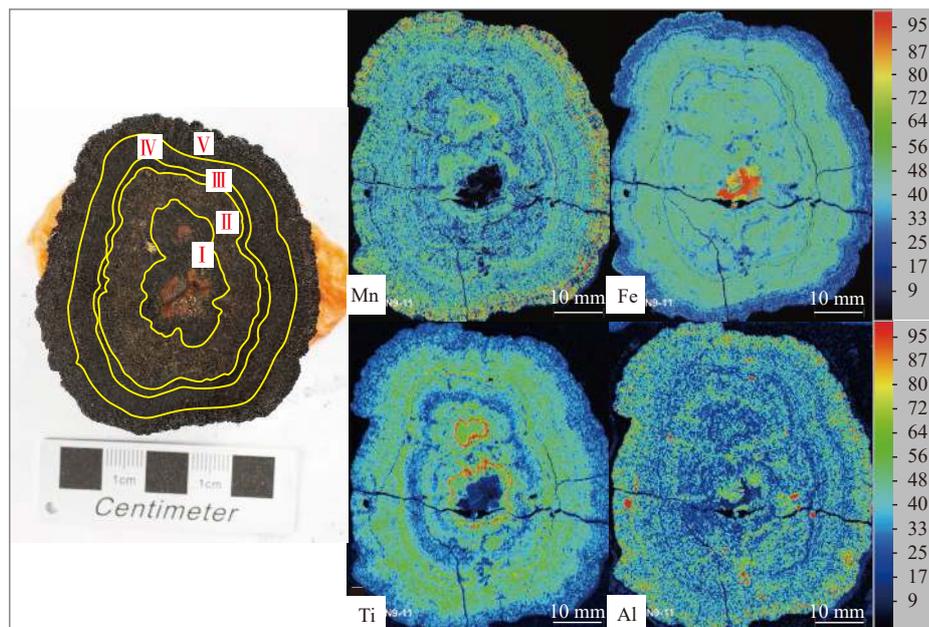
本文研究的结核样品来自南海蛟龙海山样品,

分别是 R2053-N8-2-2、R2053-N8-3 和 R2053-N9-11。蛟龙海山位于南海中部海盆 (17°33'N, 117°45'E), 样品水深为 3 312~3 319 m, 样品于 2018 年由同济大学海洋与地球科学学院科考队在“嘉庚号”无人遥控深潜航次采集。

1.2 样品分层取样方法

结核样品的分层取样主要根据 Mn、Fe、Al、Ti 这 4 种元素的原位 XRF 扫描结果和显微镜观察结果。通过在结核剖面照片上标记出各个圈层(图 1), 再根据做好圈层划分的照片在结核样品剖面上做圈层标记并用雕刻刀进行精细取样。取好的分层样品放入烘箱中, 在 60 °C 条件下烘干后, 用玛瑙研钵进行研磨至 200 目以下, 每个圈层样品准确称重 200 mg, 其中 100 mg 用作淋滤实验, 另外 100 mg 在同济大学海洋地质国家重点实验室利用 ICP-MS/OES 完成主微量元素测试。

划定圈层时, 将靠近核心的圈层标记为第 1 层, 依次向外层数增加。本文选用的 3 个结核样品中, R2053-N9-11 结核中 5 个圈层代表了 5 个主要的生长阶段, 从靠近核心的第 1 层到边缘的第 5 层 (I ~ V) 分别对应了第 1 个到第 5 个生长阶段。与 R2053-N9-11 结核相比较, R2053-N8-2-2 大致只有包括 5 个生长阶段的后 4 个生长阶段, 靠近核心的第 1 层和第 2 层对应第 2 个生长阶段。由于这一阶段较



左图为分层结果, 从结核边缘到内部分别为第 5 层(V)、第 4 层(IV)、第 3 层(III)、第 2 层(II)、第 1 层(I);

右图为结核剖面 Mn、Fe、Ti、Al 的微区 XRF 扫描结果

图 1 结核 R2053-N9-11 剖面原位微区 XRF 扫描 Mn、Fe、Ti、Al 的分层结果

Fig.1 Nodule R2053-N9-11 stratified sampling schematic diagram based on XRF scan mapping

厚而且圈层内部 Fe、Mn、Ti 有所变化,所以分为 2 层取样。R2053-N8-2-2 第 2 层对应第 3 个生长阶段、第 3 层对应第 4 个生长阶段、第 4 层对应最后一个生长阶段。而分为 3 层的 R2053-N8-3 可能开始生长的时间较短,从第 3 个生长阶段开始生长,第 1 层、第 2 层、第 3 层分别对应第 3 个、第 4 个和第 5 个生长阶段。

1.3 淋滤实验方法

本文采用的淋滤方法主要参考 KOCHINSKY 和 HALBACH^[25] 的实验方法(图 2),该淋滤方法将结核中的元素根据其赋存相分为碳酸盐相、锰矿物相、铁矿物相和残渣相,通过化学试剂将这 4 个相逐步溶解到淋滤液中。

(1)碳酸盐相(leach1,下文中简称为 L1),是淋

滤第 1 步出来的溶解相组分。该相中的元素主要赋存形式为碳酸盐或者可吸附的阳离子,前人研究中也称该相为吸附相、易浸取相或者根据淋滤液称其为乙酸相。

(2)锰矿物相(leach2,下文中简称为 L2),该相中元素主要与结核自生锰矿物结合,主要使用盐酸羟胺淋滤,也被称为羟胺相。利用盐酸羟胺的还原性对结核中的锰矿物进行浸取,也被称为易还原相。

(3)铁矿物相(leach3,下文中简称为 L3),该相中元素主要与结核中的铁矿物结合,使用草酸-草酸铵进行淋滤,也被称为草酸相、中等还原相。

(4)残渣相(leach4,下文中简称为 L4),该相中元素主要赋存于硅铝碎屑矿物中,使用 HF 和 HNO₃(3:1)进行消解,也被称为碎屑相、HF 相。

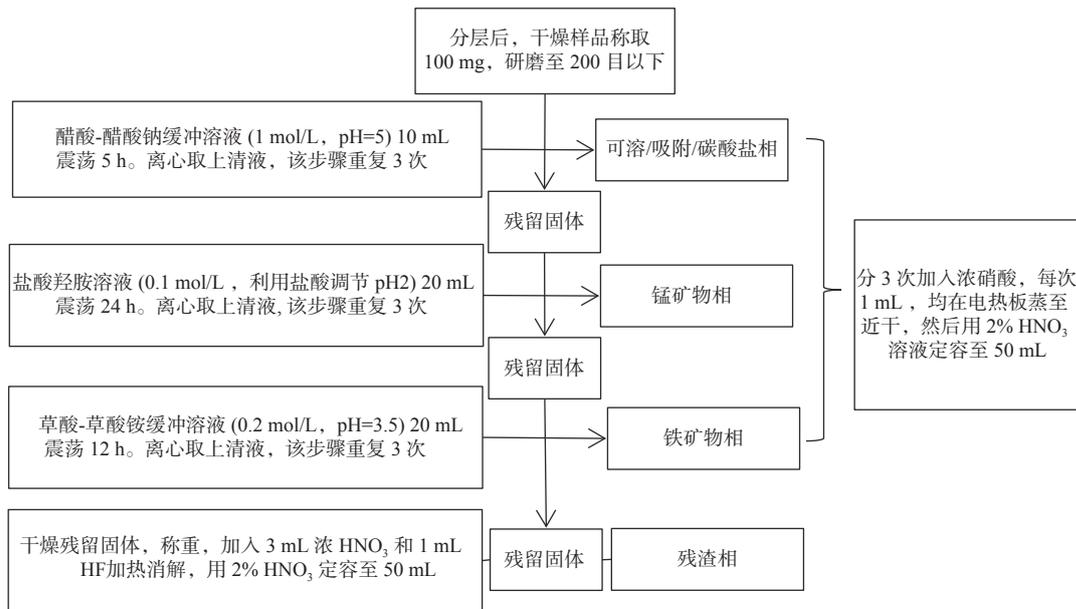


图 2 淋滤实验流程图

Fig.2 Flow chart of leaching experiment

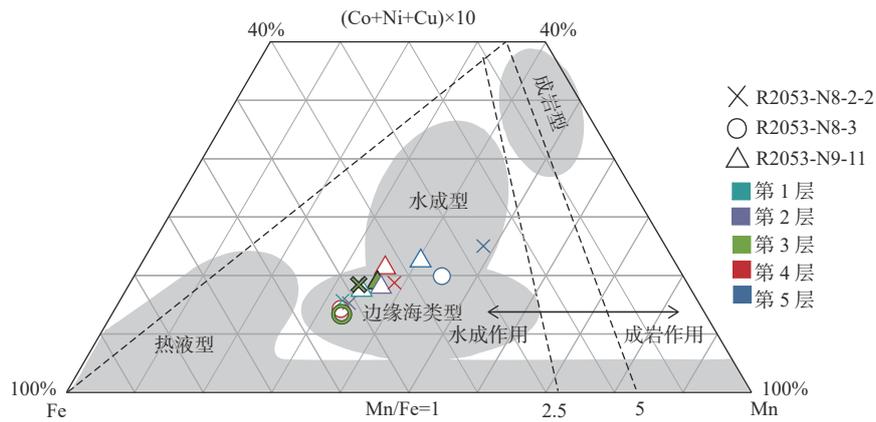
2 结果与讨论

2.1 南海海山结核元素赋存基本特征

根据结核成因三角图(图 3)可以看出,南海结核为水成型成因,这与前人对于南海海盆结核成因的研究结论一致^[6-8]。从图中还可以看出,虽然结核整体主要为水成型成因,但在结核边缘的最外层较为靠近成岩作用区域,说明结核边缘层位可能在一定程度上受到了成岩作用的影响。目前关于水成

型结核较为认可的成因机制是胶体凝聚机制,该机制认为水成型成因铁锰结核结壳成矿物质来自于周围海水,海水中的元素因电性不同受到静电引力被吸附到结核表面。因为水成型结核中 δ -MnO₂ 表面带负电荷,FeOOH 表面带微弱负电荷,所以海水中带正电的元素离子或络合物被吸附到 δ -MnO₂ 表面,带负电或不带电荷的离子被吸附到 FeOOH 表面。成岩作用则是指组成结核的元素来自于结核周围沉积物或者沉积物间隙水,一般来说,成岩型结核比水成型结核 Mn/Fe 比值高^[1-2,25-26]。

根据淋滤实验结果(图 4、5),主要赋存于碳酸



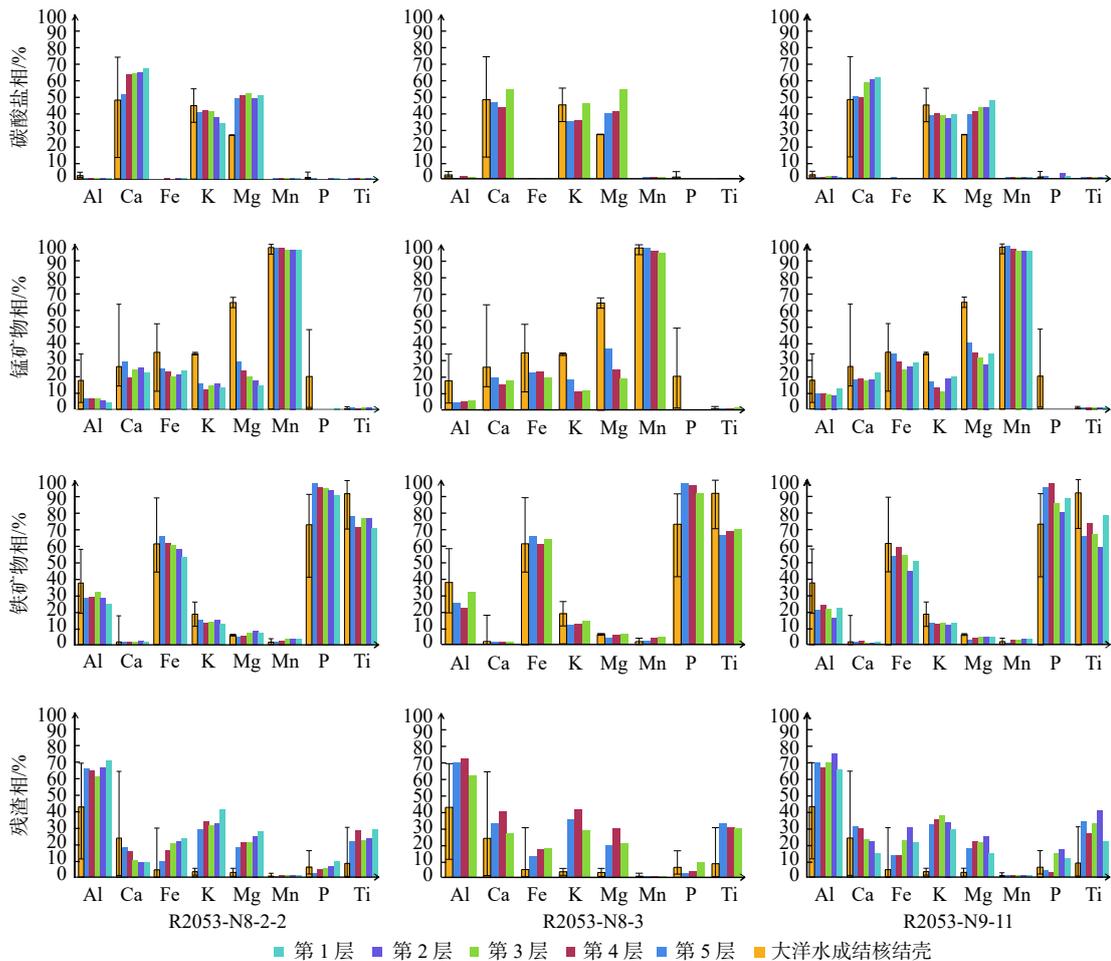
图中浅蓝色代表分层取样的第 1 层, 紫色代表第 2 层, 绿色代表第 3 层, 红色代表第 4 层, 深蓝色标记代表第 5 层, 叉号标记代表样品 R2053-N8-2-2, 圆形标记代表 R2053-N8-2-2, 三角形标记代表样品 R2053-N9-11

图 3 铁锰结核样品不同层成因三角图^[7,26]

Fig.3 Ternary major element geochemical discrimination diagram of different layers of Fe-Mn nodules genetic types^[7,26]

盐相(L1)的元素有 Ca、K、Mg、Li、Sr; 主要赋存于
 锰矿物相(L2)的元素有 Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Sr;
 主要赋存于铁矿物相(L3)的元素有 Fe、P、Ti、Mo、

Pb、Th; 主要赋存于残渣相的元素为 Al。Li 虽然大
 部分赋存于碳酸盐相中, 但也有部分赋存于残渣
 相中。



纵轴为元素在某一层样品中在该相中被淋滤出的含量占该层此元素总量的比例(%), 元素在 4 个相中淋滤比例相加为 100%。橘色柱为大洋水成型结核壳前人淋滤结果, 柱体上下的误差线代表数据区间, 数据来自 [25,27]。本文结核样品标记颜色对应方法的层位与图 3 相同

图 4 铁锰结核分层样品 4 种淋滤相态主量元素含量分布图

Fig.4 Major element abundances in four leachates of Fe-Mn nodule layered samples

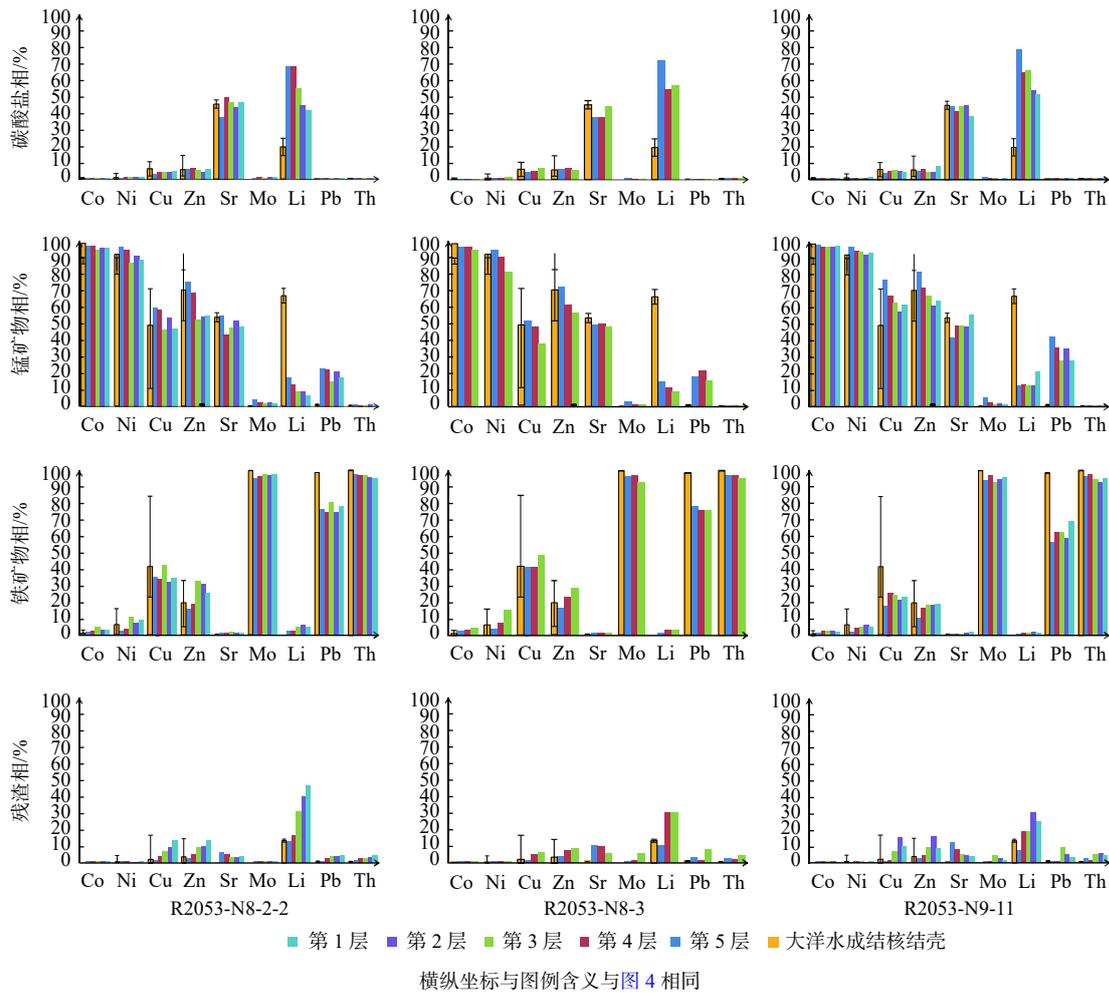


图5 铁锰结核分层样品4种相态微量元素含量分布图

Fig.5 Trace element abundances in four leachates of Fe-Mn nodule layered samples

主要赋存于碳酸盐相的元素包含碱金属元素(K、Li)和碱土金属元素(Ca、Mg、Sr)(图4、5)。溶解态的K、Li、Ca、Mg、Sr元素在海水中主要是以自由阳离子的形态存在^[28],所以海水中游离的碱金属、碱土金属阳离子主要被表面带负电荷的 $\delta\text{-MnO}_2$ 胶体吸附^[29]。因碱金属和碱土金属阳离子半径较大,不易进入铁锰矿物的晶格之中,所以大多以吸附态存在,在淋滤实验第1步中被淋滤出来。本文中的实验结果与大洋水成型结核淋滤结果类似,但是由于南海结核为边缘海结核,结核中碎屑物质含量相较于大洋水成型结核更多,故有更多的K、Mg赋存于残渣相中^[29]。Li在大洋水成型结核结壳中主要赋存于锰矿物相(L2>L1),而在成岩型/过渡型结核中,Li主要在第1步中被淋滤出来(L1>L2)^[27,29-31]。之前并未对边缘海水成型结核的Li赋存方式有过具体报导,我们对于南海海水成型结核的淋滤研究结果表明,边缘海水成型结核中Li的赋存方式与大洋水成型结核Li的赋存方式

并不相同,更接近成岩/过渡型结核的Li赋存特征,而且更多赋存于残渣相中。Ca、Sr赋存比例在不同样品中变化范围较大,总体来说,南海结核中Ca、Sr的赋存方式与大洋结核接近。

Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Sr主要在第2步的锰矿物相被淋滤出来。Mn几乎全部在第2步被淋滤出来(95%~99%,平均97%),说明淋滤试剂对于Mn元素的选择性淋滤能力较好,实验数据可信(图4)。Sr元素在海水中主要形态为 Sr^{2+} (86%)和 SrSO_4 (14%)^[28],所以Sr除主要赋存于碳酸盐相中之外,也有相当一部分被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附,赋存于锰矿物相中。

Co、Ni、Cu、Zn主要赋存于锰矿物相中(图5),其中Co和Ni几乎全部赋存于锰矿物相中(>90%),Cu、Zn虽然主要赋存于锰矿物相中,但也有部分赋存于铁矿物相中,这与前人对于大洋水成型结核结壳的淋滤结果接近^[25,27,29-31]。Co在锰矿物相中赋存比例平均为97%,还有极少量(约3%)赋存于铁矿物相中。一般认为, Co^{2+} 先被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附,然后在

δ - MnO_2 表面发生氧化, 由 Co^{2+} 转变为 Co^{3+} [32]。 Co^{3+} 在水羟锰矿中可以进入锰氧八面体, 取代 Mn 的位置, 以共六边的方式赋存于锰矿物相中, 也可能在锰氧六面体空穴上方, 以共三边的方式赋存[33]。在铁矿物相中少量的 Co 可来自海水中非自由阳离子形态(Co^{2+}), BYRNE[28] 认为海水中 Co 的主要存在形态为 Co^{2+} (65%) 和 CoCl^+ (14%), 但本研究的结果显示赋存于铁矿物相中的 Co 极少(约 3%), 所以可能海水中以 CoCl^+ 形态存在的 Co 相对于 BYRNE[28] 的数据少, 而更接近于 PUJING 和 SUSAK[34] CoCO_3 <1% 的数据。然而, Co 元素几乎全部赋存于 Mn 矿物相这一结果也有可能只是说明了水羟锰矿的表面氧化对于 Co 元素进入结核具有极大影响, 并不能代表海水中 Co 元素的各形态比例。根据前人淋滤结果, 不论是水成型还是成岩型铁锰氧化物, Co 都主要赋存于锰矿物相(>90%)。但是在 TAKA-HASHI 等[35] 的淋滤结果中, 成岩型铁锰结核中 Co 在锰矿物相中赋存比例相对水成型铁锰氧化物较低(最低为 59%)。

Ni 在海水中的形态主要为 Ni^{2+} (53%) 和 NiCl^+ (9%) [28], 在我们的数据中, 结核中 90% 以上的 Ni 都赋存于锰矿物相, 这与 KOCHINSKY 等[29] 对于太平洋和大西洋水成型结壳淋滤结果一致, 说明 Ni 有可能更多地以 Ni^{2+} 的形态进入水成型的铁锰矿物中, 或者 Ni 进入锰矿物内有一定特殊机制, 这值得进行下一步探讨。Ni 与 Co 类似, 在不同成因类型的铁锰氧化物中, Ni 都主要赋存于锰矿物相中(>80%) [27,29-31,35]。

Cu 主要赋存于锰矿物相(38%~77%, 平均 56%) 中, 有少部分赋存于铁矿物相中(平均 33%), 另有少量赋存于碳酸盐相(平均 5%) 和碎屑相(平均 6%) 中。Cu 元素在海水中的主要赋存形态为 CuCO_3^0 (80%) 和 Cu^{2+} (20%) [36], 按照胶体理论, CuCO_3^0 应主要被 FeOOH 吸附, 并主要赋存于铁矿物相, 与我们的淋滤实验结果相悖。但因结核生长的位置一般在 CCD 面(碳酸盐补偿深度) 以下, 以 CuCO_3 形式存在的 Cu 元素会溶解释放出 Cu^{2+} , 所以可能导致结核生长区域的 Cu 元素较多地以 Cu^{2+} 形态存在并被带负电的 δ - MnO_2 吸附, 因此, 在淋滤实验中 Cu 一部分赋存于锰矿物相中, 一部分赋存于铁矿物相中, 与大洋水成型结核结壳的结果接近[25,27]。

Zn 主要赋存于锰矿物相中, 部分赋存于铁矿物相, 少量赋存于碳酸盐相和碎屑相。这一淋滤结果与 STANLEY 等[37] 提出的 Zn 元素在海水中的存

在形态较为一致, Zn 在海水中的存在形态及占比为 Zn^{2+} (64.3%)、 ZnCl^+ (14.1%)、 ZnOH^+ (5.7%)、 ZnCO_3^0 (10.2%)、 ZnSO_4^0 (4.9%) 以及占比 <1% 的其他形式。MANCEAU 等[38] 通过 XPS 的研究发现, Ni 元素在锰矿物中既可以赋存在锰氧八面体中替代 Mn 离子, 也可以赋存在八面体之间的空位中, 而 Zn 在水羟锰矿中仅以后一种形式存在, 这可能导致了 Ni 相较于 Zn 在锰矿物相赋存比例更大。

主要赋存于铁矿物相的元素有 Fe、P、Ti、Mo、Pb、Th。Fe 在结核中的存在形式多样, 它可以以无定型形式在水羟锰矿中与锰矿物混层中存在, 也可以单独以六方纤铁矿的形式存在, 还有小部分 Fe 赋存于如辉石、角闪石、黑云母、磁铁矿、尖晶石等碎屑矿物质中, 碳酸盐相中也含有极少量的 Fe[1]。本次 Fe 的淋滤实验结果也表现出其赋存形式多样的特点, 主要赋存于铁矿物相(44%~65%, 平均 58%), 部分赋存于锰矿物相(平均 24%) 和碎屑矿物相(平均 18%)。

淋滤实验结果说明 P、Ti、Mo、Pb、Th 主要赋存于铁矿物相中。P 在海水中的存在形态主要为负电荷形式的 $\text{H}_2\text{PO}_4^{4-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} , 所以更加倾向被略带正电的 FeOOH 吸附。本实验中平均 92% 的 P 赋存于铁矿物相, 另外有少部分 P 赋存于碎屑矿物相中, 可能为结核中的磷灰石等自生矿物[28,39]。Ti 在海水中的溶解态主要为 $\text{Ti}(\text{OH})_4^0$, 表面不带电或略带负电荷, 主要被 FeOOH 吸附。在本研究中, 结核内 Ti 的淋滤结果与边缘海水成型结核淋滤结果接近[31]。Mo 在氧化性的海水中易被氧化为最高价态, 形成含氧阴离子, 在海水中的形态主要为 HMoO_4^{4-} 和 MoO_4^{2-} [40-41], 同样主要被吸附在略带正电荷的 FeOOH 中。但是, HEIN 和 KOCHINSKY[1] 将全球各区域 170 个结核结壳样品的 Mn 和 Mo 元素进行相关性分析后发现, 两者呈明显正相关关系。其他学者的同步辐射研究也发现 Mo 赋存于锰氧化物中[42]。据 HEIN 和 KOCHINSKY[1] 猜测, 这是由于在淋滤锰矿物相时使用的盐酸羟胺试剂作为一种还原剂将 Mo 还原成了不易溶解的 Mo^{4+} , 导致 Mo 没有在锰矿物相中被淋滤出来。

南海结核的 Pb、Th 含量相对其他区域结核较高[43]。淋滤结果显示, 平均 71% 的 Pb 赋存于铁矿物相中, 小部分赋存于锰矿物相中(平均 25%), 这与大洋水成型结核结壳中 Pb 元素的赋存形式大致相同[25,29], 也与北冰洋边缘海的水成型结壳中 Pb 元素赋存方式一致[31]。这说明在水成型的结核结

壳中, Pb 进入铁锰氧化物的方式是一致的。当海水 pH>7.85 时, Pb 主要存在形式为碳酸盐(PbCO_3)或碳酸盐离子($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$), 但也有部分以 PbCl^+ 的形式存在^[28]。带负电荷和零电荷的离子(PbCO_3 和 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$)被 FeOOH 吸附, 带正电荷的离子(PbCl^+)则被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附。根据 TAKAHASHI 等^[35] 利用 EXAF(X 射线吸收精细结构)得出的结果, Pb 主要是吸附在铁氧化物链端的边缘和锰氧化物层的边缘。Th 几乎全部赋存于铁矿物相中(平均 96%), 小部分赋存于碎屑矿物相中(3%)。这与大洋和其他边缘海水成型结核结壳的结果较为一致, Th 也主要赋存于铁矿物相(>90%)^[29-31]。

结核的不同圈层中的 Al 都主要赋存于残渣相(61%~75%, 平均 67%), 少量赋存于铁矿物相(平均 25%), 极少赋存于锰矿物相中(7%), 几乎不以可交换离子或碳酸盐的形式赋存。一般认为, Al 在结核中的赋存方式主要是以硅铝碎屑矿物的形式存在, 少部分赋存于铁矿物相中^[25], 而部分赋存于铁矿物相的 Al, 可能是因 Al 在海水中常与 Si 结合形成带负电荷的硅铝胶体从而较易吸附在略带正电的铁矿物表面所致^[44]。虽然大洋水成型结核结壳与本文中结核的 Al 主要都赋存于残渣相, 但相对于大洋结核, 南海海山水成型结核残渣相中 Al 含

量相对更高(图 4)。

根据上面的分析, 各类元素赋存形式都基本符合大洋水成型结核元素赋存形式的特征^[25,29-31]。但相对于大洋水成型结核, 南海海山结核 Al、K、Mg、Li、Ti 更多赋存于碎屑相中, 体现出一种边缘海水成型结核元素赋存方式。而且相对于大洋水成型结核结壳中 Li 主要赋存于锰矿物相的特征, 我们发现南海结核中 Li 主要赋存于碳酸盐相。由于至今对边缘海结核元素赋存方式研究较少, 我们的认识仍需要与其他边缘海结核元素赋存形式的研究对比和进一步实验的分析。本文分析的其他元素的赋存形式在大洋水成型结核结壳和边缘海水成型结壳之间差异不大, 说明其在不同相中的赋存比例可能与碎屑物质关系较小或者说其本身在海水中赋存形式较为一致。

2.2 南海海山结核不同圈层元素特征

为了对比元素在不同圈层中赋存方式是否存在差异, 分别对于 3 个样品的主要元素在某一相中不同圈层的赋存比例(%)进行标准差计算(表 1)。标准差越大, 说明不同圈层中元素在某一相中赋存差异越大。由于存在实验操作和仪器测试的误差, 当元素在某一相中不同层位的赋存比例标准差大

表 1 元素分层淋滤比例标准差

Table 1 Standard deviations of elements distributions in the leaches

元素	R2053-N8-2-2				R2053-N8-3				R2053-N9-11			
	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4
Al	0.08	0.87	2.72	3.50	0.10	0.48	5.00	5.42	0.11	1.44	2.70	3.74
Ca	6.22	3.59	0.24	4.40	5.38	2.22	0.10	6.57	5.75	1.96	0.43	6.47
Fe	0.02	2.09	4.59	5.49	0.01	1.92	2.36	2.43	0.03	3.59	5.25	7.23
K	3.36	1.72	1.02	4.61	6.06	4.23	1.41	6.27	1.07	3.69	0.64	3.26
Mg	1.34	5.37	1.69	3.79	8.02	9.25	1.45	5.77	3.34	4.75	0.84	3.84
Mn	0.01	0.83	0.79	0.03	0.01	1.41	1.35	0.07	0.04	1.18	1.11	0.11
P	0.34	0.24	2.68	2.53	0.00	0.00	3.32	3.32	1.41	0.00	7.07	6.29
Ti	0.02	0.15	3.36	3.50	0.01	0.10	1.71	1.63	0.05	0.16	7.25	7.15
Co	0.02	1.12	1.12	0.02	0.01	0.86	0.89	0.06	0.03	0.39	0.41	0.05
Ni	0.28	3.96	3.57	0.24	0.46	6.59	5.72	0.42	0.17	1.98	1.64	0.23
Cu	0.53	6.14	3.79	4.82	1.26	7.19	4.21	2.25	0.64	7.31	3.05	6.05
Zn	0.78	10.09	7.32	4.08	0.68	8.03	5.86	2.52	1.51	7.95	3.69	4.90
Sr	4.68	4.37	0.35	1.35	3.46	0.90	0.11	2.76	3.03	5.02	0.51	3.56
Mo	0.20	0.98	1.05	0.21	0.15	0.90	2.37	2.97	0.11	1.65	1.55	2.01
Li	12.26	4.41	1.75	14.75	9.78	3.23	1.19	11.47	10.75	3.67	0.47	8.52
Pb	0.04	3.36	2.74	1.52	0.02	3.21	1.16	3.32	0.05	6.12	4.53	3.57
Th	0.08	0.21	1.09	1.18	0.05	0.16	1.11	1.31	0.10	0.17	1.81	1.83

注: 加粗数字表示元素在某相中不同层位赋存比例标准差大于元素回收率标准差。回收率为元素在 4 个相中含量之和除以未淋滤样品中测得含量。

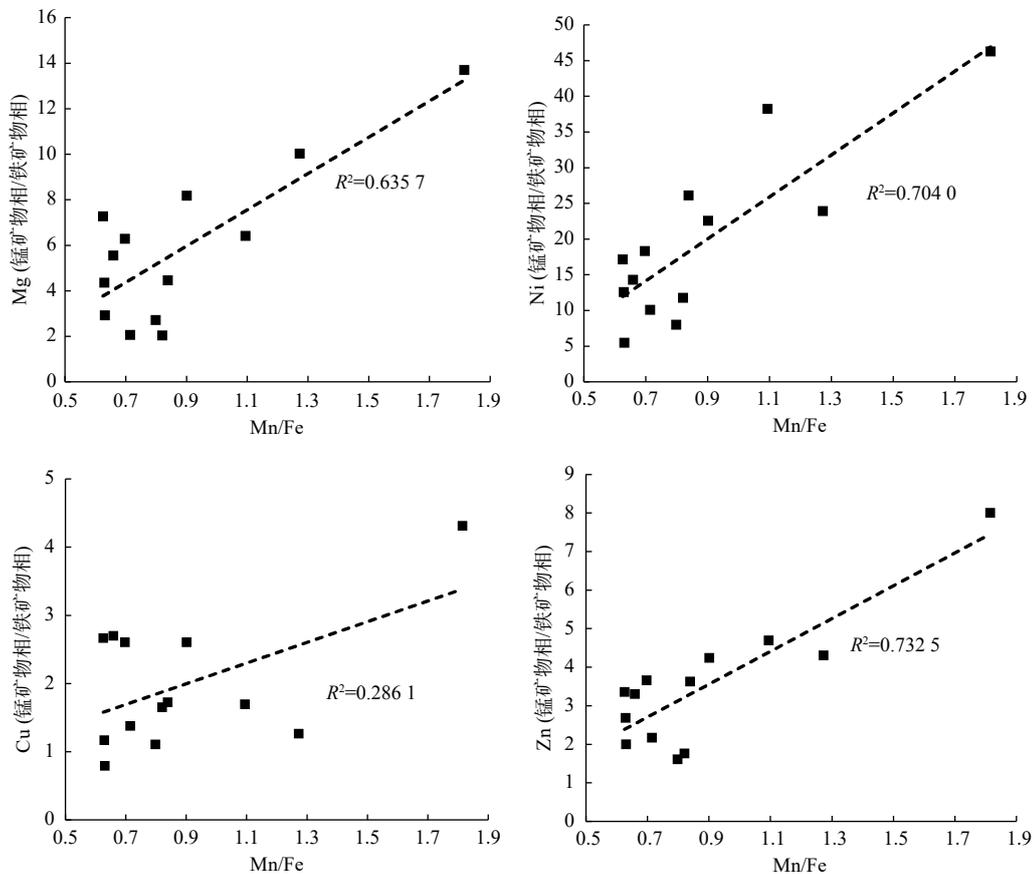
于元素回收率的标准差的时候, 就认为该元素的赋存方式确实发生变化, 在表 1 中加粗数字就是大于元素回收率标准差的元素在不同层位中的赋存比例标准差。本文分析的元素根据其在不同圈层赋存比例变化的标准差大小可以分为 2 类: 第 1 类是圈层间赋存方式几乎不变的元素, 包括 Al、K、Mn、Co、Sr、Mo、Pb、Cu、Zn、Ni、Li 和 Th; 第 2 类则是在圈层间赋存比例变化较大的元素, 包括 Fe、Mg、Ti。

第 1 类元素在圈层中的赋存方式差异不大, 此类元素进入结核的方式比较单一。比如 Al 主要以碎屑矿物的形式进入结核中, 在海水中大多是以不溶解的颗粒态存在, 少量以 Si-Al 胶体的形式存在^[29]。K 主要赋存于碳酸盐相和碎屑相中, 基本以吸附态、碳酸盐形式或者是碎屑颗粒的形式进入结核, 与结核铁锰组分的沉积过程关联不大, 并不会进入自生铁锰矿物晶格中。Mn 则是几乎全部在锰矿物相中被淋滤出来, 说明结核中的 Mn 基本都是自生沉积组分, 以锰矿物形式存在。Co 在海水中基本以溶解态存在, 不论是正负胶体的静电吸附理论还是 Co 在水羟锰矿表面氧化理论都指向同一个结

果, 即 Co 是随着锰矿物的沉积逐渐从上方水柱中以阳离子形式进入结核, 也就是进入结核的方式较为单一。Pb 在未经磷酸盐化的水成型结核结壳中主要通过胶体静电吸附, 并主要赋存于铁矿物相中^[25]。同样, Th 进入水成型结核结壳的方式主要是以阴离子态受静电力的影响被带正电的 FeOOH 吸引, 赋存于铁矿物相。Mo 受前面提及的试剂因素的影响, 也体现出赋存方式基本不变的特征, 这里不再赘述。

在不同圈层中赋存比例变化较大的元素可能是较易受到环境变化的影响、进入结核的方式比较多样的元素, 其不同相中的赋存比例受到的影响因素可能相对较多。结核的不同圈层对应着不同的生长阶段, 而在不同生长阶段中, 这种进入结核方式多样的元素的赋存形式自然也会发生变化。

除此之外, 还发现 Mg、Ni、Cu、Zn 在锰矿物相与铁矿物相的赋存比例也表现出一定的规律, 而这种变化与 Mn/Fe 比值的变化具有一定的相关性(图 6), 即从结核核心到边缘, Mg、Ni、Cu、Zn 锰矿物相与铁矿物相中的赋存含量之比大致随着 Mn/Fe 比值



纵轴为不同层位中元素在锰矿物相和铁矿物相中赋存含量百分数之比, 横轴为不同层位的 Mn/Fe 比

图 6 分层结核样品 Mg、Ni、Cu、Zn 锰铁矿物相赋存百分比 (L2/L3) 和 Mn/Fe 比相关分析

Fig.6 Correlation analysis of Mg, Ni, Cu, Zn(L2/L3) and Mn/Fe ratios of layered nodules

的增加而增加(图6)。本文认为, Mg、Ni、Cu、Zn在锰铁2个矿物相中的比例变化主要与不同层位的矿物组成有关。Mn/Fe的增高意味着锰氧化物/铁氧化物比值的增加, 由于Mg、Ni、Cu、Zn主要赋存于锰氧化物中, 所以, 随着Mn/Fe值的增高, 赋存于锰矿物相中的Mg、Ni、Cu、Zn的比例也有所增加。

Mn/Fe比值对于结核成因有一定指示意义。一般认为, Mn/Fe比值 ≤ 2.5 的为水成型结核, Mn/Fe比值 > 5.0 的为成岩型结核, $2.5 < \text{Mn/Fe}$ 比值 ≤ 5 的为混合型结核, 而较为特殊的热液型结核Mn/Fe比值会极高或者极低^[45-46]。根据之前对于结核不同圈层成因的分析, 本文中研究的南海结核从核心向边缘逐渐倾向于可能的成岩型成因。在不同成因环境下铁锰氧化物的矿物组成也有所区别, 结核中成岩型锰矿物主要是10Å锰酸盐, 包括钙锰矿(todorokite)、布赛尔矿(buserite), 以及7Å锰酸盐——水钠锰矿(birnessite)。水成型锰矿物主要是弱晶型的水羟锰矿(δ -MnO₂, vernadite)^[47-48]。不同锰矿物中元素赋存的形式也并不相同, Ni、Cu、Zn的阳离子进入锰矿物晶格替换锰离子, 可以增加10Å锰酸盐矿物的稳定性^[49]。Mg²⁺则会进入钙锰矿隧道结构的隧道空腔中或者布赛尔矿的层间^[41]。随着Mn/Fe比值的升高说明可能受到成岩作用影响, 相对于内层成岩型10Å锰酸盐矿物增多导致了Mg、Ni、Cu、Zn在锰矿物相赋存比例的增加, 同时导致这些元素在铁矿物相赋存含量的减少, 最终表现为随着Mn/Fe比值的升高, Mg、Ni、Cu、Zn在锰矿物相赋存的比例也随之增加和铁矿物相赋存比例的降低。

2.3 淋滤方法对于淋滤结果的影响

将本文结核分层淋滤结果与仲义等^[50]对于南海蛟龙海山结核的淋滤结果对比发现, 因实验方法不同, Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ti、Mo这几个元素的赋存形态结果出现了明显差异。在本文的研究结果中, Mn(平均97%)、Co(平均97%)主要在锰矿物相中被淋滤出来, Ti(平均71%)、Mo(90%)主要在铁矿物相中被淋滤出来。而根据仲义等^[50]的结果, 南海海盆区域的结核中较多的Mn(39.4%)和Co($> 60\%$)在残渣相中被淋滤出来, 而Ti($> 60\%$)和Mo($> 90\%$)主要赋存于残渣相中, Ni、Cu、Zn这3个元素则有20%以上赋存于碳酸盐相中。

我们认为, 产生这样巨大差异的原因主要是淋

滤实验试剂和反应时间的不同。本文中采取的实验方法主要来自KOCHINSKY等^[25]的淋滤实验方法, 碳酸盐相的淋滤试剂为醋酸缓冲溶液(pH=5), 锰矿物相的淋滤试剂为盐酸羟胺和盐酸(pH约为2, 但不小于2), 铁矿物相的淋滤试剂为草酸-草酸铵缓冲溶液(pH=3.5), 且淋滤反应时间较长(> 12 h)。仲义等^[50]的实验中选取1 mol/L的醋酸溶液作为碳酸盐相淋滤试剂, 计算后大致pH为1.22, 较高的酸性将会释放出本来赋存于铁锰矿物相的元素^[51-52]。铁锰组分的淋滤试剂则为2.5 mol/L HCl溶液, 而且反应时间较短, 仅有1 h。前人通过实验证明铁锰氧化物中有可还原组分, 可以用还原性试剂(一般使用盐酸羟胺)进行淋滤, 通过不同淋滤方式的对比, 酸+盐酸羟胺作为锰矿物相的淋滤方式被认为具有较好的淋滤结果^[52-54]。如果仅仅使用酸作为淋滤试剂, 那么锰矿物相可能淋滤不完全, 导致有较多的Mn和Co仍赋存于残渣相中。

3 结论

(1)南海海盆蛟龙海山结核大部分元素赋存方式接近于大洋水成型结核, 但Al、K、Mg、Ti、Th更多赋存于碎屑相中; 同时, Li较多赋存于碳酸盐相中, 呈现出边缘海水成型结核元素赋存方式的独特特点。

(2)不同圈层之间成因类型较为接近, 所以元素赋存形式类似。Mg、Ni、Cu、Zn在结核中的赋存方式受到结核成因和矿物组成的影响, 总体呈现随着Mn/Fe比值升高在锰矿物相赋存比例增加的特点。结核靠近边缘的生长阶段可能受到一定成岩作用的影响, 导致成岩型锰矿物增多, 从而导致Mg、Ni、Cu、Zn在锰矿物相赋存比例的增加。

(3)淋滤实验的结果受到淋滤试剂和反应时间的影响, 为取得更加准确的数据, 需要对实验方法进行进一步的比较与探索。

参考文献:

- [1] HEIN J R, MIZELL K, KOSCHINSKY A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [2] HEIN J R, KOSCHINSKY A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[M]/Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Elsevier, 2014, 13: 273-291.
- [3] RONA P A. The changing vision of marine minerals[J]. *Ore*

- Geology Reviews, 2008, 33(3/4): 618-666.
- [4] 鲍根德, 李全兴. 南海铁锰结核(壳)的元素地球化学研究[J]. 热带海洋, 1991, 10(3): 7.
- [5] 鲍根德, 李全兴. 南海铁锰结核(壳)的稀土元素地球化学[J]. 海洋与湖沼, 1993, 24(3): 304-313.
- [6] 林振宏, 季福武, 张富元, 等. 南海东北陆坡区铁锰结核的特征和成因[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(1): 7-12.
- [7] GUAN Y, SUN X, REN Y, et al. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 206-227.
- [8] ZHONG Y, CHEN Z, GONZÁLEZ F J, et al. Composition and genesis of ferromanganese deposits from the northern South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 138: 110-128.
- [9] BATURIN G N. Element composition of ferromanganese concretions in the Black Sea[J]. *Oceanology*, 2010, 50(1): 83-92.
- [10] GONZÁLEZ F J, SOMOZA L, LEÓN R, et al. Ferromanganese nodules and micro-hardgrounds associated with the Cadiz Contourite Channel (NE Atlantic): palaeoenvironmental records of fluid venting and bottom currents[J]. *Chemical Geology*, 2012, 310/311(5): 56-78.
- [11] BATURIN G N, DUBINCHUK V T, NOVIGATSKY A N. Phase distribution of elements in ferromanganese nodules of the Kara Sea[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2016, 471(1): 1199-1203.
- [12] VERESHCHAGIN O S, PEROVA E N, BRUSNITSYN A I, et al. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: mineralogy, geochemistry and genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 106: 192-204.
- [13] BATURIN G N. Geochemistry of ferromanganese nodules in the Gulf of Finland, Baltic Sea[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2009, 44(5): 411-426.
- [14] CONRAD T, HEIN J R, PAYTAN A, et al. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 25-40.
- [15] 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等. 东菲律宾海深水区新型铁锰结核的特征和成因[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26(4): 91-98.
- [16] USUI A, GRAHAM I J, DITCHBURN R G, et al. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean[J]. *Island Arc*, 2007, 16: 420-430.
- [17] 张振国, 方念乔, 杜远生, 等. 南海西北缘多金属结核地球化学及其与大洋结核的对比[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(4): 51-56.
- [18] ZHONG Y, CHEN Z, GONZÁLEZ, et al. Rare earth elements and yttrium in ferromanganese deposits from the South China Sea: distribution, composition and resource considerations[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37: 41-54.
- [19] ZHONG Y, LIU Q, CHEN Z, et al. Tectonic and paleoceanographic conditions during the formation of ferromanganese nodules from the northern South China Sea based on the high-resolution geochemistry, mineralogy and isotopes[J]. *Marine Geology*, 2019, 410: 146-163.
- [20] ZHONG Y, CHEN Z, HEIN J R, et al. Evolution of a deep-water ferromanganese nodule in the South China Sea in response to Pacific deep-water circulation and continental weathering during the Plio-Pleistocene[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2020, 229: 106-106.
- [21] GUAN Y, SUN X M, JIANG X D, et al. The effect of Fe-Mn minerals and seawater interface and enrichment mechanism of ore-forming elements of polymetallic crusts and nodules from the South China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(6): 34-46.
- [22] GUAN Y, REN Y Z, SUN X M, et al. Helium and argon isotopes in the Fe-Mn polymetallic crusts and nodules from the South China Sea: constraints on their genetic sources and origins[J]. *Minerals*, 2018, 8(10): 471.
- [23] GUAN Y, REN Y Z, SUN X M, et al. Fine scale study of major and trace elements in the Fe-Mn nodules from the South China Sea and their metallogenic constraints[J]. *Marine Geology*, 2019, 416: 105978.
- [24] REN Y Z, SUN X M, GUAN Y, et al. Distribution of rare earth elements plus yttrium among major mineral phases of marine Fe-Mn crusts from the South China Sea and western Pacific Ocean: a comparative study[J]. *Minerals*, 2018, 9(1): 8.
- [25] KOSCHINSKY A, HALBACH P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [26] BONATTI E. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[J]. *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, 1972: 149-166.
- [27] MOHWINKEL D, KLEINT C, KOSCHINSKY A. Phase associations and potential selective extraction methods for selected high-tech metals from ferromanganese nodules and crusts with siderophores[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 43: 13-21.
- [28] BYRNE R H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios[J]. *Geochemical Transactions*, 2002, 3(1): 11-16.
- [29] KOSCHINSKY A, HEIN J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(3/4): 331-351.
- [30] KOSCHINSKY A, HEIN J R, KRAEMER D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach[J]. *Chemical Geology*, 2019, 539: 119426.
- [31] KONSTANTINOVA N, HEIN J R, et al. Mineral phase-element associations based on sequential leaching of ferromanganese crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean[J]. *Minerals*, 2018, 8(10): 460-460.
- [32] MURRAY J W, DILLARD J G. The Oxidation of Cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(5): 781-787.
- [33] 乔志国. 深海铁锰结核中锰矿物的微观特征[J]. 自然杂志, 2016, 38(4): 263-270.

- [34] PUJING P, SUSAK N J. The speciation of cobalt in seawater and fresh waters at 25 degrees C[J]. *Geochemical Journal*, 1991, 25: 411-420.
- [35] TAKAHASHI Y, MANCEAU A, GEOFFROY N, et al. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(4): 984-1008.
- [36] BYRNE R H, KUMP L R, CANTRELL K J. The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater[J]. Elsevier, 1988, 25(2): 163-181.
- [37] STANLEY J K, BYRNE R H. Inorganic complexation of Zinc(II) in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 753-760.
- [38] MANCEAU A, LANSON M, GEOFFROY N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 95-128.
- [39] PIPER D Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(7): 1007-1022.
- [40] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic Chemistry[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1996.
- [41] SOHRIN Y, MATSUI M, NAKAYAMA E. Contrasting behaviour of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 3457-3466.
- [42] FOSTER A, KLOFAS J, HEIN J R, et al. Speciation of energy critical elements in marine ferromanganese crusts and nodules by principal component analysis and leastsquares fits to XAFS spectra[C]//American Geophysical Union, Fall Meeting, 2011: 5-11.
- [43] 周怀阳, 朱启宽, 季福武, 等. 南海深水海山上的新发现[J]. 科技导报, 2020, 600(18): 85-90.
- [44] 武光海, 周怀阳, 杨树锋, 等. 富钴结壳生长过程中铁锰氧化物矿物组合的变化[J]. *矿物学报*, 2001, 21(2): 137-143.
- [45] LYLE M, DYMOND J, HEATH G R. Copper-nickel-enriched ferromanganese nodules and associated crusts from the Bauer Basin, northwest Nazca plate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 35(1): 55-64.
- [46] HALBACH P, SCHERHAG C, HEBISCH U, et al. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean[J]. *Mineralium Deposita*, 1981, 16(1): 59-84.
- [47] USUI A, SOMEYA M. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific[J]. *Geological Society London Special Publications*, 1997, 119(1): 177-198.
- [48] POST J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3447-3454.
- [49] MELLIN T A, LEI G. Stabilization of 10-manganates by inter-layer cations and hydrothermal treatment: implications for the mineralogy of marine manganese concretions[J]. *Marine Geology*, 1993, 115(1/2): 67-83.
- [50] 仲义, 陈忠, 莫爱彬, 等. 南海北部铁锰结核成因及元素的赋存状态[J]. *热带海洋学报*, 2017, 36(2): 48-59.
- [51] RAY S, GAULT H R, DODD C G. The separation of clay minerals from carbonate rocks[J]. *American Mineralogist*, 1957, 42: 681-686.
- [52] CHESTER R, HUGHES M J. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments[J]. *Chemical Geology*, 1967, 2: 249-262.
- [53] MOORBY S A, CRONAN D S. The distribution of elements between co-existing phases in some marine ferromanganese-oxide deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(10): 1855-1877.
- [54] BERGER C J M, LIPPIATT S M, LAWRENCE M G, et al. Application of a chemical leach technique for estimating labile particulate aluminum, iron, and manganese in the Columbia River plume and coastal waters off Oregon and Washington[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2008, 113: C00B01.

The elements phase associations of ferromanganese nodules in the seamounts of the South China Sea

XU Yajing, ZHOU Huaiyang*

(State Key Laboratory of Marine Geology, School Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The study on the association phase of major and trace elements in ferromanganese nodules is of great significance for further understanding the formation and element enrichment process in ferromanganese nodules. In this paper we applied the in-situ X-ray fluorescence spectrum (XRF) and scanned the transects for 3 nodules collected from the Jiaolong seamount (3 300 meters in depth) in the South China Sea and divided the nodules' transects into several layers for elements sequential-leaching experiment in order to determine the adsorption phases of main and trace elements. The carbonate phase, manganese mineral phase, iron mineral phase and residual phase components in the nodules were leached respectively, and the contents of major and trace elements before and after leaching in different layers were determined by ICP-OES(MS). The results show that the most of the host phases of elements in nodules are similar to that of hydrogenetic nodules in open oceans, with Al, K, Mg, Li, Ti more enriched in residual phase, showing the unique phase pattern of marginal sea hydrogenetic nodules. From the core to the rim of the nodules, the proportion of Mg, Cu, Ni and Zn in manganese mineral phase increases with the increase of Mn/Fe ratio, which may reflect the changes in chemical and mineral composition. In addition, compared with the previous publications, we found that the experimental reagent and reaction time had a great influence on the leaching result.

Key words: ferromanganese nodule; South China Sea; leaching experiment; Jiaolong seamount