

北太平洋锰结核伴生沉积物中 某些金属元素的地球化学行为探讨

赵全基 周希林 张壮域 王相芹

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛)

提要 通过对海洋沉积物及其粘土组分的研究发现, 金属元素 Fe、Mn、B、Ba、Cu、V、Y 等的含量与锰结核的丰度成正相关, 也与粘土组分、有机物含量呈正相关, 表明粘土组分是某些金属元素及有机物富集的载体; 同时发现 Mn、Fe、受火山、热液及碎屑的影响, 致使这种相关性不及其他元素明显。

主题词 锰结核 沉积物 金属元素 粘土 有机质 富集度

第一作者简介 赵全基 男 49岁 助理研究员 地质专业

通过对大洋锰结核及其伴生沉积物研究, 发现锰结核与粘土组分和有机物(或生物)有关; 另外, 在富含有机质的粘土岩中存在同生的金属矿床, 这都引起矿床学家对有机成矿研究的兴趣。但是, 人们对于粘土组分和有机物与金属元素的实际状况至今还了解甚少, 本文试图从这一方面作一探讨。

一、样品处理与分析

为了解某些金属元素在沉积物中的地球化学行为, 对沉积物原样进行分析研究的同时, 对不同粒级采取相应的分析研究, 特别是对小于 $2\mu\text{m}$ 的粘土组分用不同方法作了处理, 并分别进行了元素分析和其他分析(表1)。

表1 样品类别及分析处理简表
Table1 brief list for the types of samples and its analysis or treatment

样品类别	处理方法	分析项目	样品数(个)
沉积物	未处理	元素分析	69
粘土 组分 ($<2\mu$)	未处理	元素分析、X衍射电镜	69
	H ₂ O ₂ 处理	元素分析	69
	CHCl ₃ 处理	元素分析	69
(>0.063)碎屑组分	冲洗	实体显微镜、电镜	30

将表1所列4种进行元素分析的干样, 分别称取0.2克用HF-HClO₄酸溶液制成50ml分析溶液, 用电感耦合高频等离子体发射光谱(ICP-AES)法进行元素测定。其特点是速度较快, 样品用量较少, 灵敏度较高。

X衍射分析用铜靶, 镍滤波; 制片用定向片法, 测定粘土组分的粘土矿物及少量非粘土矿物。

二、金属元素含量与水深的关系

将元素分析资料按水深由浅而深作图 (图 1、2、3), 从图中明显地看出, 大部分金属

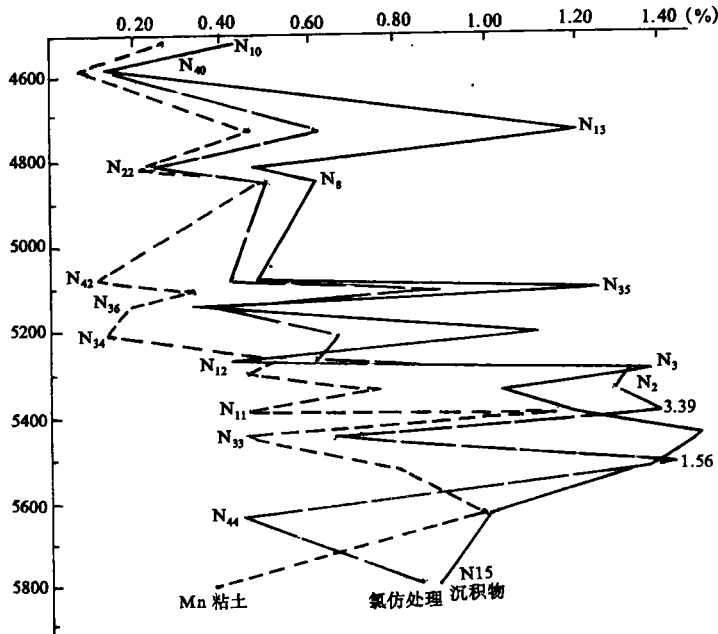


图 1 Mn 在沉积物、粘土及氯仿处理后含量随深度变化

Fig.1 Content of Mn in sediments, clat, as well as samples after treating with chloroform, varies with the water depth

表 2 不同类型大洋沉积物中的元素含量

Table 2 Content of elements in ocean sediments for different types

样品数	红粘土		钙质软泥		硅-钙质软泥	
	含量范围	平均值	含量范围	平均值	含量范围	平均值
Al	4.97—9.43	7.48	1.39—5.01	2.84	4.93—9.54	6.58
Mn	0.32—1.55	1.09	0.13—0.62	0.33	0.16—1.26	0.71
Ca	0.58—4.01	2.19	24.51—53.83	42.56	2.00—12.03	5.63
Mg	2.01—4.27	2.81	0.62—1.66	1.06	1.67—4.77	3.16
Fe	4.22—10.33	6.87	1.08—10.77	3.99	3.18—8.15	6.49
Ti	0.37—0.59	0.48	0.09—0.32	0.22	0.28—0.86	0.51
B	0.034—0.067	0.041	0.031—0.047	0.035	0.028—0.100	0.053
Ba	0.030—0.214	0.115	0.043—0.185	0.111	0.050—0.224	0.153
Sr	0.016—0.031	0.023	0.036—0.068	0.045	0.015—0.072	0.034
Cu	0.029—0.076	0.045	0.013—0.032	0.010	0.023—0.067	0.042
V	0.013—0.020	0.016	0.010—0.012	0.011	0.010—0.018	0.015
Y	0.015—0.042	0.025	0.008—0.011	0.010	0.011—0.040	0.023

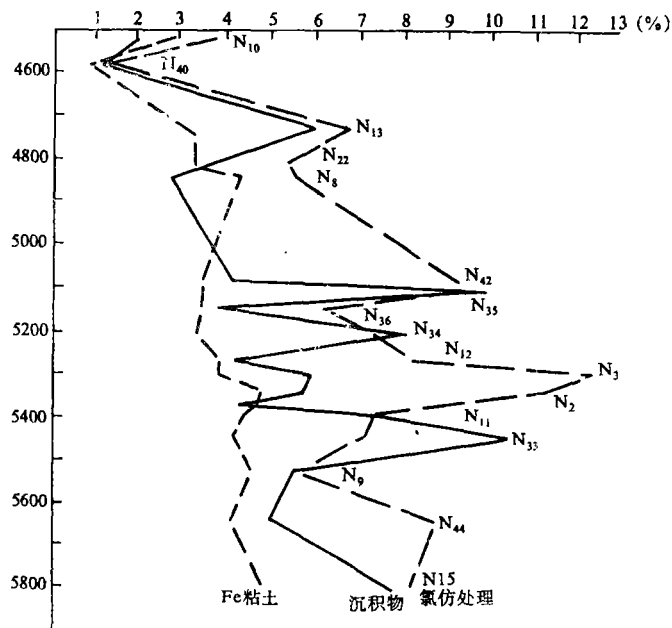


图 2 Fe 在沉积物、粘土及氯仿处理后含量随深度变化

Fig. 2 Content of Fe in sediments, clay, as well as samples after treating with chloroform, varies with the water depth

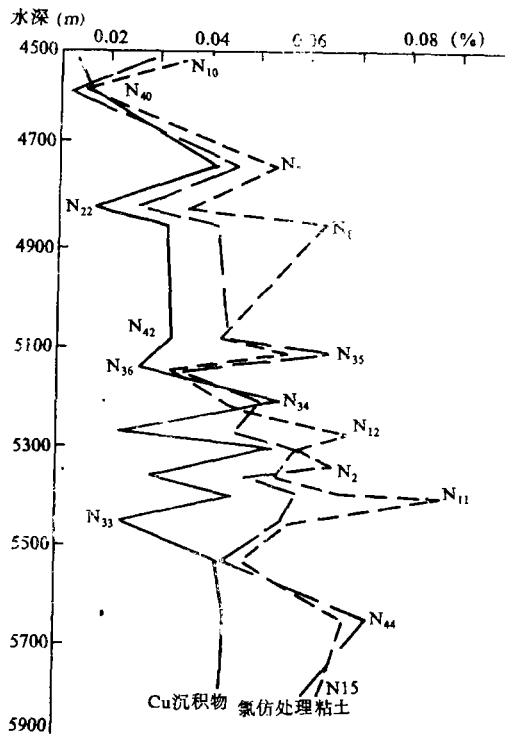


图 3 Cu 在沉积物、粘土及氯仿处理后含量随深度变化

Fig. 3 Content of Cu in sediments, clay, as well as samples after treating with chloroform, varies with the water depth

元素含量随深度增加，其中增加的趋势在沉积物原样中显得更为明显。在未处理的粘土组分中，增加的数量较小。这种变化不仅受其来源的影响，也与沉积物类型有关（图4）。沉积物类型不同所含 Ca、Al 的量不同，从钙质软泥→硅质软泥→红粘土，Ca 依次明显减少、Al 依次明显增加，其他金属元素含量也随沉积物类型的不同而变化（表2）

从表2看，除 Ca、Sr 外，大部分金属元素（如 Al、Mn、Mg、Fe、Li、B、Ba、Cu、V、Y）依钙质软泥-硅质软泥-红粘土顺次增加。

大部分金属元素含量与锰结核丰度的变化趋势基本一致，在水深4000—6000m 的深度范围，内它们的含量都有增加的趋势^①。

三、沉积物中金属元素含量与粘土组分、有机质含量的关系。

当观察金属元素含量在沉积物原样品与粘土组分中的变化时，发现 Cu、Li、Cr 等元素

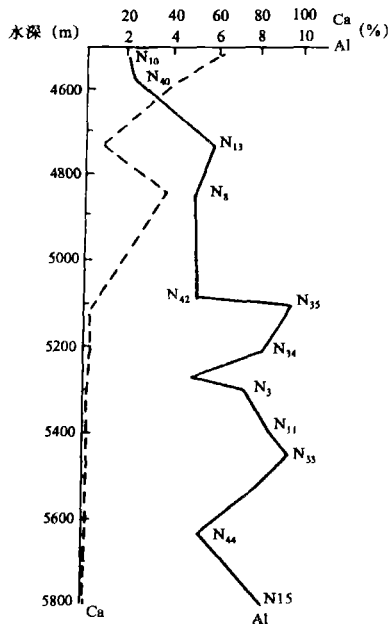


图4 Ca、Al 含量随深度的变化
Fig.4 Contents of Ca and Al, vary with the water depth



图5 金属元素在粘粒中和沉积物中的变化
Fig.5 Changes of metallic elements in clay fractions or sediments

含量在粘土组分中显然比在沉积物原样中高，而 Mn、Fe 等元素一般在粘粒中比在沉积物原样中低，这种现象在水深较浅处不太明显，向深部就显得特别明显（图1、2、3、5）

上述现象说明，在北太平洋沉积物中某些金属元素的含量受粘土物质的控制，至于 Mn、Fe 元素含量出现相反的现象，是因为 Mn、Fe 元素除存在于粘土粒级中外，主要存在于大于 2 μ m 的碎屑中。用实体显微镜观察 >0.063mm 粒级碎屑组分，发现部分样品中含有大量的微锰结核。这种微锰结核含量和锰结核丰度增加的趋势是一致的，即从钙质软泥到

①赵全基等、锰结核与伴生沉积物

硅质软泥到红粘土中锰结核丰度增加, 微锰结核的数量也增加, 而微锰结核中含 Fe、Mn 比含其他金属元素高得多。这正是沉积物全样中铁锰含量高的原因。所以, 去掉较粗的碎屑物和一些可溶性盐后, 在 $<2\mu\text{m}$ 的粘土粒级中, Fe、Mn 含量相对降低, 另一些元素, 特别是其中的稀有元素含量相对升高。显然, 这些金属元素的富集与沉积物中粘土组分和有机质的含量密切相关。部分文献也证明了这个问题。

四、金属元素富集的形式与途径

从沉积物中元素含量与粘土组分含量和有机质含量的相关性, 说明沉积物某些金属元素含量受粘土含量和有机物含量的控制, 为了解不同金属元素受控制的程度, 将不同海区粘土组分中金属元素的含量与沉积物 (已去盐基) 的金属元素含量进行了对比, 分别计算了粘土组分中的元素富集度 (表 3)。^①

表 3 金属元素的富集度对比
Table 3 Ratio of abundance for metallic elements

样品产地 及名称	样品数	平均富集度 (%)				
		Cu	V	Ti	B	Ba
北 太 平 洋 红粘土	14	45	29	26	187	53
Si-Ca 软泥	6	45	42	59	99	19
Ca 质软泥	5	96	40	38	96	133
混和	25	62	37	41	127	68

从表 3 的平均富集度看, 不同元素在粘土组分中的富集不同, B 在粘土组分比在沉积物中的含量高出 127%, Ba 高出 68%, Ca 高出 62%, Ti 高出 41%, V 高出 37%; Mn、Fe 等在粘土组分中的富集关系不明显。由此可见, Mn、Fe 等与前列金属元素的存在形式有别。

从上述粘土组分中金属元素含量的变化与有机物含量的明显相关, 说明粘土矿物不仅是海洋沉积物中某些金属元素富集的重要载体, 而且也是有机物富集的重要载体。但金属元素在粘土组分中的富集程度不同, 说明它们的富集形式不同。

由于有机质的存在, 大大提高了一些元素的迁移能力, 对于这些元素在水盆地中的聚集起了一定作用, 其迁移机制大致有: 生物直接迁移; 胶体迁移; 与有机酸成溶解的金属-有机络合物进行迁移; 有机质的存在将产生还原环境, 并促使一些变价元素由高价还原成低价状态, 从而增加了该元素成溶液搬运的能力。

在局限海盆有机质的存在引起缺氧、还原有机质菌解, 同时在海水的低温高压等新的物理化学条件下开始被海解, 大量矿物物质被溶出逐步积累或富集在海盆底水中, 这种含有高浓度成矿元素的底层水, 由于海流等物理化学条件的变革, 旧的平衡被破坏, 新的平衡建立, 可能形成海底矿床。国内外大量资料证明有机质本身就能高度富集某些金属元素, 包括

^①林茂福等, 南黄海沉积物中有机粘土复合体。

生命活动过程中的吸收作用、石化有机质对成矿元素的吸附作用及生物分解产物对金属元素的聚集作用。特别是不同种类微生物生长繁殖造成的氧化还原环境,以及微生物对金属-有机络合物的有机部分的代谢作用,都能使一些金属富集,为富含铁、钴、镍的深海锰结核创造了条件。经研究,海洋沉积物中、特别是大洋沉积物中的有机物主要来源于海洋生物分解的产物,并形成层间结合的有机粘上复合体,这种复合体是有机物与粘上矿物相互作用并以化学键结合的产物^[1]。当除去粘土组分中结合型有机物后,粘土组分中金属元素的含量发生几种变化:大部分金属元素的含量随之降低;少数金属元素变化不大,甚至增加(图1、2、3)。为了表达用氯仿(CHCl_3)处理样品除去结合型有机物时,样品中金属元素所失去的量,引进抽出率的计算公式:

$$\text{某金属元素抽出率} = \frac{\text{处理前该元素含量} - \text{处理后该元素含量}}{\text{处理前该元素含量}} \times 100\%$$

用上式将北太平洋粘土组分中的抽出率计算(表4)。

表4 金属元素抽出率对比
Table 4 Rate of extraction for metallic elements

样品产地及名称		样品数	平均抽出率(%)			
			Cu	V	Ba	Y
北太平洋	红粘土 ($<2\mu$)	14	4	2	45	10
	Si-Cu 软泥 ($<2\mu$)	6	6	8	41	8
	Ca 质软泥 ($<2\mu$)	5	24	11	31	9
	混合	25	11	5	39	9

从表4看,当除去结合型有机物后,北太平洋样品中金属元素含量都降低。

除去结合型有机物而使样品中金属元素含量降低的现象表明,结合型有机物和金属元素是有机粘土复合体的不可分割的组成部分,有机物和金属元素同时被除去,说明它们是键合在一起的。抽出率的高低表示有机物键合金属元素量的多少。当除去有机物后有的金属元素反而升高,说明这种元素的大部分并未随之除去,也说明它们大部分不是键合的,而是以其他形式存在,北太平洋的Fe、Mn元素就是这样。

同一样品中不同元素的抽出率也各有差异。如北太平洋样品中元素抽出率的顺序是 $\text{Ba} > \text{Cu} > \text{Y} > \text{V}$ 。

综上所述,海洋沉积物中金属元素富集的形式是多种多样的,有通过粘土复合体的富集,也有碎屑形式的富集。不同的金属元素其富集形式和富集程度都是有差别的。但较普

[1] 林茂福等,南黄海沉积物中有机粘土复合体

遍、较重要的富集形式是沉积物中有机粘土复合体对金属元素的富集。在水介质中其形成过程是: 有机物与金属离子作用形成有机金属络合物, 这种络合物在运动过程中与悬浮着的粘土矿物(胶体分散矿物)相互作用逐渐形成有机粘土复合体; 这种复合体在水介质中迁移, 随着海水介质环境等条件的变化则发生“交联”而凝聚, 进而沉积于海底沉积物中。正是由于复合体的这种沉降, 使得沉积物中金属元素含量变化与粘土组分及有机物含量的变化呈正相关性。

北太平洋沉积物中金属元素除上述的富集形式和过程外, 还受到火山喷发, 海底热液的影响, 使上述规律受到干扰, 故其规律不如近岸海域明显。

收稿日期 1989 年 11 月 2 日

参 考 文 献

- (1) 王成厚, 1986, 锰、铁的分选, 聚集和锰结核的形成, 中国科学 (B辑), 10期, 1100-1108页
- (2) 中国科学院地球化学研究所, 1982, 有机地球化学, 科学出版社, 282-298页。
- (3) 西田史朗他, 1986, ナンバブランケットンビンカン団塊, 地球, V.8N.5, p288-291。

DISCUSSION ON GEOCHEMICAL BEHAVIORS OF SOME METALLIC ELEMENTS IN COMPANION SEDIMENTS FOR MANGANESE NODULES IN NORTH PACIFIC

Zhao Quanji Zhou Xilin Zhang Zhuangyu Wang Xiangqin

(First Institute of Oceanography, SOA.)

Abstract

By contrasting the data of elemental analysis to that of water depth, it may be found that most of the contents of metallic elements gradually increase with the increasing depth, except for the contents of Ca and Sr, which decrease inversely, and that changes in types of sediments take place, as well as the abundance of manganese nodules differs from one to another.

By means of analysis of companion sediments in the following items such as contents of metallic elements, constituents of clay, and contents of organic matters, it can also be found that the content of metallic elements is in direct proportion to either the constituents of clay or the contents of organic matters. It can be seen from the analysis of samples each with the same sedimentary grain size that contents of most metallic elements from the clay grade are higher than that in raw samples, and at the same time, the work in comparison of ratio of abundance for manganese nodules with the above mentioned results has been carried

out. It can be seen from analysis of samples treated by different methods that contents of metallic elements in clay, of which the organic matters had been extracted, generally reduce. The phenomena, as stated earlier, show that the clay material is not only an important carrier for the environment of some metallic elements in ocean sediments, but also the carrier for the organic matters enrichment and that since a part of metallic elements is closely bonding with the organic matters so that the conditions for formation of those manganese nodules have been created.