

# 东太平洋多金属结核中的钡镁锰矿

陈建林<sup>1</sup> 张富生<sup>2</sup> 林承毅<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (国家海洋局第二研究所, 杭州 310012)

<sup>2</sup> (南京大学现代分析中心, 南京 210093)

**提 要** 本文通过多种分析手段, 论证了深海结核中钡镁锰矿的存在和它的矿物学特征及其与主要金属元素间的关系, 探讨了影响钡镁锰矿分布的主要因素。是: 与当地的地化环境有关, 氧化还原电位的高低直接影响着钡镁锰矿的形成; Eh 值低的环境有利于它的生成; 阳离子 (如  $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等) 的类质同象又往往造成 Mn 和这些元素成正相关; 弱氧化还原环境并呈半流动态的沉积物液化层有利于  $Mn^{2+}$  迁移, 又是 Mn 聚集的地方, 它为钡镁锰矿生成的理想层位; 后期重结晶作用, 又导致部分非晶质转化成钡镁锰矿; 超微生物对深海锰结核——锰质核形石乃至钡镁锰矿的生成起着建造者的作用。认为: 在选择冶炼时, 以选择表面粗糙或半粗糙型结核为最佳矿样。

**关键词** 东太平洋 多金属结核 钡镁锰矿

**第一作者简介** 陈建林 男 53 岁 高级工程师 海洋沉积矿物学

不少研究者对 Tod. (钡镁锰矿, 以下同) 在大洋结核中的存在、分布特点、形成地球化学环境以及晶体结构等都作了许多有益的研究, 包括陆上 Tod. 和人工合成 Tod.。笔者即从这一角度出发, 对大洋底多金属结核中的 Tod. 作粗浅的研究。

## 1 钡镁锰矿的研究概况

从 1873 年英国“挑战者号”在大西洋首次发现锰结核以来, 人们对多金属结核的研究工作已有了很大的进展, 并在探讨结核分布规律的同时, 注重于结核形成环境及生长机理的研究, 而结核内部构造和矿物成分的研究又是其中不可缺少的重要内容。许多分析资料表明, 存在于洋底结核中的重要锰矿相是 Tod.、钠水锰矿和  $\delta$ - $MnO_2$ , 前者结晶程度相对比后两种为好, 而且它和 Mn、Cu、Co、Ni 密切相关。对此不少研究者试图从多方面论证深海多金属结核中 Tod. 的存在。

陆上锰矿床的 Tod. 曾有报导, 例如日本 (1934) 的 Todorokite, 矿床中锰矿物被认为是 Tod.。古巴、美国以及其它国家也都把具相应 X 射线衍射谱线的矿物定为 Tod.。G. Frenzel<sup>(6)</sup> 在《The Manganese Ore Minerals》一文的“Todorokite”一节中对钙锰矿 (亦称 Tod.) 的物理特征、结构及热化学等也作了阐述<sup>(1)</sup>。但由于准确鉴定该矿物的难度较大, 定名上产生很多不一致的看法。如 Giovanoli 等将它定为布塞尔矿, 其根据它是由  $r$ - $MnOOH$  和  $10\text{\AA}$ 、

① Updating of the publication prepared together with P. Ramdogr on the occasion of the 20th International Geological Congress in Mexico, 1956.

收稿日期: 1995-03-10

7 Å 水锰矿组成的混合物<sup>(1)</sup>。然而由于近来高新技术的发展,认为 Tod. 应独树一帜“一旗”,不能与其混为一谈。特别是对深海多金属结核矿物相的分析后,普遍认为 10 Å 相应属 Tod. 相。Burns 等研究者从矿物的纤维状形成、强衍射峰和晶体隧道式结构等方面资料证实 Tod. 的存在。

此外,该矿物相的人工合成也成为试验和研究的对象,并取得了较好的结果。由 Buser (1954) 合成的锰矿物和太平洋中结核的 10 Å 矿物相很相似。瑞典的 Torgny A. M. Mellin (1981)<sup>(2)</sup>在 10 Å 水锰矿的人工合成上也取得了进展。虽然国际矿物协会采用“布塞尔矿”(buseritè) 这一名称,然而多数学者则用 Todorokite 对 10 Å 锰矿相的定名。

## 2 钡镁锰矿的鉴定分析

从事深海多金属结核矿物学研究的学者无一不认为,结核中矿物的研究难度较大,其主要原因就在于:一是矿物结晶很差,二是矿物极其微细。因此,笔者在分析过程中,运用了多种手段综合鉴定,以达到相对较好的结果。

### 2.1 矿相显微镜下特征

显微镜下观察及测试内容主要包括矿物的光性特征、反射率、显微硬度、结晶程度及分布特点。

在普遍鉴定十几块结核光片的基础上,精心选择代表结核表面三大特征类型的光片作进一步研究。它们是 357 号 r 型扁椭球状结核、615 号 S 型不规则状结核和 430 号 S+r 型扁球状结核。其结果在 r 型和 S+r 型(下部)壳层中 Tod. 集合体比 S 型结核相对富集,单晶极细小,约 0.2—0.5 μ (有的甚至更小)。有文献指出 Tod. 单晶呈纤维状和鳞片状<sup>(1,3)</sup>。我们用透射电镜发现 Tod. 单体呈沿 b 轴延伸的纤维状,直径 3—10 μm。其三连晶呈交叉的格架状,交角为 120°,图版 I-4。Tod. 三连晶的选区电子衍射花样图版 I-5。其 d (Å) = 2.46(很强)、1.42(强)、1.23(弱)。经能谱分析只含 Mn 和 Ca,对其计算结果(以含 12 个氧计算):

元素	重量 (%)	氧化物重量 (%)	原子价	原子比
Ca	6.378	8.923	2	0.847
Mn	57.554	91.077	4	5.576
O	36.068	/	2	12.000

矿物集合体形状多为薄层状和条带状。光性特征:矿物异向性强,反射力随方向不同而改变,反射色亮灰白-灰,表明 Tod. 非均质性显著。反射率和显微硬度总的特点是:r 型比 s 型高,亮带比暗带高(表略),这与其它研究资料较为接近<sup>(4)</sup>。有意义的是它们反射率的高低依次为 r 型 > s+r 型(其中下半部 r 型又大于上半部 S 型) > S 型,这反映结晶程度由高向低、晶质矿物含量从多到少变化之特点。

照片以下 5 张(图版 II-5)分别为锰结核标本外形—中倍光学反光显微镜下结核的内部

构造—高倍油浸反光显微镜下 Tod. 分布特征—钡镁锰矿三连晶—钡镁锰矿三连晶的电子衍射花样<sup>①</sup>。

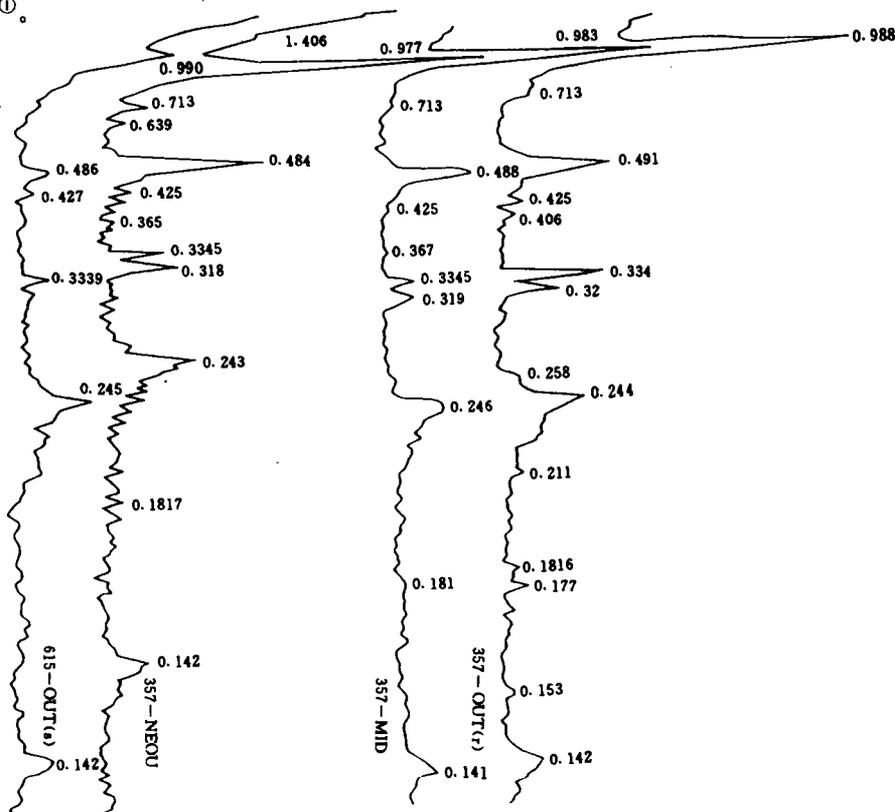


图 1 多金属结核 X 光射线衍射图谱

Fig. 1 The x-ray diffraction spectrum of the polymetallic nodules

2.2 X 光射线衍射分析与晶胞参数的测定

在光片观察基础上，有针对性地挑选在镜下观察到结晶较差和相对偏好的样品，作部分取样分析。这些分析样包括 CC 和 CP 区三种结核外壳层、中间层及近核心的粉末样，每样厚度一般为 2 mm，共 15 个样。分析结果图 1, 2。它们是由 15 个分析样中精选出来的具有典型代表性的衍射谱。不难看出，所有衍射图谱峰都很弥散，背底高。说明矿物的结晶程度都很差，矿物成分细小，并存在许多无定形成分。但其中除个别脉石矿物如石英之衍射峰较高外 (0.3345 nm, 0.4267 nm, 0.1817 nm)，另一种矿物的几条强线峰尖锐突出：0.99 nm(100)，0.48—0.49 nm(40)，9,245 nm(30)，0.142 nm(16)。经辨认，它们与钡镁锰矿的重要强线之  $\alpha$  值一致。同时，上述衍射峰特点与国内外许多研究资料中根据 X 光射线衍射峰  $\alpha$  值对 Tod. 的定名也是相同的<sup>[1,4,5]</sup>。

G. Frenzel(1956,FRG)对陆上锰矿石矿物的研究中指出,Tod. 的 X 光射线衍射谱  $\alpha$  值为 9.6 Å 和 4.8 Å (即 0.96 nm, 0.48 nm)<sup>[6]</sup>。这表明,大洋结核中不仅存在有 Tod., 而且还

① 由南京大学现代分析中心透射电镜室张富生分析

是最重要的一种锰矿物。

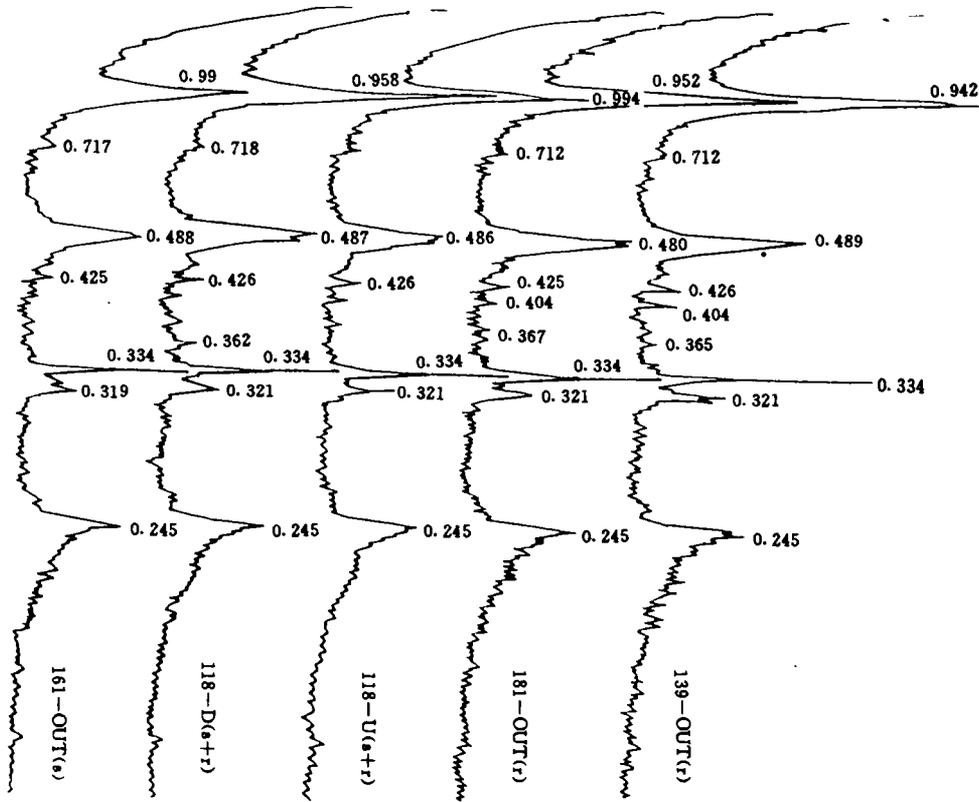


图2 多金属结核X光射线衍射图谱  
Fig. 2 The x-ray diffraction spectrum of the polymetallic nodules

晶胞参数测定：矿物的晶体结构决定了矿物的物理化学性质、形态大小。本文以分析项目齐全的357号样品作晶胞参数测定的对象，X光衍射谱见图。测试方法：用标准Si粉作标准，对测定值进行校正后，用最小二乘法进行计算处理，得晶胞参数值，即三棱长与夹角： $a=0.9765(4) \text{ nm}$ 、 $b=0.2848(5) \text{ nm}$ 、 $c=0.9627(3) \text{ nm}$ 、 $\beta=92.27^\circ$ 。此值与陆上Tod. 资料比较接近（表1）。由上可知，b轴最短。有的研究者通过电子衍射图象观察后进一步指出：Tod. 是沿b轴伸长的隧道式晶体结构<sup>(1)</sup>，因此不难理解Tod. 的结晶习性总以纤维状和针状出现。

### 2.3 红外光谱分析

作红外光谱分析的样品有118号、127号和161号结核之不同壳层试样（已经X光衍射

表1 矿物晶胞参数测定值对比表\*

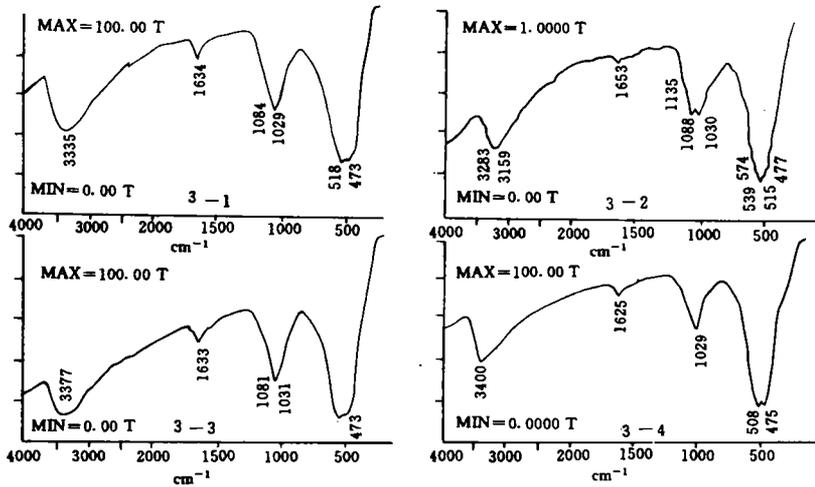
Table 1 Contrast table of cell parameters

参数 样品**	a	b	c	$\beta$
1	9.765 Å	2.847 Å	9.627 Å	92.27°
2	9.75 Å	2.849 Å	9.59 Å	90°

\* 由杭州大学实验中心测定

\*\* 1. 为本次测定的太平洋锰结核样品

2. Selected Powder Diffraction Data for Minerals published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards U. S. A. 1974.



3-1.161 (S)号 3-2.118上(S)号 3-3.127 (r)号 3-4.118下 (r)号

图3 结核红外光谱吸收峰图 (由冶金部长沙矿冶研究院分析)

Fig. 3 Infrared spectrum of the polymetallic nodules

分析)。红外光谱分析结果有一共同特征,即吸收谱于 $500\text{ cm}^{-1}$ 处都有一强吸收带,而其它少数几个吸收带强度都不及它,见图3。经辨认,强吸收谱是锰氧化物中Mn-O的振动吸收峰,是Tod.的特征谱带,并表明它为结核矿样中的主要成分。

由此可见,物相分析和矿相显微镜鉴定结果很吻合,均指出了Tod.是作为主要锰矿物成分存在于深海结核中。

#### 2.4 电镜能谱与电子探针定量分析

从上述几种手段的分析鉴定知道,357号样最为典型,因此,对该样作进一步分析。

(1) 电镜能谱:目的是通过对晶质锰氧化带微区的观察,以获得晶质锰矿物或其集合体之形态和鉴定矿物的主要化学成分。其结果是,电子显微镜下所见的现象与上述几种方法观察和分析结果一样,锰矿物结晶很差。在放大了一、二千倍图象后仍然难以见到单晶形态,而是呈隐晶质及极为细小的微晶集合体出现。MnO含量高达70%以上,表明晶质带中的矿物为锰矿物。正如有的资料指出的那样,因为结核中的铁相矿物多为非晶质或隐晶质,而等轴晶系的锰矿物又未被发现,因此亮带中的结晶矿物必然为锰矿物<sup>(1)</sup>(据上述分析认为,可能性最大的是钡镁锰矿)。

(2) 电子探针分析:建立在矿相显微镜研究基础上的电子探针分析,则有助于对结核壳

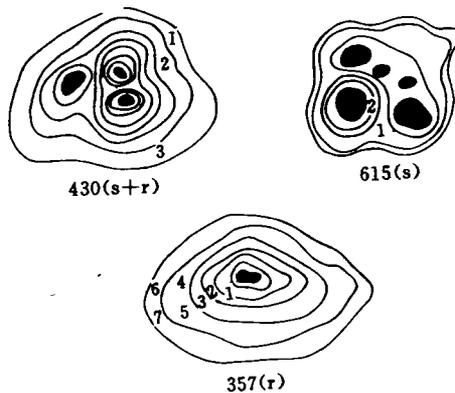


图4 多金属结核电子探针分析点位置示意图

Fig. 4 Analytic location of electron-probe in polymetallic nodules

层中晶质带与非晶质带微区的化学成分变化的进一步了解。分析对象除 357 号样外, 还有 615 号和 430 号样。探针分析点在结核光片中分布位置见图 3。化学成分定量分析见表 2。很明显, 晶质带中 MnO 含量普遍高 (50% 以上), 非晶质带含量低 (25%—37%)。Fe 则相反, 壳层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1%—18%, 暗层普遍高:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5%—20%。但由内向外 Mn 和 Fe 以及 Cu、Co、Ni 含量变化规律不明显, 它们的含量仍然与结核表面结构类型有关, 即 S→S+r→r 型 MnO 含量依次变高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  依次减低。电子探针分析结果不仅表明了结核的生长和间断交替进行, 还表明晶质带中的晶质矿物主要为 Tod.

### 3 钡镁锰矿的分布特征

Tod. 在多金属结核中的分布特征以及富含程度在不同海区是不一样的。即使在同一地区的不同类型结核甚至同一结核的不同部位和构造类型也都存在很大的差异。

#### 3.1 钡镁锰矿分布与结核表面特征关系

X 射线衍射图谱比较有规律地反映了这样一种现象: 尖锐高突衍射峰都集中在 r 型结核样中。有意义的是, S+r 型结核上下壳层图谱特征也分别类似于 S 型和 r 型。据统计, Tod. 在核外层和最外壳层衍射强度均属“强线”, 出现频率达 100%。S 型最差, “强线”出现频率为零。S+r 型界于二者之间, 衍射强度“强”与“中”各占 50%。内壳层分析结果 r 型同样好于 S 型。此外, 结核中其它锰矿物相 (钠水锰矿,  $\delta\text{-MnO}_2$ ) 衍射强度都远不及 Tod.。这种现象至少可以表明, 在粗糙型结核中, Tod. 比其它锰矿物相结晶好、含量高。它与镜下观察结果较为一致, 在主要为 Tod. 分布的 r 型结核壳层中 (光片), 平均反射率 15.82%, 反射色呈亮灰白色。而在  $\delta\text{-MnO}_2$  含量增加、Tod. 含量减少的 S 型结核光片上, 反射率平均值只为 8.6%, 反射色以灰色为主。

表 2 结核电子探针定量分析表 (%)

Table 2 Electron-probe analytic data

样品号	分析位置	SiO <sub>2</sub>	NaO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
357(r)1	亮层	2.68	6.35	8.66	17.94	1.36	51.56	0.06	1.87
2	暗层	9.01	1.38	6.00	4.54	20.26	32.93	0.34	11.31
3—(1)	亮层	2.13	3.30	5.16	11.06	0.00	54.11	0.12	3.54
3—(2)	亮层	4.00	2.25	6.75	12.09	0.00	52.21	0.18	3.54
4	暗层	10.96	2.17	9.02	10.06	5.08	37.30	0.46	8.72
5—(1)	亮层	2.19	3.85	2.15	8.65	0.00	55.11	0.03	2.39
5—(2)	亮层	1.33	4.09	2.51	11.56	0.00	54.45	0.04	2.39
5—(3)	亮层	0.24	5.24	1.16	10.9	0.00	53.52	0.04	2.39
6	暗层	9.19	1.44	5.11	3.19	7.79	24.56	0.17	6.78
7	亮层	0.41	4.42	3.52	10.14	0.00	51.88	0.00	2.88
430(S+r)1	上壳亮层	8.27	0.95	4.25	2.76	15.14	27.14	1.66	10.30
2	核外壳层	7.64	0.51	10.06	12.33	1.56	36.34	0.32	0.80
3	下壳亮层	2.14	0.50	11.30	14.20	0.13	33.10	0.13	13.39
615(S)1—(1)	外壳亮层	4.19	3.34	1.95	2.41	13.57	36.77	1.65	4.09
1—(2)	外壳亮层	4.94	2.42	2.35	3.54	16.28	33.05	1.75	4.09
2—(1)	核外壳层	5.54	2.63	2.00	1.77	18.11	28.60	1.62	10.01
2—(2)	核外壳层	6.01	1.29	2.46	1.63	17.83	31.28	1.68	10.01

样品号	分析位置	CaO	CoO	K <sub>2</sub> O	NiO	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Σ
357(r)1	亮层	2.26	0.86	1.59	1.79	0.70	0.00	0.00	97.38
2	暗层	2.57	2.15	0.83	1.25	0.70	0.07	0.58	93.92
3—(1)	亮层	2.32	0.44	1.29	2.54	3.51	0.00	0.28	89.80
3—(2)	亮层	2.32	0.44	1.29	2.54	3.51	0.00	0.28	91.40
4	暗层	3.33	0.60	0.71	2.59	2.55	0.00	0.91	94.46
5—(1)	亮层	1.76	0.03	1.83	1.92	2.52	0.00	0.11	82.54
5—(2)	亮层	1.76	0.03	1.83	1.92	2.52	0.00	0.11	84.54
5—(3)	亮层	1.76	0.03	1.83	1.92	2.52	0.00	0.11	81.11
6	暗层	3.27	0.00	1.66	1.60	1.96	0.00	0.37	67.09
7	亮层	2.58	0.23	0.92	3.99	2.66	0.05	0.43	84.11
430(S+r)1	上壳亮层	5.78	3.41	0.82	0.61	0.54	0.00	0.90	82.53
2	核外亮层	5.17	1.12	2.03	2.97	3.24	0.79	0.23	85.11
3	下壳亮层	1.43	0.46	0.59	5.63	5.14	0.00	0.32	88.46
615(S)1—(1)	外壳亮层	5.77	2.38	0.62	1.14	0.56	0.01	0.89	79.34
1—(2)	外壳亮层	5.77	2.38	0.62	1.14	0.56	0.01	0.89	79.79
2—(1)	核外亮层	5.82	4.45	0.57	0.29	0.27	0.01	0.36	82.05
2—(2)	核外亮层	5.82	4.45	0.57	0.29	0.27	0.01	0.36	83.96

由地质矿产部南京地矿所测试

有资料认为, Tod. 在结核内层要比外层含量高、结晶好。但从我们所做的工作看, 这现象不明显, 主要与结核表面结构类型有关。

### 3.2 钡镁锰矿分布与壳层构造类型关系

对于同一个结核, Tod. 在各壳层内的分布很不均匀。确切地说, 它与构造类型关系较大。结晶好、反射率和 Mn 含量高的部位, 也就是 Tod. 分布比较集中的地方, 一般常见于层纹状构造、致密状构造和斑杂状构造的壳层中。而球粒状构造, Tod. 含量少、结晶差, 并以  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 为主。前三种构造类型多在埋藏结核中和半埋藏型结核之下部。应该指出的是, 无论何种类型结核, 带状或放射状裂隙都可成为 Tod. 的富集场所。

### 3.3 钡镁锰矿分布与结核所处区域及地形关系

不同调查区, 由于地形的差别, 如深海平原、海山及斜坡上的锰结核, 其内 Tod. 含量明显不一, 深海平原区的高于海山区的。CC 区和 CP 区相比, 前者地形相对平坦, Mn 含量明显高于 CP 区, MnO 含量常见 50% 以上。而 CP 区 MnO 多在 30% 左右, 个别达 52%<sup>[7]</sup>。Fe 含量分布特点与 Mn 相反, 即 Mn 高(或低)的结核, Fe 则低(或高)。化学成分上的差异(特别是 Mn), 必然造成矿物成分含量上的不同, 也就是说 CC 区多金属结核中的 Tod. 含量高于 CP 区。

## 4 对若干问题的认识

### 4.1 洋底沉积环境对多金属结核乃至 Tod. 生成的影响

结核是形成于沉积作用十分缓慢的氧化环境中。多金属结核调查区位东太平洋海盆, 而穿越赤道、通过莱思群岛向东流去的南极底层流流经本区, 对结核的形成提供了最基本的氧化环境条件。虽然结核的生成机制是一个十分复杂的问题, 但有一点可以肯定, 即当地环境中的氧化还原电位(Eh 值)的高低是至关重要的因素, 并对 Tod. 的形成起着直接的影响作

用。朱而勤在《大洋锰结核矿物学》中指出, Tod. 晶体结构与锰钼矿相似, 呈隧道式 T(3,3), 并平行 b 轴延伸, 这种隧道由共棱的  $[\text{MnO}_6]$  八面体三链组成, 且常常出现空位<sup>[1]</sup>。这种现象除了容易造成  $\text{Mn}^{2+}$  与离子半径接近, 化学性质相似的阳离子(主要是  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等) 进行广泛的类质同象, 使  $\text{Mn}^{2+}$  和这些阳离子含量一般成正相关出现外, 也降低了 Tod. 的氧化程度, 也就是说 Tod. 的氧化还原电位要低于结核内其它锰矿物相。因此 Eh 值低的环境有利于 Tod. 的形成。埋藏和半埋藏状粗糙型结核中 Tod. 含量之所以高于光滑型, 是因为沉积物中的 Eh 值低于底层水的 Eh 值之故。例如东太平洋海盆(CC 区) Eh 值比中太平洋海盆(CP 区) 低。前者 Eh 平均值为 459 mv, 后者 Eh 平均值为 473 mv。东太平洋海盆沉积物间隙水 Eh 平均值(432 mv) 又低于其上覆底层水(451 mv), 因此 Tod. 在结晶程度上均相应变高, 含量也相对提高。

#### 4.2 沉积物液化层是 Tod. 形成的重要场所。

粗糙型结核多埋藏在海底沉积物表面以下 10—30 cm 的液化层中, 这里沉积物液化层疏松多孔, 处于流动—半流动状态, 结核容易向三维空间生长。是 Tod. 形成的重要场所。Tod. 形成的前提要有  $\text{Mn}^{2+}$  离子的来源, 而液化层  $\text{Mn}^{2+}$  离子浓度比它以下的半固结层和其上覆的底层水空间要高。从沉积作用看, Mn 和 O、Fe 和 O 的亲合力不同, 前者比后者稳定。Mn 与 Fe 在沉积过程中就发生分离, Fe 在海洋中呈悬浮状态出现, Mn 则可聚集在深海底部沉积物液化层中。哈尔巴赫教授指出, 液化层是一个弱氧化还原环境, 可发生有机炭的分离, 有利于  $\text{Mn}^{2+}$  的迁移, 并向上扩散促进结核中 Tod. 的生成<sup>①</sup>。而裂隙中的 Fe、Mn 物质由于主要是后期重结晶作用结果, 所以一般结晶较好, Tod. 含量高。

#### 4.3 微生物作用对结核的影响

经我们应用高分辨率的透射电镜及扫描电镜观察, 并得到南京大学地科系古生物专家的鉴定, 发现太平洋锰结核具有锰质核形石的特征<sup>[8]</sup>, 其包壳成分为叠层石。所谓光滑型和粗糙型结核, 是由于叠层石的种类的不同所致, 而叠层石则是由新近发现的超微生物化石(中华微放线菌和太平洋螺球孢菌) 堆积而成的。因此超微生物的活动对结核乃至 Tod. 的生成起的作用。

上述多金属结核的矿物学研究告诉我们, 从经济价值(有用金属元素含量)考虑, 在选择冶炼时, 以选择表面粗糙和半粗糙型结核为最佳矿样。

#### 参 考 文 献

- [1] 朱而勤. 大洋锰结核矿物学. 山东大学出版社, 1987, 25—80, 138—135.
- [2] Torgnr, A M Mellin. Structural of Synthetic Manganate and Iron Compounds; Implications for Geochemistry of Marine Ferromanganese Deposit. Maringeologiska Institutionen Sweden, 1981.
- [3] 单连芳. 太平洋中部多金属结核岩石、矿物和地球化学特征的研究. 海洋地质与第四纪地质, 1991, 11(增刊).
- [4] 单连芳. 几个不同产地铁锰结核的研究. 海洋地质与第四纪地质, 1984, 4(1):.
- [5] 程广芬等. 大洋底锰结核. 地质出版社, 1981, 36—40.
- [6] G Frenzel. The Manganese Ore Minerals, 1956, Updating of Publications Prepared together with P Ramdohr on the Occasion of the 20th. International Geological Congress in Mexico. 75—77.
- [7] 陈建林. 中太平洋海盆锰结核之初步研究. 海洋学报, 1990, 12(6).
- [8] 边立曾. 核形石的分类及生态研究. 古生物学报, 1988, 12(5).

① 哈尔巴赫海底矿产研究. 哈尔巴赫教授讲学汇编, 增刊/87HDD, 地矿部海洋地质所.

## The Todorokite in Polymetallic Nodules in East Pacific Ocean

*Chen Jianlin*<sup>1</sup> *Zhang Fusheng*<sup>2</sup> *Lin Chengyi*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012)

<sup>2</sup> (Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

### Abstract

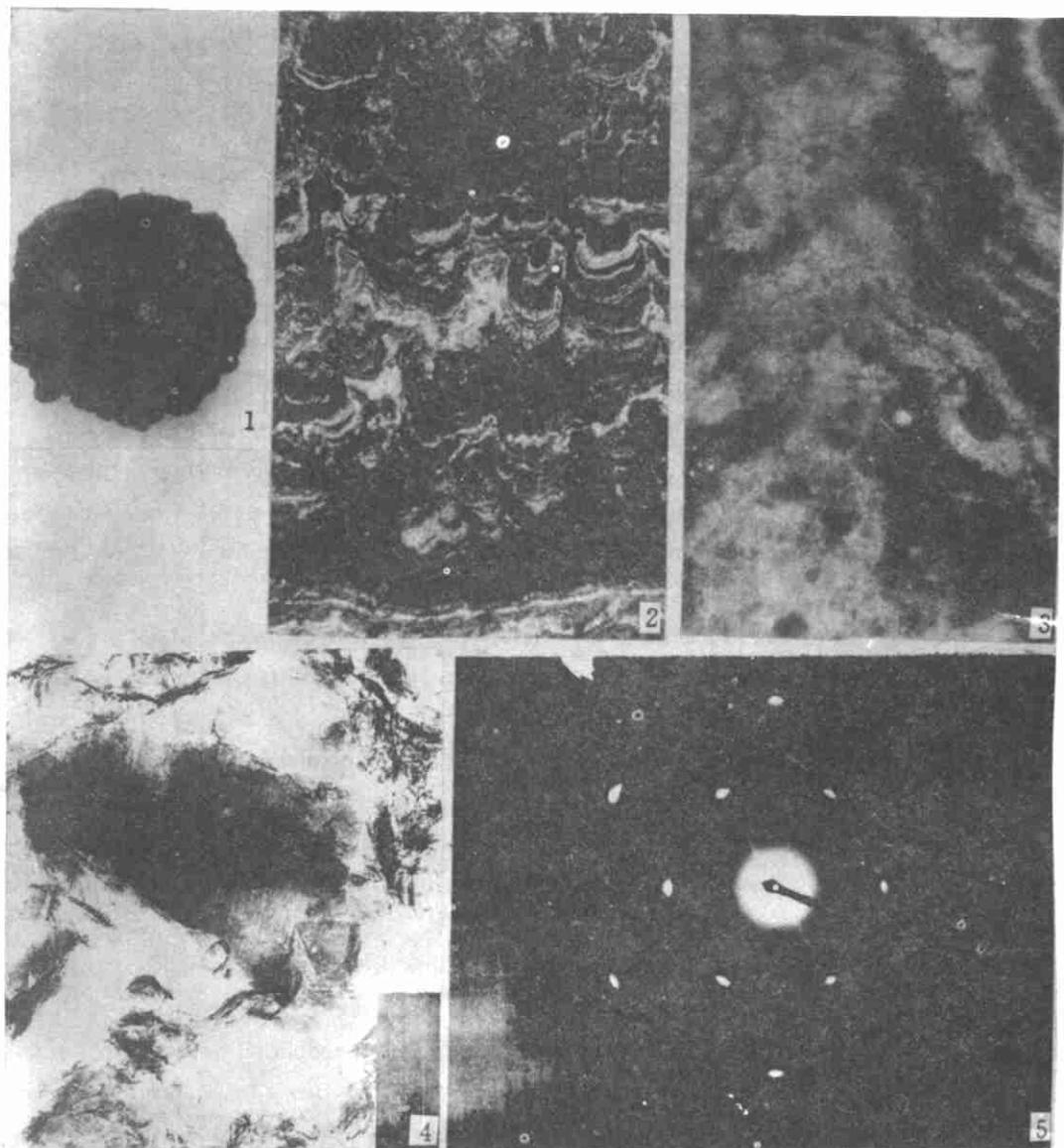
The reasearch area of polymetallic nodules is located between Clariion Fracture and Cliperton Fracture, where polymetallic nodule resources are most abudant. The authors have investigated in this area for many times, and have obtained a lot of materials and samples. The todorokite existing in nodules as the most useful manganese mineral is in a close relationship with many metallic elements. To analyse the distribution of todorokite and its relative factors is meaningful for probing into the nodules' formation mechanism. For its poor crystallinity and tiny grain, to identify todorokite is very difficult. By all sorts of analysis methods, the authors tried to prove the existence of todorokite, to study its mineral features and the relationships among its main metallic elements, and then to provide scientific basis for ore dressing and metallurgy.

The study result reveals: 1) There exists todorokite in marine nodules that act as the most important manganese mineral phase. Its optic characteristic, x-ray diffraction analysis data and cell parameters are close to those of manganese. Infrared analysis also show typical todorokite spectrums. Electron microscope analysis suggests that the manganese in crystallizing band is mainly todorokite and its Mn, Cu, Ni contents are higher than those in amorphous band. 2) The todorokite content in coarse-surface nodules in deep-sea plain is often richer than that in smooth-surface nodules found in seamount. Todorokite is abundant when the substratum structure is laninar, compact, or taxitic.

The paper suggests that the factors causing todorokite distributed in such a way are mainly related with the local geochemical environment. The reduction-oxidation potential value is a direct factor which affects the formation of todorokite. The low reduction-oxidation potential is helpful. The isomorph of some metal elements such as Mn, Ni, Cu, Zn, is positively related to manganese. The slight reduction-oxidation environment and peneliquid substratum are an ideal horizon which is favourable not only to the migration of the Mn ion, but also to the accumulation of Mn. The metal elements engendered by dissolution of the living beings can promote the formation of manganese noudules. Recrystalization also changes a part of amorphous body into todorokite.

Based on the study of the nodules' mineralogy, it is suggested that the best mineral resource for ore dressing and metallurgy is rough-surface nodules and semi-rough-surface nodules.

**Key words:** East Pacific ocean polymetallic nodule todorokite



图版说明 图版 I-1. 菜花状锰结核外形 图版 I-2. 锰结核内部构造×160 图版 I-3. Tod. 集合体(灰白色)分布特征×1250 图版 I-4. 钙锰矿(铁锰矿)三连晶交叉的格状状, 交解 120°, 透射镜×7.3 万 图版 I-5. ×钙锰矿(铁锰矿)三连晶的选区电子衍射在样