

# 大洋多金属结核的成矿作用和模式

张宏达<sup>1</sup>, 汪 珊<sup>2</sup>, 武 强<sup>1</sup>, 吴 琳<sup>3</sup>, 李向全<sup>4</sup>

(1 中国矿业大学, 北京 100083; 2 中国地质科学院 水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061;

3 中国地质大学, 北京 100083; 4 同济大学, 上海 200092)

**摘要:**以成矿作用反应场中的成矿物质和成矿环境为切入点, 指出洋底水-沉积物界面附近形成了金属全、碱性全和氧化全的成群带以及矿物的沉析带; 溶解态成矿金属的存在形式除 Fe 主要呈高价态外, Mn、Cu、Ni、Co 均呈低价态; 洋底沉析的矿物有赤铁矿、针铁矿、石英、硅酸盐类和碳酸盐类矿物。成矿溶液中存在富含 Mn、Fe 的胶体和微粒, 其 Mn、Fe 含量比溶解态的高出百倍至千倍, Cu、Ni、Co 含量也以增高为主。南极底层流的供氧使表层沉积物均呈浅黄、黄褐、褐色系列色调, 并且成矿溶液呈低温、弱碱性、强氧化环境。在构筑成矿金属运聚和分异的动态模型基础上, 提出了氧化、胶体化学和生物化学是结核生成的作用链, 归纳为以洋底全成群带和矿物沉析带的复合带为背景、胶体化学作用为主导、物理化学作用和生物化学作用叠加的外生成因水下沉析的结核成矿模式。

**关键词:**多金属结核; 全成群带和矿物沉析带; 成矿作用; 成矿模式; 东太平洋

**中图分类号:** P744.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0256-1492(2006)02-0095-08

英国“挑战者”号环球调查于 1873 年在大西洋加里东群岛西南 300 km 处洋底发现了多金属结核(以下简称结核)。自 20 世纪 60 年代, 世界各国投入巨资相继在太平洋开展了结核的调研工作, 我国于 70 至 90 年代也在太平洋开展了工作。尽管人们已经花了大量的人力和物力去研究海底结核, 然而至今对其成矿作用的认识依然论争纷纭。

## 1 结核分布特点及成矿的必要条件

结核主要分布于洋底的平原、丘陵和海山的深水区, 面积为 2.2~3.2 亿 km<sup>2</sup>, 约占大洋总面积的 2/3, 环大陆带是缺失区。结核中蕴藏着丰富的 Mn、Fe、Cu、Ni、Co 等金属资源, 产出部位位于洋底水-沉积物的界面附近, 其下鲜见。结核的主要成分由高价态的 Mn、Fe 的氧化物、氢氧化物组成, 主要锰矿物有 10 Å 水锰矿、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (偏锰酸矿)、7 Å 水锰矿(钠水锰矿)<sup>[1]</sup>, 生长速率为 1~45.2 mm/Ma, 比沉积物的沉积速率低 3 个数量级。结核中的 Mn、Fe 等矿物具有间断分布的特点, 最早的生长期在 18 Ma 以前, 晚的现代仍在生长<sup>[2]</sup>。

根据结核形成分布的基本特点, 其成矿的必要条件可归结为三个方面: 一是具有成矿金属的供源和一定的浓度; 二是具有适宜于成矿作用的环境; 三

是无论哪种物源, 抑或不同形式的成矿金属只有输送到成矿作用反应场才能有效地参与成矿作用。根据结核的产出部位, 成矿作用反应场由界面水(大洋水与洋底沉积物接触处的水)、软泥(表层沉积层—液化层)和软泥水 3 个实体组成<sup>[3-4]</sup>。

查明成矿作用反应场中成矿金属和成矿环境两个成矿要素的属性及其关联外延的影响因素是研究成矿作用的切入点和依据。

## 2 成矿作用反应场中的成矿金属

### 2.1 成矿金属的供源

覆盖于结核上的大洋水是一种多组分的电解质与少量非电解质共存的十分复杂的溶液, 赋存于水中的成分由可溶性盐类、有机物、气体、凝絮状悬浮物的微粒物质组成, 其来源可分为两类<sup>[5]</sup>: 一是外生源, 由大洋外部输入, 包括大陆岩石风化产物经河流搬运和太空宇宙尘埃降落进入大洋的, 海洋生物吸收携带的金属在死亡后释放和沉积物贮存的金属在早期成岩阶段释放再度返回大洋水的; 二是内生源, 由大洋底部输入的物质, 包括洋底岩浆活动引发的海底火山喷发、幔液水和热液携带的金属, 以及大洋水入参与玄武岩发生海解作用萃取的金属, 通过断裂裂缝等通道进入大洋水的。

内外源供给的金属组分在大洋水中经历了混合、弥散和循环等作用, 较难将两者分辨开来, 但可断言均是生成结核的潜在成分。

**基金项目:**教育部科学技术研究重大项目(2004-295)

**作者简介:**张宏达(1969—), 男, 副研究员, 博士后, 从事环境水文地质研究, E-mail: hongdaz@163.com

**收稿日期:** 2005-08-03; **改回日期:** 2005-12-16. 周立群编辑

## 2.2 溶解态成矿金属组分的浓度

现以地理坐标  $8^{\circ}52' \sim 11^{\circ}22.5'N$ 、 $150^{\circ}7.57' \sim 153^{\circ}22.5'W$  范围内的 30 个站位的界面水和 40 个站位的软泥水、软泥的测试资料概括的数值(表 1)为例,揭示其浓度的分布特征:

(1) 界面水中成矿金属组分 Fe、Mn 的主体浓度值为两位数,而 Ni、Cu、Co 的为 1 位数或小于 1,浓度顺序依次是  $Fe > Mn > Ni > Co$  和 Cu;生物成因组分  $P > Si > Ca$ 。

(2) 软泥水中成矿金属组分主体浓度除 Cu 为个位数外均为两位数,浓度顺序依次是  $Fe > Mn > Co > Ni > Cu$ ;生物成因组分  $Si > P > Ca$ 。与界面水同名组分的主体浓度相比,除 Ca 持平和 P 低外,均呈增高。

(3) 软泥的成矿金属组分、生物成因组分的主体浓度和其浓度顺序与软泥水的相同。

(4) 在底层水、界面水和软泥水的垂向上,组分浓度均不同程度地增高,洋底几乎成为所有化学组分的富集带,形成了规模不等的浓度垒。

## 2.3 溶解态成矿金属组分的浓集强度

溶解态金属组分能否沉淀生成固相,可采用集

中系数( $k$ )和水迁移系数( $k_w$ )两个物理量来度量和评估。集中系数( $k$ )系指水中溶解态组分含量与该组分在岩石圈中的克拉克值或研究区沉积层的均值含量之比。若  $k > 1$ ,谓之元素集中, $k$  值愈大则该元素的聚集强度愈大;若  $k < 1$ ,谓之元素分散。水迁移系数( $k_w$ )系指溶解态组分在水的溶解固体量(TDS)中的含量与其所在区沉积层该组分百分含量之比。若  $k_w > 1$ ,谓之迁移(聚集)强度大, $k_w$  值愈大,则迁移(聚集)强度愈大;若  $k_w < 1$ ,谓之迁移(聚集)强度小<sup>[3]</sup>。

研究区成矿溶液中成矿金属组分的  $k$ 、 $k_w$  值远小于 1(表 2),表明溶解态成矿金属在水中的浓集强度均极低,成矿溶液是一种稀金属溶液。

## 2.4 溶解态成矿金属组分存在形式和溶解/沉淀状态

水溶液中溶解态组分以单一离子、络阴离子和复杂的(无机和有机)络合物三种形式存在,而化学测试提供的均是溶解态组分各种形式的一个总量值。本文根据成矿溶液的 19 种化学组分和 pH、Eh、T、TDS 等指标,通过化学热力学计算求解成矿金属组分的存在形式和溶解/沉淀状态。鉴于计算资料冗长,且已另文发表<sup>[6-7]</sup>,故以下主要陈述其计算结果。

表 1 成矿作用反应场中成矿金属组分和生物成因组分的浓度

Table 1 The concentration of metal and biological component in the reactive field of minerogenesis

子系统	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	Ca	Si	P
底层水	30~50 10~160	10~15 5~35	3.5~5.0 2.5~7.5	5~6 4~8	0.25~0.40 0.15~0.50	0.4~0.41 0.38~0.48	3.4~3.6 3.0~3.8	7.5~8.5 4.5~9.5
界面水	50~70 30~90	10~20 10~25	1.1~1.7 1.1~2.6	6~8 2~12	1.5 1.5~4.5	0.42~0.43 0.42~0.45	<10 <10	15~16 13~18
软泥水	50~90 50~120	27~30 16~45	4~6 2~14	15~17 8~28	50~70 50~210	0.43~0.44 0.41~0.47	13~15 12~15	10.4~10.5 10.35~10.65
软泥	5~6 2~7	0.5~0.7 0.2~1.4	0.035~0.04 0.01~0.055	100~200 100~450	0.01~0.012 0.002~0.16	1~10 0.8~70	45~55 10~60	3.8~5.2 1.2~5.6

注:表中分子为金属组分主体浓度,分母为其浓度变动范围;软泥组分的含量单位为%,其他组分的均为 mol/L;底层水是距洋底约 100 m 处采集的大洋水。

表 2 成矿溶液中成矿金属的集中系数( $k$ )和水迁移系数( $k_w$ )

Table 2 The concentration index of metal( $k$ ) and migration coefficient of water( $k_w$ ) in ore-forming solution

金属组分	溶液中金属组分 含量/(mg/L)	集中系数/ $10^{-3}$		水迁移系数/ $10^{-3}$		沉积物中 金属组分 平均含量/%	维若格拉 多夫(1962) 克拉克值/%
		$k_{\text{克}}$	$k_{\text{岩}}$	$k_{w\text{克}}$	$k_{w\text{岩}}$		
Mn	0.004~0.020	0.004~0.02	0.000 5~0.027	0.12~0.59	0.017~0.078	0.754	0.1
Fe	0.035~0.100	0.000 75~0.002 2	0.001 3~0.003 7	0.022~0.063	0.038~0.110	2.735	4.6
Cu	0.004~0.028	0.085~0.600	0.008 3~0.058	2.5~18	0.25~1.7	0.048	
Ni	0.005~0.070	0.086~1.20	0.025~0.350	2.5~3.5	0.74~10	0.020	0.005 8
Co	0.008~0.075	0.44~4.20	0.073~0.680	13~120	2.1~20	0.011	0.001 8

注: $k_{\text{克}}$ 、 $k_{w\text{克}}$ 按克拉克值计算; $k_{\text{岩}}$ 、 $k_{w\text{岩}}$ 按沉积物中金属组分平均含量计算。

(1) 成矿金属组分的存在形式

界面水成矿金属组分:Mn 存在 6 种低价态的组分形式,其中  $Mn^{2+}$  和  $MnCl^+$  占 Mn 总量的 87.51%~90.09%,而  $MnSO_4$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnCO_3$ 、 $Mn(HCO_3)^+$  仅占 9.91%~12.49%;Fe 存在 5 种组分形式,其中高价态的  $Fe(OH)_3$  和  $Fe(OH)_2^+$  占 Fe 总量的 96.16%~97.9%,而  $Fe(OH)_4^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  仅占 2.1%~3.84%;Cu 仅以  $CuCO_3(OH)_2^{2-}$  的形式存在;Ni 存在 6 种组分形式,其中的  $NiCO_3$  和  $Ni^{2+}$  占 Ni 总量的 76.03%~87.21%,而  $NiCl^+$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiSO_4$ 、 $Ni(CO_3)_2^{2-}$  仅占 12.29%~23.97%;Co 存在 2 种组分形式,其中  $CoO(OH)^-$  占 Co 总量的 74.8%~99.02%, $Co^{2+}$  仅占 0.98%~25.2%。

软泥水成矿金属组分:Mn 与界面水的相同,存在 6 种低价态的组分形式,其中  $Mn^{2+}$  和  $MnCl^+$  占 Mn 总量的 65.35%~91.24%;Fe 存在 7 种组分形式,比界面水的增多  $FeCl^+$ 、 $FeHCO_3^+$  形式,其中高价态的  $Fe(OH)_3$  和  $Fe(OH)_2^+$  占 Fe 总量的 97.56%;Cu、Co 存在形式的数量和主要组分形式均与界面水的相同;Ni 存在 7 种组分形式,比界面水的增多  $Ni(HCO_3)^+$  形式,其中低价态的  $NiCO_3$  和  $Ni^{2+}$  占 Ni 总量的 73.32%~90.12%。

(2) 溶解/沉淀状态

计算结果表明,界面水物质成分沉淀生成的矿物有:铁的氧化物和氢氧化物类的赤铁矿、针铁矿;层状和架状硅酸盐类的高岭石、白云母、绿泥石、伊利石和钠长石、钙长石、斜长石、微斜长石、石英;碳酸盐类的方解石、白云石。而铁的其他矿物、锰矿物和硫酸盐类矿物均不能沉淀生成。软泥水中物质成分沉淀生成的矿物与界面水的相同,其差别主要是多数站位的软泥水不能生成方解石、白云石。

2.5 成矿溶液中胶体和微粒的金属组分含量

由上述可知,溶解态成矿金属组分浓集强度极低,是一种稀金属成矿溶液,不能生成高价态的 Mn 矿物。为此,转向研究和查明成矿溶液中的胶体和微粒是否存在或富含 Mn、Fe 金属,但以往未进行测定,故采用以下方法探寻。

将采集的浑浊含有凝絮状悬浮物的成矿溶液样品进行未经过滤膜过滤就酸化和经过滤膜过滤后酸化的两种不同技术处理,测定出两者的金属含量存在显著区别(表 3):前者比后者的 Mn、Fe 含量高近百倍,甚至千倍,成矿金属组分 Cu、Ni、Co 含量测定值既有显著增高或增高较少,又有降低,但其他组分含量则保持在同值水平上。Mn、Fe 的显著增高

含量显然是由成矿溶液中的杂质经酸化后释放到水中的。成矿溶液中存在高含量的 Mn、Fe 的胶体和微粒。另据前苏联研究者曾用超过滤膜过滤了底层洋水、软泥水中的杂质,测定出锰胶体约占 30%<sup>[8]</sup>。由此可见,成矿溶液中胶体和微粒是富含 Mn、Fe 金属的载体,抑或其自身就是由 Mn、Fe 组成的,且远高于溶解态 Mn、Fe 的含量。它们形成的 Mn、Fe 金属流是直接参与结核生成的物质。

表 3 经两种技术处理的成矿溶液金属浓度对比  
Table 3 Contrasting untreated and treated metal concentration in ore-forming solution

样品号	技术处理类别	成矿金属浓度/(mg/kg)				
		Mn	Fe	Cu	Ni	Co
1	未经过滤就酸化	1.0	0.4	0.004	0.002	<0.005
2		1.0	0.2	0.026	0.006	<0.005
3		20	100	0.080	170	2.88
4		0.2	0.2	0.004	0.028	<0.005
5		150	100	0.074	50	9.2
6		2.4	16	0.078	0.02	0.018
7		1.6	0.4	0.012	0.017	<0.005
8		50	275	0.092	0.018	14.5
9		1.2	2.2	0.041	0.092	0.35
10	经过滤后酸化	0.004	0.045	0.028	0.07	0.068
11		0.008	0.05	0.016	0.058	0.04
12		0.013	0.08	0.022	0.04	0.04
13		0.021	0.1	0.011	0.057	0.04
14		0.036	0.055	0.007	0.07	0.045
15		0.022	0.03	0.015	0.025	0.03
16		0.015	0.035	0.028	0.057	0.045
17		0.047	0.055	0.017	0.07	0.045
18		0.028	0.045	0.01	0.045	0.075
19		0.02	0.057	0.022	0.06	0.045
20		0.016	0.07		0.06	0.04

3 成矿作用反应场的成矿环境

3.1 洋底表层沉积物

洋底广泛分布黄褐色、褐色、浅黄系列色调的硅质或钙质的软泥、黏土,沸石黏土分布范围较小,标志其沉积和沉积后均为氧化环境。

3.2 成矿环境指示因子

成矿作用反应场整体上呈低温、弱碱性、强氧化环境;在底层洋水、界面水和软泥水的垂向上呈氧化性渐趋增强、碱性渐趋减弱的变化趋势(表 4);在洋底水-沉积物界面附近形成了氧化垒和碱性垒,氧化垒位于固相软泥一侧,碱性垒位于液相界面水一侧。

表 4 大洋金属结核成矿作用反应场的环境因子基本特征

Table 4 The characteristics of environmental factor in the reactive field of minerogenesis

子系统	T/℃	Eh/mV	溶解氧 /(mmol/kg)	氧饱和度 /%	pH	ALK /(mmol/kg)	C <sub>总</sub> /(g/kg)	C <sub>有机</sub> /(g/kg)
底层洋水	1.42~1.45	410~430	3.8~3.9	49~50.5	7.65~7.80	2.48~2.52	0.041~0.043	0.023~0.027
	1.41~1.48	390~480	3.7~4.1	48~53	7.68~8.05	2.46~2.58	0.040~0.045	0.017~0.037
界面水		410~450			7.60~7.95		0.04~0.05	0.03~0.035
		400~460			7.65~7.90		0.02~0.08	0.02~0.04
表层软泥		460~490			7.3~7.5			0.35~0.40
		370~520			6.9~8.1			0.20~0.50
软泥水							0.43~0.46	0.28~0.30
							0.37~0.55	0.27~0.35

注：表中分子为主体值，分母为变动幅度。

3.3 底层流及其流速

自新生代以来南极冰盖形成并扩大,在结冰过程中释放的盐分导致洋水盐分增高,密度增大。由南极形成的富氧、低温、高密度洋水在重力作用下沉入底层,并在水平压力驱动下朝向密度低、温度高的方向作水平运动,其流动方向和途径见图 1 所示。在其流经的海域水温降低,溶解氧和养分增多,南极底层流营造了洋底氧化环境。由于南极冰盖的扩大和收敛,导致底层流呈幕式发生及其流速的增降变化。

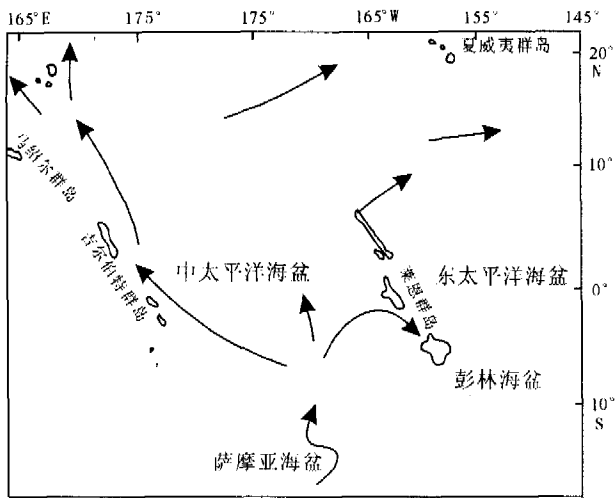


图 1 南极底层流流向示意图

Fig.1 Antarctic underflow direction sketch

研究表明,中新世至第四纪期间存在多次沉积间断,且沉积间断期与结核生长间断期基本上是吻合的,这是由于底层流流速过大,强烈的冲刷作用造成的。根据洋底现在仍在发生结核生成作用,测定的底层水流速为 12.2~20.2 cm/s,据此认为流动速率小于 20 cm/s 不会危及结核的生长,近代处于

间冰期是利于结核生长的。

4 成矿作用反应场中成矿金属的形成转移动态模型

成矿作用反应场中成矿物质和成矿环境的论述可构筑和概括成矿金属的形成转移动态模型(图 2),其要点如下:

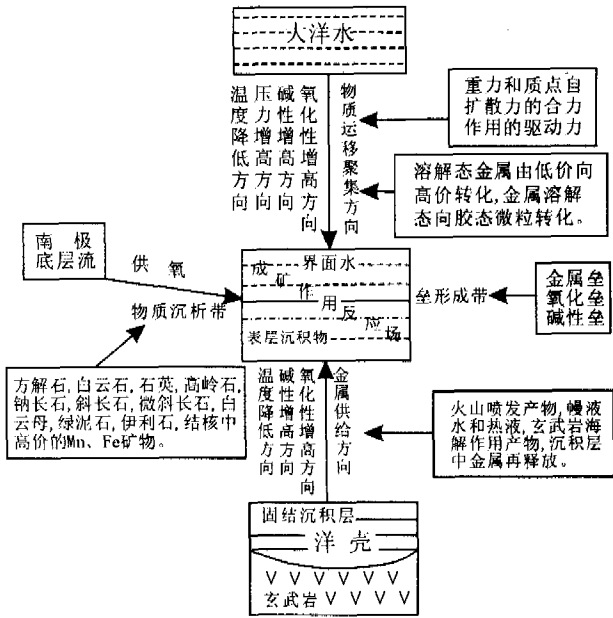


图 2 成矿金属分异和运聚的动态模型

Fig.2 The dynamic forming and transfer model of ore-forming metals

(1) 覆盖于成矿作用反应场厚达 4 000~6 000 m 的大洋水中赋存的成矿金属和其他物质成分,在重力和质点自扩散力等合力的驱动作用下朝向洋底运聚,加之底栖生物和沉积层中金属组分的释放返回大洋水中的叠加效应,增大了金属组分的含量;其下伏的固液系统通过火山喷发、幔液水和热液以及

大洋水下参与玄武岩发生海解作用等携带的金属组分通过裂缝、断层等通道上涌输入洋底。由两者输入的金属补给源是丰富的,形似持续不断的“金属雨”的补给量是巨大的。

(2) 在成矿作用反应场的大洋水与沉积物接壤的空间位置上形成了氧化垒、碱性垒和金属浓度垒集一体的垒群带。

(3) 成矿作用反应场内成矿金属组分含量增高,并由低价态向高价态、溶解态向胶态和微粒形态转化,且富含 Mn、Fe 成矿金属,抑或其本身就是 Mn 或 Fe 的胶体。

(4) 成矿溶液中物质成分浓集到一定程度发生沉析生成固相时,溶液中物质成分的相对平衡被破坏,生成的固相物质愈多,非平衡愈加显著,加快了系统外金属流的补给速率,力图达到新的相对平衡,如此循环往复,确保了洋底成矿溶液中金属持续不断地获得补给和浓集。

## 5 结核的成矿作用

结核的生成涉及到锰铁的分离、反应表面和发生了哪些成矿作用等关键问题。

### 5.1 成矿溶液中铁锰的沉析分离机制

(1) 由图 3 可知,当  $\text{pH}=7$ 、 $\text{Eh}=300$  mV 时, Mn 以低价态的  $\text{Mn}^{2+}$  存在,而 Fe 以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{FeOOH}$  共存;当 Eh 为 600 mV 时, Mn 仍以  $\text{Mn}^{2+}$  存在,而 Fe 主要以  $\text{FeOOH}$  存在;当 Eh 为 900 mV 时,  $\text{Mn}^{2+}$  仍可存在,而 Fe 均转化为  $\text{FeOOH}$ ,因为 Fe、Mn 均是亲氧元素,虽然化学价具可变性,但原子半径和极势不同,Fe 比 Mn 具有与氧更强的亲和力,更易氧化为高价态。

(2) 设定水岩作用模拟实验的洋底软泥与大洋水的质量比为 1:3,然后向该水岩系统内输入氧气,使 Eh 值由 54.5 mV 增高到 110.5 mV, pH 值由 4.32 增高到 7.98,温度为  $14\sim 15$  °C。水岩作用时间 210 d。按 30、60、120、210 d 共 4 个时段采集实验水样,测定的 Mn、Fe 含量变化表明:Mn、Fe 含量随着实验时间的进程呈现增降变化,Fe 含量的变化幅度比 Mn 宽,当 Fe 含量增至高值时, Mn 含量增高甚微;当铁含量降至低值时, Mn 含量出现高值; Mn 含量的增降变化总是比 Fe 的滞后。显然,溶液中 Fe、Mn 存在明显的分离现象。

### 5.2 结核生成的反应表面

几乎所有的结核均含有一个核心,核心物质可分为非生物物质(磷块石、火山碎屑、黏土等)和生物物质(放射虫、有孔虫遗骸、鱼牙等), Mn、Fe 围绕核心物质生长,这需要存在 Fe 的氧化物的反应表面,对 Mn 氧化物的沉淀可起到催化作用。在无 Fe 氧化物的初始沉淀条件下,其他表面也可使 Mn 氧化物沉淀。现代物理化学研究表明,一切物质均具有吸附周围介质分子的能力,固体系统内部的分子间引力是各向等同的,其引力合力为零,但其表面分子既受固体系统内部分子的引力作用,其外缘又受固体系统外的分子引力作用,其引力和吸附容量的大小取决于物质的密度和比表面的多寡,决定了吸附分子将朝向哪种物质流动。结核的核心物质比同体积的水和液化层的密度、比表面积均大,决定了溶液中的金属朝向核心物质运移,在金属微粒流压力梯度叠加作用下,加快了金属流的运移速率,当金属供应量充足时,金属流朝向生成结核中的 Mn、Fe 矿层,当金属供应量不足时,则形成含 Mn、Fe 的黏土层。

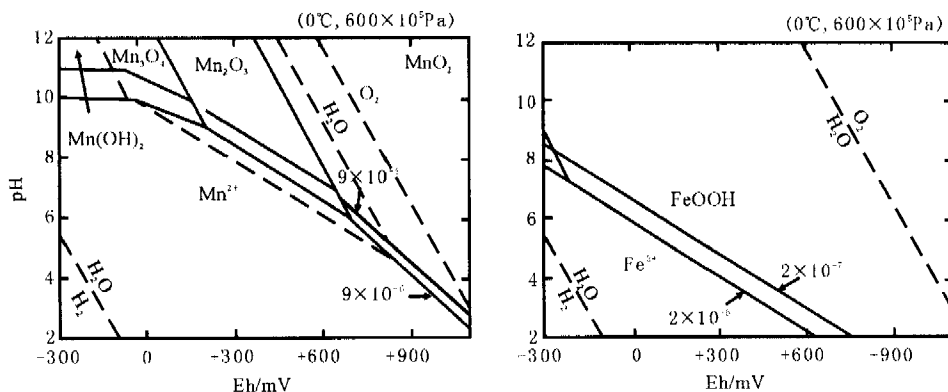


图 3 Mn、Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>系统的 Eh-pH 值(据文献[9])

Fig. 3 Eh-pH of Mn and Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> system(after reference [9])

### 5.3 结核的成矿作用

结核的成矿作用可归结为物理化学、胶体化学和生物化学三种作用的叠加、复合生成的,但各种作用的贡献是不同的。

#### 5.3.1 物理化学作用

鉴于结核中的 Mn、Fe 矿层是由高价态 Mn、Fe 的氧化物、氢氧化物组成,因此,成矿溶液中低价态的 Mn(Fe)必须经过氧化作用转化为高价态,才能生成结核中的 Mn(Fe)矿物。氧化作用是结核生成的起始作用。

#### 5.3.2 胶体化学作用

(1) 结核的表面呈光滑或粗糙的葡萄状、肾状和鲕状等,内部构造大多发育有或多或少的同心环,围绕核心向外延伸分布,同心环在磨光片上呈强(Mn 含量高)、弱的反射层:能见到球粒、环柱、似“背斜”尖状和层纹等构造;内层常见切割韵律层的放射状、脉状和顺层裂隙,裂缝中可见呈串珠状分布的 Mn、Fe 球粒,充填物多为 Mn、Fe 氧化物和矿化的微体生物软泥等,结核的这种结构构造特征可视为胶体沉析生成的佐证。

(2) 成矿溶液中低价溶解态 Mn、Fe 氧化为高价难溶的固体微粒,通常以水合氧化物、氢氧化物胶体存在,主要是  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeOOH}$  胶体,还有 Mn、Fe 的硅酸盐, Mn、Fe 氧化物混合胶体,铝胶体和二氧化硅胶体。结核中次要成矿金属为 Cu、Ni、Co,主要是随 Mn、Fe 胶体的吸附作用进入的。

(3) 胶体随着凝聚、陈化作用,颗粒逐渐增大,当重量超过其在水中的浮力时,则发生自行沉析。而不同电性的胶体相吸可产生共沉淀,如带负电荷的  $\text{MnO}_2$  胶体与带正电荷的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体相吸形成 Mn、Fe 氢氧化物胶粒和发生共沉淀。由于 Fe 具有双重成键性,则另一部分 Fe 可形成非晶质的硅酸盐,带正电荷的  $\text{SiO}_2$  与 Mn 和 Fe 胶体相吸,可形成硅酸盐与胶状 Mn、Fe 胶粒的共沉淀产物。

(4) 洋底覆盖着半液化和液化的软泥,含水量大,具有可塑性、流动性和将固体物质滞留其上的能力。固态物质颗粒的表面分子引力比液化软泥的大,当溶液中胶状金属微粒沉入海底时,总是力图朝向与其邻近的分子引力大的固体颗粒方向蠕动,

在固体颗粒表面拉引力和胶粒自身引力的双重作用下,金属微粒流选择性地围绕固态物质流动和沉析。核心物质表面分子引力场达到平衡状态,但胶粒(或其他物质)的表面又产生了新的分子非平衡引力场,由于胶体比原核心物质具有更大的比表面和分子引力,使得溶液中的胶粒持续地围绕核心物质流动并堆积其上。结核中不同层圈,呈环形和似同心圆状分布;被胶粒吸附的物质(Cu、Ni、Co 等)参与结核的生长,结核表面形成的葡萄状、鲕状以及串珠状分布的 Mn、Fe 球粒等是胶体化学沉析的典型特征;围绕结核核心的物质在陈化固结过程中脱水,体积收缩,生成了各种形态的裂隙;由于底层流流速加大,发生强烈的冲刷作用,出现沉积间断期,结核生长停止。胶体化学作用是结核生成和生长的主导作用。

#### 5.3.3 生物化学作用

微体生物在结核的表层至核心均不同程度地存在,并与锰铁矿物和其他杂质矿物等组成不同形态的内部构造,结核内存在摄食金属元素的浮游生物遗体。生物摄食活动翻滚使结核保存在底层水与沉积物接壤的界面附近,底栖有孔虫壳含有机质,能选择性吸附铁锰氧化物,扫描电镜可观察到结核微薄层中存在超微化石等。微体生物与微生物均对结核的生长起到了积极的作用。

## 6 结核的成矿模式

上述三种作用的叠加和复合,营造了结核生长的作用链,但其作用和贡献是不同的。氧化作用是结核生成的起始作用,胶体化学作用控制和塑造了结核的生成和生长,是结核生成的主导作用,生物化学作用的叠加有效地促进了结核的生长。

任何矿床的成矿模式必须明晰产出条件,指出成矿作用场的空间位置和成矿物质的供源,描述成矿物质、成矿环境两个成矿要素的属性,诠释成矿作用和成因等主要内容。现将上述结核的主要研究内容概括为表 5 的成矿模式,将其谓之以洋底垒群带和矿物沉析带的复合带为背景、胶体化学作用为主导、物理化学作用和生物化学作用叠加的外生成因水下沉析的结核成矿模式。

表 5 多金属结核的成矿模式

Table 5 Metallogenetic mode of polymetallic nodules

产出位置	成矿作用反应场	成矿金属供源	矿液成分	成矿环境	全效应	结核生长作用	结核生长时代	结核成因	成因类型和形态
赋存于洋底表层沉积物之上,含 Cu、Ni、Co 金属的锰、铁氧化物球体。	水与洋底沉积物接触的空间,由界面水、软泥水和软泥三者组成。	外生源是由大陆河流搬运和宇宙尘埃降入,还有生物吸收和释放及洋底软泥储存和释放的金属。内生源是由火山喷发、热液上涌、海水入渗及玄武岩的海解作用等输入的金属。	溶解态成矿金属的稀溶液。富含难溶的高价态锰、铁水合氧化物的胶体和微粒。	南极水团形成的底层流循环造成洋底氧化环境和氧辐射场,呈低温弱碱性、强氧化环境。	水与洋底软泥接触的界面附近,生成金属全、氧化全、碱性全的垒群带和矿物沉析带的复合带。	物理、胶体和生物化学作用是结核的生长作用链。氧化作用是结核生长的起始作用,胶体化学作用是结核生长的主导作用,生物化学作用的叠加加快了结核的生长。	渐新世晚期至早中新世初期、早中新世晚期至中中新世初期、上中新世至第四纪和近代规模最大的生长期。	外生成因的水下沉积矿床	沉积型、成岩型和沉积—成岩混合型。沉积型生成的主要是椭圆状、连生体状结核;成岩型生成的主要是菜花状结核。

参考文献 (References)

[1] 克罗南 D S. 水下矿产[M]. 高战朝, 阎铁, 陈奎英, 译. 北京: 科学出版社, 1980. [Cronen D S. Minerals under water[M]. Beijing: Science Press, 1980.]

[2] 黄永样. 多金属结核的分布规律[M]. 北京: 地质出版社, 1992. [HUANG Yong-yang. The Distribution Regularity of Multiple Metal Nodules[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992.]

[3] 汪蕴璞. 洋底水岩系统界面水及其成矿机理[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1991. [WANG Yun-pu. Ocean-floor Interface Water in Water-rock System and Its Minerogenic Mechanism[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1991.]

[4] 汪蕴璞, 林锦璇, 王翠霞, 等. 太平洋中部水文地球化学特征[M]. 北京: 地质出版社, 1994. [WANG Yun-pu, LIN Jin-xuan, WANG Cui-xia, et al. Hydrogeochemistry of the Central Pacific Ocean[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.]

[5] Piper D Z. The metal oxide fraction of pelagic sediment in the equatorial North Pacific Ocean, A source of metals in ferromanganese nodules[J]. Geochimica et Cosmo-Chimica Acta, 1988, 52:2 127-2 145.

[6] 张宏达, 汪珊, 杨振京, 等. 海洋底层水成矿金属组分存在形式和沉淀矿物的定量研究[J]. 地理与地理信息科学, 2003, 19(2): 56-59. [ZHANG Hong-da, WANG Shan, YANG Zhen-jing, et al. Quantitative study on precipitable mineral and the existing form of ore-forming metal species of the bottom water in ocean[J]. Geography and Geo-Information Science, 2003, 19(2):56-59.]

[7] 吴琳, 汪珊, 张宏达, 等. 海洋软泥水成矿金属组分存在形式及其溶解—沉淀的定量研究[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2004, 24(2): 49-53. [WU Lin, WANG Shan, ZHANG Hong-da, et al. Quantitative estimation on the existing form of ore-forming metal species and its solution-precipitation of the ooze water in ocean[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2004, 24(2):49-53.]

[8] 金庆焕. 苏联对中太平洋铁锰结核研究的概况——太平洋中部铁锰结核一书评价[J]. 海洋地质动态, 1987(10): 1-30, (11): 5-6. [JIN Qing-huan. The survey of Russia on studying of central Pacific——Review of the book on central Pacific ferromanganese nodule[J]. Marine Geology Letters, 1987(10), 1-30, (11):5-6.]

[9] 哈尔巴赫. 海底矿产研究[J]. 许东禹, 陈宗团, 译. 海洋地质动态, 1987. [Halbach P. Studying on the Mineral of Marine Bottom[J]. Marine Geology Letters, 1987.]

## MINEROGENESIS AND MODE OF POLYMETALLIC NODULES IN THE OCEAN

ZHANG Hong-da<sup>1</sup>, WANG Shan<sup>2</sup>, WU Qiang<sup>1</sup>, WU Lin<sup>3</sup>, LI Xiang-quan<sup>4</sup>

(1 China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2 Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China;

3 China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4 Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In the metallogenetic convergence field, the metallogenesis and growth environment is considered as a core to be described and calculated in various aspects. The results indicate that at the bottom of the ocean close to the interface of the sediments are formed the metalliferous barrier, the alkaline barrier and the oxidized ore barrier as a barrier group and mineral settling-out zone. Metallogenetic elements in the solution state such as Mn, Cu, Ni and Co all present low valence with the exception of Fe in high valence. The settling-out minerals are hematite, goethite, quartz, silicate and carbonate at the bottom of the ocean. The metallogenetic solution is rich in colloid and particles of Mn and Fe which are about 100 to 1000 times higher than that of the solution. The content of Cu, Ni and Co increases in majority. The top sediments at the bottom present light yellow, yellowish brown and brown series, and the metallogenetic solution is in low temperature, weak alkaline and strong oxide environment due to the oxygen-supplying bottom Antarctic current. The dynamic modeling of the metallogenetic accumulation and separate conditions indicate that the oxidation, colloid chemical and biological reactions are the chains to produce nodules. The conclusion is that the metallogenetic mode is the exogenetic suboceanic separation affected by colloid chemical majority with physical-chemical and biological reactions in the compound zone of the suboceanic barrier group and separate conditions.

**Key words:** zones of group barriers and mineral settling-out; metallogenesis; metallogenetic mode; nodules; the eastern Pacific Ocean