

东太平洋海盆内多金属结核中的铁矿物*

萧绪琦 郭立鹤

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

1 前言

早在五十年代人们就已注意到,大洋多金属结核含铁量较高,由于结核中矿物颗粒细小,结晶程度低,使得铁矿物的确定很困难,通常称之为铁的氧化物和氢氧化物。在多金属结核中已发现的铁矿物有针铁矿、纤铁矿、磁赤铁矿、赤铁矿、四方纤铁矿和六方纤铁矿^[1-7]。

我国对太平洋中部多金属结核中铁矿物的研究主要使用了穆斯堡尔谱,认为可能有针铁矿、赤铁矿、四方纤铁矿和水铁矿^[8,9]。

笔者自 1985 年开始对太平洋多金属结核的矿物学进行研究,“八五”期间在“东太平洋海盆多金属结核分布规律及评价方法研究”项目中承担了“东太平洋海盆多金属结核壳层和核心矿物组成研究”的课题。利用透射电子显微镜放大倍率高,对微细粒级颗粒可同时获得成分、结构、形貌等信息的特点,通过对百余个样品仔细地观察研究,除发现了针铁矿、赤铁矿、四方纤铁矿和水铁矿外,还发现了六方纤铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿、铬铁矿及一种未定名似水硅铁石矿物。

2 样品及研究方法

研究区位于东太平洋海盆中西部的中国开辟区。所用结核样品由中国海洋四号考察船 DY85-1 航次于 1992 年 5 月至 11 月采集。从具有不同地形特征的站位中,选择代表不同形状类型的结核样品,利用 X 射线衍射方法、穆斯堡尔谱技术、红外光谱、电镜等手段,分别研究了结核壳层和核心的矿物组成。本文重点讨论结核中铁矿物透射电镜的分析研究结果。

采用粉末悬浮法制备样品。电镜研究使用飞利浦公司的 EM400T 型透射电子显微镜,加速电压 100kV。矿物成分分析利用 EDAX9100 型 X 射线能谱仪。电子衍射相机常数用蒸发在支撑膜上的金膜校准。

3 实验结果

在研究区多金属结核中发现的铁矿物有六方纤铁矿,四方纤铁矿,针铁矿,水铁矿,赤铁

* 本文于 1997 年 4 月 25 日收到,6 月 13 日收回。

矿,磁铁矿,磁赤铁矿,铬铁矿和似水硅铁石。它们发现于结核的壳层样品中。铁矿物类型及透射电镜下的特征简述如下:

六方纤铁矿(Feroxyhyte) 六方纤铁矿化学式为 FeOOH 。已知有两种变体,一种为具磁性、有序的人工合成物,结构式为 $\delta\text{-FeOOH}$ 。自然界尚未发现;另一种为无磁性、无序或局部无序,结构式为 $\delta'\text{-FeOOH}$,在铁锰结核和海洋沉积物中均有发现^[6]。

研究区六方纤铁矿在透射电镜下呈细小的,卷曲缠绕的纤维状集合体(图版 I - 1,2),常与水羟锰矿紧密共生,化学成分为 Fe ,含少量杂质。电子衍射花样为弥散多晶环,主要衍射 d 值:2.56, 1.91, 1.52Å。

四方纤铁矿(Akaganeite) 四方纤铁矿结构式为 $\beta\text{-FeOOH}$ 。发现于海隆鲍尔海渊的多金属沉积物中^[10]。对太平洋中部铁矿物的穆斯堡尔谱学研究认为,其外双峰可能主要与细粒四方纤铁矿有关^[8]。

透射电镜下,研究区的四方纤铁矿与六方纤铁矿有类似的形态特征,也呈卷曲的纤维状集合体(图版 I - 3),电子衍射花样为弥散多晶环,主要衍射 d 值:3.69, 2.64, 1.95, 1.54Å。

针铁矿(Goethite) 针铁矿结构式为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。针铁矿是多种 FeOOH 同质多象变体中最稳定的矿物,可在广泛的自然条件下形成。早在六十年代已证明多金属结核中有细粒超顺磁针铁矿^[10],对太平洋中部铁矿物的穆斯堡尔谱学研究认为,其内双峰可能是粒径 $\leq 20\text{nm}$ 的细粒超顺磁针铁矿所致,在几个样品的 XRD 谱中也发现有少量针铁矿^[8,11]。

笔者发现在研究区结核中针铁矿单矿物并不多。使用 XRD 方法在 A99 结核中鉴定出少量针铁矿,其衍射 d 值为:4.186, 2.688, 2.230, 1.178, 1.678Å,与 JCPDS 卡片(17-536)相符。

透射电镜下,研究区结核中针铁矿为细小针状集合体(图版 I - 4)。电子衍射花样为弥散多晶环,主要衍射 d 值:4.22Å 比较清晰,其它还有 2.67, 2.46, 2.24, 1.73Å 等。

水铁矿(Ferrihydrite) 水铁矿的化学式为 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。过去在海洋锰结核中未发现。对太平洋中部多金属结核铁矿物的穆斯堡尔谱学研究认为,其内、外双峰参数与合成水铁矿的相似,也可能存在水铁矿^[8]。

研究区结核样品中的水铁矿在透射电镜下呈球粒状(图版 I - 5),其粒径大小不等,最大约 $0.15\mu\text{m}$,最小约 $0.02\mu\text{m}$ 。电子衍射 d 值:2.70, 2.62, 2.51, 2.15, 1.97, 1.72, 1.46Å,其中 2.70 及 2.62 为针铁矿特征 d 值,表示水铁矿与针铁矿共生。

赤铁矿(Hematite) 赤铁矿结构式为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。存在于海洋沉积物和结核中。透射电镜下赤铁矿呈似针状集合体(图版 I - 6)。电子衍射花样为弥散多晶环。主要电子衍射 d 值:3.77, 2.82, 2.56, 2.30Å。

磁铁矿(Magnetite) 磁铁矿的化学式为 Fe_3O_4 。研究区磁铁矿在透射电镜下呈现近似八面体的球粒状,粒径为 $0.31\mu\text{m}$ (图版 I - 7),电子衍射为点状花样,主要特征 d 值:2.97, 1.95, 1.61, 1.49Å。

磁赤铁矿(Maghemite) 磁赤铁矿的化学式为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,电镜下观察到结核样品中的磁赤铁矿晶形不规则,但有较平直边缘,为碎屑颗粒(图版 I - 8)。电子衍射为点状花样。主要衍射 d 值:2.94, 2.55, 2.31, 1.56Å。

铬铁矿(Chromite) 铬铁矿化学式为 FeCr_2O_4 ,电镜下呈现不规则粒状,粒径约 $0.6\mu\text{m}$

(图版 I - 9), 为碎屑矿物。

似水硅铁石 笔者在中太平洋、南太平洋、南海及研究区多金属结核和沉积物中均观察到一种硅铁矿物, 该矿物呈结晶程度很低的极细微矿物集合体, 主要成分是 Si、Fe。最初认为是硅酸盐类矿物与铁矿物的混合物, 经过大量样品观察研究, 认为可能是一种独立矿物相。透射电镜下该矿物在不同样品中有相似的形貌, 呈缠绕的纤维状, 有时缠绕的纤维聚集成团(图版 II - 1、3、5、7)。电子衍射花样为弥散的多晶环(图版 II - 2、4、6、8)。在不同地区结核中该矿物的电子衍射 d 值基本相同(表 1), 都接近水硅铁石的衍射 d 值(JCPDS 卡片 26-1140)。其相应的 X 射线能谱分析数据表明该矿物具有与水硅铁石相似的化学组成(见表 2)。在中太平洋 CP 区和南太平洋, 硅铁矿物含 Fe 量明显高于东太平洋 CC 区。由于矿物太细小, 不可能分离提纯进行详细的矿物学研究, 暂定名为似水硅铁石。

表 1 不同地区结核中似水硅铁石的电子衍射 d 值(\AA)

Table 1 d data (\AA) of electron diffraction for the hisingerite-like mineral in polymetallic nodules from various localities

样品号	CC-56		CP-4		SP1-6		317-33		JCPDS 卡(26-1140)	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
电 子 衍 射 d 值 (\AA)	4.56	w	4.58	vw	4.48	w			4.69	40
	3.72	m	3.77	m	3.65	m	3.64	m	3.67	40
	3.49								3.41	60
	2.69	m	2.75	m	2.64	vw	2.60	vw	2.713	80
	2.43		2.59		2.35	vw			2.584	60
	1.93	m	1.97	m	1.93	m	1.92	m	2.456	100
	1.54	w	1.55	m	1.54	m	1.54	m	1.917	40
	1.47	w							1.549	80
					1.43	vw			1.459	60
					1.20	w	1.20	w	1.428	20

注: I 为相对强度, m—中等, w—弱, vw—很弱

表 2 不同地区似水硅铁石的矿物成分(EDAX)

Table 2 Chemical composition of the hisingerite-like mineral from various localities

样品号	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Si:Fe	样品产地
CC-56	2.533		6.708	34.573			2.311	0.718	1.455	0.845	50.857	1:1.47	东太平洋 CC 区
CP-4	2.532	0.749	6.551	32.032		0.697	2.255	0.608	1.858		52.719	1:1.65	中太平洋 CP 区
SP1-6	1.718		4.917	32.795	0.733	1.303	1.351	0.678	0.674		55.830	1:1.70	南太平洋
317-33	0.712	0.933	6.294	30.137		0.460	0.980	0.883		1.100	58.501	1:1.94	南海

4 讨论

多金属结核中的铁矿物在研究区的深海平原、海底丘陵、海山区等样品中均有发现, 多数存在于各种类型结核的外层结核样品中。铁矿物相的粒度非常微细, 如六方纤铁矿, 电镜

下确定其粒度约为 2nm。加之结核中铁矿物与锰矿物紧密共生,不易得到单一矿物样品。笔者利用透射电镜同时获得矿物的形态、结构及成分特征信息,是实现这种综合研究的重要手段。

已有研究^[10]认为,在海洋软泥中 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 是非生物成因的。非生物成因氧化产生的部分 Fe^{3+} ,在 Mn^{4+} 沉积时被捕获,并与水羟锰矿一起沉淀,一般以不稳定的铁氢氧化物、六方纤铁矿形式存在。根据其电子衍射特征和能谱成分分析,可以区分六方纤铁矿与水羟锰矿。笔者在电镜下观察到这两种矿物形态相似,均呈卷曲的纤维状、交互共生的集合体。为阐明六方纤铁矿的成因机制提供了实验证据。

过去在大洋铁锰结核中未发现过水铁矿,笔者曾在 CC 区沉积物中发现过球粒状水铁矿,粒径从 0.41 至 1.26 μm 不等。本研究区结核中发现水铁矿的电子衍射图包含有针铁矿的电子衍射 d 值,从而表明水铁矿和针铁矿有互衍关系。已有研究认为针铁矿既可以由水铁矿变成,也可以由多聚阳离子球体连结而成^[11],两者关系尚需进一步研究。

似水硅铁石是大洋多金属结核和沉积物中均存在的一种含 Si、Fe 矿物。X 射线能谱分析结果表明,其 Si、Fe 含量范围分别为 30% - 35%、46% - 58%,同一地区的成分比较相近。在东太平洋 CC 区,该矿物的 Si:Fe \approx 1:1.3,在中太平洋 CP 区,该矿物含 Fe 略高,其 Si:Fe \approx 1:1.9。该矿物结晶程度很差,成极细微的集合体,只能在电镜下辨别。目前尚不能用其它测试手段鉴定。加之 X 射线能谱分析获得的是半定量成分数据,故不可能对其进行准确的分子式计算。根据大洋结核形成环境的分析,其共生沉积物是硅质软泥。在含有充足 Si、Fe 物源介质、PH=2-7 的氧化环境中,铁的硅酸盐矿物就可沉淀下来^[12],故推测似水硅铁石也是在此环境下形成的。

通过上述讨论表明,大洋多金属结核中铁和锰矿物的成因关系是极为密切的。多金属结核中含铁量较高,呈多种铁矿物出现,但其数量较少,表明多数铁矿物相呈非晶态。由于目前尚无准确有效的研究手段,对非晶态铁矿物相了解甚少。虽然发现的晶质铁矿物数量很少,但其存在与锰矿物的共生关系以及一些铁矿物间的转换关系,使得有可能通过对它们的深入研究获得有关铁、锰矿物形成环境和富集规律等方面的信息。这对深入研究多金属结核成因机制、成矿规律以及开发、综合利用都有重要科学价值。

参 考 文 献

- 1 Buser W. and Grutter A. Uber die natur der manganknollen, Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1956, 36: 49 - 62.
- 2 Crerar D A. and Barnes H L. Deposition of deep sea manganese nodules, Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, 38: 279 - 300.
- 3 Glasby G P. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments, Mar. Geol., 1972, 13: 57 - 72.
- 4 Chukhrov F V. et al, On the ferrihydrite (hydrous ferri oxide), Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Geol., 1973, 4: 23 - 33 (in Russian).
- 5 Chukhrov F V. et al, Feroxyhyte, a new modification of FeOOH , Inter. Geol. Rew., 1977, 19(8): 873 - 890.
- 6 Fleischer M. et al, New mineral names, Am. Mineral., 1977, 62(9 - 10): 1057 - 1061.
- 7 Johnson C E. and Glasby G P. Mossbauer determination of particale size in microcrystalline iron - manganese nodules, Nature, 1968, 222: 276 - 277.
- 8 郭世勤,孙文泓. 太平洋中部多金属结核矿物学. 北京:海洋出版社,1992.
- 9 许东禹等. 太平洋中部多金属结核及其形成环境. 北京:地质出版社,1994.

- 10 Chukhrov F V. et al, Mineral forms of manganese and iron in oceanic sediments, *Inter. Geol. Rev.*, 1982, 24: 466 – 480.
11 朱而勤等. 海洋自生矿物, 北京: 海洋出版社, 1988.
12 冯增昭. 沉积岩石学, 北京: 石油出版社, 1994.

Ferruginous Minerals in Polymetallic nodules from the East Pacific Basin

Xiao Xuqi, Guo Lihe

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037)

Key words: electron microscope; East Pacific basin; polymetallic nodule; ferruginous mineral

Abstract

Ferruginous minerals in polymetallic nodules from the East Pacific basin were studied by means of transmission electron microscope (TEM). Nine species of ferruginous minerals were identified in the nodules, namely ferrosityte, akagancite, goethite, ferrihydrite, hematite, magnetite, maghemite, chromite and the hisingerite-like mineral.

Both ferrosityte and vernadite assume curled fibrous aggregates under TEM. It is considered that part of Fe^{3+} converted nonbiologically from Fe^{2+} in the ooze is trapped and then precipitates as ferrosityte with vernadite during the deposition of Mn^{4+} . Goethite is too small to be recognized even under TEM. It was for the first time that ferrihydrite was discovered in oceanic nodules. The fact that the electron diffraction pattern of ferrihydrite contains the electron diffraction of goethite suggests the reciprocity between them.

Hisingerite-like mineral which mainly consists of Si and Fe has been discovered both in polymetallic nodules and in sediments. This mineral was previously considered to be a mixture of ferruginous minerals and silicates. As samples of this mineral from various places are similar to hisingerite in structure, TEM morphological features and chemical composition, the authors believe that it is an independent mineral instead of a mixture, and hence temporarily name it hisingerite-like mineral.