

罗加湖的铁锰结核*

张立仁 孙顺才

(中国科学院南京地理研究所)

湖泊沉积物中的铁锰结核,目前报导的还很少,对其了解也很不够。1979年笔者在罗加湖工作时首先发现了湖底沉积物中有铁锰结核,并开始对它的物理性质,化学成分进行观察测定。现将罗加湖铁锰结核的一些情况介绍如下。

一、湖区自然概况

罗加湖位于西南高原,是地壳断陷形成的深水淡水湖。湖水面积211平方公里,平均水深89米,最大水深155米,湖面海拔高程1721米。湖盆四周群山环抱,断层崖直立湖边。湖岸陡峭,小于水深50米的湖床平均坡度为 5° — 6° 。湖盆东西向断面呈碗形。

罗加湖位于亚热带常绿阔叶林-红壤地带,受东南和西南季风影响,四季如春,干湿季分明。由于气候湿热,周围山地发育了厚层富铁铝型红色风化壳。入湖的河流均为短小的山间小溪。湖水清澈碧蓝,属重碳酸盐类型,矿化度为220—260毫克/升¹⁾,介于湿润区与干旱区之间。

1976年笔者在该湖用重力取样管采取湖底沉积物时,在湖泊南部孤岛东侧60—70米水深范围内,发现一片铁锰结核,面积约3—4平方公里(图1)。

二、铁锰结核的物理性质

颜色:灰黑色-黑色。

硬度,刚出湖面时硬度较小,手指甲可刻划,风干后,硬度较大。

粒径:一般为 $0.3 \times 0.25 \times 0.2$ 厘米。发现的最大者为 $1.1 \times 0.9 \times 0.5$ 厘米。小的只有0.1厘米左右。

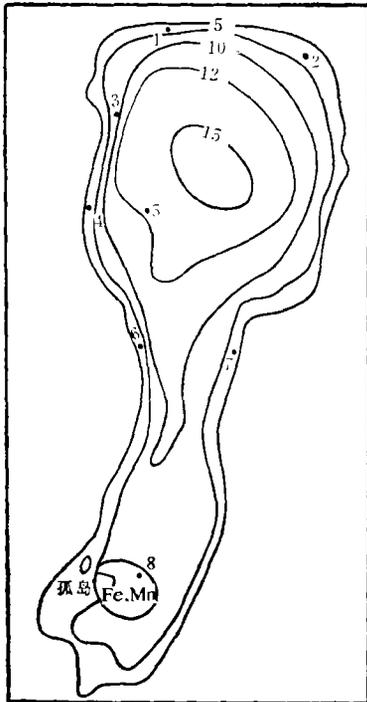


图1 铁锰结核与取样点分布图
Fig. 1. Distribution of sampling points of Fe-Mn nodule of Luoji Lake.

*国家海洋局第一研究所谢福缘、孙荣生、孔繁荣同志参加了这一工作

1) 湖水化学资料由本所湖泊一室水化组测定

形态：形状不规则，一般呈豆状，圆度较差，粒径0.1厘米左右的结核圆度较好，呈圆粒状（图版 I，1）。

表面构造：中等粒径结核表面光滑，微具玻璃光泽。较大的结核表面凹凸不平，淤泥嵌填在结核凹坑处，洗净后仍具玻璃光泽（图版 I，2）；0.1厘米以下的小结核表面无光泽。

内部特征：断口不齐，呈土黄色，无光泽。断口四周为极薄一层黑色硬壳（图版 I，3）。没有发现凝结核心，电镜下显示为球状聚合体¹⁾（图版 I，4）。磨片后置显微镜下观察，有无数个铁灰色球状体，如葡萄密集排列，凹凸不平，局部有裂缝，裂缝和凹处呈朱红色。均未发现同心状和放射状结构。

埋藏状态：埋藏在湖底表层沉积物之下约15—20厘米处，和松软的棕色粉砂质粘土混杂在一起，并被其包裹。

罗加湖铁锰结核的物理性质与海洋锰结核的物理性质差异较大，特别是内部结构上无凝结核心和同心圆状结构。因此，海洋锰结核的形成机理和罗加湖中的铁锰结核的形成机理存在一定差别。

三、铁锰结核的化学成分

海洋锰结核的化学成分，目前世界上研究得很详细，各大洋产地不同的锰结核，其化学成分也不相同。据Cronan 1976年测得的世界各大洋锰结核的化学成分可以看出，主要以含铁、锰元素为主，含量较多的还有硅、铝、钙、镁、钠、钾、钛（表1）。与地壳元素平均含量比较，在锰结核中趋于富集的元素有28种，其中锰、镍、钴、铜、钼、铅等有用金属的平均含量高出地壳平均值46—274倍。结核中锰、铁、钴、铜、镍等元素的含量是海水中浓度的一百万倍以上。

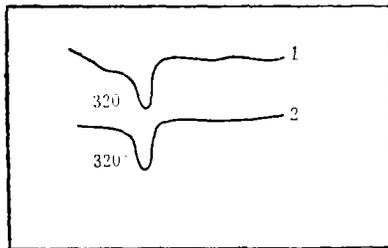


图2 铁锰结核差热曲线

Fig. 2 Differential thermal analysis curve.

1. Synthetical hydrate of ferric oxide,
2. Fe-Mn nodule.

通过差热分析(图2)及能谱(图版 I，5)和等离子体光谱的定性、定量分析，罗加湖铁锰结核的化学成分中三氧化二铁占了绝对优势(表2)。虽然氧化锰的含量较周围的湖积粘土含量高，但是，绝对含量还是很少的。所以，严格讲罗加湖的铁锰结核，实质上是铁结核。而不像海洋中的锰结核，锰的含量很高，是地壳平均值的170倍。罗加湖铁锰结核中铬、钴、镍、铜、锌、钒、钼的含量也很少。铬、钴、镍、铜的含量还低于地壳中这些元素的丰度值，而锌、钒、钼的含量也只是地壳中这些元素丰度值的几倍(表3)。在罗加湖湖水中，锰、铜、锌、钼的含量并不比

海水里低(表4)。但它们并没有在铁锰结核中富集。因此，也说明罗加湖的铁锰结核与海洋中的锰结核形成机理是完全不相同的。

1) 石油部石油勘探开发研究院协助分析

表 1 世界各大洋铁—锰氧化物矿床的元素平均含量(重量%)

世界大洋平均值、地壳平均值(重量%)和各元素的富集率(据Cronan1976)

Table 1 Average contents of Fe, Mn ore deposits of global oceans (W%)

Average values of global oceans.

Average abundance of earth'S crust and the enrichment rate of elements.

	太平洋	大西洋	印度洋	南大洋 ¹⁾	世界大洋 平均值	地壳含量 ²⁾	富集率
Na	2.054	1.88	—	—	1.9409	2.36	0.822
Mg	1.710	1.89	—	—	1.8234	2.33	0.782
Al	3.060	3.27	3.60	—	3.0981	8.23	0.376
Si	8.320	9.58	11.40	—	8.624	28.15	0.306
K	0.753	0.567	—	—	0.6427	2.09	0.307
Ca	1.960	2.96	3.16	—	2.5348	4.15	0.610
Ti	0.674	0.421	0.629	0.640	0.6424	0.570	1.13
V	0.053	0.053	0.044	0.060	0.0558	0.0135	4.13
Cr	0.0013	0.007	0.0014	—	0.0014	0.01	0.14
Mn	19.78	15.78	15.12	11.69	16.174	0.095	170.25
Fe	11.96	20.78	13.30	15.78	15.608	5.63	2.77
Co	0.335	0.318	0.242	0.240	0.2987	0.0025	119.48
Ni	0.634	0.328	0.507	0.450	0.4888	0.0075	65.17
Cu	0.392	0.116	0.274	0.210	0.2561	0.0055	46.56
Zn	0.068	0.084	0.061	0.060	0.0710	0.007	10.14
Mo	0.044	0.049	0.029	0.040	0.0412	0.00015	274.66
Pb	0.0846	0.127	0.070	—	0.0867	0.00125	69.36

1) 据古德尔等(Goodell等1970);

2) 据泰勒(Taylor1964)

表 2 等离子体发射光谱分析仪测定的主要化学成分

Table 2 Key chemical components determined by plasma emission spectroscopy

样 品	化 学 成 分									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
铁锰结核	6.15	2.32	68.50	0.61	0.37	0.62	0.11	0.38	0.08	2.64
罗加湖相粘土	42.60	16.23	5.70	5.47	2.47	0.12	1.90	2.72	0.42	0.41

表3 罗加湖铁锰结核中微量元素的含量与地壳中的丰度值 (ppm)

Table 3 Contents of trace elements of Fe-Mnodule of LuoJia Lake and their abundance in the earth's crust

化学成分 项目	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	V	Mo
铁锰结核	95.04	28.76	0.26	14.08	103	309	8.35
地壳元素丰度值	333	100	180	100	40	160	x

表4 罗加湖湖水与太平洋海水部份元素含量对比表 (毫克/升)

Table 4 Correlation of contents of some elements in the water of LuoJia Lake and that of Pacific

	Cu	Zn	Mn	Mo
罗加湖湖水	0.013	0.008	0.023	0.001
太平洋海水	0.002	0.005	0.002	0.01

四、铁锰结核形成机理的初步探讨

关于海洋锰结核在海底的形成过程,目前概括起来有两种看法。一是生物形成机理。认为锰结核的形成是底栖生物附着于某种基础(核)之上,迅速形成多孔的骨架层,骨架的孔隙慢慢被无机物或由锰氧化细菌形成的锰-铁氧化物沉淀所充填而形成结核;另一是地球化学形成机理。认为锰结核是由二氧化锰的胶体沉积作用形成的。而罗加湖的铁锰结核既没有发现生物核,也无同心圆和放射状结构,所以就无法用海洋锰结核的形成机理来解释。笔者为了对它的形成机理有所了解,根据罗加湖铁锰结核特有的物理化学性质,从结核中铁元素的地球化学性质入手,从中找出结核的形成过程。

通常,铁在天然水中存在的形式一般分为两类,一类是可以透过孔径为 0.5μ 隔膜的铁称可溶铁;一类是不能通过的称为粉铁,即不可溶铁。可溶铁在水中分散均匀,粉铁则以聚集状态不均匀地分布在水中。

进入湖泊中的铁组分,一部份是未遭到彻底化学分解的矿物颗粒,即碎屑组分,为不可溶铁;另一部份是水溶液中的自由离子(如二价铁和三价铁)和络合物(无机的、有机的以及胶体形式搬运的)在环境变化下可形成铁的化合物进行沉淀,产生自生组分,属于可溶铁。

根据英国利物浦大学海洋系R. Chester和M. J. Hughers两位学者的研究,用盐酸羟胺和醋酸混合液几乎可以溶解铁锰结核中所有的氧化铁和氧化锰,(即自生组分)

而碎屑状态中的铁却不被溶解¹⁾。因此,根据这一原理,我们对罗加湖的铁锰结核中的铁进行测定。具体方法是,挑选纯结核颗粒洗净外面粘土,风干,研磨过80目尼龙网筛,称样约0.5克置于50毫升塑料瓶中,加入1 M的盐酸羟胺和25%醋酸的混合液25毫升,密闭后在振荡机上振荡四小时,溶解其“自生组分”,再用高速离心机分离溶液和不溶的残渣,得到的清液用原子吸收光谱仪测得铁锰的“自生组分”含量。残渣经风干后研磨过200目筛,称约0.1克于聚四氟乙烯坩锅中,加入氢氟酸中,温电热板上加热将其全部溶解,再经原子吸收光谱仪测得铁锰的“碎屑组分”含量²⁾。为了对比,我们还选取了铁锰结核附近的湖积粘土和湖泊其它位置的粘土,用同样方法进行了铁的“自生组分”与“碎屑组分”的测试。分析结果如表5。从表5可以看出,罗加湖的沉积物中和

表5 抚仙湖沉积物和铁锰结核中铁元素的组分含量

Table 5 Fe-content of Fe-Mn-nodule and sediments of Fuxian Lake

项 目 位	碎屑组分	自生组分	总 量	碎屑指数	自生指数
	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	碎屑 总量 (%)	自生 总量 (%)
1	11.19	2.02	13.21	84.7	15.3
2	7.36	1.19	8.55	86.1	13.9
3	5.52	0.53	6.05	91.2	8.8
4	11.00	1.30	12.30	89.4	10.6
5	9.42	1.29	10.71	88.0	12.0
6	14.84	0.76	15.60	95.1	4.9
7	13.20	0.74	13.94	94.7	5.3
铁锰结核	81.21	0.66	81.87	99.2	0.8
8	11.20	1.28	12.48	89.7	10.3

铁锰结核里,铁元素主要以“碎屑组分”为主,特别是铁锰结核中,占有极高的比例。说明结核的形成不是化学作用产生沉淀所形成,而是陆源带入的粉铁(不溶铁)粒在缓慢地沉降过程中,由于它们表面具有较大的自由能,在互相碰撞时具有自发地聚结,以减小表面自由能趋势,致使体系能量降低而处于相对稳定状态。根据斯托克斯沉降原理,<0.001毫米的胶体微粒在水温17℃静水状态下,沉降10厘米需要33小时27分14秒,如沉降到60米的深处则需要836天。所以,粉铁粒有较长的时间存在水中,互相碰撞吸附在一起,逐渐变大形成结核沉入湖底。

收稿日期 1983年4月2日

1) 一种分离海洋沉积物中铁锰矿物,碳酸盐矿物和吸附的微量元素的化学技术余源盛译 国外地理资料1982年1期 南京地理所编

2) 浙江大学地质系、黄卫南同学协同分析

参 考 文 献

- [1] 程广芬、涂仁亮编译 1981, 大洋底锰结核, 地质出版社
- [2] 辽宁省地质局中心实验室 1975, 矿物差热分析, 地质出版社
- [3] 南京大学地质系编 1979, 地球化学 科学出版社中国科学院地球化学研究所1981, 铁的地球化学科学出版社
- [4] 中国科学院土壤研究所 1978, 土壤理化分析, 上海科学技术出版社

FORMATION OF Fe-Mn-NODULE IN LUOJIA LAKE

Zhang Liren (张立仁) Sun Shuncaï (孙顺才)

(Nanjing Institute of Geography, Academia Sinica)

Abstract

Being situated in eastern part of Southwest Plateau, Luoja Lake is the second deepest lake formed by graben in China. It covers 211 km² in area, and the maximum depth reaches 155m with 89m as its mean. The altitude of the lake surface is 1721m above sea level.

Gravity-sampling driller was used as an instrument to collect samples in 1979, and we found lots of Fe-Mn-nodules in the south of the lake, near east of Isolate-island with an area of 3-4 km² and the depth of 60-70m.

The grain of the nodule is gray-black or black beanshaped, less rounded, smooth on the surface and with luster of glass. The grain is generally 0.3 × 0.25 × 0.2 cm in size, the maximum is 1.1 × 1.9 × 0.5 cm and the minimum is about 0.1 cm. With less hardness each nodule can be broken with finger-nail. The nodule becomes harder after being dried. The type of fracture of the lusterless nodule is uneven and shows brown-yellow colour. We have found that it is a small spherical aggregate without condensation under electromicroscope and the nodules are arranged like grapes.

The layer of Fe-Mn-nodule is buried 15-20 cm beneath the bottom of the lake and mixed with brown clay.

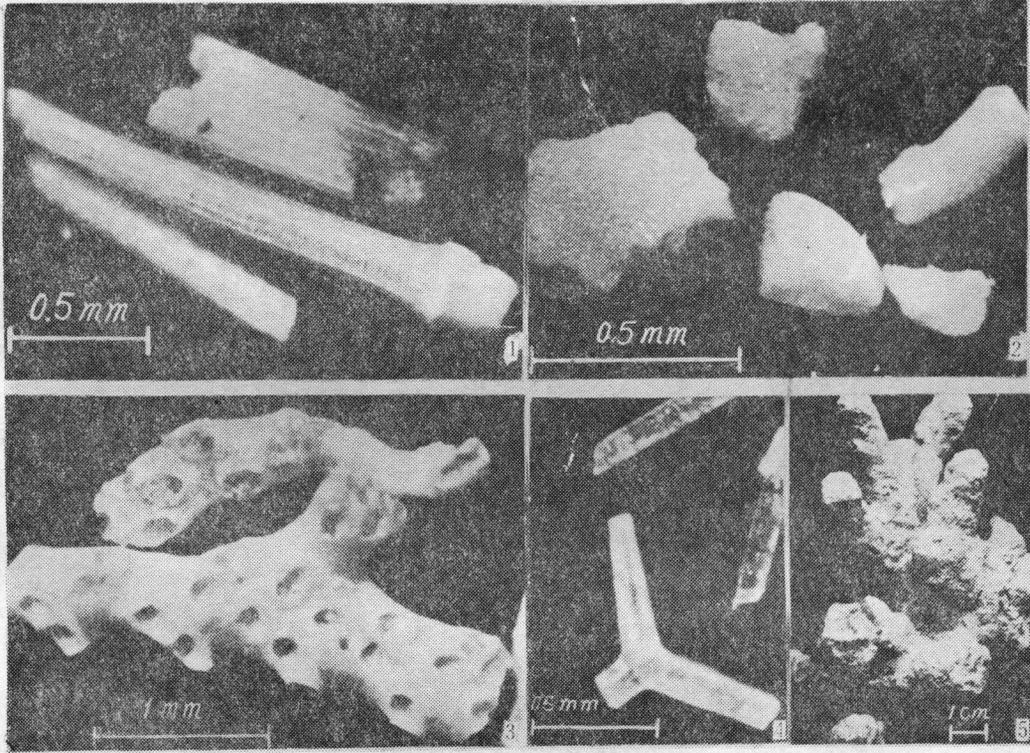
The chemical analysis of the nodule by the methods of differential thermal and energy spectrum and plasma emission spectroscopy give: Fe₂O₃, 68.5%, and MnO, only 0.62%. In fact, the content of nodule is dominantly iron so the nodule can be called Fe-nodule. The content of trace element such as Cr, Co, Ni, and Cu are less than the average abundance of the earth. The contents of Zn, V and Mo are lower several times than those of the earth. They are greatly lower than the Mn-nodule contents of sea bottom.

Studying the formation mechanism of the nodule and its process we have separated

and measured the soluble part of iron and insoluble part of nodule by the method of mixed solution of hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) with ethanoic acid, and got the constituents. The result shows that the detrital group (insoluble) makes 99.2%, and the authigenic group (soluble) 0.8%. According to the measurement result we have deduced that the form of Fe-Mn-nodule of the Luoja Lake derives chiefly from the terrigenous granule (insoluble iron) which transforms into nodule during the slow sinking in water. It does not belong to the chemical precipitation.

冯增昭：海南岛三亚湾现代碳酸盐沉积

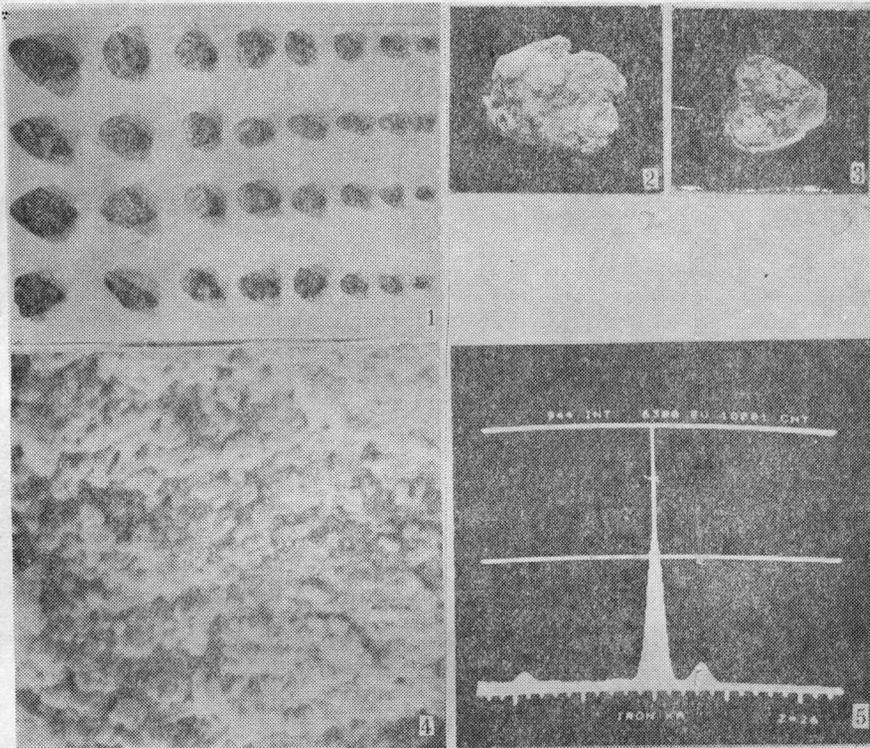
图版 I



1.海胆刺 2.海胆及海蛇尾骨版 3.枝状苔藓 4.海绵骨针 5.鹿角珊瑚

张立仁等：罗加湖的铁锰结核

图版 I



1. 铁锰结核外形 2. 铁锰结核表面光泽 3. 铁锰结核断面图 4. 铁锰结核内部球状聚合体 5. 铁锰结核能谱图