

铁锰结核的红外光谱分析及其意义*

鲍根德 杨和福

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

张桂芬

(杭州大学)

由于大洋铁锰结核含有30多种有用的金属元素,是潜在的矿产资源,因而越来越受到人们所重视。关于铁锰结核的矿物组成,国内外学者已有大量的报道,尤其是Piper (1984), Usui (1979), Burns (1977) 等^[1-3],他们根据各自的分析结果,指出了大洋铁锰结核中的锰矿物主要由 1×10^{-9} m水锰矿 δ - MnO_2 、 7×10^{-10} m钠水锰矿及针铁矿组成,并从地球化学、沉积地球化学角度指出了上述矿物的可能成因。

然而,由于铁锰结核中锰矿物结晶程度很差和无定形性,用一般手工方法和仪器对单矿物很难分离和辨认。因此,用单一方法来确定某种结核的矿物组成及其相对含量就有一定的困难。为此,我们试用红外光谱分析结合X衍射、电子探针及化学分析结果,探讨红外光谱分析法应用于分析太平洋铁锰结核的矿物组成及结核中Mn含量的可能性。

一、样品来源及其分析方法

样品分别取样中国国家海洋局第二海洋研究所和联邦德国地球科学和自然资源研究所 在南海 SO-23 和 SO-27 航次调查和中国太平洋锰结核资源调查85、87航次,其中KD-7、KD-18、TD-23、KD-35 诸站位于南海北部陆坡,其余站位于太平洋中北部,即 $7^{\circ}-13^{\circ}N$ 、 $178^{\circ}-165^{\circ}W$ 。其西部和西南部为马绍尔群岛和吉尔伯特群岛,东部和东南部为莱恩群岛,北部和东北部为横向海山链和夏威夷群岛,距夏威夷约1500 km。上述取样站位详细的地质背景见《南海地球科学研究报告》和《太平洋锰结核资源调查报告》^[1,5]。表1是本文所研究铁锰结核化学分析结果及其某些环境参数。

结核中Fe、Mn、Cu、Co、Ni 分析用火焰原子吸收法分析。

用结核粉末作红外和x衍射分析。在分析前样品先经105℃烘干4-6h,然后称取2mg粉末与200mgKBr混合、压片,在599-B型红外分析仪上分析。

本文于1990年2月26日收到,修改稿于1991年6月11日收到。

* 本文部分资料引自《太平洋锰结核资源调查报告》和《南海地球科学研究报告》。

表 1 取样站位及其结核化学分析结果 (%) *

| 项目 站位 | 地 区 | 水深 (m) | 沉积物 类 型 | Mn/Fe | Fe | Mn | Cu | Co | Ni |
|----------|-----|-----------|------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| KD-17 | 南 海 | 2170 | | 0.88 | 19.73 | 17.45 | 0.25 | 0.14 | 0.18 |
| KD-18 | 南 海 | 3400 | | 0.94 | 18.89 | 17.70 | 0.57 | 0.22 | 0.29 |
| TD-23 | 南 海 | | | 0.95 | 17.32 | 16.52 | 0.22 | 0.20 | 0.35 |
| KD-35 | 南 海 | 1500 | | 1.10 | 16.69 | 18.23 | 0.24 | 0.16 | 0.42 |
| 30 | 太平洋 | 5290 | 深海粘土 | 0.96 | 12.20 | 11.70 | 0.21 | 0.22 | 0.35 |
| 11 | 太平洋 | 5390 | 深海粘土 | 1.24 | 13.90 | 17.20 | 0.21 | 0.40 | 0.34 |
| 16 | 太平洋 | 5672 | 硅质软泥 | 1.33 | 14.10 | 18.70 | 0.26 | 0.42 | 0.43 |
| 40 | 太平洋 | 4580 | 硅质软泥 | 1.39 | 13.40 | 18.60 | 0.37 | 0.34 | 0.57 |
| 12 | 太平洋 | 5271 | 硅质软泥 | 1.46 | 12.80 | 18.70 | 0.35 | 0.37 | 0.50 |
| 2 (0-2) | 太平洋 | 4552 | 钙质粘土 | 1.65 | 11.60 | | 0.44 | 0.35 | 0.60 |
| 2 (2-1) | 太平洋 | 4552 | 钙质粘土 | 1.75 | 10.70 | 18.70 | 0.46 | 0.32 | 0.60 |
| 2 (4-6) | 太平洋 | 4552 | 钙质粘土 | 1.46 | 13.43 | 19.60 | 0.31 | 0.36 | 0.53 |
| 31 | 太平洋 | 5919 | 深海粘土 | 1.95 | 9.60 | 19.80 | 0.70 | 0.25 | 0.78 |
| 22 | 太平洋 | 4812 | 钙质软泥 | 2.65 | 7.90 | 20.90 | 0.85 | 0.25 | 1.02 |
| 15 | 太平洋 | 5804 | 深海粘土 | 2.83 | 8.10 | 22.90 | 0.89 | 0.26 | 1.01 |
| 33 | 太平洋 | 5451 | 沸石粘土 | 4.33 | 4.60 | 19.90 | 0.64 | 0.21 | 0.62 |
| 26 | 太平洋 | 5180 | 沸石粘土 | 5.04 | 4.80 | 24.20 | 1.05 | 0.18 | 1.09 |
| 34 | 太平洋 | 5204 | 深海粘土 | 5.26 | 4.70 | 24.70 | 1.05 | 0.23 | 1.20 |
| 35 | 太平洋 | 5304 | 硅质软泥 | 7.47 | 3.60 | 26.90 | 0.95 | 0.19 | 0.95 |
| 3 (0-2) | 太平洋 | 5178 | 深海粘土 | 0.41 | 10.49 | 44.30 | 0.17 | 0.10 | 0.20 |
| 3 (2-4) | 太平洋 | 5178 | 深海粘土 | 1.54 | 7.90 | 12.20 | 0.34 | 0.17 | 0.55 |
| 3 (4-6) | 太平洋 | 5178 | 深海粘土 | 1.75 | 6.64 | 12.20 | 0.36 | 0.16 | 0.53 |
| 3 (6-8) | 太平洋 | 5178 | 深海粘土 | 1.60 | 6.99 | 11.20 | 0.35 | 0.16 | 0.51 |

* 南海结核(壳)为拖网样;沉积物类型根据化学分析和生物含量定名。

二、分析结果

1. 不同类型结核的红外光谱特征

图 1 是不同 Mn/Fe 结核的红外光谱图。结果表明:(1) 与 Estep (1973) 的分析结果比较,其特点是十分类似于中赤道太平洋和美国密执安湖锰结核的红外光谱,而明显不同于大西洋的红外光谱^[6]; (2) 南海和太平洋海盆东北部不同 Mn/Fe 结核的谱线特征除了铁、锰吸收带的宽窄有所差异外,其他特征是一致的,即红外光谱由氢-氧、硅-氧及铁、锰-氧三个吸收带组成,它们的振动频率:氢-氧吸收带分别为 3400cm^{-1} 、 1620cm^{-1} ;硅-氧吸收带为 1030cm^{-1} ;铁、锰-氧吸收带为 460cm^{-1} 。由此可以判断,南海和太平洋海

盆东北部铁锰结核的矿物组成主要为铁、锰氧化物、硅酸盐和水。

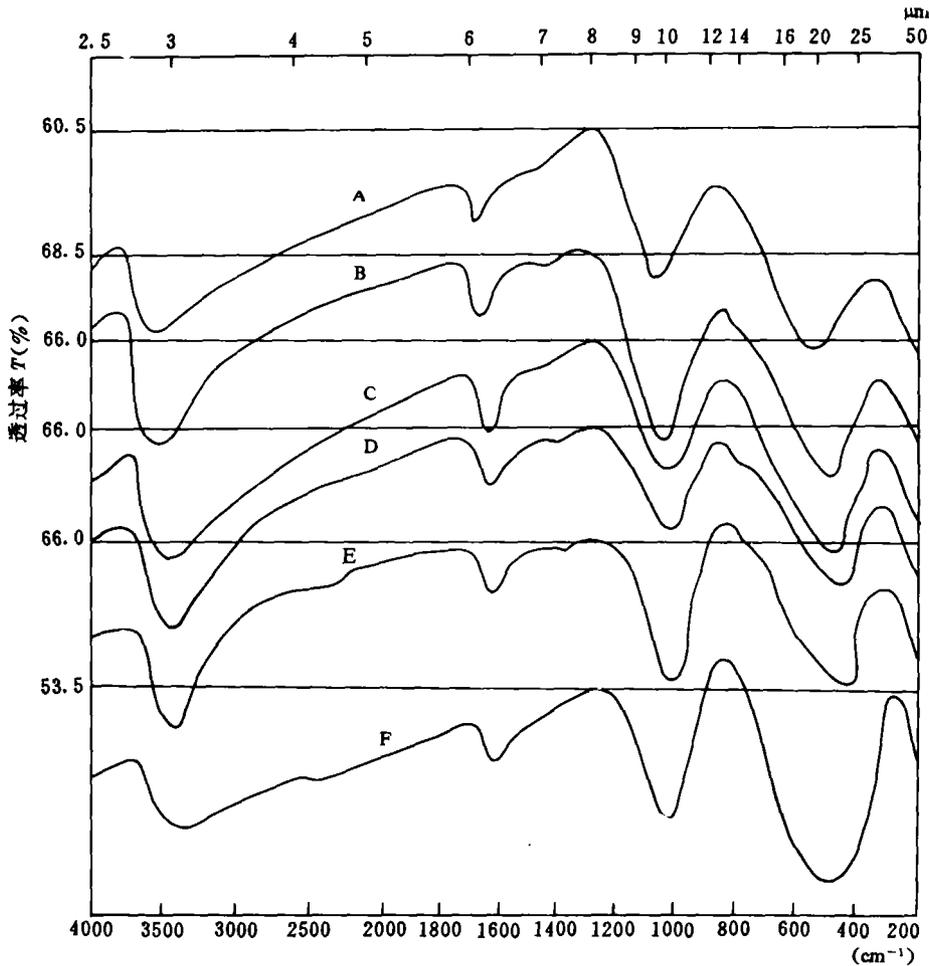


图 1 不同Mn/Fe结核的红外图谱

然而，图 1 也不难看出，随着结核 Mn/Fe 的变化，低频率范围 $450-500\text{cm}^{-1}$ 吸收带的宽窄是不一样的，同时 1250cm^{-1} 和 800cm^{-1} 两波段处透过率变化也有一定的规律性，这种规律主要是 Fe, Mn-O 在 460cm^{-1} 变形振动吸收带和在 1030cm^{-1} 伸缩振动吸收带所引起的。因此，吸收带的差异可能反映了铁锰结核主要矿物含量变化的差异。

如果以图谱 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 与结核 Mn/Fe 作图(图 2)，则可以明显看出，随着结核 Mn

Fe 增加， $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 值明显升高。这表明随着结核 Mn/Fe 的增加，结核中不同矿物的

相对量的比例是不同的。

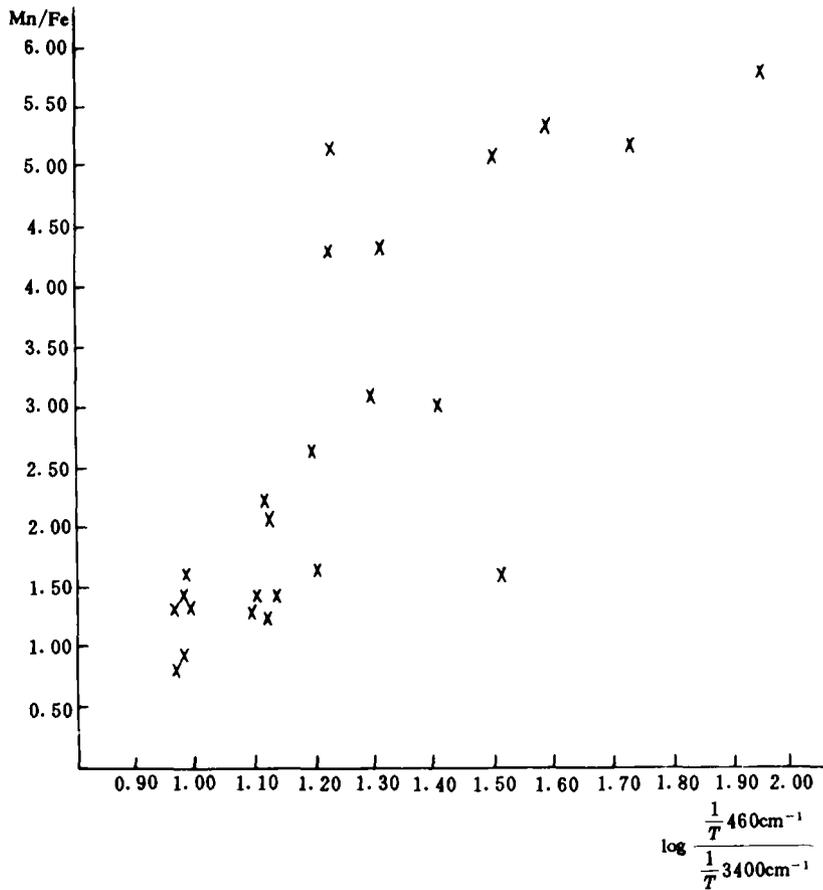


图 2 结核 Mn/Fe 与 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 的关系

2. 不同粒级结核的红外光谱特征

表 2 是不同粒级结核中红外光谱分析结果。趋势表明，尽管结核粒级变化大小不一，

然而，图谱的 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 与结核的 Mn/Fe 关系是始终如一的。这进一步证实了图 2

结果的正确性，同时也表明不同粒级结核中矿物组分变化规律是随着结核类型的不同而不同的。

3. 结核不同部位红外光谱分析

结核的上表面（光滑面）和下表面（粗糙面）红外光分析表明（表 3），不同结核部

位的红外光谱结果是不一样的，即结核的粗糙面 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 值一般比光滑面高，同

样与所分析结核的Mn/Fe明显有关。这表明结核不同面的矿物组成可能是有差异的。

表 2 不同粒级结核的红外光谱分析结果

| 站位 | 粒级 (cm) | Mn/Fe | Fe ⁰ _n | Mn ⁰ _n | $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ | 站位 | 粒级 (cm) | Mn/Fe | Fe ⁰ _n | Mn ⁰ _n | $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ |
|----|------------|-------|------------------------------|------------------------------|---|----|------------|-------|------------------------------|------------------------------|---|
| 3 | 0—2 | 0.41 | 10.49 | 4.30 | 1.38 | 2 | 0—2 | 1.65 | 11.61 | 19.20 | 1.30 |
| 3 | 2—4 | 1.51 | 7.90 | 12.20 | 1.10 | 2 | 2—4 | 1.61 | 10.70 | 18.70 | 1.22 |
| 3 | 4—6 | 1.75 | 6.61 | 12.20 | 1.60 | 2 | 4—6 | 1.46 | 13.13 | 19.60 | 1.16 |
| 3 | 6—8 | 1.60 | 6.99 | 11.20 | 1.34 | 2 | 4—6 | 2.72 | 8.39 | 22.80 | 1.11 |

表 3 结核不同部位的红外光谱分析

| 站 位 | 结核部位* | 结核 Mn/Fe | Mn ⁰ _n | $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ |
|-----|-------|----------|------------------------------|---|
| 2 | 光滑面 | 1.18 | 17.30 | 1.03 |
| 2 | 粗糙面 | 1.31 | 17.50 | 1.19 |
| 8 | 光滑面 | 1.34 | 18.50 | 1.10 |
| 8 | 粗糙面 | 1.50 | 19.00 | 1.16 |

* 光滑面即朝上覆水面；粗糙面即朝间隙水面。

三、铁锰结核红外光谱分析的意义

1. $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值与结核中 Mn 的关系

图 3 是红外光谱分析得出的 $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值与结核中 Mn 的百分含量间的关系。趋

势表明，红外分析得出的 $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值无论理论上，还是实测得到结核中 Mn 的含量，

都明显的正相关。它们的关系式可用下式表示：

$$\text{Mn}^0_n = 11.41 \log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}} + 5.22, \quad n = 28 \quad r = 0.46$$

上述关系式表明，红外光谱分析在某种程度上可以作为估价铁锰结核中 Mn 的含量。这对于分析铁锰结核中细小的、且结晶度很低的锰单矿物中元素组成具有极其重要的意义。

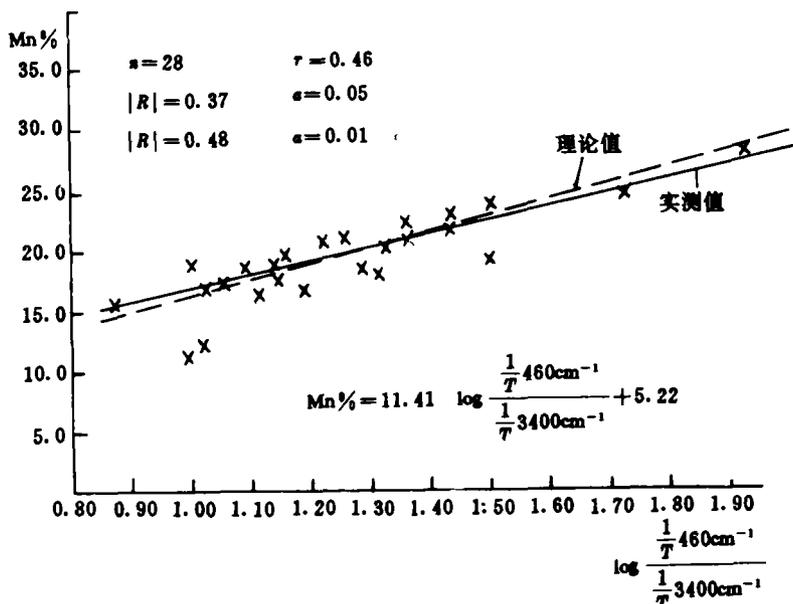


图 3 结核中 Mn 与 $\log \frac{\frac{1}{T}460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T}3400\text{cm}^{-1}}$ 的关系

导致图谱 $\log \frac{\frac{1}{T}460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T}3400\text{cm}^{-1}}$ 值与结核中 Mn 百分含量呈较明显正相关的因素, 作者认为,

可能是铁锰结核中矿物组成不同, 导致结核中 Mn 的含量不同, 结核的颜色不同, 因为吸光度 (A) 与透过率 (T) 是倒数对数关系, 即 $A = \text{tg} \frac{1}{T}$, 物质的颜色深对光吸收就大, 而其透射光就小。从而使红外图谱中 1250cm^{-1} 和 800cm^{-1} 处的透过率的不同, 也使 460cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 的振动吸收不同造成的。实验室及野外观察表明, 一般铁锰结核粉末的颜色为褐色, 但随着不同金属含量的差异, 结核的颜色亦有变化, 含锰量高的结核颜色色调偏黑, 与含铁量高的结核颜色色调偏褐是一致的。

2. $\log \frac{\frac{1}{T}460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T}3400\text{cm}^{-1}}$ 值与铁锰结核中矿物组成的关系

图 4 是 3 个不同 Mn/Fe 结核的 x 衍射图。结果表明, 不同 Mn/Fe 结核的矿物相主要是 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $7 \times 10^{-10}\text{m}$ 钠水锰矿及石英。Mn/Fe 高的结核大多为表面粗糙 (26, Mn/Fe = 5.04), 结晶程度相对较好, $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 水锰矿的衍射峰高且尖。Mn/Fe 低的结核, 大多为表面光滑型结核 (40, Mn/Fe = 1.39; KD-17, Mn/Fe = 0.88), 主要矿物相为结晶程度差的 $\delta\text{-MnO}_2$ 矿, 而 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 水锰矿衍射峰较弱。这从 x 衍射半定量分析结果表明, Mn/Fe 高的结核 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 水锰矿强度比 Mn/Fe 低的结核强烈得到证实 (图

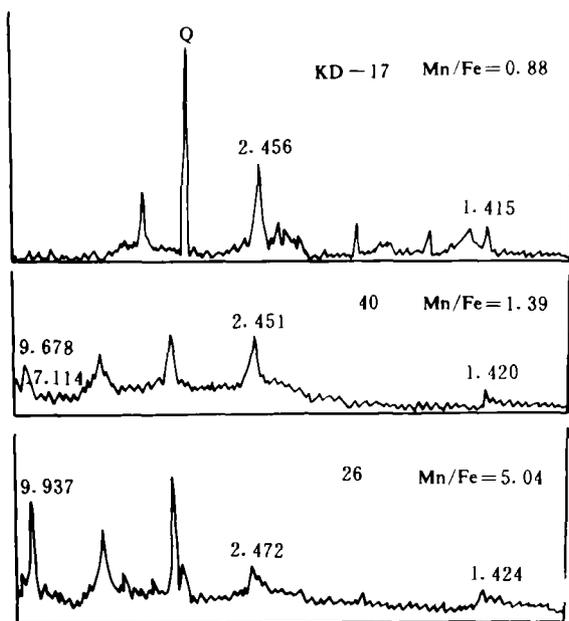


图 1 不同Mn/Fe结核的x衍射分析

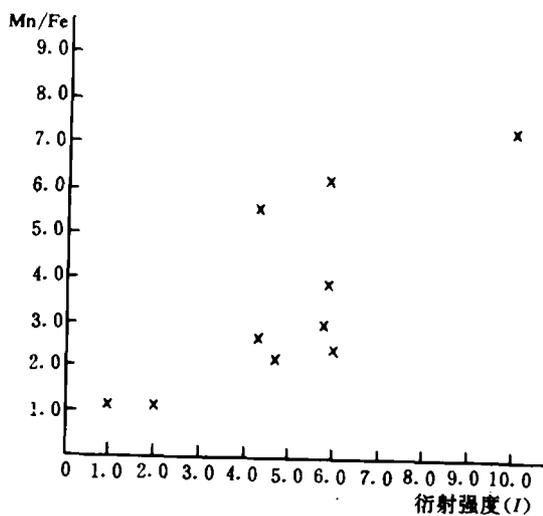


图 5 结核Mn/Fe与I的关系

光性物理性质完全一致²。

导致上述Mn/Fe的不同, 结核中不同的矿物组成, 使红外图谱 $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值不同

(图2)的因素, 显然是结核所处的沉积环境不同, 结核的物质来源不同所致。因为众多

5) 在反光显微镜的高倍油浸物镜下对磨光截面所观察到的单矿物相的结晶现象及其分布特征, 与x衍射分析的结果相吻合, Mn/Fe高的结核以灰白色矿物集合体为主, 矿物单晶极为细小, 粒径约0.3 μm 。而Mn/Fe低的结核, 矿物颗粒外形难以辨认, 呈隐晶质, 集合体反射色为灰色, 或与暗色条带相间出现, 或以团块状分布。电子探针分析结果表明, 前者结核中Mn, Cu, Al, Ca含量较高, 后者结核中Fe, Co, Si的含量较高(表1)^{4, 5}。这一结果与Usui (1979)所描述的1-10 μm 水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 所含的元素组成和

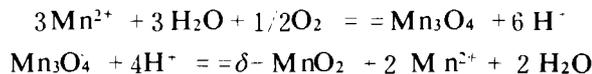
表 4 不同Mn/Fe结核中不同结构矿物集合体电子探针分析 (%)

| 取 样 站 位 | Mn/Fe | 结 构 | 反 射 色 | Mn | Fe | Al | Si | Cu | Co | Ni | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|---------|-------|-----------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------------------|-------------------|
| KD-17 | 0.88 | δ -MnO ₂ | | 16.09 | 10.14 | 0.73 | 3.55 | | | 0.60 | 0.26 | | | |
| KD-35 | 1.19 | 1×10^{-4} m 水锰矿 | | 31.43 | 0.81 | 1.66 | 1.47 | 0.30 | 0.05 | 4.54 | 3.26 | 3.67 | | |
| 11 | 1.21 | 波浪状 | 灰 色 | 25.50 | 7.84 | 1.71 | 3.44 | 0.10 | 0.49 | 0.32 | 2.43 | 2.77 | 0.27 | 1.11 |
| | | 条带状 | 灰 色 | 27.01 | 21.69 | 1.91 | 3.09 | 0.21 | 0.85 | 0.51 | 1.85 | 3.21 | 0.27 | 0.83 |
| 10 | 1.39 | 条带状 | 灰白色 | 29.41 | 16.68 | 5.42 | 5.67 | 0.54 | 0.22 | | 3.89 | 1.19 | 0.11 | 2.36 |
| | | 波浪状 | 暗灰色 | 25.54 | 18.97 | 1.12 | 4.20 | 0.36 | 0.28 | 0.38 | 1.61 | 1.41 | 0.16 | 0.27 |
| 02 | 1.61 | 条带状 | 灰白色 | 30.33 | 15.28 | 2.45 | 3.72 | 1.76 | 0.42 | | 1.90 | 3.85 | 0.42 | 1.75 |
| | | 球粒状 | 灰 色 | 12.85 | 32.36 | 1.71 | 1.75 | 1.01 | 0.28 | 0.39 | 3.69 | 1.41 | 0.52 | 0.65 |
| 26 | 5.04 | 波浪状 | 灰白色 | 40.95 | 1.29 | 1.64 | 4.07 | 2.84 | 0.10 | | 1.75 | 5.54 | 0.49 | 0.79 |
| | | 波浪状 | 暗 色 | 29.99 | 4.82 | 1.44 | 8.55 | 1.91 | 0.24 | | 0.92 | 2.85 | 0.02 | 2.58 |

的结核资源调查已经证实, Mn/Fe低的光滑型结核, 主要处在水深较浅或火山活动频繁的断裂带边缘(中国南海结核分布在东沙-神狐隆起带过渡到深海盆的大断裂带上)、深海峡谷或大洋中脊及海山上^[4,6,7,8]。组成结核的主要元素来源: 一是靠火山喷发时岩浆喷发伴有的大量气体, 与海水相互作用时形成的酸性还原溶液, 在回迥流时通过熔岩, 从熔岩中搬运了一定量的Fe、Mn和其他微量元素。随着火山气体的消耗, 水的酸度下降, 氧的含量增加, 由于这些原因, 开始从水中沉淀出高价金属的氧化物水化物, 靠自生化学沉淀性质生长^[9,10]; 二是由陆壳性质的洋底中酸性岩类和洋壳风化淋漓, 使岩石中元素溶解于海水, 再凝聚或被成核物吸附^[5]; 三是由河口搬运的Fe、Mn等元素沉积, 使结核逐渐生长^[11]。这种火山沉积型结核, 主要由Fe、Mn氧化物的水化物组成^[10,12], 从而3400cm⁻¹的振动就强

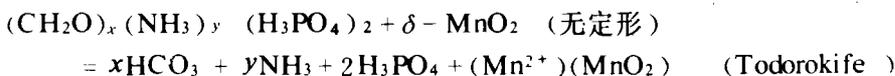
烈, 结核的Mn/Fe和 $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值就低(图1)。这种结核中 δ -MnO₂的含量就高^[1]

(图4.5), 这种环境下形成的 δ -MnO₂, 一般情况下可用下式表示:



而Mn/Fe高, 即 $\log \frac{\frac{1}{T} 460 \text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400 \text{cm}^{-1}}$ 值大的结核, 主要处在钙、硅软泥区, 硅质软泥及褐色

粘土区^[4,13]。这类结核所处的沉积环境, 成岩作用相对强烈^[11], 结核中锰的来源, 除了来自上覆水以外, 主要来自间隙水的扩散^[13]。这种弱的氧化环境有利于形成富锰组元素的钽镁锰矿(Todorokite)^[1,15,16]。其形成过程中的反应可用下式表示:



和



从而使结核中Mn的含量较高和 3400cm^{-1} 处频率振动相对较弱,同时使红外图谱 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$

值与结核的Mn/Fe呈较明显的正相关和结核粗糙面 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 值比光滑面大(图2表

3)。因此,上述结果在某种程度上说,中国南海和太平洋中北部铁锰结核红外分析得出的

$\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 能反映铁锰结核的主要矿物组成。

四、结 束 语

通过上述探讨,作者认为可以得出以下几点认识和值得讨论的问题:

1. 红外分析表明,中国南海和太平洋中北部铁锰结核的矿物组成基本相同,主要为Fe, Mn氧化物、硅酸盐和水。

2. 由于铁锰结核中锰的含量不同,颜色变化不同,使不同Mn/Fe结核的红外图谱在 1250cm^{-1} 和 800cm^{-1} 透过率相对比例和 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 值不同,尤其是 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 与

结核中Mn呈较强烈的正相关, $\text{Mn}^{0.11} = 11.41 \log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}} + 5.22$, 可以作为估价结

核中Mn含量方法之一。

3. 由于Mn/Fe低的结核矿物组成主要为 $\delta\text{-MnO}_2$, 而Mn/Fe高的结核主要为 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 水锰矿,使结核在 3400cm^{-1} 和 4600cm^{-1} 吸收随着结核Mn/Fe不同而不同,从而红外光谱分析得出的 $\log \frac{\frac{1}{T} 460\text{cm}^{-1}}{\frac{1}{T} 3400\text{cm}^{-1}}$ 可以作为估价铁锰结核矿物组成的相对指标。

4. 用红外光谱分析估价铁锰结核中Mn的含量和矿物组成,只能算是一种初步的探索,特别对不同类型的矿物组成,今后应对尽可能多的结核进行测试,以便进一步确定更多类型的结核中矿物组成及其量间关系,扩大红外光谱分析的应用范围,并使其理论上更完臻。

大洋锰结核调查队吕文正, 李全兴提供样品和资料, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Piper, D. Z. and J. B. Basler *et al.*, Oxidation state of marine manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** (1984), 2347 - 2355.
- [2] Usui, A., Nickel and copper accumulation as essential elements in Mn-A manganite of deep sea manganese nodules, *Nature*, **279** (1979), 411 - 413.
- [3] Burns, R. G. and V. M. Burns, Mineralogy of manganese nodules. In *Marine Manganese Deposits* (ed. Glasby), Elsevier, 1977, 185 - 218.
- [4] 国家海洋局第二海洋研究所, 太平洋锰结核资源调查报告 (1985 - 1986), 海洋出版社, 1989, 77 - 81.
- [5] 国家海洋局第二海洋研究所, 南海地球科学研究报告, 东海海洋, **7** (1989), 1: 72 - 82.
- [6] 国家海洋局, 中太平洋北部锰结核综合研究报告, 海洋出版社, 1986, 76 - 82.
- [7] Craig, J. D., The relationship between bathymetry and ferromanganese deposits in the North Equatorial Pacific. *Marine Geology*, **29** (1979), 1: 1, 165 - 186.
- [8] Usui, A., Mizuno, A. and T. Moritani, Manganese nodules in the Northern and Central Parts of the Central Pacific Basin—Results of the Basic Study on Exploration of Deep Sea Mineral Resources. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **38** (1987), 539 - 585.
- [9] 鲍根德, 太平洋北部铁锰结核及其与沉积环境的关系, 沉积学报, **6** (1988), 4: 120 - 129.
- [10] Dymond, J. and M. Lyle, *et al.*, Ferromanganese nodules from MANOP site H, S, and R—Control of mineralogic and chemical composition by multiple accretionary process, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** (1984), 931 - 949.
- [11] 鲍根德, 铁锰在早期成岩过程中分离及其生物地球化学机制, 中国科学, 1989, 1: 93 - 102.
- [12] H. C. 格拉贝尔格, 世界海洋铁锰结核成矿元素的垂向分带性, 海洋地质译丛, 1988, 78 - 81.
- [13] 鲍根德, 太平洋北部铁锰结核中Fe, Mn的含量分布特征、来源及其与沉积环境的关系, 中国科学, 1985, 5: 538 - 545.
- [14] 鲍根德, 太平洋北部铁锰结核富集区沉积物和间隙水中Fe, Mn, Ca, Mg的地球化学, 海洋与湖沼, **20** (1989), 263 - 273.
- [15] Cronan, D. S. and J. S. Tooms, The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. *Deep-Sea Res.*, **16** (1969), 335 - 359.
- [16] Price, N. B. and S. E. Calvert, Compositional variation in Pacific ocean Fe-Mn nodules and its relationship to sediment accumulation rates. *Mar. Geol.*, **9** (1970), 115 - 171.