

文章编号 :1000-4734(2006)02-0152-07

# 大洋多金属结核中几种常见锰矿相的特征及其相关性

钱江初<sup>1,2</sup>, 初凤友<sup>1,2</sup>, 冯旭文<sup>1,2</sup>

(1. 国家海洋局 第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012;

2. 国家海洋局 海底科学重点实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘要** :大洋多金属结核中的 1 nm 锰矿相常以陆上钽镁锰矿命名,但两者在晶体结构等方面有很大的差别,并不属同一种矿物,1 nm 锰矿相与人工合成的布塞尔矿却有更多的相似性。1 nm 锰矿相会因干燥失水而相变成 0.7 nm 锰矿相,因此结核中的大多数 0.7 nm 锰矿相很可能不是原生矿物,而仅仅是 1 nm 锰矿相的相变产物。水羟锰矿和 1 nm 锰矿相是多金属结核中最主要的两种锰矿相,它们两者均有 0.24 nm 和 0.14 nm 这两条特征 X 射线衍射峰,因此在对结核进行锰矿物相的鉴定中要注意把它们区分开。

**关键词** :锰矿相;相关性;多金属结核

中图分类号 :P578.4 P744.3 文献标识码 :A

**作者简介** :钱江初,男,1948年生,研究员,主要从事地球化学研究。

大洋多金属结核中的铜、钴、镍、锌等有价值金属元素大多赋存于锰矿相中,因此,就经济价值而言,锰矿相是多金属结核中最为重要的矿物相。但是,锰矿相的晶体极其微小,结晶程度极差,同时又常常和其他矿物共生,因此很难从结核中分离出纯净的锰矿相的单矿物样品。迄今为止,人们对多金属结核中的各种锰矿相的特性所知甚少,以至于对各锰矿相的名称以及它们之间的相互关系等问题上存在许多混乱甚至错误。本文试图通过多金属结核中几种主要锰矿相特性的研究,对各锰矿相的命名及相互关系作一些探讨。

## 1 多金属结核中几种主要锰矿相

大洋多金属结核中各种锰矿物达 20 多种,如 1 nm 锰矿物、0.7 nm 锰矿物、水羟锰矿(在早期的文献中上述三种矿物多被称作钽镁锰矿、钠水锰矿和  $\delta$ - $MnO_2$ )、硬锰矿、纤锌锰矿、软锰矿、拉锰矿、方锰矿、锰钾矿和钙硬锰矿等等。不过,最为常见且为多数研究者所承认并引用的却只有 1 nm 锰矿物、0.7 nm 锰矿物和水羟锰矿这三种(表 1)。由于研究初期,对海洋锰矿物的特征了解不多,再加上用于矿物分析测试的手段不够先

进,因此研究者往往用和它们相似的陆地上的锰矿物或者人工合成锰矿物来命名结核中的各种锰矿物,如结核中的 1 nm 锰矿相常以陆上锰矿物钽镁锰矿(Todorokite)及人工合成锰矿相布塞尔矿(Buserite)来命名。但是随着研究的不断深入,许多研究者发现这样的命名是不合适甚至是错误的,大洋多金属结核中的 1 nm 锰矿物与布塞尔矿尤其是陆上钽镁锰矿有很大的差别,并非为同一矿物相,因此他们建议把结核中具 1 nm 特征衍射峰的锰矿物称为海洋 1 nm 锰矿相(Marine 1 nm manganate);同理,结核中具 0.7 nm 左右的特征反射峰的锰矿物也不应该以陆上钠水锰矿(Birnessite)命名,而应该称为海洋 0.7 nm 锰矿相(Marine 0.7 nm manganate);至于结核中以 0.240 和 0.140 nm 为特征衍射峰的锰矿物,至今尚无统一说法,因此水羟锰矿和  $\delta$ - $MnO_2$  这两个名称都在通用<sup>[1-2]</sup>。目前,国外有关多金属结核的文献报道中,已经不再用钽镁锰矿和钠水锰矿这些陆上矿物名,但是在我国基本上还是采用钽镁锰矿和钠水锰矿等老的名称,显然这是不合适甚至是错误的。由此可见,加强对多金属结核中各主要锰矿物的研究,搞清它们的特征以及各锰矿物之间的相互关系,对诠释多金属结核的成因机制非常重要。

表 1 大洋多金属结核中几种常见的锰矿相的特性

Table 1. The characteristics of the main manganates in polymetallic nodules

矿物名	曾用名	化学分子式	晶胞参数	备注
1 nm 锰矿相	钡镁锰矿、钙锰矿、 1 nm 水锰矿、布塞尔矿	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_2 \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a = 0.975 \text{ nm}$ $b = 0.285 \text{ nm}$ $c = 0.959 \text{ nm}$	多金属结核中主要锰矿物。以 0.95 ~ 0.97 nm、0.48 ~ 0.485 nm、0.24 nm 和 0.14 nm 为其特征衍射峰。
0.7 nm 锰矿相	钠水锰矿、水锰矿、 锰水锰矿、钠钠锰矿	$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Mn}^{2+}) \text{Mn}_6 \text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a = 0.287 \text{ nm}$ , $c = 0.705 \text{ nm}$	早先的文献都把它当作结核中的主要锰矿物,但是我们认为它不是结核中的主要锰矿物。以 0.70 ~ 0.72 nm、0.35 ~ 0.36 nm、0.24 nm 和 0.14 nm 为其特征衍射峰。
水羟锰矿	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> 、复水锰矿、 偏锰酸矿	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$a = 0.287 \text{ nm}$ , $c = 0.470 \text{ nm}$	多金属结核中的主要锰矿物。以 0.240 ~ 0.245 nm 和 0.140 ~ 0.143 nm 为其特征衍射峰。

## 2 海洋 1 nm 锰矿相与钡镁锰矿的关系

钡镁锰矿(Todorokite)原本是指陆地上锰矿石中的一种次生锰矿物,它因 1934 年在日本北海道的 Todoroki 矿山首次被发现而命名,是红硅钙锰矿 $[\text{Ca}_2\text{Mn}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 的变化产物。此后在古巴的查科雷顿多发现的钡镁锰矿是表生成因,它赋存于始新世的有孔虫泥中,通常围绕石灰岩或凝灰岩的核心结晶。化学分析表明,Mn 呈  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  两种价态, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+} = 0.15 \sim 0.23$ 。Mg、Ca、Na、Ba、Ag、Zn 是其常见的组分。钡镁锰矿的化学分子式为  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ag}) (\text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn})\text{Mn}_5^+ \text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

钡镁锰矿的 X 射线衍射测定结果显示,在 0.97、0.48、0.24 和 0.14 nm 四条特征衍射线。在电镜下观察,钡镁锰矿呈现由细针晶体组成的纤维状集合体,有时也为板状形态。晶体多呈沿  $b$  轴伸长的窄板条或叶片状。选区电子衍射图中可见  $a = 0.975 \text{ nm}$ ,这表明三个较弱的反射相当于沿  $a$  轴由四个  $[\text{MnO}_6]$  ( $d = 0.244 \text{ nm}$ ) 亚晶格组成。Turner 和 Buseck<sup>[3]</sup> 在 1981 年用高分辨率透射电镜(HRTEM)获得的成像也表明陆上钡镁锰矿具有孔径为  $0.975 \text{ nm} \times 0.959 \text{ nm}$  的隧道结构,即由 3 个共棱的  $[\text{MnO}_6]$  组成的隧道墙与 3 个(有时 4~5 甚至 7 个)共棱的  $[\text{MnO}_6]$  组成的隧道顶盖和底板共角而成。若用  $T$  表示隧道结构,则上述隧道结构可用  $T(3 \times n)$  来表示,此处  $n$  为 3~7;当  $n$  的值增大时,则隧道结构就趋向于层状结构;当  $n \rightarrow \infty$  时,隧道结构就完全成了层状结构。

大洋多金属结核中的 1 nm 锰矿物是结核中的主要锰矿物。其 X 射线衍射的特征反射峰和

钡镁锰矿的相同,也具有 0.97、0.48、0.24 和 0.14 nm 四条特征衍射线,这也是最初研究者为何把它命名为钡镁锰矿的主要原因。在电镜下观察,1 nm 锰矿相也呈针状和纤维状,而选区电子衍射得到的晶胞参数  $b$ 、 $c$  值也与钡镁锰矿的相同,分别为 0.28 nm 和 0.96 nm 左右。但是,1 nm 锰矿相晶胞参数的  $a$  值可达 2.44 nm 甚至更大,表明沿  $a$  轴由 10 个以上的  $[\text{MnO}_6]$  组成,它的结构式  $T(3 \times n)$  中  $n \geq 10$ ,这实际上表明结核中的 1 nm 锰矿物的结构更接近于层状结构而不是隧道结构,由此我们可以看出这两种矿物相在晶体结构上存在一定的差异。

陆上钡镁锰矿和结核 1 nm 锰矿相结构上的差异,在它们的结构稳定性实验中得到进一步的证实。结构稳定性实验可分干燥实验和扩张实验,前者是指对矿物在室温中晾干或加热烘干,看其结构有否产生崩塌而使原先的面网间距变小;后者是指在矿物中交换结合进大分子化合物,看其结构有否产生扩张而使原先的面网间距变大。

### 2.1 干燥实验

对取自太平洋我国开辟区的多个结核样品进行过干燥实验,实验方法是对结核样品在潮湿(结核一般都保存于海水中)时、室温中晾干 24 h 后以及在 105 °C 烘烤 5 h 后,再分别进行 X 射线衍射测试。结果发现:所有的结核样品在潮湿时具有很清晰的 0.97 nm 的特征峰而无 0.7 nm 的衍射峰;但在室温中干燥 24 h 后,出现了一个微弱的 0.7 nm 衍射峰;而在 105 °C 烘烤 5 h 后,其原先的 1 nm 峰明显变小,而 0.7 nm 的衍射峰却大大增强。图 1 是

其中一个结核样品 M2 的 X 射线衍射测定结果, 这结果表明了多金属结核中的 1 nm 锰矿相结构不太稳定, 容易因加热失水而产生相变<sup>[4]</sup>。Okada<sup>[5]</sup>曾经做过钡镁锰矿的结构稳定性方面的实验, 他把取自日本 Todoroki 和 Ikeshiro 锰矿山的钡镁锰矿分别置于空气(室温)中晾干, 110 °C 和 300 °C 中烘烤后, 再进行 X 射线衍射测定, 结果发现所有的样品中均只有 1 nm 的衍射峰, 而未出现任何 0.7 nm 的衍射峰。这就充分地说明钡镁锰矿的结构非常稳定。

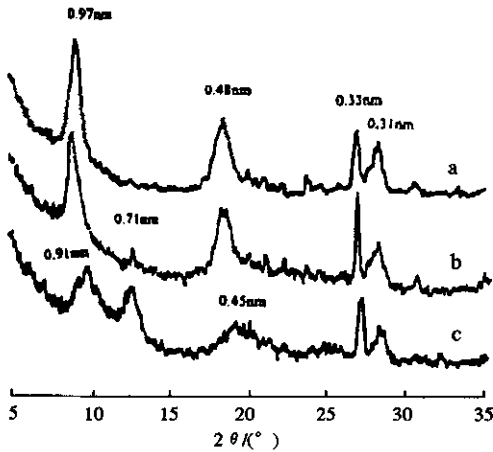


图 1 多金属结核样品 M2 分别在潮湿时(a)、在室温中晾干 24 h 后(b)以及在 105 °C 烘烤 5 h 后(c)的 X 射线衍射测定结果

Fig. 1. The X ray diffraction results for the polymetallic nodule M2 in wet (a), dry for 24 h at room temperature (b) and heat for 5 h at 105 °C in oven.

## 2.2 扩张实验

Arrhenius 和 Tsai 分别对陆上钡镁锰矿和海洋 1 nm 锰矿相做过扩张实验。他们用离子交换的方法, 在这两种矿物相中结合进十二烷基铵(dodecylammonium)和烷基铵(alkylammonium)等大分子化合物, 结果发现陆上钡镁锰矿的面网间距没有发生变化, 而海洋 1 nm 锰矿相的 d 值却从原先的 1 nm 变成 2.56 nm 了。扩张实验的结果也证明了陆上钡镁锰矿的结构很稳定, 而海洋 1 nm 锰矿相的结构不稳定<sup>[6]</sup>。

上述的干燥实验和扩张实验的结果有很好的 consistency。钡镁锰矿甚至可以抵抗 300 °C 的高温而不发生相变, 这也进一步证明了钡镁锰矿具有坚固的隧道结构; 而结核中的 1 nm 锰矿相在室温中晾干也可以使它发生相变, 说明它的结构不太稳定, 因此它不可能具隧道结构而更大的可能是具

类似于黑锌锰矿这样的层状结构(图 2)。

综上所述, 钡镁锰矿和海洋 1 nm 锰矿物虽然具有相似的 X 射线衍射特征反射峰, 但是它们的晶体结构有很大的差别, 因此, 它们是两种相似但却又是完全不同的矿物。

## 3 1 nm 锰矿相和 0.7 nm 锰矿相的关系

在早期有关大洋多金属结核的文献中, 一直都把 0.7 nm 锰矿相看作为多金属结核中的主要锰矿物(表 1)。但是在发现 1 nm 锰矿相可以因干燥失水等原因而相变成为 0.7 nm 锰矿物这一现象后, 不少研究者对结核中是否真正存在原生的 0.7 nm 锰矿物产生怀疑, 因为初期报道中的所谓的 0.7 nm 锰矿物, 大部分仅仅是 1 nm 锰矿物的相变产物, 而并非为结核中的原生矿物。

实际上, 早在 1950 年, Wadsly<sup>[7]</sup>就发现了结核中的 1 nm 锰矿物会因为某些原因而衍变为 0.7 nm 锰矿物; 此后, 许多研究者都发现过多金属结核中 1 nm 锰矿物的相变的现象, 并对相变的原因进行过一些研究, 尤其是 Usui 和 Mellin 对 1 nm 锰矿物的相变进行过比较详细的研究, 重要发现结核中的 1 nm 锰矿物在样品的保存、研磨和分析中, 会因为失去水分而发生结构的改变, 1 nm 锰矿物会相变成为 0.7 nm 锰矿物, 而 1 nm 锰矿物的结构的稳定性与其  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  等金属阳离子的含量成正相关。鉴于结核中 1 nm 锰矿物存在相变的情况, 他们提出了结核的保存、样品的研磨和矿物相的分析中均要在潮湿的状态下进行, 否则, 就可能得出的错误的结果<sup>[1-2]</sup>。事实上, 按照他们的方法, 结核中 0.7 nm 锰矿物的含量的确大为减少; 如 Usui 等<sup>[8-10]</sup>对日本 1981 年、1982 年和 1983 年间的 GH81-4、GH82-4 和 GH83-3 这 3 个多金属结核调查航次中共采集的 396 个结核样品所进行的 X 射线衍射测定, 结果只发现一个埋藏于沉积柱状样 32 cm 深处的结核存在 0.7 nm 锰矿物, 而其余的所有样品均只有 1 nm 锰矿物和水羟锰矿而未发现有 0.7 nm 锰矿物。这进一步表明, 多金属结核中的 0.7 nm 锰矿物其实是很少的, 并非如早期所报道的那样是结核中的主要锰矿物。

我国对大洋多金属结核中 1 nm 锰矿物的相变研究的比较晚, 因此在我国的相关多金属结核的研究文献中, 一直都把 0.7 nm 锰矿物当作为结核中的主要锰矿物, 有的甚至认为它是结核中最

主要的锰矿物,其含量比 1 nm 锰矿物和水羟锰矿都高得多。不过,近年来已经有一些学者注意到了结核中 1 nm 锰矿物的相变现象,并试图在锰矿物相的分析测试中对一些测试方法进行必要的改进,尽量避免相变的发生<sup>[4,11-12]</sup>。其中,张德玉在对我国多金属结核调查 DY85-4 航次东、西区 228 个站位 321 个结核样品进行过 X 射线衍射测定中,把结核样品由传统的烘干改成在室温中自然风干,结果发现 0.7 nm 锰矿物的含量大幅度地减少,其平均值只占锰矿物总量的 3%(东区)和 5%(西区);而 1 nm 锰矿物的含量高达 63%(东区)和 43%(西区),水羟锰矿的平均含量为 34%(东区)和 52%(西区)<sup>[11]</sup>。值得注意的是,这是结核样品自然风干后的 X 射线衍射测定结果,即使从这一结果看,0.7 nm 锰矿物也绝对不能算是主要的锰矿物。倘若把结核样品由自然风干进一步改成在潮湿状态下进行 X 射线衍射测定,我们可以设想 0.7 nm 锰矿物的含量还会减少。当然,对于许多采用直立式样品靶的 X 射线衍射仪器来说,要测量潮湿状态的结核样品是很困难的(样品很难固定在直立的靶上),因此,对这样的 X 射线衍射仪,把样品由烘干改成自然风干,也许是最好的方法了。

综上所述,早先有关多金属结核的文献报道中的 0.7 nm 锰矿物,有很大的部分可能仅仅是 1 nm 锰矿物的相变产物。大洋多金属结核中是否存在原生的 0.7 nm 锰矿物,目前尚不好下结论,也许生长在一些较为特殊环境的多金属结核中有可能存在 0.7 nm 锰矿物,但是有一点是可以肯定的,那就是 0.7 nm 锰矿物绝对不能算作多金属结核中的主要锰矿物。

根据锰矿相稳定性实验结果,Turner 用高分辨率透射电镜(HRTEM)获得的钡镁锰矿成像,同时参考 Usui 和 Mellin 等对钡镁锰矿和海洋 1 nm 锰矿相结构的推测<sup>[1-2]</sup>,我们绘制了陆上钡镁锰矿、结核中的 1 nm 锰矿物和 0.7 nm 锰矿物相变的示意图(图 2)。由于钡镁锰矿具有隧道结构(在多数情况下,隧道是由 3 个共棱的  $[MnO_6]$  八面体所组成的隧道的顶盖和底板,与 3 个共棱的  $[MnO_6]$  八面体所组成的隧道墙共角而成),因此其结构非常稳定,甚至可以承受 300 °C 的高温烘烤而不发生相变<sup>[5]</sup>,而结核中的 1 nm 锰矿物更趋向于具层状结构,其层状的顶盖和底板由共棱的  $[MnO_6]$  八面体所构成,层间可容纳各种不同离

子半径的金属离子及  $OH-H_2O$ 。由于共棱的  $[MnO_6]$  八面体所构成的顶盖和底板是靠范德华力(Wander Wall's)或者与水化的层间阳离子形成的弱结合链联结,因此其结构就不太稳定,尤其是层间含较少金属阳离子的 1 nm 锰矿物,经烘干甚至在室温中晾干后,很容易失去  $OH-H_2O$  层,使原先 1 nm 左右的面网间距“崩塌”成为 0.7 nm 左右,这样,1 nm 锰矿物就行变成 0.7 nm 锰矿物<sup>[4,12]</sup>。

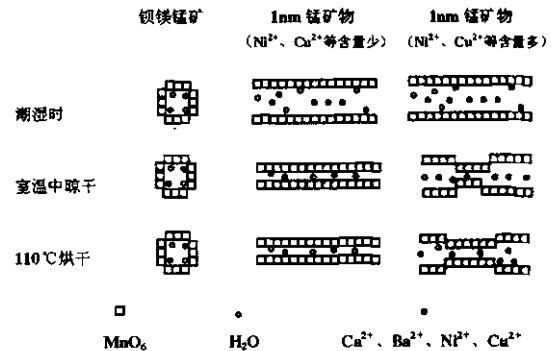


图 2 钡镁锰矿和海洋 1 nm 锰矿物的相变示意图:钡镁锰矿具隧道结构,无论在潮湿时、室温晾干,还是经 110 °C 烘干,其隧道结构很稳定而不发生崩塌。1 nm 锰矿物(结构中  $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等金属阳离子的含量不同)具层状结构,结构不太稳定,在室温中晾干后,原先的 1 nm 锰矿物会全部(中)或部分(右)发生相变而成为 0.7 nm 锰矿物;在经 110 °C 烘干后,全部(中)或大部(右)的 1 nm 锰矿物相变成为 0.7 nm 锰矿物<sup>[4,12]</sup>。

Fig. 2. The schematic diagram of phase change for the Todorokite and marine 1 nm manganese minerals. The tunnel structure of Todorokite is very stable and no collapse happen even heating at 110 °C (left). The lay structures of marine 1 nm manganese are not so strong, some will collapse into 0.7 nm manganese at room temperature drying (middle), while others will collapse into 0.7 nm manganese at heating in 110 °C (right).

#### 4 1 nm 锰矿相和布塞尔矿的关系

因锰矿相晶体极其微小、结晶程度极差等造成研究困难,国外有不少的研究者采用人工合成的方法,制备出一种具有和结核中的 1 nm 锰矿物的 X 射线衍射峰相似的人工合成锰矿物,并以这种合成产物来代替结核中的 1 nm 锰矿物来进行各种研究。瑞士矿物学家 Giovanoli 为了纪念对多金属结核矿物学的研究做出卓越贡献的著名矿物学

家 Buser 建议把这种人工合成的锰矿物命名为布塞尔矿 (Buserite), 并用布塞尔矿来命名结核中的 1 nm 锰矿相<sup>[13]</sup>。不过, 此后不少研究者反对这种观点, 认为多金属结核中的 1 nm 锰矿物和布塞尔矿是不同的矿物相, 有些学者则认为应该把布塞尔矿称为人工合成 1 nm 锰矿物 (Synthetic 1nm manganese, 简称 S1nm 锰矿物)<sup>[1-2]</sup>。但是, 至今对人工合成锰矿物的名称没有统一, 因此目前在文献中布塞尔矿和人工合成锰矿相这两个名称仍然都在通用。

笔者近些年来一直从事布塞尔矿方面的研究工作, 在成功合成布塞尔矿的基础之上, 对它的阳离子交换特性以及结构稳定性等进行了较为深入的研究, 获得了很好的研究结果<sup>[4, 12, 14]</sup>。研究发现: 布塞尔矿与海洋 1nm 锰矿相除了有相似的特征 X 射线衍射峰以外, 在离子交换能力与结构稳定性等许多方面也有相似之处, 如布塞尔矿与一些阳离子的交换优先顺序为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

$\geq \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ; 而海洋 1 nm 锰矿相与上述阳离子的交换顺序为  $\text{Cu} > \text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Ca}$  及  $\text{Ni} \geq \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg}^{[14-15]}$ ; 另外, 布塞尔矿的结构也不太稳定, 在 100 °C 中烘烤甚至在室温中风干后, 也与 1 nm 锰矿物一样会发生相变而生产 0.7 nm 锰矿物<sup>[4, 12]</sup>, 因此我们认为, 布塞尔矿也不太可能具隧道结构而更大的可能具层状结构。

表 2 归纳了钡镁锰矿、布塞尔矿和海洋 1 nm 锰矿物这三种锰矿物的特性上的相似与不同之处。从该表中可以看出, 海洋 1 nm 锰矿物与陆上钡镁锰矿除有相似的特征 X 射线衍射峰以外, 在结构稳定性与离子交换特性上都有更多的差异性, 而 1 nm 锰矿相与布塞尔矿在特征 X 射线衍射峰、结构稳定性与离子交换特性上都更为相似。为此, 我们认为, 海洋 1nm 锰矿相与陆上钡镁锰矿是两种不同的矿物相; 而它是否与布塞尔矿相同的矿物相, 目前尚不能肯定, 但两者起码有更多的相似性。

表 2 钡镁锰矿、布塞尔矿和海洋 1 nm 锰矿物在一些特征上的区别与相似之处

Table 2. The difference and similarity of the characteristics for the Todorokite, Buserite and marine 1nm manganates

矿物名称	产出环境	特征 X 射线衍射峰	结构稳定性	离子交换特性	结构特征
钡镁锰矿	陆地	1 nm	稳定, 300 °C 烘干而不相变 <sup>[5]</sup>	$\text{Zn} \gg \text{Mg} > \text{Co} \approx \text{Ni}^{[14]}$	隧道结构, $T[3 \times (3 \sim 5)]$ , 隧道墙为 3 个共棱 $[\text{MnO}_6]$ 组成, 故结构稳定
布塞尔矿	人工合成	1 nm	不稳定, 易相变成 0.7nm 锰矿相 <sup>[4]</sup>	$\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} \geq \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Mg}^{[15]}$	层状结构, 共棱 $[\text{MnO}_6]$ 的顶盖和底板由层间阳离子弱结合键联结, 结构不稳定
海洋 1 nm 锰矿物	大洋结核、结壳	1 nm	不稳定, 易相变成 0.7 nm 锰矿相 <sup>[4, 12]</sup>	$\text{Cu} > \text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Ca}; \text{Ni} \geq \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg}^{[14]}$	层状结构, 共棱 $[\text{MnO}_6]$ 的顶盖和底板由层间阳离子弱结合键联结, 结构不稳定

## 5 1nm 锰矿物和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的关系

多金属结核中的水羟锰矿 (Vernadite, 也有学者称为  $\delta\text{-MnO}_2$ ), 和海洋 1 nm 锰矿相一样, 是多金属结核中的最主要的锰矿相, 它的一个显著特征是在 X 射线衍射测量中只出现 0.244 nm 和 0.142 nm 两条特征 X 射线衍射峰, 因此有的研究者把它形象地称为双线型锰矿相 (2-line form)。值得一提的是, 具有 0.244 nm 和 0.142 nm 的衍射峰的锰矿相有很多, 如 1 nm 锰矿相和 0.7 nm 锰矿相 (包括陆上钡镁锰矿和人工合成的布塞尔矿), 除了它们各自的 1 nm 特征衍射峰和 0.7 nm 特征衍射峰以外, 还都有和水羟锰矿一样的 0.244 nm 和 0.142 nm 的衍射峰, 因此, 在锰矿物相的鉴定时,

0.244 nm 和 0.142 nm 的衍射峰实际上是这几种锰矿物的叠加, 这对水羟锰矿的分析鉴定带来了一定的困难。如前所述, 因为 0.7 nm 锰矿物并不是结核中的主要锰矿物, 因此我们暂且可以把它所贡献的 0.244 nm 和 0.142 nm 的衍射峰忽略不计, 但是 1 nm 锰矿物是多金属结核的主要锰矿物, 因此根据 X 射线衍射数据, 如何比较精确地来区分 1 nm 锰矿物和水羟锰矿是锰矿物鉴定中的一个难题。目前一般可用以下两种方法来解决这个问题: ① 根据 1 nm 锰矿相和水羟锰矿这两种矿物不同的光学性质以及不同的物理化学性质的特点, 采用反光显微镜加以鉴定并粗略地估算它们的相对含量 (表 3); ② 采用锰矿物的 X 射线衍射峰的峰面积进行半定量计算相对百分含量的方

法,因为研究发现,海洋 1 nm 锰矿物的 1 nm 的衍射峰的强度一般要比 0.244 nm 峰强度高 5 倍,因此根据这一特点,可以大体地估计属于水羟锰矿

的衍射峰的面积 = 0.244 nm 峰的面积 - 1/5 × 1 nm 峰的面积,这样就能半定量地计算出这两种锰矿物的含量<sup>[8,11]</sup>。

表 3 反光显微镜下海洋 1 nm 锰矿相和水羟锰矿的鉴定特征<sup>[8,11]</sup>

Table 3. The identification feature of the marine 1 nm manganese and Vernadite under the reflect light microscope

锰矿物	颜色	反射率	非均质性	显微硬度	结构构造
1 nm 锰矿相	亮灰	高	强	高	相似的薄层状,树枝状,花瓣状,粗大堆积或块状
水羟锰矿	暗灰	低	无	低	层纹状,有时柱状,球颗粒

研究发现,产于深海平原上的粗糙型结核中,1 nm 锰矿相的含量高于水羟锰矿;而产于海山顶与山坡上的光滑型结核与富钴结壳中则相反,水羟锰矿的含量要高于 1 nm 锰矿。另外,产于不同矿区的结核中,这两种锰矿相的含量也可有很大的变化。如在我国多金属结核开辟区东区,1 nm 锰矿相的含量在 35% ~ 86% 之间,平均值为 63%;而水羟锰矿的含量在 12 ~ 61% 之间,平均值为 34%,可见东区结核中 1 nm 锰矿相含量大于水羟锰矿;在开辟区西区中,1 nm 锰矿相的含量在 9% ~ 70% 之间,平均值为 43%;而水羟锰矿的含量在 26% ~ 91% 之间,平均值为 52%;很明显,西区结核中水羟锰矿含量大于 1 nm 锰矿相<sup>[11]</sup>。造成这种类型变化与区域变化的原因,主要与这两种锰矿相形成所需的地球化学环境条件不同有关,水羟锰矿中 Mn 元素主要以  $Mn^{4+}$  的形式存在,其 O/M 比值为 1.99 左右,因此需要在较强的氧化环境中生成;1 nm 锰矿相中的 Mn 除了以  $Mn^{4+}$  的形式存在外,还以  $Mn^{2+}$  的形式存在,其 O/m 比值在 1.74 ~ 1.87 之间,因此它需要在较弱氧化条件中形成。生成粗糙型结核的深海平原,其氧化程度往往较弱;而生成光滑型结核与富钴结壳的海山顶与山坡上,其氧化程度则比较高;因此造成了这两种锰矿相在不同结核类型的变化;而这两种锰矿相的区域变化也是由于不同区域氧化程度不同而造成的,对我国东西开辟区 20 几个站位 Eh 与  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  的测量结果为:西区 Eh 为 475 mV,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  为 20.36;而东区 Eh 为 455 mV,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  为 13.90,表明西区的氧化程度要比东

区的高<sup>[11]</sup>,其原因可能是由于富氧的南极底层流正好自西向东流经我国开辟区所造成的。

## 6 结 论

(1)多年来海洋 1 nm 锰矿相一直以陆上锰矿物钡镁锰矿来命名,这种命名是不正确的,因为近年的研究表明,虽然它们具有相似的特征 X 射线衍射峰,但是两者在晶体结构上存在较大的差异,钡镁锰矿具隧道结构,而海洋 1 nm 锰矿相具层状结构,因此它们实际上属于两种不同的锰矿相。

(2)人工合成的布塞尔矿,除了具有和海洋 1 nm 锰矿物相似的特征 X 射线衍射峰外,在晶体结构上它们都具层状结构,而且它们的阳离子交换特性上也很相似,因此,相对于钡镁锰矿,海洋 1 nm 锰矿相和人工合成布塞尔矿却有更多的相似性。

(3)海洋 1 nm 锰矿相呈层状结构,共棱的  $[MnO_6]$  所组成的层状顶盖和底板由范德华力或与水化的层间阳离子形成的弱结合键相联结,因此结构很不稳定,在 100 °C 烘烤甚至在室温中晾干,都可以因失水而使得原先的 1 nm 相变成 0.7 nm,因此原先报道的多金属结核中的大多数 0.7 nm 锰矿相很可能并不是原生矿物,而仅仅可能是 1 nm 锰矿相的相变产物。

(4)水羟锰矿和 1 nm 锰矿相是多金属结核中的最主要的两种锰矿相,这两种锰矿相均有 0.24 nm 和 0.142 nm 的衍射峰,因此在对多金属结核进行锰矿物相分析时,要注意把这两个叠加的衍射峰区别开,否则就会产生错误的结果。

## 参 考 文 献 :

- [ 1 ] Usui A , Mellin T. Structural stability of marine 10Å manganates from the Ogasawara Arc. Implication for low-temperature hydrothermal activity[ J ]. *Marine Geology* ,1989 , 86 :41-54.
- [ 2 ] Mellin T. *Structural Chemistry of Synthetic Manganate and Iron Compounds : Implication for Geochemistry of Marine Ferromanganese Deposits* [ D ]. Goteborg Sweden :Dep Mar Geol ,Univ Goteborg , 1981 :237 ( unpubl ).
- [ 3 ] Turner S , Buseck R. Todorokite , a new family of naturally occurring manganese oxides [ J ]. *Science* , 1981 , 212 :1024.
- [ 4 ] 冯旭文 , 钱江初 , 张培志. 大洋多金属结核中 1nm 锰矿相的相变及其主要控制因素研究 [ J ]. *矿物学报* , 2003 , 23( 2 ) :109-114.
- [ 5 ] Okada K. Thermal study on some todorokites[ J ]. *Jpn Assoc Mineral Petrogr Econ Geol* , 1961 , 45 :49-53.
- [ 6 ] Arrhenius G , Tsai A. Structure ,Phase Transformation and Prebiotic Catalysis in Marine Manganate Minerals[ Z ]. San Diego La Jolla , California : Scripps Institution of Oceanography University of California , 1981 .
- [ 7 ] Wadsley A D. Synthesis of some hydrated manganese minerals [ J ]. *Am Miner* , 1950 , 35 :456-458.
- [ 8 ] Geological Survey of Japan. *Marine Geology , Geophysics and Manganese Nodules around Deep-Sea Hills in the Central Pacific Basin*[ R ]. Cruise Report No.21 ,1986.
- [ 9 ] Geological Survey of Japan. *Marine Geology , Geophysics and Manganese Nodules Deposits in the Southern Part of the Central Pacific Basin*[ R ]. Cruise Report No.22 ,1992.
- [ 10 ] Geological Survey of Japan. *Marine Geology , Geophysics and Manganese Nodules Deposits in the Penrhyn Basin. , South Pacific*[ R ]. Cruise Report No.23 ,1994.
- [ 11 ] 张德玉 , 陈穗田. 东太平洋海盆中、西部多金属结核主要锰矿物区域变化规律的研究 [ M ]. 北京 :海洋出版社 ,1998.
- [ 12 ] 钱江初. 1nm 锰矿相的结构稳定性的研究 [ J ]. *海洋学报* ,1998 , 20( 3 ) :57-63.
- [ 13 ] Giovanoli R. On natural and synthetic manganese nodules [ A ]. Varentsov I M , Grasselly G. *Geology and Geochemistry of Manganese* [ M ]. Stuttgart : E Schweizerbart 'sche Verlagsbuchhandlung , 1980 :159-202.
- [ 14 ] 钱江初 , 初凤友 , 冯旭文. 1 nm 锰矿相的人工合成及其金属阳离子交换特性 [ J ]. *矿物学报* , 2004 , 24( 4 ) :334-340.
- [ 15 ] Crane S. *Structural Chemistry of the Marine Manganate Minerals*[ D ]. Univ of San Diego , 1981 :296.

## THE MAIN MANGANATES IN THE POLYMETALLIC NODULES AND THEIR CORRELATIONS

QIAN Jiang-chu<sup>1 2</sup> , CHU Feng-you<sup>1 2</sup> , FENG Xu-wen<sup>1 2</sup>

( 1. *Second Institute of Oceanography , State Oceanic Administration , Hangzhou 310012 , China ;*

*2. Key Lab. of Submarine Geosciences , SOA , Hangzhou 310012 , China )*

**Abstract** :The crystal structure of the marine 1nm manganate is quite different with that of the land base todorokite , and it has more similarities with the synthetic 1 nm manganate of busserite instead , therefore the marine 1 nm manganate and todorokite are the distinct manganates. The 1nm manganate can be transformed into 0.7 nm manganate by losing some water caused by drying , and the 0.7 nm manganate might not be the original manganate phase in polymetallic nodules , but is more likely to be the phase transformation product of 1 nm manganate. Vernadite and 1 nm manganate are the two main manganates in the polymetallic nodules , they both have the characteristic X ray diffraction pattern in 0.24 nm and 0.14 nm , therefore much attention should be paid in order to distinguish these two manganates during mineral analysis .

**Key words** :manganates ; correlation ; polymetallic nodule