

太平洋多金属结核中的锰矿物及其相变*

萧绪琦

郭立鹤

刘新波

中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

地质矿产部海洋地质研究所, 青岛 266071)

主题词 电子显微镜 红外光谱 多金属结核 锰矿物 相变 太平洋

提 要 从太平洋多金属结核中鉴定出的锰矿物有水羟锰矿、钙锰矿、水钠锰矿、布塞尔矿、布塞尔矿-锰钴土混层矿物及纤锌锰矿。锰矿物的分布特点是,太平洋中部CP区以水羟锰矿为主,钙锰矿次之;CC区以片状钙锰矿为主,水羟锰矿次之;东太平洋海盆以片状钙锰矿和布塞尔矿为主,水羟锰矿较少。通过锰矿物相变实验,探讨了水羟锰矿-钙锰矿、水钠锰矿-布塞尔矿、钙锰矿-布塞尔矿、布塞尔矿与水羟锰矿的关系。

1 引 言

锰矿物是多金属结核中的主要矿物。各国研究者对多金属结核中的锰矿物相做了大量的研究工作。早在50年代,Buser, Grutter等(1956)首次查明铁锰结核有三种锰矿物相:10 Å水锰矿,7 Å水锰矿及 δ -MnO₂。到了60年代,一些研究者(Chukhrov, Manheim等)提出把10 Å水锰矿命名为钙锰矿,把7 Å水锰矿命名为水钠锰矿(birnessite),把 δ -MnO₂命名为偏锰酸盐。后来,Chukhrov(1978)建议将 δ -MnO₂称为水羟锰矿。Giovanoli(1980)认为“钙锰矿”(odorokite)这个名称不能作为独立的矿物,而是一种复杂的混合物,是由布塞尔矿(Buserite)脱水转变为水钠锰矿的蚀变产物,他所总结的布塞尔矿相当于Buser和Grutter(1956)制备的10 Å水锰矿,而且是以层状结构为特征。Chukhrov, Горшков等人(1978、1979、1980、1987)根据对结核的10 Å相作的电镜研究,指出钙锰矿有独立的矿物相,其 a_0 参数值要高于9.7 Å,而 b_0 、 c_0 参数是14.6 Å和19.5 Å。Burns等(1983)发表的一文中也提出了相同的结论。由构成大量正离子和水分子隧道的八面体链所形成的结构,最适合于钙锰矿。Chukhrov(1984)认为有两种布塞尔矿,即布塞尔矿-I和布塞尔矿-II。虽然它们的晶体结构类似水钠锰矿,但是布塞尔矿-I可脱水转变成水钠锰矿,而后者则不能⁽¹⁻⁷⁾。

在10 Å锰矿物中,除了有10 Å水锰矿(布塞尔矿)和钙锰矿外,最近的电子衍射数据和X射线照片说明,结核中还有锰钴土和锰钴土-布塞尔矿混层矿物^(8,9)。

综上所述,就结核的10 Å锰矿物而言,现时至少有四种不同的矿物:10 Å水锰矿(布塞尔矿),钙锰矿,锰钴土和混层的锰钴土-布塞尔矿。近年来,国内外文献较多采用10 Å锰酸盐表示10 Å锰矿物相,这表示锰矿物的定名问题仍未解决。由于多金属结核中锰矿物结晶程度极差,又相互交生,锰矿物相之间的关系就更为复杂,这是当前较为关注的问题。

* 本文为国家“九五”重点攻关项目(DY85-02-03-01)部分内容
本文于1997年4月25日收到,8月12日改回。

笔者利用透射电子显微镜、红外光谱仪及 X 射线衍射等手段,研究了太平洋多金属结核中的锰矿物,并对结核中锰矿物之间的关系进行了初步探讨。

2 锰矿物的种类及其特征

近年来,笔者对太平洋 CC 区和 CP 区多金属结核的矿物进行了大量实验研究工作,已确认的锰矿物有水羟锰矿、钙锰矿、水钠锰矿、布塞尔矿、布塞尔矿-锰钴土混层矿物和纤锌锰矿。锰矿物的分布特点是,太平洋中部 CP 区以水羟锰矿为主,钙锰矿次之;CC 区以片状钙锰矿为主,水羟锰矿次之;在东太平洋海盆以片状钙锰矿和布塞尔矿较多,水羟锰矿较少。

2.1 透射电镜下锰矿物的形貌和电子衍射特征

1) 水羟锰矿 透射电镜下水羟锰矿呈现非常细小的叶片状,大多数呈卷绕的纤维状集合体。叶片大小不等,宽度 $0.005\text{--}0.03\mu\text{m}$,长度 $0.14\text{--}0.25\mu\text{m}$ (图版 I-A)。

水羟锰矿结晶程度很差,其电子衍射花样是弥散的多晶环 (图版 I-B)。CP 区水羟锰矿较典型的衍射环 d 值为 2.56Å — 2.52Å 、 2.22Å 、 1.57Å ,其中 2.22Å 是较强特征环。CC 区水羟锰矿的电子衍射花样有两种现象,一种与 CP 区的相同,具有 2.22Å 特征环;另一种只含 2.49Å 环, 1.44Å 环较强, 2.2Å 环弱而且弥散,后者可能是由钙锰矿或其它 10Å 锰矿物水羟锰矿化而形成的后生水羟锰矿。

2) 钙锰矿 钙锰矿按其镜下形态特征分为三个亚相:纤维状、片状和长板条状。其电子衍射花样呈现假六方对称点状分布,共有特征 d 值为 $2.45\text{--}2.47\text{Å}$, $1.43\text{--}1.45\text{Å}$ 。

纤维状钙锰矿 透射电镜下观察为 3 重孪晶,晶体有规律地共生,呈现等边三角形延续连结成片。集合体似席格状 (图版 I-C,D),电子衍射 d 值除上述共有特征值外,在透射中心与 d 值为 2.45Å 的衍射斑点之间,出现 d 值为 9.67 、 4.83 、 3.26Å 的弱斑 (图版 I-E)。

板条状钙锰矿 电镜下观察板条状晶体具有平直的边界。有的单晶长度可达 $2\text{--}3\mu\text{m}$,其宽度约 $0.04\text{--}0.1\mu\text{m}$ (图版 I-F)。主要 d 值为 2.47Å , 1.43Å (图版 I-G)。

片状钙锰矿 电镜下观察其晶体具有清晰的边界,边界夹角近似 120° 。晶体大小不等,一般为 $0.03\text{--}0.06\mu\text{m}$ 。晶片很薄,常叠加成集合体 (图版 I-H)。主要 d 值为 2.47Å , 1.43Å 。

在研究区结核样品中,电镜下观察到钙锰矿片晶的边缘卷曲和晶面上不均匀的相变现象,也观察到钙锰矿的水羟锰矿化现象,其电子衍射花样出现弥散环或在衍射斑点附近出现弥散晕。

3) 布塞尔矿 布塞尔矿在镜下显示卷曲的大叶片状 (图版 I-I),电子衍射花样为弥散的多晶环,主要电子衍射 d 值为 3.33 、 2.83 、 2.51 、 2.40 、 2.02 、 1.66 、 1.45Å ,其中, 2.51Å 环比较清晰,化学成分与水羟锰矿相似,比钙锰矿含有较多的 Fe 和 Ni。

4) 锰钴土-布塞尔矿混层矿物 没有特征的形态,有时呈现团絮状。其电子衍射花样也是多晶环,但出现两组 hkl 基本反射, 4.5 、 2.4 、 2.29 、 1.83 、 1.44Å 是锰钴土的电子衍射 d 值,而 3.3 、 2.5 、 2.36Å 为布塞尔矿的特征 d 值。

5) 水钠锰矿 电镜下未观察到,X 射线衍射方法和红外光谱方法发现存在于微结核中。

6) 纤锌锰矿 在微结核中发现的含锌较高的锰矿物,电子探针测定含 13.29% 的 Zn。

电镜下呈现片状晶体。主要电子衍射 d 值为 3.09、2.64、1.55、1.27 Å。

2.2 锰矿物的红外光谱特征

钙锰矿的红外光谱如图 1a 所示。其结构中水的伸缩振动和弯曲振动谱带分别位于 3300cm^{-1} 、 1644cm^{-1} 。Mn-O 振动谱带位于 759 、 553 、 525 、 440cm^{-1} 。位于 500cm^{-1} 附近的最强 Mn-O 振动谱带位置反映了八面体内 Mn-O 键力强度，Mn-O 键力强，键振动所需能量高，谱带向高波数方向移动，反之，移向低波数。钙锰矿的 Mn-O 振动最强谱带位于 525cm^{-1} ，表明其八面体中 Mn-O 键力强，Potter 和 Rossman (1979) 解释为高聚合链状结构，即 (MnO_6) 共棱数高¹⁰⁾。与 Potter 和 Rossman 发表的结晶好、结构有序的钙锰矿的红外光谱相比，本样品的 Mn-O 振动谱带较宽、分裂程度较低，表明其结晶程度及有序度较好；其结构中的水分子多数有畸变，氢键较弱。大量的样品分析表明，绝大多数锰结核中的钙锰矿比该矿物结晶程度差、有序度更低。

水羟锰矿的红外光谱如图 1b 所示。其结构中水的伸缩振动和弯曲振动谱带分别位于 3320cm^{-1} 、 1623cm^{-1} 。Mn-O 振动谱带位于 497cm^{-1} 。本样品的 Mn-O 振动谱带较宽、分裂程度很低，表明其结晶程度很差、有序度很低；其最强 Mn-O 振动谱带位于 497cm^{-1} ，表明其八面体中 Mn-O 键力较钙锰矿弱，八面体聚合程度较低。结构中的水分子多数有畸变，氢键较弱。

水钠锰矿的红外光谱如图 1c 所示。其结构中水的伸缩振动和弯曲振动谱带分别位于 3260cm^{-1} 、 1612cm^{-1} 。Mn-O 振动谱带位于 508cm^{-1} 。虽然其 XRD 及电子衍射数据与水羟锰矿有明显差别，但红外光谱与水羟锰矿却十分相似，结晶程度低，只是其 Mn-O 最强振动谱带位于 508cm^{-1} 附近，较水羟锰矿的高。表明水钠锰矿结构中八面体 Mn-O 键较水羟锰矿强，但较钙锰矿弱。

综上所述，红外光谱研究表明：1) 锰结核内锰矿物结构中具有类似的聚合 (MnO_6) 八面体结构单元，在多数情况下结晶程度很低。2) 各种锰矿物的 Mn-O 振动最强谱带位置是不同的，钙锰矿的在高频位置，水羟锰矿在低频位置。表明前者有较强的 Mn-O 键，后者较弱。水钠锰矿介于其间。

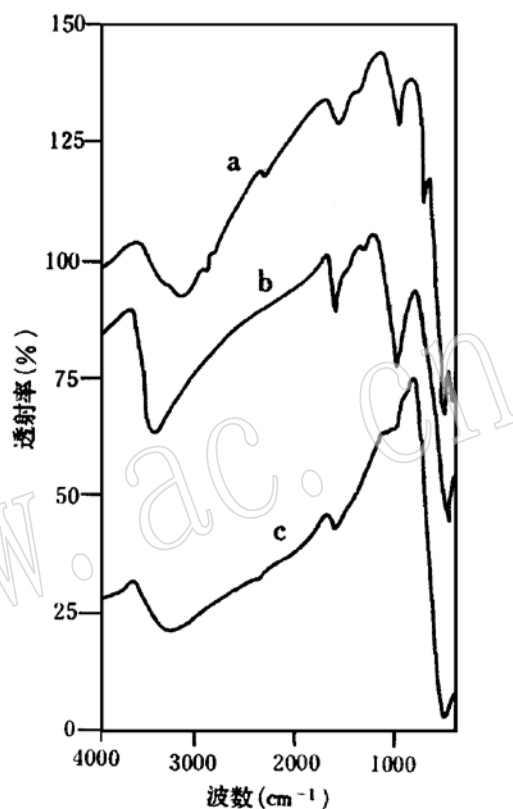


图 1 锰矿物的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of manganese minerals

3 锰矿物相变实验及相变关系探讨

锰矿物的相变实验样品,是利用 X 射线衍射及透射电镜所确定的两个样品,一是以布塞尔矿为主要成分的样品(5389),另一个是较纯的纤维状钙锰矿(CCA45-4),将两个样品分别加热至 105℃ 和 400℃,保温 1 小时,取出进行 X 射线衍射及红外光谱研究,并在电镜下观察。

从表 1 所列 X 射线衍射数据可以看出,样品 5389 加热到 105℃ 以后 10 Å 峰 d 值减小,强度减弱,而 7 Å 峰明显增强,显示水钠锰矿特征峰,而且出现水钠锰矿次强峰 3.56 Å。而 CCA45-4 样品加热至 105℃ 后,峰值没有明显变化。上述结果表明海洋中的钙锰矿在加热至 105℃ 时并未转变为水钠锰矿,而布塞尔矿则转变为水钠锰矿。

表 1 锰矿物加热实验 X 射线衍射分析数据

Table 1 X-ray diffraction data of manganese minerals for the heating experiment

5389						CCA45-4 (钙锰矿)							
室温		105℃		400℃		室温		105℃		400℃		850℃	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
9.862	100	9.186	86			9.530	100	9.504	100	9.272	100	9.851	11
		7.742	82										
7.171	8	7.144	100			7.108	8	6.865	7	7.011	60	7.073	20
										5.103	54	4.907	58
4.935	69	4.797	67	4.233	17	4.795	67	4.784	58	4.626	70		
		3.565	80			3.490	4			3.575	44		
3.333		3.336	99	3.326	100								
				3.175	42	3.184	14	3.191	15	3.033	55	3.071	31
						2.456	17	2.449	16	2.431	81	2.479	100
2.448		2.451	85	2.443	58	2.406	33	2.407	29	2.399	96	2.348	19
1.419		1.427	46							1.419	44	2.031	25

结核 5389 号样品在加热至 400℃ 后,10 Å 和 7 Å 相均消失,而主要显示石英和结晶程度不好的水羟锰矿,但以钙锰矿为主的 CCA45-4 样品在加热至 400℃ 后峰值变化不大,只是结晶程度变差。

对结核样品 5389 加热后的产物进行电镜观察,大叶片状的锰矿物加热后有些叶片展开成片状,电子衍射花样变得非常弱且弥散,无法测量 d 值(图版 II-A 为加热至 105℃),在加热至 400℃ 后结核样品杂聚成团,不易分散,其电子衍射花样更为弥散。但是,以钙锰矿为主的 CCA45-4 样品在加热至 400℃ 后仍然显示纤维状晶形(图版 II-B),但电子衍射花样点状已不如室温时尖锐,衍射 d 值主要有 9.42、2.42、1.42、0.93 Å 等。加热至 850℃,晶形变为长柱状,长达 3.6 μm,电子衍射花样从六方点阵变为矩形点阵排列,钙锰矿氧化的最终产物是黑锰矿和少量锰钾矿。

对加热至 105℃ 和 400℃ 的实验样品利用红外光谱加以研究发现,两者红外光谱的主要差别在于水分子谱带的变化。400℃ 样品的 H₂O 伸缩振动谱带减弱,并向高波数方向移动,表明锰矿物失去水分;而 Mn-O 振动由低频 (512cm⁻¹) (105℃) 向高频 (517cm⁻¹) (400℃) 移动,表明加热后, Mn-O 键力增强,结构更紧密,但离软锰矿的 Mn-O 振动谱带位置 (570cm⁻¹) 还差很远。

关于锰矿物之间的相变关系,据笔者的研究结果及文献资料提出以下几点看法。

3.1 水羟锰矿与钙锰矿

过去资料认为两者有互变关系,即水羟锰矿在成岩作用中经重结晶作用形成钙锰矿,钙锰矿经水羟锰矿化被水羟锰矿交代而形成水羟锰矿⁶⁾。

研究区结核样品在透射电镜下观察到纤维状钙锰矿集合体相变现象,纤维状已变得模糊,并出现一些卷曲的片晶,纤维之间仍保持 120° 夹角排列未变。其电子衍射花样仍为六方点阵,但斑点已拉长,并开始出现弥散晕 (图版 II - C, D), 这是钙锰矿出现很明显的相转变现象。由于水羟锰矿和布塞尔矿都呈现卷曲的叶片形状,只是大小之别,该现象中钙锰矿的结构尚未完全改变,因此,该钙锰矿相变成水羟锰矿或是布塞尔矿尚不能判断。

钙锰矿的水羟锰矿化可以从下述照片中观察其过程。图版 II - E, 钙锰矿片晶表面变得不均匀,但电子衍射图仍为钙锰矿特征 d 值,而结构开始微晶化。图版 II - F, 钙锰矿片晶已部分卷曲成叶片状,电子衍射图特征 d 值虽仍保留原钙锰矿特征 d 值 2.46、1.43 Å, 但已出现弥散晕, d 值约为 2.17 Å。图版 II - G, 钙锰矿片晶已大部分卷曲,电子衍射花样只遗留少量点状,形成多晶弥散环,但多晶环 d 值仍为 2.46、1.42 Å, 而在 2.46 Å 附近的弥散晕已形成弥散环,其值为 2.26 Å, 为水羟锰矿特征环。

水羟锰矿向钙锰矿转变,可从图版 II - H 观察到。在照片左下方,卷曲的纤维状水羟锰矿已部分变为片状钙锰矿,结晶程度很差,电子衍射花样不清楚。

3.2 水钠锰矿与布塞尔矿及钙锰矿

过去资料认为大洋铁锰结核中钙锰矿脱水变成水钠锰矿¹⁾, Chukhrov 等认为布塞尔矿 - I 经消除层间水后变成水钠锰矿⁷⁾。

以布塞尔矿为主要成分的样品经 105℃ 热处理后,其 10 Å 布塞尔矿脱水变为 7 Å 水钠锰矿,表明其为布塞尔矿 - I。但将纤维状钙锰矿加热至 105℃,并未转变成 7 Å 水钠锰矿。上述实验证明,布塞尔矿 - I 可脱水变为水钠锰矿,而钙锰矿不能脱水变为水钠锰矿。

3.3 钙锰矿与布塞尔矿

文献资料中,在推导钙锰矿隧道结构时,曾认为钙锰矿一般结构形式为 T (3, 3), 有时为 T (3, 4), T (3, 7) 等,当发展至 T (3, ∞) 时,即变为布塞尔矿¹¹⁾。Chukhrov (1987) 提出,热液钙锰矿处在 pH 激烈变化的条件时,能够导致隧道结构破坏,改变成层状,大概能变成布塞尔矿⁵⁾。

利用 X 射线衍射法、TEM 观察和红外光谱,分别测定了 29 个结核样品的内部和外层,结果表明,结核内部含片状钙锰矿较多,而外层含布塞尔矿和混层锰矿物较多。这说明,结核外层受海水环境影响大于结核内部,所以,结核的外在环境变化可能是片状钙锰矿相变为布塞尔矿或混层锰矿物的重要因素。

电镜下观察到片状钙锰矿有明显的卷曲现象,其电子衍射花样显示不连续的多晶环,亦出现弥散晕,其电子衍射 d 值为 4.92、2.69、1.57、1.33 Å, 弥散晕约 2.46 Å。其中 4.92、

2.69 Å 为布塞尔矿特征 d 值。片状钙锰矿的晶片边缘发生卷曲是其部分相变为布塞尔矿所致,形成两种锰矿物共生。

3.4 布塞尔矿与水羟锰矿

X 射线衍射、热重分析及电子衍射实验结果表明,对层状布塞尔矿 (5389) 加热至 400°C 产生结晶程度很差的水羟锰矿,而具有隧道结构的纤维状钙锰矿 (CCA45-4) 加热到 400°C 只是结晶程度变差,其结构未变 (见表 1)。上述差别是否可以作为层状 10 Å 水锰矿和隧道结构钙锰矿的鉴别标志,尚须进一步实验证实。

至于布塞尔矿与锰钴土的关系,Chukhrov (1987) 用实验方法实现了 Co-Zn 布塞尔矿转换为锰钴土⁵⁾。笔者在对结核内锰矿物的研究中,尚未观察到两种矿物的相变现象。

4 结 论

综上所述,通过透射电镜、X 射线衍射和红外光谱等实验研究,获得如下认识: (1) 鉴定出水羟锰矿、钙锰矿、水钠锰矿、布塞尔矿、布塞尔矿-锰钴土及纤锌锰矿等六种锰矿物,系统总结了上述锰矿物的微观形貌及结构等特征。(2) 锰矿物的分布特点是,太平洋中部 CP 区以水羟锰矿为主,钙锰矿次之;CC 区以片状钙锰矿为主,水羟锰矿次之;东太平洋海盆以片状钙锰矿和布塞尔矿为主,水羟锰矿较少。(3) 红外光谱研究表明,多金属结核中的锰矿物具有类似的聚合 (MnO_6) 八面体结构单元,但 Mn-O 键强度各不相同。(4) 对太平洋多金属结核中主要锰矿物之间的相变关系进行了初步探讨,发现了水羟锰矿向钙锰矿转变,钙锰矿的水羟锰矿化、片状钙锰矿向布塞尔矿转变的现象。(5) 热处理实验证明,加热至 105°C,布塞尔矿-I 可脱水变为水钠锰矿,而钙锰矿不能变为水钠锰矿;层状布塞尔矿在加热至 400°C 时变成水羟锰矿,而同样条件下具有隧道结构的纤维状钙锰矿结构不变。

多金属结核中的锰矿物的结晶程度差,而且密切交互共生,研究它们的关系相当困难。有关锰矿物的种类及锰矿物之间的相变模式,今后仍须继续研究。对结核中锰矿物的研究,应当考虑大洋中控制形成氧化锰的不同因素,如溶液成分的变更、 Mn^{2+} 的浓度、温度、pH、Eh、微生物活动等,同时也应注意到这些因素在结核成岩作用、老化作用中的影响。

参 考 文 献

- 1 Von Heimendahl M. et al. A transmission electron microscope study of deep-sea manganese nodules. *Deep-Sea Research*, 1976, 23: 67-79.
- 2 Chukhrov F V. On vernadite. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Geol.*, 1978, (6): 5-19.
- 3 Chukhrov F V. Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Mineral Deposits (Berl.)*, 1979, 14: 249-261.
- 4 Чухров Ф В. Кристаллохимическая природа Co-Ni асболона. *Изв. АН СССР. Сер. Геол.*, 1980, (6): 73-81.
- 5 Чухров Ф В. О структурных преобразованиях окислов марганца океанических Fe-Mn-конкреций. *Серия Геологическая*, 1987, (1): 3-14.
- 6 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.

- 7 Чухров Ф В. Структурные модели и методика изучения бузерита. Серия Геологическая, 1984, (10).
- 8 Chunhrov F V. Mineral forms of manganese and iron in oceanic sediments. Inter. Geol. Rev., 1982, 24 (4): 466—480.
- 9 Чухров Ф В. Смешанослойные минералы асболан – бузелит и асболан в океанических железомарганцевых конкрециях. изв. АН СССР. Сер. Геол., 1983, (5): 91–99.
- 10 Potter R M and Rossman G R. The tetravalent manganese oxides: identification hydration and structural relationship by infrared spectroscopy. Amer. Mineral., 1979, 64: 1199–1218.
- 11 朱而勤, 王琦. 海洋自生矿物. 北京: 海洋出版社, 1988.

Manganese Minerals in Polymetallic Nodules of Pacific Ocean and Their Phase Transformation

Xiao Xuqi, Guo Lihe

Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Liu Xinbo

Institute of Marine Geology, Qingdao 266071)

Key words: electron microscope; infrared spectrum; polymetallic nodule; manganese mineral; phase transformation; Pacific Ocean

Abstract

Manganese mineral phases in polymetallic nodules from Pacific Basin have been studied by means of TEM, XRD and FTIR. Six mineral phases, viz. vernadite, todorokite, birnessite, busserite, busserite- asbolite mixed-layer mineral and woodruffite, have been identified. Their morphological and microstructural features have been described. In Central Pacific Ocean, nodules in CP zone are rich in vernadite and, next, todorokite, whereas in CC zone the sheet todorokite is dominant, and vernadite comes second. Nodules from East Pacific basin are rich in lamellar todorokite and busserite, with minor vernadite. The IR spectroscopic study shows that condensed octahedral unit of MnO_6 exist in the structure of vernadite, todorokite, birnessite, but the strength of Mn–O bond decreases gradually in order of todorokite, birnessite, vernadite. Relationships of the phase transformation among manganese minerals were inquired into. Phenomena of phase transformation between vernadite and todorokite and between layered busserite and vernadite were discovered. The result of heat treatment shows that up to 105°C busserite-I may be transformed into birnessite owing to dewatering, and there is no phase transformation between todorokite and birnessite; up to 400°C layered busserite may be transformed into vernadite, but there exists no structural change for fibrous todorokite with tunnel structure.