

文章编号: 1000- 6524 (2003) 01- 0077- 03

## 湖南湘潭锰矿次生氧化带中天然锰钾矿 晶胞参数的修正

高翔, 鲁安怀, 秦善, 郑轶  
(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:**应用 Rietveld- DBW 9411 和 Pirum 程序对湘潭锰矿次生氧化带中天然锰钾矿的 X 射线粉晶衍射数据进行晶胞参数的修正, 首次给出其晶胞参数:  $a_0 = 0.9974 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.2863 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.9693 \text{ nm}$ ,  $\beta = 91.467^\circ$ ,  $V = 276.66 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ , 同时指出天然锰钾矿晶体结构精细化的难点在于其呈隐晶质集合体的特征导致衍射峰宽化、背底高和不对称。

**关键词:**湘潭锰矿; 次生氧化带; 天然锰钾矿; 晶胞参数修正; 湖南

**中图分类号:** P573; P618.32

**文献标识码:** A

### The refinement of crystal unit cell parameters of native cryptomelane in the supergene oxidation zone of the Xiangtan manganese deposit, Hunan Province

GAO Xiang, LU An\_huai, QIN Shan and ZHENG Zhe

(School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** This paper is mainly devoted to the refinement of the crystal unit cell parameters of the native manganese oxide from the supergene oxidation zone of the Xiangtan manganese deposit, Hunan Province. With the computer programs of Rietveld\_DBW 9411 and Pirum, it is revealed that the body\_centered monoclinic cryptomelane is the main phase of the mineral. It is for the first time to give the unit cell parameters of native cryptomelane in this area:  $a_0 = 0.9974 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.2863 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.9693 \text{ nm}$ ,  $\beta = 91.467^\circ$ ,  $V = 276.66 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ . It is also pointed out that the troubles of refining are caused by the extreme difficulty in finding a single crystal particle and by the XRD pattern characterized by broadening, relatively high background and asymmetry.

**Key words:** Xiangtan manganese deposit; supergene oxidation zone; native cryptomelane; refinement of crystal unit cell parameters; Hunan Province

本次矿石样品采自湖南湘潭锰矿次生氧化带。长期以来, 因分析测试条件所限, 一直认为该氧化带矿石的主要矿物组成是硬锰矿和软锰矿(中国矿床编委会, 1994; 中国矿床发现史- 湖南卷编委会, 1996)。笔者通过 XRD、EPMA 和 IR 等分析测试证实, 葡萄状、肾状、鸡腿状氧化锰矿石主要是以含 K 为特征的单斜晶系锰钾矿( $I 2/m$ ) 组成(高翔等, 2001; 高翔, 2002), 而非硬锰矿和软锰矿。该矿石新鲜面呈钢灰色至蓝灰色, 风化表面呈暗黑色, 横断面呈同心环状, 条痕褐黑色, 硬度 6~7, 矿相显微镜下为略带灰的白色, 反射多色性微弱, 这些物理性质与王濮等(1982)描述的锰钾矿一致。由此

可见, 以前认为的硬锰矿应是多种矿物的混合物。软锰矿、黑锰矿、褐锰矿、钡硬锰矿、锂硬锰矿、锰钾矿和锰铅矿等独立的矿物种都曾被含括在硬锰矿一词之内, 因此它是广义上的硬锰矿(Ramsdell, 1932; Lindgren, 1933; Buseck, 1979; 姚敬驹, 1994)。湘潭锰矿天然锰钾矿的发现也表明, 软锰矿并不是氧化带中最稳定的  $\text{MnO}_2$  相, 当成矿环境地下水中钾的浓度较高时, 锰钾矿将取代软锰矿, 成为最稳定的相(Bricker, 1965; 郝瑞霞等, 1999)。由此推测, 在中国南方其他地区的同类型原生碳酸锰矿床的次生氧化带中也可能广泛存在锰钾矿。

利用计算机程序来精修结构的方法早在 20 世纪 60 年代

收稿日期: 2002- 05- 13; 修订日期: 2002- 11- 12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972017); 科技部重大基础研究前期专项资助项目(2001CCA02400);

作者简介: 高翔(1971- ), 女, 博士生, 研究方向为环境矿物学和环境矿物材料。

就已被开发出(Rietveld, 1969),近20年来,随着X射线粉晶衍射技术的不断发展和计算机科学在结构测定中的应用,粉晶衍射数据精修结构的应用程序也逐步完善起来(Wiles *et al.*, 1981; Thompson *et al.*, 1983),从而大大简化了晶体结构解析的繁琐步骤。其实,Rietveld法在锰的氧化物和氢氧化物矿物的晶体结构修正中已有所应用,如水钠锰矿和钙锰矿等(Post *et al.*, 1988, 1990)。本文对湘潭锰矿天然锰钾矿X射线粉末衍射数据的收集是在衍射仪上采用步进扫描的方式进行的。因目前国际上已具备一套完整的单斜晶系天然锰钾矿的结构数据,故本次工作以标准单斜晶系锰钾矿的结构数据为依据,主要运用Rietveld峰形拟合法和衍射数据指标化的Pirum法对湘潭锰钾矿的晶胞参数进行精修。衍射数据由北京大学化学系XRD实验室Rigaku X-ray Diffractometer (DMAX 2400 series)仪器测试,测试条件为:管压50 kV,管流120 mA,步长 $0.01^\circ$ ,发散狭缝 $DS=1/2^\circ$ ,散射狭缝 $SS=1/2^\circ$ ,接收狭缝 $RS=0.3\text{mm}$ ; Cu  $\text{K}\alpha_1$ ,石墨单色器,扫描范围 $3^\circ\sim 83^\circ$ 。

## 1 粉末衍射图形拟合修正的 Rietveld

实验采用Rietveld-DBW 9411峰形拟合程序对湘潭天然锰钾矿的晶体结构进行精修,扣除石英、白云石、伊利石等

杂相后,不断调整程序中标准锰钾矿结构参数中重原子的坐标和其他参数的设置,令该程序循环6次,修正后每次的加权图形因子 $R_{wp}=18.28$ ,理想因子 $R_{exp}=4.91$ ,计算得到图形拟合的可信度因子 $S=R_{wp}/R_{exp}=3.71(>2.0)$ ,低角度区( $2\theta<50^\circ$ )的峰强差额较大,说明峰形拟合不好。值得说明的是,应用Rietveld-DBW 9411程序精修晶体结构时,只有当拟合的可信度因子 $S\leq 2.0$ 时,修正后的晶胞参数和原子坐标等结构数据才可使用。由此可见,本次实验采用DBW 9411程序对湘潭锰矿锰钾矿的衍射图形的拟合修正是不可取的,出现该结果的原因是呈隐晶质的锰钾矿结晶的细化化导致衍射峰宽化、不对称、背底高。

## 2 Pirum 粉末衍射数据指标化的修正

在Rietveld-DBW 9411程序精修失败的前提下,又应用粉末衍射数据指标化的Pirum程序对该锰钾矿的晶胞参数进行修正,结果(表1)表明:实测峰为22条,修正计算峰为26条,21条实测峰的指标化与计算峰的一致,且 $\sin^2\theta_{hkl}$ 的实测值和计算值之间的误差均 $\leq \pm 0.0005$ (韩建成等,1989),说明该指标化是成功的,并由此得到湘潭锰矿锰钾矿的晶胞参数为: $a_0=0.9974\text{ nm}$ ,  $b_0=0.2863\text{ nm}$ ,  $c_0=0.9693\text{ nm}$ ,  $\beta=91.46^\circ$ ,  $V=276.66\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ 。

表1 湘潭锰矿天然锰钾矿 Pirum 粉晶衍射数据指标化的修正结果

Table 1 The XRD indices of native cryptomelane from the Xiangtan manganese deposit, modified by the computer program of Pirum

$hkl$	$\sin^2\theta$ (obs)	$\sin^2\theta$ (cal)	$\sin^2\theta$ (obs) - $\sin^2\theta$ (cal)	$2\theta^\circ$ (obs)	$2\theta^\circ$ (cal)	$d$ (obs)	$d$ (cal)
101	0.0120	0.0120	0.0000	12.570	12.564	7.0362	7.0075
200	0.0241	0.0239	0.0002	17.850	17.776	4.9650	4.9770
—	0.0484	—	—	25.420	—	3.5010	—
301	0.0604	0.0610	-0.0006	28.450	28.592	3.1347	3.1222
211	0.1024	0.1020	0.0004	37.330	37.245	2.4069	2.4101
112	—	0.1031	—	—	37.452	—	2.4020
303	—	0.1078	—	—	38.327	—	2.3320
104	0.1083	0.1083	-0.0000	38.420	38.433	2.3411	2.3491
303	0.1136	0.1134	0.0002	39.390	39.361	2.2856	2.2980
204	0.1217	0.1225	-0.0008	40.840	40.968	2.2077	2.2251
310	0.1266	0.1261	0.0005	41.680	41.603	2.1652	2.1583
312	0.1509	0.1510	-0.0001	45.710	45.741	1.9832	1.9870
213	—	0.1513	—	—	45.776	—	1.9640
105	—	0.1580	—	—	46.840	—	1.9420
411	0.1755	0.1755	0.0000	49.540	49.530	1.8385	1.8410
205	0.1789	0.1787	0.0002	50.050	50.015	1.8209	1.8176
404	0.1999	0.1999	-0.0000	53.110	53.116	1.7230	1.7244
305	0.2072	0.2070	0.0002	54.150	54.123	1.6923	1.6862
600	0.2149	0.2149	0.0000	55.240	55.229	1.6615	1.6653
020	0.2899	0.2896	0.0003	65.150	65.119	1.4307	1.4324

(续表 1)

<i>hkl</i>	$\sin^2\theta$ (obs)	$\sin^2\theta$ (cal)	$\sin^2\theta(\text{obs}) - \sin^2\theta(\text{cal})$	$2\theta^\circ$ (obs)	$2\theta^\circ$ (cal)	<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (cal)
701	0.301 5	0.301 6	- 0.000 1	66.610	66.622	1.402 8	1.402 3
$\bar{1}07$	—	0.313 4	—	—	68.088	—	1.376 7
220	0.313 8	0.313 5	0.000 3	68.140	68.100	1.375 0	1.375 3
604	0.321 5	0.321 5	- 0.000 0	69.080	69.085	1.358 6	1.359 2
321	0.350 4	0.350 6	- 0.000 2	72.590	72.615	1.301 3	1.304 7
421	0.392 4	0.392 7	- 0.000 3	77.570	77.608	1.229 7	1.225 1
$\bar{2}24$	0.411 8	0.412 1	- 0.000 3	79.840	79.875	1.200 3	1.205 9

### 3 结 论

综上所述,通过对湘潭锰矿次生氧化带锰钾矿晶胞参数的修正,得到如下结论:

(1) 应用 Rietveld—DBW 9411 程序对湘潭锰钾矿晶体结构进行精修,拟合的可信度因子  $S > 2.0$ ,故修正后的结构数据不可用。导致修正精度偏低的直接原因是:锰钾矿呈隐晶质集合体,其衍射峰宽化、不对称、背底高。

(2) 应用粉末衍射数据指标化的 Pirum 程序修正湘潭锰钾矿,首次得到其晶胞参数为:  $a_0 = 0.9974 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.2863 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.9693 \text{ nm}$ ,  $\beta = 91.467^\circ$ ,  $V = 276.66 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 。

### References

- Bricker O P. 1965. Some Stability Relations in the System Mn—O—H<sub>2</sub>O at 20 C and one atmosphere total pressure [J]. *Am. Min.*, 50: 1296~1354.
- Buseck P R. 1979. Manganese Oxide Tunnel Structures and Their Inter-growths [J]. *Science*, 203: 456~458.
- China Deposits Edition. 1994. *China Deposits* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Discovery History of China Deposits—Hunan Volume Edition. 1996. *Discovery History of China Deposits—Hunan Volume* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Gao Xiang. 2002. The Study of Characteristics of Mineralogy and Environmental Properties for Natural Cryptomelane [D]. Beijing: Peking University (in Chinese with English abstract).
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 477~483 (in Chinese with English abstract).
- Han Jiancheng, Zhao Budong. 1989. X-ray Structural Analysis for Multi-Crystals [M]. Shanghai: Teacher Training of East China University Press (in Chinese).
- Hao Ruixia, Peng Shenglin. 1999. The phase change features of manganese minerals for Hurun manganese ore deposit in the southwest of Guangxi [J]. *China's Manganese Industry*, 17(2): 9~14 (in Chinese).

nese).

- Lindgren W. 1933. Notes and news—Coronadite “Redivivus” [J]. *Am. Mineral.*, 18: 548~550.
- Post J E, Bish D L. 1988. Rietveld refinement of the todorokite structure [J]. *Am. Mineral.*, 73: 861~869.
- Post J E, Veblen D R. 1990. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method [J]. *Am. Mineral.*, 75: 477~489.
- Ramsdell L S. 1932. An X-ray study of psilomelane and wad [J]. *Am. Mineral.*, 17: 143~149.
- Rietveld. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65~71.
- Thompson P, Wood I G. 1983. X-ray Rietveld refinement using Debye-Scherrer geometry [J]. *J. Appl. Cryst.*, 16: 458~472.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao. 1982. *Systematic Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Wiles D B, Young R A. 1981. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns [J]. *J. Appl. Cryst.*, 14: 149~151.
- Yao Jingju. 1994. The problems of names for several manganese minerals [J]. *China's Manganese Industry*, 12(1): 13~15 (in Chinese).

### 附中文参考文献

- 高翔. 2002. 天然锰钾矿的矿物学特征研究及其环境属性初探 [D]. 北京大学.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 477~483.
- 韩建成, 赵步东. 1989. 多晶 X 射线结构分析 [M]. 上海: 华东师范大学出版社.
- 郝瑞霞, 彭省临. 1999. 桂西南湖润锰矿床锰矿物的相变特征 [J]. *中国锰业*, 17(2): 9~14.
- 王濮, 潘兆麟, 翁玲宝. 1982. *系统矿物学(上册)* [M]. 北京: 地质出版社.
- 姚敬驹. 1994. 关于几种常见锰矿物的名称问题 [J]. *中国锰业*, 12(1): 13~15.
- 中国矿床编委会. 1994. *中国矿床(中册)* [M]. 北京: 地质出版社.
- 中国矿床发现史—湖南卷编委会. 1996. *中国矿床发现史—湖南卷* [M]. 北京: 地质出版社.