# 大洋多金属结核锰矿物相变实验研究

刘淑琴 潘家华

李 波

(中国地质科学院矿床地质研究所,北京) (中国大洋资源研究开发协会,北京)

提 要:大洋多金属结核的锰钼矿物经测试研究主要由具 2.4Å(水羟锰矿)与 10Å(布赛尔 矿 I 型、钴土矿-布赛尔矿混层矿物、钴土矿)衍射峰的锰矿物组成。为探讨 2.4Å 与 10Å 锰矿物 相间的关系,作者分别以富含 2.4Å 与 10Å 锰矿物的样品为初始物质,在不同温度(室温、70℃、 150℃、270℃)、不同介质溶液(不同阳离子、不同浓度、不同 pH 值)、不同氧化还原条件下进 行了相变实验。实验结果表明;在大洋多金属结核中,10Å 与 2.4Å 锰矿物相间不存在相变关系, 两者都属原生沉积的产物。

关键词: 锰矿物 相变实验 大洋多金属结核

大洋多金属结核自 1873 年于大西洋被发现至今,鉴于其巨大的资源量及经济价值,美国、前苏联、德国、日本、韩国等对其开展了大规模的航次调查及研究。我国 1985 年始至今,也在中、东太平洋海盆对大洋多金属结核进行了十余个航次的海上调查,对其矿物组成作了大量测试研究工作<sup>[1,3]</sup>。经研究大洋多金属结核锰钼矿物主要为具 2.4Å 和 10ÅX 射线衍射峰的锰矿物 (7Å 钠水锰矿主要分布于微结核中),前者为水羟锰矿,后者国内外学者争论较大<sup>[2,4]</sup>,笔者认为主要有布赛尔矿 I 型、钴土矿-布赛尔矿混层矿物及钴土矿<sup>[5]</sup>。对上述两类锰钼矿物间的关系,有些学者认为是共生关系,有些则认为是相变关系。为探讨该问题,作者分别以 2.4Å、10Å 锰矿物为初始物质作了大量实验。

1 以 2.4Å 锰矿物为初始物质的实验

1.1 初始物质

由于多金属结核的矿物组成多样,且粒度极细互相混生,无法取得纯净的矿物样品,作 者从几十个不同形态结核中最终选择中太平洋海盆的 CP8 一个大型(直径 5.8 cm)球状结 核作为该实验的初始物质。经 X 光衍射分析,除含少量(约 5%以下)石英和钙十字沸石 外,其余均为 2.4Å 锰矿物——水羟锰矿。

1.2 实验条件

综合分析现有资料认为,底层水的酸碱度、氧化还原电位、溶解氧含量及水温等水化学 性质决定了多金属结核的成矿环境,控制了锰矿物的生成。在此基础上,笔者设置了温度、 介质溶液(不同阳离子、不同浓度、不同酸碱度)和氧化还原3个实验条件。

(1) 温度:根据 881 航次现场调查资料,现代洋底界面水温为 2℃,考虑到海底火山活动对水温的影响,设置了四个实验温度:室温(19~20℃)、70℃、150℃、270℃。

(2)介质溶液(不同阳离子、不同浓度、不同酸碱度):通过对 2.4Å、10Å 锰矿物电子 探针微区分析,后者相对前者富含 Mg、Cu、Ni,据此拟配制不同阳离子(Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、

 $Ni^{2+}$ )、不同浓度(0.15 mol、0.5 mol、1 mol)的介质溶液,以探讨阳离子种类及浓度对锰 矿物相的影响。结合对底层水的现场测试,其 pH=7.72~8.18,属弱碱性,同时根据已有 研究成果认为结核形成环境为弱碱性—碱性氧化环境。基于对上述各种因素的考虑,将阳离 子种类(Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>)、溶液浓度(0.15 mol、0.5 mol、1 mol)及酸碱度(pH=  $4.5 \pm (7.0 \pm 8.0 \pm)$ 统一考虑配制 15 种溶液作为反应介质(表 1)。

温度     室温 (19~20℃)     70℃     15℃     270℃       実验结果     46 d     90 d     10 h     滞瓶真空     抽真空 10 h     10 h       0.15 mol CuCl, 溶液 (pH=3.62)     —     —     —     —     —     …       0.5 mol CuCl, 溶液 (pH=2.85)     —     —     —     …     …     …       1 mol CuCl, 溶液 (pH=2.65)     —     —     —     …     …     …       0.15 mol NiSO4 溶液 (pH=2.65)     …     —     …     …     …     …       0.15 mol NiSO4 溶液 (pH=2.65)     …     …     …     …     …     …       0.15 mol NiSO4 溶液 (pH=2.65)     …     …     …     …     …     …       0.15 mol NiSO4 溶液 (pH=2.65)     …     …     …     …     …     …       0.15 mol NiSO4 溶液 (pH=5.18)     …     …     …     …     …     …     …     …       0.15 mol MgSO4 溶液 (pH=4.63)     …     …     …     …     …     …     …     …     …     …     …							
实验结果     46 d     90 d     10 h     未抽真空 10 h     抽真空 10 h     10 h       0.15 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液 (pH=3.62)	温度	室温(1	9∼20℃)	70°C	150°C		270°C
0.15 mol CuCl <sub>2</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=3.62)       0.5 mol CuCl <sub>2</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=2.85)       1 mol CuCl <sub>2</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=2.65)       0.15 mol NiSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=5.35)       0.5 mol NiSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=5.18)       1 mol NiSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=4.06)       0.15 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=4.63)       0.15 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.07)       0.15 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=8.01)       0.15 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.04)       0.5 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.04)       0.5 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.99)        1 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.99)         1 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.97)          1 mol MgSO <sub>4</sub> $\ddot{R}\ddot{w}$ (pH=7.06)	实验结果 介质溶液	46 d	90 d	10 h	未抽真空 10 h	抽真空 10 h	10 h
0.5 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液 (pH=2.85)   —   —   —   —   —   —   —   —   —   —   —   —   —   —   …   <	0.15 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液 (pH=3.62)			-			
1 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液 (pH=2.65)         0.15 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=5.35)         0.5 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=5.18)         1 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.06)         0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.63)         0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.07)         0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)         0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)         0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.04)         0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99)         0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99)         1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.06)          1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.97)	0.5 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液(pH=2.85)			—			
0.15 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=5.35)   -   -     0.5 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=5.18)   -   -     1 mol NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.06)   -   -     0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.63)   -   -     0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.07)   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.07)   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.04)   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99)   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99)   -   -     1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.06)   -   -     1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.97)   -   -	1 mol CuCl <sub>2</sub> 溶液(pH=2.65)						
$0.5 \text{ mol NiSO}_4$ 溶液 (pH= 5.18)        1 mol NiSO}_4 溶液 (pH= 4.06) $0.15 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 4.63) $0.15 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.07) $0.15 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 8.01) $0.15 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 4.59) $0.5 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.04) $0.5 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.99) $0.5 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.04) $0.5 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.06) $1 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.06) $1 \text{ mol MgSO}_4$ 溶液 (pH= 7.97)	0.15 mol NiSO4 溶液(pH=5.35)						11
1 mol NiSO4 溶液 (pH=4.06)   —   …	0.5 mol NiSO4 溶液 (pH=5.18)			-			
0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.63)   -   -   -   -     0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.07)   -   -   -   -     0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)   -   -   -   -     0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)   -   -   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.59)   -   -   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.04)   -   -   -   -     0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99)   -   -   -   -     1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.06)   -   -   -   -     1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.97)   -   -   -   -	1 mol NiSO4 溶液(pH=4.06)		—	—		CI	M
0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.07)   -	0.15 mol MgSO4 溶液 (pH=4.63)	—					
0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01) <td>0.15 mol MgSO₄ 溶液 (pH=7.07)</td> <td>—</td> <td></td> <td>1</td> <td>-Ol</td> <td>_</td> <td></td>	0.15 mol MgSO₄ 溶液 (pH=7.07)	—		1	-Ol	_	
0.5 mol MgSO4 溶液 (pH=4.59)   - <td< td=""><td>0.15 mol MgSO<sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)</td><td></td><td>1/20</td><td>AL</td><td><u> </u></td><td></td><td></td></td<>	0.15 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=8.01)		1/20	AL	<u> </u>		
0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.04)      0.5 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.99) - - - -   1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=4.57) - - - -   1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.06) - - - -   1 mol MgSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=7.97) - - - -				- I	_		
0.5 mol MgSO4 溶液 (pH=7.99) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=4.57) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.06) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.97) - - - -	0.5 mol MgSO4 溶液 (pH=7.04)	and the second	0			_	
1 mol MgSO4 溶液 (pH=4.57) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.06) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.97) - - - -	0.5 mol MgSO4 溶液 (pH=7.99)	M T		—	-	—	
1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.06) - - - -   1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.97) - - - -	 1 mol MgSO4 溶液(pH=4.57)	—		—		—	
1 mol MgSO4 溶液(pH=7.97) — — — — — —	1 mol MgSO4 溶液 (pH=7.06)	-		—	_		
	1 mol MgSO4 溶液(pH=7.97)			—			

表 1 CP8 在不同条件下的实验结果

注:"一"为无新锰矿物相生成;空白处表示未作实验

(3)氧化还原条件:通常 10Å 锰矿物中 Mn: O=1.74~1.87, 2.4Å 水羟锰矿 Mn: O = 1.99,可见氧化程度前者低于后者。G P Glasby (1972)<sup>[5]</sup>通过对在不同海洋环境下形成的 结核的研究,也认为结核的矿物相主要受沉积环境的氧化还原条件所控制。为探讨此问题, 在还原条件下(采用抽真空的方法)作了部分实验。

## 1.3 实验方法、装置及实验过程

(1)室温及 70℃实验: 是将 20 mg CP8 粉末样品与 5 ml 介质溶液放在 10 ml 比色管中, 置于室温下 46 天 (或 90 天),或置于上海实验仪器厂生产的 202- VI型电热恒温干燥箱 (温 度误差±5℃)中恒温 10 h。实验后,将实验产物用蒸馏水洗涤干净,在空气中干燥,对<sup>其</sup> 进行 X 射线衍射分析。

(2) 150℃实验: 是将 30 mg CP8 粉末样品与 0.2 ml 不同浓度、不同 pH 值的介质溶液 装入长 75 mm、直径 5 mm 的石英玻璃管中,然后用乙炔氧焊封。为控制氧化还原条件,<sup>对</sup>

部分样品在焊封前进行抽真空处理。将焊封好的石英玻璃管装于电热恒温干燥箱中,恒温 10 h。实验后,打开石英玻璃管,用蒸馏水反复洗涤实验产物,在空气中干燥,对其进行 X 光衍射鉴定。

(3) 270℃实验时将 20 mg CP8 粉末样品与 0.1 ml 不同浓度、pH=8.0 左右的介质溶液 装入长 65 mm、直径 3 mm 的银管中, 然后用氩弧焊焊封, 再将银管放入 1Cr18Ni9Ti 不锈 钢冷封自紧式高压釜中, 高压釜在竖式管式电炉内加热, 温度由 ZK-191 温度调节仪连接可 控硅 ZK-1 电压调整器控制, 用镍铬-镍铝热电偶测定, 温度误差±3℃, 恒温 10 h。实验结 束后, 将高压釜急速投入冷水中进行淬火。然后, 打开高压釜, 取出银管, 对银管中试样进 行洗涤、干燥、X 射线衍射分析。

#### 1.4 实验结果

经对 CP8 样品 49 种不同条件下的实验产物进行 X 射线衍射分析,均未发现有新的锰矿 物相生成,既在 X 射线衍射图上,除原样中水羟锰矿的 2.44Å、1.42Å 衍射峰外,均未见到 9.6Å (10Å 锰矿物的特征峰)、7Å (钠水锰矿的特征峰) 衍射峰。因论文篇幅所限,实验产 物的 X 射线衍射图均略。表 1 为 CP8 样品与不同阳离子、不同浓度、不同酸碱度的介质溶 液在室温 (19~20℃)、70℃、150℃ (抽真空与未抽真空)、270℃不同温度下的实验结果。

2 以 10Å 锰矿物为初始物质的实验

#### 2.1 初始物质

本实验选择东太平洋海盆 CC 区的 CCA45 作为初始物质。该结核为一板状结核,其矿物 组成以 10Å 锰矿物(布赛尔矿 I 型、钴土矿-布赛尔矿混层矿物)为主,尚有水羟锰矿、少量石 英。由于前面提到的原因,在大洋多金属结核中取得纯 10Å 锰矿物样品是不可能的,因此,虽 然该样品中仍有水羟锰矿,但相比之下,此样品是至今众多样品(包括"七五"、"八五"期间的样 品)中 10Å 锰矿物含量最高的样品之一,且样品数量较多,故而选择之。

#### 2.2 实验条件

(1) 温度、鉴于与上述实验相同的考虑设置了 3 个实验温度: 70℃、150℃、270℃。

(2)介质溶液:因为水羟锰矿的 Mg、Cu、Ni 含量低于 10Å,同时借鉴冶金部门对多金属结核的浸取、选矿试验资料,配制了 pH 值分别为 3.18 和 5.16 的稀盐酸溶液作为介质溶液,以期将 10Å 锰矿物中的过渡金属离子浸出,探索锰矿物间的关系。

## 2.3 实验方法、装置及实验过程

本实验在 70℃、150℃、270℃不同温度下进行,其制样方法、仪器装置、实验过程及 实验产物的处理和测试,均分别与上述实验中 70℃、150℃、270℃者相同,在此不再赘述。 2.4 实验结果

将样品 CCA45 与 pH 值分别为 3.18、5.16 的介质溶液,在不同温度下(70℃、150℃、270℃)的实验产物,做 X 射线衍射,将其结果列于表 2 中。

# 3 实验结果讨论

上述实验结果表明,在大洋多金属结核中,10Å与2.4Å 锰矿物相间不存在相变关系,

表 2 CCA45 在不同条件下的实验结果							
温度及时间 实验 结果 介质溶液	70°C 10h	150°C 10h	270°C 10h				
pH=3.18的稀盐酸溶液							
pH=5.16 的稀盐酸溶液	—		—				

注:"一"为2.44Å和1.42Å的强度没有增强

两者都属原生沉积的产物。

锰矿物的生成受控于 pH-Eh 条件、静水压力、溶解氧及其它物 化条件。D S Cronan<sup>[6]</sup>报导了锰矿 物的形成主要受控于氧化还原条 件。水羟锰矿、7Å 钠水锰矿(主 要产于微结核中)、10Å 锰矿物是 按氧化条件的次序沉淀的。笔者认

为不同锰矿物相的形成可能与各自不同的物质来源、酸碱度及氧化还原条件有关。多金属结核中2.4Å水羟锰矿的物质来源是底层海水,其形成时圈闭了铁氢氧化物的胶体质点及碎屑状或自生硅酸盐。因其结晶差和晶体结构结合过渡元素的能力弱,而缺乏 Cu、Ni 等。10Å 锰矿物的物源是沉积物间隙水。据大洋水、底层水、间隙水的 pH 值测试资料表明, pH 大小顺序依次为:大洋水>底层水>沉积物间隙水。由于间隙水的 pH 值较低,使 Mn 的溶液度增大。这种溶解锰(即 Mn<sup>2+</sup>)能沿着间隙水向上运移,在沉积物上部与底层水界面附近的氧化环境中被氧化为 Mn<sup>4+</sup>,沉淀形成 10Å 锰矿物,间隙水中的 Cu、Ni 等微量元素同时或稍后进入锰矿物相中。所以,有些国外学者认为富含 10Å 锰矿物的结核生成稍晚于沉积物。

在海山区由于洋底沉积物薄,间隙水不发育,所以主要形成水羟锰矿,而且由于沉积物 薄,基底硬,结核易发生翻滚和旋转,使矿物沉积比较均匀,在三度空间上生长差别不大, 而呈椭球状、连生体状、碎屑状。可是在深水盆地及丘陵区,因为沉积物较厚,间隙水丰 富,所以,物质来源除海水外还有间隙水,因而除沉积水羟锰矿外,尚有 10Å 锰矿物,并 且相对海山区结核(水成结核)10Å 锰矿物含量较高。另外,由于沉积物较松厚,使结核不 易滚动,而形成在二度空间上发育的板状、盘状、菜花状结核。

如果地质环境比较稳定(包括构造运动、底流的强弱等),结核未发生强烈翻滚,则可 能使结核的上部富水羟锰矿,下部富10Å 锰矿物。但实际上由于结核的生长速率较小(菜 花状结核的平均生长速率为2~4 mm/10<sup>6</sup> a,球状结核为1~2 mm/10<sup>6</sup> a),结核在其生长的 漫长地质历史时期中不可能永远处在稳定环境中不发生运移、翻滚,只可能在相对稳定的一 段时期形成以某种锰矿物相为主的纹层,后受到应力的作用发生滚动,使结核的顶、底变换 或脱离原来的生长环境,导致在老纹层之上又沉积了以另一种锰矿物为主的新纹层。

可见,结核的产状、形态、矿物组成间是有内在联系的,这从另一侧面说明大洋多金属 结核中的 2.4Å 水羟锰矿与 10Å 锰矿物都是原生沉积的锰矿物,其间不存在相转变关系。

#### 参考文献

- 1 郭世勤,孙文泓著。太平洋中部多金属结核矿物学。北京:海洋出版社,1992。
- 2 刘淑琴, 潘家华. 对大洋多金属结核 10Å 锰矿物相的研究, 地球学报, 1998, 19 (3).
- 3 Chukhrov F V, Drits V A and Gorshkov A I. Structural transformations of manganese oxides in oceanic nodules. Inter-Geol. Rev. 1987, 29: 110~121.
- 4 Usui A et al. Structural stability of marine 10Å manganates from the Ogasawara (BONIN) Arc: Implication for low temperature hydrothermal activity. Mar. Geol., 1989, 86: 41~56.
- 5 Glasby G P. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. Mar. Geol., 1972, 13:57~72.
- 6 Cronan D S. Manganese nodules: distribution and geochem (ed: tor. P. Glasby), Elsevier, Amst., 1975, 11~44.