

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铅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^[1,3]。经研究大洋多金属结核锰铅矿物主要为具 2.4Å 和 10Å X 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^[2,4], 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^[5]。对上述两类锰铅矿物间的关系, 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 (Mg²⁺、Cu²⁺、

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 $\text{pH}=7.72\sim 8.18$, 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^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+})、溶液浓度 (0.15 mol、0.5 mol、1 mol) 及酸碱度 ($\text{pH}=4.5\pm$ 、 $7.0\pm$ 、 $8.0\pm$) 统一考虑配制 15 种溶液作为反应介质 (表 1)。

表 1 CP8 在不同条件下的实验结果

介质溶液	室温 (19~20℃)		70℃	150℃		270℃
	46 d	90 d	10 h	未抽真空 10 h	抽真空 10 h	10 h
0.15 mol CuCl_2 溶液 ($\text{pH}=3.62$)			—			
0.5 mol CuCl_2 溶液 ($\text{pH}=2.85$)		—	—			
1 mol CuCl_2 溶液 ($\text{pH}=2.65$)		—	—	—		
0.15 mol NiSO_4 溶液 ($\text{pH}=5.35$)			—			
0.5 mol NiSO_4 溶液 ($\text{pH}=5.18$)		—	—			
1 mol NiSO_4 溶液 ($\text{pH}=4.06$)		—	—			
0.15 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=4.63$)	—		—	—	—	
0.15 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=7.07$)	—		—	—	—	
0.15 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=8.01$)	—		—	—	—	—
0.5 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=4.59$)	—		—	—	—	
0.5 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=7.04$)	—		—	—	—	
0.5 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=7.99$)	—		—	—	—	—
1 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=4.57$)	—		—	—	—	
1 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=7.06$)	—		—	—	—	
1 mol MgSO_4 溶液 ($\text{pH}=7.97$)	—		—	—	—	—

注：“—”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 10\AA 锰矿物中 $\text{Mn}:\text{O}=1.74\sim 1.87$, 2.4\AA 水羟锰矿 $\text{Mn}:\text{O}=1.99$, 可见氧化程度前者低于后者。G P Glasby (1972)^[5]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°C 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 $\pm 5^\circ\text{C}$) 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, 对其进行 X 射线衍射分析。

(2) 150°C 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, 对

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 $\pm 3^{\circ}\text{C}$,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

实验结果 介质溶液	温度及时间		
	70℃ 10h	150℃ 10h	270℃ 10h
pH=3.18的稀盐酸溶液	—	—	—
pH=5.16的稀盐酸溶液	—	—	—

注：“—”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^[6]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 的溶度增大。这种溶解锰（即 Mn^{2+} ）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^{4+} ，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/10⁶ a，球状结核为 1~2 mm/10⁶ 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.