

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

太平洋中部多金属结核中 锰矿物的电镜研究

萧 绪 琦

郭 世 勤

(地质矿产部矿床地质研究所,北京)

(中国大洋矿产资源研究开发协会,北京)



利用电子显微术,研究太平洋中部多金属结核中的锰矿物。主要锰矿物为水羟锰矿和钽镁锰矿,它们显示不同的电子衍射花样特征和形貌特征。钽镁锰矿根据形态特征分为三个相:纤维状、片状和板条状。水羟锰矿和钽镁锰矿都是自生矿物,水羟锰矿主要是通过微生物氧化直接从溶液中沉淀生成。而钽镁锰矿则是在没有微生物参加下由溶液中分离出来的。两种矿物之间有着密切的生长关系。

关键词 电子显微镜 多金属结核 水羟锰矿 钽镁锰矿

多金属结核中的锰矿物,文献已报道的有20多种。由于结核中的锰矿物结晶细小,多相互生,很难精确地确定其晶体构造和化学成分,大多数没有准确可靠的数据。到目前为止,为大多数学者公认的,存在于结核中的锰矿物主要有3种:钽镁锰矿(todorokite)、钠水锰矿(birnessite)和水羟锰矿(vernadite或 $\delta\text{-MnO}_2$)。这3种矿物在有关锰结核文献中常出现名称术语不一致的状况¹⁾。作者利用电子显微术,对太平洋中部多金属结核中的锰矿物进行衍衬象、选区电子衍射和X射线能谱分析。在同一个区域获得形貌特征、晶体结构和化学成分等多种信息,解决了其它方法难以解决的问题。根据大量实验数据分析,阐述该区主要锰矿物-水羟锰矿和钽镁锰矿的矿物学特征及相互转化关系。

1 实验方法

实验样品是中国海洋4号科学考察船在赤道北太平洋采集的,样品包括多金属结核及微结核。电镜制样采用粉末悬浮法。将结核样品放置在玛瑙乳钵中研碎,放入无水乙醇悬浮分散,取一滴悬浮液,滴在有支持碳膜的铜网上,干后置于电镜中观察。

透射电镜采用飞利浦EM400T,加速电压100KV。为保护样品减少电子束损伤,利用冷却装置,加入液氮以获得样品室的最佳真空状态。

利用分析电镜的功能特点,在观察形貌及结构的同一选区,进行矿物成分分析。采用X射线能谱EDAX 9100,成分选区大小为0.1—1 μ 。

电子衍射相机长度,用蒸发在支持膜上的金膜校准。

1) 郭世勤. 中太平洋多金属结核矿物学研究报告. 1989.
本文1991年6月收到,9月改回,刘淑春编辑。

2 锰矿物分类及其特征

对该区 40 余个结核样品的观察测试后,发现锰矿物的形态和电子衍射花样有着密切的联系。根据形貌象和大量电子衍射图谱的分析鉴定,本区结核中的锰矿物主要为水羟锰矿和钡镁锰矿,并有少量锰钾矿。表 1 概括了水羟锰矿和钡镁锰矿的形态及电子衍射花样特征。

表 1 锰矿物特征简表
Table 1 Characteristics of Mn minerals

矿物名称	形态特征	电子衍射花样特征	主要 D 值(10^{-10}m)
水羟锰矿	卷曲的叶片状,卷曲的纤维状	弥散的多晶环	2.55—2.57, 2.22—2.24, 1.52—1.55
钡镁锰矿	片状,板条状,纤维状	点状	2.45—2.47, 1.43—1.45

2.1 水羟锰矿 (vernadite)

国内地质工作者一般称为 $\delta\text{-MnO}_2$ 。本文定名主要根据其特有形态及电子衍射花样特征。在透射电镜下观察,水羟锰矿是非常细小的叶片状,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 1-1, 3)。

水羟锰矿结晶程度很差,选区电子衍射研究了大量样品。可以看出,凡是形态为卷曲的叶片状或纤维状的锰矿物,其电子衍射花样基本上都是弥散的多晶环,除了衍射环 d 值为 $2.56 \times 10^{-10}\text{m}$ 、 $1.57 \times 10^{-10}\text{m}$ 外,还有一个特征环 $2.22 \times 10^{-10}\text{m}$ (表 2),这与 Chukhrov 及 Mikheev 等研究者^[1]提出的:水羟锰矿特征环为 $2.46 \times 10^{-10}\text{m}$ 和 $1.42 \times 10^{-10}\text{m}$,有时有 $2.22 \times 10^{-10}\text{m}$ 存在着差异。本实验所测 $d = 2.23 \times 10^{-10}\text{m}$ 为最强环(图版 1-2)。但有时也有些变化,如图版 1-4 所示最强环为 $2.52 \times 10^{-10}\text{m}$,次强环为 $1.46 \times 10^{-10}\text{m}$,而 $2.15 \times 10^{-10}\text{m}$ 环弥散而且很弱、不清晰,这是在结核核心样品(CCC-56)中鉴定出的,说明其矿物结构已发生了变化。水羟锰矿成分复杂,有可能是结晶较差或胶状的锰氧化物、铁氧化物的混合物(有时甚至有 Si、Al 物质)。表 2 所列水羟锰矿测量的 d 值,与 A. S. T. M 卡片 15—604 不完全相符,是因为卡片的数值是利用 X 射线衍射法测量的水羟锰矿集合体,它的弥散衍射图可能是铁、锰氧化物的综合效应。而本文利用选区电子衍射测量范围较小,矿物相对较纯,所以两种方法所测衍射 d 值产生差异。

海洋中形成的水羟锰矿,进行化学分析是非常复杂的工作,因为它形成含有铁氧化物矿物颗粒的细小混合物。而我们利用 X 射线能谱可以选测较纯的晶体。分析结果表明(图 1),水羟锰矿的化学组成主要为 Mn、Fe 及少量 Ni、Mg、Na 等。Fe 的含量虽高,但波动较大, Fe_2O_3 为 0—20%,在样品 A-27 中含量近似为零(表 3)。这是由于水羟锰矿与六方纤铁矿结构类似,两种矿物形成非常精细的混合物,即使 X 射线能谱分析在 $0.1\text{—}1\mu\text{m}$ 区域内,也很难选测到较纯矿物。因此水羟锰矿成分不稳定,是含有不同量铁矿物所致。一般结核的外层中,水羟锰矿含铁量比核内偏高。

水羟锰矿常与铁矿物密切共生。实验表明,本区主要的共生铁矿物是六方纤铁矿。六方纤铁矿形态与水羟锰矿相似,为卷曲的纤维状(图版 1-5),其电子衍射花样为多晶环,

表 2 锰矿物的电子衍射 d 值
Table 2 The d data of electron diffraction for Mn minerals

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
矿物	水羟锰矿 (vernadite)			纤锰矿 (todorokite)				A.S.T.M. 卡片			
样号	CC-22	CCC-56	C-41	CCA-45	CCA-45	CC-45	CC-22	CCC-39	15-604	crypto-melane	todorokite
d 值	2.57 S	4.65 VW	4.83 M	10.15 W	9.67 W	10.15 W	1.44 S	4.92 20	4.90 80	4.90 80	9.68 100
和	2.23 VS	2.52 S	3.06 VW	4.99 W	4.83 M	4.99 W	1.44 S	3.11 60	3.10 80	3.10 80	4.80, 80
相	1.57 M	2.15 W	2.52 S	3.29 VW	3.26 M	3.29 VW	2.45 S	2.45 20	2.46 30	2.46 30	3.22 15
对	1.36 VW	1.46 S	2.06 M	2.25 VW	2.24 W	2.25 VW	2.46 S	2.39 100	2.15 60	2.39 100	2.46 20
强	1.29 VW	2.15 W	1.51 M	2.45 S	2.46 S	2.45 S	2.47 VS	2.15 60	1.54 40	2.15 30	2.22 20
度	1.12 VW	1.46 S	1.46 S	2.45 S	2.46 S	2.45 S	2.47 VS	1.43 VS	1.42 40	1.43 VS	1.42 30
	1.01 VW	1.46 S	1.46 S	1.44 S	1.44 VS	1.43 VS	1.43 VS	1.43 VS	1.42 40	1.43 VS	1.42 30
	0.92 VW	1.24 W	1.24 W	1.24 W	1.26 M	1.24 W	1.23 W	1.24 M	1.42 40	1.24 M	1.42 30
		0.93 VW	0.93 VW	0.93 VW	0.83 VW	0.93 VW	0.93 M	0.93 M	0.93 M	0.93 M	0.93 M
		0.83 VW	0.83 VW	0.83 VW	0.83 VW	0.83 VW	0.83 M	0.83 M	0.83 M	0.83 M	0.83 M

注: i 为相对强度; VS-很强, S-中等, W-很弱, VW-很弱。样品全部采自太平洋中部 CC 区。

表 3 锰矿物的能谱分析数据
Table 3. The EDAX data for Mn minerals

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
矿 物	水羟锰矿 (vernadite)				钡镁锰矿 (todorokite)					
					纤维状		片 状		板条状	
样号	CC-22	A-27	CC C-56	C-41	CCA-45	CCA-45	CC-121	CC-22	CCC-39	CCC-39
氧化物										
Na ₂ O		1.43			5.98	1.83		2.32	2.53	4.44
MgO	3.22	1.31			5.41	1.79	6.16	2.21	3.38	3.86
Al ₂ O ₃	1.76	0.65			1.16	0.96	0.53	0.50	0.62	1.40
SiO ₂	1.68				1.97	1.54	3.09	1.56	1.05	3.25
K ₂ O	0.33	0.30			1.40	0.63	2.80	0.80	2.46	1.74
CaO	1.89	0.70			6.97	3.29	1.94	1.96	1.21	2.82
MnO ₂	77.48	90.92	82.71	97.78	74.39	84.95	78.71	88.73	87.12	80.07
Fe ₂ O ₃	9.08	0.00	4.32	0.00	0.00	1.29	2.82	0.00	0.00	0.00
CoO				0.66						
NiO	2.39	4.70	12.97	4.56	0.25	0.73	2.81	1.92	1.06	1.23
TiO ₂	2.16						1.15			
BaO					0.82	2.54				

注: CC-22 为核外层水羟锰矿成分, CCC-56 为核内样品水羟锰矿成分。

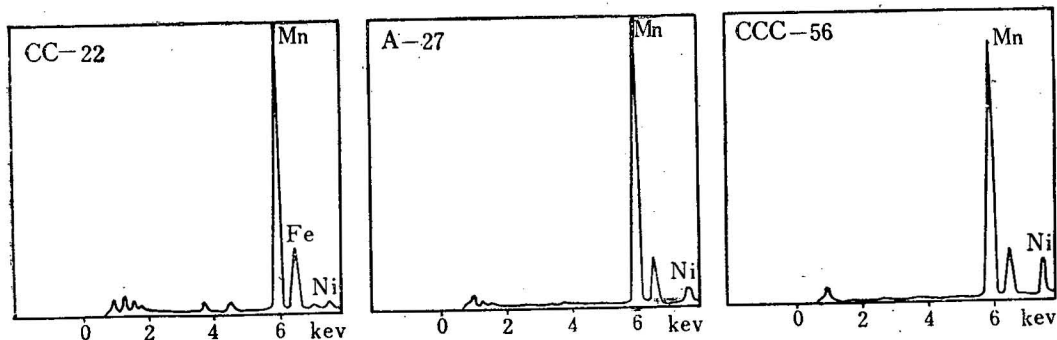


图 1 水羟锰矿能谱分析谱图
Fig. 1 EDAX spectra of vernadite

有些弥散, 主要 d 值为 4.595 、 2.620 、 1.078×10^{-10} m 等。六方纤铁矿与水羟锰矿的紧密共生, 是因为自然氧化作用产生的 Fe^{3+} 与 Mn^{4+} 同时沉积, 和水羟锰矿一起沉淀。两种矿物的鉴别可根据其化学成分和电子衍射图。

对同一个锰结核分层取样, 水羟锰矿主要分布在结核的表层和底层。中部以钡镁锰矿为主, 水羟锰矿次之。核心主要是粘土矿物。

2.2 钡镁锰矿 (todorokite)

此矿物曾称之为 10 埃水锰矿, 钡镁锰矿 (亦译钙锰矿), 布塞尔矿或含水锰酸钠锰矿

等。对太平洋中部锰结核中锰矿物的电子衍射研究中，发现所有锰矿物的电子衍射花样主要归为两种类型。一种是弥散的环状，即前述水羟锰矿的电子衍射花样。另一种是点状花样，呈现假六方对称分布。其主要衍射 d 值为 2.45—2.47；1.43—1.45 (表 2)。本文将具有后者这组 d 值、斑点结构相似的锰矿物都归属为钡镁锰矿。按其电镜下形态分为 3 个相：纤维状、片状、长板条状。

纤维状钡镁锰矿 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^[1](图版 II-1)，连结成片。集合体似席格状(图版 II-3)，有时集合体沿一个方向发育，形成长板状(图版 II-1)。

钡镁锰矿为单斜晶系或为假斜方晶系 (Pseudo-Orthorhombic)。X 射线衍射资料 $a_0 = 9.75$, $b_0 = 2.85$, $c_0 = 9.59$, $\beta = 90^\circ$ 。实验选区电子衍射花样常呈假六方对称。在以透射中心与 d 值为 $2.45 \times 10^{-10}\text{m}$ 衍射斑点之间，出现 d 值为 9.67、4.83、 $3.26 \times 10^{-10}\text{m}$ 的弱斑，这些斑点常成连续弥散线，呈现米字花样(图版 II-2, 4)。在强衍射斑点常显示短弧形反射，围绕衍射斑点有放射状光芒。这些电子衍射花样的异常现象是钡镁锰矿结构特征的反映。因为钡镁锰矿为纤维状晶体，当电子束与纤维轴正交时，电子衍射花样为对称的斑点；当电子束平行于纤维轴时，衍射花样为环状；当电子束与纤维轴相交一定角度，将使每一个衍射点扩展成为一段圆弧，称为织构^[2]。因此，上述现象是由于多个晶体的不同择优取向的结果。

板条状钡镁锰矿 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— $3\mu\text{m}$ (图版 II-8, 10)，其宽度约 0.04— $0.1\mu\text{m}$ 。电子衍射花样呈假六方对称，有时出现孪晶斑点，主要 d 值为 2.47、 $1.43 \times 10^{-10}\text{m}$ (图版 II-9)。

片状钡镁锰矿 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，一般在 0.03— $0.06\mu\text{m}$ 。晶片很薄，常叠加成集合体(图版 II-5, 6)。选区电子衍射花样呈假六方对称，有时呈现织构花样(图版 II-7)。主要 d 值是 $2.47 \times 10^{-10}\text{m}$ 、 $1.43 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

片状和板条状钡镁锰矿，这两相与 Chukhrov 等^[3]提出的似钠水锰矿特征类似。但本地区未发现有钠水锰矿，所以根据其电子衍射花样特征归入钡镁锰矿。

钡镁锰矿 3 个相的电子衍射花样特征相同之处已在分类时叙述。它们之间的主要区别在于：纤维状钡镁锰矿显示了 d 值为 9.91、4.93、 $3.27 \times 10^{-10}\text{m}$ 3 个斑点，按 A. S. T. M

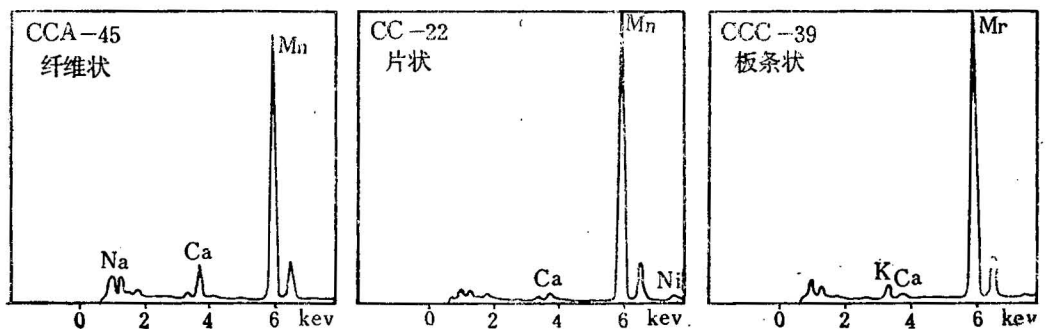


图 2 钡镁锰矿能谱分析谱图
Fig. 2 EDAX spectra of todorokite

卡片(13-164),其 hkl 分别为 (001)、(002)、(003)。而这组斑点在片状及板条状钡镁锰矿中是没有出现过的。

钡镁锰矿能谱分析结果见表 3 及图 2。与水羟锰矿最明显区别在于铁含量极少,除了含有 Na、K、Ca、Ni 等元素外, Mg 的含量明显增高。在纤维状钡镁锰矿中 Ni 含量减少,而出现 BaO 含量达 2.54%。

3 讨论

水羟锰矿是海水和间隙水中的 Mn^{2+} 经微生物催化、氧化成 Mn^{4+} 直接从溶液中沉淀形成的,这已被实验研究所证实^[3]。本区水羟锰矿主要是这种成因的自生矿物。但在所观察的样品中,也有变异现象。如图版 1-3 所显示的水羟锰矿(样品 CCC-56),虽然形态也是卷曲的叶片状,但是叶片与片晶紧密连生,有些象叶片展开形成的。又如图版 1-8 所示(样品 A-27)基本上是鳞片状晶体,边缘有些卷曲。两个样品的电子衍射花样,都显示 d 值为 2.52、 $1.46 \times 10^{-10}m$ 两个较强环。在 $2.15 \times 10^{-10}m$ 处为弱弥散环。而且在 $4.65 \times 10^{-10}m$ 处有更弱的弥散环(图版 1-4)。从上述现象看,它既具有钡镁锰矿特征,又具有水羟锰矿的特征。造成这种现象是由于水羟锰矿本质上是有序度很差的含水锰氧化物,它就有可能有序化成为结晶程度好的氧化锰矿物。随着结核年龄的增长,水羟锰矿的内部结构和矿物逐步发生变化。结核内部裂隙的生成,溶液的运移,促进了结晶作用的进行。结核内部有机质的转化,也为水羟锰矿转变为钡镁锰矿创造了条件¹⁾。从以上分析可以看出,这类水羟锰矿不同于直接从溶液中沉淀的,而可能是成岩结核中重结晶作用的过渡产物。

纤维状钡镁锰矿是在没有微生物参加下,由溶液中分离出来的,这种看法目前基本上是一致的。片状与长板条状钡镁锰矿,其结构与纤维状钡镁锰矿相同,都具有 2.46、 $1.43 \times 10^{-10}m$ 的主要衍射 d 值。从晶体形态及结构分析来看,它们可能为同样成因的自生矿物。但有时也有例外,如图版 1-10 所示片状晶体(样品 CC-45),其电子衍射 d 值除 2.46、 $1.43 \times 10^{-10}m$ 外,尚有 $2.25 \times 10^{-10}m$ 的衍射斑点及弥散环(图版 1-9)(表 2)。片晶边缘稍有卷曲,该样品与图版 1-8 所示片晶的区别在于后者主要衍射 d 值是 $2.52 \times 10^{-10}m$,而不是 $2.46 \times 10^{-10}m$ 。所述片晶主要呈现钡镁锰矿结构,但又显示水羟锰矿的特征 d 值($2.25 \times 10^{-10}m$)及稍卷曲的形态。这种现象是水羟锰矿向钡镁锰矿转化所遗留下的特征,还是钡镁锰矿开始向水羟锰矿转化,目前还没有充分证据说明。总之,可以说明钡镁锰矿与水羟锰矿有着密切的生长关系。

在本区样品中还观察到一种大叶片状的矿物,叶片较宽,长约 $0.012-0.025\mu m$ (图版 1-6)。这是在光学显微镜下,从样品 C-41 的光片上选出的,疑为钡镁锰矿的较亮晶质样品。选区电子衍射鉴定,它不同于水羟锰矿及钡镁锰矿。除 d 值为 $2.52 \times 10^{-10}m$ 外,还有 4.83、3.06、2.06、 $1.51 \times 10^{-10}m$ 等环(表 2)。此矿物结晶程度差,衍射环弱而且弥散。经分析鉴定,衍射花样中包含水羟锰矿和锰钾矿的特征环(图版 1-7)。EDAX 分析结果为较纯的锰矿物(表 3)。这种现象在类似样品中也观察到,可能是在结核重结晶作用中,水羟锰矿转变成更稳定的锰钾矿,形成了水羟锰矿与锰钾矿的混生矿物。

1) 郭世勤. 中太平洋多金属结核矿物学研究报告. 1989.

参 考 文 献

- 1 Chukhrov F V. Contributions to the Mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Mineral Deposita (Berl.)* 1979. 14, 249—261.
- 2 郭可信. 电子衍射图. 北京: 科学出版社, 1983.
- 3 Chukhrov F V. Mineral forms of manganese and iron in oceanic sediments. *Intern. Geol.* 1982, 24(4): 466—480.

ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION ON MANGANESE MINERALS IN THE MULTI-METALLIC NODULES FROM THE MIDDLE PACIFIC OCEAN

Xiao Xuqi

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

Guo Shiqin

(China Ocean Mineral Resources Research and Development Association (COMRA) Peoples Republic of China)

Abstract

The mineral samples were collected in the Northern Equatorial Pacific Ocean. They are composed of multi-metallic nodules and micro-nodules. The electron microscopic study, mainly selected area electron diffraction, was applied to the specimen for precise identification of Mn minerals.

The Mn minerals of the multi-metallic nodules are microcrystals usually in the form of multi-phase intergrowths of Mn oxides. In order to precisely identify the structure and components of the minerals, electron microscopy, including the diffraction contrast image, selected area electron diffraction and energy dispersive X-ray analysis, was applied to the nodules. On the basis of the results of laboratory studies, especially those of the characteristics of the electron diffraction patterns, the principal Mn minerals were determined as vernadite and todorokite. Todorokite may be fibrous, lamellar or elongated lamellar.

While vernadite was precipitated directly as an authigenic mineral from the relevant solution by the oxidation of Mn^{2+} to Mn^{4+} through the catalysis of micro-organisms, todorokite was separated from the solution chemically without the help of microbe. Some lamellar todorokite is morphologically and structurally similar to part of the related characteristics of vernadite and hence these two minerals were genetically closely related.

Fine mixtures of vernadite and cryptomelane were observed in the sample.

Key words electron microscope, multi-metallic nodules, vernadite, todorokite

图 版 说 明

图 版 I

1. 水羟锰矿, 样品号 CC-22, 取自结核外层, 36 000 \times 。
2. 水羟锰矿的电子衍射图, 样品号 CC-22。
3. 水羟锰矿, 样品号 CCC-56, 取自结核核心, 60 000 \times 。
4. 水羟锰矿的电子衍射图, 样品号 CCC-56。
5. 六方纤铁矿, 样品号 CP-25, 36 000 \times 。
6. 水羟锰矿衍生矿物, 样品号 C-41, 80 000 \times 。
7. 水羟锰矿衍生矿物的电子衍射图, 样品号 C-41。
8. 水羟锰矿衍生矿物, 样品号 A-27, 46 000 \times 。
9. 钡镁锰矿的电子衍射图, 样品号 CC-45。
10. 钡镁锰矿, 样品号 CC-45, 片状晶体边缘稍有卷曲, 28 000 \times 。

图 版 II

1. 纤维状钡镁锰矿, 样品号 CCA-45, 60 000 \times 。
2. 纤维状钡镁锰矿的电子衍射图。
3. 纤维状钡镁锰矿成席格状集合体, 36 000 \times 。
4. 席状集合体的电子衍射图。
5. 片状钡镁锰矿, 微结核样品 CCA-121, 100 000 \times 。
6. 片状钡镁锰矿, 样品号 CC-22, 60 000 \times 。
7. 片状钡镁锰矿的电子衍射图。
8. 板条状钡镁锰矿, 样品号 CCC-39, 28 000 \times 。
9. 板条状钡镁锰矿的电子衍射图。
10. 板条状钡镁锰矿, 样品号 CCC-39, 17 000 \times 。

作 者 简 介

萧绪琦, 生于 1938 年, 1963 年毕业于中国科技大学地球化学专业。从事透射电子显微镜矿物物理方面的研究, 现任地质矿产部矿床地质研究所高级工程师。通讯地址: 北京市西城区百万庄路 26 号, 矿床地质研究所, 邮政编码: 100037。

