

# 热液条件下钙锰矿的合成及其影响因素

冯雄汉<sup>1</sup>, 谭文峰<sup>1</sup>, 刘凡<sup>1</sup>, 许永胜<sup>2</sup>, 王贻俊<sup>1</sup>

1. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070  
2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 钙锰矿具有 $3\times 3$ 的大隧道构造, 广泛分布于大洋锰结壳和锰结核等环境中, 其性质和成因倍受关注. 以改进方法制备的水钠锰矿(birnessite)为前驱物,  $Mg^{2+}$ 交换后得到Mg-水钠锰矿(或称布塞矿, buserite), 经热液处理合成了结晶度高的单相钙锰矿(todorokite), 采用X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)等技术探讨了热液温度、体系压力和处理时间等因素对钙锰矿合成的影响. 结果表明: 合成的钙锰矿与天然钙锰矿有相同的形貌和生长特征, 呈纤维状, 沿 $120^\circ$ 三连晶生长, 平均化学组成为 $Mg_{0.16}MnO_{2.07}\cdot 0.82H_2O$ . 在实验条件下, 热液温度和处理时间是影响钙锰矿合成的主要因素; 而通过改变高压釜的填充度引起体系压力的变化对钙锰矿合成的影响较小, 体系压力并不是钙锰矿形成的主要影响因素. 热液温度越高, Mg-水钠锰矿转化为钙锰矿的速率越快, 完全转化为钙锰矿所需的处理时间越短. 热液温度分别为 $120^\circ C$ 、 $160^\circ C$ 和 $200^\circ C$ 时, Mg-水钠锰矿完全转化为钙锰矿所需的时间分别为6 h、4 h和2 h; 但热液温度高于 $160^\circ C$ 时, 易生成水锰矿杂质. 延长处理时间与提高热液温度具有相似的影响规律. 这进一步明确了钙锰矿的生成条件, 可为阐明钙锰矿的形成机制和促进其在材料科学中的应用提供理论依据.

**关键词:** 钙锰矿; 水钠锰矿; 热液合成; 影响因素.

**中图分类号:** P579; P578.4; P611.4

**文章编号:** 1000-2383(2005)03-0347-06

**收稿日期:** 2003-09-30

## Hydrothermal Synthesis of Todorokite and Its Influencing Factors

FENG Xiong-han<sup>1</sup>, TAN Wen-feng<sup>1</sup>, LIU Fan<sup>1</sup>, XU Yong-sheng<sup>2</sup>, WANG Yi-jun<sup>1</sup>

1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China  
2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Todorokites are a family of  $3\times 3$  large tunnel-structured manganese oxides, widely occurring in geological settings such as marine manganese crusts and manganese nodules. In this paper, birnessite prepared by a modified method was taken as the precursor to synthesize todorokite. Birnessite was exchanged with  $Mg^{2+}$  and transformed to Mg-birnessite (or buserite). Mg-birnessite was hydrothermally treated to synthesize well-crystallized pure todorokite. The effects of hydrothermal temperature, system pressure and treatment time on the synthesis were investigated with the techniques of XRD, TEM and SAED. Results showed that the synthetic todorokite crystal consisted of fibers, grew at  $120^\circ$  to form trilling patterns, and its morphology and growth characteristics were the same as those of naturally occurring todorokite. Its average composition was  $Mg_{0.16}MnO_{2.07}\cdot 0.82H_2O$ . Variation of system pressure caused by changing the filling ratio of the autoclave had little effect on the synthesis; pressure was not an important factor on todorokite formation. Increasing hydrothermal temperature accelerated the transformation rate of Mg-birnessite to todorokite, and synthetic todorokite crystallinity increased. When hydrothermal temperatures were at  $120^\circ C$ ,  $160^\circ C$  and  $200^\circ C$ , it took 6 h, 4 h and 2 h respectively to complete Mg-birnessite to todorokite transformation. Hydrothermal temperature higher than  $160^\circ C$  yielded manganite impurity. Elongating treatment time had similar effects to an increase in hydrothermal temperature. These results can provide theoretical clues for further revealing the origination of todorokite in environments and for prompting applications of todorokite in the area of material science.

**Key words:** todorokite; birnessite; hydrothermal synthesis; influencing factors.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No. 40403009); 高等学校博士点基金(No. 2002050411); 华中农业大学科研启动基金项目.  
**作者简介:** 冯雄汉(1973-), 男, 从事土壤化学与环境地球化学研究. E-mail: fxx73@mail.hzau.edu.cn

## 0 引言

钙锰矿(todorokite),又称钡镁锰矿,是土壤与沉积物中常见的一类具有 $3\times 3$ 隧道构造的氧化锰矿物,广泛分布于大洋锰结壳和锰结核中(Golden *et al.*, 1987).其隧道由 $Mn(IV)O_6$ 八面体沿 $a$ 轴和 $c$ 轴方向以链内共棱和链间共顶点连接而成;隧道沿 $b$ 轴延伸,孔径为0.69 nm,隧道中含有水分子和交换性的 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等阳离子(Golden *et al.*, 1987; Post, 1992).钙锰矿的基面间距为1 nm左右,通常也称为1 nm 锰矿(1 nm-manganate)(钱江初,1998).这些结构特点使其可以作为二次电极材料、催化剂以及分子筛等应用于诸多领域(Shen *et al.*, 1993; 夏熙和刘斌,2000).

一般认为,钙锰矿的形成与热液活动有关,成矿的温度压力等热液条件影响和决定着生成钙锰矿的组成、产状和性质.因此,在地质勘探中,钙锰矿可以视为探寻古代和现代热液矿脉的指示矿物.1 nm 锰矿的结构稳定性随着热液温度的升高而增加,在较高的热液温度下才能形成具有钙锰矿结构的1 nm 锰矿,温度是影响其形成的主要因素(Mellin and Lei, 1993).林祖赓等(2001)认为,压力对钙锰矿的形成起重要作用,大洋锰结核在海洋常年强大的压力作用下形成了具有稳定的大孔径“隧道”结构. Golden *et al.* (1986)在155 °C下热液处理Mg-水钠锰矿24 h合成的钙锰矿中含有较多的水锰矿杂质,热液处理时间缩短为8 h时合成了单相钙锰矿,而Shen *et al.* (1993)在160~180 °C下,将 $Mg^{2+}$ 交换的水钠锰矿(Mg-水钠锰矿, Mg-birnessite; 或称布塞尔矿, buserite)热液处理5 d,合成结晶较好单相钙锰矿.可见,热液温度、压力和热液处理时间都可能影响钙锰矿的形成,对其作用规律仍没有明确和一致的认识.为此,本文从温度、压力和时间等几个影响热液条件的主要因素入手,研究它们的作用规律,明确钙锰矿的生成条件,为进一步阐明钙锰矿的形成机制和促进钙锰矿在多领域的应用提供依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (AR,北京朝阳区中联化工试剂厂),蒸馏去离子水(电导18 M $\Omega$ ,由Labconco Wa-

ter Pro Ps 制备),水钠锰矿(自制,平均化学组成为 $Na_{0.25}MnO_{2.07} \cdot 0.66H_2O$ ,合成方法参见冯雄汉等(2002)),高压釜(大连科茂实验设备有限公司).

### 1.2 合成方法

取5 g洗净的水钠锰矿分散于500 mL的 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} MgCl_2$ 溶液中,振荡交换12 h后,离心水洗至无氯离子反应,制成Mg-水钠锰矿.然后将洗净的Mg-水钠锰矿按重量比1:20分散在水中,充分分散成悬液.根据实验的要求,按照60%、80%或90%的填充度取适量悬液于高压釜中,在可控硅加热炉上于120 °C、160 °C或200 °C的温度热液处理一定的时间.热液温度由精密控制台控制,控温精度为 $\pm 1$  °C.反应结束后,取出高压釜,冷却至室温.将生成的矿物充分水洗,冷冻干燥后待测.

### 1.3 分析方法

Mg-水钠锰矿和钙锰矿同属1 nm 锰矿,前者稳定性差,受热或脱水易转变为0.7 nm 锰矿,而钙锰矿具有较高的热稳定性(Mellin and Lei, 1993; 钱江初,1998),为了消除产物中可能存在的Mg-水钠锰矿对钙锰矿鉴定的干扰,将生成的矿物制成的定向薄片在140 °C保温12 h后再作X射线衍射分析.此时,1 nm 峰可视为钙锰矿的特征衍射峰.测试条件:  $Fek\alpha$  辐射,管压40 kV,管流20 mA,扫描速度为 $0.02^\circ/0.5 \text{ s}$ .对在160 °C热液处理4 h合成的钙锰矿再进行粉晶XRD鉴定,测试条件同上.

电镜分析在Philips-CMI2型分析透射电镜上进行,加速电压为120 kV.将矿物样品研磨后注入适量无水乙醇,超声波振荡分散成悬液,用喷碳膜的栅网捞取适量悬液,室温晾干后待测.

钙锰矿元素全量分析采用Varian Vista-MPX ICP-OES. Mg、Na和Mn的分析谱线分别为383.829 nm、589.592 nm和293.931 nm.用万分之一天平称取150 mg样品,加入50 mL王水溶解,定容至1000 mL后待测.锰的氧化度分析采用Hem(1981)的草酸法.水分采用差减法计算得到.

## 2 结果与分析

钙锰矿的合成分2步:首先,水钠锰矿(birnessite)经 $Mg^{2+}$ 交换生成Mg-水钠锰矿,基面间距由0.7 nm扩大为1 nm;然后,在热液条件下,Mg-水钠锰矿转化成具有稳定隧道构造的钙锰矿.

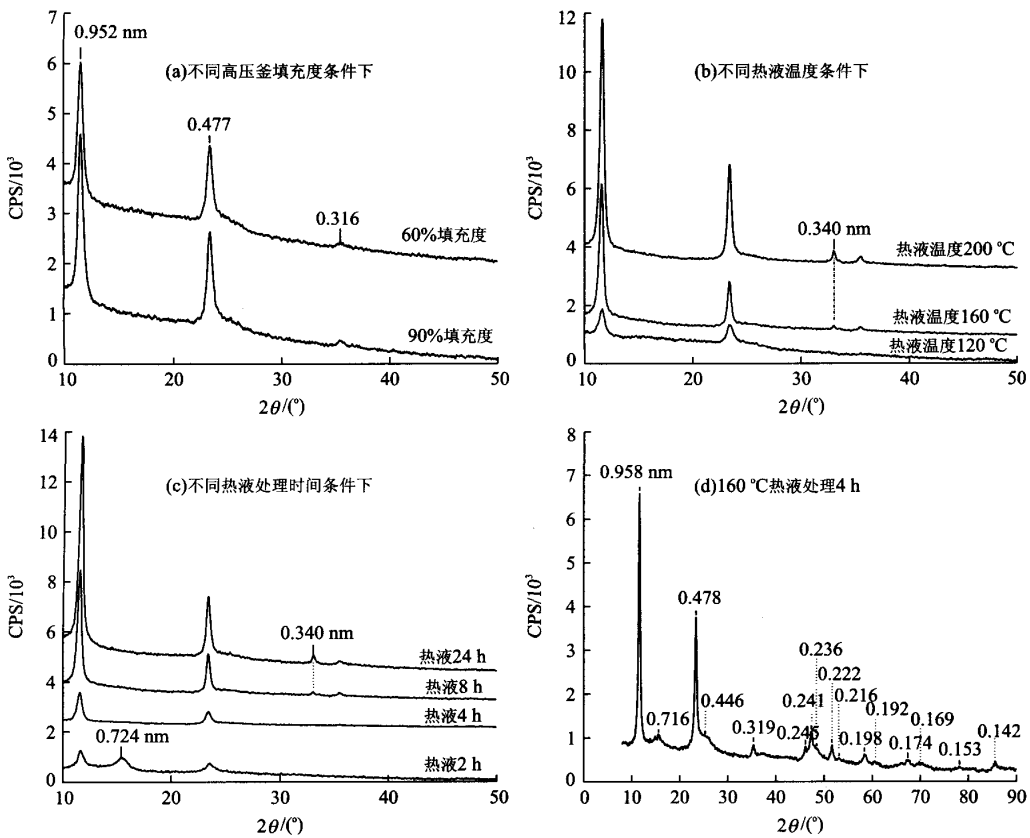


图 1 不同条件下合成钙锰矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the synthetic todorokite in different conditions

### 2.1 体系压力的影响

预备实验结果表明, Mg-水钠锰矿在常温常压下不能转化为钙锰矿, 而在热液条件下却能完全转化为钙锰矿. 热液作用为体系提供了相对较高的温度和压力, 一般认为, 温度和压力的共同作用使钙锰矿的隧道构造得以形成, 压力甚至起着更重要的作用(林祖赓等, 2001). 在忽略液体膨胀的前提下, 体系的压力可由克拉佩龙(Clapeyron)方程来估算:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{evp}} H_m^*}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right);$$

$\Delta_{\text{evp}} H_m^*$  为水的摩尔蒸发热, 在 100 °C、101.3 kPa 条件下为 40.67 kJ · mol<sup>-1</sup>; R 为气体常数. 在实验条件下, 假定水的摩尔蒸发热与温度和压力无关, 当热液温度分别为 120 °C、160 °C 和 200 °C 时, 由上式计算的体系压力分别为 197.3、622.6 和 1 617.7 kPa. 考虑到水在高温下体积的膨胀, 在相同的热液温度下, 体系的压力随高压釜的填充度的增加而增大. 热液温度为 160 °C, 处理时间为 4 h, 高

压釜填充度分别为 60% 和 90% 的条件下合成的钙锰矿经保温处理后的 XRD 图谱见图 1a. 0.952、0.477 和 0.316 nm 钙锰矿的特征衍射峰(JCPDS 38-475), 三者的 XRD 图谱相近. 可见, 在体系压力不同的条件下得到的钙锰矿几乎是相同的, 体系压力对钙锰矿的形成影响较小. 此外, 笔者在常压回流条件下也合成了钙锰矿(冯雄汉等, 2003), 这进一步证实了体系压力不是钙锰矿形成的主要影响因素.

### 2.2 热液温度的影响

由上述分析可知, 随着热液温度的改变, 体系的压力同时也发生了较大的变化. 由于体系压力对钙锰矿的合成影响较小, 因此, 热液温度的改变对钙锰矿合成的影响可归为热液温度单因素影响的结果.

图 1b 为分别在 120 °C、160 °C 和 200 °C 的温度下, 热液 8 h 的产物经保温处理后的 XRD 图谱, 高压釜的填充度均为 80%. 120 °C 合成产物的衍射峰均为钙锰矿的特征峰, 可以认为, Mg-水钠锰矿完全转化为钙锰矿; 160 °C 产物的 XRD 图谱中, 钙锰矿

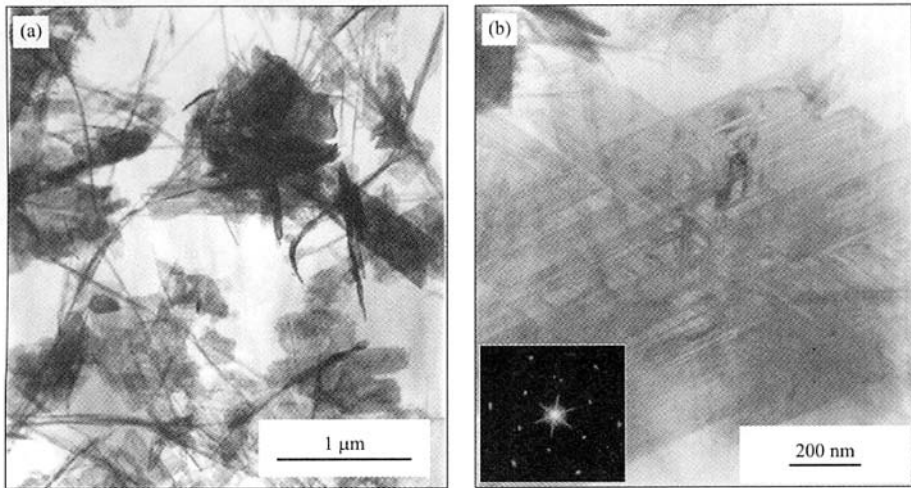


图 2 160 °C 热液处理 4 h 合成钙锰矿的透射电镜像

Fig. 2 TEM images of synthetic todorokite for 4 h at 160 °C

a. 形貌图; b. 三连晶的高倍电镜像和 [001] 取向电子衍射图

的衍射峰增强. 另外, 出现了 0.340 nm 衍射峰, 表明产物中生成了一定量的杂质, 通过与文献 (Golden *et al.*, 1986, 1987) 相比较, 可知杂质相为水锰矿 (manganite, JCPDS 8-0099); 200 °C 时, 钙锰矿的衍射峰进一步增强, 水锰矿 0.340 nm 峰也增强. 这表明, 随着热液温度的升高, 合成钙锰矿的结晶度提高了, 但生成水锰矿杂质却增加了.

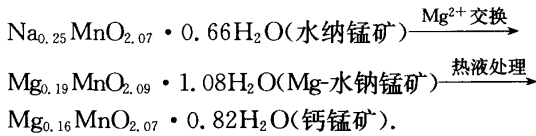
### 2.3 处理时间的影响

热液处理时间分别为 2 h、4 h、8 h 和 24 h 的产物经保温处理后的 XRD 图谱见图 1c, 热液温度和高压釜的填充度均为 160 °C 和 80%. 热液处理 2 h 产物的 XRD 图谱中, 出现了钙锰矿的特征峰, 0.724 nm 水钠锰矿的特征峰 (JCPDS 23-1046) 仍然存在, 部分 Mg-水钠锰矿转化为钙锰矿; 4 h 产物的 XRD 图谱中, 水钠锰矿的衍射峰消失, 钙锰矿的特征峰增强, Mg-水钠锰矿完全转化成钙锰矿; 6 h 产物 XRD 图谱中钙锰矿的衍射峰继续增强, 出现了 0.340 nm 水锰矿的特征峰, 即钙锰矿的结晶度提高, 且生成了水锰矿杂质; 8 h 时, 钙锰矿的衍射峰进一步增强, 水锰矿的衍射峰也增强, 钙锰矿的结晶度进一步提高, 生成水锰矿杂质增加. 由此可见, 随着热液处理时间的延长, Mg-水钠锰矿转化成钙锰矿逐渐完全, 钙锰矿的结晶度提高, 生成的水锰矿杂质也逐渐增加. 延长处理时间与提高热液温度具有相似的影响规律.

### 2.4 合成钙锰矿的表征

图 1d 为在 160 °C 热液处理 4 h 合成的钙锰矿

的粉晶 XRD 图谱. 粉晶 XRD 分析消除了样品测试时的定向排列, 出现的衍射峰比定向片 XRD 测试 (图 1c) 的衍射峰更丰富. 图谱中的 0.958、0.716、0.478、0.446、0.319、0.245、0.241、0.236、0.222、0.216、0.198、0.192、0.174、0.169、0.153 和 0.142 nm 等衍射峰均为钙锰矿的特征峰, 与天然钙锰矿的衍射数据 (JCPDS 38-475) 基本一致, 这进一步证实了以上的鉴定结果, 合成产物为单相钙锰矿. 在透射电镜下, 合成钙锰矿呈长短不一的纤维状晶体, 纤维晶体由外形类似于水钠锰矿的母体呈放射状向外延伸, 在电镜制样时超声波的作用下易折断破碎 (图 2a). 由高倍电镜图像可以看出, 这些母体实际上是由纤维状晶体沿互呈 120° 连生形成的三连晶 (图 2b), 这是钙锰矿的典型特征. 沿 3 个方向生长的三连晶母体 [001] 取向的电子衍射图呈假六方对称 (图 2b), 这相当于 3 套钙锰矿纤维单晶 [001] 取向的电子衍射图沿 120° 角的重叠叠加 (Post, 1992). 这些形貌和生长特征与天然钙锰矿和前人在热液条件下合成的钙锰矿完全相同 (Turner and Buseck, 1981; Golden *et al.*, 1986, 1987). 合成钙锰矿的平均化学组成为  $Mg_{0.16}MnO_{2.07} \cdot 0.82H_2O$ , 与文献报道的合成钙锰矿的化学组成相近, 而在同样的热液条件下, 报道的钙锰矿的合成需要 8~40 h, 甚至更长时间 (Golden *et al.*, 1986, 1987; Duncan *et al.*, 1998). 钙锰矿的转化形成可表示为:



### 3 讨论

典型的钙锰矿存在于矿床中,往往是在较高的温度和压力下热液成矿生成,可作为热液矿脉勘探的地质温度计.然而,在温度和压力相对较低的土壤和沉积物环境中,也有钙锰矿的形成,它的结构特点与热液生成的钙锰矿相同,具体的形成机制尚不清楚(Turner *et al.*, 1982; Mellin and Lei, 1993).热液条件下,体系压力对钙锰矿的形成影响较小,影响的主要因素是热液温度和处理时间,二者具有相似的影响规律.在155℃热液条件下,随着热液处理时间的延长,Mg-水钠锰矿转化为钙锰矿越完全,产物结晶度越高(Golden *et al.*, 1986, 1987);Mg-(或Ni-、Cu-、Co-)水钠锰矿经热液处理8h后不同程度地转化为结构类似于钙锰矿、热稳定性高的1nm锰矿,转化率随热液温度的升高而增加(Mellin and Lei, 1993).实验表明,热液温度分别为120℃和200℃时,Mg-水钠锰矿完全转化为钙锰矿所需的时间分别为6h和2h(数据略),热液温度为160℃时,所需的时间为4h;而在回流条件下,钙锰矿的形成则需要8h以上(冯雄汉等,2003).可见,钙锰矿形成所需的温度与时间呈负相关,随着热液温度的升高,形成钙锰矿所需的时间会减少,反之亦然.假设,温度为 $T_{Es}$ 时刚好满足钙锰矿形成活化能的要求,则在温度大于 $T_{Es}$ 时,只要时间足够长,钙锰矿可以在温度和压力相对较低的表生化学成矿作用下生成(图3);因此,钙锰矿在热液条件和表生条件下可能具有相同的形成机制,在较高的热液温度下,钙锰矿的形成时间较短,在温度较低的表生环境中,钙锰矿的形成需要较长的时间.

除了热液温度、体系压力和处理时间等因素之外,能否生成结晶度高的单相钙锰矿还取决于其前驱物水钠锰矿的结晶度、化学组成、锰氧化度等性质(Shen *et al.*, 1993).在相同的热液条件下,性质不同的前驱物转化为钙锰矿所需的时间不同.在本实验前驱物水钠锰矿的合成中,改进了反应条件,氧化更充分,水钠锰矿的结晶度和氧化度更高.这可能是实验中Mg-水钠锰矿能够在较文献报道更短的时间内转

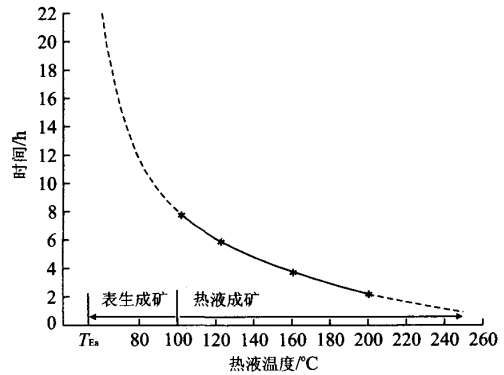


图3 钙锰矿的生成条件图解

Fig. 3 Scheme for formation condition of todorokite

化为钙锰矿的原因,其转化机制有待进一步探讨.

### 4 结论

以Mg-水钠锰矿为前驱物,热液合成的钙锰矿与天然钙锰矿具有相同的形貌和生长特征,呈纤维状,沿3个互交120°方向生长的晶体形成三连晶结构,平均化学组成为 $\text{Mg}_{0.16}\text{MnO}_{2.07} \cdot 0.82\text{H}_2\text{O}$ .在实验条件下,体系压力变化对钙锰矿的合成影响较小,热液温度和处理时间是影响钙锰矿合成的主要因素.提高热液温度,水钠锰矿转化为钙锰矿的速度加快,完全转化所需的处理时间缩短,合成的钙锰矿结晶度提高,但反应生成水锰矿杂质却增加.延长处理时间与提高热液温度具有相似的影响规律.

### References

- Duncan, M. J., Leroux, F., Corbeit, J. M., et al., 1998. Todorokite as a Li insertion cathode; Comparison of a large tunnel framework "MnO<sub>2</sub>" structure with its related layered structure. *Journal of Electrochemical Society*, 145(11):3746-3757.
- Feng, X. H., Liu, F., Tan, W. F., et al., 2003. Reflux synthesis of todorokite and its preliminary characteristics. *Science in China (Series D)*, 33(11):1084-1093 (in Chinese).
- Feng, X. H., Liu, F., Tan, W. F., et al., 2002. The factors influencing synthesis of birnessites in alkali media. *Geochimica*, 31(5):495-500 (in Chinese with English abstract).
- Golden, D. C., Chen, C. C., Dixon, J. B., 1987. Transformation of birnessite to busserite, todorokite, and manganite

- under mild hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, 35: 271–280.
- Golden, D. C., Chen, C. C., Dixon, J. B., 1986. Synthesis of todorokite. *Science*, 231: 717–719.
- Hem, J. D., 1981. Rates of manganese oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 1369–1374.
- Lin, Z. G., You, J. K., Yang, Y., et al., 2001. Manufacture of Mn-battery positive electrode. Chinese Patent No. 96121260. 8 (in Chinese).
- Mellin, T. A., Lei, G., 1993. Stabilization of 10 Å-manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions. *Marine Geology*, 115: 67–83.
- Post, J. E., 1992. Crystal structures of manganese oxide minerals. In: Skinner, H. C. W., Fitzpatrick, R. W., eds., *Biominalization processes of iron and manganese—Modern and ancient environments*. CATENA Verlag, Cremlingen, 51–73.
- Qian, J. C., 1998. Study on structural stability of 1 nm manganates. *Acta Oceanologica Sinica*, 20(3): 56–63 (in Chinese with English abstract).
- Shen, Y. F., Zenger, R. P., Suib, S. L., et al., 1993. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and application. *Science*, 260: 511–515.
- Turner, S., Buseck, P., 1981. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, 212: 1024–1027.
- Turner, S., Siegel, M. D., Buseck, P. R., 1982. Structure features of todorokite intergrowths in manganese nodules. *Nature*, 296: 841–842.
- Xia, X., Liu, B., 2000. Synthesis of Mg-todorokite and its electrochemical behavior in aqueous electrolytes. *Journal of Inorganic Materials*, 15(4): 636–640 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 冯雄汉, 刘凡, 谭文峰, 等, 2003. 回流条件下钙锰矿的合成及其初步表征. *中国科学(D辑)*, 33(11): 1084–1093.
- 冯雄汉, 刘凡, 谭文峰, 等, 2002. 碱性介质中合成水钠锰矿的几个影响因素. *地球化学*, 31(5): 495–500.
- 林祖庚, 尤金跨, 杨勇, 等, 2001. 锰系列电池正极的制造方法. 中国专利: 96121260. 8.
- 钱江初, 1998. 1 nm 锰矿相结构稳定性的研究. *海洋学报*, 20(3): 56–63.
- 夏熙, 刘斌, 2000. 钡镁锰矿合成及在水溶液中电化学性质研究. *无机材料学报*, 15(4): 636–640.