

# 钠离子对于海洋成因 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构稳定性的影响

姜学钧<sup>1,2</sup>, 姚德<sup>3,4</sup>, 林学辉<sup>1,2</sup>

1. 国土资源部海洋油气资源与海洋环境重点实验室, 山东青岛 266071
2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071
3. 山东理工大学资源与环境学院, 山东淄博 255049
4. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071

**摘要:**  $10\text{\AA}$ -水锰矿是海洋成岩型铁锰结核和很多陆生锰矿的主要矿物, 铜、镍等过渡金属元素对于 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的稳定起着重要的作用, 而对于碱金属元素钠离子在其中的地球化学行为则少有涉及。利用取自东太平洋海底的成岩型铁锰结核, 借助化学方法, 利用矿物学和晶体化学的理论对碱金属元素钠离子在成岩型铁锰结核中的存在状态以及对结核组成矿物 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的影响进行了研究。结果显示, $10\text{\AA}$ -水锰矿中钠离子可以被弱酸析出并且会导致其结构的破坏, 使得 $10\text{\AA}$ -水锰矿转换成 $7\text{\AA}$ -水锰矿; 析出钠离子并且结晶状态变差的 $10\text{\AA}$ -水锰矿吸附钠离子后, 其结晶状态可明显好转并且部分非 $10\text{\AA}$ 相转化为 $10\text{\AA}$ -水锰矿, 但是这种结构的破坏在自然条件下不能完全恢复。因此, 钠离子对于 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的稳定性起着非常重要的作用。

**关键词:** 海洋成岩型结核; $10\text{\AA}$ -水锰矿; 钠离子; 晶体结构; 稳定性。

中图分类号: P591; P618

文章编号: 1000-2383(2009)03-0392-07

收稿日期: 2008-12-01

## Role of Sodium Ion on Stability of the Crystal Structure of Marine $10\text{\AA}$ -Manganates

JIANG Xue-jun<sup>1,2</sup>, YAO De<sup>3,4</sup>, LIN Xue-hui<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Marine Oil and Gas Resources and Marine Environment, the Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China
2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China
3. College of Environment and Resources, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China
4. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

**Abstract:** The  $10\text{\AA}$ -manganate is main mineral component of the marine diagenetic nodule and terraneous manganese. The previous study has proved that the transition metals—copper, nickel play an important role in the stability of  $10\text{\AA}$ -manganates. However, the geochemical behavior of sodium ions is seldom involved in the previous researches. The role of sodium ions on the stability of  $10\text{\AA}$ -manganates was investigated in terms of the selective dissolution experiments and adsorption experiments as well as crystal chemistry and mineralogy by using the marine diagenetic nodule recovered near the equatorial East Pacific. Sodium ions in  $10\text{\AA}$ -manganates can be extracted by weak acidic and  $10\text{\AA}$ -manganates transform into  $7\text{\AA}$ -manganates. On the other hand, crystallinity of the samples whose sodium ions were extracted turned better and some non- $10\text{\AA}$ -manganates phases turned into  $10\text{\AA}$ -manganates through the uptake of sodium. The destructive structure of  $10\text{\AA}$ -manganates can't recover thoroughly from the uptake of sodium ions under natural conditions. Sodium ions play an important role in the stability of  $10\text{\AA}$ -manganates of marine diagenetic nodule.

**Key words:** marine diagenetic nodule;  $10\text{\AA}$ -manganates; sodium ion; crystal structure; stability.

$10\text{\AA}$ -水锰矿(以 $10\text{\AA}$ 和 $5\text{\AA}$ 的X射线衍射峰为特征)是海洋成岩型铁锰结核中主要的锰矿物, 也是很多陆生锰矿中的重要矿物(Post, 1999; 冯雄汉

等, 2005), 是成岩型海洋铁锰结核中Cu、Ni的宿主矿物(Mellin and Lei, 1993; Lei and Boström, 1995; Lei, 1996; Bilinski et al., 2002)。由于 $10\text{\AA}$ -

水锰矿具有类似沸石的隧道结构,因此天然(包括海洋成因和陆地成因) $10\text{\AA}$ -水锰矿及其合成品在催化、离子交换、电化学和吸附剂方面的作用也越来越受到重视(Shen *et al.*, 1993; Dyer *et al.*, 2000; 钱江初等,2004; 朱晓燕等,2004; 冯雄汉等,2005)。对各种元素在成岩型结核及 $10\text{\AA}$ -水锰矿中的地球化学行为,包括赋存状态、对矿物晶体结构的影响等也有较多的研究,但是主要集中在过渡金属元素如Cu、Co、Ni(Mellin and Lei, 1993; Lei and Boström, 1995; Lei, 1996; Bilinski *et al.*, 2002; 冯旭文等,2003; 钱江初等,2004)以及碱土金属元素Mg和碱金属元素Li(Shen *et al.*, 1993; Jiang *et al.*, 2007)等方面,对于碱金属元素Na离子在成岩型结核组成矿物 $10\text{\AA}$ -水锰矿中的地球化学行为则少有涉及,本文将就这个问题进行讨论。

据此,首先对样品进行选择性提取实验,提取出其中部分钠离子,并对样品进行X射线衍射分析,然后根据需要利用提取以后的样品吸附钠离子来验证选择性提取实验结果,最后根据两者的实验结果分析碱金属元素钠离子在成岩型铁锰结核中的赋存状态以及对 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

成岩型结核样品ET0302(位置: $8^{\circ}06'19''\text{N}$ , $144^{\circ}53'08''\text{W}$ ;水深:5135 m)属于埋藏型结核,通过深海拖网取得。表面粗糙呈草莓状,粘有较多的泥质(粘土质)沉积物;长约6.5 cm,宽约5.0 cm,厚约4.2 cm,形状不规则。结核的一侧分层明显,由核心向外可以分为较明显的5层,这5层分别取样,为ET0302-1、ET0302-2、ET0302-3、ET0302-4和ET0302-5。从这5层的颜色、结构和构造可以看出,各层代表了成因环境略有不同的条件下生成的成岩型铁锰结核层。此外,还对整个结核破碎、取样,命名为ET0302。不同的层分别取样测试具有更好的代表性,这样在环境稍有不同的情况下形成的铁锰沉积物可以进行对比。

### 1.2 实验方法

将样品在室温下自然晾干,用玛瑙研钵研磨到约200目以下,取0.2 g用 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 和 $\text{HNO}_3$ 溶解,用等离子体发射光谱(ICP/ES)(法国JY-38S)来测定其中的常量、微量元素。等离子体光谱

仪的仪器短时稳定性:RSD $\leqslant 1.0\%$ ;长期稳定性:RSD $\leqslant 3.0\%$ 。样品的矿物成分则用X射线衍射仪(日本理学)来测定。此外,为确认结核样品已经吸附了充分的Cu、Ni等过渡金属离子使其结构在脱水后保持不变,特选取样品ET0302-3将其在110℃下加热4 h,然后进行X射线物相分析。

**1.2.1 选择性提取实验** 主要是水溶性、可交换态离子的提取(L):准确称取0.2 g粉末样品放入60 mL带有密封内盖的塑料瓶内,向瓶内定量加入40 mL 1 M HOAC(醋酸)(pH值为2.4)溶液,塞紧内盖,拧紧外盖,置于机械震荡器上振摇20 min,放入离心机中离心10 min,倾出上层清液到一只100 mL的烧杯中。残渣用10 mL蒸馏水洗涤,倾出清液合并到100 mL的烧杯中,以测定溶液中的元素。用等离子体发射光谱(ICP/ES)(法国JY-38S)来测定其中的常量、微量元素。

将残渣放入烘箱,在低于110℃下烘干4 h,然后再次对样品做X射线衍射测试。

**1.2.2 吸附实验** 将提取并做X射线物相分析后的样品放入盛有100 mL 1 M NaOH溶液的烧杯中,在18℃下使样品在溶液中放置30 d,每天搅动混合溶液一次,使样品与溶液充分混合以后静置,使沉积物吸附 $\text{Na}^+$ 。

最后将烧杯中的上层清液弃去,将样品用离心机分离10 min,残渣用10 mL蒸馏水洗涤,然后再用离心机离心10 min,弃去清液,残渣在低于110℃下烘干,最后对样品进行X射线物相分析。

## 2 分析结果

### 2.1 常量、微量元素分析结果

样品的化学测试结果见表1。Mn/Fe比值、矿物成分及表面形态是判断铁锰结核成因和类型的重要指标,即成岩型结核的Mn/Fe比值一般都大于4(Matin-Barajas *et al.*, 1991; Usui *et al.*, 1993)。虽然ET0302的两个分层样品,即ET0302-1和ET0302-5的Mn/Fe值略小于4,但是ET0302全样的Mn/Fe值却远大于4。因此,从化学成分和外部形态来说ET0302属于成岩型结核。ET0302及其分层样品的化学元素主要由Mn和Fe组成,并含有丰富的过渡金属元素Cu和Ni,其分层样品的平均含量分别为1.27%和1.34%;相对贫Co和Ti,其分层样品的平均含量分别只有0.14%和0.32%;Na、

表 1 成岩型结核全样和分层样品的常量、微量元素的化学分析结果(%)

Table 1 Concentrations of the major and minor elements of the diagenetic nodule and the subsamples

样品号	Mn	Fe	Ca	Na	Ni	Cu	Ba	Ti	Mg	Al	Co	Mn/Fe
ET0302	32.225	4.252	1.472	1.981	1.495	1.423	0.173	0.331	2.926	2.508	0.147	7.58
ET0302-1	25.456	6.865	1.959	2.186	1.004	1.002	0.199	0.501	1.832	3.410	0.135	3.71
ET0302-2	34.673	3.005	1.500	1.818	1.402	1.510	0.259	0.193	2.440	2.075	0.114	11.54
ET0302-3	33.581	2.894	0.781	1.728	1.363	1.526	0.278	0.186	2.634	2.424	0.110	11.61
ET0302-4	34.107	3.388	1.533	2.411	1.720	1.490	0.160	0.243	2.452	2.273	0.136	10.07
ET0302-5	29.034	8.162	1.810	2.834	1.192	0.836	0.127	0.510	1.658	1.855	0.210	3.56

Target:Cu 40 kV 100 mA Slits:DS 1 RS:0.3 SS:0.1  
Speed:7 deg/min. Step:0.02 deg

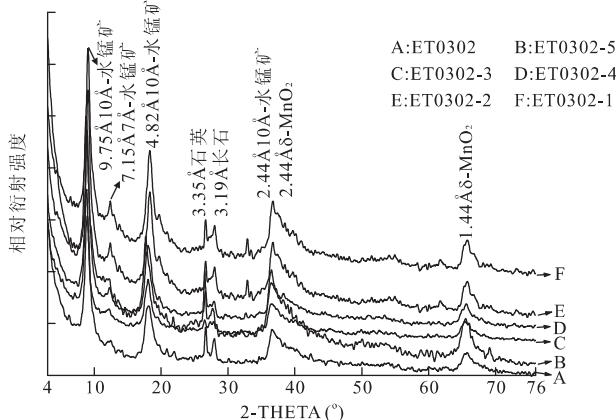


图 1 成岩型结核全样和分层样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 The powder XRD patterns of the diagenetic nodule and the subsamples

Target:Cu 40 kV 100 mA Slits:DS 1 RS:0.3 SS:0.1  
Speed:7 deg/min. Step:0.02 deg

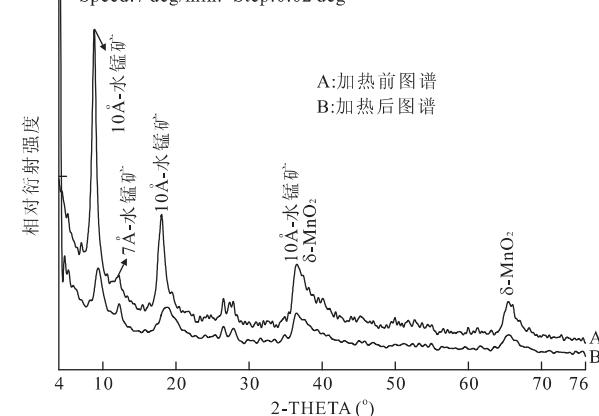


图 2 样品 ET0302-3 在热处理前和热处理后的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 The XRD patterns of sample ET0302-3

Ca 和 Mg 的含量较高, 分层样品的平均含量达到 2.20%、1.52% 和 2.19%。

## 2.2 矿物测试结果

所有样品主要由 10 Å-水锰矿构成, 另外含有少

量的无定形铁的氧化物/氢氧化物和 δ-MnO<sub>2</sub>, 此外, 还含有微量的长石和石英(图 1). 样品 ET0302-3 在加热后除 10 Å/7 Å 积分面积比值略变小外, 10 Å-水锰矿是稳定的, 并没有发生根本改变而生成 7 Å-水锰矿(图 2). 这表明样品吸附了足够的过渡金属离子而使结构在脱水后仍能保持稳定.

## 2.3 选择性提取实验结果

只有微量的 Mn、Fe、Al 和 Ba 以水溶性、可交换态存在, 平均值超过 55% 的 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 以水溶性、可交换态存在, 而只有平均不足 30% 的 Mg<sup>2+</sup> 以水溶性、可交换态存在(表 2). 样品在选择性提取以后进行的 X 射线衍射分析显示, 10 Å 衍射峰减弱而 7 Å 衍射峰明显增强(图 3), 并且 10 Å/7 Å 和 5 Å/7 Å 衍射峰积分面积比值比提取以前显著变小(表 3).

## 2.4 吸附实验结果

样品在吸附了碱金属元素钠离子后 10 Å 峰和 5 Å 峰明显加强(图 4), 并且 10 Å/7 Å 和 5 Å/7 Å 峰积分面积比值除样品 ET0302-3 外都要比提取钠离子后有所增高(表 3).

## 3 讨论

10 Å-水锰矿的生成是拥有过量负电荷的 [MnO<sub>6</sub>] 八面体沿 C 轴作有序堆积, 并且 Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和其他海水离子与 O<sup>2-</sup> 和(OH)<sup>-</sup> 构成两种八面体 [(Mn<sup>4+</sup>, Me<sup>(2+,3+)</sup>, Mn<sup>2+</sup>) O<sub>3+x</sub><sup>2-</sup> (OH<sup>-</sup>)<sub>3-x</sub>] 和 [(Mn<sup>4+</sup>, Me<sup>(2+,3+)</sup>, Mn<sup>2+</sup>) O<sub>2-x</sub><sup>2-</sup> (OH<sup>-</sup>)<sub>6-2x</sub>] ( $0 \leq x \leq 3$ ), 这两种八面体共棱构成 10 Å-水锰矿隧道的壁, 其中 Me 可以是 Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等二价金属离子(Shen et al., 1993; Lei, 1996), 也可以是 Li<sup>+</sup> 等一价金属离子(Jiang et al., 2007); [MnO<sub>6</sub>] 八面体共棱连接构成隧道的顶、底板(Lei, 1996)(图 4). 沿隧道方向, 隧道的顶、底板由 3~9 个共棱的 [MnO<sub>6</sub>] 八面体构成, 隧道壁通常由 3 个八面体链构成, 因此, 一般用  $3 \times n$  来表

表2 成岩型结核分层样品的选择性提取结果( $10^{-6}$ )

Table 2 The selective dissolution experiment results of the subsamples of the diagenetic nodule

元素样品	Mn	Fe	Ca	Ba	Mg	Al	Na
ET0302-1-L 含量	275.2 254 564	38.2 68 657	9 960 19 593	8.9 1 994	4 530 18 324	377.5 34 103	13 648 21 860
回收率(%)	0.11	0.06	50.83	0.45	24.72	1.11	62.43
ET0302-2-L 含量	9 813.8 346 724	152.8 30 048	12 903.8 21 000	22.8 2 586	6 146.3 40 470	1 921.1 39 200	10 120 18 180
回收率(%)	2.83	0.51	61.45	0.88	15.19	4.90	55.67
ET0302-3-L 含量	12 660 335 805	133.9 28 936	12 587.5 20 994	20.4 2 778	10 282.5 43 690	1 220.8 45 800	9 900 17 280
回收率(%)	3.77	0.46	59.96	0.73	23.54	2.67	57.29
ET0302-4-L 含量	5 810 341 071	91 33 881	12 280 21 460	6.9 1 595	5 345 40 670	1 240.3 42 950	12 910 24 110
回收率(%)	1.70	0.27	57.22	0.43	13.14	2.89	53.55
ET0302-5-L 含量	10 770.4 290 000	240.5 82 800	17 157 25 340	23.2 1 274	11 124.8 27 500	1 947 35 050	17 160 28 340
回收率(%)	3.71	0.29	67.71	1.82	40.45	5.55	60.55

表3 样品在处理前后 $10\text{\AA}$ 、 $5\text{\AA}$ 衍射峰和 $7\text{\AA}$ 衍射峰的积分面积比值Table 3 Ratios of the integral area of the peaks of  $10\text{\AA}$  and  $5\text{\AA}$  of  $10\text{\AA}$ -manganates to the  $7\text{\AA}$  of  $7\text{\AA}$ -manganates before and after the chemical treatments

样品号	处理前		用醋酸处理后		用氢氧化钠处理后	
	$10\text{\AA}/7\text{\AA}$	$5\text{\AA}/7\text{\AA}$	$10\text{\AA}/7\text{\AA}$	$5\text{\AA}/7\text{\AA}$	$10\text{\AA}/7\text{\AA}$	$5\text{\AA}/7\text{\AA}$
ET0302-1	22.07	14.1	1.37	1.80	1.51	2.15
ET0302-2	8.57	7.85	2.95	3.77	3.02	4.99
ET0302-3	15.12	15.63	3.39	3.23	1.56	2.25
ET0302-4	14.58	8.89	1.33	1.27	1.41	2.00
ET0302-5	15.68	12.18	0.31	—	0.81	0.45

注:衍射峰积分面积比值是应用美国热电公司红外光谱仪的分析软件 OMNIC 来求得。

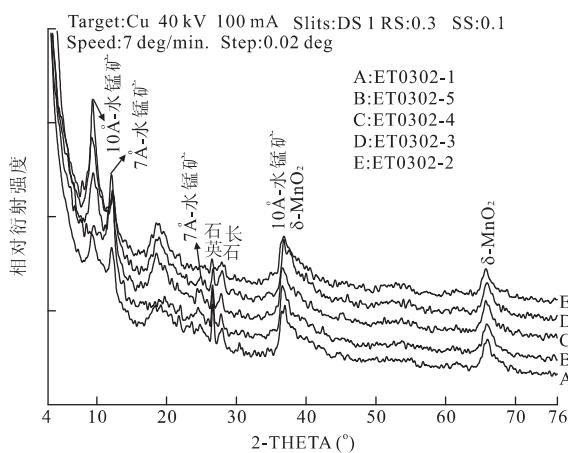


图3 样品在经过选择性提取以后的X射线衍射图谱

Fig. 3 Powder XRD patterns of the subsamples after the selective dissolution experiments

示由 $n$ 个八面体链构成的隧道,隧道内可以充填 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 等离子和水分子(Shen et al., 1993; Lei, 1996; Post et al., 2003;

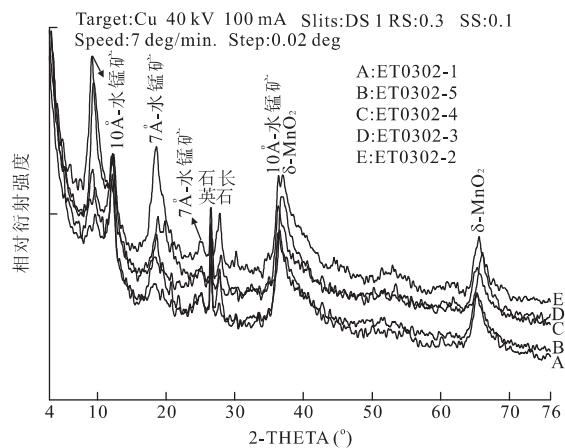


图4 选择性提取的样品吸附钠离子后的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of the subsamples that adsorbed  $\text{Na}^+$  after the selective dissolution experiments

Jiang et al., 2007).

一般认为比较纯的 $10\text{\AA}$ -水锰矿,即除 Mn 外不含其他过渡金属元素的 $10\text{\AA}$ -水锰矿,形成以后是一

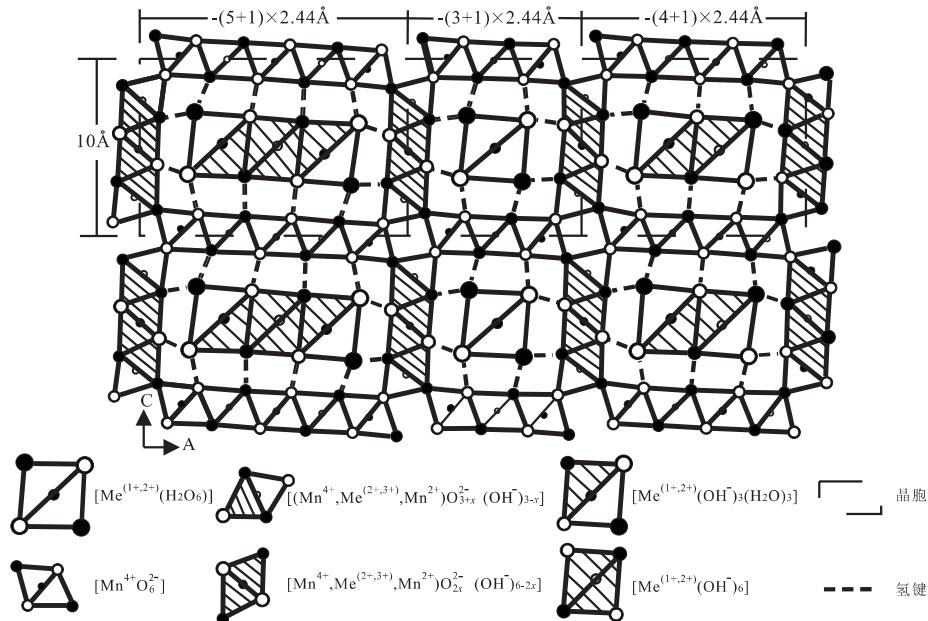


图 5 10 Å-水锰矿的晶体结构  
Fig. 5 Crystal structure of the 10 Å-manganates

种不稳定的结构,在空气中失去大量水以后,会迅速转化成 7 Å-水锰矿,即只在  $[Mn^{4+}O_6]$  八面体层间夹以水分子层(钠水锰矿)(以 7 Å 和 3.5 Å X-射线衍射峰为其衍射特征)(Usui *et al.*, 1989)。 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  进入 10 Å-水锰矿结构隧道壁(图 5)中的八面体以代替  $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等离子,从而使得隧道壁内的八面体具有比原来高的晶体场稳定性并在  $[MnO_6]$  八面体层间形成短的配位键,大大加强了 10 Å-水锰矿结构的稳定性,在空气中其结构保持不变(Matin-Barajas *et al.*, 1991; Mellin and Lei, 1993; Shen *et al.*, 1993),因此,过渡金属元素在 10 Å-水锰矿结构的稳定性方面起着重要的作用。

$Na^+$  和  $Ca^{2+}$  都是大半径的惰气型阳离子,其有效离子半径分别为 1.10 Å 和 1.08 Å(6 次配位),因此,这两种离子不可能进入 10 Å-水锰矿隧道结构的顶、底板的  $[Mn^{4+}O_6]$  八面体中去代替  $Mn^{4+}$ ,也不能进入隧道结构壁的共棱八面体  $[(Mn^{4+}, Me^{(2+,3+)}, Mn^{2+})O_{3+x}^{2-} (OH^-)_{3-x}]$  和/或  $[(Mn^{4+}, Me^{(2+,3+)}, Mn^{2+})O_{2x}^{2-} (OH^-)_{6-2x}]$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 中,而隧道中大的空间则正好可以容纳  $Ca^{2+}$  和  $Na^+$ ,这样  $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  进入后形成  $[Na^+(H_2O)_6]/[Na^+(OH)_3(H_2O)_3]/[Na^+(OH)_6]$  八面体和  $[Ca^{2+}(H_2O)_6]/[Ca^{2+}(OH)_3(H_2O)_3]/[Ca^{2+}(OH)_6]$  八面体,同隧道壁的共棱八面体一起支撑起了隧道结构顶、底板的共棱八面体  $[Mn^{4+}O_6]$  层。同时,也有

部分  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$  以表面吸附的形式吸附在成岩型结核组成矿物的表面,这些离子可以被  $H^+$  置换下来而对矿物的结构没有任何影响。位于 10 Å-水锰矿隧道内的  $Na^+$  以及其他大半径阳离子可以被  $H^+$  容易地置换出来而在隧道内形成  $H_2O$ ,这样就导致了两种情况发生:一种是 10 Å-水锰矿隧道结构的坍塌,造成  $[Mn^{2+}O_6]$  八面体层直接叠置在  $[Mn^{2+}O_6]$  八面体层之上,层间夹水分子层,形成了 7 Å-水锰矿的结构;另一种情况是虽然大半径阳离子被置换出来,但是结构并没有完全坍塌形成 7 Å-水锰矿,而只是使得 10 Å-水锰矿结晶度变差,这与实验的结果是一致的,即在提取碱金属和碱土金属离子后样品的 10 Å 峰和 5 Å 峰显著减弱并且变得弥散,而 7 Å 衍射峰明显加强;特别是样品 ET0302-5,经过提取以后样品的 10 Å 峰和 5 Å 峰几乎消失而 7 Å 峰(图 3)则明显出现。此外,提取前后样品中 10 Å-水锰矿的 10 Å 衍射峰和 5 Å 衍射峰的积分面积与 7 Å-水锰矿的 7 Å 衍射峰的积分面积比值(表 3)显著变小。上述现象都表明有相当部分的 10 Å-水锰矿结构被破坏,结晶度变差,而且部分 10 Å-水锰矿转变成 7 Å-水锰矿(钠水锰矿),甚至有的样品绝大部分转化成 7 Å-水锰矿(例如样品 ET0302-5)(图 3),可见较弱的酸性介质就能很容易地将 10 Å-水锰矿的结构破坏。

为验证是 10 Å-水锰矿隧道结构中的大半径碱金属离子的析出导致了 10 Å-水锰矿结构的变化,特

做了如上文所述的吸附实验。提取碱金属和碱土金属以后的样品在吸附一定量的 $\text{Na}^+$ 后,无论是 $10\text{\AA}$ -水锰矿的 $10\text{\AA}$ 峰还是 $5\text{\AA}$ 峰,都变得比之前高而尖锐(图4),并且 $10\text{\AA}$ -水锰矿的 $10\text{\AA}$ 峰以及 $5\text{\AA}$ 峰的积分面积分别和 $7\text{\AA}$ -水锰矿的 $7\text{\AA}$ 衍射峰的积分面积的比值,除样品ET0303-3外,也都大于样品在提取处理以后、吸附钠离子以前的比值(表3)。这表明样品在吸附钠离子后,部分钠离子重新进入 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的隧道中,导致部分结晶度差的 $10\text{\AA}$ -水锰矿的结晶度变好,并且可能部分非 $10\text{\AA}$ -水锰矿物相转变成 $10\text{\AA}$ -水锰矿。例如样品ET0302-5提取钠离子以后 $10\text{\AA}$ -水锰矿的衍射峰几乎消失,吸附钠离子后 $10\text{\AA}$ -水锰矿的 $10\text{\AA}$ 衍射峰和 $5\text{\AA}$ 衍射峰又重新并且很明显出现(图4)。即使如此,从吸附钠离子后的样品的 $10\text{\AA}$ 衍射峰和 $7\text{\AA}$ 衍射峰的积分面积比值与提取钠离子前的积分面积比值来看,这种转换是有限的,这也意味着 $10\text{\AA}$ -水锰矿中的钠离子被提取出来并且结构破坏后,在自然条件下是较难恢复的。可见,即使 $10\text{\AA}$ -水锰矿吸附了Cu、Co、Ni等过渡金属离子,但是碱金属离子或碱土金属离子的缺失仍会使得 $10\text{\AA}$ -水锰矿的结构不稳定而发生转变,因此,碱金属离子对于 $10\text{\AA}$ -水锰矿的结构同样起着非常重要的支撑作用。

## 4 结论

大半径的碱金属离子主要存在于矿物 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的隧道中。不仅Cu、Co、Ni等过渡金属离子对于 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的稳定性有着重要的作用,大半径的碱金属离子对于 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的稳定性同样也起着非常重要的作用,这类离子的缺失必然导致 $10\text{\AA}$ -水锰矿结构的破坏,并且这种结构的破坏在自然条件下不能完全恢复。虽然 $10\text{\AA}$ -水锰矿可以作为离子交换剂、吸附剂和催化剂,但是其脆弱的结构稳定性使其在某些方面的应用会受到一定程度的制约,对于酸性介质和半径较小的某些类型的离子可能并不适用。

致谢:感谢“海洋四号”和“大洋一号”科学考察船上的船员和科学家们在取样过程中的无私帮助和合作。

## References

- Bilinski, H., Giovanoli, R., Usui, A., et al., 2002. Characterization of Mn oxides in cemented streambed crusts from Pinal Creek, Arizona, U. S. A., and in hot-spring deposits from Yuno-Taki Falls, Hokkaido, Japan. *American Mineralogist*, 87: 580–591.
- Dyer, A., Pillinger, M., Newton, J., et al., 2000. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chemistry of Materials*, 12: 3798–3804.
- Feng, X. H., Tan, W. F., Liu, W. F., et al., 2005. Hydrothermal synthesis of todorokite and its influencing factors. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(3): 347–352 (in Chinese with English abstract).
- Feng, X. W., Qian, J. C., Zhang, P. Z., 2003. The study of phase change of 1 nm manganate in polymetallic nodules and its main controlling factors. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(2): 109–114 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, X. J., Lin, X. H., Yao, D., et al., 2007. Geochemistry of lithium in marine ferromanganese oxide deposits. *Deep-Sea Research Part I*, 54(1): 85–98.
- Lei, G., 1996. Crystal structures and metal uptake capacity of  $10\text{\AA}$ -manganates: An overview. *Marine Geology*, 133(1–2): 103–112.
- Lei, G., Boström, K., 1995. Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Marine Geology*, 123(3–4): 253–261.
- Matin-Barajas, A., Lallier-Verges, E., Leclaire, L., 1991. Characteristics of manganese nodules from the Central Indian basin: Relationship with the sedimentary environment. *Marine Geology*, 101(1–4): 249–265.
- Mellin, T. A., Lei, G., 1993. Stabilization of  $10\text{\AA}$ -manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions. *Marine Geology*, 115(1–2): 67–83.
- Post, J. E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 96: 3447–3454.
- Post, J. E., Heaney, P. J., Hanson, J., 2003. Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. *American Mineralogist*, 88: 142–150.
- Qian, J. C., Chu, F. Y., Feng, X. W., 2004. Study on the synthesis of 1 nm manganate and its cation substitution characteristics. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(4): 334–340 (in Chinese with English abstract).
- Shen, Y. F., Zerger, R. P., DeGuzman, R. N., et al., 1993. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization, and applications. *Science*, 260

(5107):511—515.

Usui, A., Mellin, T. A., Nohara, M., et al., 1989. Structural stability of marine 10 Å-manganates from the Ogasawara (Bonin) Arc: Implication for low-temperature hydrothermal activity. *Marine Geology*, 86(1):41—56.

Usui, A., Nishimura, A., Mita, N., 1993. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn basin, Southwestern Pacific. *Marine Geology*, 114(1—2):133—153.

Zhu, X. Y., Ye, Y., Shen, Z. Y., 2004. Application prospects and investigation progress on manganese nodules used in functional material. *Nonferrous Metals*, 56(4):61—65 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

冯雄汉, 谭文峰, 刘凡, 等, 2005. 热液条件下钙锰矿的合成及其影响因素. 地球科学——中国地质大学学报, 30(3): 347—352.

冯旭文, 钱江初, 张培志, 2003. 大洋多金属结核中 1 nm 锰矿相的相变及其主要控制因素研究. 矿物学报, 23(2): 109—114.

钱江初, 初凤友, 冯旭文, 2004. 1 nm 锰矿相的人工合成及其金属阳离子交换特性. 矿物学报, 24(4):334—340.

朱晓燕, 叶瑛, 沈忠悦, 2004. 大洋锰结核在功能性材料领域的应用前景与研究进展. 有色金属, 56(4):61—65.

\* \* \* \* \*

## 《地球科学——中国地质大学学报》 2009 年 第 34 卷 第 4 期 要目预告

“上山”找金铜, “下山”找钨锡及其理由	张旗等
松潘造山带马尔康强过铝质花岗岩的成因及其构造意义	时章亮等
长江口及邻近陆架沉积物中 Pt、Pd 分异的物源示踪	张霄宇等
中缅毗邻区金腊 Pb-Zn-Ag 多金属矿田元素、稳定同位素和流体包裹体地球化学	陈永清等
甘肃玛曲大水金矿成矿过程中资源量生长的数量规律	何进忠等
海原断裂带库仑应力积累	崔笃信等
南北构造带天水、武都强震区地壳和上地幔顶部结构	赖晓玲等
弹性波正演模拟中 PML 吸收边界条件的改进	秦臻等
青藏块体东北缘 6 次中强地震前地震相关长度增长现象	荣代潞等
利用常规测井资料基于岩石物理和多矿物分析反演横波速度	邵才瑞等
层状介质大地电磁的自适应量子遗传反演法	师学明等
用重力三方向小子域滤波解释伊通盆地断裂	张凤旭等