

文章编号: 1000-4734(2004)04-0334-07

1 nm 锰矿相的人工合成及其金属阳离子交换特性

钱江初^{1,2}, 初凤友^{1,2}, 冯旭文^{1,2}

(1. 国家海洋局 第二海洋研究所 浙江 杭州 310012 2. 国家海洋局 海底科学重点实验室 浙江 杭州 310012)

摘要: 人工合成了纯净的 1 nm 锰矿相, 并进行 1 nm 锰矿相的离子交换实验, 发现 1 nm 锰矿相具有很强的离子交换能力, 这可能是多金属结核为何能够大量富集铜、钴、镍等有价值金属元素的重要原因之一; 不同的金属离子和 1 nm 锰矿相发生交换反应的能力也不相同, 结核中几种主要的金属离子和 1 nm 锰矿相的交换能力的优先顺序排列为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 其原因可能是由于 1 nm 锰矿相具有特殊的类似隧道结构以及各金属离子的特性不同所造成的。

关键词: 1 nm 锰矿相; 人工合成; 离子交换特性; 类似隧道结构

中图分类号: P744.3 **文献标识码:** A

作者简介: 钱江初, 男, 1948 年生, 研究员, 主要从事地球化学研究。

1 nm 锰矿相是大洋多金属结核中最重要的矿物相, 赋存了结核中的极大部分锰、铜、镍、锌及部分钴^[1], 因而备受关注。但是, 1 nm 锰矿相的晶体极其微小, 结晶程度极差, 同时又常常和其他矿物共生, 因此迄今为止尚未能够从结核中分离出纯净的 1 nm 锰矿相的单矿物样品。为此, 国外有的海洋矿物学家另辟蹊径, 采取用人工合成的方法, 从实验室中制备出纯净的 1 nm 锰矿相, 并用它来代替天然的 1 nm 锰矿相进行各种研究, 取得了用常规方法所无法获得的研究成果^[2-5]。此前国内也有学者曾经进行过人工合成锰矿相方面的研究, 但最后未能合成出 1 nm 锰矿相, 而只是合成出并无多少研究价值的黑锰矿^[6]。笔者近年来一直从事有关人工合成 1 nm 锰矿相方面的工作, 在成功地合成出纯净的 1 nm 锰矿相的基础上, 还对 1 nm 锰矿相的某些特性进行了研究, 例如研究表明 1 nm 锰矿相具有很强的金属阳离子交换能力, 大量的 Cu、Co、Ni、Zn 等金属离子, 可以通过离子交换反应的方式, 进入到 1 nm 锰矿相的结构中, 这一特性为了解多金属结核中铜、钴、镍等有价值金属元素的富集原因, 同时也为诠释大洋多金属结核的成矿机制提供重要依据。

1 人工合成 1 nm 锰矿相

1.1 实验器材

在进行 1 nm 锰矿相的人工合成实验中, 除了需要一些化学实验中常用的器具设备如烧杯、烧瓶、容量瓶、量筒和滴管等器皿及蒸馏水、盐酸、硝酸等化学试剂外, 还需要一些较为特殊的实验器材及化学试剂(表 1)。

1.2 合成方法

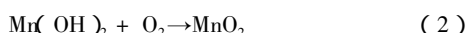
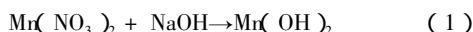
1 nm 锰矿相的人工合成是在低温(0~5℃)下进行的。先配制 3000 mL 浓度为 1.67 mol/L 的 NaOH 溶液, 并置于冰柜中, 使其温度降至 0℃左右, 在盛有 1767 mL 蒸馏水的烧杯中, 移入 233 mL 50% 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 使溶液中 Mn 的浓度为 0.5 mol/L。把上述溶液置于低温反应釜中, 并置入电力搅拌器及若干支玻璃氧气喷枪; 开启低温反应釜, 使反应溶液 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的温度降至 0℃左右; 开动电力搅拌器并通氧气数分钟, 待 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中含有过饱和的氧后, 快速注入已经冷却至 0℃左右的 NaOH 溶液, 随即产生灰白色的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀物。在强烈的搅拌下继续快速通氧, 随着氧化反应的进行, 沉淀物的颜色慢慢由浅变深, 这表明二价锰正逐渐被氧化成为四价锰, 而原先的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 逐渐转变为 MnO_2 。

上述合成反应可由以下反应方程表示:

表 1 人工合成 1 nm 锰矿相所需实验器材和化学试剂

Table 1. The equipment and reagents needed in the synthetic experiment

器材与试剂名称用	用途	规格与型号
氧气瓶	为氧化反应提供所需的氧气	氧气纯度为 99%
低温反应釜	控制反应的温度	反应的温度应在 0~5 °C 之间
气体流量计	控制氧气流量	LZB-4 型 流量 1~100 L/min
氧气喷枪	提供雾状的氧气	喷嘴的孔径 ≤ 100 μm
电力搅拌机	搅拌反应的溶液	转速 0~300 r/min 可调
酸度计	检测反应溶液酸度	PHS-3C 型
冷柜	保存合成产物	
硝酸锰 [Mn(NO ₃) ₂]	合成反应溶液	分析纯 液体 浓度 50%
硝酸钠 (NaNO ₃)	合成反应溶液	分析纯 固体
氢氧化钠 (NaOH)	合成反应溶液	分析纯 固体



在合成反应中,最重要的是控制好反应(2)中的氧化程度,若氧化不足或过度的氧化,则生成物是 0.7 nm 锰矿相(即钠水锰矿)和 MnO₂-δ(即水羟锰矿)或是 1 nm 锰矿相和费水锰矿及黑锰矿等其他锰矿相的混合物^[6]。因此在合成反应中如何掌握好反应物的数量、氧气的流量、搅拌速度、反应时间和反应温度等要素,是非常重要的。由于上述的反应要素很难进行量化控制,因此合成实验多半要靠实践经验和实验技巧来完成。实际上,由生成物的颜色大致可以判断出合成反应的成功与否:纯净的 1 nm 锰矿相应是深黑色,若生成物为灰褐色或者棕色等较浅的颜色,则它多半为其它锰矿相或者是 1 nm 锰矿相和其他锰矿相的混合物。当然,合成产物最后必须经 X 射线衍射测定,才能确定它是否是纯净的 1 nm 锰矿相。

因合成产物的碱度很大,故需用蒸馏水反复冲洗,使合成物的 pH 值 ≤ 10。然后在 0.1~0.5 mol/L 的 NaNO₃ 溶液中浸泡,这样,大量的 Na⁺ 离子就会进入 1 nm 锰矿相的结构中,成为含 Na⁺ 离子的 1 nm 锰矿相(为方便表述,用 S1nmNa⁺ 锰矿相来表示,同样,把含有 Cu²⁺ 离子 1 nm 锰矿相表示为 S1nmCu²⁺ 锰矿相,其余类推)。最后合成产物于 5 °C 左右的温度中保存待用。

1.3 合成产物

图 1 给出了人工合成 1 nm 锰矿相 SM-1 和 SM-2 的 X 射线衍射测定结果。SM-1 的 X 射线衍射曲线清晰可见 1.02 nm(001)、0.51 nm(002)和 0.34 nm(003)这三个作为 1 nm 锰矿相的最主要特征衍射峰,说明合成产物的确为 1 nm 锰矿相。但是,值得注意的是,在 0.51 nm 衍射峰的旁边尚

有一个 0.46 nm 左右的小峰,这和单连芳^[6]所做的合成实验(b)结果有些相似,即合成产物中出现一个比较强的 0.461 nm 左右的衍射峰,这不是 1 nm 锰矿相的衍射峰,而很有可能是费水锰矿的衍射峰;另外,SM-1 的(003)反射(0.34 nm)的背底值太高,这表明该合成物的结晶程度不好,或者是包含了有其它矿物的反射峰。因此,我们认为人工合成物 SM-1 并非为纯净的 1 nm 锰矿相,而是一个 1 nm 锰矿相和其他锰矿相(费水锰矿?)组成的混合物。为此,我们对合成反应的条件作了一些改进,如进一步增加了氧气的流量、延长反应的时间等,结果获得的合成产物 SM-2,其 X 射线衍射线只见清晰尖锐的 1.02 nm、0.51 nm 和 0.34 nm 这三个反射峰,而原先的 0.46 nm 左右的小峰已经完全消失,另外其(003)反射峰(0.34 nm)的背底值也大为降低。因此我们有理由说,合成产物 SM-2 是我们所需的纯净的 1 nm 锰矿相。

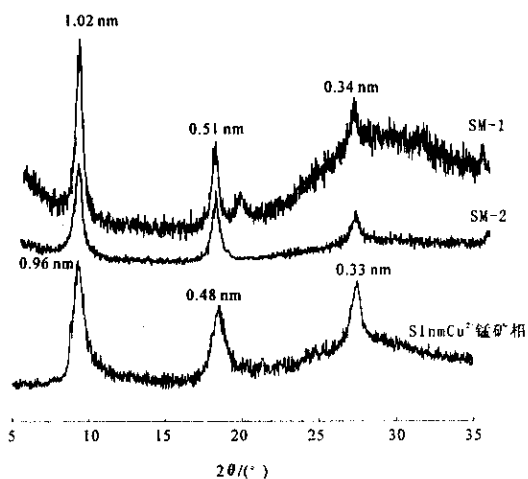


图 1 人工合成锰矿相 SM-1(上)、SM-2(中)和 S1nmCu²⁺ 锰矿相(下)在潮湿时的 X 衍射测定结果
Fig. 1. Results of X-ray diffraction analysis for wet sample SM-1 (upper), SM-2 (middle) and S1nmCu²⁺ manganate (below).

2 离子交换实验

多金属结核中为何能够大量富集铜、钴、镍等 有价金属元素,这些元素又是通过何种方式进入到 结核中去等问题,一直是多金属结核研究中的重要 内容之一。此前,一些学者推测结核中的铜、钴、镍 等有价金属元素是在结核形成初期就结合进去的 (初期富集说)^[1];而另一些学者则认为是在结核 形成后以离子交换的形式被交换进多金属结核中的 (后期交换说)^[3,4]。但是由于目前尚未能够从 结核中获取 1 nm 锰矿相的单矿物,因此不能很好地 开展该方面的研究,以至于迄今为止,尚未能对 该问题给出一个很好的答案。我们在成功地合成 1 nm 锰矿相的基础上,开展了 1 nm 锰矿相的金属 阳离子交换特性方面的研究,结果表明 1 nm 锰矿 相具有很强的金属阳离子交换能力,大量的 Cu、 Co、Ni、Zn 等金属离子,可以通过离子交换反应的 方式,进入到 1 nm 锰矿相的结构中。我们认为,开展 有关 1 nm 锰矿相的离子交换特性方面的研究工作, 可以为深入了解多金属结核中铜、钴、镍等有价 金属元素的富集原因,同时也为诠释大洋多金属结 核的成矿机制提供重要依据。

选用铜、钴、镍、锌等几种多金属结核中较为主 要的金属离子,与人工合成的 1 nm 锰矿相 SM-2 进 行离子交换反应。为了能更清楚地了解 1 nm 锰矿 相和上述各种金属离子的交换能力的大小以及交 换反应的优先顺序,交换反应实验分别采用单种金 属离子交换反应、两种金属离子交换反应和多种金 属离子交换反应等三种形式的实验(以下分别简 称为金属离子交换实验 A、B、C)。

2.1 金属离子交换实验 A

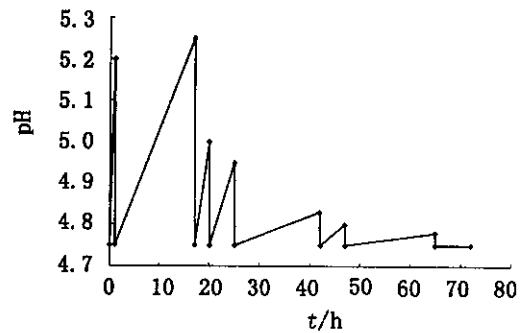
用 S1nmNa⁺ 锰矿相分别和铜、钴、镍、锌等单 种金属离子进行交换反应,实验的方法是在 S1nmNa⁺ 锰矿相悬浊液样品中滴加不同数量的 Cu (NO₃)₂、Cd(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂ 溶液,上 述的 Me(NO₃)₂ 溶液的浓度均为 0.05 mol/L,分别 用分析纯的 Me(NO₃)₂ 试剂配制。

在快速搅拌的状态下,移取若干份 50.0 mL 的 S1nmNa⁺ 悬浊液样品于 250 mL 的烧杯中,使每一 份 S1nmNa⁺ 悬浊液样品中含有 0.0125 mol 的 Mn (含 0.0687 g Mn),用蒸馏水把每份 S1nmNa⁺ 稀释 至 150 mL。交换反应前一个很重要的步骤是必须 把 S1nmNa⁺ 悬浊液的 pH 值调整至 4.75 左右,这

是因为若 pH > 5 时,所滴加的 Me(NO₃)₂ 均会生成 氢氧化物沉淀而无法进行离子交换反应;另一方面, 若 pH < 4.5,则会因为酸度太大而破坏 S1nmNa⁺ 锰矿相的结构,所以在交换反应中 S1nmNa⁺ 悬浊液的 pH 值只能选择在 4.75 左右这一 很狭窄的范围之内。S1nmNa⁺ 悬浊液的 pH 值 调整方法是在快速搅拌中缓慢滴加稀 HNO₃ 溶液, 这时 H⁺ 离子就会和 S1nmNa⁺ 中的 Na⁺ 离子发生 交换反应并置换出 Na⁺ 离子:



在滴加稀 HNO₃ 溶液时,瞬间会使 S1nmNa⁺ 悬 浊液的 pH 值降低,但随后 H⁺ 离子因交换反应(3) 而进入 S1nmNa⁺ 锰矿相,从而又使 1 nmNa⁺ 悬浊 液的 pH 值升高。因此在整个调整过程中,pH 值 会始终表现为剧烈的上下跳跃波动,稀 HNO₃ 滴加 过程必须十分缓慢小心,并且随时用酸度计监测其 pH 值的变化情况。随着滴加过程的继续,S1nmNa⁺ 悬浊液的 pH 值变化逐渐趋于平和,说明 上述离子交换反应渐趋平衡。但是上述离子交换 反应真正达到平衡则需要更长的时间,因为在 pH 值被调整到 4.75 后,在放置期间内其离子交换反 应仍会缓慢地进行,因此仍应不断地调整 pH 值直 到其稳定不变为止。整个 pH 的调整时间将长达 数十小时(图 2)。

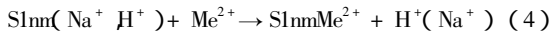


2 S1 nm 锰矿相悬浊液在酸度调整时的 pH 值变化特征

Fig. 2. pH variation of the S1nm manganate when its acidity is adjusted.

为了解 S1nmNa⁺ 锰矿相在不同离子浓度下的 交换能力,交换反应实验分别选择 $c(\text{Me})/c(\text{Mn})$ 为 5%、8%、10%、12%、15%、20%、25% 和 30% 等 几种。在快速搅拌的 S1nmNa⁺ 锰矿相悬浊液中缓 慢地滴加上述的 Me(NO₃)₂ 试剂(其 pH 值事先调 至 4.75 左右),这时,反应溶液的 pH 值会发生急 剧的变化,这说明滴加进的金属离子和 S1nmNa⁺ 锰矿相中的 Na⁺、H⁺ 等离子发生交换反应而进入

到 1 nm 锰矿相的结构中,并置换出原先的 H^+ 、 Na^+ 离子:



由于置换出 H^+ 离子,因此 $S1nmNa^+$ 锰矿相悬浊液的 pH 值会降低,此时需要在悬浊液中滴加稀 NaOH 溶液,以调整 $S1nmNa^+$ 锰矿相悬浊液的 pH 值一直保持在 4.75 左右。即使在金属离子滴加实验结束后,离子交换反应还会非常缓慢地进行,因此应随时用酸度计监测其 pH 值的变化情况,并及时滴加稀 NaOH 溶液来调整 $S1nmMe^{2+}$ 锰矿相的 pH 值,整个交换反应的过程可长达数十小时(图 3)。

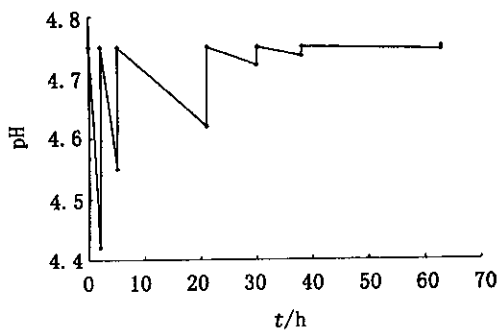


图 3 金属离子滴加反应结束后 pH 值随放置时间的变化

Fig. 3. pH variation of the $S1nmCu^{2+}$ manganate following titration reaction.

离子交换反应结束后,用 $0.45 \mu m$ 的 Millipore 滤纸抽滤 $S1nmMe^{2+}$ 悬浊液,并用蒸馏水反复冲洗,在抽滤过程中,其固相部分不能抽滤得太干,且要在潮湿和低温 ($< 5^\circ C$) 时保存,以免引起 1 nm 锰矿相的相变^[7,8]。

2.2 金属离子交换实验 B

即两种金属离子交换反应,用两种金属离子混合而成的溶液与 $S1nmNa^+$ 锰矿相进行离子交换反应。交换反应实验的方法和步骤与实验 A 基本相同,只是滴加到 $S1nmNa^+$ 锰矿相悬浊液中的金属离子由两种金属离子混合而成的溶液。本研究分别选用 $Cu + Co$ 、 $Cu + Ni$ 、 $Cu + Zn$ 、 $Co + Ni$ 等四种组合,且两种金属离子的浓度和与 $S1nmNa^+$ 锰矿相中的 Mn 浓度的比为 10%。

2.3 金属离子交换实验 C

即多种金属离子交换反应,交换反应实验的方法和步骤与实验 A 和 B 基本相同,只是滴加到 $S1nmNa^+$ 锰矿相悬浊液中的金属离子溶液是由等

量的 Cu 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ca 和 Mg 等六种金属离子混合而成,六种金属离子的浓度和与 $S1nmNa^+$ 锰矿相中的 Mn 浓度的比选为 5%、10%、17% 和 25% 等四种。同时,为了更好地验证实验的可靠性,该项实验在完全相同的条件下进行重复实验。

3 实验结果与讨论

在潮湿状态下对上述各 $S1nmMe^{2+}$ 锰矿相样品进行 X 射线衍射测定,发现它们的结果较为一致,且和人工合成 1 nm Na^+ 锰矿相样品 SM-2 非常相似,只是它们的特征衍射峰略有变化,最明显的是原先的 (001) 衍射峰从 1.02 nm 变为 0.95 ~ 0.98 nm 左右,如 $S1nmCu^{2+}$ 锰矿相的 (001) 的衍射峰变为 0.96 nm 左右(图 1),其原因可能是因为结合进 $S1nm Me^{2+}$ 锰矿相的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子半径要比原先 1 nm Na^+ 锰矿相中的 Na^+ 离子半径略小。这一变化,加上金属离子滴加反应中 pH 值的急剧变化现象,进一步证明上述金属离子滴加实验中,所滴加的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子的确和 $S1nm$ 锰矿相发生了离子交换反应而进入到 $S1nm$ 锰矿相的结构中,从而可以排除仅仅是因为被表面吸附。

选取少许上述 $S1nmMe^{2+}$ 锰矿相样品,经烘干后用原子吸收方法(AAS)测试各样品中的 Mn 及各金属元素的含量,并求出反应前后 Me 和 Mn 的浓度比。

图 4 是单种金属离子交换反应后的结果。从图中可见,经离子交换反应后,在所有的反应中,几乎 100% 的 Cu^{2+} 被结合进 $S1nm$ 锰矿相的结构中,说明 Cu^{2+} 离子具有很强的离子交换能力; Co^{2+} 的交换能力也很强,在低浓度时,几乎 100% 的 Co^{2+}

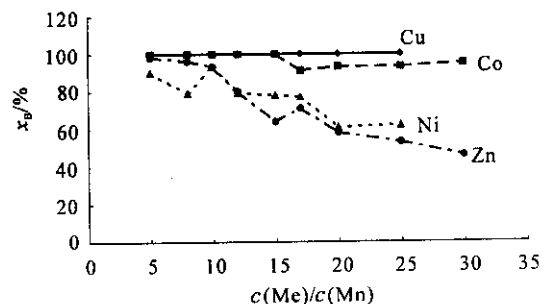


图 4 单种离子交换反应后进入 $S1nmMe^{2+}$ 锰矿相的比率 ($x_B / \%$)

Fig. 4. The contents of metal elements entering the $S1nmMe^{2+}$ manganate following single metal cation substitution reaction.

参加了交换反应,但是在高浓度时,参加交换反应的 Co^{2+} 的数量降低至 90% 左右,说明它的离子交换能力要比 Cu^{2+} 略差; Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的交换能力相差不大,在低浓度时, Ni^{2+} 要比 Zn^{2+} 强些,而在高浓度时则相反,但不管何种情况下都明显低于 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 。因此,从单种金属离子交换反应实验中,可以得出上述四种金属离子和 S1nm 锰矿相的交换能力的顺序可排列为:

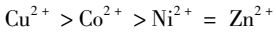


表 2 反映了两种金属离子交换反应后各种离

子进入 S1nm 锰矿相的情况。表中数据清楚表明, Cu^{2+} 的交换能力最强。从序号 1,2,3 的反应看, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的交换能力分别只是 Cu^{2+} 的 29%、5% 和 6%,而序号 4 的反应结果则表明 Ni^{2+} 的交换能力只是 Co^{2+} 的 28%。因此,从两种金属离子交换反应实验中,可以得出上述四种金属离子和 S1nm 锰矿相的交换能力的顺序排列为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

表 2 两种金属离子交换反应后 S1nm Me^{2+} 锰矿相中金属元素含量

Table 2. The contents of metal elements entering the S1nm Me^{2+} manganates following two-cation substitution reaction

序号	Me(a+b)	$w_B/\%$					$w(\text{Me})/w(\text{Mn})$	$u(b)/u(a)$
		Mn	Cu	Ni	Co	Zn		
1	Cu + Ni	41.53	6.68	0.33			16.9	5
2	Cu + Co	37.63	5.48		1.60		18.8	29
3	Cu + Zn	40.52	7.30			0.45	19.1	6
4	Co + Ni	41.55		1.25	4.49		13.8	28

注:反应前 $n(a+b)/n(\text{Mn})$ 为 10%。

表 3 是多种金属离子交换反应的结果。四组交换反应的平行实验结果比较接近,说明结果可信。另外,从表中可以看出, Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的离子交换能力较强,在 $c(\text{Me})/c(\text{Mn})$ 为 5% ~ 25% 的范围内不随反应浓度的增加而改变; Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的交换能力较弱,它们的离子交换能力随反应浓度的

增加而减弱; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子交换能力很弱,前者的离子交换能力在 3% ~ 5%;后者在 1% ~ 2% 左右。因此,从多种金属离子交换反应实验中可以得出上述六种金属离子与 S1nm 锰矿相的交换能力的顺序排列为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

表 3 交换反应后各种金属离子进入 S1nm 锰矿相的比率

Table 3. The percentage of metal elements entering the S1nm Me^{2+} manganate following multi-metal cation substitution reaction

$[n(\text{Me})/n(\text{Mn})]/\%$	平行实验	$[n(\text{Me}) \text{ 进入 S1nmMe}^{2+} \text{ 锰矿相中}]/n(\text{Me})/\%$					
		Cu	Co	Ni	Zn	Ca	Mg
5	1	76.9	61.0	52.1	74.5	4.8	1.9
	2	75.8	66.0	58.7	73.9	5.4	2.1
10	1	75.8	62.9	36.6	48.9	3.5	1.5
	2	76.3	61.0	41.3	43.6	3.5	1.3
17	1	75.0	66.1	26.5	39.1	4.0	2.0
	2	73.0	66.1	33.8	41.8	3.3	1.2
25	1	76.9	70.6	26.1	34.9	3.1	1.2
	2	75.4	66.7	31.1	34.3	2.6	1.4
平均值		75.6	65.1	38.3	48.9	3.8	1.6

综合以上三种离子交换反应的实验结果,可以得出上述几种金属离子和 S1nm 锰矿相的交换的优先顺序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

1 nm 锰矿相为何具有如此强的金属离子交换能力?其主要原因可能和它具有的特殊的结构有关。早先认为 1 nm 锰矿相具类似于黑锌锰矿的二

维各相同性的层状结构,最近对 1 nm 锰矿相结构稳定性的研究发现,多金属结核中的 1 nm 锰矿相的结构为类似隧道结构,由 3 个共棱 $[\text{MO}_6]$ 八面体组成的隧道墙与不同宽度的共棱 $[\text{MO}_6]$ 八面体组成的隧道顶盖和底板共角构成。据研究,呈隧道结构的矿物具有和沸石一样的分子筛性质,即以吸附性、阳离子交换性和沸石水为特征^[9]。我们认为,

在 1 nm 锰矿相的离子交换过程中可能存在三类交换反应：

(1) $[MO_6]$ 八面体构架中的 Mn^{4+} 空穴,可以被具有相似离子半径(0.054 nm)的其它阳离子如 Co^{3+} (0.061 nm)所代替；

(2) Mn^{2+} 空穴可能被离子半径为 0.065 ~ 0.1 nm 左右的二价阳离子如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、和 Ca^{2+} 等所代替；

(3) 另外一些大半径阳离子如、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 和水分子以及较小的水化离子则可以进入隧道之中。

由于 1 nm 锰矿相结构的这些特征,它具有极强的离子交换能力,具不同离子半径的各种阳离子(有时也包括阴离子)可以被交换进 1 nm 锰矿相,占据隧道结构中的不同位置。从离子交换反应中可见, Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的离子交换能力最强,而 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的交换能力较弱,只有前者的一半左右。为何这四种同为过渡族金属元素的离子交换能力差别如此大?这可能和这些离子的特性以及交换过程的特殊性有关。

在水溶液中,上述二价过渡族金属元素均以水合离子的形式存在,而在离子交换过程中,很可能是以去水合作用后的“裸”离子的形式进行的,已知形成 $Me(H_2O)_6^{2+}$ 的水合热的顺序为: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$,去水合作用的能力大小为 $Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$,因此 Ni^{2+} 的交换能力比 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的要弱,虽然 Zn^{2+} 的去水合作用的能力和 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的相似,但是 Zn^{2+} 的电子结构为 d^{10} 型,具有较强的共价特性,其实际去水合能应比后者大,所以其离子交换能力与 Ni^{2+} 相仿。

在 1 nm 锰矿相中, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的离子半径分别为 0.67、0.62、0.65、0.70 和 0.75 nm^[10], Cu^{2+} 和 Co^{2+} 与 Mn^{2+} 的离子半径更接近,因此在离子交换反应中 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 将优先进入 $[MO_6]$ 八面体构架中 Mn^{2+} 的空穴,并与 Mn^{2+} 发生类质同象反应。

综上所述,1 nm 锰矿相具有很强的离子交换能力,大量的 Cu、Co、Ni、Zn 等金属离子,可以通过

离子交换反应的方式进入到 1 nm 锰矿相的结构中去,而且不同的金属离子和 1 nm 锰矿相发生交换反应的能力也不相同。因此,我们有理由相信,这种离子交换反应,是多金属结核能够大量地富集铜、钴、镍等有价值金属元素的重要原因之一,而发生上述离子交换反应的主要原因可能是和 1 nm 锰矿相具有特殊的类似隧道结构,各金属离子具有不同的特性及离子交换过程的特殊性等因素有关;另一方面, Ni^{2+} 离子表现出比 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 离子更弱的交换能力,但是在多金属结核中 Ni 却往往比 Cu 和 Co 具更高的含量,这两者之间的不一致性也进一步说明离子交换并非是结核中 Cu、Co、Ni 等有价值金属元素富集的唯一因素,也许除了离子交换作用以外,大洋底部存在丰富的有机物、微生物,以及洋底复杂的其他环境因素也将同时对上述有价值金属元素在多金属结核中的富集机制产生影响,目前我们正在针对该方面的问题开展进一步的研究工作。

4 结 语

(1) 在 1 nm 锰矿相的人工合成反应中,最重要的是控制好反应产物的氧化程度,若氧化不足或过度的氧化,则生成物很可能是 1 nm 锰矿相和其他锰矿相的混合物而不是纯净的 1 nm 锰矿相。因此在合成反应中要掌握好反应物数量、氧气的流量、搅拌速度、反应时间和反应温度等要素。

(2) 1 nm 锰矿相具有很强的离子交换能力,大量的 Cu、Co、Ni、Zn 等金属离子可以通过离子交换反应的方式进入到 1 nm 锰矿相的结构构架中去,这可能是多金属结核能够大量地富集铜、钴、镍等有价值金属元素的重要原因之一。

(3) 不同的金属离子和 1 nm 锰矿相发生交换反应的能力不相同,结核中几种主要的金属离子和 1 nm 锰矿相的交换能力的优先顺序排列为: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} \geq Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$,其原因可能是由于 1 nm 锰矿相具有特殊的类似隧道结构,各金属离子具有不同的特性,以及离子交换过程的特殊性等多种因素所造成的。

参 考 文 献 :

- [1] Glasby G. *Marine Manganese Deposits*[M]. Amsterdam :Elsevier ,1977. 523.
- [2] Wadsley A D. Synthesis of some hydrated manganese minerals[J]. *Am Miner* ,1950 ,35 :456 ~458.
- [3] Giovanoli R. On natural and synthetic manganese nodules[A]. Varentssov I M , Grasselly G. *Geology and Geochemistry of Manganese*[M]. Stuttgart E Schweizerbart 'sche Verlagsbuchhandlung ,1980. 159 ~ 202.
- [4] Usui A. *Mineralogical Study of Manganese Nodules :Synthesis of Hydrous Manganese Oxides and Implications to Genesis and Geochemistry*[D]. Tokyo :Dept of Mineral Development Engineering ,Univ of Tokyo ,1978. 175.
- [5] Mellin T. *Structural Chemistry of Synthetic Manganese and Iron Compounds : Implication for Geochemistry of Marine Ferromanganese Deposits* [D]. Sweden :Dept of Mar Geol , Univ of Goteborg ,1981. 237.
- [6] 单连芳,曲高文,文丽.人工合成锰矿物实验及其产物[J].矿物学报,1998,18(3)281~291.
- [7] 钱江初.1 nm 锰矿相的结构稳定性研究[J].海洋学报,1998,20(3)57~63.
- [8] 冯旭文,钱江初,张培志.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[J].矿物学报,2003,23(2)109~114.
- [9] 朱而勤.大洋锰结核矿物学[M].济南:山东大学出版社,1987.
- [10] Crane S. *Structural Chemistry of the Marine Manganate Minerals*[D]. San Diego :Univ of San Diego ,1981. 296.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF 1 nm MANGANATE AND ITS CATION SUBSTITUTION CHARACTERISTICS

QIAN Jiang-chu^{1,2}, CHU Feng-you^{1,2}, FENG Xu-wen^{1,2}

(1. *Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China;*

2. *Key Lab. of Submarine Geosciences, SOA, Hangzhou 310012, China*)

Abstract : The key factor to synthesize the 1 nm manganate is to properly control the oxidation degree of the products , otherwise the products will mostly be the mixtures of 1 nm manganate with other manganates. The experiment on the substitution of 1 nm manganate with divalent cations indicates that 1 nm manganate has very strong cation substitution capacity , and it is inferred to be one of the main reasons why the oceanic polymetallic nodule could enrich such high contents of valuable metal elements such as Cu , Co and Ni. Different cations have different substitution abilities in the cation substitution reaction with 1 nm manganate. The preference sequence of cation substituted into 1 nm manganate is $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The main reason for the strong capacity of cation exchange might be that the 1 nm manganate possesses a tunnel-like structure.

Key words : 1 nm manganate ; artificial synthesis ; ion exchange ; tunnel-like structure