

## 人工合成 1nm 锰矿相与多金属 结核的富集机制研究

张培志<sup>1</sup>,冯旭文<sup>2</sup>,钱江初<sup>2</sup>,严健飞<sup>1</sup>,金琳<sup>1</sup>,俞锋<sup>1</sup>,裘骏<sup>1</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学系, 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:** 利用人工合成的 1nm 锰矿相与铜、钴、镍等二价金属阳离子的离子交换实验的结果表明:人工合成 1nm 锰矿相具有强烈的金属阳离子交换能力,其交换能力大小顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ;有机质存在对离子交换起到抑制作用.阳离子交换是多金属结核成矿后期的重要途径,从镍离子较弱的交换能力和其在结核中较高含量的矛盾中可推测:铜、钴、镍等有色金属元素在多金属结核中的富集,可能是生物成矿和化学作用等多种因素共同作用的结果.

**关键词:** 多金属结核; 1nm 锰矿相; 有色金属; 富集机制

**中图分类号:** P591;P578

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2002)03-0008-04

### 引言

多金属结核中的 98% 的铜、95% 的镍、99% 的锌以及 25% 的钴(其余的钴主要赋存于铁矿相中)赋存于仅占整个结核的百分之十几的 1nm 锰矿相之中.从经济角度看,1nm 锰矿相是多金属结核中最有价值的组分,对多金属结核中锰矿相尤其是对 1nm 锰矿物相的研究,历来是多金属结核基础研究的重点.由于锰矿物相的晶体颗粒极为微小、结晶程度差等原因,很难提取到纯净的锰矿相单矿物,这给锰矿物相的研究带来很大的困难.为此,尝试用人工模拟的方法,在实验室内人工合成 1nm 锰矿相(下称 S 1nm 锰矿相),然后把它作为天然 1nm 锰矿相的替代物来进行各种研究<sup>[1,2]</sup>.该方法的最大的优点是用人造方法合成非常纯净的 1nm 锰矿相单矿物,弥补结核中天然锰矿物相的晶体颗粒的缺陷,进行用天然 1nm 锰矿物相所无法进行的实验,并获得许多有用的研究成果.

根据以上研究思路,钱江初在实验室用人工模拟的方法合成 1nm 锰矿相,并进行了某些阳离子交换能力探讨<sup>[3]</sup>,本文在此基础上,考虑到海水含有腐殖物、氨基酸等有机质,铜、钴、镍、锌等过渡金属又是配合物良好的形成体,两者极易形成或弱或强的配合物而设计相应实验.国内外研究表明<sup>[4]</sup>:有机质是深海沉积物成岩作用的重要推动力,它对成矿元素起着稳定、萃取、聚集和介质环境改变的作用.因此,模拟含有机质环境进行金属离子交换实验,将实验结果与前期作比较,观察

收稿日期: 2002-04-22

基金项目: 国家海洋局海底科学重点实验室开放基金(2000-2); 中国大洋协会项目(DY95-02-16).

作者简介: 张培志(1962-),女,浙江杭州人,浙江科技学院生物与化学工程学系副教授,硕士,从事配合物化学的研究.

铜、钴、镍、锌等过渡金属阳离子交换能力的优先顺序的变化,这对于深入了解铜、钴、镍、锌等有价金属元素在多金属结核中的富集原因,进而弄清多金属结核的成因机制,具有重要意义。

## 1 人工合成 1nm 锰矿相强烈的离子交换能力

### 1.1 1nm 锰矿相的人工合成

按文献[3]方法,合成得到 S 1nm(人工合成 1nm)锰矿相,经 X-衍射测定具典型的特征峰值: 1.02 nm(001)、0.51 nm(002)和 0.34 nm(003)三个衍射峰,说明生成物为纯净的 S 1nm 锰矿物相。

### 1.2 离子交换实验

将得到 S 1nm 锰矿相浸泡在一定浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中,使  $\text{Na}^+$  进入 S 1nm 锰矿相的层间,以稳定 S 1nm 锰矿相的结构。本实验选用赋存于多金属结核中比较主要的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等 4 种金属阳离子和 S 1nm 锰矿相进行交换反应实验,以了解这些金属阳离子与 S 1nm 锰矿物相的交换能力。实验通过在 S 1nm 锰矿相的悬浊液中滴加  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{Me} = \text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ ),并随时滴加稀  $\text{NaOH}$  溶液或  $\text{HCl}$  溶液,使整个反应的 pH 值始终保持在 4.75 左右(若  $\text{pH} \geq 5$ ,所加  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$  就会生成氢氧化物沉淀而无法进行阳离子交换,若  $\text{pH} \leq 4.5$ ,S 1nm $\text{Na}^+$  锰矿相就会因酸度太大而遭到破坏,同样也无法进行阳离子交换)。整个交换反应大约经过 50-100 h 后,pH 值才逐渐趋于平稳,此时可认为交换反应已达到平衡。

交换实验方式包括单种金属离子交换实验(简称实验 A)<sup>[3]</sup>,两种金属离子交换实验(实验 B)和多种金属离子交换实验(实验 C)<sup>[3]</sup>。此外,还进行了有机质存在对离子交换能力影响的实验(实验 D)。

### 1.3 元素含量分析

待上述交换反应达到平衡后,移出一定量的 S 1nm  $\text{Me}^{2+}$  悬浊液,用 0.45  $\mu\text{m}$  的 Millipore 滤纸过滤,并用蒸馏水反复冲洗。固相部分烘干后用原子吸收(AAS)方法分析其中 Mn 及各有关金属的含量,并求出反应后的 Me/Mn 值的变化。实验 A、C 结果已报道<sup>[3]</sup>,实验 D、B 的结果见表 1、表 2。

表 1 有机质存在时单种金属元素反应后 S 1nm  $\text{Me}^{2+}$  锰矿相金属元素含量和 Me/Mn 比

元素名称	序号	反应前 Mn 含量 (mmol)	加入金属含量 (mmol)	加入甘氨酸 + 乳酸含量 (mmol)	反应前 Me /Mn 摩尔比 (%)	反应后 Mn 含量 (%)	反应后金属含量 (%)	反应后 Me /Mn 摩尔比 (%)	金属进入层间值 (%)
Cu	1	12.5	1.25	0	10	52.16	4.70	7.79	77.86
	2	12.5	2.50	0	20	54.00	7.46	11.95	59.73
	3	12.5	1.25	2.5+2.5	10	53.77	3.87	6.25	62.49
	4	12.5	2.50	5.0+5.0	20	54.92	4.14	6.53	32.63
Zn	1	12.5	1.25	0	10	55.83	2.34	3.52	35.21
	2	12.5	2.50	0	20	53.54	3.63	5.70	28.48
	3	12.5	1.25	2.5+2.5	10	54.92	1.86	2.85	28.45
	4	12.5	2.50	5.0+5.0	20	54.23	2.52	3.90	19.52
Ni	1	12.5	1.25	0	10	54.00	1.38	2.38	23.80
	2	12.5	2.50	0	20	53.77	2.20	3.82	19.12
	3	12.5	1.25	2.5+2.5	10	54.00	1.38	2.38	23.80
	4	12.5	2.50	5.0+5.0	20	61.58	2.20	3.34	16.69

注:钴(Co)交换反应规律有变化,有待进一步实验验证,暂不讨论。

#### 1.4 S 1nm 锰矿相的金属阳离子交换能力

综合以上 4 组交换实验的结果,可以得出下列结论:(1)S 1nm 锰矿相具有很强的离子交换能力;(2)不同的金属阳离子与 S 1nm 锰矿相的离子交换能力不同,大小顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$ ;(3)有机质存在对离子交换起抑制作用,抑制作用影响程度大小顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

表 2 两种金属离子交换实验后 S 1nm 锰矿相中各金属元素与 Mn 的质量分数 (%)

样品号	元素组成	Mn	Cu	Ni	Co	Zn
1	Cu + Ni	41.53	6.68	0.33	—	—
2	Cu + Co	37.63	5.84	—	1.60	—
3	Cu + Zn	40.52	7.3	—	—	0.45
4	Ni + Co	41.55	—	1.25	4.49	—

## 2 结果与讨论

从离子交换实验结果看,不存在有机质时,4 种离子中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子的交换能力最强;存在有机质时,金属离子的交换能力明显下降,尤以  $\text{Cu}^{2+}$  为最.在有机质存在时,以单种离子交换为例(比如  $\text{Cu}^{2+}$ ),在有机质与 S 1nm 锰矿相悬浊液达平衡后的体系中加入  $\text{Cu}^{2+}$ ,溶液颜色明显加深,呈铜氨配合物特征的深蓝色,显然是  $\text{Cu}^{2+}$  与有机质配合作用所致,使溶液中自由  $\text{Cu}^{2+}$  含量大大下降,从而交换进入 S 1nm 锰矿相中的  $\text{Cu}^{2+}$  含量也降低了.与不加有机质的情况比较,金属进入锰矿相层间值大幅度降低,这一现象在其他离子的交换实验中同样出现.

值得一提的是,加入有机质后,4 种金属离子与 S 1nm 锰矿相的交换能力的明显下降与配合作用有一定关系.文献[7]显示,乳酸、甘氨酸分别与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  形成的配合物中, $\text{Cu}^{2+}$  配合物稳定常数均大于相应其他 2 种离子.正是铜配合物的稳定性,使其与有机质结合得比较牢固,以致于在加入有机质时,由于形成配合物,大大降低溶液中自由的  $\text{Cu}^{2+}$  量,从而影响其进入锰矿相的层间值.

## 3 多金属结核中铜、钴、镍等有价金属元素的富集机制

从 4 种不同的离子交换实验(即实验 A、B、C 和 D)结果看, $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子的交换能力最强,而  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子的交换能力就要差很多,因此上述 4 种离子的交换能力的排列顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$ .为何这 4 种同为过渡族元素的离子与 1nm 锰矿相的离子交换能力有这么大的差别,其原因可能也与上述离子的特性及 1nm 锰矿相具有类似隧道的结构有关:(1)在水溶液中上述二价过渡金属元素均以水合离子形式存在,而在离子交换过程中,主要是以去水合作用后的“裸”离子方式进行的,已知形成  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的水合热顺序为: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ,所以去水合作用能大小顺序应是  $\text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$  表现出较弱的离子交换能力;(2) $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  三者的水合作用差别甚小,更由于  $\text{Zn}^{2+}$  电子结构为  $d^{10}$  构型,具有较强的共价特性,其实际去水合能应比  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  大,所以交换能力与  $\text{Ni}^{2+}$  相当;(3)据 Crane 等人用 EXAFS(extended X-ray absorption fine structures)方法测得在 1nm 锰矿相中各种金属阳离子的有效半径表明<sup>[5]</sup>: $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  离子半径比  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  要小,与  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径更为接近,在离子交换反应中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  将优先进入锰结核  $[\text{MnO}_6]$  八面体构架中  $\text{Mn}^{2+}$  空穴,与  $\text{Mn}^{2+}$  发生类质同像替代;(4)以往研究表明<sup>[6]</sup>:交换反应中,有少部分是以水合离子的形式进行的,由于水合离子半径比单离子大,妨碍了它在交换反应中的活性和能力.上述因素共同作用的结果,使得离子交换能力按  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$  顺序变化.

综上所述, 1nm 锰矿相具有特殊的类似隧道结构的特性, 决定了它具有很强的阳离子交换能力, 尤其是过渡金属元素的二价阳离子可与它发生广泛的类质同像替代, 这一特性是多金属结核中铜、钴、镍等有价值金属元素的富集的重要因素。但是大量的研究已证明, 在多金属结核中镍的含量往往要比铜和钴的含量高, 这与我们上述得出的阳离子交换能力的排列顺序存在矛盾。这一方面可能是因为离子交换进入锰矿相后, 水合能贡献与离子的晶体场稳定化能 (CFSE) 相比甚小, 形成的  $[\text{MeO}_6]$  八面体构型中, 以  $\text{Ni}^{2+}$  的 CFSE 的最大, 稳定性好, 经长期交换, 在 1nm 锰矿相中占有相当高含量; 而同时意味着除了阳离子交换替代以外, 尚有其他别的因素同时影响结核中铜、钴、镍等有价值金属元素的富集。

有机质对 1nm 锰矿相的金属阳离子交换能力的影响的实验结果, 显示出有机质的存在对 1nm 锰矿相的离子交换反应有一定的抑制作用, 有机质通过反萃取等作用, 减弱了离子交换能力。结合近些年来关于多金属结核生物成因的研究成果, 同时考虑到多金属结核成矿环境的复杂性和影响结核成因机制因素的多样性等, 除了阳离子交换替代以外, 尚有其他因素。生物成矿说认为<sup>[7]</sup>, 多金属结核是由太平洋螺球孢菌与中华微放线菌建造, 这 2 种超微生物在生理活动中吸收铁、锰及铜、钴、镍等其他成矿元素组成自身物质, 死亡后遗留叠层石构造并成矿。另外, 海洋是一个流动的、相互联系的整体, 多金属结核的成矿元素具有多源性, 局部地区可能存在特殊的局部供给源 (如靠近陆地、火山、热源活动等) 导致某种来源的成矿元素含量较高。

## 5 小 结

(1) S 1nm 锰矿相具有很强的离子交换能力。究其原因因为它具有类似隧道的结构有关。具不同离子半径的各种阳离子 (有时也有阴离子) 可以和 S 1nm 锰矿相发生类质同像替代反应而进入其结构中, 并占据结构中不同的位置。因此, 这一特性可能是多金属结核中铜、钴、镍等有价值金属元素的富集的重要因素。

(2) 各种金属阳离子与 S 1nm 锰矿相的交换能力不同, 交换能力的顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$ 。从  $\text{Ni}^{2+}$  较弱的交换能力和其在结核中较高的含量的矛盾中, 可以推测, 阳离子交换并不是结核中铜、钴、镍等有价值金属元素富集的唯一因素。

(3) 离子交换反应中加入有机质后, 明显反映出有机质存在对离子交换起到抑制作用。多金属结核中铜、钴、镍等有价值金属元素之所以能够富集, 可能是生物成矿和化学作用等多种因素共同作用的结果。

本实验得到了海洋二所赵宏礁高工的帮助, 在此谨表谢意。

## 参考文献:

- [1] Wadsley, A. D. Synthesis of some hydrated manganese minerals[J]. Am. Miner., 1950, 35, 458.
- [2] Mellin T., Structural chemistry of synthetic manganate and iron compounds: Implication for geochemistry of marine ferrimanganese deposits[D]. Ph. D. Dissert, Dep. Mar. Geol., Univ. Goteborg, Sweden, 1981, 237 (unpubl.).
- [3] 钱江初. 1nm 锰矿相的金属阳离子交换能力的研究[J]. 海洋学报, 1996, 18(4): 56-62.
- [4] 陈冠球. 多金属结核主要元素的地球化学行为[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 66-69.
- [5] Crane S. Structural chemistry of the marine manganate minerals[D]. Ph. D. Dissert. Univ. California. San Diego, 296.
- [6] Mellin T. Stabilization of 10Å-manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: implications for the mineralogy of marine manganese concretions[J]. Marine Geology, 1993, 115, 67-83.
- [7] 韩喜球, 沈华悌, 陈建林, 等. 太平洋多金属结核的生物成因与生物-化学二元成矿机制初探[C]. 中国科学 (D) 辑, 1997, 27(4): 349-353.

(下转第 29 页)

(上接第 11 页)

## Study of enrichment mechanism on polymetallic nodules by synthetic 1nm manganese

ZHANG Pei-zhi<sup>1</sup>, FENG Xu-wen<sup>2</sup>, QIAN Jiang-chu<sup>2</sup>,

YAN Jian-fei<sup>1</sup>, JIN lin<sup>1</sup>, YU feng<sup>1</sup>, QIU Jun<sup>1</sup>

(1. Zhejiang University of Science and Technology, Department of Biological and Chemical Engineering, Hangzhou 310012, China; 2. The Key Laboratory of Submarine Geosciences of SOA, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The substitution experimental of Cu, Co, Ni cations into synthetic 1nm manganese show that 1nm manganese has the strong ability of exchanging the transition cations. The preference substitution order is: Cu > Co > Zn > Ni. The cations substitution is the important mechanism of the enrichment of the valuable metal elements such as Cu, Co and Ni in the polymetallic nodules. It is found that the organic matter would weaken this substitution. According to the weak substitution ability and the high content in the nodules for Ni, It is possible that the enrichment of Cu, Co, Ni elements in the polymetallic nodules is the multielements result of biological and chemical mineralization, etc.

**Key words:** polymetallic nodules; 1nm manganese; valuable metal; enrichment mechanism