中太平洋海山富钴结壳中水羟锰矿的超结构

叶瑛1),韩杰1,2),邬黛黛1),陈雪刚1),沈忠悦1),王步清2)

1) 浙江大学地球科学系,杭州,310027;2) 塔里木油田勘探开发研究院,新疆库尔勒市,841000

内容提要:采自中太平洋海山富钴结壳主要由水羟锰矿组成,在 XRD 衍射图谱上,该矿物缺少(001)和(002) 底面衍射,其原因是水羟锰矿包含了两种对称型的八面体层,即三斜对称和六方对称的八面体层,它们沿 *c* 轴方向 无序排列。部分样品中的水羟锰矿在低角度区具有 *d*>2.0 nm 的超结构衍射峰,它在实质上反映了矿物结构层的 长程有序性,即两种层片的排列具有某种周期性或规律性。部分样品原先没有,但在加热后出现超结构衍射峰,可 能是因为样品在空气中加热,使三斜层片中的 Mn(III)被氧化成 Mn(IV),从而转变为六方层片,继而改变了水羟 锰矿的有序性。富钴结壳中水羟锰矿的超结构,在一定程度上反映了矿物形成环境的变化。

关键词:超结构;水羟锰矿;富钴结壳;中太平洋海山

富钴结壳是生长在海山基岩上的铁锰氧化物、 氢氧化物沉淀,它和大洋盆地中的大洋多金属结核 (即锰结核)一样,含有 Co、Ni、Cu 等金属元素,是一 种具有潜在经济价值的矿产资源。此外,组成富钴 结壳和锰结核的矿物相还具有良好的吸附、催化、储 氢等性能,在功能性材料领域的应用也受到广泛关 注(韩杰等,2004;叶瑛等,2001)。对富钴结壳的矿 物学研究有助于阐明一些与富钴结壳成矿有关的地 质问题,对新材料的开发也具有一定意义。本文通 过对富钴结壳的加热实验,以及 XRD 粉晶衍射分 析,发现部分富钴结壳样品在 d>2.0nm 区间内有 较强的衍射峰,另有部分样品原先没有低角度区的 衍射峰,但在空气中加热后出现该峰。作者初步认 为低角度区的衍射峰代表了富钴结壳主矿物相的超 结构现象,和层状结晶结构的长程有序有关。这种 结构在天然矿物蒙脱石(胡秀荣,2005)、柱硫锑铅银 矿、黄河矿(古元新,1996)、莱河矿(沈步明,1995)等 中也有发现。本文侧重讨论水羟锰矿超结构的形成 原因及其地质意义。

1 大洋锰矿物相研究的回顾

大洋富钴结壳是一种以铁锰氧化物、氢氧化物 为主体成分的多组分集合体。锰矿物占整个结壳的 30%~40%左右,主要是水羟锰矿(Vernadite),以 及少量的钙锰矿(Todorokite)、水钠锰矿 (Birnessite)等。

钙锰矿化学组成复杂, 一般认为是 CaMnMn₅ O₁₂ • 3H₂ O(朱而勤等, 1988) 或(Ca, Na, K)_{3~5} [Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mg²⁺]₆ O₁₂ • 3. 5 ~ 4H₂ O(Post, 1999), Mn 氧化态为+3.5(Zhou et al., 1998)~+ 3.62(Ching, et al., 1999); 水钠锰矿化学组成为 (Na, Ca) Mn₇ O₁₄ • 2.8H₂ O(Post, 1999) 或(Na, Ca)_X(Mn⁴⁺, Mn²⁺)(O, OH)₂(朱而勤等, 1988), Mn:O=1.8~2.0; 水羟锰矿其化学组成为(Mn, Fe³⁺, Ca, Na)(O, OH)₂ nH₂ O(朱而勤等, 1988) 或 Mn(OH)₄, 类似于 d-MnO₂。

由于这些锰矿物的结晶度都较差,晶体极其微 小,且与多种其它矿物伴生,还未见有从大洋富钴结 壳中分离出独立锰矿物的报道,因此,给锰矿物的鉴 定和分类带来巨大的困难。

富钴结壳中的常具有平行于晶体 c 轴的隧道 孔,它是由共棱的[MnO₆]八面体围成,目前已知具 有孔道结构的锰氧化物和氢氧化物矿物有十余种。 孔道结构(Tunnel Structure)又称为隧道结构,是指 在环状、架状等结构的矿物中,原子、离子或者它们 组成的结构单元共享角顶和棱,构成具有一条或多 条沿一定方向延伸的孔洞或隧道,晶体结构类似于 沸石,[MnO₆]八面体相当于沸石中的[SiO₂]四面 体。

构成隧道孔横切面各边墙的八面体数目各不相

注:本文为国家"十五"大洋专项基金项目(编号 DY105-01-04-3)资助的成果。

收稿日期:2006-11-17;改回日期:2007-01-08;责任编辑:郝梓国。

作者简介:叶瑛,男,博士,教授。研究方向为矿物学和海洋地质学。Email: gsyeying@zju.edu.cn。





Fig. 1 Crystal structure of Mangnese minerals found in Co-rich Mn crsuts and Mn nodules (ion and molecule in tunnel and interlayer position not illustrated)

同,常有1×1(软锰矿, Pyrolusite)、1×2(斜方锰 矿,Ramsdellite)、2×2(锰钡矿,Hollandite)、3×3 (钙锰矿,Todorokite)、3×4、3×n 等结构单元,当 n 的数目足够大时,锰矿物为层片状结构(Post, 1996)。且同一种矿物,常常有多种变体,如图1中 (a)、(b)、(c)和(d)钙锰矿的四种变体分别为0.975 nm、1.46nm、1.95nm 和 2.44nm 的四个变种(刘淑 琴等,1998;萧绪琦等,1997),其边墙长度相等,均是 由 3 个「MnO₆]八面体组成,但隧道孔的长度却不 等,分别由3个、4个、5个和7个[MnO₆]八面体链 组成;图1中的(e)和(f)分别表示层片状结构的水 钠锰矿和似水锰矿,层间距分别为 0.70nm 和1.0 nm。水羟锰矿具有 0.24nm 和 0.14nm 的衍射峰, 假六方晶系,其具有 I4/m 的空间群,a=0.987nm,c =0.284nm,晶体结构与六方纤铁矿相似(Burns et al., 1997).

[MnO₆]八面体内 Mn⁴⁺ 可被 Mn²⁺、Fe²⁺、 Co²⁺、Ni²⁺、Ca²⁺等阳离子和水分子所占据,这些离 子和分子在八面体层中无序地填满半数的八面体。 从人工合成的锰矿物看,隧道孔或者说是层板间可 以被大分子所占据,则锰矿物的 XRD 衍射图谱在 低角度区间出现强的衍射峰。如己基-水钠锰矿 (Hexylammonium-birnessite)在 1.76nm、0.86nm、 0.58nm、0.43nm、0.35nm 有较强的衍射峰,而辛 烷-水钠锰矿(Octylammonium-birnessite)在2.01 nm、0.99nm、0.66nm、0.49nm、0.39nm、0.33nm处 有较强的衍射峰(Ching et al., 1999)。热液-成岩 型富钴结壳中容易出现 0.7nm的水钠锰矿和似水 锰矿,其次为 1.4 nm Ca-水钠锰矿及偏锰酸矿(金 庆焕,1991)。

已有的研究表明,钙锰矿、水钠锰矿、水羟锰矿 在一定的条件下(如加热,水热处理,微波处理等), 常常能够发生矿物相的互相转变(Post,1996;Luo, et al., 1999;冯旭文等,2003)。

在 t \approx 110 °C 附近, 对锰结核的热处理实验表 明, 似水锰矿部分脱水变成水钠锰矿(实验条件: 105 °C 加热, 1h(萧绪琦等, 1997); 120 °C 加热, 24h (朱晓燕等, 2004), 而 400 °C 加热 1h 后 似水锰矿变 成结晶度很差的水羟锰矿(萧绪琦等, 1997); 萧绪琦 等(1997)认为, 钙锰矿在 105 °C 和 400 °C 加热 1h 后 均无明显变化, 只是结晶度变差, 而王崇友等(1994) 的实验表明, 钙锰矿当其被加热到 100 °C 时, 它会失 去层间水变成钠水锰矿。刘淑琴等(1998) 对大量样 品的研究认为, 锰结核中的 1. 0nm 矿物相经过 110 °C 加热 2h 后有三种情况: ① 加热后 0. 7nm 衍 射峰生成, 1. 0nm 衍射峰变小; ③ 加热无 0. 7nm 衍 射峰生成, 1. 0nm 衍射峰变小; ③ 加热无 0. 7nm 衍 对人工合成的锰矿物相研究认为,似水锰矿和 水钠锰矿在常温或低于 85℃时可在一定的离子交 换溶液(含 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子)中实现 两矿物相互可逆转化(Luo et al., 1999); Mgtodorokite 在 300℃加热后 XRD 衍射峰无明显变 化,0.96nm 的衍射峰在 400℃加热后强度降低而在 500℃加热后 消失,160℃水热处理 24h 后 Mgbuserite 最终转换为 Mg-todorokite(Ching et al., 1999)。

2 中太平洋海山富钴结壳的热稳定性 与超结构研究

2.1 试验条件

在前人工作的基础上,我们研究了富钴结壳的 热稳定性。富钴结壳为 2001 年 DY-105-11 航次在 中太平洋海山区拖网获得的样品,主要位于 16°~ 20°N,149°~180°E,该区位于夏威夷海岭和马绍 尔一吉尔伯特群岛之间呈东西向延伸的威克—涅克 海脊之上,区内发育两组相交的断裂带,一组为东西 向,一组为北西向,其中东西向断裂带较为发育,山 顶位置约在水下 1400~1700m,取样平均水深 2500m 左右。锰结核(壳)大部分为砾状和结核状, 壳体呈黑色或黑褐色,表面较光滑,但有瘤状、葡 萄状或豆状突起,直径一般在 10cm 左右,按照富钴 结壳的天然构造轮廓,剥离出表层样品,用球磨机磨 碎后直接进行 XRD 实验,将其中的部分样品在马 福炉中 110℃加热 12h,马福炉升温速度约 2~ 3min/℃,热处理后的样品迅速进行 XRD 测试, 110℃加热后的部分样品在 400℃下继续热处理 12h 后迅速进行 XRD 测试,防止在空气中发生相变。

XRD 衍射采用日本理学 Rigaku D/max 2550-X 光 衍 射 仪,测 试 条 件 为: Cu 靶 K_α线,管电压 40kV,管电流 300mA,扫描速度:2θ 为 10°/min,扫 描范围 2θ 为 1°~70°,采用可变狭缝,步长 0.02°,连 续扫描。

2.2 试验结果和讨论

本文 XRD 衍射实验采用可变狭缝,目标衍射 峰集中在 20 为 1°~5°区间内。在此区间常伴有 X 射线散射的干扰,且在低角度区,受 XRD 衍射仪噪 声干扰较明显,背景值影响较大;同时富钴结壳样品 的结晶度差,导致衍射峰值强度很弱,可变狭缝衍射 图谱经能量校正后部分衍射图谱几乎难见主要衍射 峰,因此,为便于对比,我们对全部图谱均采用未经 能量校正后的图谱,经平滑,去本底后见图 2。 CA06 和 CA08 分别表示原始样品,CA08-1 和 CA06-1 表示进过 110℃,12h 热处理后的样品; CA08-4 和 CA06-4 表示 400℃,12h 热处理后的样 品。

图 2 中的 CA06 和 CA08 是两个富钴结壳样品 的 XRD 衍射曲线,CA06-1 和 CA08-1 它们经 110 ℃ 加热 12h 后的 XRD, 而 CA06-4 和 Ca08-4 是经 400 ℃加热 12h 后的 XRD。在这些衍射曲线中, 0.335nm 附近的衍射峰为石英的特征衍射峰,可以 作为系统强度的内标;0.32nm 附近的衍射峰可能 是钙 十字沸石或钠长石类矿物。在 0.242nm、 0.142nm 附近有两个明显的弥散峰,为水羟锰矿的



图 2 部分样品的 XRD 衍射图谱(曲线上的 d 值单位为 nm) Fig. 2 XRD patterns of some samples (d values on the curves are in nm)

特征衍射峰。

水羟锰矿(Vernadite)属于水钠锰矿族 (Birnessite)。该族矿物包括 Triclinic birnessite、 H⁺-birnessite、Acid birnessite 和 δ -MnO₂ (即 vernadite)。由于它们在自然界结晶较差,且经常相 伴产出,从 XRD 衍射曲线上将它们相互区分有一 定困难。Drits 等人(1997)给出了这些矿物人工合 成产物的 XRD 衍射谱。Vernadite 和该族其它矿物 的不同之处在于,它缺失了位于 0.72 nm 的(001) 峰和位于 0.35~0.36 nm 的(002)峰,代表性衍射 峰是位于 0.24 nm 的(211)峰和位于 0.14 nm 的 (021)峰。这一衍射特征表明, Vernadite 的结晶结 构在 c 轴方向上是无序的,尽管它和 Birnessite 族的 其它矿物一样,基本结构层均为[MnO₆]八面体层。 图 2 中 CA06 和 CA08 两样品的 XRD 衍射曲线与 Drits 等人(1997)和 Villalobos(2003)等人描述的 Vernadite 一致。

对 Vernadite 在 c 轴方向上无序结构的形成机 理和性质尚有不同认识。部分研究者认为,锰矿物 的结晶结构和它们的形成环境有关(Lei, et al., 1995)。如分布在大洋沉积物表面的锰结核在成因 上和 Mn/Fe 比值较高的孔隙水有关,因此[MnO₆] 八面体层携带的负电荷较高,倾向于形成 c 轴有序, 层间距接近1 nm 的锰矿物,如钙锰矿和似水锰矿 (Mellin and Lei, 1993); 直接从海水中沉淀的锰矿 物由于海水的 Mn/Fe 比值低,所形成的 [MnO₆]八 面体层携带的负电荷亦较低,因此倾向于形成 c 轴 无序的 Vernadite(Giovanoli,1980)。也有部分学者 认为 Vernadite 在 c 轴方向的无序结构和它的结晶 度有关。Villalobos等人(2003)通过扫描电镜和透 射电镜的观察,发现自然界的 Vernadite 多为微粒 集合体,单晶尺寸一般小于 100 nm,他们据此认为 Vernadite 缺乏底面衍射可能和结晶程度差有关。 这一看法难以解释两个现象,首先是 Vernadite 的 非底面衍射,它位于位于 0.24 nm 的(211)峰和位 于 0.14 nm 的(021)峰并不比同属于 Birnessite 族 的其它矿物弱;其次是 Vernadite 的超结构,本次工 作发现 Vernadite 在低角度区存在 d 值大于 2.0 nm 的衍射峰,表明沿 c 轴方向存在长程有序的超结构。 对更多样品的加热试验和 XRD 分析表明,超结构 现象在海山富钴结壳中十分常见(见表 1)。超结构 现象常见于粘土矿物,尤其是蒙皂石类矿物。蒙脱 石经过有机插层,或者是和其它粘土矿 物形成混层结构时,可以出现超结构(胡秀荣,

表 1 样品在低角度区的 XRD 衍射峰的 d 值

Table 1d value of XRD peak in low angle area

样品编号	室温	110°C	400°C
CA08	3.40nm	4.13nm	6.67nm
CA06	无	4.24nm	6.05nm
CA01-02	无	5.45nm	6.55nm
CA09-S	3.29nm	5.52nm	6.42nm
CAD25-1	3.13nm	5.45nm	6.35nm
CWD2-S2	2.54nm	5.52nm	6.58nm

2005)。但在加热到 110 ℃以上时,蒙脱石会转变成 伊利石(祁景玉,2003),使超结构衍射峰消失。尽管 富钴结壳中常含有蒙脱石,但在本次实验中样品未 经有机试剂处理,而且加热温度超过了蒙脱石一伊 利石转变温度,因此可以确认图 2 和表 1 中的超结 构衍射峰和蒙脱石无关。

Vernadite 自身亦存在能够形成超结构的内在 因素。它象蒙脱石一样具有层片状结晶结构,以 [MnO₆]八面体为基本结构层,层间充填了阳离子 和水分子。而且,Birnessite 族有两种不同对称型的 基本结构层:三斜对称的[MnO₆]八面体层由 Mn (W)和 Mn(III)组成,由 Mn(III)替代 Mn(W)造成 的负电荷被层间阳离子所补偿(Lanson et al., 2002);六方对称的结构层中不含 Mn(III),[MnO₆] 八面体层中含有 Mn 缺位造成的空穴,由此形成的 负电荷由层间阳离子和质子补偿(Silvester et al., 1997)。在一定条件下,这两种对称型的结构层可以 相互转化(Lanson et al., 2000)。

图 2 和表 1 所示的低角度区衍射峰,说明富钴 结壳极有可能是由两种不同对称型的结构层,即三 斜[MnO₆]八面体层和六方[MnO₆]八面体层堆叠 而成。当这两种层片无序排列时, Vernadite 即失去 以(001)、(002)为代表的底面衍射峰,但非底面衍射 峰基本不受影响;如果两种层片的排列具有某种周 期性或规律性,则可形成图2和表1所示的超结构 衍射峰。超结构衍射峰实质上反映了矿物结构层的 长程有序性。部分样品原先没有超结构衍射峰,但 在加热后出现该峰,可能是因为样品在空气中加热, 使三斜层片中的 Mn(Ⅲ)被氧化成 Mn(Ⅳ),从而转 变为六方层片,继而改变了它所在层片群的有序性。 加热不仅影响了超结构衍射峰的强度(见图 2),也 影响了它的位置。表1数据显示,随着加热温度的 升高,超结构衍射峰的 d 值随之增大,这一现象亦 可归因于三斜层片经加热氧化后发生了对称型的转 变,并影响了层片群的有序性。

考虑到 Vrnadite 中的两种对称型层片与八面 体中锰的价态有关,而矿物形成时介质的氧逸度是 影响变价元素价态的主要因素,据此可以认为,本次 工作所发现的 Vernadite 的超结构,在一定程度上 反映了海山富钴结壳沉淀时的环境变化。深海环境 变化所造成的锰结核、富钴结壳成分的周期性变化 已引起研究者的重视,并被看作是深层水团及全球 环境长周期变化的记录(韩喜球等,2001;武光海等, 2001)。

3 讨论

在前期对锰矿物相的研究中,我们通过水热试验,系统研究了锰结核、富钴结壳中锰矿物相的转变,确定了Buserite向Birnessite的转化温度,同时 查明Birnessite、Vernadite、Todorokite在常温下能 稳定存在(朱晓燕等,2004;韩杰等,2006)。在此研 究过程中,希望通过XRD衍射、透射电镜、电子衍 射等获得Vernadite,Todorokite等矿物的晶面参 数,未获成功;我们通过XRF定量确定了本次研究 的 30个富钴结壳中不同圈层Mn矿物相的价态,主 要为+4价锰的化合物,同样表明主矿物相为 Vernadite(韩杰等,2007)。

本次研究发现锰矿物的超结构并进行了尽可能 深入的研究,为大洋富钴结壳中锰矿物相的研究打 开了一扇新的大门,要详细研究富钴结壳中锰矿物 相的转变机理,变价元素相对含量在矿物层片尺度 上的变化,以及与之有关的矿物长程有序超结构是 否具有相同的地质意义,还有待于进一步工作的证 实。

4 结论

(1) 中太平洋海山富钴结壳主要由水羟锰矿组成,在 XRD 衍射图谱上,该矿物缺少(001)和(002) 底面衍射,其原因是水羟锰矿包含了两种对称型的 八面体层,及三斜对称的八面体层和六方对称的八 面体层。

(2) 部分样品中的水羟锰矿在低角度区具有 d >2.0 nm 的超结构衍射峰,它实质上反映了矿物结 构层的长程有序性,即两种层片的排列具有某种周 期性或规律性。

(3) 部分样品原先没有,但在加热后出现超结构衍射峰,可能是因为样品在空气中加热,使三斜层 片中的 Mn(Ⅲ)被氧化成 Mn(Ⅳ),从而转变为六方 层片,继而改变了它所在层片群的有序性。随着加 热温度的升高,超结构衍射峰的 d 值随之增大,这 一现象亦可归因于三斜层片经加热氧化后发生了对 称型的转变,并影响了层片群的有序性。

(4) 富钴结壳中水羟锰矿的超结构,在一定程 度上反映了矿物形成环境的变化。变价元素相对含 量在富钴结壳矿物层片尺度上的变化,应引起今后 工作的重视。

致谢:论文试验工作得到了浙江大学分析测试 中心吕光烈教授和胡秀荣博士的指导和帮助,浙江 大学材料系张孝彬教授和浙江大学地科系访问学者 张维睿教授对论文提供了宝贵建议,在此一并表示 谢意。

参考文献

- 冯旭文,钱江初,张培志.2003. 大洋多金属结核中1nm 锰矿相的相 变及其主要控制因素研究.矿物学报,23(2):109~114.
- 古元新.1996.直接法解超结构的改进.物理学报,45(11):1840~ 1846.
- 韩杰,武光海,叶瑛.2006. 大洋富钴结壳中底层洋流活动的地球化 学记录.矿床地质,25(5):620~628.
- 韩杰,叶瑛,沈忠悦.2004. 大洋锰结核在环境污染治理领域的应用. 环境污染与防治,26(4):272~274.
- 韩杰,叶瑛,张孟群,等. 2007. 普通 X 射线荧光光谱仪用于中太平 洋富钻结壳中锰价态的定量分析. 岩矿测试,录用待刊.
- 韩喜球,王惠群,方银霞,金翔龙,杨树锋.2001.东太平洋锰结核中叠 层石纹层周期信号的谱分析及其意义.地质学报,75(4):548 ~553.
- 胡秀荣.2005.我国主要矿区膨润土的结构、物化性质和应用研究:博 士学位论文.杭州:浙江大学.
- 金庆焕.1991.洋底新发现的固体矿产资源和西北太平洋构造的有关 问题.南样地质研究,3:1~8.
- 刘淑琴,潘家华.1998.对大洋多金属结核中Å锰矿物相的研究.地 球学报,19(3):288~297.
- 祁景玉.2003.X射线结构分析.上海:同济大学出版社.
- 沈步明.1995. 莱河矿的超结构和低温穆斯堡尔谱的对比研究. 地质 科学, 30(4): 374~383.
- 王崇友,金若谷,李家英,等.1994 微体生物与多金属结核的生物成 矿作用.北京:地质出版社.
- 武光海,周怀阳,杨树锋,陈汉林.2001.富钴结壳生长过程中铁锰氧 化物矿物组合的变化.矿物学报,21(2):137~143.
- 萧绪琦,郭立鹤,刘新波.1997.太平洋多金属结核中的锰矿物及其相变.矿物岩石学杂志,12(4):367~373.
- 叶瑛,沈忠悦,朱晓燕.以锰结核、富钴结壳为原料合成钙锰矿型分子 筛的方法.中国专利:ZL02110938.9.
- 朱而勤,王琦.海洋自生矿物.1988.北京:海洋出版社,1~97.
- 朱晓燕,叶瑛,沉忠悦,等.2004.由天然锰结核水热合成钙锰矿的实验研究.浙江大学学报(工学版),38(9):1231~1234.
- Burns R G, Burns V M. 1977, Mineralogy of manganese nodules. In: Glasby G P (ed), Marine Manganese Deposits, N. Y. Elsevier, 185~248.

- Ching S, Krukowska SK, Suib SL. 1999. A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides. Inorganica Chimica Acta, 294: 123~132.
- Drits V A, Silvester E, Gorshkov A I, Manceau A. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. Am. Mineral. 82: 946~961.
- Giovanoli R. 1980. Vernadite is random-stacked birnessite. Min. Dep. 15: 251~253.
- Lanson B, Drits V A, Silvester E, Manceau A. 2000. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH. Am. Mineral. 85: 826~838.
- Lanson B, Drits V A, Feng Q, Manceau A. 2002. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. Am. Mineral. 87: 1662~1671.
- Lei G, Bostrom K. 1995. Mineralogical on transition metal distribution in marine manganese nodules. Marine Geology, 123: 253~261.
- Luo J, Zhang Q H, Huang A, et al. 1999. Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Na-Buserite and Transformations

to Todorokites Incorporated with Various Metals. Inorg. Chem. , 38: $6106 \sim 6113$.

- Mellin T, Lei G. 1993. Stabilization of 10 -manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions. Marine Geology, 115: 67~83.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance . Proc Natl Acad. Sci., 96: 3447~3454.
- Silvester E, Manceau A, Drits V A. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. Am. Mineral. 82: 962~978.
- Villalobosi M, Toner B, Bargar J, Sposito G. 2003. Characterization of the manganese oxide produced by Pseudomonas putida strain MnB1. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (14): 2649~2662.
- Zhou H, Wang J Y, Chen X, et al. 1998. Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts. Microporous and Mesoporous, 21: $315 \sim 324$.

Super Structure of Vernadite in Co-Rich Manganese Crusts from the Middle Pacific Seamounts

YE Ying¹, HAN Jie^{1, 2}, WU Daidai¹, CHEN Xuegang¹, SHEN Zhongyue¹, WANG Buqing²

1) Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, 310027

2) Tarim Oilfield Company Exploration & Development Research Institute, Korla, Xinjiang, 841000

Abstract

Co-rich manganese crusts from the Middle Pacific Seamounts are composed mainly of vernadite which is in short of (001) and (002) basal spacing, for the reason that in its crystal structure there are two sorts of octahedral sheets, i. e., triclinic and hexagonal sheets, stacking together along c axis without ordering. Super structure defraction in low-angle area with a d value >2.0 nm is found in some samples. This is quite possibly related with certain kind of long-range ordering in vernadite, indicating periodical or regular arrangement of sheets with different symmetry. For the samples without super structure defraction, the peak appears after being heated in 110°C for 12 h. While heated in air, Mn (III) in triclinic sheet could be oxidized into Mn (IV). This may change the symmetry of the sheet and then the ordering of vernadite. It is believed that the super structure of vernadite is an indicator of its formation environment.

Key words: super structure; phase transformation; Co-rich crusts; Middle Pacific seamounts