

锰钾矿($K_xMn_{8-x}O_{16}$): 天然活性八面体分子筛(OMS-2)

鲁安怀 高翔 秦善 王长秋

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871. E-mail: ahlu@pku.edu.cn)

摘要 经重新鉴定, 确认湘潭锰矿床中大量产出锰钾矿($K_xMn_{8-x}O_{16}$). 其胶体沉积成因的单斜晶系锰钾矿中 MnO_2 含量在 90% 以上, K_2O 含量大于 3%, 含水量为 2.2%~3.1%, 类似于沸石含水量. 其晶胞常数 $a_0 = 0.9974\text{ nm}$, $b_0 = 0.2863\text{ nm}$, $c_0 = 0.9693\text{ nm}$, $\beta = 91.47^\circ$. 由 $[MnO_6]$ 八面体双链构成较大的假四方孔道孔径为 $0.462\text{ nm} \times 0.466\text{ nm}$, 并由 K^+ 充填在其中. 锰钾矿中大多数锰为 Mn^{4+} , 少量 Mn^{3+} 替代 Mn^{4+} 与孔道中 K^+ 离子数相匹配. 这不仅改变了近一个世纪对于该锰矿床氧化型矿石矿物组成的认识, 更重要的是在自然界中发现了丰富的活性八面体分子筛(OMS-2)的矿物资源.

关键词 锰钾矿 天然八面体分子筛 湘潭锰矿

当前有关开发利用锰钾矿型八面体分子筛的研究是继 20 世纪大规模开发利用沸石型四面体分子筛的研究之后又一崭新的分子筛研究领域. 自 1932 年在自然界中发现锰钾矿^[1]与 1942 年锰钾矿被正式命名^[2]以来, 以含钾为特征的呈隐晶质集合体的锰氧化物矿物——锰钾矿在自然界中尚未见有规模产出的报道. Randall^[3]总结认为, 在一些红壤层中锰钾矿是锰氧化物的主要物相^[4~7], 常常由自生沉积作用形成^[6]. 在风化的超基性岩^[8]、火山灰^[9]、大理岩^[10]以及古风化壳^[11]中有锰钾矿出现. 在我国南方一些氧化型锰矿床中也有产出^[12]. 但在这些产地中锰钾矿只是零星产出. 20 世纪 80 年代以来, 国际上开展了人工合成锰钾矿实验研究^[13]. 锰钾矿的理想晶体化学式为 $K_xMn_{8-x}O_{16}$, 其中 x 介于 0.2~1.0 之间^[14,15]. 通常将具有由 $[MnO_6]$ 八面体共边组成双链的 2×2 孔道结构的锰钾矿称为八面体分子筛-2 型(OMS-2), 而将具有 $[MnO_6]$ 八面体共边组成三链的 3×3 孔道结构的钡镁锰矿称为八面体分子筛-1 型(OMS-1)^[15,16~19]. 实验结果表明从锰钾矿(OMS-2)中可释放出氧的数量要大于从钡镁锰矿(OMS-1)中释放出氧的数量^[19], 即锰钾矿(OMS-2)活性强于钡镁锰矿(OMS-1)活性. 因此锰钾矿(OMS-2)具有典型的活性八面体分子筛功能, 在离子交换材料、电池材料、核废料固定材料与催化材料^[20]以及环境材料等方面具有重要的应用前景.

自然界中钡镁锰矿(OMS-1)之所以备受关注是因为在海洋锰结核中蕴藏有巨大储量^[19]. 本文报道天然锰钾矿(OMS-2)在我国南方大型锰矿床氧化带中由于被重新鉴定后产出量大为增加, 为进一步开

发利用其八面体分子筛活性奠定了一定的矿物资源基础.

1 产出背景

以湖南省湘潭锰矿为代表的锰矿资源在我国南方十分丰富, 其中氧化锰矿带沿北纬 23° 东西长 1500 km, 南北宽 220 km 范围分布, 氧化深度为 50~60 m^[21]. 湘潭锰矿发现于 1913 年, 矿区面积 35 km², 矿体规模大, 矿石质量好. 湘潭锰矿原生碳酸锰与次生氧化锰属同一成矿层, 其顶板为黑板岩与页岩, 底板为砂岩. 原生碳酸锰经地下裂隙渗透水的作用而渐变氧化为次生氧化锰, 深达 40~50 m. 本次工作中锰钾矿样品除湘潭锰矿粗加工生产出售的开采于不同矿区的氧化锰型产品外, 还采自能够代表湘潭锰矿氧化型矿石类型的寒婆塘矿区. 湘潭锰矿自开采以来, 其氧化型矿石组成一直被认为是软锰矿、硬锰矿和偏锰酸矿等^[22,23].

2 结果与讨论

湘潭锰矿寒婆塘矿区产出的锰钾矿结晶颗粒细小, 单晶自形程度低, 隐晶质集合体呈皮壳状、钟乳状、肾状、葡萄状和角砾状等, 具有明显的胶体沉积成因特征. 其风化表面呈暗黑色, 新鲜面呈钢灰色至蓝灰色, 横断面呈同心环状, 条痕褐黑色, 硬度 6~7, 反射多色性微弱.

利用日本电子公司 JOEL 生产的 JCSA-733 型电子探针针对寒婆塘矿区锰钾矿进行化学成分, 测试实验束斑直径为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 误差为 2%, 分析结果见表 1. 锰

表 1 湘潭锰矿中锰钾矿化学成分(%)^{a)}

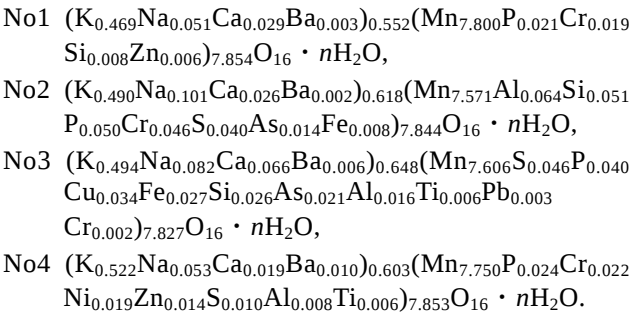
编号	MnO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
No1	93.65	3.05	0.22	0.22	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	0.21	0.21
No2	91.19	3.19	0.43	0.20	0.03	0.42	0.46	0.09	0.00	0.49	0.49
No3	91.17	3.21	0.35	0.51	0.14	0.21	0.11	0.30	0.00	0.01	0.40
No4	91.89	3.35	0.22	0.15	0.21	0.00	0.06	0.00	0.00	0.24	0.23
编号	TiO ₂	SO ₃	CuO	PbO	ZnO	CdO	HgO	AsO	CoO	NiO	总和
No1	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.80
No2	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.18	0.00	0.00	97.61
No3	0.08	0.50	0.37	0.09	0.00	0.00	0.00	0.26	0.01	0.00	97.72
No4	0.07	0.11	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	96.89

a) 中国地质大学(北京)电子探针室测定. No1, No2 以及 No3, No4 分别是两个锰钾矿颗粒中心和边部化学成分

钾矿样品中 MnO₂ 含量在 90%以上, K₂O 含量大于 3%, 含少量 Na₂O, CaO, BaO 等, Fe, Al, Si, Ti, P, S 等含量较低. Cr, Hg, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Co, Ni 等有毒有害元素含量极少. 总量不足 100%, 具有 2.2%~3.1%的类似于沸石的含水量. 锰钾矿中含水在前人工作中也有报道^[11]. 同一锰钾矿颗粒中部与边部化学成分变化不大, 表明均一性较好.

锰钾矿结构中大孔道由 K⁺充填, 大多数 Mn 为 Mn⁴⁺, 由于晶格占位方面原因, 离子半径较小的 Mn³⁺与 Mn²⁺相比更易于进入锰钾矿结构中^[24,25], 少量 Mn³⁺替代 Mn⁴⁺与孔道中 K⁺离子数相匹配. 湘潭锰矿中天然锰钾矿出现 K, 表明锰钾矿 Mn 位中存在 Mn³⁺. Mn 位中阳离子数总和不足 8, 显然存在阳离子空位缺陷. 锰钾矿中 Mn³⁺与空位缺陷的存在均有利于其活性的增强.

湘潭锰矿中锰钾矿晶体化学式如下:



利用 RIGAKU, D-MAX 2400 series 型和 D/max rA 型 X 射线粉晶衍射仪, 分别对矿山粗加工产品锰钾矿和寒婆塘矿区产出锰钾矿进行测试. 测试条件均为: Cu Kα, 管压 40 kV, 扫描速度为 2.0°/min, 步长 0.02°, DS = 1°, RS = 1°. 其中前者管流 120 mA, 扫描范围 3.0°~65.0°, 狭缝 RS = 0.15 mm, 后者管流 80 mA, 扫描范围 3.0°~70.0°, 狭缝 RS = 0.16 mm. 将

分析结果与 PDF 卡标准锰钾矿衍射数据进行对比, 如表 2 所示.

物相分析结果表明, 无论是开采于不同矿区的矿山粗加工生产的随机性样品, 还是采自寒婆塘矿区的定位性样品, 一致反映湘潭锰矿中锰钾矿与 PDF 卡标准单斜锰钾矿衍射数据较为接近, 尤其与 *d* 值为 2.40 的单斜锰钾矿最强特征峰十分吻合. 两个锰钾矿样品中白云石、石英与伊利石含量甚少.

本次实验应用粉末衍射数据指标化的 Pirum 软件对潭锰矿中锰钾矿晶胞常数进行修正. 实验观测峰为 23 条, 修正计算峰为 31 条, 其中有 20 条观测峰的指标化与计算峰一致, 且其 $\sin 2\theta_{hkl}$ 的观测值和计算值之间的误差均小于 0.0005. 得到湘潭锰矿中天然锰钾矿晶胞常数为: $a_0 = 0.9974$ nm, $b_0 = 0.2863$ nm, $c_0 = 0.9693$ nm, $\beta = 91.47^\circ$, $V = 276.66 \times 10^{-3}$ nm³.

对潭锰矿中单斜晶系天然锰钾矿晶体结构的模拟见图 1. 其中存在两种孔道类型, 一种是原始四方孔道, 计算其孔径为 0.275 nm × 0.275 nm. 另一种是由 [MnO₆] 八面体双链构成较大的假四方孔道, 计算其孔径为 0.462 nm × 0.466 nm. 与人工合成的四方晶系锰钾矿中两种孔道孔径 0.278 nm × 0.278 nm 和 0.471 nm × 0.471 nm 相比^[15], 潭锰矿中单斜晶系锰钾矿孔道孔径略有减小.

我国南方十分丰富的氧化锰矿资源主要沿北纬 23 带状分布, 带内氧化深度大, 锰矿石品位富, 矿床规模大^[21]. 位于该带的湘潭锰矿原生碳酸锰向次生氧化锰的氧化过程, 实质上是锰从低价态向高价态的转变过程, 即原生菱锰矿 MnCO₃ 分解为方锰矿 MnO 和 CO₂, 氧逸度较高时方锰矿则氧化为黑锰矿 Mn₃O₄, 黑锰矿可氧化为水锰矿 MnOOH. 随着氧逸度进一步增加, 水锰矿不能稳定存在而依下列顺序

表 2 湘潭锰矿中锰钾矿与 PDF 卡标准单斜锰钾矿衍射数据的对比^{a)}

序号	矿山产品		寒婆塘矿区		标准单斜锰钾矿 ^{c)}		
	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	hkl
1	6.997	65	7.025	41	7.007 ^{b)}	30	10 $\bar{1}$
2	4.935	49	4.933	33	4.977 ^{b)}	28	200
3	3.484	15	3.507	10	3.485 ^{b)}	32	004
4	3.123	61	3.132	39	3.122 ^{b)}	51	301
5	2.493	17	2.464	80	2.485	12	400
6	2.401	100	2.400	100	2.400 ^{b)}	100	211
7	2.334	18	2.349	38	2.332	5	30 $\bar{3}$
8	2.203	17	2.225	12	2.225	2	40 $\bar{2}$
9	2.157	31	2.142	40	2.158 ^{b)}	21	310
10	1.836	27	1.832	17	1.840 ^{b)}	12	411
11	1.821	24			1.825	13	11 $\bar{4}$
12	1.654	13	1.650	50	1.657 ^{b)}	25	600
13	1.642	14	1.643	48	1.632	2	41 $\bar{3}$
14	1.623	14			1.625	2	31 $\bar{4}$
15	1.605	9			1.607	1	015
16	1.543	32	1.545	17	1.543 ^{b)}	16	512
17			1.426	24	1.422	3	611

a) 矿山产品样品由中国科学院地质与地球物理所 X 光室测定; 寒婆塘矿区样品由北京大学化学系 X 光室测定; b) 为单斜锰钾矿特征谱线

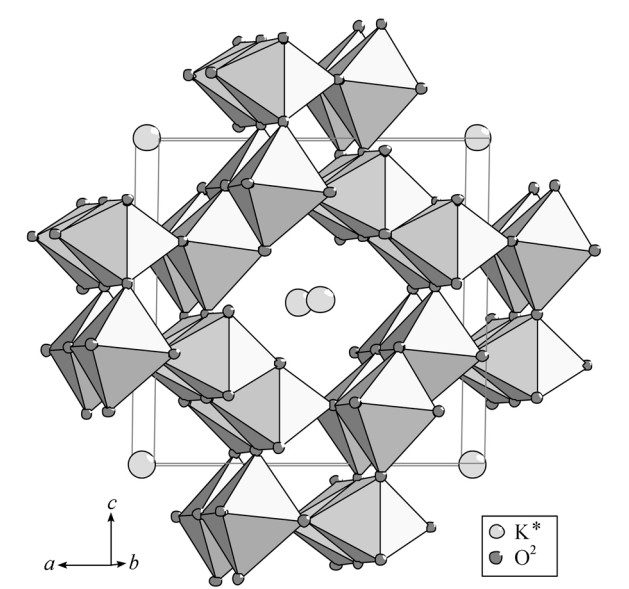


图 1 湘潭锰矿中锰钾矿晶体结构沿 *b* 轴方向 Mn-O 八面体所构成的孔道特征

逐渐发生变化: 水锰矿→钠水锰矿→恩苏塔矿→软锰矿。在表生环境中软锰矿是稳定的 MnO₂ 相。当形成环境中钾的浓度较高时, 锰钾矿将取代软锰矿而成为稳定相^[26]。

综上所述, 湘潭锰矿氧化型矿石中矿石矿物主要是锰钾矿, 而不是过去所误认为的硬锰矿和软锰

矿。在我国南方北纬 23°带内氧化型锰矿中, 寻找锰钾矿资源将是今后需要进一步开展的研究工作, 有望获得极为丰富的锰钾矿资源储量。

3 结论

长期以来一直认为湘潭锰矿中由原生矿石碳酸锰的次生氧化而形成的氧化型锰矿石主要由硬锰矿和软锰矿组成, 本研究认为这些硬锰矿和软锰矿实际上是单斜锰钾矿。这不仅改变了近一个世纪对于该锰矿床氧化型矿石矿物组成的认识, 更重要的是在我国南方地区发现了丰富的活性八面体分子筛的矿物资源锰钾矿。

天然锰钾矿晶体结构中由 Mn-O 八面体构建的良好孔道及孔道中 K⁺等矿物学特征, 类似于大家所熟知的天然沸石晶体结构中由 Si-O 四面体构建的良好孔道及孔道中 Na⁺和 Ca²⁺等并已取得广泛利用的矿物学特征。天然锰钾矿与天然沸石相比, 孔径大小接近, 如锰钾矿的孔径为 0.46 nm, 大多数沸石的孔径在 0.23~0.52 nm 之间。与沸石孔道内 Na⁺和 Ca²⁺离子相似, 锰钾矿孔道内 K⁺离子可与性质相近的离子发生交换作用。然而锰钾矿的更大优势在于其含有变价元素 Mn 及可释放出元素 O 而表现出良好的氧化还原性。锰钾矿 (OMS-2) 活性又强于钡镁锰矿 (OMS-1) 活性, 使得锰钾矿成为真正意义上的活性八

面体分子筛.

当前国际上对合成锰钾矿活性八面体分子筛在环保领域中的应用研究备受关注. 相信随着天然锰钾矿活性八面体分子筛在我国南方自然界中大量发现, 可以期待有关对锰钾矿八面体分子筛有效用途的深入开发与在全球寻找更多的锰钾矿资源将会成为矿物学工作者又一项新的研究任务. 天然锰钾矿八面体分子筛与天然沸石四面体分子筛有着极其相似的发展历史, 也正因为如此, 有理由认为有着极为类似的发展前景.

致谢 本工作受国家重点基础研究发展规划前期研究专项(2001CCA02400)和国家自然科学基金(批准号: 49972017)资助.

参 考 文 献

1 Ramsdell L S. An X-ray Study of Psilomelane and Wad. *Am Mineral*, 1932, 17: 143~149

2 Richmond W E, Fleischer M. Cryptomelane, a new name for the commonest of the "Psilomelane" minerals. *Am Mineral*, 1942, 27: 607~613

3 Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V. An Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Investigation of Cadmium Sorption on Cryptomelane (KMn₈O₁₆). *Chemical Geology*, 1998, 151: 95~106

4 Parc S, Nahon D, Tardy Y, et al. Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite, birnessite, and lothiophorite based on natural lateritic weathering sequences. *Am Mineral*, 1989, 74: 466~475

5 Ostwald J. Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian continent. *Econ Geol Bull Soc Econ Geol*, 1992, 87: 1237~1252

6 Vasconcelos P M, Renne P R, Brimhall G H, et al. Direct dating of weathering phenomena by ⁴⁰Ar/³⁹Ar and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 1635~1665

7 Ruffet G, Innocent C, Michard A, et al. A geochronological ⁴⁰Ar/³⁹Ar and ⁸⁷Rb/⁸⁷Sr study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2219~2232

8 Llorca S, Monchoux P. Supergene cobalt minerals from New Caledonia. *Canadian Mineral*, 1991, 29: 149~161

9 Carlos B A, Chipera S J, Bish D L, et al. Fracture-lining manganese oxide minerals in silicic tuff, Yucca Mountain, Nevada. *USA Chem Geol*, 1993, 107: 47~69

10 Nimfopoulos M K, Patrick R A D. Mineralogical and textural evolution of the economic manganese mineralization in Western Rhodpe Massif. *Greece Mineral Mag*, 1991, 55: 423~434

11 李建威, Vasconcelos P M, 张均. 锰氧化物的氩去气行为: 来自 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 激光阶段加热分析的证据. *科学通报*, 2002, 47(14): 1050~1058

12 姚敬勋, 王六明, 苏长国, 等. 扬子地台南缘及其邻区锰矿研究. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 1~237

13 Shen Y F, Zerger R P, DeGuzman R N, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization, and applications. *Science*, 1993, 260: 511~515

14 Mukherjee B. X-ray study of psilomelane and cryptomelane. *Mineral Mag*, 1959, 32: 166~171

15 Vicat J, Fanchon E, Strobel P, et al. The structure of K_{1.33}Mn₈O₁₆ and cation odering in hollandite-Type structure. *Acta Cryst*, 1986, B42: 162~167

16 Strobel P, Vicat J, Qui D T. Thermal and Physical Properties of Hollandite-Type K_{1.33}Mn₈O₁₆ and (K, H₃O)_xMn₈O₁₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 55: 67~73

17 Turner S, Buseck P R. Manganese oxide tunnel structure and their intergrowth. *Science*, 1979, 203: 456~458

18 Turner S, Buseck P R. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, 1981, 212: 1024~1027

19 Yin Y G, Xu W Q, DeGuzman R, et al. Studies of Stability and Reactivity Cryptomelane-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves. *Inorg Chem*, 1994, 33: 4384~4389

20 Luo J, Zhang Q H, Huang A M, et al. Total Oxidation of Volatile Organic Compounds with Hydrophobic Cryptomelane-type Octahedral Molecular Sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35-36: 209~217

21 王永基. 中国北纬 23°带氧化锰矿. 见: 中国地质学会 80 周年学术文集. 北京: 地质出版社, 2002. 325~329

22 《中国矿业发现史·湖南卷》编委会. 中国矿业发现史(湖南卷). 北京: 地质出版社, 1996. 1~281

23 《中国矿床》编委会. 中国矿床(中册). 北京: 地质出版社, 1994. 480~552

24 Post J E, Von Dreele R B, Buseck P R. Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure refinements of Hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Cryst*, 1982, B38: 1056~1065

25 Hypolito R, Valarelli J V, Giovanoli R, et al. Gibbs free energy of formation of synthetic cryptomelane. *Chimia*, 1984, 38: 427~428

26 Bricker O P. Some Stability Relations in the System Mn-O-H₂O at 20 °C and one atmosphere total pressure. *Am Min*, 1965, 50: 1296~1354

(2002-12-02 收稿, 2002-12-31 收修改稿)