中国科学(B辑)
第25卷 第7期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1995年7月

太平洋北部洋底锰结核中的纳米固体研究*

——矿物中的纳米固体及其应用前景

施倪承 马喆生 何万中
(中国地质大学X光实验室,北京 100083)

罗济民
(冶金工业部长沙矿冶研究院,长沙 410012)

摘要 对中太平洋北部洋底锰结核进行了结构和粒度研究表明:除具有微米以上量级的结晶粒度的1埃和7埃水锰矿及δ-MnO_2等锰矿物外,存在着大量的结晶粒度属于纳米量级的多物相固体.化学分析、透射电子显微镜、Mössbauer 谱及差热分析表明它们主要是铁的氢氧化物,具有短程的类似于针铁矿及纤铁矿的有序结构.X射线小角散射确定其粒度分布峰值为5~10 nm,从而确认了矿物中纳米固体的存在.

关键词 纳米固体 锰结核 纳米矿物学

当前纳米固体的研究已成为冶金、材料、生物各学科的热点.固体物质的粒度进入纳米量级时,电、声、光、磁学等特性发生急剧改变,其中某些优异特性是传统固体无法比拟的.但就目前的技术水平,无论用物理或化学方法要想获得工业量级的纳米固体仍存在巨大的困难.

纳米科技的兴起激起了我们结晶矿物学者在自然界发现纳米固体的探索热情.为此我们研究了大洋底部锰结核的各种矿物学测试数据[1~3].尤其是对中太平洋北部洋底锰结核进行了矿物学数据的测试和研究,确认了矿物中纳米固体的存在.

1 样品的分析

供本次研究的洋底锰结核是由我国向阳红16号船于1983年采自中太平洋北部西经167~178°,北纬7~13°之间.锰结核为黑色,直径2~4 cm,多为球状、椭球状、葡萄状、草莓状、土状等构造.有关对该区部分站位的锰结核的化学成分多元素分析见表1.

上述化学成分是指各样品为不同粒度混合在一起的整体样品而言,为了查明锰结核中纳米量级的固体的化学成分特点,我们对该区相当于M10站位的粉末样品进行了纳米级微粒的提取工作.方法是先将粉末样品在玛瑙乳钵中均匀磨细,然后将样品倒入装满高纯蒸馏水的量筒中自然沉降,沉降72 h后将不沉物取出,进行了多元素化学分析,其结果为(重量百分比):Si 16.12; Fe 6.66; Al 5.62; Mn 9.32(未进行烧失量计算).根据这个分析结果,可以认为

1994-03-30收稿, 1994-08-31收修改稿
*国家自然科学基金资助项目

表 1　中太平洋北部部分站位锰结核的化学成分

站号	组分(重量百分比)									
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	V	SiO_2	Al_2O_3
M10	19.69	12.83	0.34	0.54	0.39	0.05	0.037	0.24	12.58	4.55
M12	25.66	5.85	0.16	1.79	1.13	0.12	0.072	0.045	14.32	5.62
M15	10.87	7.53	0.16	0.45	0.33	0.05	0.027	0.024	28.19	9.15
M20	18.48	14.76	0.41	0.40	0.23	0.06	0.036	0.067	14.52	4.18
M21	18.10	14.47	0.35	0.42	0.23	0.06	0.037	0.056	15.44	4.55
M6	20.08	13.01	0.30	0.61	0.49	0.07	0.050	0.062	12.78	4.42
各大洋锰结核平均成分[1]	16.174	15.608	0.299	0.489	0.256	0.071	0.041	0.056		

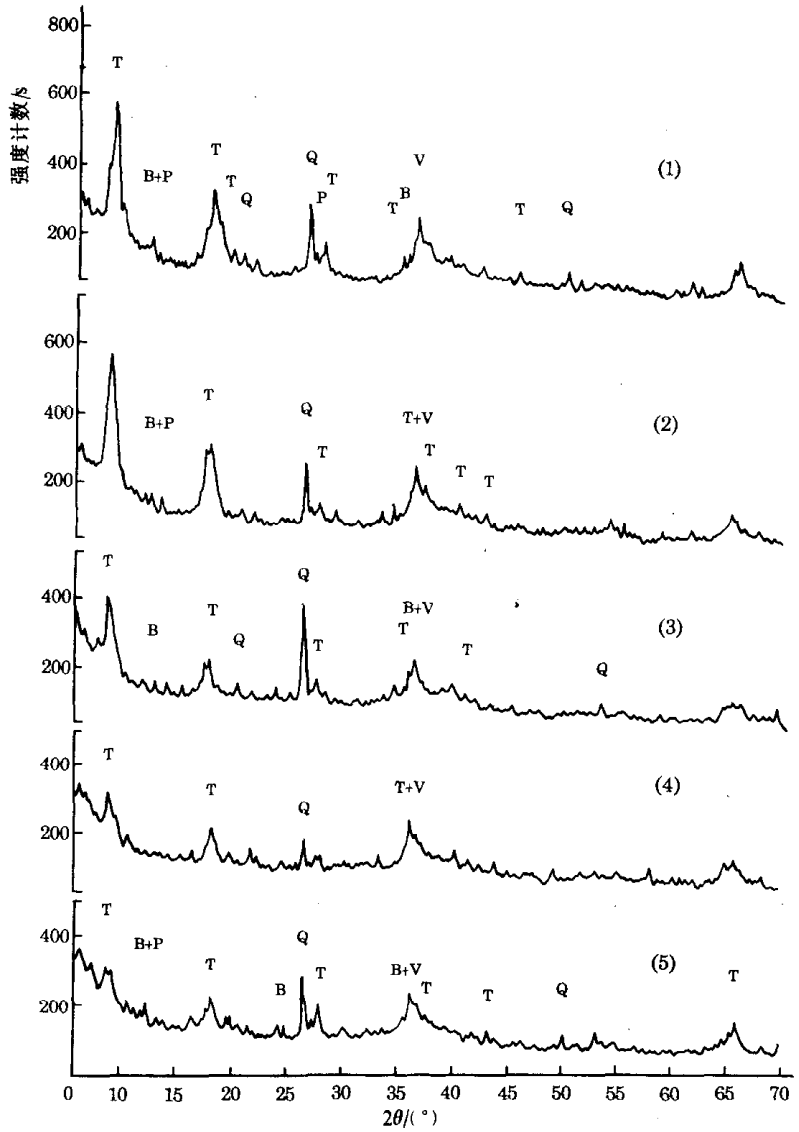


图 1　各类锰结核的粉晶 X 射线衍射图

(1)草莓状(r 型)锰结核的外壳，(2)一面光滑，另一面为草莓状(s+r 型)锰结核的 r 面外壳，(3)(r+s)型锰结核的 s 面外壳，(4)表面光滑(s 型)锰结核的外壳，(5)s 型锰结核的锰铁氧化物内核；T —— 10 埃水锰矿，B —— 7 埃水锰矿，P —— 钙(钠)交沸石，V —— δ-MnO_2，Q —— 石英

锰结核中的纳米固体除铁锰氧化物外，还存在有硅酸盐等物相成分，这也可由下面叙述的X射线粉末衍射得到证实.

对中太平洋北部洋底锰结核进行了大量的常规X射线粉末衍射(图1). 实验证明，锰结核各壳层中的锰的物相主要为10埃水锰矿、7埃水锰矿及δ-MnO_2，这与许多学者的研究结果完全一致[2~4]. 此外石英、长石、层状硅酸盐等矿物在图谱中有所显示，未见任何铁的氧化物或氢氧化物的衍射谱线.

SAMPLE NAME: M10
TARGET: Cu
VOL and CUR: 50 kV 80 mA
SLITS: DS 1 RS .15 SS 1
SCAN SPEED: .02DEG/MIN
OPERATOR: Rigaku

DATE: 1992-06-15
SMOOTHING No.: 15
THRESH. INTEN.: 125 CPS
and DERIV.: 0 CPS/(DEG*DEG)
WIDTH: .12 DEG
B. G. REDUCTION: NO EXECUTION

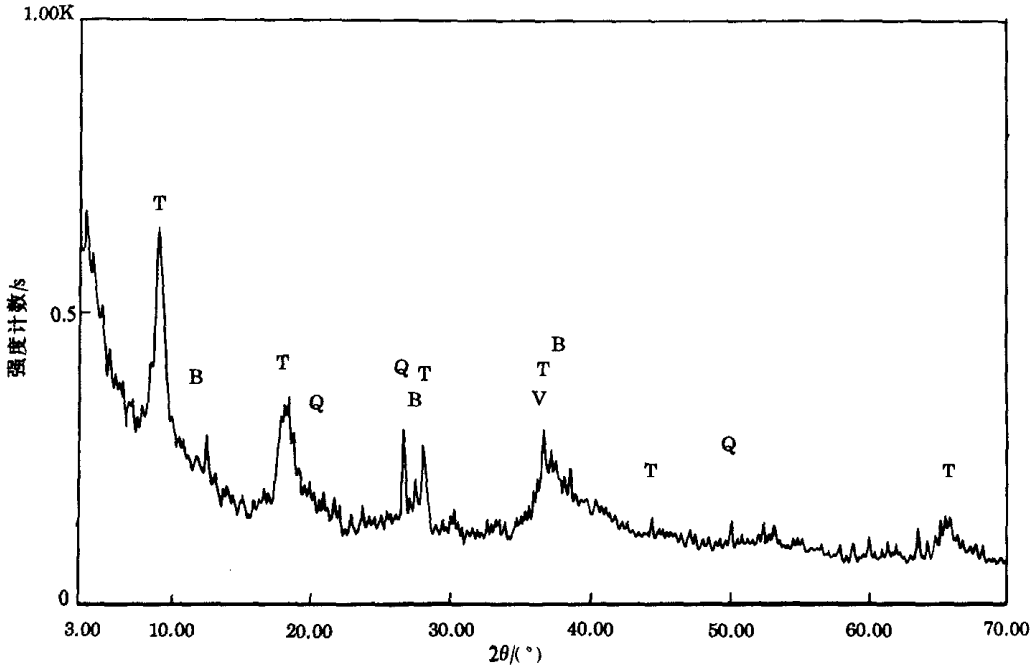


图2 中太平洋锰结核(M10)的X射线粉末衍射图谱
图中符号同图1

为了寻找样品中结晶程度差的物相，尤其是为了解决铁的赋存状态问题，我们用高功率X射线衍射仪(12 kW，日本理学电机 Dmax-RC 型)对M10样品进行了2θ角从3°到70°的不同速度的扫描(扫描速度分别为2°/min, 4°/min, 6°/min). 得出的衍射图谱几乎是相同的，扫描速度为6°/min的X射线粉末衍射图谱如图2所示.

对图谱进行了细致的研究和分析，肯定的事实是仍未见任何铁的氧化物的衍射谱线. 值得注意的是，图谱背底很高，且0.245 nm及0.143 nm处峰宽且弥散，这可能与大量细粒级物相存在有关.

对各类样品的差热分析如图3所示. 表明在370～390℃范围有较强的吸热谷，在440～465℃范围内有弱放热峰. 它们分别与针铁矿(α-FeOOH)的吸热谷及纤铁矿

(γ-FeOOH)的放热峰相对应.

进行了透射电子显微镜(Philips EM420)下的大量观察. 观察表明,除在亚微米区可见粒度在 200～1 000 nm 的 10 埃及 7 埃水锰矿外,更多的(约占矿物总量的 70%)是粒度在几个 nm 至 100 nm 之间的呈绒毛状、针柱状的固体,如图 4(a)所示,其相应的选区电子衍射图(图 4(b))上的衍射环非常弥散,说明由于其粒度细小而导致结晶度很低. 而结晶稍好的,如照片(图 4(c))上可见到呈针柱状长度小于 100 nm 的矿物,相应的衍射图(图 4(d))上显示部分环带比较清晰,但仍有宽化现象. 这些细小的结晶物主要是铁的氧化物,含水的铁的氢氧化物(FeOOH, xH_2O)及 δ-MnO_2 组成(表 2). 与 Gallagher 等的透射电子显微镜分析资料有相似结论. 认为主要是含水的铁的氢氧化物,其中 FeOOH 绝大多数粒度在 3～6 nm,少数在 10～45 nm 之间.

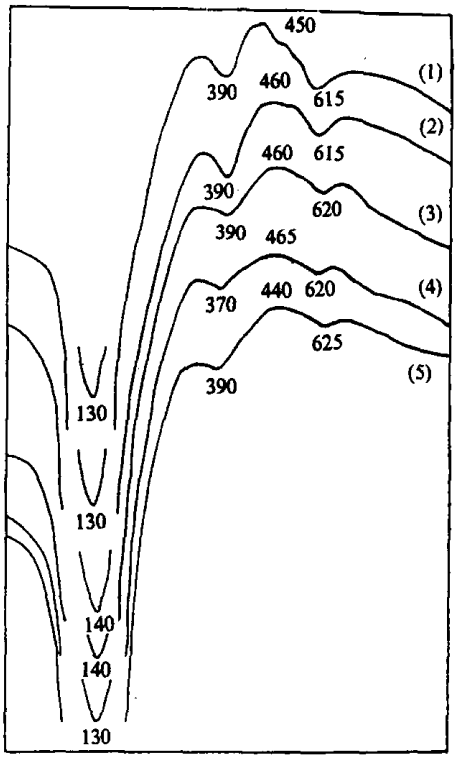


图 3　中太平洋北部各类锰结核的差热图谱

温度单位: ℃;样品(1)～(5)与图 1 相同

样品的 Mössbauer 谱分析(图 5)证明,锰结核中的主要铁物相为 FeOOH(不能区分是 α 相还是 γ 相). 该铁矿物物相不存在磁畴,因此可以确定其粒度范围在数十纳米量级以下. 据 Glasby[8] 由 Mössbauer 谱按针铁矿进行计算,平均粒径为 9～20 nm.

为进一步确定样品中结晶粒度的分布,我们采用 X 射线小角散射分析,测定了 M10 号样品的锰结核中纳米固体的粒度分布,实验在日本理学 3014 型 X 射线衍射光谱仪上进行,Kratky 狭缝系统,闪烁计数管,CoKα 射线源,管压 35 kV,管流 30 mA. 仪器经过了严格的零点校正,SAXS 散射强度进行了本底扣除校正. 采用分割分布函数法计算,实验结果如图 6 所示.

由图 6 的粒度分布曲线可知,样品粒度分布的峰值在 5～10 nm 左右. 尽管该样品是以铁锰结核及氢氧化物为主的多相体系(由于其粒度达

表 2　图 4 中纳米固体的 SAED 分析数据与常见铁锰矿物的 X 射线衍射数据比较[a)]

名　称	d 值(单位: 0.1 nm)和相对强度							
图 4(b)	2.52(强)	1.635(弥散)						
图 4(d)	2.65(很强)	2.12(很强)	1.73(很弱)	1.69(强)	1.22(弱)	1.05(较弱)	0.96(弱)	0.87(较弱)
铁的氧化物	2.50(中)	2.21(中弱)	1.96(弱)	1.72(很弱)	1.51(中弱)	1.68(中)		
含水铁的氢氧化物	2.52(很强)	2.25(强)	1.97(强)	1.72(强)	1.48(很强)			
含水铁的氢氧化物	2.54(强)	2.47(中)	2.24(中强)	1.98(中弥)	1.725(弱)	1.515(中弱)	1.48(中)	
含水铁的氢氧化物	2.54							
针铁矿(α-FeOOH)	4.18(10)	2.69(8)	2.49(9)	2.19(5)	1.722(7)	1.556(6)	1.511(4)	1.455(5)
纤铁矿(γ-FeOOH)	6.26(100)	3.29(90)	2.47(80)	1.937(70)	1.732(40)	1.524(40)	1.367(30)	1.075(40)
δ-MnO_2	2.43(宽)	1.42(宽)						
7 埃水锰矿	7.24(强)	4.55(中弱)	2.46(中)	1.424(中弱)				
10 埃水锰矿	9.80(100)	4.81(75)	2.45(55)	2.40(50)	2.13(25)	1.77(15)	1.53(35)	1.42(35)

a) 数据引自文献[7, 8]

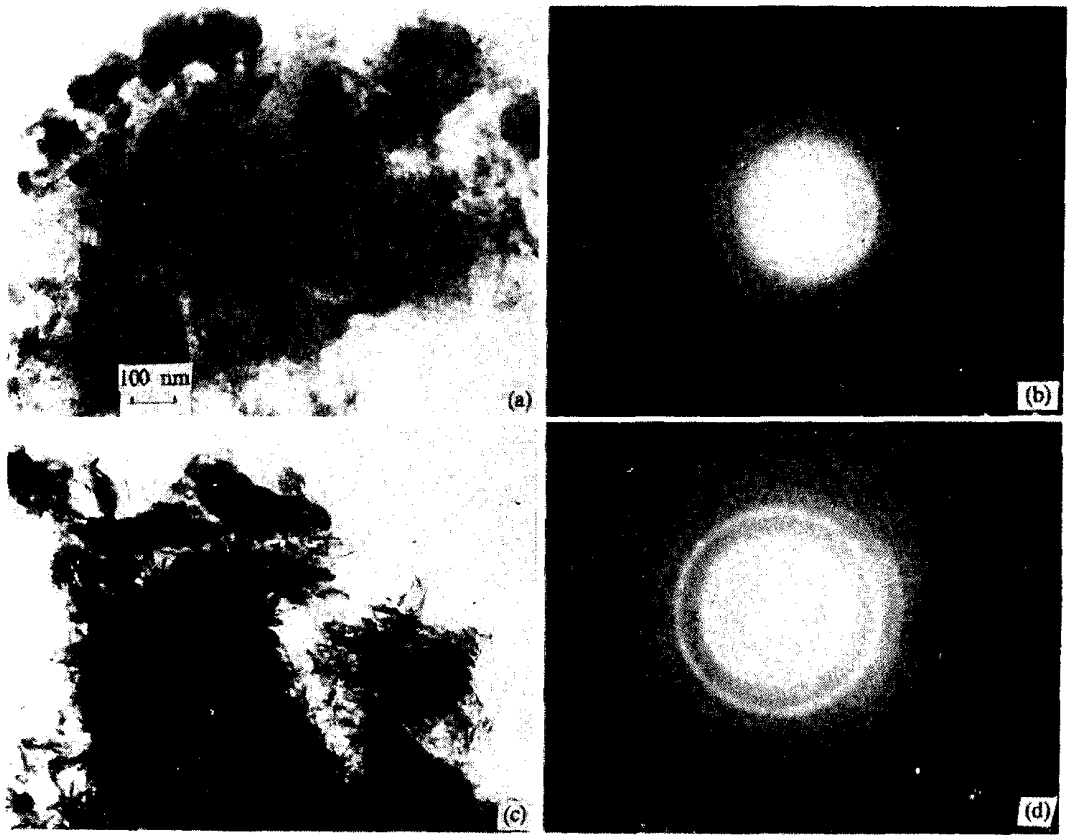


图 4 透射电子显微镜图象

(a) 粒径在几十纳米以下的铁锰矿物呈绒毛状、针柱状、不规则状相互交生(明场，×51 000)；(b)照片(a)相应的选区电子衍射图，衍射环弥散，说明结晶程度差(100 kV，L=400 mm)；(c)针柱状与不规则状铁锰矿物紧密交生，针柱状矿物长度多在 100 nm 以下，宽度多在 20 nm 以下(明场，×86 000)；(d)与(c)相应的选区电子衍射图(100 kV，L=400 mm)

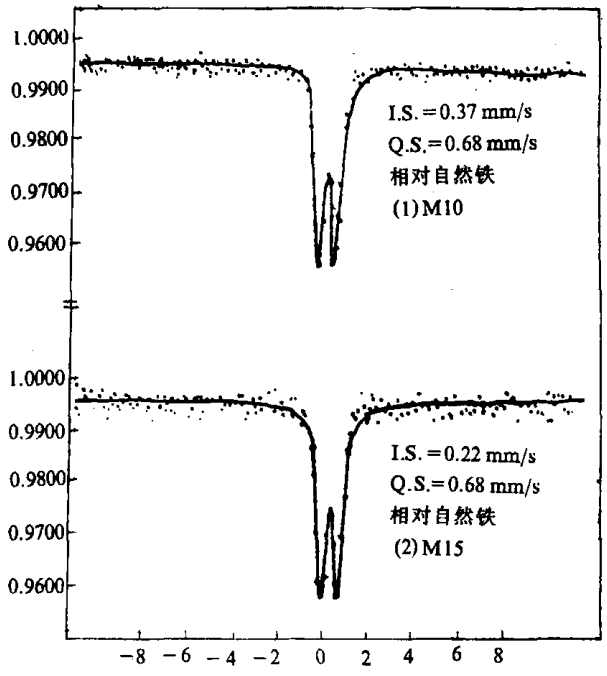


图 5 锰结核中 FeOOH 的 Mössbauer谱

D/nm	WW	%
1～5	8.068 673 13E−05	52.6
5～9	2.002 742 54E−05	13
9～18	9.920 332 91E−06	14.5
18～30	3.220 820 94E−06	6.3
30～48	2.708 953 12E−06	7.9
48～73	2.714 130 01E−07	1.1
73～100	1.025 871 94E−06	4.5
平均数	D=13.6 nm	

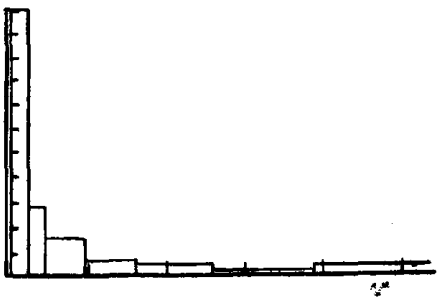


图 6 M10号样品中纳米固体的粒度分布图

纳米量级，因此采用现有的矿物分离方法无法获得单独物相)，但粒度分布曲线表明洋底锰结核中的铁锰氧化物及氢氧化物，尤其是以 FeOOH 为主的铁的氢氧化物结晶粒度确属纳米量级范围之内．

除了上述洋底锰结核中矿物粒度属纳米量级范围外，应该说明的是在陆上的大部分粘土矿物及层状硅酸盐矿物中，属于纳米量级的矿物颗粒的形貌观察已有很长的历史．在粘土矿物中除公认的非晶质矿物(水铝英石、硅铁矿、胶硅锰矿等)外，确实存在着结晶粒度在 1～100 nm 范围内的粘土矿物．例如大部分的高岭土矿及多水高岭土，其薄片厚度为 15～30 nm[7]，伊毛缟石(Imogrite)的最细纤维宽度仅为 2 nm[8]．尽管大部分粘土矿物的层状结构特点使得其薄片的大小可超出纳米量级范畴，但是我们认为将粘土矿物纳入纳米矿物学研究范围是十分必要的．

2　结果

从以上的差热、透射电子显微镜、Mössbauer 谱、X 射线衍射及小角度散射的分析结果可以判定，中太平洋北部海域的洋底锰结核中的铁元素的赋存状态来说，主要是 FeOOH 物相．常规的 X 射线衍射图上无铁矿物物相的衍射峰出现，说明该物态的原子排列无严格的长程有序．而差热分析及Mössbauer 谱显示它与针铁矿及纤铁矿有相似之处．这可能是原子短程有序排列的结果．对于针铁矿(α-FeOOH)及纤铁矿(γ-FeOOH)来说，其基本结构为氧(或氢氧根离子)呈六方紧密堆积，铁原子充填在八面体空隙．我们认为这种基本结构在该纳米固体中仍有所反映，但由于粒度的限制此种以共棱方式连结的八面体链不可能保持长距离的平移周期．粒度变细使固体中界面的组元比例增大，而具有较多的不饱和键．纳米固体在晶畴范围内的排列的完全随机性表明，如果将固体划分为晶态和非晶态的话，则它更倾向于非晶态固体．我们已经提出过用平移对称性进行固态物质分类的观点[6]，现考虑到纳米固体的微观结构特点，对固态物质特提出如下分类方案：

固体
- 晶体(严格长程有序)
  - 晶体(具整周期平移)
  - 准晶体及无公度相(具无公度平移周期)
- 非晶体(长程无序可有短程有序)
  - 一般非晶态物质
  - 纳米固体(结晶粒度属纳米量级)

纳米科技的发展为矿物学提出了一个新任务，即矿物的宏观物理特性不仅与晶体结构(原子的长程有序排列)有关，而且也与矿物的结晶粒度有关．尤其是当矿物结晶粒度进入纳米量级时，研究粒度与物性的相互关系显得尤为重要．从而宣告一门新的分支学科——纳米矿物学的诞生．在研究胶体沉积矿物、表生风化矿床中的氧化物及氢氧化物、粘土及层状硅酸盐时，我们经常为上述各类矿物的“伦琴射线非晶质”现象而苦恼．例如上述的关于洋底锰结核的研究中，许多学者总希望采用先进的实验技术来揭示出一个完美无缺的铁锰氧化物或氢氧化物的晶体结构模型来，以为舍此不能算是洋底锰结核元素赋存状态的查明．锰结核中纳米固体的发现使我们对其微观结构认识方面开拓了新思路，从而可以从原子排列的有序层次及其堆积的随机性方面进行探索．

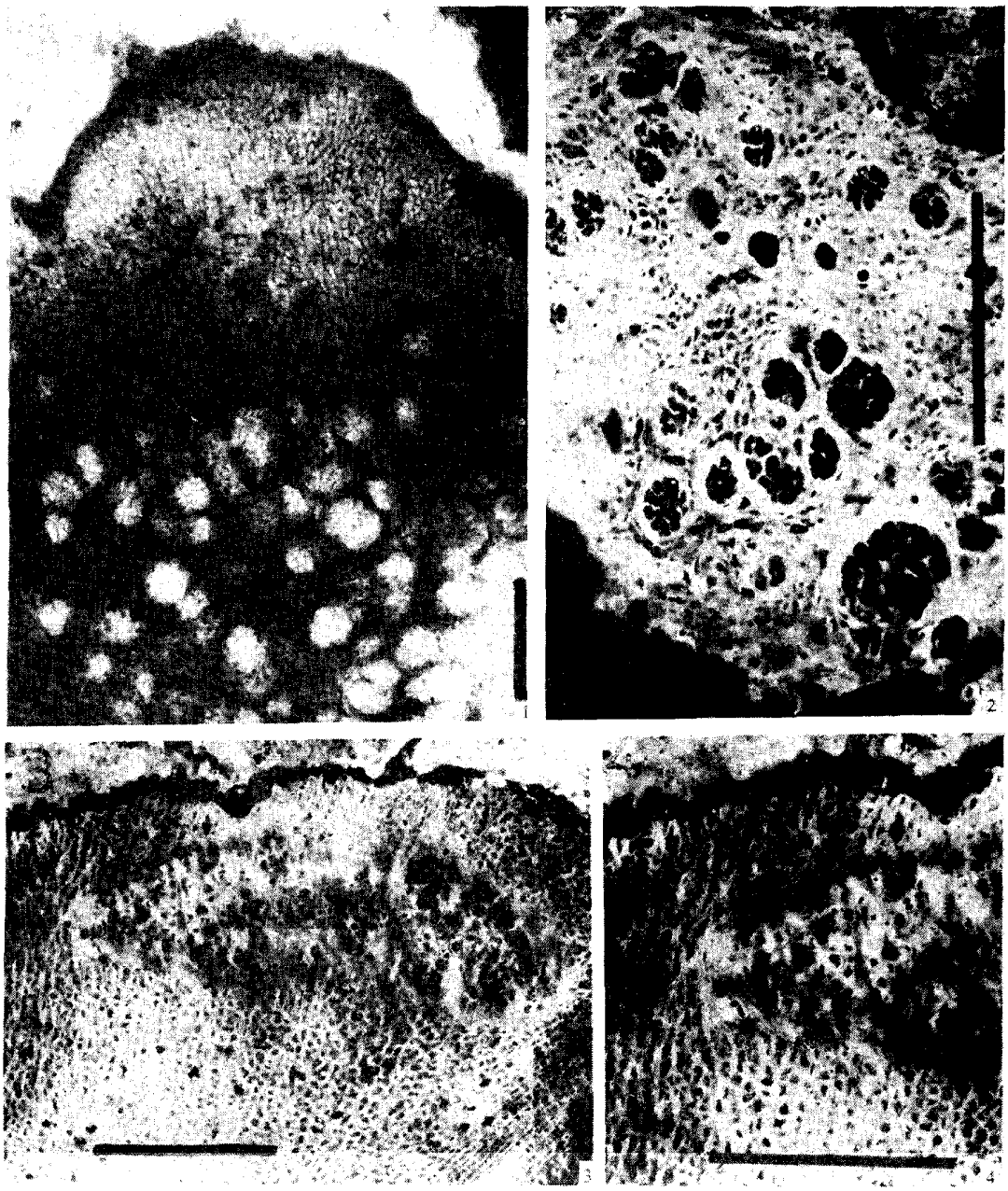
自然界中纳米量级矿物资源的发现为纳米固体材料的来源提供了新途径．尽管自然界中纳米固体往往是多物相的集合体，但它的潜在的工业利用价值不能低估．随着研究工作的深

入,在自然界找到具有工业开采价值的纳米固体资源也是可能的.

致谢 透射电子显微镜工作得到郭可信教授的指导和关怀以及马秀良博士的大量的具体帮助,X射线小角散射工作得到柳春兰高级工程师、张晋远教授的大力帮助和指导,在此一并致谢.

参 考 文 献

1 朱而勤. 大洋锰结核矿物学. 济南: 山东大学出版社,1987. 16～17
2 Benjamin W H, Stephen, L L, David C B. An elemental description of pacific manganse nodules. Marine Mining, 1986, 5(3): 239～276
3 Buser W. The nature of the iron and manganese compounds in manganese nadules. Prepr Int Oceanogr Conr, 1959 1: 962～963
4 Goodell H G, Meylan M A, Grant J B. Ferromanganese deposits of the south pacific ocean drake pessage and Scotia Sea. Antarct Res Ser, 1971, 15: 27～92
5 须藤俊男. 粘土矿物学. 北京: 地质出版社,1981. 347～350
6 施倪承,闵乐泉,沈步明. 准晶体的晶胞构成及准晶格的推导. 中国科学,B辑, 1991, (11): 1 216～1 223
7 俞 旭, 江超华. 现代海洋沉积物及其X射线衍射研究. 北京: 科学出版社,1984. 157～194
8 Glasby G P. Marine manganse deposits. Elevier Scientipic Publishing Company, 1977, 185～277



贵州瓮安陡山沱组磷块岩中的真红藻类化石——叶藻(*Thallophyca*)原植体上的囊果状结构

光学显微镜照象，照片中的标尺代表 100 μm; 1——原植体的表面的瘤状体，相当于囊果；2——原植体的切面，示营养组织包围的囊果及囊果内的果胞子(暗色球状细胞)；3——原植体切面，示一个囊果状结构被营养组织包被，内部的细胞群相当于果胞囊和果胞子；4——图 3 的局部放大