

文章编号: 1000 - 6524 (2001) 04 - 0477 - 08

# 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性

高翔<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>, 秦善<sup>1</sup>, 郑德圣<sup>2</sup>, 郑喜珅<sup>1</sup>, 郑轶<sup>1</sup>

(1. 北京大学地质系, 北京 100871; 2. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 通过 XRD 和 IR 对湖南湘潭锰矿中含锰氧化物进行物相分析, 确认其主要物相为单斜晶系锰钾矿。利用锰的磁性质计算得到锰以  $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$  组合形式存在, 结合电子探针微区化学成分分析计算出矿物的晶胞参数和样品的晶体化学式。该天然锰钾矿结晶粒度属于纳米级, 其晶体结构中存在孔径不一的两种孔道,  $K^+$  位于由  $[MnO_6]$  八面体所构筑的较大孔道内。天然锰钾矿具有表面吸附、氧化还原、离子交换、孔道效应和纳米效应等良好的环境属性。

**关键词:** 天然锰钾矿; 孔道结构; 纳米颗粒; 环境属性

**中图分类号:** P618.32; P573

**文献标识码:** A

天然锰钾矿作为锰的氧化物和氢氧化物矿物家族中的一员, 长期以来没有受到人们的重视。国内对含锰矿物资源的研究和开发主要集中在软锰矿、硬锰矿和水锰矿等矿物种上, 很少涉及到锰钾矿。近年来, 国外学者开展人工合成锰钾矿研究, 并利用其净化污染水体中的有毒有害分子和离子污染物。鉴于我国锰矿资源丰富, 从矿物学角度出发, 鉴别与寻找天然锰钾矿并开拓其在环境污染物净化方面的应用新途径, 有重要的理论和实际意义。本文侧重于天然锰钾矿晶体化学特征研究, 同时提出与此密切相关的环境属性, 从而为天然锰钾矿应用于污染物净化领域奠定基础。

## 1 含锰钾矿样品特征

本次研究样品取自湖南湘潭锰矿, 该矿主要矿石组成为软锰矿、硬锰矿、菱锰矿和偏锰酸矿等<sup>[1,2]</sup>。本次工作中发现矿石中含有较丰富的锰钾矿, 样品呈隐晶质集合体, 肉眼可见两类光泽, 纯度较高的 1<sup>#</sup> 样呈暗灰色, 具金属光泽, 含石英颗粒的 2<sup>#</sup> 样呈铁黑色, 具弱金属光泽。反光镜下可见 1<sup>#</sup> 样具有较规则的环带构造, 正交偏光下可见 2<sup>#</sup> 样含较多石英(图 1、2)。

单晶样品难以挑选, 故分别对 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 样品进行 XRD 分析, 以查明样品物相组成。图 3 中 XRD 图谱及衍射峰指标化结果显示: 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 样品中主要物相均为单斜晶系锰钾矿, 其次为少量石英和白云石。另外, 2<sup>#</sup> 样中石英的衍射强度较高, 反映出 2<sup>#</sup> 样中石英含量较多。值得一提的是锰钾矿的衍射峰背底较高, 且峰的宽化与不对称程度也较高, 充分说明样品结晶度较低, 粒度应在 1 000 nm 以下<sup>[3]</sup>。

红外分析采用 KBr 压片法制样, 因 KBr 易吸附大气中水分, 故在 IR 图谱(图 4)中分别出现  $3\ 427\ cm^{-1}$  和  $1\ 635\ cm^{-1}$  吸附水的伸缩振动( )和弯曲振动( )吸收带。 $1\ 439\ cm^{-1}$  处属白云石中  $CO_3^{2-}$  内振动的弯曲振动模式  $\nu_3$ , 这是碳酸盐矿物的特征吸收带;  $880\sim\ 884\ cm^{-1}$  是其相应的弯曲振动模式  $\nu_2$ ;  $325\sim\ 219\ cm^{-1}$  则为白云石的晶格振动模式。频率  $1\ 096\ cm^{-1}$  和  $1\ 081\ cm^{-1}$  处是石英 Si—O 非对称伸缩振动带;  $799\sim\ 685\ cm^{-1}$  是 Si—O—Si 对称伸缩振动带;  $391\sim\ 371\ cm^{-1}$  是 Si—O 弯曲振动带。而  $541\sim\ 547\ cm^{-1}$ 、 $535$

收稿日期: 2001 - 06 - 05; 修订日期: 2001 - 08 - 07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 高翔(1971 -), 女, 环境矿物学与环境矿物材料研究方向博士研究生。

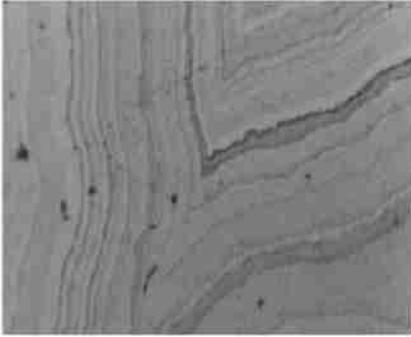


图1 1#样品环带构造(反射光,10×10)

Fig. 1 Zonal structure of 1#



图2 含较多石英的2#样品(正交偏光,10×3.3)

Fig. 2 Quartz-abundant 2#

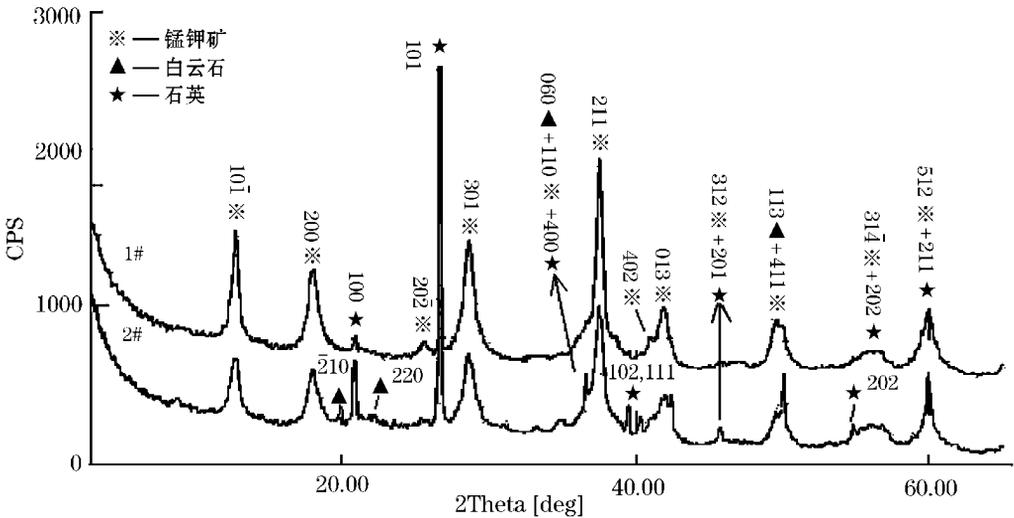


图3 样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

(中科院地球物理所 XRD 实验室测试, X 射线粉晶衍射仪, RIGAKU, D-MAX 2400 series)

$\text{cm}^{-1}$  和  $466 \sim 477 \text{ cm}^{-1}$  处则是锰钾矿的特征吸收带<sup>[4]</sup>。

由此可见,样品的 XRD 和 IR 分析结果较为一致,1# 和 2# 样品主要物相均是单斜锰钾矿,且 2# 样品结晶粒度更细,含较多石英。

## 2 锰钾矿粒度特征

通常依矿物颗粒大小将其分为显晶质和隐晶质,但目前在自然界中已发现了纳米级矿物的存在<sup>[3]</sup>。鉴于本次实验所用天然锰钾矿为隐晶质集合体,为探究其结晶颗粒的真实大小,在磨片机上将其块状样品打磨、抛光后,利用原子力显微镜(AFM)对锰钾矿样品结晶粒度进行测定。由图 5(像素为  $512 \times 512$ ,中科院化学所本原公司 CSPM-2000W 仪器)可看出,在扫描范围  $1500 \text{ nm} \times 1500 \text{ nm}$  内,锰钾矿颗粒紧密堆积,单晶形态自形程度低,呈浑圆的皮壳状,大多数粒径在  $30 \sim 110 \text{ nm}$  范围内,显然为纳米级颗粒。这与其 X 射线衍射峰的背底较高、宽化和不对称的实验结果所显示出的具有纳米颗粒特征十分吻合。

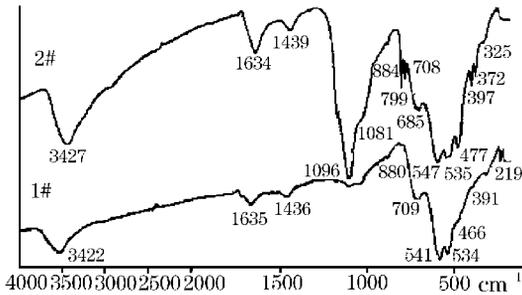


图 4 样品的 IR 图谱

Fig. 4 IR patterns of samples  
(北京大学地质系红外光谱室测试, 红外光谱仪, 983 G 型, PERKIN - ELMER)

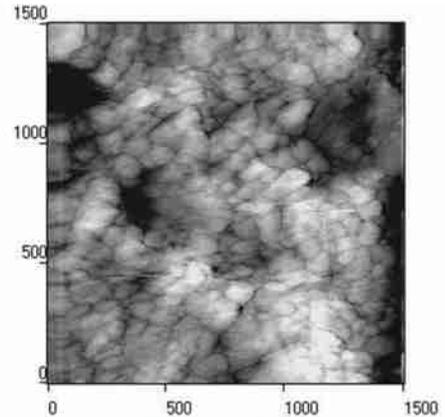


图 5 天然锰钾矿表面纳米粒子形貌图

Fig. 5 Nano particles of natural cryptomelane in AFM

### 3 锰钾矿化学成分特征

#### 3.1 化学成分

在反光显微镜下选取 1# 和 2# 样品较纯的区域, 对其进行电子探针微区化学成分分析, 结果见表 1。样品中  $MnO_2$  含量均达 90% 以上, 其中 1# 样品碱金属  $K_2O$  含量平均为 3.03%,  $Na_2O$  含量平均为 0.52%,  $CaO$  含量平均为 0.07%。而 2# 样品  $K_2O$  含量平均为 3.74%, 较 1# 样品稍高;  $Na_2O$  含量平均为 0.15%, 明显低于 1# 样品;  $CaO$  含量平均为 0.14%, 略高于 1# 样品。活泼的碱金属元素的存在为离子交换作用带来可能。与 Mn 和 K 相比, 其他元素含量均较低, 如  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $P_2O_5$ 、 $BaO$ 、 $CuO$  和  $ZnO$  等, 尤其是有毒元素 Cr 和 Hg 等含量更低, 基本不含 As、Pb、Cd, 有害元素除 Ni 含量平均可达 0.2% 外, Zn 和 Cu 含量均较低。这一良好的化学成分特征可避免由于锰钾矿的溶解作用给所处理的水体带来二次污染。

#### 3.2 晶体化学式

锰钾矿理想化学式为:  $K_{0-2}(Mn^{4+}Mn^{3+}/Mn^{2+})_8O_{16}$ , 故以氧原子总数 16 为标准, 以电子探针微区分析结果为依据, 计算得到天然锰钾矿 4 个晶体化学式如表 2 所示。由表 2 可见, 4 个微区中锰钾矿晶体化学式不尽相同, 这是由微区化学成分分析的局限性造成的, 但同时它们又拥有一个共同特点, 即 Na、Ca、Ba 等可与 K 发生类质同象替代, 而 Al、Ni、Cu、Zn、Ti、Mg、Cr 等则与 Mn 属同一类质同象系列, 类质同象的发生导致该锰钾矿化学成分与合成产物相比要复杂得多。将表 2 中 1# 样和 2# 样的化学式平均, 分别得到 1# 的平均化学式为:  $(K_{0.463}Na_{0.119}Ca_{0.009}Ba_{0.002})_{0.593}(Mn_{7.677}Ti_{0.120}Al_{0.099}Mg_{0.044}Ni_{0.019}Cr_{0.011})_{7.970}O_{16}$ , 2# 的平均化学式为:  $(K_{0.570}Na_{0.034}Ca_{0.018})_{0.622}(Mn_{7.695}Ti_{0.022}Cu_{0.020}Ni_{0.02}Zn_{0.006}Al_{0.003})_{7.766}O_{16}$ 。

锰钾矿中 K、Na 和 Ca 等碱金属离子的存在, 理论上是由于锰钾矿中的 Mn 并非以单一  $Mn^{4+}$  价态存在, 而是以  $Mn^{4+}Mn^{3+}$  或  $Mn^{4+}Mn^{2+}$  组合形式出现, 使结构中出现多余的负电荷, 需要有少量的低价 K、Na 和 Ca 来平衡以达到结构的稳定。由表 2 可知, 若 Mn 全为 +4 价时, 据阳离子化合价计算, 只有 1# - 1 的阳离子电价总和是 32.592, 为正电荷过多, 表明应有低价  $Mn^{3+}$  或  $Mn^{2+}$  存在, 其余 3 个化学式的阳离子电价总和均低于它们的阴离子电价总和 32。另外由化学式可以看出, 1# - 1 中替代 Mn 的 Ti 高达 0.24, 而其余 3 个微区中替代 Mn 的量最高为 0.104, 有的甚至只有 0.03, 如 2# - 1 和 2# - 2 中的 Ni、Ti, 它们的阳离子电价总和与理论相悖的原因可能是受电子探针微区分析及仪器分析精度所限, 加之替代  $Mn^{4+}$  的低价

元素含量又较低。由于低价  $Mn^{3+}$  或  $Mn^{2+}$  的存在对锰钾矿晶体结构的稳定性及其环境属性甚为重要,因此 Mn 价态的确定便成为锰钾矿晶体化学方面不可缺少的研究内容之一。

表 1 锰钾矿电子探针化学成分分析

w<sub>B</sub>/ %

Table 1 Electronic microprobe analyses of cryptomelane

样品	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	NiO	TiO <sub>2</sub>	CuO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgO	总和
1 <sup>#</sup> - 1	92.95	3.19	0.22	0.14	0.00	0.67	0.23	0.49	0.00	0.15	0.00	0.00	0.09	0.22	0.01	98.36
1 <sup>#</sup> - 2	92.43	2.87	0.81	0.00	0.08	0.73	0.19	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.05	97.73
2 <sup>#</sup> - 1	93.83	3.76	0.17	0.11	0.00	0.02	0.28	0.00	0.3	0.14	0.29	0.14	0.55	0.00	0.00	99.59
2 <sup>#</sup> - 2	92.66	3.71	0.13	0.16	0.00	0.02	0.16	0.00	0.11	0.34	0.13	0.00	0.52	0.00	0.01	97.96

注: 所测试的 4 个样点中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、CdO 和 CoO 的含量均为 0.00 %。中国地质大学(北京)电子探针室测试;日本电子公司 JCSA - 733 仪器。

表 2 天然锰钾矿的晶体化学式及其特征

Table 2 Chemical formula and characteristics of natural cryptomelane

样品号	化学式	全为 Mn <sup>4+</sup> 时, 阳离子电价总和
1 <sup>#</sup> - 1	(K <sub>0.486</sub> Na <sub>0.031</sub> Ca <sub>0.018</sub> ) <sub>0.555</sub> (Mn <sub>7.674</sub> Ti <sub>0.240</sub> Al <sub>0.094</sub> Mg <sub>0.088</sub> Cr <sub>0.021</sub> ) <sub>8.117</sub> O <sub>16</sub>	32.592
1 <sup>#</sup> - 2	(K <sub>0.44</sub> Na <sub>0.187</sub> Ba <sub>0.003</sub> ) <sub>0.63</sub> (Mn <sub>7.680</sub> Al <sub>0.104</sub> Ni <sub>0.038</sub> ) <sub>7.822</sub> O <sub>16</sub>	31.741
2 <sup>#</sup> - 1	(K <sub>0.570</sub> Na <sub>0.038</sub> Ca <sub>0.014</sub> ) <sub>0.622</sub> (Mn <sub>7.685</sub> Ni <sub>0.029</sub> Cu <sub>0.026</sub> Ti <sub>0.013</sub> Zn <sub>0.011</sub> Al <sub>0.003</sub> ) <sub>7.754</sub> O <sub>16</sub>	31.569
2 <sup>#</sup> - 2	(K <sub>0.570</sub> Na <sub>0.030</sub> Ca <sub>0.021</sub> ) <sub>0.621</sub> (Mn <sub>7.704</sub> Ti <sub>0.030</sub> Cu <sub>0.013</sub> Ni <sub>0.011</sub> Al <sub>0.003</sub> ) <sub>7.761</sub> O <sub>16</sub>	31.635

3.3 XPS 分析

利用 XPS 对锰钾矿表面上 Mn 的价态进行测定(仪器型号为 ESCA LAB 220I - XL, Al K, 工作功率为 15 kV × 20 Ma), 结果表明样品表面主要是 Mn<sup>4+</sup>, 未出现 Mn<sup>3+</sup> 或 Mn<sup>2+</sup> 的谱峰。原因可能是 Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 三者的结合能接近, 在 641 ~ 643 eV 之间<sup>[5]</sup>, 彼此之差不超过 2 eV, 另外也可能由于低价 Mn<sup>3+</sup> 或 Mn<sup>2+</sup> 的数量较少而难以被检测到, 或由于其含量低且不稳定, 易被氧化为 Mn<sup>4+</sup>。

3.4 磁矩分析

Mn 属于铁族磁性元素, 故利用有效磁矩也能判断 Mn 的价态<sup>[6,7]</sup>。实验在磁测量系统中并处于室温下进行, 外加磁场 H = 7 500 T, 样品质量 0.051 g, 1<sup>#</sup> 样品纯度为 98.08 %, 磁矩测试结果见表 3。Mn 的宏观顺磁磁化率与温度的关系遵循居里定理:

$$C = \frac{M}{(mH) \times Z} = \frac{M}{(mH) \times Z} \times T^{[7]} \tag{1}$$

其中  $\frac{M}{(mH) \times Z}$  为顺磁磁化率, T 为绝对温度, Z 为锰钾矿的分子量 (Z = 720.277), C 为居里常数, 故 Mn 的有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  的实验值由下式求得:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}^{[8]} \tag{2}$$

计算得  $\mu_{\text{eff}}(\text{实验值}) = 6.81\mu_B$ ,  $\mu_B$  为 Bohr 磁子, 是磁矩的天然单位。

就铁族元素离子而言, 其磁矩主要是电子自旋磁矩的贡献, 而轨道磁矩贡献很小, 这是由于轨道角动量“冻结”的缘故, 冻结的原因是晶体场作用<sup>[9]</sup>。因此 Mn 的有效磁矩由各个未成对电子自旋所贡献, 据下式可求得有效磁矩的理论值:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{(\mu_1^2 + \mu_2^2)} = \sqrt{[g^2 s_1 (s_1 + 1) + g^2 s_2 (s_2 + 1)]}^{[7,8]} \tag{3}$$

其中 g = 2.00232, 为 Landé 因子, 又称电子自旋因子; s 为自旋量子数。由式(3)计算得到: 样品中 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 共存时, 有效磁矩的理论值  $\mu_{\text{eff}1}(\text{理论}) = 7.07\mu_B$ ; 而 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 共存时,  $\mu_{\text{eff}2}(\text{理论}) = 6.24\mu_B$ ; 若样品中只存在 Mn<sup>4+</sup>, 此时  $\mu_{\text{eff}3}(\text{理论}) = 3.87\mu_B$ 。将有效磁矩的实验值与理论值相拟合, 结果表明  $\mu_{\text{eff}1}(\text{理论})$  更接

近  $\mu_{\text{eff}}$ (实验值), 而  $\mu_{\text{eff}2}$ (理论) 与实验值相差  $0.57\mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{eff}3}$ (理论) 与实验值相差更大, 达  $2.94\mu_{\text{B}}$ , 故可判断该锰钾矿中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  共存。以 1# 样为例, 可得到 1# 锰钾矿较准确晶体化学式:  $(\text{K}_{0.463}\text{Na}_{0.119}\text{Ca}_{0.009}\text{Ba}_{0.002})_{0.593}(\text{Mn}_{7.554}\text{Mn}_{0.123}^{2+}\text{Ti}_{0.120}\text{Al}_{0.099}\text{Mg}_{0.044}\text{Ni}_{0.019}\text{Cr}_{0.011})_{7.970}\text{O}_{16}$

表 3 天然锰钾矿中 Mn 磁矩测试结果

Table 3 Experimental results of manganese magnetic moment in natural cryptomelane

温度/ K	289.1	288.9	288.7	288.5	288.4	288.2	288.1
磁矩/ $\text{M} \times 10^{-2}\text{emu}$	1.04884	1.05686	1.05388	1.05113	1.05155	1.05136	1.04983
温度/ K	287.9	287.8	287.7	287.5	287.4	287.3	287.9
磁矩/ $\text{M} \times 10^{-2}\text{emu}$	1.04788	1.04486	1.04597	1.04697	1.04567	1.04732	1.04788

注: 北京大学化学系稀土材料实验室测试, MagLab System 2000, Oxford, U.K.

## 4 锰钾矿晶体结构特征

锰钾矿晶体结构有四方晶系和单斜晶系两种类型。四方晶系的锰钾矿空间群为  $I4/m$ , 晶胞参数  $a_0 = 0.9866 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.2872 \text{ nm}$ ,  $[\text{MnO}_6]$  八面体共棱组成沿  $c$  轴延伸的双链, 链间以共角顶的方式相连形成三维架状结构, 从而形成沿  $c$  轴延伸的四方孔道结构(即  $2 \times 2$  结构), 其孔径为  $0.471 \text{ nm}$  和  $0.278 \text{ nm}$  (分别是大小两种孔道的孔径),  $\text{K}^+$  即位于大孔道内。一旦在锰钾矿晶体结构中存在低于四价的锰离子如  $\text{Mn}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$ , 碱金属离子即为补充电荷而出现在孔道内的  $(0, 0, 0)$  位<sup>[10]</sup>。但当孔道内部分  $\text{K}^+$  位或空位位置为其他离子所替换或占据时, 晶体结构将发生畸变,  $c$  轴方向四次对称轴被二次对称轴替代, 四方晶系则变为单斜晶系, 此时的假四方孔道平行于  $b$  轴, 对称降低为  $I2/m$ ,  $a_0 = 0.9956 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.2871 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.9706 \text{ nm}$ ,  $\beta = 90.9^\circ$ <sup>[10]</sup>。本样品由 XRD 粉晶衍射确认属于单斜晶系, 结构中,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{K}$  发生部分类质同象替代或占据空位; 在  $[\text{MnO}_6]$  八面体中,  $\text{Al}$  和  $\text{Ti}$  等离子与  $\text{Mn}$  发生类质同象替代, 占据八面体中部分  $\text{Mn}$  的位置。

利用单晶测定晶胞参数的方法对于隐晶质的天然锰钾矿是很困难的, 但是应用 Rietveld 的粉晶衍射修正技术, 可以对粉晶衍射数据进行修正得到其晶胞参数。根据此方法获得本样品的晶胞参数为  $a_0 = 0.9803 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.2849 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.9665 \text{ nm}$ ,  $\beta = 91.2^\circ$ 。

对天然单斜锰钾矿晶体结构进行计算机模拟的结果见图 6。在单斜锰钾矿的晶体结构中存在两种孔道: 一种是原始四方孔道(图 6 中 1 位), 其孔径为  $0.275 \text{ nm} \times 0.275 \text{ nm}$ ; 另一种是由  $[\text{MnO}_6]$  八面体双链构成较大的假四方孔道(图 6 中 2 位), 其孔径为  $0.462 \times 0.466 \text{ nm}$ 。由四方晶系向单斜晶系转变, 结构会发生畸变。因此, 与四方晶系的  $0.278 \text{ nm}$  和  $0.471 \text{ nm}$  孔径的四方孔道相比, 单斜晶系的孔径值略有变化。

## 5 锰钾矿环境属性表现

### 5.1 孔道效应

锰钾矿晶体结构中由  $\text{Mn}-\text{O}$  八面体构建的良好孔道及孔道中  $\text{K}^+$  等所表现出来的环境属性, 类似于大家所熟知的天然沸石晶体结构中由  $\text{Si}-\text{O}$  四面体构建的良好孔道及孔道中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等所表现出来的并已得到广泛利用的环境属性。当然就孔道材料而言, 沸石的各种性质及应用研究较为深入。该天然锰钾矿与沸石相比, 孔径大小接近, 如锰钾矿的孔径为  $0.46 \text{ nm}$ , 大多数沸石的孔径在  $0.23 \sim 0.52 \text{ nm}$  之间<sup>[12]</sup>, 仅八面体沸石具有  $0.74 \text{ nm}$  的大孔径。目前已将合成的锰钾矿和钡镁锰矿等由  $[\text{MnO}_6]$  八面体链连接而成的具有孔道特征的材料统称为氧化物八面体分子筛(OMS), 如具有  $2 \times 2$  孔道特征的锰钾矿被称为 OMS-2, 具有  $3 \times 3$  孔道特征、孔径为  $0.69 \text{ nm}$  的钡镁锰矿被称为 OMS-1<sup>[13~16]</sup>。与孔径较大的钡镁锰

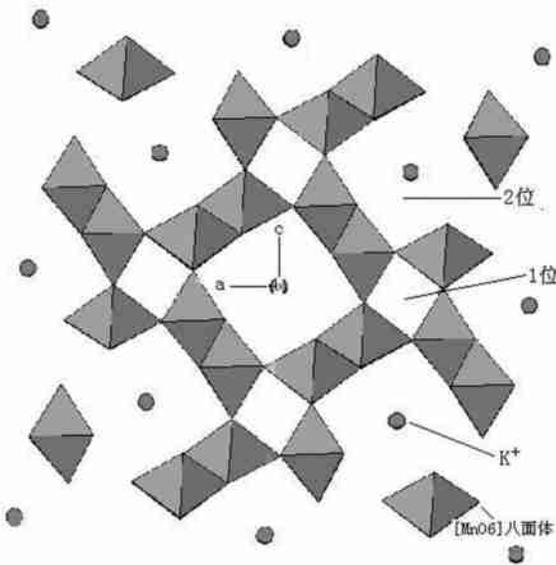


图 6 锰钾矿沿 b 轴方向的晶体结构投影图

Fig. 6 Projection of the crystal structure of cryptomelane along b axis

矿相比, 锰钾矿所具有的较高结构稳定性缘于其较小的孔道和结构中  $[\text{MnO}_6]$  堆积的紧密性。锰钾矿的孔道效应表现为大于孔径 0.46 nm 的离子或分子被拒之孔道之外, 而小于其孔径的则可进入孔道, 可起到离子筛或分子筛的作用。

### 5.2 离子交换

与沸石孔道内的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子相似, 锰钾矿孔道内的离子交换作用主要是指其孔道内的碱金属离子  $\text{K}^+$  及少量  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  可与溶液中离子半径、电荷数和电负性等性质相近的金属离子之间互相替代。锰钾矿孔道内的离子交换作用往往与其孔道效应密切相关, 与孔道内的碱金属发生交换作用时, 其离子半径必须要小于孔道孔径。

### 5.3 表面吸附

天然锰钾矿表面具有较强的亲水性, 与水溶液或空气中的水接触时, 易在其表面形成表面基——羟基, 可与介质中的有毒有害金属离子发生吸附反应, 形成表面络合物。该反应可表示为:  $\text{Mn}^+ + x(\text{MnOH})$

$\text{M}(\text{MnO})_x^{(n-x)+} + \text{XH}^+$ , 其中 M 是被吸附的金属离子,  $(\text{MnOH})$  和  $(\text{MnO})$  是锰钾矿的表面位。这一过程实际上是表面羟基的质子迁移, 伴随着溶液中金属离子占据耦合 H 位, 形成表面络合物。

### 5.4 氧化还原

锰钾矿的氧化还原性缘于其含有变价的  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  离子, 对合成锰钾矿的催化氧化还原性已进行过较深入的研究<sup>[17]</sup>。当锰钾矿与某些易被氧化或还原的分子或离子发生化学反应时, 可表现为两种性质: 一是  $\text{Mn}^{4+}$  易获得电子被还原为低价的  $\text{Mn}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$ , 而与其相作用的离子或分子则失去电子被氧化, 如 OMS-2 可将甲烷完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ; 二是低价  $\text{Mn}^{2+}$  可与某些高价阳离子反应, 将其还原为低价离子, 如将毒性较大的  $\text{Cr}^{6+}$  可被还原为毒性较小的  $\text{Cr}^{3+}$ 。

### 5.5 纳米效应

一般粒径越小比表面积越大, 表面吸附反应进行得越快。而天然锰钾矿所具有的纳米微粒特征为其参与吸附反应可提供更加优越的条件, 因为纳米微粒比起其它尺寸具有更佳的物化性质, 如表面和界面效应、临界尺寸效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等。因此, 天然锰钾矿的纳米效应也成为其环境属性的一个重要方面。

## 6 结论

(1) 天然锰钾矿结晶粒度细小, 达到纳米 - 微米级。1# 样品和 2# 样品锰钾矿晶体化学式分别为  $(\text{K}_{0.463}\text{Na}_{0.119}\text{Ca}_{0.009}\text{Ba}_{0.002})_{0.593}(\text{Mn}_{7.554}^{4+}\text{Mn}_{0.123}^{2+}\text{Ti}_{0.12}\text{Al}_{0.099}\text{Mg}_{0.044}\text{Ni}_{0.019}\text{Cr}_{0.011})_{7.97}\text{O}_{16}$  和  $(\text{K}_{0.57}\text{Na}_{0.034}\text{Ca}_{0.018})_{0.622}(\text{Mn}_{7.695}\text{Ti}_{0.022}\text{Cu}_{0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.006}\text{Al}_{0.003})_{7.766}\text{O}_{16}$ 。均属于单斜晶系, 晶胞参数均为  $a_0 = 0.9803$  nm,  $b_0 = 0.2849$  nm,  $c_0 = 0.9665$  nm,  $\beta = 91.2^\circ$ , 存在 0.462 nm  $\times$  0.466 nm 和 0.275 nm  $\times$  0.275 nm 两种孔道。

(2) 天然锰钾矿具有表面吸附、氧化还原、离子交换、孔道效应和纳米效应等良好环境属性。尤其是天

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  $K^+$  等所表现出来的环境属性,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  $Ca^{2+}$  等所表现出来的并已得到广泛利用的环境属性。

(3) 有关锰钾矿在环境污染净化方面的应用,对合成产物如 OMS-1 和 OMS-2 研究得较多,而对天然锰钾矿研究得较少。但是天然锰钾矿纳米效应和孔道内金属阳离子的多样性是目前合成产物所不具备的,这也正是天然锰钾矿较之合成产物的优越之处。因此充分开发利用天然锰钾矿所表现出的优越环境属性将是今后要努力探讨的内容。

#### 参考文献:

- [1] 《中国矿业发现史·湖南卷》编委会. 中国矿业发现史(湖南卷) [M]. 北京:地质出版社,1996.
- [2] 中国矿床编委会. 中国矿床(中册) [M]. 北京:地质出版社,1994.
- [3] 施倪承,马哲生,何万中,等. 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[J]. 中国科学(B辑),1995,25(7):778~784.
- [4] 闻轶主编. 矿物红外光谱学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1988.
- [5] 刘世宏. X射线光电子能谱分析[M]. 北京:科学出版社,1988.
- [6] Strobel P, Vicat J, Qui D T. Thermal and physical properties of Hollandite-type  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$  and  $(K, H_3O) X Mn_8O_{16}$  [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1984, 55, 67~73.
- [7] 周公度. 结构与物性——化学原理的应用[M]. 北京:高等教育出版社,1996,226~233.
- [8] 周公度,段连运. 结构化学基础[M]. 北京:北京大学出版社,1998,49~53.
- [9] 戴道生,钱昆明. 铁磁学(上册) [M]. 北京:科学出版社,1998,44~69.
- [10] Post J E, B Von Dreele R, Buseck P R. Symmetry and cation displacements in Hollandites: Structure refinements of Hollandite, cryptomelane and priderite[J]. Acta Cryst., 1982, B38, 1056~1065.
- [11] 中国科学院大连化学物理所分子筛组编. 沸石分子筛[M]. 北京:科学出版社,1978,24~27.
- [12] Vicat J, Fanchon E, Strobel P, et al. The Structure of  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$  and cation ordering in Hollandite-type structure[J]. Acta Cryst., 1986. B42, 162~167.
- [13] Yin Y G, Xu W Q, DeGuzman R, et al. Studies of stability and reactivity of synthetic cryptomelane-like manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Inorg. Chem., 1994, 33. 4384~4389.
- [14] Luo J, Zhang Q H, Huang A, et al. Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35~36: 209~217.
- [15] Chen X, Shen Y F, Suib S L, et al. Catalytic decomposition of 2-propanol over different metal-cation-doped OMS-2 materials[J]. Journal of Catalysis, 2001, 197, 292~302.
- [16] 高翔,鲁安怀,秦善,等. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状[J]. 矿物岩石,2002(待刊).

## A Study of Crystal Structural Characteristics and Environmental Properties of Natural Cryptomelane

GAO Xiang<sup>1</sup>, LU An-huai<sup>1</sup>, QIN Shan<sup>1</sup>, ZHENG De-sheng<sup>2</sup>, ZHENG Xi-shen<sup>1</sup> and ZHENG Zhe<sup>1</sup>

(1. Department of Geology, Peking University, 100871, China; 2. Department of Material Science and Engineering, China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

**Abstract:** XRD and IR analyses show that the main phase of Xiangtan manganese ore from Hunan Province which contains manganese oxides is monoclinic cryptomelane. The accurate crystal-chemical formulae of natural samples 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> are  $(K_{0.51}Na_{0.13}Ca_{0.027})(Al_{0.168}Fe_{0.091}Zn_{0.046}P_{0.043}Ni_{0.027}Ti_{0.021}Mg_{0.016})Mn_{0.162}^{2+}Mn_{7.452}^{4+}O_{16}$  and  $(K_{0.57}Na_{0.034}Ca_{0.018})_{0.622}(Mn_{7.695}Ti_{0.022}Cu_{0.02}Ni_{0.02}Zn_{0.006}Al_{0.003})_{7.766}$ , respectively, which are calculated by the combination of the magnetic system and electron microprobe analyses. This cryptomelane belongs to nano grade particles because the diameter of its crystal particles is between 30nm to 110nm as shown by Atomic Force Microscope (AFM). The parameters of crystal cell are  $a_0 = 0.9803$  nm,  $b_0 = 0.2849$  nm,  $c_0 = 0.9665$  nm,  $\beta = 91.2^\circ$ , which are given by the correction of the Reitveld Powder Diffraction Profile Fitting Technique. There are two kinds of tunnels in the crystal structure, and  $K^+$  ions are located in the larger tunnels constructed by  $[MnO_6]$  octahedrons. Generally, the crystal-chemical characteristics of natural cryptomelane possess five favorable environmental properties, i. e., surface adsorption, redox, ion exchange, tunnel and nano particle effect.

**Key Words:** natural cryptomelane; tunnel structure; nano particles; environmental properties

(上接第 476 页) (Continued from p. 476)

trostatic field, water molecules are electrolyzed and hence produce active molecules  $H_3O^+$  and  $OH^-$ , in which the former attract impurities or dirt to tourmaline surface, thus purifying the water, whereas the latter combine with water molecules to form negative ions, hence improving living conditions of the mankind; charged particles are attracted by electric fields so that charged particulates in air are attracted to tourmaline and the air is purified. Tourmaline has high mechanical and chemical stability: compared with other minerals with absorption capacities such as zeolite and montmorillonite, tourmaline shows high repeated availability without saturation limit, so its application to the environmental protection field has brilliant prospect.

**Key words:** tourmaline; electrostatic field; prospect of application