



我国几种二氧化锰 多形的矿物鉴定

桂林冶金地质研究所 岩矿室锰矿专题组

一、概述

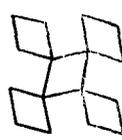
矿物的多形，亦称矿物的同质多象变体，是指矿物的化学成分相同或大致相同而结晶构造不同的一种现象。这种现象在自然界是普遍存在的。如自然元素中，铁有 α 铁和 γ 铁，硫有斜方硫(α 型)和单斜硫(β 型)，碳有金刚石和石墨；氧化物中， SiO_2 有 α -石英、 β -石英、鳞石英、白硅石及凯石英、科石英、斯石英等， TiO_2 有金红石、锐钛矿、板钛矿等。

二氧化锰矿物的多形，据报道已确定的有： α 、 β 、 γ 、 δ 、 ρ 、 ϵ 等数种。据国外报道，除 ρ 和 ϵ 外，其他多形在自然界均已找到。我们在对广西、湖南、广东、福建、江西、辽宁和贵州等地的氧化锰矿床的锰矿物鉴定中，前四种多形均有发现。其中发现的 α 型有三种、 β 型一种、 γ 型一种、 δ 型二种。

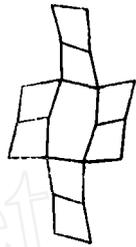
由于二氧化锰矿物的各种多形及其在自然界出现的相应矿物译名的不统一，常造成矿物定名的混乱。因此，我们将其结晶构造类型、特点、晶胞参数、空间群、结晶化学式以及意义相同的名称，和本文所采用的名称综合列如表1。由表1可见，各种多形结晶构造上的差别主要是锰氧八面体连接方式不同所致。各种锰氧八面体的连接方式大致如下图所示。

我们研究工作中，对各种氧化锰矿物的多形进行了反光显微镜、多元素分析、电子探针分析及其它物理性质的测试工作。各多形的划分与命名主要依据实测的X射线粉晶图

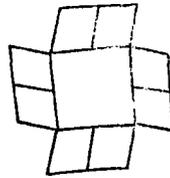
谱与已发表的多形标准图谱对比而确定，并适当参考了光学性质及化学分析数据。



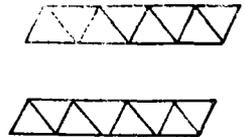
$\beta - \text{MnO}_2$



$\gamma - \text{MnO}_2$



$\alpha - \text{MnO}_2$



$\delta - \text{MnO}_2$

各种多形的锰氧八面体连接方式

二、氧化锰各多形矿物的 描述（共七种）

1. 钾硬锰矿(α 型) 是我国原生锰矿床氧化带及风化锰矿床中分布最广的矿物，在桂粤湘闽黔赣辽等省(区)的锰矿床中均有出现。手标本为黑色，断口钢灰色，致密块状，反光镜下一般为隐晶质集合体，常具同心圆状、履带状等典型之胶状构造。粗粒结晶之钾硬锰矿少见，一般均呈放射状和纤维状集合体。反光镜下为纯白色。反射率随结晶及表面磨光程度、杂质成分之不同而变化，一般

表1 各主要氧化锰矿物多形的结晶化学分类及其名称

结晶构造类	结晶构造特点	相应的矿物名称	意义相同的名称	英文名	晶系及空间群	晶胞参数	结晶化学式
α -MnO ₂	在C轴方向上八面体共棱组成双链或三链, 链间以共角顶方式组成四方空柱	钾硬锰矿	隐钾锰矿	Cryptomelane	四方 I ₄ /m	a = 9.82 b = 9.82 c = 2.86 $\beta = 90^\circ \pm$	(Ba, K, Na, Pb) _{2-x} (Mn, FeCo Ni) _{8-y} (O, OH) ₁₆
		钠硬锰矿	碱硬锰矿	Manjiroite	四方 I ₄ /m		
		锰钨矿	似方锰铅矿	Hollandite	单斜 I ₂ /m	a = 9.91 b ₀ = 2.872 c = 9.75 $\beta = 90.6^\circ$	
		铅硬锰矿		Coronadite	四方 I ₄ /m	a = 9.8 c = 2.86 (?)	
β -MnO ₂	在C轴方向上八面体共棱组成单链, 链间以共角顶方式连接	软锰矿	黝锰矿 (结晶良好者)	Pyrotusite	四方 P ₄₂ /mm	a = 4.39 c = 2.86	MnO ₂
		拉曼苏矿 恩苏矿 锰恩苏矿	斜方锰矿	Ramsdellite	斜方 Pbnm 六方 (?)	a = 4.533 b = 9.27 c = 2.866 a = 9.68 c = 4.43 (?)	MnO ₂ Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn _x ²⁺ O _{2-2x} (OH) _{2x} X = 0.06 - 0.07
δ -MnO ₂	水镁石或三水铝石型之层状构造, 由四价锰与二价锰或其他离子交互成层	钠水锰矿	在海底锰结核中产出时, 称为7 Å 水锰矿	Birnessite			(Na, Ca) Mn ₇ O ₁₄ · 3H ₂ O
		钨锰矿	在海底锰结核中产出时, 称为10 Å 水锰矿	Todorokite			MnMn ₃ C ₇ ·2H ₂ O

为25~34%。不同地区的样品显微硬度差亦很大。广西钦州屯笔江地区之钾硬锰矿反射率为33.76%，显微硬度为1145Kg/mm²。

对钾硬锰矿进行的多元素和电子探针分析表明，锰含量一般为50~60%，平均54%（±）。对少数样品钾、钠分析结果，K₂O为0.2~2%，Na₂O一般在0.2%以下。对广西各锰矿床钾硬锰矿的大量化学和电子探针分析发现其钴、镍含量一般均较高，钴一般为0.02~0.06%，镍多在0.06%以上，该矿物

中的钴、镍值得综合利用。广西钦州地区8个钾硬锰矿单矿物多元分析结果列如表2。

钾硬锰矿与其同一多形的锰钒矿、铅硬锰矿的区别在于其X射线粉晶图谱具有d=4.90Å的特征衍射线，而d=7.00Å左右的衍射线远较锰钒矿、铅硬锰矿强。钾硬锰矿与钠硬锰矿衍射线特征几乎一致，只能通过化学分析才能区分这两个多形亚种。钾硬锰矿X射线粉晶分析数据列如表3。

2. 锰钒矿(α型)发现于广西钦州那洋

表2

标本号	地区	分析项目 (%)			
		Fe	Mn	Co	Ni
华9	华荣	3.30	50.67	0.082	0.032
华20	华荣	1.70	52.45	0.020	0.108
天20	天岩	2.00	53.96	0.003	0.063
天4	天岩	4.95	50.78	0.005	0.021
C106-8	天岩		57.60	0.044	0.401
屯26-15	屯笔江	0.50	54.47	0.130	0.084
屯36-15	屯笔江	0.30	56.03	0.200	0.254
F ₁	屯笔江		59.65	0.012	0.040
平均		2.14	54.45	0.062	0.125

表3

标本号	74-14		74-11		钦-1		下6-2a		74-2	
	产地		福建连城		广西钦州		广西大新		广东梅县	
No	d (Å)	I								
1	7.04	7	7.09	9	6.87	5	7.04	5	6.96	8
2	4.86	7	4.92	10	4.86	5	4.86	6	4.90	4
3							3.47	1	3.33*	4
4	3.16	8	3.12	10	3.14	9	3.15	10	3.13	9
5	2.40	10	2.39	8	2.39	10	2.42	10	2.40	10
6	2.17	8	2.15	4	2.15	6	2.18	5	2.15	6
7	1.84	8	1.83	5	1.82	4	1.84	3	1.82	4
8	1.66	1	1.64	1	1.62	1	1.65	1	1.64	1
9	1.56	5	1.54	5	1.53	8	1.56	4	1.54	5
10	1.43	8	1.42	2	1.42	2	1.44	2	1.43	8
11	1.36	2	1.36	3	1.35	3	1.37	1	1.35	2
12			1.30	2	1.298	2	1.32	1	1.30	1
13					1.232	1				

注：*号为石英线。

及贵州石阡等地。手标本黑色、断口钢灰色，致密块状，与钾硬锰矿难以区别。反光镜下为灰白色，微带黄色色调。粒度较粗时具强非均质性。反射率与钾硬锰矿相似或略高。

贵州石阡锰钒矿的多元素分析结果是(%)：MnO₂88.17，Fe₂O₃1.07，CoO0.08，NiO0.08，SiO₂0.89，MgO0.32，Al₂O₃1.40，BaO2.30，ZnO0.17，H₂O⁺4.61，TiO₂0.06，总量98.23。

锰钒矿与钾硬锰矿在X射线图谱上的区别在于具有3.45Å特征线，而7.00Å的衍射线强度大大减弱，甚至显示不出来。锰钒矿的X射线粉晶分析数据见表4。

表4

标本号	74-12		K30	
产地	广西钦州		贵州石阡	
No	d (Å)	I	d (Å)	I
1	3.45	8	3.43	4
2	3.12	5	3.13	10
3	2.39	10	2.42	10
4	2.15	6	1.681	2
5	1.82	1	1.618	2
6	1.53	2	1.451	2
7	1.42	1		
8	1.25	1		
9	1.30	1		

3. 铅硬锰矿(α型) 该矿物我们仅见于福建庙前锰矿中。手标本黑色，致密块状。反光镜下为灰白色，呈隐晶质集合体，非均质性不明显。实测反射率为33.97~38.14%。显微硬度925kg/mm²(砝码重量50g)。多元素分析结果(%)：Mn36.84，Pb31.37，Co<0.01，Ni<0.005，Cu0.29，Zn0.28。X射线粉晶分析数据d(Å)值(括号内为强度)为：3.45(3)；3.10(10)；2.39(3)；2.18(10)；1.89(2)；1.77(1)；1.57(1)。

该矿物结晶化学式中A组大阳离子以铅

为主。在X射线粉晶分析图谱上，铅硬锰矿低角度之强线与锰钒矿很难区别；当铅含量较低时，更难显出区别。这种矿物结构与成分间的关系仍有待进一步研究。该矿物含铅高，可注意综合回收。

4. 软锰矿(β-MnO₂) 是氧化锰矿床中常见的矿物，在我国各次生氧化锰矿及原生锰矿氧化带均能见到。一般为次生成因，也有热液生成的。手标本为灰黑色，隐晶质或呈很好的自形显晶集合体。自形晶一般呈针状、纤维状或粗粒板状、柱状集合体。反光镜下具特征的黄白色，借此可与硬锰矿类区别开。反射率一般比硬锰矿类高，但由于结晶程度、结构构造、表面性质之不同，反射率常有所降低。大部分光片实测反射率为23~33%。结晶完好晶体之显微硬度为645~765kg/mm²，松散、土状之软锰矿硬度大为降低。

钦州地区软锰矿之化学全分析结果(标本号华-27)为(%)：Li₂O0.03；SiO₂1.95；MnO₂94.80；Na₂O0.03；CaO0.12；CoO0.13；K₂O0.16；MgO0.04；NiO0.13；Al₂O₃0.78；Fe₂O₃0.28；总计98.45。

钦州地区七个软锰矿样品钴含量平均为0.018%，镍平均含量0.040%，辽宁瓦房子和福建庙前软锰矿含钴均在0.01%以下，镍均在0.005%以下。软锰矿X射线粉晶分析数据见表5。

5. 恩苏矿(γ型) Mn⁴⁺_{1-x}Mn²⁺_xO_{2-2x}(OH)_{2x}，X=0.06~0.07

该矿物1962年首次发现在加纳的恩苏塔。1963年我组在对湖南、广西等地锰矿标本鉴定中也曾发现过。这次工作中，在江西乐平，广西下雪、柳州东部，福建庙前，广东蕉岭等地都有发现，证明它是我国氧化锰矿中广泛分布的矿物。

恩苏矿手标本为褐黑色、黑色，断口钢灰色，致密块状，比重大。反光镜下黄白色，与钾硬锰矿相比更显黄色，与软锰矿

表5

标本号	乐-18a		冶8-1		瓦-13	
	江西乐平		广西钦州		辽宁朝阳	
No	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	4.11	宽				
2					3.37	8
3	3.10	弱	3.12	10	3.12	10
4	2.70	弱			2.66	
5	2.44	弱	2.40	9	2.40	7
6					2.20	1
7	2.13	中	2.11	5	2.11	5
8			1.98	1	1.98	2
9					1.82	1
10					1.70	1
11	1.64	中	1.64	8	1.62	8
12			1.58	2	1.56	4
13			1.43	3	1.44	4
14					1.39	1
15			1.31	3	1.31	5
16					1.16	2
17					1.091	2
18					1.076	1
19			1.060	1	1.058	3
20					1.039	1
21					0.999	1

比略显白色。实测反射率31.4~33.0%，显微硬度550~1145kg/mm²。非均质性随结晶程度而差异很大。无显著偏光色。常见胶体重结晶之干裂纹。恩苏矿的X射线粉晶分析数据见表6，与其它氧化锰矿物多形的区别在于出现4.00Å强衍射线。表6中同时列出了人工合成的γ-MnO₂及ρ-MnO₂粉晶数据，说明三者线谱非常接近。

6. 钠水锰矿(δ型) (Ca, Mg, K)_{≤1}(Mn⁴⁺, Mn²⁺)(O, OH)₂

该矿物是δ-MnO₂的多形之一。据矿物合成资料，当O:Mn>1.9时会出现这种多形，在X射线粉晶图上没有d=10Å左右的底面衍射。在海底锰结核中与其相当的矿物称为“7A-水锰矿”。当O:Mn为1.7~

1.9时，称为Mn^{II}-水锰矿。在X射线粉晶图谱上出现d=10Å的底面衍射线。

在这次工作中，这种矿物仅见于广西柳州东部锰矿中，它产于含锰硅质灰岩的锰帽下部，并构成锰帽矿石的主要成分。

钠水锰矿手标本为灰黑色，断口黑灰色。反光镜下灰白色；双反射很强至弱，灰白至暗灰色。非均质性显著。偏光色为稍带蓝色的灰至浅褐色。实测反射率黄光23.3%，红光25.2%。显微硬度110~103kg/mm²。呈粒状集合体或板状晶体，平行消光；晶体延长方向反射率最高。X射线粉晶分析d值(括号内为强度)为：7.32(10)；3.60(2)；3.33(7)；2.69(1)；2.44(8)；2.11(2)；1.82(2)；1.50(1)；1.42(6)；1.38(1)。其中3.33，2.69，1.82，1.50为石英线。

7. 钡镁锰矿(δ型) MnMn₃O₇·2H₂O

该矿物较为罕见，发现于广西钦州顶头岭。在湖南春华山锰矿、广西资源伟晶岩稀土铌钽矿床之氧化带亦曾见到。

钡镁锰矿反光镜下为灰白色，以显晶质为主，呈柱状或纤维状。反射率变化较大(20~30%)。双反射弱，非均质性强。结晶良好之颗粒(春华山)测定显微硬度为925kg/mm²。

对春华山样品之电子探针分析结果(%)：Mn53.65, Co0.18, Cu0.11, Al1.61, 并含钡(定性)。钡镁锰矿X射线粉晶分析图谱具d=10Å强衍射线，其数据见表7。

三、各种氧化锰矿物多形的结晶构造、化学成分及其工业利用

由于锰氧八面体连接方式不同而形成的各种多形，其化学成分、杂质元素的存在形式各有显著特点，这不仅为矿床成因、矿体沉积的物理化学条件提供了基础资料，而

表 6

标本号	乐-18b		蕉 25		柳东-29		γ-MnO ₂		ρ-MnO ₂	
产地	江西乐平		广东蕉岭		广西柳州		Am.min 1982. p252-254		资料来源同左	
No	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
1	3.97	强	3.95	弱	3.97	10	3.89	中	4.0	10
2			3.16	中	3.15	1				
8					2.58	8			2.60	2
4	2.42	中	2.42	强	2.44	5	2.42	中	2.43	9
5					2.34	4			2.35	4
6	2.14	中	2.15	中	2.13	8				
7			2.04	弱	2.08	2	2.09	中	2.12	10
8	1.82	弱	1.82	中			1.80	?		
9					1.72	1				
10	1.64	中	1.62	中	1.64	9			1.65	8
11					1.61	5	1.614	很弱		
12			1.53	弱	1.50	1				
13	1.42	弱			1.42	8	1.416	很弱	1.43	8
14	1.35	弱			1.36	4	1.349	很弱	1.36	2
15					1.31	2	1.305	很弱	1.30	2
16					1.27	1			1.25	很弱
17					1.007	1			1.21	很弱
18					1.067	1				
19					1.032	1				
20					1.017	1				

表 7

标本号	资-1		冶-4		湘-4	
产地	广西资源		广西钦州		湖南春华山	
No	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	9.58	10	9.62	10	9.56	8
2					4.93	2
3	4.77	7	4.77	2	4.74	7
4			4.17*	8	4.27	2
5			2.68*	2	3.70	1
6	2.99	1				
7	2.43	10	2.44	3	2.46	1
8					2.39	5
9	2.22	2	2.24	2		
10					2.16	4
11					1.987	1
12					1.84	1
13					1.82	宽
14	1.74	1	1.71	1	1.70	1
15	1.54	1				
16	1.42	5				

注：1. *号者为水针铁矿之谱线；
2 湘4石英及钾硬锰矿之杂线未列出。

且对于锰矿石的工业利用也是必须注意的问题。现概略总结如下几点：

1. α型氧化锰的构造特点是，锰氧八面体在C轴方向将共棱的八面体以共角顶的方式连结成四方空柱。这种类似沸石型的空柱显然有利于大阳离子的进入，这就是α型氧化锰富含K、Na、Ba、Pb等杂质元素的原因。同时，由于结构的无序性，B组阳离子存在着较广泛的类质同象，有利于Co、Ni、Cu等有价值元素的进入。对冶金用锰矿石来说，过量的铅在冶炼中可能会聚集于炉底，透入砌缝时对炉衬有坏的影响，是有害组份。因此，对含铅锌高的矿石应考虑综合回收，以变害为利。钴、镍、铜等元素含量高时应考虑综合回收，含量低对冶炼无影响。

2. β型氧化锰结构较紧密，结晶构造上不形成四方空柱。这类矿石常可构成高品

岩层走向与剖面线斜交时确定钻孔空间位置的一种方法

四川省地质局113队 傅应铨

许多同志在工作中已经发现，尽管横剖面多按垂直于岩层走向的原则布置，但由于岩（矿）层产状经常变化，以致横剖面真正垂直于岩层走向的情况非常罕见。因此，如果不用按岩层走向投影的方法，而是用垂直投影的方法确定钻孔在剖面图上的位置，就可能出现误差（图1）。本文将结合实例，

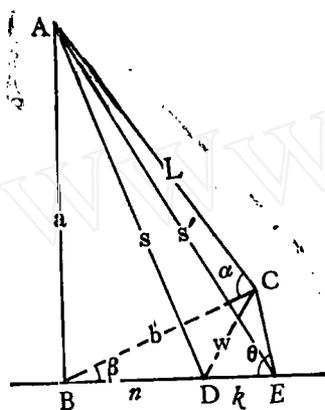


图 1

L—钻孔某测斜点的影响长度；a—L的铅垂投影长度；b—L在水平面上的投影长度；n—L按垂直方向投影到横剖面上的水平投影长度；w—L在纵剖面上的水平投影长度；CE—岩层走向；k—按岩层走向投影时测点影响长度在横剖面上水平投影长度的校正值； α —测斜点上钻孔轴的倾角； β —钻孔方位与横剖面的夹角； θ —岩层走向与横剖面所夹的锐角；S—垂直投影时L在横剖面上的投影；S'—沿走向投影时L在横剖面上的投影

来说明按岩层走向把钻孔投影到剖面图上时如何正确使用“钻孔偏曲校正网”*的问题。

某钻孔深度为200米，开孔方位角为 0° ，倾角为 80° 。做了四次测斜（数据见附表）。现通过第二个测斜点的数据处理来说明工作程序。

首先在“校正网”（图2）中找出钻孔

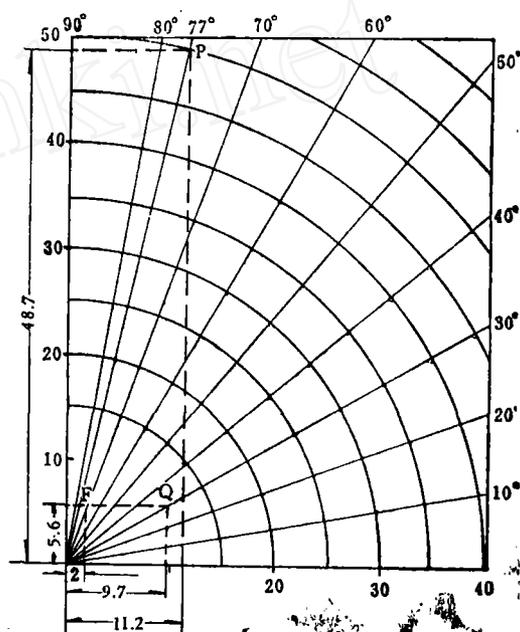


图 2

圆弧半径单位：米

*高质彬：一种确定钻孔空间位置的新方法。《地质与勘探》1974年第1期第31~34页。

位、高质量之冶金、化工用锰。虽可作电池锰，但不是最理想的原料。

3. γ 型氧化锰的结晶构造特点介于 α 型与 β 型之间，杂质成分较 α 型少得多。它可以作为冶金、化工、电池工业的原料。

值得指出的是，以 γ - MnO_2 原料所做

电池的放电性能、电池质量等方面都比 α 型和 β 型的氧化锰好得多。如前所述，在我们这次工作中已证明，作为 γ - MnO_2 多形的恩苏矿在我国许多省（区）是普遍存在的。由此也可知，锰矿石中氧化锰矿物多形的研究有助于理想电池原料的寻找。