

X-射线荧光光谱法定量分析海山富钴结壳中 MnO₂与 MnO 的含量之比值

邬黛黛¹, 韩 杰^{1,2}, 叶 瑛¹, 张维睿¹

(1. 浙江大学 地球科学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国石油塔里木油田分公司 勘探开发研究院, 新疆 库尔勒 841000;)

摘要: 通过普通 X-射线荧光光谱仪, 结合 PeakFit 谱峰处理软件, 对不同比例的 MnO 和 MnO₂ 的混合样品的 K_β 谱峰参数进行了研究, 用数学方法将实测的谱峰分解为各个单一的谱峰参数(峰位、峰高、半高宽、子峰面积), 找出了各个谱峰参数与不同价态锰的含量之间的关系, 并据此确定了中太平洋海山区大量富钴结壳样品中不同价态锰的相对含量。分析结果显示, 富钴结壳中 +4 价锰从核心向外有增高的趋势, 可以认为这与该区第三纪以来南极底流活动的增强有关。

关键词: X-射线荧光光谱; MnO₂ 与 MnO 的含量之比值; 富钴结壳; 南极底流

中图分类号: P744. 3; P736. 3; O657. 61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4193(2007)03-0084-06

1 引言

X-射线荧光光谱是原子的外层电子跃迁到内层电子的空轨道上而产生的量子辐射, 其特征谱线必须遵循选择定则^[1]。由于物质中质点的原子价态、配位状态、结合键的离子性、晶体结构的不同以及相邻原子的种类影响, 会使它的特征 X-射线荧光光谱的谱线能量、谱线形状和相对强度等发生变化, 甚至产生新的伴线, 即使用普通的 X-射线荧光光谱仪也能观察到这些现象。这些变化提供了化学态(如价态、配位键或化学键等)的有效信息^[2~4]。X-射线荧光光谱法作为一种重要的化学态分析手段, 一些研究者已经对铝、硅、磷、硫、锰、铁等多种变价元素的化学态的分析作了有益的尝试, 并且已部分用于实际工作中^[2~7]。

本文采用普通 X-射线荧光光谱仪, 结合 PeakFit 谱处理软件^[8], 从收集和计算的大量谱峰数

据中找出了锰元素的化学价态与谱峰参数的关系, 尝试用这一方法来分析大洋富钴结壳样品不同价态的锰的含量的比值, 并讨论了它所代表的地质意义。

2 试验方法及材料

MnO 是 MnCO₃ 在高温(600 ℃)下经高纯氮气保护加热制得, 经过 XRD 衍射证实为纯 MnO。MnO₂ 为分析纯试剂, 购于华东医药(试剂)公司。将不同比例的 MnO 和 MnO₂ 配制成质量为 5 g 的一系列混合样品, 在玛瑙研钵中充分混合。富钴结壳原矿是中国大洋矿物资源协会于 2001 年 7 月 DY105-11 航次采自中太平洋海山区(具体分布见图 1), 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, 直径一般为 10 cm 左右。将取回的样品在显微镜下用镊子等工具沿着富钴结壳的天然构造轮廓按表层、中层和核心层进行剥离, 然后用球磨机磨碎。把所有样品放在

收稿日期: 2006-04-11; 修订日期: 2006-11-08.

基金项目: 国家“十五”大洋专项基金资助项目(DY105-01-04-3).

作者简介: 邬黛黛(1981—), 女, 浙江省宁海县人, 博士研究生, 研究方向为矿物学. E-mail: wudaidai@zju.edu.cn

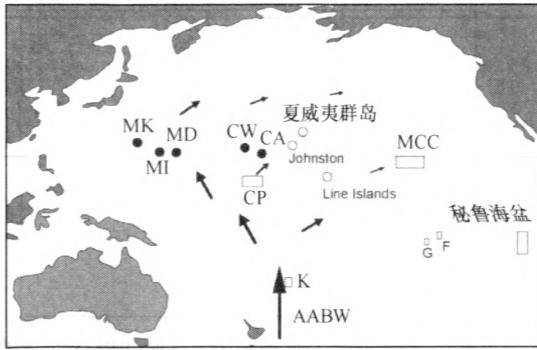


图1 取样海山的分布和南极底流(AABW)流路示意图
●本次研究的海山,○铁锰结壳海山区。方框为多金属结核区的大致位置,黑色箭头表示南极底流的流路和大致流向

油压机中压制成直径约 33 mm,厚度约 3 mm 的圆片备用。分析所用的样品见表 2。样品编号由 2 至 3 组字符组成,期间由连字符连接。第一组字符与所采样的海山有关,末组字符代表样品在结壳中的层位,其中 S 代表表层, M 代表中层, C 代表核心层;对部分样品在位置和层位字符中间插入了反映空间位置的字符, S 代表样品取自海山南坡, N 表示取自海山北坡。

X-射线荧光分析是采用瑞士 ARL-9800XP+型 XRF 谱仪,测试参数如下:分析晶体为 LiF(200) ($2d=0.4028\text{ nm}$, d 为面网间距),为二级衍射,扫描范围 $2\theta=137^\circ\sim 146^\circ$,步长为 0.01° ,每步为 2 s, θ 为衍射角;工作电压为 40 kV,电流为 90 mA。

3 谱数据处理技术

锰的 K_β 发射谱带由图表线 $K_{\beta_{1,3}}$, K_{β_5} 及非图表线 K'_β , K''_β 和 K'''_β 组成。 $K_{\beta_{1,3}}$ 是由 $3p\rightarrow 1s$ 跃迁产生的特征谱,符合选择定则,当改变化学键的极性或原子价态时,常常导致 $K_{\beta_{1,3}}$ 的谱形发生变化。 K'_β 在 $K_{\beta_{1,3}}$ 的低能区,当激发 $K_{\beta_{1,3}}$ 时使原子带一个单位的电荷,过渡金属不完全的 $3d$ 层电子与终态时在 $3p$ 壳层形成空位交互作用所激起,因此 K'_β 的形貌与过渡金属及其化合物的原子价或导带的结构间具有某些关系,因为不成对的 $3d$ 电子数与其带的结构有关^[1,8~11],能阶为: $E'''_{K_\beta} > E_{K_{\beta_5}} > E''_{K_\beta} > E_{K_{\beta_{1,3}}} > E_{K'_\beta}$ 。 $K_{\beta_{1,3}}$ 和 K'_β 的谱峰强度相对较强,因此对本次实验的全部数据均用 PeakFit 谱的处理程序^[8] 处理,采用非线性的高斯和洛仑兹混合函数进行分峰,拟分解的子峰为锰的 K'_β 和 $K_{\beta_{1,3}}$ 两峰。

原始图谱数据经平滑去本底后,经过谱峰拟合,

分解重叠峰获得各个单一谱峰的谱峰参数,包括峰位置、峰高、FWHM(full width at half maximal, 半高宽)、子峰的积分面积,由谱资料确定谱峰中心的 2θ 后采用二级衍射, $2\lambda=2d\sin\theta$, 由下式可以计算出谱峰的能量(keV):

$$E = \frac{1.23984}{d\sin\theta}, \quad (1)$$

式中, d 代表面网间距(nm)。令 E_s 为参照样的谱线能量, E_r 为试样同名谱线的能量,则能量位移 ΔE 由下式计算:

$$\Delta E = E_r - E_s. \quad (2)$$

4 结果和讨论

4.1 MnO₂ 与 MnO 的混合样的谱线分析

图 2 为用 PeakFit 软件处理后的图谱,将原始谱峰平滑后分解为单独的 K'_β 和 $K_{\beta_{1,3}}$ 两谱峰,单独的 K'_β 和 $K_{\beta_{1,3}}$ 经过叠加后与原始谱峰大体重合,我们经过多次拟合,发现由谱峰分解得到的单一的各个谱峰参数(峰位、峰高、半高宽、子峰面积)有较好的重复性,因此方法是可行的。

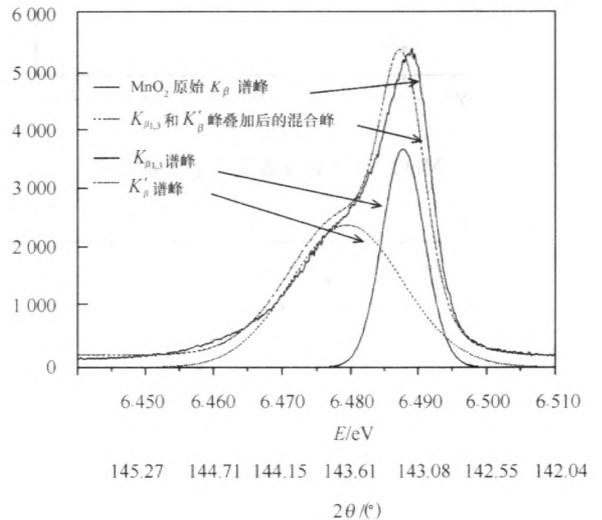


图2 MnO₂ 的谱峰分解图

对 MnO 与 MnO₂ 混合的样品的 XRF 测试数据通过 Peakfit 谱峰分解软件剥离出各个单一谱峰参数(见表 1)。对谱峰参数的分析发现, K'_β 和 $K_{\beta_{1,3}}$ 的半高宽、谱峰位置和强度比值跟 MnO₂ 的含量与 MnO 加 MnO₂ 的含量的比之间有一定的规律性(见图 3~6),它们还是进行锰的氧化物价态定量分析的依据。

表1 MnO与MnO₂混合的样的谱峰参数

MnO ₂ (%)	$\Delta E_{K_{\beta 1,3}}$	$\Delta E_{K_{\beta'}}$	$K_{\beta'} - K_{\beta 1,3}$		$S_{K_{\beta'}} / S_{K_{\beta 1,3}}$	$I_{K_{\beta'}} / I_{K_{\beta 1,3}}$
			ΔE	Δw_{FWHM}		
100	0.00	0.00	-8.09	11.86	1.72	0.65
95	0.41	0.33	-8.11	12.11	1.68	0.63
90	0.34	0.41	-8.26	12.34	1.67	0.63
85	0.34	0.48	-8.33	12.45	1.69	0.62
80	0.34	0.55	-8.41	12.65	1.72	0.62
60	0.07	0.74	-8.86	13.17	1.72	0.60
25	-0.17	0.98	-9.34	13.62	1.72	0.59
0	-0.24	1.07	-9.40	13.92	1.73	0.58

注:1) w_{FWHM} 为谱峰的半高宽.在混合样中: $E_{K_{\beta}} = 6.480595 \text{ keV}$, $w_{FWHM_{K_{\beta}}} = 19.086 \text{ eV}$; $E_{K_{\beta 1,3}} = 6.488686 \text{ keV}$, $w_{FWHM_{K_{\beta 1,3}}} = 7.228 \text{ eV}$.

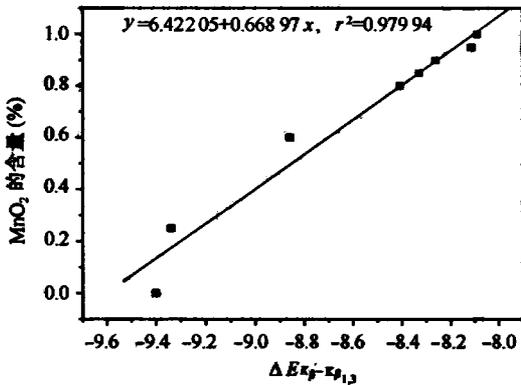


图3 MnO₂的含量与 $\Delta E_{K_{\beta'} - K_{\beta 1,3}}$ 的关系

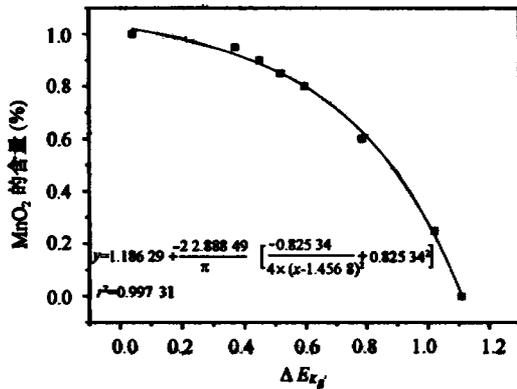


图4 MnO₂的含量与 $\Delta E_{K_{\beta'}}$ 的关系

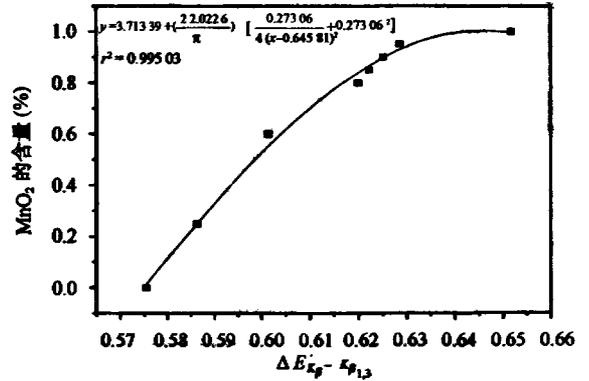


图5 MnO₂的含量与 $\Delta E_{K_{\beta'} - K_{\beta 1,3}}$ 的关系

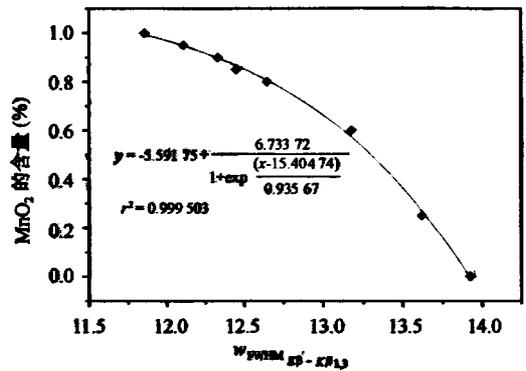


图6 MnO₂的含量与 $w_{FWHM_{K_{\beta'} - K_{\beta 1,3}}}$ 的关系

系列与深海环境有关的重大地质问题. 由于 Mn^{2+} 在空气中易氧化成更高的价态, 常规化学分析法难以对不同价态的锰进行定量分析, 而地质研究者常常由于测试方法的限制, 对变价元素 Mn 无法作到定性和定量. 一部分研究者^[11] 已尝试用 XRF 荧光光谱仪对锰结核的锰样品进行定性和定量的分析.

表2是按照表1混合样品同样的测量条件对太平洋30个富钴结壳样品锰的 K_{β} 谱峰进行测量的结果, 通过谱峰分解和拟合得到富钴结壳中的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 的相对比值. 由表可见, 富钴结壳样品中 Mn^{4+} 的相对含量主要集中在 80%~100%, 通过不同谱峰参数计算的 Mn^{4+} 的相对含量有细微的差异, 个别差异较大, 这在一定程度上反映了在富钴结壳形成过程中海水的氧化还原环境的变化, 但在目前由于分析的样品数过少, 很难对底层海水环境, 尤其是富氧的南极底流水团的空间路径作出结论性评价, 但此次工作揭示了富钴结壳生长过程的时间变化规律.

4.2 富钴结壳样品的分析

前人的研究表明, 富钴结壳中锰的含量一般为 7.4%~28.07%, 主要为 +2, +4 价锰的氧化物和氢氧化物, 且 95% 以上的锰以 +4 价锰的氧化物的形态存在^[12]. 由于富钴结壳中 +4 价锰的相对含量与结壳形成的古海洋环境有关, 这可以用来解释一

表2 富钴结壳的谱峰参数及 (MnO₂) 的含量

样品号	富钴结壳中锰氧化物的谱峰参数						不同谱峰参数计算的 MnO ₂ 的含量			
	$\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$	$w_{\text{FWHM}_{K_p' - K_{p_{1,3}}}}$	$\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$	$\Delta E_{K_{p_{1,3}}}$	$S_{K_p} / S_{K_{p_{1,3}}}$	$I_{K_p} / I_{K_{p_{1,3}}}$	$\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$	$w_{\text{FWHM}_{K_p' - K_{p_{1,3}}}}$	$I_{K_p} / I_{K_{p_{1,3}}}$	$\Delta E_{K_{p_{1,3}}}$
CA08-N-S	0.37	12.37	-8.29	0.47	1.52	0.62	88	89	78	85
CA05-N-S	0.50	11.52	-8.20	0.52	1.67	0.65	93	104	100	83
CA02-S-S	0.28	11.57	-8.33	0.42	1.70	0.66	85	103	97	83
CAD10-S1	0.52	11.85	-8.14	0.47	1.73	0.66	98	99	96	85
CAD10-C1	0.36	11.77	-8.31	0.48	1.67	0.64	86	101	100	85
CAD10-C2	0.69	11.96	-8.14	0.64	1.81	0.65	98	98	100	73
CA02-S-C	0.49	11.86	-8.20	0.49	1.73	0.65	94	99	99	84
CA04-N-C	0.55	12.17	-8.19	0.55	1.68	0.63	94	94	90	81
CA02-S-M	0.33	11.85	-8.25	0.39	1.73	0.65	91	99	99	90
CA06-S-S	0.40	11.83	-8.24	0.45	1.80	0.68	91	100	77	86
CAB-N-S	0.38	11.62	-8.23	0.42	1.71	0.66	92	103	94	88
CAD25-C	0.39	12.91	-8.46	0.65	1.15	0.61	77	70	72	72
MID03-M2	0.30	11.76	-8.32	0.44	1.75	0.67	85	101	91	87
CA04-N-S	0.54	11.60	-8.11	0.47	1.80	0.69	99	103	64	86
CWD12-C1	0.48	12.77	-8.31	0.60	1.31	0.62	86	76	81	77
CA05-N-C	0.35	12.24	-8.34	0.50	1.28	0.66	85	92	92	84
CA09-S-C	0.47	12.16	-8.25	0.53	1.76	0.63	90	94	97	82
MID03-M1	0.51	11.77	-8.16	0.48	1.76	0.67	96	101	91	85
MID03-S	0.56	11.87	-8.11	0.48	1.80	0.67	98	98	83	85
CA09-S-S	0.53	11.74	-8.17	0.50	1.73	0.66	96	101	97	84
MDD63-M	0.36	11.77	-8.30	0.46	1.65	0.64	87	101	98	86
CWD12-S2	0.25	11.55	-8.30	0.36	1.67	0.65	87	103	100	91
CAD25-S	0.39	11.81	-8.22	0.42	1.72	0.66	92	100	98	88
MDD46-C	0.27	11.60	-8.31	0.38	1.70	0.66	87	103	96	90
MID04-S	0.58	11.56	-8.09	0.48	1.71	0.66	101	103	97	85
MDD53-S	0.61	11.86	-8.11	0.53	1.80	0.68	100	99	80	82
MID03-C	0.42	11.92	-8.24	0.47	1.75	0.66	91	98	95	85
MID04-M	0.39	11.69	-8.28	0.48	1.70	0.65	88	102	99	85
MID06-C	0.36	11.79	-8.33	0.50	1.68	0.64	85	100	99	84
MID06-S	0.37	11.83	-8.22	0.40	1.74	0.66	92	100	96	89

由于 $\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$ 与 MnO₂ 含量存在良好的线性关系,且 $\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$ 的谱峰相对较稳定,因此我们以谱峰 $\Delta E_{K_p' - K_{p_{1,3}}}$ 拟合的数据作为结壳中 MnO₂ 含量的标准进行讨论。从统计规律看,14 个表层样品的 MnO₂ 的平均含量为 93.8%,5 个中间层样品的为 95.4%,11 个核心层样品的为 88.5%,可见富钴结壳中层和表层 Mn⁴⁺ 含量高,而核心层样品的低,这一现象可能与第三纪以来南极底流活动增强有关。据凌洪飞等(私人通讯)的工作,本区富钴结壳的形

成始于距今 75 Ma 之前,即中生代末期,而结壳的核心形成最早,表层最晚,Mn⁴⁺ 含量在结壳剖面上的变化说明在核心层沉淀后海水含氧量明显增加。我们在对东太平洋的柱状沉积物的研究中发现第四系和第三系之间存在明显的沉积间断面^[13],国外研究者也有类似的报道^[15,16]。南极底流活动增强造成太平洋海域的沉积间断具有普遍性。南极底流为富氧水团,对本次样品的稀土元素分析也发现 $\delta c(\text{Ce})$ 明显正异常,被认为是南极底流活动的影响^[17],结

壳剖面 Mn^{4+} 含量变化同样可归因于南极底流活动的增强。

本次工作未发现 Mn^{4+} 与 Mn^{2+} 的含量之比值在平面上具有规律性变化, 采自海山南坡和北坡的样品在这一比值上没有统计学上的差异, 可能的原因包括: (1) 样品数不足以反映统计规律; (2) 南极底流进入中太平洋海山区后, 由于海山的阻挡流向区域复杂, 海山南坡和北坡之间在水动力学上的差异变小; (3) 南极底流在越过海山后水团中溶解氧的含量没有明显改变。

5 小结

通过谱峰分解和谱峰拟合得到富钴结壳中的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 的含量的相对比值。结果显示, 富钴

结壳样品 Mn^{4+} 的相对含量主要集中在 80% ~ 100%, 这在一定程度上反应了富钴结壳形成海水的氧化还原环境的变化, 但在目前由于分析的样品数过少, 很难对底层海水环境, 尤其是富氧的 AABW 水团的空间路径作出结论性评价, 但此次工作揭示了富钴结壳生长过程的时间变化规律, 即富钴结壳中层和表层 Mn^{4+} 含量高, 而核心层样品的 Mn^{4+} 含量低, 这一现象可能与第四纪以来南极底流活动增强有关。

本文工作得到了浙江大学材料系和国家海洋局第二海洋研究所、第一海洋研究所和南京大学现代分析中心的大力支持和协助, 中国大洋矿物资源协会青岛样品库提供了本次研究富钴结壳样品, 在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 谢忠信, 赵宗琦, 张玉斌, 等. X 射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 袁汉章, 宫 瀚. X 射线荧光光谱法测定锰结核中锰的价态[J]. 分析化学, 1989, 17(8): 710-712.
- [3] 吉 昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] 吉 昂, 吴梅梅, 石 霖, 等. 普通 X-射线荧光光谱仪在化学态分析中的应用[J]. 分析化学, 1991, 19(9): 1 002-1 006.
- [5] 龚 伍, 谭秉和, 龋 光. 用普通 X 射线荧光光谱仪进行铁价态的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(6): 734-738.
- [6] UDA M, YAMASHITA D, NAKAJIMA Y, et al. Simulation of PIXE-induced XRF spectra for characterizing iron-containing compounds in aerosol using Fe L_{α} [J]. Nucl Instr and Meth in Phys Rev (B), 2002, 189: 39-42.
- [7] SAKURAI K, EBA (H). Chemical characterization using relative intensity of manganese K_{β} and K_{α} X-ray fluorescence [J]. Nucl Instr and Meth in Phys Rev B, 1999, 2003: 391-395.
- [8] STEFFEN B, MULLER K P, KOMENDA M, et al. A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1 071: 239-246.
- [9] TANNINEN V P, MIKKOLA E, HYVARINEN H K, et al. Determination of the valence of the iron in Welding Fumes with the K_{β} emission spectrum [J]. X-ray Spectrometry, 1985, 14(4): 188-191.
- [10] TSUTSUMI K. The X-ray Nod-diagram lines K_{β} of some compounds of the iron group[J]. J Phys Soc Jpn, 1959, 14(2): 1 696-1 706.
- [11] KOSTER A S, MENDEL H. X-ray K_{β} emission spectra and energy levels of compounds of 3d-transition- II. non-oxidic compounds [J]. J Phys Chem Solids, 1970, 31, 2 523-2 530.
- [12] 孙传尧, 谭 欣, 周秀英, 等. 大洋多金属结核及富钴结壳矿物材料的研究评述(I) [J]. 国外金属矿选矿, 2003, 9: 4-10.
- [13] 谭秉和, 张香荣, 姚迪明, 等. 用 X 射线光谱法测定锰的 X 射线发射谱的细结构及锰的价态分析[J]. 岩矿测试, 1994, 13(3): 169-174.
- [14] 叶 璞, 王汝建, 屠霄霞, 等. 东太平洋柱状沉积物的古气候与古环境记录[J]. 海洋学报, 2005, 27(3): 170-175.
- [15] AOKI S, KOHYAMA N. Cenozoic sedimentation and clay mineralogy in the northern part of the Magellan Trough, Central Pacific Basin [J]. Marine Geology, 1998, 148 (1-2): 31-37.
- [16] PARK C K, DUH S J, SUK D W, et al. Sedimentary fabric on deep-sea sediments from KODOS area in the eastern Pacific[J]. Marine Geology, 2000, 171 (1-4): 115-126.
- [17] 韩 杰, 叶 璞, 张维睿. 大洋锰结核(壳)中南极底流活动的地球化学记录[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(2): 154-159.

Quantitative analysis on ratio of MnO_2 content to MnO one in cobalt-rich manganese crusts on seamounts by X-ray fluorescence spectrometer

WU Dai-dai¹, HAN Jie^{1,2}, YE Ying¹, ZHANG Wei-rui¹

(1. Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Kuerle 841000, China)

Abstract: The spectral peak parameters of mixed samples with different ratios of MnO content to MnO_2 one were analysed by X-ray fluorescence spectrometer and processing software PeakFit. Various single spectral peak parameters such as peak position, peak intensity and full width at half maximal were obtained by deconvolution of overlapped spectral peaks. The relationship between the peak parameters and the ratio of MnO_2 content to MnO one was determined. According to the relation, the ratio of MnO_2 content of MnO one in a number of cobalt-rich manganese crusts from the central Pacific seamounts was quantitatively calculated. The results show that MnO_2 content in cobalt-rich manganese crusts increases from the core outwards. It is believed that this tendency has been related to the enhancing activity of Antarctic Bottom Water in this area since Tertiary.

Key words: X-ray fluorescence spectrum; the ratio to MnO_2 content of MnO one; cobalt-rich crusts; Antarctic Bottom Water