广西东平锰矿半氧化带中的菱锰矿

祝寿泉
(中南冶金地质研究所,宜昌　443003)

[摘　要]结合矿床地质背景,从时间空间分布、晶体形态、显微镜鉴定、X 射线衍射曲线、电子探针分析和化学成分等方面对碳酸盐锰矿半氧化带中的菱锰矿进行了比较详细的研究。

[关键词]碳酸锰矿　半氧化带　菱锰矿
[中图分类号]P578.6　[文献标识码]A　[文章编号]0495 - 5331(2001)02 - 0058 - 04

菱锰矿在热液、沉积及变质的条件下均能形成,但是在地表半氧化带形成的菱锰矿,至今国内外均无报导。近几年我们在湖南和广西寻找次生氧化锰矿过程中,在半氧化带发现了一层菱锰矿,现以东平锰矿为例,对半氧化带中产出的菱锰矿进行了详细研究,并对菱锰矿的成因进行了探讨。

1　东平矿区地质概况

广西东平锰矿是我国第一个大型红土型锰矿床,位于华南地台右江再生地槽下雷—灵马坳陷的地州至向都弧形褶皱带东端,产于下三叠统北泗组。该矿床含锰风化壳剖面从上到下可分为氧化带、半氧化带和原生带 3 个带(图 1)。原生带由 13 个锰矿

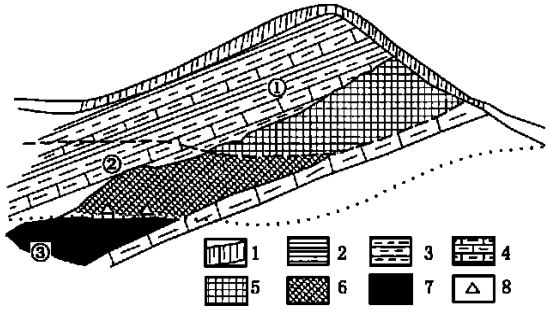


图 1　东平锰矿区那社矿段的垂直分带
1—红土;2—页岩;3—泥页岩;4—泥质灰岩;5—氧化带中锰矿石;6—半氧化带中的锰矿石;7—贫锰碳酸盐岩层;8—取样地点;①—氧化带;②—半氧化带;③—原生带

小层和夹层含锰泥质灰岩组成,位于氧化界面以下,岩石新鲜、坚硬。矿物以碳酸锰矿物、石英、绿泥石、伊利石为主,带有少量方解石、高岭石、黄铁矿、长石、碳质物,偶见榍石、金红石、锆石、磷灰石、电气石、白钛石、磁铁矿、钛铁矿等。半氧化带在氧化界面上,是原生带进入氧化带的一个过渡带,岩石部分或大部分氧化,该带上部有偏酸锰矿、钙锰矿、硬锰矿,下部主要为菱锰矿,次为偏酸锰矿,脉石矿物有玉髓、石英、伊利石、绢云母、绿泥石、长石、锆石等。该带的特征是碳酸锰矿物和次生氧化锰矿物共生,确定原生带与半氧化带的标志是,以高价氧化锰的出现作为半氧化带的下界,其下为新鲜原生带。氧化带上部为一层红土层,矿物成分:高岭石 12 %～18 %,伊利石 6 %～10 %,石英和玉髓 55 %～76 %,还有少量软锰矿、褐铁矿、赤铁矿、三水铝石和蒙脱石。下部为次生氧化锰矿,矿石矿物有偏锰酸矿、软锰矿、硬锰矿、恩苏塔矿、锰钾矿、钙锰矿,脉石矿物有伊利石、石英、玉髓、钾长石、绿泥石和褐铁矿等。

2　原生带碳酸盐锰矿物

东平沉积碳酸盐型贫锰矿石中主要锰矿物——钙菱锰矿和锰方解石以微粒它形结晶产出(d = 1μm～8 μm)(图 1),与各种成分的方解石、白云石类矿物的微晶紧密共生,其间含有微细粒的石英、粘土和有机炭等物质,不能用机械方法分离出来。因此对其研究采用多种手段综合分析的方法。对钻孔中的样品先经过显微镜下薄片观察和 X 射线衍射分析,对钙菱锰矿和锰方解石进行鉴定,并确定其粒度和矿物共生组合。然后再进行电子探针能谱分析。能谱分析测定点位于单粒晶体的内部(图 2),以保证所测成分代表单矿物的组成。每个样品测 Mn、Ca、Mg、Fe 4 种成分,再计算其中的 $MnCO_3$、$CaCO_3$、$MgCO_3$、$FeCO_3$ 的分子百分数(表 1)。以原中南地质局划分方解石—菱锰矿系列方案为基础,26 个样品的成分投影见图 3。值得说明的是 $FeCO_3 + MgCO_3$ 作为三角成分图的镁端元。从图 3 可以看出,投影点集中在成分三角图 $CaCO_3$—$MnCO_3$ 系列一侧,分布

[收稿日期]1999 - 6 - 11;[修定日期]2000 - 11 - 10;[责任编辑]曲丽莉。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

范围广,矿物成分有钙菱锰矿、锰方解石、菱锰矿、含锰方解石、方解石,其中钙菱锰矿占 62 %,锰方解石占 27 %,其余的占 11 %,出现了钙、镁、铁、锰的碳酸盐矿物类质同像固溶体质系列矿物。

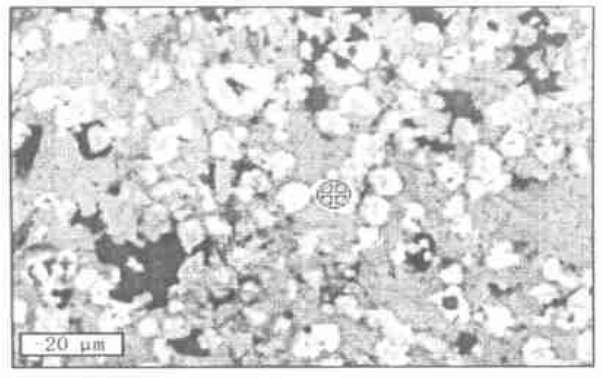


图 2　碳酸盐锰矿物的二次电子扫描像
照片上小圆圈表示测点的位置

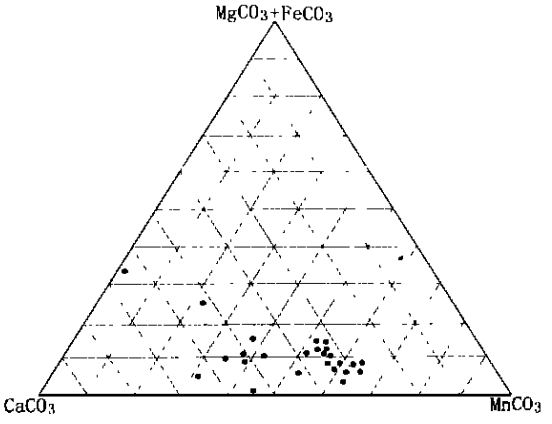


图 3　碳酸盐锰矿物成分三角图

表 1　碳酸盐锰矿电子探针分析结果

样号	主要成分(10^{-2})				主要成分计算结果(10^{-2})				矿物名称
	Mn	Ca	Mg	Fe	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	
52	37.07	3.771	1.355	0.441	80.92	11.34	6.79	0.95	菱锰矿
53	31.74	13.366	1.807	0.389	58.09	33.64	7.58	0.69	钙菱锰矿
54	46.633	12.156	1.816	0.475	61.87	29.86	7.44	0.84	钙菱锰矿
55	34.766	11.190	1.674	0.678	63.63	28.15	7.03	1.21	钙菱锰矿
56	34.942	10.954	2.16	0.749	62.74	27.05	8.89	1.32	钙菱锰矿
57	35.556	11.210	1.954	0.455	63.61	27.58	8.01	0.80	钙菱锰矿
58	32.984	12.920	2.063	0.498	58.94	31.74	8.44	0.87	钙菱锰矿
59	32.669	13.151	1.945	0.469	58.68	32.48	8.00	0.83	钙菱锰矿
60	18.01	27.630	1.56	0.65	29.91	63.10	5.92	1.06	锰方解石
61	20.41	23.710	2.05	1.71	34.37	54.90	7.91	2.80	锰方解石
62	22.06	22.730	2.73	0.37	36.80	46.63	10.44	0.62	锰方解石
63	28.31	17.140	1.84	0.65	49.90	41.54	7.43	1.12	钙菱锰矿
64	28.062	15.152	2.195	1.216	50.90	37.80	9.12	2.12	钙菱锰矿
65	25.823	14.830	2.389	2.638	47.58	37.56	10.08	4.77	钙菱锰矿
66	30.046	13.909	2.439	1.243	53.87	34.29	9.65	2.19	钙菱锰矿
95	27.129	14.395	2.372	2.432	49.56	36.16	9.93	4.36	钙菱锰矿
98	30.974	13.028	2.364	1.010	56.02	32.39	9.80	1.79	钙菱锰矿
101	29.339	14.926	2.306	1.453	51.86	36.29	9.33	2.52	钙菱锰矿
103	29.586	13.017	2.745	2.161	52.92	32.02	11.26	3.80	钙菱锰矿
110	30.406	13.464	2.431	1.444	54.59	33.24	9.63	2.55	钙菱锰矿
115	24.27	20.26	2.35	0.95	41.53	47.67	9.21	1.59	锰方解石
117	22.70	21.92	2.54	0.82	38.17	50.69	9.79	1.35	锰方解石
123	22.87	22.16	2.11	0.69	38.86	51.78	8.21	1.15	锰方解石
124	18.55	24.77	3.68	0.81	30.00	55.08	13.63	1.28	锰方解石
156	14.38	23.50	3.84	6.09	23.40	52.55	14.31	9.73	含锰方解石
157	1.39	35.05	10.82	0.56	1.85	64.32	33.09	0.74	方解石
平均	27.33	16.93	2.59	1.19	48.11	39.71	10.14	2.04	

3　半氧化带中的菱锰矿

野外观察,对标本进行定向取样,结合室内镜下鉴定,发现本区是以顺层淋滤风化作用为主要方式,所以菱锰矿集合体呈蠕虫状定向排列,或呈波纹细条带状产出(图 4),与层理平行。X 射线衍射分析结果可知(图 5),矿物成分有菱锰矿、伊利石和石英。光、薄片鉴定除上述矿物外,还有氧化锰矿物,菱锰矿在透射光下呈浅玫瑰红色。用带能谱仪的扫描电镜进行微区(图 4)成份的大量直接测定(表 2),

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其方法与测原生带矿物方法一样。统计成分投影于成份三角图(图 6),投影点主要集中在 Mn 端元,分布范围窄,含 $MnCO_3$ 80 %以上,与理论值接近,说明成分较纯,可见半氧化带中的碳酸盐锰矿物主要为菱锰矿。半氧化带中菱锰矿物与原生带碳酸盐锰矿物相对比,Ca 失去约 88 %,Mg 减少了 96 %,而 Mn 增加了 44 %,铁富集 5.4 倍。

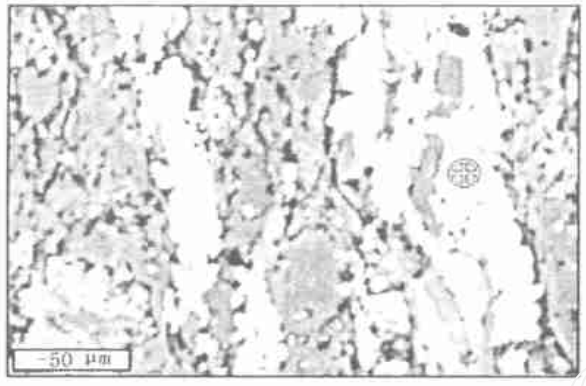


图 4　半氧化带中菱锰矿的二次电子扫描照片

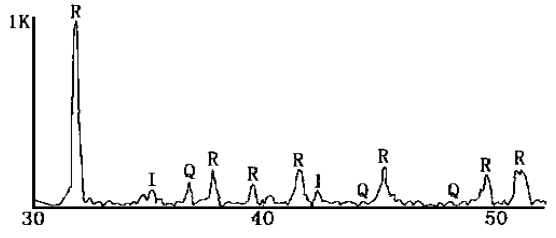


图 5　半氧化带中的菱锰矿 X 射线衍射曲线

R —菱锰矿;I —伊利石;Q —石英

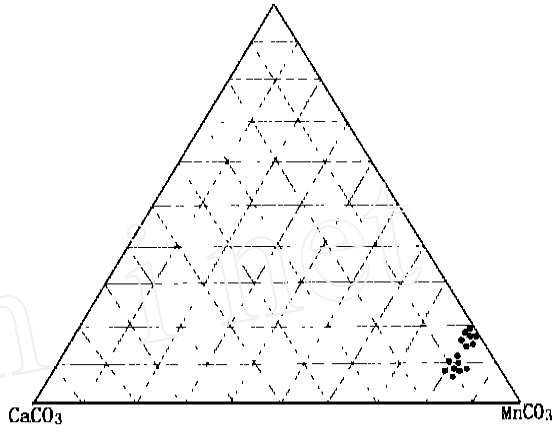


图 6　半氧化带中碳酸锰矿物成分三角图

表 2　半氧化带中碳酸锰矿物的电子探针分析结果

样号	主要成分(10^{-2})				主要成分计算结果(10^{-2})				矿物名称
	Mn	Ca	Mg	Fe	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	
17	39.73	3.38		4.59	81.28	9.50		9.22	菱锰矿
18	40.20	2.88		4.71	82.40	8.12		9.48	菱锰矿
19	39.04	3.81		4.90	79.50	10.68		9.80	菱锰矿
20	39.58	3.12		5.01	81.12	8.80		10.08	菱锰矿
25	39.22	3.28		5.17	80.35	9.25		10.40	菱锰矿
30	39.35	3.03		5.29	80.79	8.55		10.67	菱锰矿
31	41.04	2.47		4.39	84.34	6.79		8.87	菱锰矿
32	38.74	0.623	0.074	8.26	80.92	1.84	0.34	16.90	菱锰矿
43	38.78	0.91	0.082	7.97	80.72	2.60	0.39	16.29	菱锰矿
45	39.02	1.17	0.091	7.44	81.05	3.35	0.43	15.17	菱锰矿
46	38.69	1.05	0.099	7.87	80.46	3.01	0.47	16.07	菱锰矿
47	38.85	0.83	0.099	7.91	80.96	2.37	0.47	16.19	菱锰矿
48	38.55	0.89	0.085	8.21	80.26	2.55	0.40	16.79	菱锰矿
49	39.04	1.03	0.098	7.58	81.12	2.94	0.47	15.47	菱锰矿
50	38.68	1.26	0.108	7.69	80.23	3.59	0.51	15.66	菱锰矿
平均	39.23	1.98	0.092	6.47	81.02	5.52	0.43	13.03	

4　讨论及认识

锰矿物在不同的地质环境中出现不同的矿物组合,如在原生带中,由于 Eh 和 pH 值较低,Mn^{2+} 离子形式存在,而氧化带中却以 Mn^{4+} 为主,在半氧化带有 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 以及 Mn^{4+} 的共同组合。锰的这些行为主要受热力学条件和矿物转化的动力学控制。而锰的沉淀(以离子化合物形式存在的锰)主要取决于本身的浓度以及介质的 pH 值和 Eh 值的变化。葛瑞尔(1960)根据热力学计算结果,建立了锰沉淀的 pH —Eh 图解,从图中可知,在标准温度条件下(25 ℃),pH 在 7 以下的酸性介质中,Mn 以离子化合物的形式溶解于水溶液中,pH 大于 8 的碱性介质可形成锰矿物的沉淀。我们在氧化带、半氧化带和原

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

生带分别采集了锰矿石样品,经矿物测定,其 pH 值为 6.3、8.2、8.35。表明在地表酸性的水溶液作用于岩石时,有利于水解作用加强,碳酸锰矿物基本都水化、分解,Ca 和 Mg 被淋失,锰可形成易溶的盐类转入各种水体中。在渗流水遇到更碱性的组分而重新平衡的过程中,菱锰矿便会沉淀出来。

值得指出的是,海相沉积碳酸锰矿物,一般以方解石—含锰方解石—锰方解石—钙菱锰矿—菱锰矿的类质同像系列存在。该系列属方解石,三方晶系,富含钙镁、铁、锰的二价阳离子。由于几种元素的离子半径比较接近,常相互置换占据相同的晶格位置,又不改变其晶体结构。本区原生带中的碳酸锰矿物的变化是有规律的递变,存在着一个 $CaCO_3$—$MnCO_3$ 的连续类质同像系列,属沉积成因的锰矿物。碳酸锰矿石风化后,首先是 Ca、Mg 发生迁移,其次是 Mn 的流失。而 Fe 的迁移能力很弱,在风化过程中,一般很少迁移,常在风化壳形成褐铁矿。自然界的这种分离,使迁移到氧化界面以上的 Mn 质,如果遇有充足的 CO_3^{2-},就会形成菱锰矿。这种环境中形成的碳酸锰矿物不存在菱锰矿—方解石系列的矿物,只有菱锰矿。可见本区的原生带的碳酸锰矿是沉积成因的,而半氧化带中的菱锰矿是改造后形成的。经过改造后,使原来沉积的层状贫碳酸锰矿变成了似层状菱锰矿矿体,矿石中的锰含量从 10.43 %增加到 19.62 %,提高了近 10 个百分点。所以在半氧化带中,既有低价菱锰矿产出,也有高价的氧化锰矿物和氢氧化物存在。也证明菱锰矿除在热液、沉积和变质条件下形成外,在地表半氧化带中也能形成。

[参考文献]

[1] 祝寿泉. 东平红土型锰矿的地质特征[J]. 中国锰业,1998(1):9～13.

[2] 古锦婵. 广西中三叠世锰矿——东平锰矿地质特征及成矿规律探讨[A]. 中国锰矿地质文集. 北京:地质出版社,1985,97～105.

[3] 王濮等. 系统矿物学(下)[M]. 北京:地质出版社,1987,366～367.

[4] 刘英俊等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984,81～82.

PHODOCHROSITE OF HEMIOXIDATIVE ZONE IN DONGPING MANGANESE ORE

ZHU Shou - quan

Abstract: According to the geologic setting of the deposit, this paper studied the time - and - spatial distribution, crystal forms, microscopic examination, X - ray diffraction curves, microprobe analyses, chemical compositions of rhodchrosite. This assemblage provides a valuable indicator for prospecting primarg rhodochrosite ores in the area.

Key words: carbonate manganese ore, hemioxidative zone, rhodchrosite



[第一作者简介]

祝寿泉(1950 年 -),男,1978 年毕业于中国地质大学地质系普地专业,现为国家冶金工业总局中南地质研究所高级工程师,长期从事锰矿地质找矿工作。

通讯地址:湖北省宜昌市胜利一路　中南冶金地质研究所　邮政编码:443003

香港举办岩土工程系列讲座

岩土工程系列讲座由香港赛马会滑坡防治研究及资讯中心和香港大学联合组织。我国著名专家学者王思敬院士、钱七虎院士、方鸿琪教授、张在明教授和香港专家学者李卓芬教授等组成了系列讲座顾问组。系列讲座将在香港和内地举行,在为期一年的时间内,将邀请有关专家学者对两地岩土工程和滑坡等问题进行系统交流总结。第一讲于 2001 年 2 月 12 日～17 日在香港工程师协会、香港土木工程署、香港大学、香港科技大学、香港理工大学等单位举行,约 350 人参加。邀请了南京大学罗国煜教授和国土资源部中国地质环境监测院副总工程师殷跃平研究员主讲。罗教授和殷博士分别就中国工程地质 50 年的进展、中国黄河和长江悬河问题、边坡优势面分析方法,以及 1990 至 2000 年国际减灾 10 年我国地质灾害防治进展、长江三峡工程移民迁建区地质灾害防治与土地开发利用、长江三峡链子崖危岩体整治工程和西藏易贡滑坡减灾等问题进行了演讲。

(殷跃平供稿)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net