

桃江锰矿锰帽形成的地球化学过程

朱恺军 姚国龙 黄金水

冶金部天津地质研究院 天津

摘要 桃江锰矿区发育有较完整的表生氧化剖面 根据不同深度矿石的结构构造、矿物组合及化学成分特征 将表生氧化剖面分成三个带 氧化矿石带、过渡矿石带和原生矿石带。桃江锰矿原生矿石矿物主要为含锰碳酸盐 表生富集作用包括两个地球化学过程 可溶杂质的溶解淋失作用和锰质的氧化残留作用。在过渡矿石带中 可溶性杂质发生大规模溶解迁移 锰质发生相对富集 氧化矿石带中 碳酸锰氧化成难溶的高价锰的氧化物 使锰质残留下来 形成富锰的氧化帽。过渡矿石中易溶组份的淋失 不仅使矿石品位相对升高 同时可在矿石内部形成大量孔隙 促使矿石内部碳酸锰与大气和水直接接触 加速了矿石中锰质的氧化作用。

关键词 杂质淋失 锰质氧化 锰帽

我国是一个表生氧化型锰矿十分发育的国家 据统计 我国表生氧化锰矿石的储量占锰矿总储量的 居第二位。南方一些省份近年来 以上的工业锰矿石来自表生氧化矿石。表生氧化锰矿床 按其产状和形成机理的差异可分为三大类五个亚类 其中锰帽是最重要的一种类型 锰帽产于原生锰矿体之上 产状与原生锰矿体基本一致 并常常保留有原生矿石的结构构造 但矿石品位比原生矿石高 经济价值更大。

桃江锰矿区原生矿体是我国一个重要的低磷碳酸锰矿床 但原生矿石平均品位低 开采的经济价值不理想。经过表生风化作用所形成的氧化锰矿石中 锰含量有了大幅度提高 经济价值也随之增大。桃江锰矿区仍保留有较完整的次生氧化剖面 为研究锰帽形成机制提供了较好的条件。

桃江锰矿地质简介

桃江锰矿区原生矿体主要是层状 似层状产于中奥陶统磨刀溪组的黑色页岩中 层位十分

第一作者简介 朱恺军 男 年生。博士 高级工程师 矿床地球化学专业。

收稿日期

改回日期

稳定 是典型的沉积锰矿床。桃江锰矿地处亚热带 气候条件有利于锰矿发生次生风化作用。矿区表生氧化矿主要呈锰帽分布于原生碳酸锰矿体之上 产状与原生矿基本一致 矿体的氧化深度大小不一 变化于 之间 平均约 。

矿区锰矿石按自然分类可分为碳酸锰矿石和氧化锰矿石两大类。原生锰矿石中矿石矿物主要由钙菱锰矿、锰方解石等含锰碳酸盐组成 脉石矿物主要由方解石、白云石、石英及粘土矿物组成 表 矿石中锰平均品位较低 仅为 表 易溶杂质 、 的含量较高。表

表 木鱼山矿段不同类型锰矿石的矿物组成
!! "# ! " ! \$% !& ' "

矿石类型	矿石矿物	脉石矿物
原生矿石	钙菱锰矿 (锰方解石 含锰方解石 含锰白云石 菱锰矿 锰白云石	方解石、白云石 (石英、玉髓 粘土矿物 ((其它
表生矿石	钠水锰矿 复水锰矿 恩苏塔矿 碳酸锰矿 褐铁矿	石英 粘土

资料来源于冶金部中南地调所 括号内为矿物百分含量

表 桃江锰矿区不同类型锰矿石的主要化学成分
&)&) " *! + " ! "# ! " ! ", ' *! + ' .

样号	矿石名称		/	0		1	2		备注
木	碳酸锰矿石	(据桃江锰矿
木	组合样	((((
3	多孔状表生矿石			((((本文
3	网格状表生矿石								
3	块状表生矿石						((

不包括 4 、5 及烧减量

生氧化锰矿石在物质成分上与原生碳酸锰矿石存在较大的区别。氧化矿石中矿石矿物主要由高价锰的氧化物、氢氧化物组成 在氧化不彻底的矿石中存在少量的碳酸锰矿物 氧化矿石中脉石矿物主要由石英和粘土矿物组成 比原生锰矿石中缺少方解石、白云石等易溶矿物。在化学成分上 氧化矿石中易溶组分 、 含量急剧下降 氧化矿石中 的含量还不到原生矿石中 含量的 而其中锰及难溶组分 / 、0 、1 等的含量却有了明显的增加。

为了解桃江矿区原生碳酸锰矿石在表生氧化 过程中的富集作用 笔者在锰矿区选择了一个较典型的次生氧化剖面 对其进行了系统观察和采样工作 采样位置如图 所示。不同深度锰矿石所经受的风化强度很不相同 矿石在颜色、硬度、裂隙发育程度等方面均存在差异。根据矿石物理性质的差异 笔者将氧化剖面分成三个带 原生矿石带、过度矿石带和氧化矿石带

图。原生矿石带中锰矿石主要呈紫红色或黑色 致密块状。矿石中常见石英细脉 质地坚硬。过渡带中锰矿石多呈灰 灰白色 裂隙发育 易碎。氧化带中锰矿石呈褐黄 褐黑色 形态多样 可呈多孔结块状和网格状等。

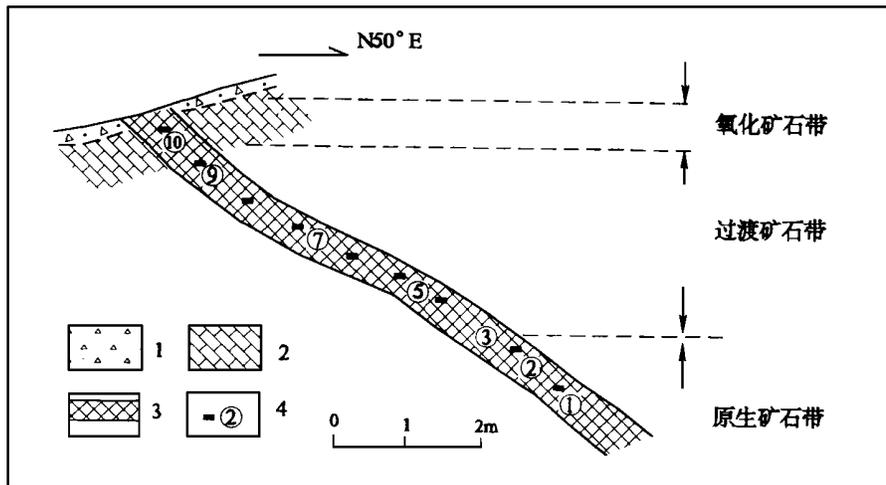


图 桃江锰矿 表生氧化剖面不同矿石带划分示意图

1 6 7" !"#8 +& * "# ", ' *"! +
 第四纪浮土 含锰灰岩 锰矿体 采样位置及样号

氧化剖面中主要元素的地球化学特征

6 过渡带中的物质组份特征

在该氧化剖面中 过渡带矿石中的矿物成分基本与原生矿石相似 表 过渡带中矿石矿

表 表生氧化物剖面中不同矿石的矿物组成

& !! !"# ## + " ! 8 +& * "# 9 %' ##)+"

样号	采样位置	矿 石 名 称	主要矿石矿物	主要脉石矿物
3	过渡矿石带	灰白色菱锰矿石	菱锰矿	石英、水云母
3		灰色菱锰矿石	菱锰矿	水白云母、绿泥石、石英
3		灰色菱锰矿石	菱锰矿	石英、水云母、绿泥石
3	原生矿石带	黑色菱锰矿石	菱锰矿、镁菱锰矿	石英、水云母、绿泥石
3		紫红色菱锰矿石	菱锰矿	水云母、绿泥石、石英

物以菱锰矿为主 没有出现高价锰的氧化物或氢氧化物 脉石矿物仍以石英、水云母和绿泥石为主。锰质的化学物相分析结果表明 表 过渡带中锰主要以菱锰矿形式存在 其含量占总

表 表生氧化剖面中不同锰矿石中锰的化学物相分析结果

&)&) * &! "# ! ' ## + " !

样号	矿 石 名 称	取样位置	中的		中的		其它形式：	
			含量.	占 总量	含量.	占 总量	含量.	占 总量
				比率.		比率.		比率.
3	灰白色碳酸锰矿石	过渡矿石带				(
3	灰色碳酸锰矿石							(
3	灰色碳酸锰矿石							
3	黑色碳酸锰矿石	原生矿石带	((((
3	紫红色碳酸锰矿石			(

样品由冶金部天津地质研究院测试

锰量的 以上 并随着远离地表和接近原生带 矿石中菱锰矿含量越高。这进一步证实了过渡带中锰质的氧化作用是极其微弱的。

对矿石的化学分析表明 表 过渡带矿石中 含量比原生带中有了大幅度下降 其钙质含量仅相当于初始值 原生矿石中的 而难溶组分 / 、1 等含量有了明显升高。

表 表生氧化剖面中不同的矿石的岩石化学组成

&))" *!" + " ! "#' ## + " ! 8 +& * "#

样号	采样位置	矿 石 名 称	/	0	1		2	
3	过渡矿石带	灰白色碳酸锰矿石				((
3		灰色碳酸锰矿石		(((
3		灰色碳酸锰矿石			((
3	原生矿石带	黑色碳酸锰矿石				((

不包括 4 、5 及烧失量 冶金部天津地质研究院测试

由此可见 过渡带中易溶组份 发生了大规模的淋失 锰矿物基本未发生氧化作用 矿石中 含量明显下降 而锰及难溶组份 / 、1 含量升高。

氧化带中的物质组份特征

与原生矿石带相比 剖面氧化带中矿石的矿物组份有了较大的改变 表 。矿石矿物主要由高价锰的氧化物 如恩苏塔矿等 组成 对氧化矿石中锰的化学物相分析表明 矿石中 和 含量占锰总量的 以上 而菱锰矿中的锰所占比例还不到 说明氧化带中锰质发生了强烈的氧化作用。脉石矿物组成仍基本与原生矿石相似。矿石的岩石化学分析

表 氧化带中锰矿石的物质成分
& " *"! + " "# " "9' ; ' ;"

样号	采样位置	主要矿物成分	主要化学成分
3	氧化矿石带	矿石矿物 恩苏塔矿 脉石矿物 石英、水云母、 绿泥石	< 1 < / < < (0 < (< (
3	原生矿石带	矿石矿物 菱锰矿、镁菱锰矿 脉石矿物 石英、水云母、 绿泥石	< 1 < / < < 0 < <

地矿部天津地矿所测试

结果表表明氧化矿石带中几乎淋失殆尽 含量小于 而锰质与难溶组份 / 、1 等含量明显升高。因此氧化带中不仅使锰质发生了氧化作用 同时可溶性杂质发生进一步淋失 矿石品位进一步提高

氧化剖面中锰质的富集机制

从上述氧化剖面的不同矿石带中矿物成分和化学成分变化特征来看 锰质的表生富集作用主要涉及两个地球化学过程 其一是原生矿石中可溶杂质的淋失作用 其二则是锰质的氧化残留作用。前者主要发生于过渡矿石带中 后者则主要发生于氧化矿石带中。

过渡带中的淋失作用

原生矿石中主要矿物有菱锰矿、方解石、石英、水云母和绿泥石等 其中石英及粘土矿物水云母、绿泥石等属难溶矿物 菱锰矿、方解石属微溶矿物。因此 后二种矿物是表生带矿石主要被淋失的对象。 和 虽同属微溶矿物 但两者在溶解度上仍存在有一定的差异

的溶度积 K_{sp} 为 的溶度积 K_{sp} 为 也就是说 在标准条件下 的溶解度比 的溶解度小了近三个数量级。因此 在矿石中同时存在 和 时 首先发生溶解作用的是 其次才是 。此外 从矿区原生矿石的 = 光衍射分析结果来看 衍射曲线中出现了菱锰矿的特征峰 而没有方解石的特征峰 说明矿胚层中 主要呈非晶质形式存在。矿物结晶颗粒越大 矿物的比表面越小 其溶解速度也相对减小 。因此 桃江锰矿区原生矿石中 溶解作用比菱锰矿 要强得多。这就是过渡矿石带中 发生大幅度下降 而 与其它难溶组份含量相对升高的最主要原因。

氧化矿石带中锰质的氧化作用

在过渡带中的 发生了大规模的淋失作用后 并未发生大规模的溶解淋失作用 而是在矿石中少部分残留的 继续淋失的同时 却被氧化为 而残留下来 形成了氧化矿石带 这一地球化学过程与锰元素的可变价特性有关。

自然界中锰可呈: 、 和: 价态存在于碳酸盐、硅酸盐和氧化物中。随着环境中氧逸

度的升高 或 值的升高 可逐渐被氧化成 最终成为 图 据 -)A 在莫安达锰矿区的研究表明 在氧分压 < 大气压时 菱锰矿 转变为水锰矿 > 当氧分压 < 大气压时 水锰矿可进一步氧化为软锰矿 通常条件下 大气中氧分压 < (大气压 远远大于菱锰矿转变为水锰矿、软锰矿所需的氧分压。因此 在地表条件下 菱锰矿将转化为高价锰的氧化物或氢氧化物 而且氧化速度相当快。

菱锰矿转化为软锰矿、硬锰矿等高价锰氧化物后 阻止了锰质的化学溶解和迁移作用 这是因为: 价锰矿物的溶解度是极小的 > 的 溶度积 K_{sp} < 在 $pO_2 < p_{atm}$ 的条件下 溶液中的 Mn^{2+} < 。由此可见 与 Mn^{2+} < 相比 $MnO_2(c)$ 的氧化物、氢氧化物属于难溶矿物。锰质的氧化作用 促使锰质沉淀而不被迁移 从而形成氧化锰帽。

锰帽表生氧化富集模式

从表 (中可以看出 从原生矿石 氧化矿石 总孔隙率是逐渐升高 并且从原生矿石带到

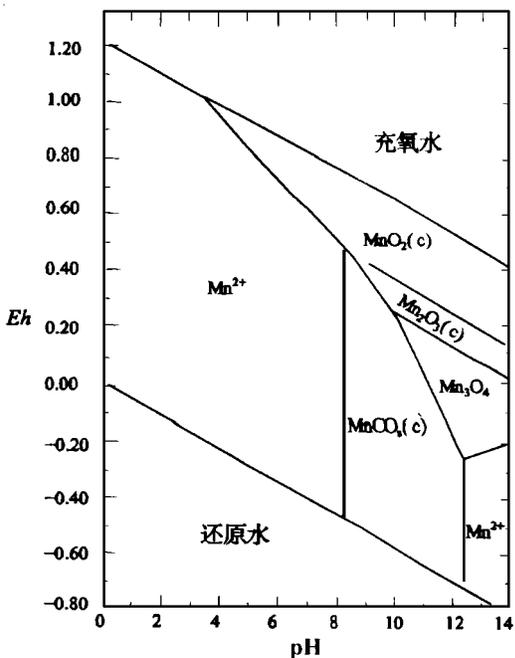


图 2 体系中 锰在不同 pO_2 、 pH 条件下存在形式 2 据 / 6? "%

1 6 1 ' "#!+ -%# # ! ! #)+ " ! "#> ' @& + ' " + 6 +& !%+ > # " / 6? "%

表 (不同锰矿石孔隙率特征

(& * " ! +%#) + " ! "#' ## + " !

样号	采样位置	矿石名称	显孔隙率.	闭孔隙率.	总孔隙率.
3	氧化矿石带	多孔状表生矿石	((
3		多孔状氧化矿石			
3	过渡矿石带	灰白色碳酸锰矿石		(
3		灰色碳酸锰矿石			
3		灰色碳酸锰矿石	(
3	原生矿石带	紫红色块状锰矿石	(
3		紫红色块状锰矿石			
B		灰色条带状锰矿石			(

样品测试是在冶金部天津地质研究院完成的

过渡矿石带 矿石的总孔隙率值有一个比变化较大的变化 过渡带矿石孔隙率一般为原生带矿石的 倍以上 高者为原生带的 倍多 由过渡带向氧化矿石带演化 矿石的孔隙率变化不大

这与 的淋失作用主要发生于过渡带有关。此外 从显孔隙率和闭孔隙率变化趋势来看 闭孔隙率基本不变 而不同氧化强度矿石带的显孔隙率较大 而显孔隙率则主要受水流作用和可溶物质淋失作用控制。由此可见 碳酸钙的淋失不仅提高矿石品位 同时形成大量的显孔隙 促使菱锰矿的氧化作用。根据以上讨论 笔者认为桃江锰矿区锰帽的形成过程主要包括两个地球化学作用 可溶杂质的溶解淋失和锰质的氧化残留。

结论

桃江锰矿原生矿体系沉积作用形成的碳酸锰矿 矿体产出层位稳定 连续性好。矿区同时存在通过表生氧化作用形成氧化锰矿体 锰帽。原生碳酸锰矿石一般品位偏低 经济价值不大 而表生氧化锰矿石品位有了很大提高 具有良好的经济价值。

矿区锰矿体的次生氧化剖面具有良好的分带性 自上而下可将氧化剖面分三个带 氧化矿石带、过渡矿石带和原生矿石带。原生矿石带中主要矿石矿物为含锰碳酸盐 脉石矿物主要为碳酸钙、石英和粘土矿物 矿石品位低 平均 为 过渡矿石带中矿石矿物仍以含锰碳酸盐为主 但脉石矿物中的碳酸钙发生了大规模的淋失作用 矿石中锰质和其它难溶组份含量升高 氧化矿石带中矿石 矿物与前两个矿石带有了很大差异 该带中含锰碳酸盐基本消失 取而代之的是恩苏塔矿等高价锰的氧化物 脉石矿物主要由石英和粘土矿物组成 基本缺失碳酸钙 矿石品位进一步升高

锰帽的形成主要经历了两个地球化学过程 可溶杂质 等的溶解迁移和锰质残留富集。 等可溶杂质的淋失主要发生于过渡带 而锰质的氧化主要发生于氧化带。淋失作用使矿石中锰含量相对升高 同时在矿石中形成大量孔隙 使得大气和水与碳酸锰直接接触 加速菱锰矿的氧化。氧化作用使得锰质转化为难溶的高价锰的氧化物 锰质便残留下来 并富集形成锰帽。

参考文献

- 6杜春霖 我国锰矿地质勘查形势及资源远景 中国锰业
- 6朱恺军 等6中国南方表生风化型锰矿床的类型及富集机理6中国南方锰矿地质 四川科技出版社
- 6尹永烈 等译6简明化学手册6化学工业出版社
- 6东北工学院地质测量教研室编译6国外风化淋滤型富铁矿床6冶金工业出版社 (

THE GEOCHEMICAL PROCESS OF Mn ORE-CAPPING IN TAO JIANG MANGANESE DEPOSIT

Abstract

& 8 +& * "# ! 8 ' D "*" ' , ! ' *!" +60))" ' + " +&
' #) "#!+\$) \$!! ')&))" *!" + " # ! " 8 ' D' '
+& 8 +& * "# + " +& ;" ! "9' ; ' " ;" + ! +" " ;" ' * %" "
;" 6 & * %" ! "# ", ' *!" + # "\$!) " +!6 &)&
+"# ! "9' ; ' ")\$! +8" *" + + ")&) * ") !!! +& !" \$+" "
' "!! "#!" \$ *\$ +! +& "9' ; + ' *) * + +" "# ! 6E + ! +" "
;" "+ "#!" \$ + ! 8 "D' "\$+ !)")& +D %E "9' ; '
;" &'")&!" + 8 !"9' ; ' + "!" \$ *%" \$! + ! 8"\$' "+)&' "\$+ "
' +& 8 +& ! ") ** 8 ! ' D "*" ' 6E + ! +" " ;" *\$ +! "+ "
" %)&' "\$+#" +& " \$+ !"# ' %" ! +& " 8 &)& ' + *!"! +& + "
! * &)" +)+ ' 8 +& &'")&!" + +&!"9' ; + " + "# ! ! * ' ' \$*6
Key words: *\$ %!"! ! "9' ; + " ! ") ** 6