

文章编号 10258-7106 (2007) 05-0527-14

广西钦州-防城地区次生氧化锰矿床矿物学和地球化学研究及矿床成因意义^{*}

郎银生^{1,2}, 李建威^{2,3}, 邓晓东¹, 张伟⁴, 颜代蓉⁵, 陈 蕾³

(1 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074; 2 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074; 4 中国地质调查局资源评价部, 北京 100011; 5 湖北省地质调查院, 湖北 武汉 430030)

摘 要 钦州-防城锰矿带是中国次生氧化锰矿的重要产地之一,其含锰岩系为上泥盆统榴江组含锰硅质岩。锰矿床主要赋存在以腐岩带为主的风化壳中,矿石的主要矿物为软锰矿、锰钡矿、隐钾锰矿、锂硬锰矿、钙锰矿等,与之伴生的其他表生矿物有赤铁矿、针铁矿、石英、高岭石和其他粘土矿物。矿石多呈葡萄状、块状、网脉状构造。与原生含锰硅质岩相比,次生氧化锰矿矿石的品位明显提高,Mn 含量平均达到 42.6 %。矿石化学分析和单矿物电子探针成分分析表明,氧化锰矿石中还普遍出现 Co、Ni、Cu、Zn 等元素的富集,其平均含量分别为 0.05 % (最高 0.40 %)、0.09 % (最高 0.53 %)、0.08 % (最高 0.53 %)和 1 % (最高 2.2 %)。它们主要以类质同象和吸附的形式赋存在锂硬锰矿及隐钾锰矿中。氧化锰矿石和锰氧化物的 Mn/Fe 比值均较高,一般大于 6~10,说明该区化学风化强烈,铁、锰分离显著,有利于形成高品位的优质锰矿。有害杂质元素 P 主要存在于针铁矿等铁的氧化物中。氧化锰矿的形成和空间分布受气候、构造、含锰岩系及地形地貌等多种因素的影响和控制。

关键词 地质学; 氧化锰矿床; 次生富集; 风化壳; 钦州-防城; 广西

中图分类号: P618.32

文献标识码: A

Mineralogy and geochemistry of supergene manganese ore deposits in Qinzhou-Fangcheng area, southern Guangxi, with implications for ore genesis

LANG YinSheng^{1,2}, LI JianWei^{2,3}, DENG XiaoDong³, ZHANG Wei⁴, YAN DaiRong⁵ and CHEN Lei³

(1 Graduate school, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 3 Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 4 Department of Mineral Resources Assessment, China Geological Survey, Beijing 100011, China; 5 Geological Survey of Hubei Province, Wuhan 430030, Hubei, China)

Abstract

The Qinzhou-Fangcheng (Qin-Fang) manganese belt in southern Guangxi is an important Mn-producing area in China. Supergene Mn enrichment is related to the weathering of the Mn-bearing chert beds in the Upper Devonian Liujiang Formation, and Mn-oxide ores are hosted mainly in the saprolite zone of weathering profiles. The common Mn-oxide minerals include pyrolusite, hollandite, cryptomelane, lithiophorite and todorokite, intergrown variably with other supergene minerals such as hematite, goethite, quartz and clay minerals. Mn-oxide

^{*} 本文得到国家自然科学基金(40202010)和霍英东教育基金会高等学校青年教师基金(No. 101017)的联合资助

第一作者简介 郎银生,男,1981年生,硕士研究生,矿床学研究方向。

收稿日期 2006-12-25; 改回日期 2007-04-28。李 岩、许德焕编辑。

ores are characterized by botryoidal, banded or massive structures, indicating that their formation is attributed mainly to the direct precipitation of tetravalent manganese from weathering solutions. Compared with the protore beds, the supergene Mn-oxide ores have much higher grade, with an average of 42.6 % Mn, and contain significantly elevated contents of Co, Ni, Cu and Zn, up to 0.40 %, 0.53 %, 0.53 % and 0.22 %, respectively. The enrichment of these metals is mainly related to lithiophorite and partly to cryptomelane, occurring as ionic replacements in the mineral structures or adsorption by the host minerals. Chemical analyses of bulk ores and electron microprobe analyses of monomineralic grains reveal high Mn/Fe ratio (generally $>6\sim10$), indicating intensive weathering and efficient chemical separation between these elements, a condition favorable for the formation of high-grade and high-quality manganese ores. In comparison with Mn-oxide minerals, the iron oxides such as goethite and hematite have much higher P contents. Such a preferential host of P provides a useful guide for the separation of manganese ores. The present data, combined with a geological analysis, suggest that the formation and distribution of supergene manganese deposits in the Qin-Fang area are controlled by a combination of lithological, climatic, tectonic, and geomorphological factors.

Key words : geology, supergene manganese enrichment, Mn-oxides, Qinzhou-Fangcheng, Guangxi

次生氧化锰矿床在世界锰矿中占有重要地位,一些大型、超大型锰矿即属此类型,如澳大利亚的 Groote Eylandt 锰矿(400×10^6 t 锰金属,平均品位 $>48\%$)、非洲西部的 Moanda 锰矿(200×10^6 t 锰金属,平均品位 $>40\%$)(Varentsov,1996)。除规模大、品位高以外,此类矿床中还常伴有 Co、Ni、V、Pb、Zn、Cu、Ag、Li 等金属的富集,并可达工业开采规模,如 New Caledonia 地区的一些氧化锰矿床和锰土中 Co 的含量分别高达 11.5 % 和 7.8 % (Liorca,1991;1993)。

次生氧化锰矿也是中国重要的锰矿床类型之一,占全部锰矿储量的 18 % 左右,仅次于沉积型锰矿而居第二位(叶连俊等,1994 Fan et al.,1999),多分布在广西、湖南、广东和云南等省区,以中小型为主,但品位高,是优质锰矿石的重要来源之一。广西南部的钦州-防城(钦-防)锰矿带是典型的次生氧化锰矿成矿带,由十多个氧化锰矿床组成。虽然单个矿床的规模都属小型,但累积储量已超过大型。该区锰矿的勘查和开发早在 20 世纪 40 年代前就已开始,但工作程度很低。新中国成立后,原中南地质局和原广西第二锰矿普查勘探队分别对钦州和防城地区的氧化锰矿开展了较详细的普查勘探工作。上世纪 70 年代初,原地质矿产部 273 队和桂林冶金地质研究所对若干锰矿中 Co、Ni、Cu 元素的富集特征和赋存状态进行了初步研究。在已有资料的基础上,茹廷锵等(1992)较系统地总结了钦-防锰矿带氧化锰矿床的矿化地质特征。最近,Li 等(2007)对钦-防锰矿带进行了系统深入的年代学研究,证明该区锰

矿床的次生富集至少始于中新世早期,并一直持续至今,但他们对氧化锰矿的矿石组成、控矿因素和矿床成因等却未予论述。基于最近的野外工作和室内综合研究,本文报道了钦-防锰矿带典型次生氧化锰矿床的野外产状、矿石矿物特征及地球化学组成,进而讨论了氧化锰矿的次生富集过程、控矿因素和矿床成因。

1 区域地质特征

钦-防锰矿带位于广西壮族自治区最南部的钦州市及防城各族自治县以西北,大地构造位置属于云开隆起西南部。区内出露地层有志留系、泥盆系、二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系及第三系(图 1)。上泥盆统榴江组是该区主要的含锰地层,呈 NE 向长条状分布,面积约 200 km²。含锰地层下部为灰色、灰黑色薄-中层状硅质岩、硅质泥岩夹泥质硅质岩;中、上部为泥质硅质岩、硅质岩、粉砂岩、泥岩、粉砂质泥岩;底部出现泥质灰岩,厚度大于 1 700 m,夹多层碳酸锰(铁)胚胎矿层,其中的锰以菱锰矿、钙菱锰矿、锰菱铁矿、锰方解石、锰白云石等矿物形式存在(茹廷锵等,1992)。

区域构造十分发育,以 NE 向褶皱和断层为主(图 1)。主要褶皱构造包括旧州-大直背斜(D₁)、那梭向斜(D₂)和钦州向斜(D₃)。旧州-大直背斜位于钦州大直至灵山旧州之间,呈 NE 45~50°方向延伸,核部由上志留统组成,翼部由泥盆系至下二叠统组成,出露长约 70 km,宽 5~10 km。那梭向斜位于那

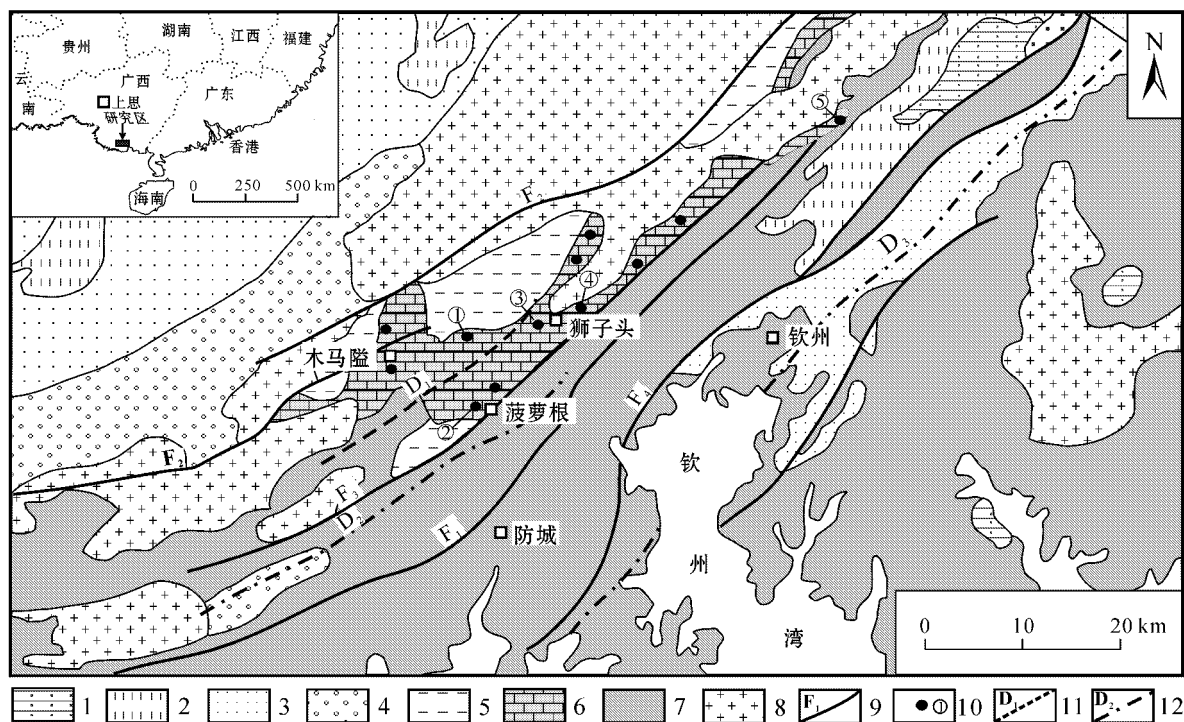


图1 钦州-防城锰矿带地质简图(据茹廷锵等, 1992 简化)

1—第三系泥岩、砾岩 2—白垩系凝灰质流纹岩 3—侏罗系砂岩 4—三叠系砾岩、砂岩 5—二叠系泥岩、砂岩 6—上泥盆统榴江组含锰硅质岩 7—志留系砂岩、页岩 8—中生代花岗岩类 9—断层及编号 10—锰矿床及编号 ①—天岩, ②—滩营, ③—屯笔, ④—料连, ⑤—大垌 11—背斜及编号 12—向斜及编号

Fig. 1 Simplified geological map of Qinzhou-Fangcheng Mn belt (Simplified from Ru et al., 1992)

1—Tertiary mudstone and conglomerate; 2—Cretaceous tuffaceous rhyolite; 3—Jurassic sandstone; 4—Triassic conglomerate and sandstone; 5—Permian mudstone and sandstone; 6—Mn-bearing chert beds of Upper Devonian Liujiang Formation; 7—Silurian sandstone and shale; 8—Mesozoic granitoid; 9—Fault and its serial number; 10—Mn-oxide deposit and its serial number: ①—Tianyan, ②—Tanying, ③—Tunbi, ④—Liaolian, ⑤—Dadong; 11—Anticline and its serial number; 12—Syncline and its serial number

梭-滩营一带, 呈 NE 60° 方向延伸, 在该区内长约 42 km, 宽 6~12 km, 核部由下三叠统组成, 两翼为上二叠统。钦州向斜呈 NE 30~50° 延伸, 长约 72 km, 宽 2~15 km, 核部为中-上侏罗统, 两翼由中-下侏罗统组成, 轴部开阔平缓, 倾角 7~20°, 两翼不对称, 西北翼陡而窄, 东南翼较缓。

区内断层主要有防城-大垌断层(F_1)、大录断层(F_2)、那狼-大垌断层(F_3)、黄屋屯断层(F_4)等(图1)。这些断裂平面上一般长几十千米, 断距几百米至几千米, 倾向 SE 或 NW, 倾角较陡(50~80°), 正断层和逆断层都有。部分断层动力变质作用明显, 片理化带宽 50 m 至 1~2 km 不等, 普遍具糜棱岩化、角砾岩化、硅化和褐铁矿化。

2 风化壳和次生氧化锰矿床

2.1 风化壳特征

次生氧化锰矿床与风化壳关系十分密切, 矿体

一般赋存于风化壳某个特定的层位。钦-防地区风化壳十分发育, 不论是平原地带还是斜坡或山顶部分, 都被 30~50 m 厚的风化壳所覆盖。风化壳的厚度和发育程度与岩性、构造和地貌有关。碳酸盐岩、不纯硅质岩、泥岩、粉砂岩等岩性易于风化, 其上的风化壳最为发育, 厚度较大。褶皱和断裂、裂隙发育的地方, 风化壳厚度可大于 80~100 m。另外, 低缓斜坡、平顶山丘和平原地带等地貌单元上的风化壳明显比其他地貌单元的厚。野外观察表明, 风化壳自上而下可分为: 土壤层、硬质结壳带、斑杂带、腐岩带和半风化带, 各带之间通常呈渐变过渡关系。土壤层厚 20~60 cm, 其上植被发育。硬质结壳带主要由铁锰质和硅质氧化物组成(图 2a, 2b), 厚一般不超过 50 cm。斑杂带以粘土矿物(高岭石、蒙脱石)和铁的氧化物或氢氧化物为主, 富含有机质。腐岩带是该区风化壳最重要的组成部分, 也是次生氧化锰矿最主要的赋存场所(图 2c), 厚度也最大(一般为 30~50 m), 多呈黄褐色至黑褐色, 局部风化很强的地

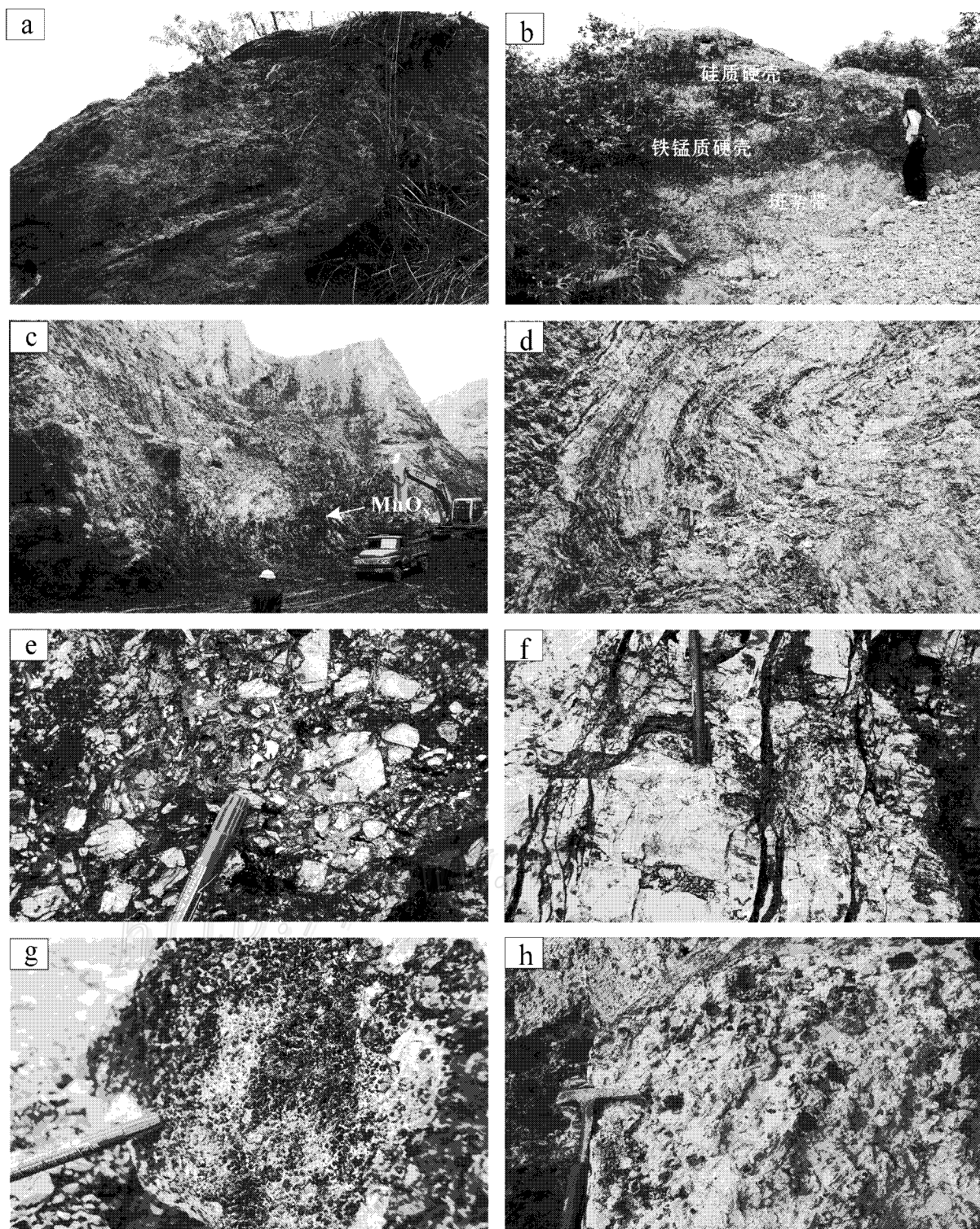


图 2 钦-防地区风化壳和氧化锰矿石的典型产状

a. 由铁氧化物组成的铁质硬壳(屯笔); b. 硅质和铁锰质硬壳(料连); c. 以腐岩带为主的风化剖面,其中含有丰富的氧化锰矿(滩营); d. 含锰岩系的近平卧褶皱,氧化锰矿沿层间裂隙发生次生富集(滩营); e. 角砾状锰矿石中锰氧化物(黑色)胶结硅质岩的角砾(料连); f. 锰的氧化物充填在半风化的硅质岩构造张裂隙中(黑色细脉为锰氧化物)(料连); g. 葡萄状锰矿石(滩营); h. 堆积型锰矿野外露头(大垌)

Fig. 2 Photographs showing modes of occurrence of weathering profiles and Mn-oxide ores in Qin-Fang area
a. Ferruginous duricrust (Tunbi); b. Siliceous and ferromanganese duricrust (Liaolian); c. Saprolite of great thickness containing industrial enrichment of Mn-oxides (Tanying); d. Recumbent folds of Mn-bearing strata, with supergene Mn veins developed along interstratal fissures (Tanying); e. Mn-oxides (black) cementing brecciated chert fragments (Liaolian); f. Mn-oxides filling open fractures in saprolitized chert and shale (Liaolian); g. Botryoidal manganese ores (Tanying); h. Outcrop of accumulation manganese deposits (Dadong)

方(尤其是原岩中铁含量少时)可呈灰白色至白色;结构疏松,土状构造,由于风化十分强烈,原生含锰岩系的结构、构造已难辨认。组成矿物主要为粘土矿物,其次为锰氧化物和铁氧化物。由于碳酸盐和硅酸盐的溶蚀,腐岩带中经常出现大小不一(数毫米至数厘米)的空洞,成为锰氧化物沉淀的良好空间。半风化带因风化不彻底,原岩结构比较清楚。由于构造变动和后期剥蚀作用的影响,上述各带在特定的风化壳剖面中常不完整,硬质结壳带仅在少数剖面中出现,绝大多数情况下观察到的风化壳组成以腐岩带为主。

2.2 矿化特征

钦-防锰矿带呈 NE-SW 走向,长逾 40 km,宽 5~10 km,由 12 个次生氧化锰矿床组成(图 1)。矿床类型包括锰帽型、淋积型和堆积型。锰帽型锰矿规模较小,工业意义不大,此处仅介绍淋积型和堆积型锰矿的矿化特征。

淋积型锰矿由原生碳酸锰或硅酸锰经氧化、淋滤、搬运、沉淀、富集形成。矿体形态多样,主要有似层状、透镜状、扁豆状、脉状、网脉状、囊状或不规则状,产状变化大,明显受含锰岩系和构造裂隙的控制(图 2d-f,图 3)。在走向上,矿体常成群断续出现,矿体间距一般为几至几十米。单个矿体规模不大,一般长 100~1 000 m,厚 1~7 m,倾向上延深 20~110 m。多数情况下,矿体厚度与延深成正比,厚度大的矿体延深也大,反之则小(一般小于 50 m)。在水平和垂直方向上,矿体常有膨大缩小、分支复合、尖灭再现等现象,具明显的构造控矿特征(图 2e,2f,图 3)。矿石多呈黑色、灰黑色、黑褐色等,具有特征的肾状、葡萄状、环带状、脉状、角砾状、皮壳状构造(图 2e-g)以及胶体、隐晶质或细粒结构。除锰的氧化物外,矿石中还常出现铁的氧化物和氢氧化物、石英、高岭石等粘土矿物以及围岩的角砾或碎块(碎屑)等。

在构造和重力的作用下,淋积型或锰帽型锰矿经破碎、搬运和堆积便形成堆积型锰矿(图 2h,图 3b)。其矿体常呈不规则状产于新生代残坡积物、洪积物及红土中,因此埋深较浅。矿体平面形态不规则,多呈椭圆状。通常,地形较缓时,矿体形态相对简单,地形较陡时,矿体形态较复杂。矿体厚度一般为 0.6~1 m,少数为 1~2 m。受基岩侵蚀面平整程度和后期强烈冲刷作用的影响,矿体一般中间厚,四周薄,在剖面上有突然尖灭的特点。单个矿体的面积

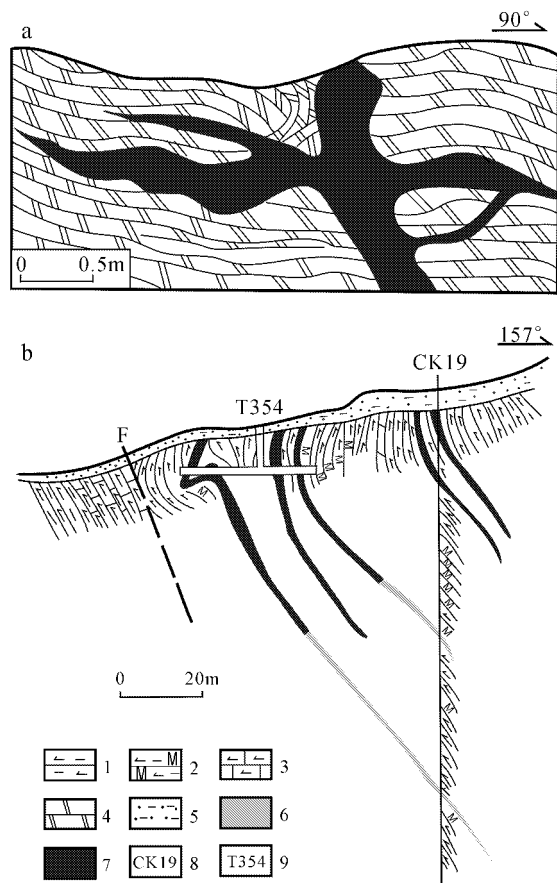


图 3 大垌锰矿(a)和滩营锰矿(b)矿体剖面图
(据茹廷锵等, 1992)

1—硅质页岩 2—含锰硅质页岩 3—硅质灰岩 4—硅质岩 5—堆积锰矿体 6—碳酸锰矿体 7—淋积锰矿体 8—钻孔及编号 9—探槽、平洞及编号

Fig. 3 Typical section showing modes of occurrence of Mn-oxide ore bodies in Dadong (a) and Tanying (b) deposits
(after Ru et al., 1992)

1—Siliceous shale; 2—Mn-bearing siliceous shale; 3—Siliceous limestone; 4—Silicalite; 5—Accumulated Mn-oxide ore; 6—Mn-bearing carbonate; 7—Leached Mn-oxide ore; 8—Drill hole and its serial number; 9—Trench and drift and its serial number

一般为 800~4 000 m²(茹廷锵等, 1992)。堆积型锰矿的主要矿石矿物和成分与淋积型锰矿的相似。

3 氧化锰矿床的矿物学和地球化学

以滩营、料连、大垌、屯笔等 4 个典型次生氧化锰矿床为例,通过野外观察、光学显微镜鉴定、粉晶 X 射线衍射、电子探针成分分析、扫描电镜形貌观察-能谱分析、化学分析等多种手段,对钦-防锰矿带次生氧化锰矿床的矿物学和地球化学进行了综合研究。

3.1 矿石矿物组成

淋积型锰矿与堆积型锰矿的矿石矿物组成基本一致,以隐钾锰矿、软锰矿、锰钡矿、钙锰矿、锂硬锰矿为主,次为恩苏塔矿及褐锰矿,这些元素经常与含量不等的铁的氧化物或氢氧化物(褐铁矿、针铁矿、赤铁矿)及高岭石、蒙脱石等粘土矿物共生(图 4,图 5)。主要氧化锰矿物的特征如下。

隐钾锰矿和锰钡矿 两者均属钡硬锰矿族矿物,具有 2×2 的隧道结构,其一般化学式为 $A^{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$ 。A 位大离子的种类往往决定了钡硬锰矿族的矿物种属,当 A 位离子以 K^+ 或 Ba^{2+} 为主时,对应的锰氧化物即分别为隐钾锰矿和锰钡矿(Burns et al., 1979)。这两种矿物在手标本上均呈黑色,新鲜面为钢灰色,一般为块状、致密块状或葡萄状、钟乳状集合体。显微镜下常见同心环带状等典型胶状构造,结晶较好时可见针状、放射状晶形(图 5a, 5b)。双反射弱或不显双反射,正交镜下具有较弱非均质性,但隐晶质呈弱非均质性或均质性。与隐钾锰矿相比,锰钡矿的反射色略显黄色。扫描

电镜下隐钾锰矿多呈针状晶形(图 5b),锰钡矿则多呈短柱状(图 5c)。

软锰矿 化学式为 MnO_2 , 结晶程度一般较高,手标本上可见银灰色针状或放射状晶体,通常与隐钾锰矿、锰钡矿、锂硬锰矿等密切共生或交替生长形成环带状构造,或直接沉淀在原生矿物的溶蚀空洞中。反射光下常见非常自形、呈刀剑状或纤维状的软锰矿晶体(图 5d),解理很发育,常见一组(010)平行解理。在所有的氧化锰矿物中,软锰矿的反射率最高,反射色为黄-黄白色,并具有强烈的双反射和强非均质性。

锂硬锰矿 化学式为 $(Li, Al)MnO_2(OH)_2$, 其中 Mn^{4+} 可被 Mn^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 替代。呈黑色、褐黑色,致密块状、皮壳状、结核状等胶状构造,硬度较低且性脆。显微镜下以隐晶质集合体为主。反射率很低,反射光下呈浅灰至蓝灰色,反射多色性很强,非均质性明显。锂硬锰矿常与隐钾锰矿(和锰钡矿)交替共生或沿其环带边缘生长(图 5e),有时呈脉状切割隐钾锰矿。扫描电子显微镜下具有

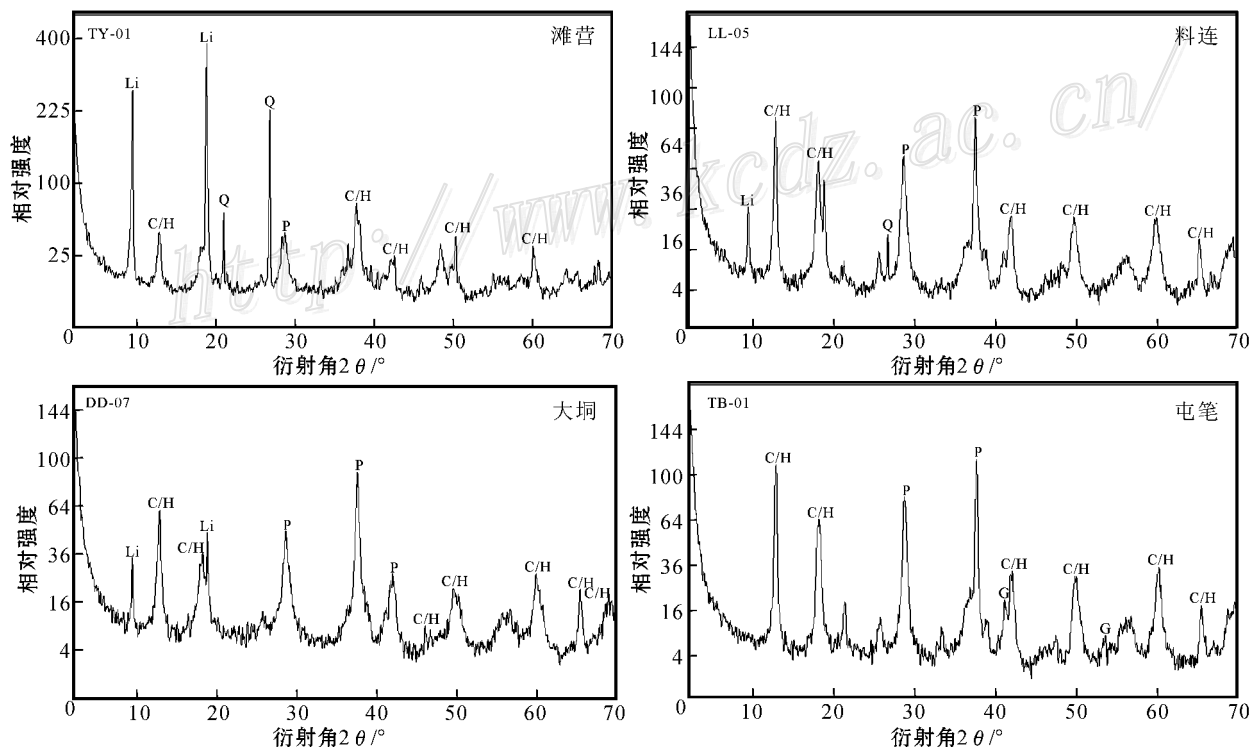


图 4 典型氧化锰矿石样品的粉晶 X 射线衍射图谱

矿物名称缩写 C/H—隐钾锰矿/锰钡矿 P—软锰矿 Li—锂硬锰矿 Q—石英 G—针铁矿

Fig. 4 Selected XRD patterns showing principal constituent minerals of Mn-oxide ores

C/H—Cryptomelane/Hollandite P—Pyrolusite Li—Lithiophorite Q—Quartz G—Goethite

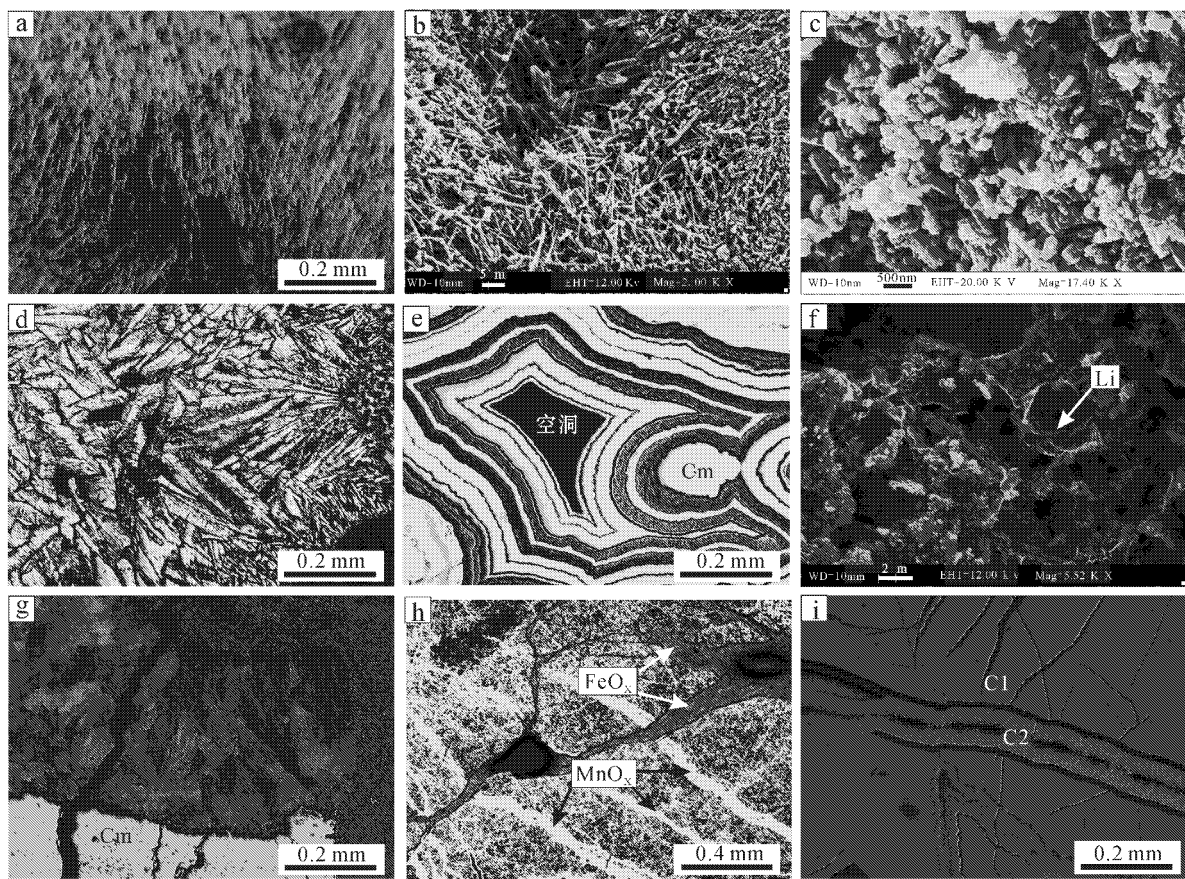


图 5 钦-防城锰带主要氧化锰矿物的显微结构特征及共生关系

b、c 和 f 为扫描电镜背散射图像,其余为单偏光显微照片。矿物缩写:Li—锂硬锰矿,Cm—隐钾锰矿,Td—钙锰矿,C1 和 C2 表示早、晚两期隐钾锰矿。a—呈针状晶形的锰钨矿;b—呈针状-放射状晶形的隐钾锰矿;c—呈短柱状晶形的锰钨矿;d—呈刀剑状晶形的软锰矿;e—由隐钾锰矿(Cm)和锂硬锰矿(Li)组成的环带构造;f—呈片状晶形的锂硬锰矿;g—呈菜花状集合体的钙锰矿;h—后期铁质氧化物(黑灰色)切割早期锰的氧化物(灰白色);i—晚期形成的隐钾锰矿(C2)穿插早期形成的隐钾锰矿(C1)

Fig. 5 Microphotographs showing microstructural features and associations of Mn-oxides

commonly recognized in Qin-Fang Mn belt

Photos in b, c and f are back-scattered electron images under scanning electron microscope, while other images are captured under reflected light.

Li—lithiophorite; Cm—cryptomelane; Td—todorokite; C1 and C2 indicate distinct generations of cryptomelane. a—Needle-like crystal of hollandite; b—Needle-radial crystal of cryptomelane; c—Short prismatic crystal of hollandite; d—Gladiate crystal of pyrolusite; e—Zonal structure composed of cryptomelane and lithiophorite; f—Sheet-like crystal of lithiophorite; g—Cauliflower-like crystal of Todorokite; h—Early Mn-oxides (hoar) dissected by late Fe-oxides (dark gray); i—Early cryptomelane (C1) penetrated by late cryptomelane (C2)

特征的片状晶形(图 5f)。

钙锰矿 化学式为 $(Ca, Na, K)(Mg, Mn^{2+})Mn_5O_{12} \cdot xH_2O$ 。显晶质和隐晶质均可见,但在野外露头 and 手标本上不易鉴定。反光显微镜下呈灰色-灰白色至浅黄褐色,反射率较低(但比锂硬锰矿的高)。显晶质钙锰矿通常呈放射状、束状、菜花状集合体(图 5g),具有灰-灰白色双反射,正交镜下具强非均质性。

褐锰矿 矿物集合体呈黑色至褐色,主要由表生流体对原生含锰矿物进行交代而形成,因此常与硅酸锰和碳酸锰伴生。反射光下呈白色,微带黄色

调,反射率中等(介于锂硬锰矿与隐钾锰矿之间),非均质,结晶好时可见方柱状、粒状晶形。褐锰矿一般形成于风化作用的早期阶段,因而,在成熟的风化壳中一般较少出现褐锰矿。

铁的氧化物 主要为针铁矿和赤铁矿,多出现在风化壳的硬质结壳带或腐岩带。在腐岩带,针铁矿和赤铁矿常与锰的氧化物密切共生。铁的氧化物通常要早于锰的氧化物,但由于表生流体组成和物理化学条件的变化,锰氧化物可被晚期铁的氧化物交代或切割(图 5h)。

表 1 钦-防锰矿带氧化锰矿石化学分析结果

Table 1 Chemical analyses of bulk Mn-oxide ores from Qin-Fang Mn belt

样品号	$w_B/10^{-6}$ (相对误差<20%)							$w_B/\%$ (相对误差<5%)						P/Mn	Mn/Fe
	Co	Cu	Ni	Zn	Li	Pb	Ag	P	Si	Ca	Al	Mn	Fe		
滩营															
TY-1	582	809	996	1356	143.0	143.0	1.39	0.55	0.69	0.29	1.01	43.65	10.16	0.013	4.3
TY-2	590	624	323	1616	24.8	135.0	1.44	0.24	0.20	0.13	0.43	51.55	5.69	0.005	9.1
TY-3	512	1783	629	1437	101.0	596.0	4.53	0.51	1.16	0.11	2.11	38.97	14.22	0.013	2.7
TY-4	548	1815	702	1442	131.0	116.0	0.78	0.49	4.16	0.12	3.29	34.05	13.57	0.014	2.5
TY-5	117	127	300	2233	4.8	21.8	0.77	0.57	2.96	0.12	0.95	46.02	7.79	0.012	5.9
TY-9	234	373	193	787	5.3	22.7	32.00	0.51	4.18	0.06	1.01	45.66	7.48	0.011	6.1
TY-11	314	516	257	1107	5.0	4.4	33.00	0.40	2.03	0.09	1.48	42.79	11.39	0.009	3.8
TY-13	214	248	297	1484	2.6	7.0	0.93	0.61	3.72	0.10	1.25	43.24	7.74	0.014	5.6
TY-6*	42	319	479	774	7.8	37.9	0.45	1.48	4.45	0.05	1.96	1.07	48.63	1.383	0.0
TY-8*	28	93	434	1111	2.3	68.2	0.30	1.52	0.22	0.03	0.46	0.38	58.53	4.000	0.0
TY-10 [#]	155	394	217	653	4.4	11.5	20.00	0.81	0.75	0.10	1.31	36.19	18.75	0.022	1.9
屯笔															
TB-14	190	1130	205	387	37.2	14.9	4.10	0.10	7.84	0.07	2.28	42.66	3.92	0.002	10.9
TB-16	179	311	293	1324	25.9	6.7	1.09	0.40	3.93	0.16	0.91	39.44	13.45	0.010	2.9
TB-18	103	140	304	909	1.4	3.4	0.52	0.39	0.70	0.08	0.48	55.05	3.26	0.007	16.9
TB-20	685	1321	2051	1627	315.0	6.7	0.53	0.31	6.47	0.17	2.95	37.36	7.89	0.008	4.7
TB-21	403	1037	1045	676	347.0	10.9	0.34	0.29	14.41	0.10	1.62	33.24	1.09	0.009	30.6
TB-15 [#]	27	784	132	305	16.7	15.3	1.28	0.20	1.35	0.08	.77	16.97	37.64	0.012	0.5
TB-17 [#]	141	287	498	724	8.7	16.7	1.14	0.63	1.53	0.10	0.99	24.34	30.83	0.026	0.8
TB-19 [#]	209	223	1276	1639	109.0	.2	0.87	0.64	0.92	0.15	0.95	32.55	22.85	0.020	1.4
TB-22 [#]	478	190	455	1496	9.2	8.1	0.98	0.48	0.61	0.18	0.54	37.86	17.77	0.013	2.1
料连															
LL-27	770	1713	2078	1454	430.0	11.3	0.71	0.28	11.14	0.08	2.34	42.40	2.61	0.007	16.3
LL-28	280	298	693	1364	50.6	7.5	0.89	0.15	19.21	0.10	0.81	21.10	6.84	0.007	3.1
LL-30	360	1105	1585	1516	277.0	11.9	0.90	0.24	1.50	0.11	1.57	44.69	9.81	0.005	4.6
LL-31	320	883	483	1421	18.0	40.5	1.02	0.17	3.04	0.04	3.81	47.64	0.69	0.004	69.0
LL-32	482	1931	1029	726	255.0	2.5	0.44	0.40	0.57	0.08	2.11	53.26	0.58	0.008	91.8
LL-33	111	1090	493	1224	25.0	7.1	0.44	0.36	0.22	0.11	0.72	54.01	2.78	0.007	19.4
LL-34	2512	5341	3091	1530	995.0	6.7	0.38	0.43	1.92	0.06	4.76	37.49	9.88	0.011	3.8
LL-35	616	943	250	835	13.5	9.4	30.00	0.29	1.79	0.04	2.45	40.30	12.16	0.007	3.3
LL-36	102	598	198	597	10.9	5.9	1.45	0.43	1.08	0.11	0.65	40.68	16.35	0.011	2.5
LL-37	107	402	257	783	22.5	3.6	0.85	0.39	1.16	0.11	1.23	48.11	6.51	0.008	7.4
LL-38	96	210	197	731	10.3	13.4	0.67	0.38	0.62	0.12	0.64	54.94	1.41	0.007	38.8
LL-39	125	218	140	459	3.5	2.3	0.33	0.38	0.28	0.12	0.34	55.94	0.28	0.007	201.2
LL-40	969	2470	1440	1011	380.0	29.2	1.03	0.22	1.77	0.05	3.76	43.55	6.17	0.005	7.1
LL-41	3998	5341	5280	1125	1647.0	9.0	0.31	0.28	3.01	0.03	6.58	31.70	11.42	0.009	2.8
LL-42	192	362	272	852	14.4	4.3	0.56	0.38	0.46	0.13	0.60	54.92	1.85	0.007	29.6
LL-43	68	804	282	1128	10.8	4.1	0.70	0.37	0.44	0.27	1.30	45.93	8.27	0.008	5.6
LL-44	163	1578	417	623	37.5	10.0	0.60	0.12	1.24	0.04	0.78	54.69	2.95	0.002	18.5
LL-45	118	304	194	408	31.1	38.9	0.61	0.05	3.84	0.03	0.98	51.77	1.02	0.001	51.0
LL-46	152	392	263	220	88.2	21.7	0.59	0.17	11.54	0.11	6.89	26.54	2.01	0.006	13.2
LL-23*	106	108	186	1435	6.5	12.9	0.65	0.11	1.99	0.02	1.94	10.43	43.27	0.011	0.2
LL-25*	121	301	224	575	42.6	25.8	0.66	0.32	4.55	0.04	5.77	7.20	35.88	0.044	0.2
LL-26*	103	231	128	498	17.4	27.8	0.68	0.29	4.76	0.05	6.00	9.07	33.59	0.032	0.3
LL-24 [#]	174	208	276	1526	13.4	46.3	1.88	0.09	2.56	0.03	2.73	21.54	29.79	0.004	0.7
LL-29 [#]	358	367	208	1798	9.6	73.9	2.98	0.46	3.97	0.07	2.25	35.27	15.89	0.013	2.2
大垌															
DD-47	260	1877	2016	786	403.0	25.2	9.00	0.34	3.90	0.13	2.89	37.03	12.33	0.009	3.0
DD-49	701	1523	730	1064	58.7	11.7	12.50	0.21	0.73	0.25	1.19	47.82	5.14	0.004	9.3
DD-51	134	108	223	649	22.8	12.3	4.43	0.51	1.91	0.15	2.50	47.70	4.12	0.011	11.6
DD-52	130	66	176	613	8.3	16.5	1.65	0.52	2.67	0.13	3.10	43.86	5.42	0.012	8.1
DD-53	883	1445	1273	1034	143.0	34.6	9.60	0.21	4.66	0.20	1.73	41.63	7.73	0.005	5.4
DD-54	319	608	343	773	10.6	9.6	9.30	0.35	0.81	0.50	1.73	44.37	9.76	0.008	4.6
DD-58	50	104	298	389	61.2	7.4	2.96	0.10	27.30	0.13	0.81	13.40	0.70	0.007	19.2
DD-60	504	146	98	905	12.6	15.0	17.00	0.12	16.49	0.08	0.86	26.50	0.83	0.005	32.0
DD-48 [#]	65	158	243	581	18.5	24.6	3.67	0.46	1.09	0.12	2.23	28.99	24.74	0.016	1.2
DD-59 [#]	514	1813	722	624	138.0	1.9	0.76	0.48	1.11	0.02	3.25	17.73	32.92	0.027	0.5

注：* 为铁矿石，# 为铁锰矿石，其余为氧化锰矿石。测试方法：Mn 用容量法，Co-Li 和 Ca-Al-Fe 用 ICP-AES 法，P 用磷钼蓝比色法，Pb 和 Si 用粉末压片法 (PGS-2)，Ag 用发射光谱法 测试单位：武汉综合岩矿测试中心。

3.2 矿石化学组成

在料连、滩营、大垌和屯笔 4 个矿区采集了 54 件矿石样品,在武汉综合岩矿测试中心利用原子吸收光谱仪对其进行了化学分析。分析结果(表 1)显示,矿石的工业类型以锰矿石为主,其次为铁锰矿石,另有少量铁矿石,其 Mn/Fe 比值分别为 2.5~200, 0.45~2.2, 0.01~0.27。氧化锰矿石的 Mn 和 Fe 含量(w_B , 下同)分别为 13.4%~55.9% 和 0.28%~16.4%, Mn 平均品位为 42.6%。与该区原生含锰地层(胚胎矿)的锰含量(茹廷锵等, 1992)相比,氧化锰矿石的品位提高了 4~8 倍以上。对于铁锰矿石,尽管锰的品位也较高(平均为 27.9%),但因 Fe 含量高(16%~38%),故其 Mn/Fe 比值较低(<2.5)。在料连和滩营 2 个矿床中,还出现 Mn 含量很低的铁矿石,其 Fe 和 Mn 的含量分别为 34%~59% 和 $<10\%$, $Mn/Fe < 0.5$ 。这些 Mn/Fe 比值低的铁矿石主要分布在风化壳的硬壳结壳带。有害元素 Si 在这 3 种矿石类型中均出现,其中,锰矿石的 Si 含量为 0.2%~19%。对于 Si 含量低($<2\%$)的样品, Si 一般以类质同象的形式存在于氧化锰矿物的晶格中,而高含量的 Si 主要来自与氧化锰矿物紧密共生的粘土矿物或尚未完全风化的硅酸盐及石英。在锰矿石中,有害元素 P 的含量较高,平均达 0.35% 以上,但铁锰矿石和铁矿石的 P 含量比锰矿石的还要高,尤其是铁矿石, P 含量可高达 1.5%,说明 P 的出现与铁的氧化物关系更为密切。

矿石中普遍出现 Co、Ni、Cu 和 Zn 的富集(表 1),其平均含量分别为 0.05% (最高 0.40%)、0.09% (最高 0.53%)、0.08% (最高 0.53%) 和 1% (最高 2.2%)。图 6 显示, Co、Ni、Cu 与 Li 之间存在较为明显的正相关关系,说明锂硬锰矿的出现有利于这些元素的富集。单矿物的电子探针分析(表 2)表明,部分 Cu、Ni 的富集与隐钾锰矿有关。虽然 Zn 与 Li 之间无明显的相关性,但当 Li 含量大于 100×10^{-6} 时, Zn 含量一般不低于 700×10^{-6} ,说明锂硬锰矿中仍有相当的 Zn 的富集,这也为锂硬锰矿的电子探针分析结果(表 2)所证明。当 Li 含量不足 10×10^{-6} 时, Zn 含量仍可高达 0.1% 以上(图 6),表明其他氧化锰矿物(如隐钾锰矿)和针铁矿等铁氧化物中也可出现 Zn 的富集。另外,部分样品的 Ag 含量达 $(12.5 \sim 33) \times 10^{-6}$ 。淋积型锰矿与堆积型锰矿,其矿石的化学组成基本一致,这是因为堆积型锰矿是由淋积型锰矿经破碎、搬运和重新聚积而成,其成矿

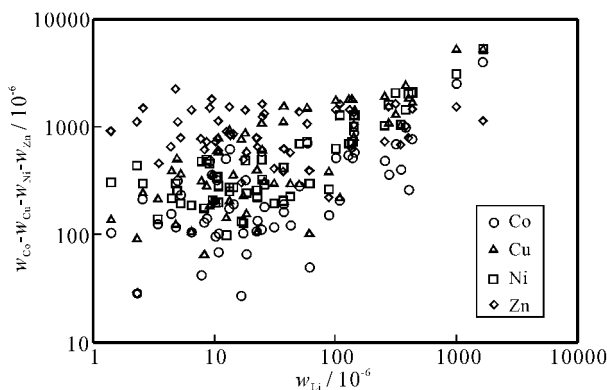


图 6 氧化锰矿石的 Co、Cu、Ni、Zn 与 Li 相关关系图

Fig. 6 Co、Ni、Cu、Zn versus Li diagram of Mn-oxides

过程基本上为机械物理过程,较少涉及化学反应,故淋积型锰矿石的化学组成得以保存下来。

3.3 主要氧化锰矿物的化学组成

单矿物的电子探针分析结果(表 2)表明,软锰矿的 Mn 含量最高,平均可达 60.86%,而 Si、Fe、P、K 的含量均很低。这主要是因为软锰矿具有 1×1 隧道结构,隧道半径较小,难以容纳这些离子半径大的元素。隐钾锰矿和锰钡矿的 Mn 平均含量分别为 56%~58% 和 45% 左右,前者以 K 高(2.84%~3.82%) Ba 低(平均 0.52~0.88%)为特征,后者则以钡高(平均 9.6%) K 低(平均 0.41%)为特征。这两种矿物的 K、Ba 具明显的负相关关系(图 7a),反映出 K 和 Ba 对由 Mn-O 八面体组成的隧道结构具竞争占位趋势。同时,说明隐钾锰矿与锰钡矿可以固溶体的形式存在(表 2 和图 7b)。另外,这两种矿物均含一定量的 Al、P、Co、Ni、Cu、Zn 等(表 2)。

锂硬锰矿以 Al 含量高为特征,平均达 11.56%,但其 Mn 含量却比前述几种矿物低得多,平均仅为 37.47%。锂硬锰矿的 Co、Ni、Cu 含量很高,分别可高达 0.59% (平均 0.14%)、3.69% (平均 1.44%) 和 2.28% (平均 0.78%) (表 2)。

氧化锰矿物的 $Co + Ni + Cu + Zn$ 与 Al 呈正相关关系(图 8a),而与 Mn 呈负相关关系(图 8b),再次说明氧化锰矿物中 Co、Ni、Cu、Zn 的富集主要与锂硬锰矿有关,同时反映出 Co、Ni、Cu、Zn 在氧化锰矿物中不单以吸附的形式存在,而且可能有相当部分替代 Mn 进入矿物晶格,以类质同象的形式存在;通过电子探针和扫描电镜尚未发现这些金属元素以独立矿物的形式存在。

另外,氧化锰矿物的 $Fe + Al + Si$ 与 Mn 呈显著的负相关关系(图 9),说明该区风化作用强烈,

表 2 钦-防锰矿带典型氧化锰矿物的电子探针分析结果($w_B/\%$)

Table 2 Electron microprobe analyses of selected Mn-oxide minerals from Qin-Fang Mn belt ($w_B/\%$)

矿物名称	矿区及点号	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Si	P	Co	Ni	Pb	Zn	Cu	Ba
隐钾锰矿	大垌 (5)	0.06	2.84	57.56	0.22	0.06	0.25	0.03	0.24	0.02	0.02	0.00	0.23	0.06	0.52
	滩营 (54)	0.09	3.53	56.52	0.04	0.25	0.83	0.03	0.14	0.11	0.04	0.00	0.15	0.10	0.88
	料连 (22)	0.08	3.82	56.77	0.07	0.38	0.61	0.04	0.21	0.03	0.04	0.00	0.13	0.03	0.69
锂硬锰矿	大垌 DD-01-1	0.03	0.00	36.51	0.011	0.04	12.76	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00	0.65	0.75	0.001
	大垌 DD-01-2	0.00	0.00	36.46	0.01	0.03	12.75	0.01	0.00	0.00	0.54	0.00	0.63	0.74	0.1
	大垌 DD-01-6	0.03	0.02	38.69	0.02	0.04	11.68	0.00	0.02	0.01	1.14	0.00	0.89	0.26	0.1
	大垌 DD-01-7	0.03	0.00	36.18	0.01	0.05	13.18	0.01	0.00	0.02	1.40	0.00	0.89	0.39	0.0
	大垌 DD-06-6	0.05	0.64	43.90	0.12	0.05	7.75	0.09	0.04	0.59	0.43	0.00	0.26	0.54	1.4
	大垌 DD-07-4	0.03	0.05	35.76	0.01	0.05	13.00	0.01	0.00	0.50	0.67	0.00	0.66	0.51	0.0
	大垌 DD-07-5	0.03	0.27	38.00	0.01	0.03	12.40	0.02	0.03	0.29	0.79	0.00	0.88	0.22	0.0
	滩营 TY-01-5	0.02	0.00	33.91	0.01	0.04	12.65	0.00	0.09	0.03	1.46	0.00	0.70	2.28	0.0
	滩营 TY-01-6	0.01	0.00	33.80	0.01	0.06	12.44	0.01	0.07	0.05	1.85	0.00	0.67	2.14	0.0
	滩营 TY-10-1	0.01	0.00	33.66	0.03	0.39	12.64	0.03	0.00	0.25	3.69	0.00	0.55	0.88	0.0
	滩营 TY-01-3	0.11	1.90	46.69	0.08	0.07	6.18	0.05	0.00	0.11	0.38	0.00	0.20	0.76	0.1
	滩营 TY-10-3	0.04	0.99	39.29	0.04	0.39	9.45	0.03	0.05	0.08	3.02	0.00	0.48	1.08	0.1
	料连 LL-04-3	0.03	0.36	37.37	0.02	0.51	11.41	0.02	0.00	0.04	1.72	0.00	0.25	0.41	0.0
	料连 LL-04-4	0.03	0.10	38.52	0.02	0.22	12.65	0.02	0.00	0.04	0.88	0.00	0.22	0.45	0.0
	料连 LL-04-5	0.03	0.13	33.37	0.01	2.59	12.51	0.03	0.00	0.12	2.97	0.00	0.40	0.26	0.0
	平均值	0.03	0.30	37.47	0.03	0.30	11.56	0.02	0.02	0.14	1.44	0.00	0.56	0.78	0.1
软锰矿	料连 (3)	0.01	0.13	60.86	0.03	0.19	0.33	0.26	0.11	0.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.17
钡锰矿	料连 (5)	0.04	0.41	45.12	0.09	8.03	0.99	0.12	0.43	0.11	0.08	0.00	0.08	0.07	9.62
隐钾锰矿-锰钡矿固溶体	滩营 (3)	0.08	1.54	51.12	0.01	0.13	2.75	0.11	0.14	0.10	0.03	0.00	0.09	0.14	5.11
针铁矿	大垌 (14)	0.05	1.56	53.64	0.21	0.12	1.82	0.08	0.17	0.12	0.15	0.00	0.25	0.14	2.44
	料连 (2)	0.01	0.00	3.27	0.00	54.25	1.41	1.13	0.70	0.05	0.02	0.00	0.10	0.00	0.07
	滩营 (12)	0.00	0.00	0.39	0.00	56.38	1.95	0.35	1.92	0.05	0.02	0.00	0.08	0.05	0.01

注：括号中数字为分析点数。测试仪器：JXA 8800 R 电子探针仪 测试条件 电压 15kV, 电流 15nA, 束斑直径 1~3 μm

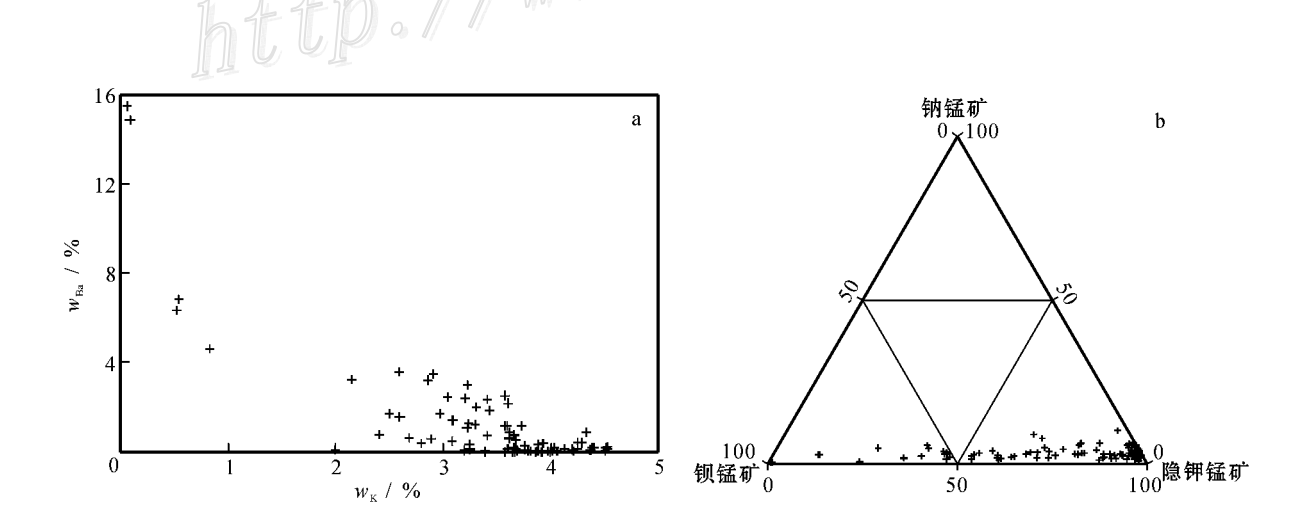


图 7 a. 隐钾锰矿和钡锰矿的 K-Ba 相关关系；b. 钡硬锰矿族矿物的三角图解

Fig. 7 a. K-Ba correlation of cryptomelane and hollandite；b. Ternary plot of hollandite-group minerals based on electron microprobe analyses

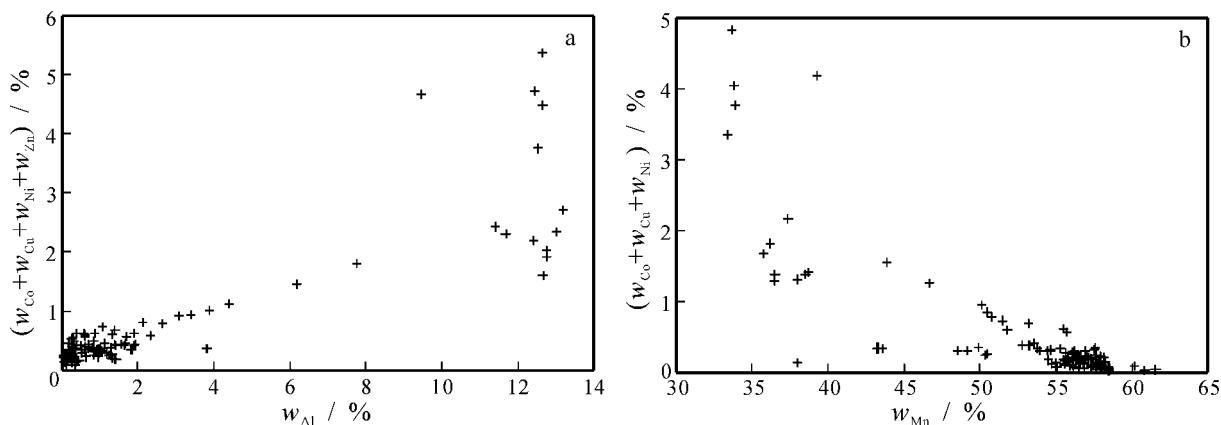


图 8 氧化锰矿物的 Al-(Co+Ni+Cu+Zn) (a) 和 Mn-(Co+Ni+Cu) (b) 相关关系图

Fig. 8 Al versus (Co+Ni+Cu) (a) and Mn versus (Co+Ni+Cu) (b) diagrams of Mn-oxide minerals

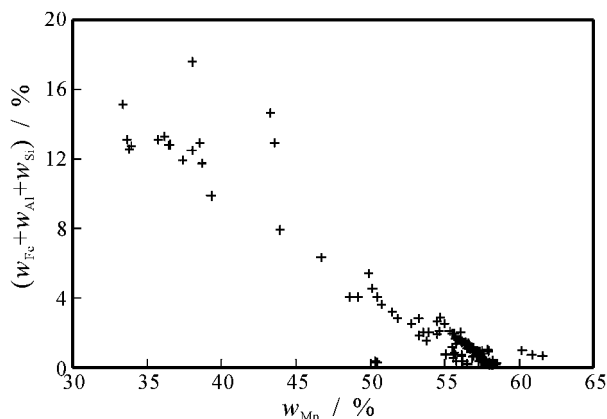


图 9 氧化锰矿物的 Mn-(Fe+Al+Si) 相关关系图

Fig. 9 Mn versus (Fe+Al+Si) diagram of Mn-minerals

Mn 与 Al、Si、Fe 等相对不活动元素的分离较彻底，这与氧化锰矿石的 Mn/Fe 比值高(表 1)的事实吻合。与氧化锰矿物相比，针铁矿的 Co、Ni、Cu 含量则低得多，而 P 含量却高出近 10 倍(表 2)，表明氧化锰矿中的有害元素 P 主要存在于铁的氧化物中。

4 讨论

4.1 控矿因素

次生氧化锰矿的形成是多种地质因素综合作用的结果，其中，含锰岩系是形成氧化锰矿的重要物质基础，它不仅提供锰质来源，而且影响氧化锰矿的分布、类型、质量和矿物组成。Samama (1986) 认为，Mn 的表生富集系数一般为 2 左右，通常不超过 5。因此，要形成具经济价值的氧化锰矿，必须具备空间分布较稳定、Mn 含量较高且有一定厚度的含锰地层。上泥盆统榴江组在钦-防地区分布广泛，主要由

含锰硅质岩、页岩和泥灰岩组成，厚度近 2 km (茹廷铨等, 1992)，含锰地层的 Mn 含量一般都在 10 % 以上(如大塘地区的硅质岩含 Mn 8.7 % ~ 14.9 %)，为该区次生氧化锰矿的形成提供了必不可少的物质基础。Mn 在这套岩性中主要以碳酸盐(菱锰矿、钙菱锰矿、锰菱铁矿、锰方解石、锰白云石等)形式存在(茹廷铨等, 1992)，在风化过程中很容易被淋滤出来进入表生流体，并经过一定距离的迁移发生沉淀。矿床的空间分布表明，锰矿床的次生富集无一例外地发生在上泥盆统榴江组内(图 1)，充分说明含锰岩系对形成次生氧化锰矿的控制作用。另外，钦-防锰矿带的氧化锰矿床普遍富集 Co、Ni、Cu 等元素，而这些元素在钦-防锰矿带以西的下雷锰矿(国内最大的次生氧化锰矿床)中含量却很低。这主要是因为下雷锰矿的含锰岩系为碳酸盐岩，其 Co、Ni、Cu 的初始含量就很低(颜代蓉等, 2006)，而钦-防地区的含锰岩系以黑色硅质岩和页岩为主，Co、Ni、Cu 在原岩中已得到预富集，随着原岩的化学风化，这些元素被释放出来进入表生流体，随后被次生氧化锰矿物吸附或进入其晶格而得到富集。另外，钦-防地区氧化锰矿石的 P 含量比下雷地区氧化锰矿石要高很多(颜代蓉等, 2006)，这也与含锰岩系的特殊性有关。该区含锰岩系以硅质岩、页岩等为主，而下雷矿区以碳酸盐岩为主，两地岩性的沉积环境不一样，前者水深，更为还原，因此 P 容易被吸附。钦-防地区的含锰岩系还有一些生物沉积，如天岩地区出现含磷硅质岩，这也是该区氧化锰矿石 P 含量高的原因之一。

构造变形是影响次生氧化锰矿形成和保存的另一重要条件。中生代末—新生代的区域性构造抬升使含锰地层出露或接近地表，在大气水和地下水的

作用下发生氧化、分解。另外,该区自三叠纪以来经历了印支运动和燕山运动两次强烈构造变形(广西地质矿产局,1985),形成了大量的褶皱、断裂构造(图1),以及裂隙和破碎带,使含锰地层的孔隙度和渗透率显著增大,为地下水的渗透提供了良好的通道,有利于化学风化和锰的淋滤、迁移和沉淀(图2d—f)。钦-防锰矿带位于一个大的复式褶皱中,次级褶皱十分发育,因此,含锰岩系反复出露,接受化学风化的面积大大增加。平缓开阔向斜两翼浅部的断裂裂隙构造是淋滤型锰矿的重要富集场所(图3)。该区的含锰风化壳多数情况下缺失硬质结壳带,而以腐岩带为主,说明早期形成的风化壳和氧化锰矿已被剥蚀,这种剥蚀作用不利于锰矿形成后的保存。对钦-防锰矿带次生氧化锰矿的年代学研究表明,该区氧化锰矿的次生富集至少在中新世早期(24 Ma)就已经开始(Li et al.,2007),但早期形成的氧化锰矿在多数矿区基本未能保留下来,如大垌锰矿记录了18 Ma 以来的次生富集,而滩营和料连分别仅保留了8 Ma 和11 Ma 以来的氧化锰矿,更早的次生富集带已被剥蚀殆尽。年代学资料反映出该区的新构造运动相对比较强烈,但是总的风化速率仍然大于剥蚀速率。

世界上主要的次生氧化锰矿床均分布在热带或亚热带地区(Lelong et al.,1976),说明温暖潮湿的气候是锰矿大规模次生富集的必要条件。这主要是因为含锰岩系的化学风化是典型的地球化学过程,因此,地下水的参与必不可少。另外,温度的升高会大大加速这种地球化学过程,温度每升高10℃,化学风化的反应速率就增大4~5倍(Varentsov,1996)。钦-防锰矿带位于低纬度地区,年平均气温21~22℃,年降水量>1 800 mm,主要降雨发生在4~9月,干湿交替,地下循环水流量大,补给充足,植被茂盛,微生物大量繁殖,地表及地下水有机质含量高(计宏祥,1982;陈治平,1985)。这种温暖潮湿的气候很可能自渐新世末期—中新世早期以来就一直存在(Sun et al.,2005;Li et al.,2007),是含锰岩系发生氧化分解和淋滤迁移的另一重要控制因素。

地形地貌条件和时间因素也影响着次生氧化锰矿的形成和分布。钦-防锰矿带以低山丘陵为主,主要的地貌单元为平顶山、低缓斜坡和冲积平原,海拔高程一般为30~100 m。这些地貌单元在平面上比较开阔,有利于地下水潜水面的稳定,使风化作用得以持续充分进行。另一方面,低缓的地形地貌使得

剥蚀作用相对缓慢,对次生锰矿的保存有利。从成矿时限的角度来看,次生氧化锰矿的形成是一个十分漫长的过程。系统的年代学研究和根据同位素年龄计算的氧化锰矿沉淀速率(Li et al.,2002a;2002b;Li et al.,2007)表明,一个有工业意义的次生氧化锰矿床的形成需要几百万年甚至几千万年的漫长过程,而一个大型-超大型的内生热液矿床(如胶东地区的某些大型金矿)的形成可能只需要几十万年的时间(Li et al.,2003)。钦-防锰矿带自印支期就抬升成陆(茹廷铨等,1992),而含锰地层在中生代末期以后已出露地表,而且该区自晚第三纪(渐新世末期)以来一直受热带-亚热带潮湿气候的影响,因此,多种条件的耦合使得这套含锰地层经历了稳定且漫长的化学风化(可能 $>20 \times 10^6$ a, Li et al.,2007),并导致钦-防锰矿带的形成。

4.2 次生富集过程

钦-防地区的氧化锰矿以淋滤型为主,在化学风化过程中,Ca、Na、K、Mg 等元素的溶解度较大,易随表生流体一起迁移淋失,从而导致Mn的相对富集。相反,Fe、Al、Si较难溶解,因此经常残留原地,形成各种硬质结壳(图2a,2b)。Mn的溶解度介于上述两组元素之间,但与Fe较为接近,因此,风化壳中Fe、Mn经常一起出现。但在成熟度较高的风化壳(如钦-防地区的风化壳)中,Fe与Mn可以发生显著分离,这是因为这两种元素的化学活动性及发生沉淀的氧化还原条件不一样:Mn比Fe的活动性大,可随表生流体向下作更大距离的迁移;同时, Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 更易被氧化,而且 Fe^{2+} 在氧化成 Fe^{3+} 的过程中,一部分 Mn^{4+} 的氧化物会被还原溶解(Roy,1981),因此, Fe^{2+} 较先以高价态的氧化物形式发生沉淀,而 Mn^{2+} 从含锰地层中分解出来后经历了相当距离的垂向搬运,然后在各种构造裂隙中以 Mn^{4+} 的形式发生沉淀,导致Fe、Mn分离,有利于形成优质锰矿。

沉淀的氧化锰矿物的种属与表生流体的组成及物理化学条件有关,如富钾和富铝的流体分别沉淀出隐钾锰矿和硬锰矿。表生流体的物理化学条件及地球化学条件的变化还导致不同锰矿物的交替生长,形成各种各样的环带构造(图5e)。另外,当表生流体的酸碱度或成分发生剧烈变化时,早期形成的锰氧化物可被后期锰矿物交代,如软锰矿被富钾的表生流体交代而形成隐钾锰矿;隐钾锰矿也可被富含腐殖酸的表生流体分解,随后以软锰矿的形式再

次沉淀。显微镜下观察到的氧化锰矿物相互穿插或交代的现象(图 5i)表明,该区曾发生过氧化锰矿多期次的溶解-沉淀过程,最终形成具工业价值的淋积型锰矿床。

4.3 Co、Ni、Cu、Zn 来源及存在形式

钦-防地区的次生氧化锰矿床中普遍出现 Co、Ni、Cu、Zn 等元素的富集,并已达工业回收水平。一般认为,氧化锰矿中 Co、Ni、Cu、Zn 的来源与火山岩或热液矿床有关(Zantop, 1981; 陈多福等, 1992; 黄圭成等, 2001; Mohammad et al., 2004); 但在该区的泥盆系含锰地层中,迄今尚未发现存在火山岩,也未见典型的热液矿物和蚀变。虽然在钦-防锰矿带南西和北东的广大区域内,出露有大量印支-燕山期岩浆岩,但迄今亦未发现任何 Co、Ni、Cu、Zn 的矿化痕迹。因此,该区的 Co、Ni、Cu、Zn 不可能来自岩浆岩或热液矿床,而可能来自该区含锰岩系本身。如前所述,该区的含锰岩系主要形成于水深较大、水动力条件较弱(宁静水体)、富含有机质和相对缺氧的还原环境。在这种条件下,海水中的 Co、Ni、Cu、Zn(可能与当时海底热水活动有关)以吸附的形式在含锰岩系中得到预富集,之后,在化学风化过程中释放出来,与 Mn 一起发生次生富集。

电子探针分析表明,氧化锰矿石中的 Co、Ni、Cu、Zn 主要赋存在锂硬锰矿内,其次是隐钾锰矿(表 2)。但通过光学显微镜观察和 X 射线粉晶衍射分析,均未在氧化锰矿石中发现 Co、Ni、Cu、Zn 的独立矿物,表明这些元素并非以独立矿物形式存在。其具体赋存形式可能有 2 种情况:①以类质同象形式置换 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 进入 MnO 八面体晶格(Burns et al., 1979; Varentsov et al., 1980),这与 $Mn-(Co + Ni + Cu + Zn)$ 呈负相关关系(图 8b)一致;② $Co + Ni + Cu + Zn$ 与 Al 呈正相关关系(图 8a)表明,它们很可能是被锂硬锰矿独特的层状晶体结构所吸附(Liorca, 1991; 1993)。

5 结 论

在广西钦-防锰矿带内,次生氧化锰矿床的类型以淋积型为主,次为堆积型。矿石矿物主要为隐钾锰矿、软锰矿、锰钡矿、钙锰矿、锂硬锰矿、恩苏塔矿、褐锰矿,还常伴有赤铁矿、针铁矿等铁的氧化物。脉石矿物主要为石英和粘土矿物。与含锰岩系(胚胎矿)相比,次生氧化锰矿石的 Mn 含量、 Mn/Fe 比值

均大幅提高。通过电子探针分析,氧化锰矿物的 $Fe + Al + Si$ 与 Mn 具明显的负相关性,反映出这些元素在化学风化过程中的地球化学行为不同,它们与 Mn 发生分离有利于优质氧化锰矿石的形成。有害元素 P 主要富集于铁的氧化物中,而在锰的氧化物中其含量要低得多,如果在选矿过程中能将铁的氧化物从锰矿石中去除,那么,剩下的锰矿石的 P 含量就会大大降低,因此,这为锰矿石的选冶提供了依据。氧化锰矿石中还普遍伴有 Co、Ni、Cu、Zn 等有益元素的富集,可考虑工业回收利用。这些元素主要赋存在锂硬锰矿中,其次是在隐钾锰矿和锰钡矿中,其存在形式可能有 2 种:①以类质同象形式进入 MnO 八面体晶格置换 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ;②被锂硬锰矿独特的层状晶体结构吸附。这些元素主要来源于上泥盆统榴江组含锰硅质岩和黑色页岩。钦-防地区次生氧化锰矿的形成、分布和保存受含锰岩系、构造、古气候、地形地貌及时间等因素的控制。

致 谢 本研究得到国家自然科学基金(40202010)和霍英东教育基金会高等学校青年教师基金(101017)的资助。野外工作得到广西地质矿产开发局陈凌云、黄同兴和李青等教授级高级工程师,以及陈海、张耀华和陈雷等高级工程师的大力协助。在此深表感谢。

References

- Burns R G and Burns V M. 1979. Manganese oxides[A]. In: Ribbe P H, ed. Marine minerals[M]. Washington D. C.: Mineral. Soc. Am. 1~46.
- Chen D F and Chen X P. 1992. Sedimentary features and origin of Devonian cherts in Debao, Guangxi, China[J]. Geochimica, 2: 190~198 (in Chinese with English abstract).
- Chen Z P. 1985. Preliminary study of karst zonalization factors in China[A]. In: Editorial Committee of Geomorphology in China, ed. Karst geomorphology and speleology[C]. Beijing: Science Press. 1~7 (in Chinese).
- Fan D L and Yang P J. 1999. Introduction and classification of manganese deposits of China[J]. Ore Geology Reviews, 15: 1~13.
- Guangxi Bureau of Geology and Resources. 1985. Regional geology of Guangxi[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 653~712 (in Chinese).
- Huang G C, Yan S Y, Wang X W, Chen L Q and Ling J S. 2001. Geological characteristics and genesis of the Xinrong manganese deposit, Guangdong Province[J]. Mineral Deposits, 20(3): 243~250 (in Chinese with English abstract).

- Ji H X. 1982. The living environment of the Quaternary mammalian faunas in South China [J]. *Certebrata Palasiatica*, 20(2) : 148 ~ 154 (in Chinese with English abstract).
- Li J W and Vasconcelos P. 2002a. Cenozoic continental weathering and its implications for the palaeoclimate : Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar geochronology of supergene K-Mn oxides in Mt Tabor, central Queensland, Australia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200 : 223 ~ 239.
- Li J W, Vasconcelos P and Zhang J. 2002b. Behavior of argon gas release from manganese oxide minerals as revealed by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser incremental heating analysis [J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(18) : 1502 ~ 1510.
- Li J W, Vasconcelos P and Zhang J. 2003. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar constraints on a temporal link between gold mineralization, magmatism, and continental margin transtension in the Jiaodong gold province, eastern China [J]. *Journal of Geology*, 111 : 741 ~ 751.
- Li J W, Vasconcelos P, Duzgoren-Aydin N, Deng X D and Zhao X F. 2007. Neogene weathering and supergene manganese enrichment in subtropical South China : An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar approach and paleoclimatic ignificance [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 256 : 389 ~ 402.
- Liorca S M. 1991. Supergene cobalt minerals from New Calenonia [J]. *Canadian Mineralogist*, 29 : 149 ~ 161.
- Liorca S M. 1993. Metallogeny of supegene cobalt minerlization, New Caledonia [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 40 : 377 ~ 385.
- Lelong F, Tardy Y G, Tresscases J J and Boulange B. 1976. Pedogenesis, chemical weathering and processes of formation of some supergene ore deposits [A]. In : Wolf K H, ed. *Handbook of Stratiform and Strata-Bound Ore Deposits*, Vol. 3 [C]. Amsterdam : Elsevier. 93 ~ 174.
- Mohammad T S and Charles J M. 2004. Mineralogy, geochemistry and genesis of the ferromanganese ores from Hazara area, NW Himalayas, northern Pakistan [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 23 : 1 ~ 15.
- Roy S. 1981. Manganese deposits [M]. London : Academic Press. 1 ~ 458.
- Ru T Q, Wei L D and Shu G. 1992. Geology of manganese ore deposits in Guangxi, South China [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1 ~ 310 (in Chinese).
- Samama J C. 1986. Ore fields and continental weathering [M]. New York : Van Nostrand Reinhold Company. 1 ~ 326.
- Sun X J and Wang P X. 2005. How old is the Asian monsoon system ? Palaeobotanical records from China [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 222 : 181 ~ 222.
- Varentsov I M and Grasselly G. 1980. Geology and geochemistry of manganese [M]. E. Schweizerbart 'sche Verlagsbuchhandlung (Nagele u. Obermiller), Stuttgart, Volume 1 : 104 ~ 105.
- Varentsov I M. 1996. Manganese ores of supergene zones : Geochemistry of formation [M]. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 1 ~ 298.
- Yan D R, Li J W, Hu M A and Lang Y S. 2006. Characteristics and genesis of supergene manganese ores in Xialei, Guangxi [J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(3) : 61 ~ 67 (in Chinese with English abstract).
- Ye L J, Fan D L and Yan P J. 1994. Manganese ore deposits in china [A]. In : Editorial Committee of Ore Deposits in China, ed. *Ore Deposits in China (Vol. 2)* [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 480 ~ 552 (in Chinese).
- Zantop H. 1981. Trace elements in volcanogenic manganese oxides and iron oxides : The San Francisco manganese deposit, Jalisco, Mexico [J]. *Econ. Geol.*, 76(3) : 545 ~ 555.

附中文参考文献

- 陈多福, 陈先沛. 1992. 广西德保泥盆系硅岩的沉积特征和成因探讨 [J]. *地球化学*, 2 : 190 ~ 198.
- 陈治平. 1985. 中国喀斯特地带性因素初探 [A]. 见 *中国地貌专业委员会编著. 喀斯特地貌与洞穴* [C]. 北京 : 科学出版社. 1 ~ 7.
- 广西地质矿产局. 1985. 广西壮族自治区区域地质志 [M]. 北京 : 地质出版社. 652 ~ 712.
- 黄圭成, 杨世义, 汪雄武, 陈龙清, 凌井生. 2001. 广东省新榕锰矿地质特征及成因探讨 [J]. *矿床地质*, 2(3) : 243 ~ 250.
- 计宏祥. 1982. 中国南方第四纪哺乳动物群所反映的自然环境变迁 [J]. *古脊椎动物与古人类学报*, 20(2) : 148 ~ 154.
- 茹廷锵, 韦灵敦, 树 皋. 1992. 广西锰矿地质 [M]. 北京 : 地质出版社. 1 ~ 310.
- 颜代蓉, 李建威, 胡明安, 郎银生. 2006. 广西下雷氧化锰矿床矿石特征及成因分析 [J]. *地质科技情报*, 2(3) : 61 ~ 67.
- 叶连俊, 范德廉, 杨培基. 1994. 中国锰矿床 [A]. 见 *《中国矿床》编辑委员会编著. 中国矿床(中册)* [M]. 北京 : 地质出版社. 480 ~ 552.