

## 锰的成矿地球化学特征及其资源预测

黎 彤

(北京科技大学地质系, 北京)

**摘 要:** 在地球化学演化过程中, 曾发生过锰铁分离和锰铬分离。锰的成矿地球化学行为明显地不同于铁和铬。锰在内生成矿作用中趋向于分散; 在外生成矿作用中趋向于富集, 并受沉积分异规律所支配。采用丰度法计算, 中国大陆地壳内 1 km 厚范围内的锰矿资源总量为 3.3~8.9 亿吨金属量, 相当平均品位为 30% 的锰矿石量 11~30 亿吨。其锰矿资源潜力可按给出的丰度模式求出。

**主题词:** 锰的成矿作用 地球化学行为 丰度法 资源预测 丰度模式

锰是冶金工业的基本原料, 我国陆壳内的锰矿资源, 有相当一部分具有矿床埋藏深、矿石品位低、有害杂质多等难采难选的特点, 不能满足我国冶金工业发展的需要。因此寻找锰矿, 尤其是寻找优质富锰矿, 仍然是一项繁重的任务<sup>[1]</sup>。

要在我国陆壳内寻找锰矿资源, 就不能不估计我国锰矿资源的前景还有多大潜力; 不能不考虑应以何种矿床类型为主攻方向, 上那些地区去找最有利, 采用那些方法最有效等问题。经过多年来的找矿实践和理论总结, 这些问题的研究已取得了可喜的进展<sup>[1,2,3]</sup>。

传统的成矿理论认为, 锰和铁的地球化学性质十分相似, 在各种地质作用中锰和铁的活动情况基本一致。事实上是否如此呢? 这是一个很值得深入探讨的涉及找矿方向和成矿预测的基本问题。

在地球的演化过程中, 铬、锰、铁三种元素依据其自身的化学和物理性质, 以及它们所处的演化阶段和地球化学作用的物理、化学、生物和地质条件, 各自表现出不同的地球化学性质或地球化学行为。导致它们彼此之间发生结合或分离, 分散或富集。笔者认为, 既要看到它们的元素性质有相似的一面, 又要看到它们的地球化学行为的差异。而这种差异有时是十分明显的。

因此, 本文试图运用历史地球化学的观点, 探讨铬、锰、铁发生结合或分离的原因, 以及锰在不同地质作用中趋向分散或富集的规律性。以便更好地了解锰的成矿理论, 更有效地指导找矿实践。最后, 依据锰的成矿地球化学性质, 拟定估计我国锰矿资源潜力的丰度模式, 以供参考。

### 1 锰铁第一次大分离及其地球化学性质的差异

锰和铁在周期表上是相邻的元素, 它们具有近似的化学性质。但是在原子序数上, 锰为 25 号, 属奇数元素, 只有一种同位素, 地球丰度为 0.12%; 铁为 26 号, 属偶数元素, 有 4 种同位素, 地球丰度高达 32.49%, 比锰高 270 倍。由此可见, 锰和铁在地球中的分布差异是十分明显的。

地球主要由铁 (32.5%)、氧 (29.1%)、镁 (16.2%)、硅 (13.4%) 和硫 (3.8%) 五种元素组成。它们共占地球质量的 95%<sup>[4]</sup>。在这个 Fe-O-Mg-Si-S 系统中, 若按电价平衡计算, 正电价为负电价的 2.3

黎彤, 男, 68 岁, 教授, 长期从事地球化学研究和教学工作。邮政编码: 100083

1992-12-24 收到稿, 1992-03-05 改回

倍,明显地出现电价不平衡。因此,在地球的早期演化阶段,组成地球的原始物质,通过原始地球化学作用,首先分离为地幔和地核两部分。地幔为硅酸盐相,平均密度为  $4.5 \text{ g/cm}^3$ ; 地核为金属相,平均密度为  $11 \text{ g/cm}^3$ 。在地球重力场作用下,地幔位于地核之上。

硅酸盐相的地幔主要由镁、硅和氧组成。在超高温高压还原条件下,只有约 20% 的铁主要以  $\text{Fe}^{2+}$  置换  $\text{Mg}^{2+}$  的方式进入地幔。余下的铁 (约 80%) 则进入地核内。因此,铁的地幔丰度只有 9.7%, 而其地核丰度则高达 82%, 为地幔丰度的 8.5 倍。

金属相地核的形成,可能与  $\text{Fe-O-Mg-Si-S}$  系统中电价不平衡有关。由于  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  不足以化合全部铁,导致大量金属铁 ( $\text{Fe}^0$ ) 过剩。地核分内核与外核两部分。内核主要由铁和镍组成。外核含有较多的硫,由  $\text{FeNi}$  和  $\text{FeS}$  组成。由于  $\text{FeNi-FeS}$  共结温度 ( $990^\circ\text{C}$ ) 低于幔核界面温度 ( $>2700^\circ\text{C}$ ), 因此外核呈液态。

在幔核分离过程中,锰和其它许多元素根据各自对硅酸盐相和金属相的化学亲和力,分别进入地幔或地核。由于锰对硅酸盐的亲和力比铁大,  $\text{Mn}^{2+}$  可置换硅酸盐中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 甚至可形成锰橄榄石 ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ )。因此绝大部分锰 (约 90%) 进入地幔,余下的锰 (约 10%) 则进入地核。进入地核的锰,可与铁结合成金属互化物,或者可以形成硫化物。因为锰和铁的原子半径相近,共价半径相等。

上述锰和铁在地幔和地核中的相反分布状况,造成锰和铁在地球内第一次大分离。

锰和铁的第一次大分离反映了它们具有不同的地球化学性质。这种元素分异作用不仅限于锰和铁两种元素,而且波及整个所谓“铁族元素”。例如,钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn) 四种元素的地幔丰度,明显地大于其地核丰度; 相反地,铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 三种元素的地核丰度,则明显地大于其地幔丰度。因此,这两组元素的幔/核丰度比值显然不同 (表 1), 其分界线就在锰和铁之间。

表 1 铁族元素在地幔、地核中丰度值  
Table 1. Abundances of iron group elements in the mantle and Earth core

|                    | $_{22}\text{Ti}$ | $_{23}\text{V}$ | $_{24}\text{Cr}$ | $_{25}\text{Mn}$ | $_{26}\text{Fe}$ | $_{27}\text{Co}$ | $_{28}\text{Ni}$ |
|--------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 地幔丰度 ( $10^{-6}$ ) | 1180             | 56              | 1840             | 1540             | 96800            | 184              | 1800             |
| 地核丰度 ( $10^{-6}$ ) | 60               | 3.6             | 660              | 360              | 82000            | 420              | 48000            |
| 地幔/地核              | 19.7             | 15.6            | 2.8              | 4.4              | 0.12             | 0.44             | 0.04             |

注: 丰度值据黎彤 (1976)<sup>[4]</sup>; 化学元素符号左下脚的数字为原子序数

由此可知, 锰和钛、钒、铬一起, 均大部分进入地幔, 显示其亲硅酸盐性、亲石性或亲氧性; 而铁和钴、镍则大部分进入地核, 显示其亲金属性 (或亲铁性) 和亲硫性 (或亲铜性)。

值得指出的是, 无论在地幔丰度抑或在地核丰度中, “铁族元素” 均遵循着丰度分布的基本规律, 即偶数规则。锰是奇数元素, 它的丰度比其相邻的铬和铁的丰度低。

## 2 锰铬分离和锰的分散性

幔-核形成之后, 地球演化进入大洋壳和上地幔形成阶段。在这阶段中, 组成地幔上部的硅酸盐物质, 通过岩浆的选择性熔融作用产生玄武质熔浆, 喷出地幔表面形成大洋壳; 残留下超基性岩则形成上地幔。所以大洋壳和上地幔都是地幔演化的产物。

在岩浆分异作用中, 在高温和还原条件下, 由于  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  离子的类质同象置换现象相当普遍, 所以锰和铁的分离作用不明显。各类岩浆岩中, 无论是超基性岩、基性岩、中性岩或酸性岩, 其  $\text{Mn/Fe}$  比值基本不变就是很好的例证。

但是在本阶段中, 锰和铬的分离作用却很突出。在幔-核分离阶段, 大部分铬曾和锰一起进入地幔, 到

了本阶段, 大洋壳的锰丰度升高, 而铬丰度则大幅度下降, 明显地破坏了偶数规则。其原因主要是在选择性熔融作用中, 铬主要残留在超基性岩内 (表2)。

表2 锰、铬、铁分离对比表  
Table 2. Separation of Mn, Cr and Fe

|                                    | Cr   | Mn   | Fe    | Cr/Mn | Fe/Mn |
|------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| 大洋壳丰度 ( $10^{-6}$ ) <sup>(5)</sup> | 190  | 2000 | 83000 | 0.095 | 41.50 |
| 上地幔丰度 ( $10^{-6}$ ) <sup>(6)</sup> | 1600 | 1600 | 95000 | 1.0   | 59.38 |
| 大洋壳/上地幔                            | 0.11 | 1.25 |       | 0.095 | 0.69  |

事实上, 铬在超基性岩中的平均含量, 比基性岩约高一个量级。

当上地幔的超基性岩发生局部熔融作用, 其岩浆沿岩石圈断裂侵入地壳时, 在降温降压和氧逸度加大的条件下, 通过岩浆的熔离作用, 可以形成铬铁矿矿床和钒钛磁铁矿矿床, 或者形成硫化铜镍矿床。在这些成矿作用中, 几乎所有“铁族元素 (从22号的Ti到28号的Ni) 都参与了这种熔离富集作用, 唯独锰是例外。锰的这种独特的地球化学性质, 充分显示出它的分散特性。因此, 在岩浆分异过程中, 锰是一种典型的造岩元素。它在成岩作用中分散在各种造岩矿物内。

造岩元素的基本特点是: 在内生成矿作用下趋向于分散; 而在外生成矿作用中趋向于富集。锰正是这样一种典型的造岩元素, 它不但在岩浆作用中呈分散状态, 而且在区域深变质和超变质作用中也呈分散状态; 但它可在外生成矿作用下形成各种风化型和沉积型锰矿床。

铁和锰在成矿地球化学性质上的根本区别是, 铁有岩浆型和矽卡岩型矿床, 以及大规模的条带状含铁建造 (BIF)。而锰没有这些类型的矿床。其成矿期也比铁晚。

国外曾报导有所谓“锰榴石英岩”的受变质矿床。其实这些锰榴石英岩只有经过表生富集成高品位的氧化矿石后, 才具有开采价值<sup>[11]</sup>。因此, 与其称之为受变质锰矿床, 不如称之为表生富集锰矿床, 或者称之为沉积-变质-表生富集的多因复成锰矿床。

### 3 锰铁第二次分离和锰的沉积富集规律

大陆壳是在大洋壳的基础上发展起来的, 它的形成与地表条件下的风化-剥蚀和沉积过程有着密切的关系。

沉积分异是锰最重要的成矿作用。锰虽然在内生成矿作用中呈分散状态, 它却往往在外生成矿作用中富集成锰矿床。外生锰矿床的形成, 与锰铁的又一次分离有关。在地表岩石的风化, 剥蚀和沉积过程中, 锰铁分离的根本原因是它们在外生条件下的变价行为, 其控制因素则是与离子电荷和离子大小变化有关的离子电位。

锰和铁都是变价元素。锰在实验室中可呈  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{5+}$ 、 $Mn^{6+}$ 、 $Mn^{7+}$  等多价离子, 虽然在自然条件下受到各种因素 (如组分、浓度、温度、压力, Eh 值等) 的限制, 仍可出现  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  三种价态的离子; 铁则可出现  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  两种价态的离子。所以, 氧化还原条件, pH、Eh 的变化, 对锰和铁的迁移或沉淀都会产生重要影响。

在岩石风化过程中, 铁比锰更易于氧化。 $Fe^{2+}$  氧化为  $Fe^{3+}$ , 由于离子电位的加大, 易呈水解产物而沉淀, 如  $Fe(OH)_3$ 。此时与  $Fe^{2+}$  分离的  $Mn^{2+}$  仍可呈离子迁移。在风化壳的元素迁移系列中, 锰属于活动性的元素, 它的迁移值与磷、 $SiO_2$  胶体等同属  $0.2$  量级。而铁属惰性的元素, 它的迁移值与铝、钛等同属  $0.02$  量级。所以, 锰易迁移走, 而铁则易残留在土壤中。

在天然水中, 锰的离子、络离子和可溶性化合物呈真溶液迁移, 或呈胶体溶液迁移; 并在适当的条件

下,以化学或生物化学方式沉淀,或者以凝胶方式沉淀。最终形成锰质岩或锰矿床。锰的外生成矿作用包括表生富集作用和沉积作用。表生富集作用形成风化型锰矿床,如锰帽型、淋滤堆积型等锰矿床。沉积作用形成陆相和海相沉积型锰矿床。在海相沉积型锰矿床中,又分陆源沉积型,火山源沉积型,藻菌堆积型等锰矿床。

目前世界上最大的锰矿床,是乌克兰的尼科波尔(Nikopol)锰矿床。它是典型的海相陆源沉积型锰矿床。锰质来自地台结晶基底长期剥蚀的产物。含矿岩系为陆源碎屑建造,锰矿床产在早第三系的渐新统( $E_3$ )底部,在锰矿层和基底结晶岩之间,有基底风化壳存在<sup>[11]</sup>。该锰矿床的金属储量相当于地壳丰度的 $10^{11} \sim 10^{12}$ 倍,属世界级超大型锰矿床。

火山源沉积型锰矿床的特征标志,是含锰建造中伴生有多量的钡(Ba)元素。其沉积规律是,从喷溢口向外,依次沉积下铁、锰和钡的化合物。王杏芬(1989)认为,四川大瓦山锰矿床是我国一个藻菌堆积型锰矿床的实例<sup>[7]</sup>。

在表生作用中,锰铁分离与锰的活动性比铁大有关。例如:①在水溶液的pH-Eh图中, $Mn^{2+}$ 离子的稳定区域比 $Fe^{3+}$ 离子的大;②有些锰化合物的溶解度比铁的类似化合物高;③铁的沉积周期比锰快。铁在海水中的居留时间只有200a,而锰则为10,000a,为铁居留时间的50倍;④在同一沉积盆地中,常见铁沉积较早,锰则沉积较晚。如在华北古燕辽陆表海盆地中,宣龙式铁矿形成于长城期,瓦房子式锰矿形成于南口-蓟县期<sup>[6]</sup>。此外,锰的活动性还表现在锰质岩的成岩作用上,它在沉积物内常迁移富集成锰结核或矿饼,使锰进一步富集成锰矿床。例如,瓦房子式锰矿床就发育大量的锰矿饼群。

沉积分异理论一般地能阐明锰的沉积富集规律。该理论建立的沉积顺序为:氧化物→磷酸盐→硅酸盐→碳酸盐→硫酸盐→氯化物。

就沉积锰矿床来说,最主要的工业矿物是锰的氧化物和碳酸盐。在氧化物中,铝、铁、锰和硅(蛋白石)的氧化物依次先后沉积。铝、铁和锰的沉积分异,与其氢氧化物沉淀的酸碱度变化有关。如 $Al(OH)_3$ 在强酸性溶液中沉淀, $Fe(OH)_3$ 在弱酸性或中性溶液中沉淀, $Mn(OH)_2$ 在碱性溶液中沉淀等等。在碳酸盐中,菱铁矿、菱锰矿、方解石和白云石依次先后沉淀。由此可知,无论在氧化物或碳酸盐中,铁都比锰先沉积。

在海相沉积锰矿床中,可见到锰矿物相的分带现象。例如,上述的Nikopol超大型锰矿床,从近岸向远岸,可划分为三个矿物相:①氧化物相,以软锰矿( $MnO_2$ )和硬锰矿为主;②氧化物和碳酸盐的混合相;③碳酸盐相,以菱锰矿( $MnCO_3$ )和锰方解石( $(Ca, Mn)CO_3$ )为主。锰矿石的杂质组分,如蛋白质、磷、硫等,也相应地发生有规律的变化。

磷在锰矿石中的存在形式,对高磷锰矿石的开发利用有重要影响。锰矿石中的磷可来自下列几方面:①含磷的海生动物骨骼和磷酸盐矿物;②含锰的磷酸盐矿物,如磷酸锰矿;③含锰的砷酸盐和钒酸盐矿物,如砷酸水锰矿,钒酸铁锰铅矿等等。因为 $[PO_4]^{3-}$ 络阴离子可以类质同象方式置换部分的 $[AsO_4]^{3-}$ 和 $[VO_4]^{3-}$ 络阴离子;④一些硅酸盐和硫酸盐矿物,因为 $[PO_4]^{3-}$ 络阴离子可以与 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[SO_4]^{2-}$ 发生异价类质同象。形成复杂的盐类。因此,为了开发利用高磷锰矿石,加强锰矿中磷存在形式的研究是十分必要的。

#### 4 估计我国陆壳内锰矿资源潜力的丰度模式

评价我国陆壳内锰矿资源总量及估计其潜力,对编制我国锰矿的长远规划有参考价值。矿产资源评价和预测方法多种多样,这里仅就最简便的元素丰度法进行初步讨论。

根据目前我国已有的区域地球化学背景资料,估计我国陆壳内锰矿资源潜力的丰度法有三种计算方法:①陆壳丰度法;②大地丰度法;③沉积圈丰度法。这三种计算方法的基本方程如下:

$$R_3 = MAF/d - (R_1 + R_2) \quad (1)$$

式中  $R_3$ ——潜在资源量或潜在储量;  $R_1$ ——历史上已消耗的储量或简称历史储量;  $R_2$ ——现有储量( $R_1$ 、

$R_2$  和  $R_3$  的储量均为锰金属量, 以吨为单位。我国锰矿总储量等于  $R_1 + R_2 + R_3$  之和;  $M$ ——我国陆壳、构造层或沉积圈的质量;  $A$ ——我国陆壳、构造层或沉积圈的锰丰度值;  $F$ ——我国锰矿的平均成矿率;  $d$ ——我国陆壳、构造层或沉积圈的平均厚度。

#### 4.1 陆壳丰度法

已知中国陆壳质量为  $12\,437 \times 10^{14} \text{ t}$ 。中国陆壳的锰元素丰度值为  $780 \times 10^{-6}$ 。锰的平均成矿率取  $4.3 \times 10^{-5}$ 。中国陆壳的平均厚度为  $47 \text{ km}^{[9]}$ 。据方程 (1) 可求出其丰度模式如下:

$$R'_3 = 1.14 A_1 \times 10^6 - (R_1 + R_2) \quad (2)$$

式中  $A_1$  为锰的中国陆壳丰度值, 以  $10^{-6}$  为单位。  $R_1$  和  $R_2$  为我国锰的历史储量和现有储量, 可用统计资料求出, 以金属量表示。

#### 4.2 大地丰度法

大地丰度的计算深度仅限于地壳最上部的大地构造层。它由沉积岩、岩浆岩和变质岩三大岩类组成。由于大地丰度的计算深度较浅, 这就无需对深部硅铝层和硅镁层的岩石成分进行间接推断, 因此根据三大岩类分布比例及其岩石化学资料求得的大地丰度值, 具有更高的肯定性。

已知我国大地构造层的质量为  $1\,681 \times 10^{14} \text{ t}$ 。中国的锰大地丰度值为  $786 \times 10^{-6}$ 。锰的平均成矿率取  $4.3 \times 10^{-5}$ 。中国大地构造层的平均厚度为  $7.1 \text{ km}^{[10]}$ 。将这些参数代入方程 (1), 可求出其丰度模式:

$$R''_3 = 1.03 A_2 \times 10^6 - (R_1 + R_2) \quad (3)$$

式中  $A_2$  为锰的中国大地丰度值, 以  $10^{-6}$  为单位。

#### 4.3 沉积圈丰度法

根据上面对锰的成矿地球化学特性的分析, 以及我国锰矿床以沉积类型为主的事实。因此可考虑采用本方法。

已知我国沉积圈 (或沉积层) 的质量为  $1\,150 \times 10^{14} \text{ t}$ 。中国沉积圈的锰丰度值为  $232 \times 10^{-6}$ 。锰的平均成矿率取  $6.3 \times 10^{-5}$ 。中国沉积圈的平均厚度为  $5 \text{ km}^{[9]}$ 。将这些参数代入方程 (1), 求得如下丰度模式:

$$R'''_3 = 7.24 A_3 \times 10^6 - (R_1 + R_2) \quad (4)$$

式中  $A_3$  为锰的中国沉积圈丰度值, 以  $10^{-6}$  为单位。

#### 4.4 我国锰矿资源总量

到目前为止, 我国锰矿床的勘探和开采深度, 一般不超过  $1 \text{ km}$ 。设我国陆壳内平均  $1 \text{ km}$  厚度的锰矿资源总量为  $\Sigma R$ , 则据方程 (1) 得

$$\Sigma R = MAF/d \quad (5)$$

据式 (5) 求得我国锰矿资源总量。分别用陆壳丰度法、大地丰度法、沉积圈丰度法求得锰金属量 (亿吨) 为 8.9、8.2、3.3, 锰矿石量 (亿吨) 为 30、27、11。

用陆壳丰度法和大地丰度法求得的结果比较接近, 相差不到 8%。用沉积圈丰度法求得的结果偏低, 仅约为陆壳丰度法的 1/3。即使采用我国沉积锰矿床的现有储量比例进行调整, 也达不到陆壳丰度法的 1/2。因此不排除其它类型锰矿床存在的可能性。

最后值得强调的是, 上述丰度模式 (2、3、4) 仅适用于全国范围的计算。至于各大区或各大地构造单元的计算, 尚须结合本地区的具体参数, 建立适用于本地区的丰度模式。

### 参 考 文 献

- 1 姚培基. 锰矿床的形成机制及其找矿预测. 地质与勘探, 1991, (11): 1~6
- 2 黄世坤. 我国原生锰矿的沉积建造及形成环境. 地质与勘探, 1990, (9): 6~11
- 3 宋雄. 中国锰矿形成时代与分布特征. 地质与勘探, 1989, (5): 3~10
- 4 黎彤. 化学元素的地球丰度. 地球化学, 1976, (3): 167~174
- 5 黎彤. 大洋地壳和大陆地壳的元素丰度. 大地构造与成矿学, 1984, (1): 19~27

- 6 黎彤. 岩石圈及其结构层的元素丰度. 地质学报, 1985, (3): 219~227
- 7 王杏芬. 四川大瓦山锰矿床的藻菌成因机理. 地质与勘探, 1989, (12): 8~11
- 8 黎彤. 华北元古界的沉积演变和成矿背景问题. 矿床地质, 1991, (1): 52~58
- 9 黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京: 地质出版社, 1990.
- 10 黎彤. 试论我国的大地化学背景. 地质与勘探, 1991, (12): 1~7
- 11 Mead L J, Bateman A M. Economic mineral deposits. John Wiley & Sons Company, 1979

## GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND RESOURCE PROGNOSIS OF MANGANESE

Li Tong

(Department of Geology, University of Science and Technology of Beijing, Beijing)

### Abstract

The separation of manganese from iron and that of manganese from chromium have taken place during the evolution of the earth. Geochemical behaviors of manganese are quite different from those of iron and chromium. Manganese is a typical petrogenic element which tends to disperse in the endogenic ore-forming process but gets enriched in the exogenic process, governed by the regularity of sedimentary differentiation. Abundance estimation shows that the total manganese amount in the thickness of 1 km of China's continental crust is  $3.3 \times 10^8 \sim 8.9 \times 10^8$  ton, equivalent to  $11 \times 10^8 \sim 30 \times 10^8$  ton of manganese ore with mean grade of 30% Mn. The recoverable potential manganese resources of China can be calculated with the help of the abundance patterns given in this paper.