

滇东南锰结核的研究

刘仁福 田宝坤 时子祯

郝如锡 李宏臣^①

提 要 本文总结了滇东南锰结核的一般特征,矿物成分及地球化学特征,锰结核属于风化淋滤成因。

关键词 滇东南 锰结核 矿物成分 地球化学

一、锰结核的一般特征

1、锰结核的分布

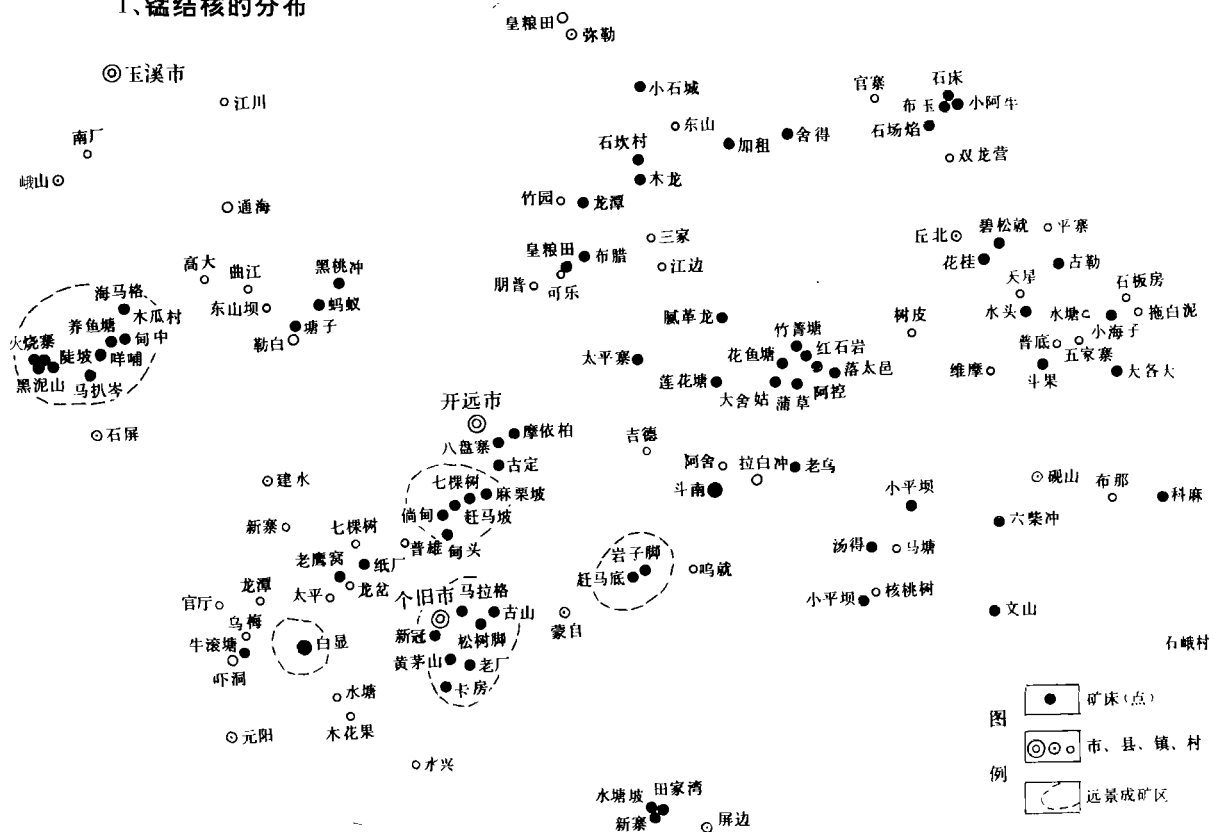


图 1 滇东南锰结核分布图

Fig 1 Distribution of Mn-nodules in the southeast yunan Province

① 本文执笔者

云南省东南部(简称滇东南)锰结核广泛分布。该区有锰矿床(点) 80 余处,属中三迭世法郎组原生锰矿或次生氧化锰矿,在这些矿床(点)附近的土壤中,都或多或少的见到锰结核(图 1)。

个旧锰结核矿床岩性简表 表 1
Table 1 Description of lithology of Gejiu Mn—nodules depoist

分 层	岩 性 描 述	厚度(米)
A 层:人工堆积层	为历年土法采锡矿、选矿遗留的尾砂、泥浆及贫矿石。一般不成层,结构松散,含 10~20%或更多的铁锰结核、赤铁矿、褐铁矿、石英、方解石及大理岩、白云岩碎块,成棱角状,块度大小不定。	0~40
B 层:棕红色粘土层	棕红、黄褐、灰绿色疏松的粘土层,粘性较弱,含有 3~20%锰结核(直径 1~10 毫米)及 1~5%的褐铁矿块(块度 1~20 厘米),并含石英、方解石及大理岩、白云岩碎块,棱角状至次棱角状,块度不一。洪积、冲积砂矿中含砂质粘土。	1~20
C 层:黄色粘土层	黄色、棕色及灰绿色致密粘土层,粘性强,夹有 5~10%,直径为 2~5 毫米的锰结核及 1~5%的褐铁矿块。	5~40
D 层:棕褐、黑色粘土层	褐色、棕褐或黑色致密粘土层,其颜色随锰土的含量而变化。湿度大,粘性强,有滑感。夹有大量锰土,锰结核、褐铁矿块及大理岩、白云岩碎块。残积、坡积—洪积型砂锡矿层之下即为基岩。	1~10

引自《个旧锡矿地质》

锰结核的赋存层位是第四纪的残积、坡积、冲积物、锰结核多数分布在山顶及山坡上。地表残积、坡积、冲积物主要为棕红、黄褐、灰绿色疏松的粘土层,单位体积内含锰结核率为 5%~20%,最高可达 60%;其次为黄色粘土层及棕褐色粘土层,含锰结核率一般为 1%~10%。如个旧锰结核成矿区(包括黄茅山、老厂、卡房、松树脚、古山、马拉格、新冠矿点)的岩性由上至下可以分为 A~D 层, A 层为人工堆积层; B 层为棕红色粘土层; C 层为黄色粘土层; D 层为棕色、黑色粘土层,以下为基岩(表 1. 图 2)。个旧锰结核成矿区不同地点的岩性发育很不一致,往往缺少其中的某层,锰结核以赋存在 A. B 两层为主。开远市麻栗坡锰结核分布在龙树坡—麻栗坡一带,走向北东 20°,长约 3000 米,宽约 700 米,锰结核多呈带状分布在残坡积层中;矿点岩性为第四纪棕红、黄褐色粘土层,厚度 0~16 米,含锰结核率为 5%~40%,其下伏地层为中三迭世法郎组地层(T₃f),由上至下为灰色薄层状硅质岩及灰黄色粉砂岩(

T_2f_3), 厚度 20~133.29 米; 浅黄色泥岩、粉砂质泥岩 (T_2f_{2-2}), 厚度 17.27~64.8 米; 灰色薄层状含锰泥质灰岩、中厚层状泥晶灰岩、薄—中厚层状含锰泥质灰岩 (T_2f_{2-1}) 厚度 168.00 米。

第四纪地层与法郎组地层为不整合接触。根据野外观察, 第四纪粘土层中的锰结核与下伏中三迭世法郎组含锰岩系的空间关系密切, 即含锰结核粘土层一般上覆在法郎组含锰岩性层之上, 少部分偏离下伏法郎组含锰岩层, 但偏离距离很短。

2. 外部特征

锰结核的颜色为浅棕色—黑棕色—黑色, 一般含锰高者呈黑色或兰黑色, 含铁高者呈浅棕色。其直径一般为 0.5~1.5 厘米 (照片 1), 小的为 0.1~0.3 厘米, 最大的为 3 厘米; 第四纪粘土层的表层中锰结核直径相对大些, 底层锰结核直径变小, 含锰结核率降低。锰结核的形态, 绝大多数是球状, 少量为椭球状、马铃薯状、葡萄状。结核的表面光滑者居多, 少量粗糙。

3. 内部特征

肉眼观察, 锰结核具同心环带构造, 从核心向外, 外壳的同心环带构造逐渐清楚, 可见到 3~15 个环带, 各环带的厚度较均匀。单个结核的核心一般为一个, 有的具有双核心或多个核心。当单个结核具有几个核心时, 外壳又呈现椭球状、葡萄状、马铃薯状构造。镜下观察光片、薄片, 核心以岩屑为主, 多数是粒度小于 1 毫米的碎屑 (滚圆、角砾状均有) 及粘土矿物 (如高岭石等), 与锰质胶结在一起构成核心。核心一般与外壳难以区分, 从核心向外, 外壳的同心环带状构造逐渐清楚, 暗示锰结核具周期性或季节性生长。外壳可观察到石英岩屑及粘土矿物, 岩屑、粘土矿物与少量锰质为一层, 大量锰质为一层, 二者围绕核心交替生长, 构成不同颜色的环带 (照片 2)。少数结核中可见放射状或不规则树枝状裂隙, 沿裂隙可见锰质充填现象, 笔者认为裂隙是由于锰或铁的氢氧化物脱水造成的。

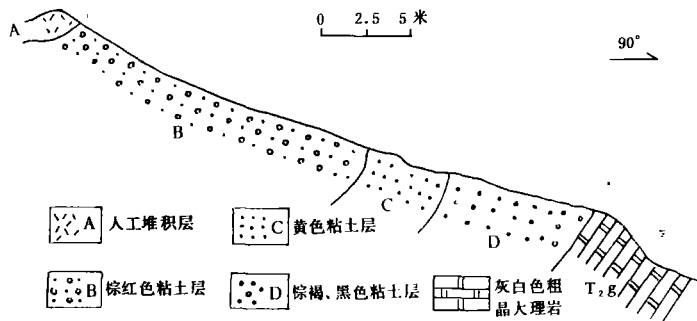
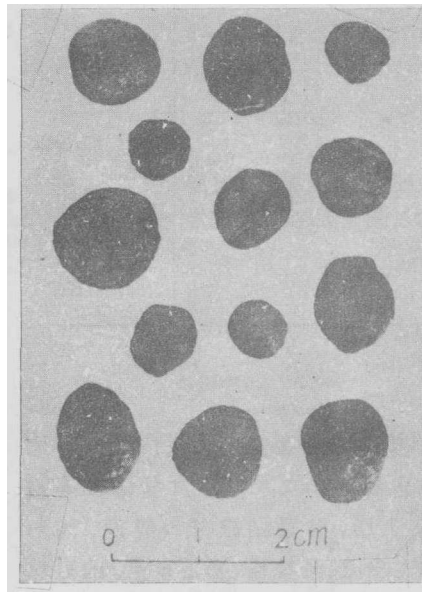
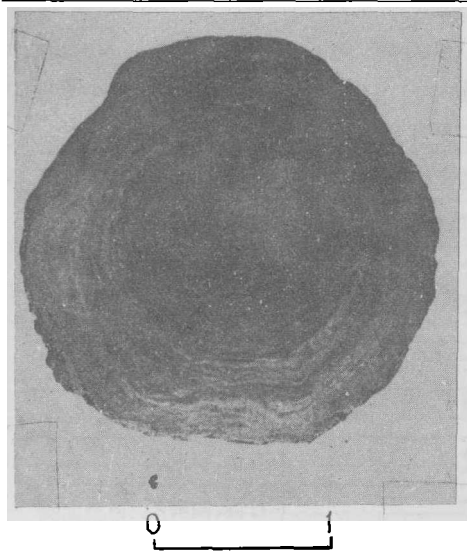


图 2 个旧市新冠锰结核矿点岩性剖面图

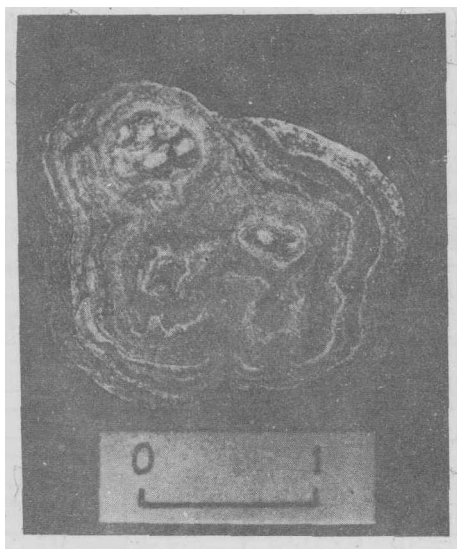
Fig. 2 Profile of Xinguan Mn-nodule occurrence in Geju Area



照片 1 结核形态示意图



(照片2)
光片 X2
(单核心锰结核)



(照片3)
光片 X2.5
(多核心锰结核)

照片 2.3 锰结核显微构造图片

二、矿 物 成 分

该区锰结核是由多种矿物组成的集合体,主要是锰和铁的氧化物或氢氧化物。锰矿物颗粒细小,呈隐晶或非晶质细分散状态产出。透明矿物多数是石英屑,被锰质包裹在结核中。

我们对几个锰结核样品进行了 X 光分析和差热分析(表 2),结果表明:结核中的锰矿物,钠水锰矿占绝对多数,其次还有些锂硬锰矿和少量的钙硬锰矿;铁矿物以针铁矿为主,少量赤铁矿;其它矿物有石英、高岭石、三水铝石及伊利石。偏光显微镜下观察,石英矿物在核心附近较多,远离核心逐渐减少;粘土矿物在核心附近的含量比外壳层中偏低。

该区锰结核的锰矿物组合与典型土壤锰结核^[1]及大洋锰结核^[2]的锰矿物组合比较(表 2),类似于以钠水锰矿及锂硬锰矿为主的土壤锰结核。而不同于以钠水锰矿、钡镁锰矿为主的大洋锰结核。

该区中三迭世法郎组原生灰质氧化锰矿的锰矿物主要为褐锰矿、水锰矿、黑锰矿、锰方解石、菱锰矿等,脉石矿物有白云母、方解石、白云石和石英等。这与该区锰结核的矿物组合类型区别显著。

钠水锰矿在该区锰结核中分布最广,这反映原生锰矿层中的锰经风化淋滤及氧化后,以胶体等形式搬运迁移,结核快速生长时,优先形成钠水锰矿。因为钠水锰矿的特征是不纯、细粒或隐晶性,要求较低的成核能和(或)自由能。针铁矿在该区锰结核中分布也较广,是由于针铁矿是各种水解、氧化作用的最终产物。

锰结核的矿物成分

表 2

Table 2 Minealogy of Mn—nodules

位 置	编 号	锰 矿 物	铁氧化物及氢氧化物	其 它 矿 物
个旧新冠	冠 7	钠水锰矿	针铁矿	石英,三水铝石
个旧新冠	冠 8	钠水锰矿	针铁矿	石英,三水铝石,高岭石
开远麻栗坡	麻 1	钠水锰矿	针铁矿	石英,高岭石
开远麻栗坡	麻 4	钠水锰矿,锂硬锰矿	赤铁矿	石英,高岭石
开远麻栗坡	麻 1	钠水锰矿	针铁矿	石英,高岭石
开远大平寨	大 8	钠水锰矿,钙硬锰矿	针铁矿	石英,伊利石
开远大平寨	大 8	钠水锰矿,锂硬锰矿	针铁矿	石英,高岭石
个旧黄茅山	黄 1	钠水锰矿	针铁矿	石英
土壤 ^[1]		主要为钠水锰矿和锂硬锰矿,次要为软锰矿、硬锰矿、水锰矿	针铁矿等	
各大洋 ^[2]		主要为钠水锰矿、钽镁锰矿、次要为硬锰矿、布塞尔矿、软锰矿、纤锌锰矿、隐钾锰矿、方锰矿	针铁矿、纤铁矿、四方纤铁矿、六方纤铁矿、磁赤铁矿、水铁矿、方铁矿	他生碎屑:石英、长石、辉石、角闪石、粘土矿物、金红石等,生物碎屑:钙屑,硅屑及其他

三、地球化学特征

1、成矿元素、某些微量元素及常量元素

锰结核有许多别名,我国多采用锰结核这一泛称(本文也采用锰结核这一名称)。若按化学组分分类,即按铁、锰氧化物的相对百分含量可分为铁结核、含锰铁结核、含铁锰结核及锰结核^[3](表 3)。滇东南锰结核比照化学组分分类,则表明该区绝大多数为铁锰结核类(一些元素含量分析结果列于表 4)。

不同矿点,锰结核的元素含量也不同,在某一粒级范围内元素含量有一定的规律性。个旧成矿区一般锰结核含 Mn20%~30%、Fe10%~20%、Pb4%±、Sn<0.3%、Cu<0.2%;2~12 毫米粒级内的锰结核含铅高达 5%~7%、Mn20%~30%,过粗及过细粒级的锰结核铅品位均逐渐降低,锡及铁的品位则逐渐升高,其中的黄茅山锰结核矿点,直径大于 2 毫米的锰结核平均品位为: Mn15.48%、Fe18.29%、Pb6.573%、Sn0.182%。开远市麻栗坡矿点,10~15 毫米粒级的锰结核中的 Mn31.68%、Fe4.94%、P0.041%、SiO₂14.56%;第四纪粘土表层的锰结核中含 Mn15~25%、Fe6~8%、P0.018~0.05%、SiO₂20~30%;第四纪粘土层底的锰结核

中,Mn10~25%、Fe7~12%、P_{0.035}~0.05%、SiO₂25~33%。大平寨矿点,15~20毫米粒级的锰结核中的 Mn42.08%、Fe4.16%、P_{0.057}%、SiO₂12.84%。滇东南地区锰结核的 Mn/Fe 为 1.1~17.5,锰与铁、钙、镁、二氧化硅、磷反相关,结核越大,锰含量愈高。比照工业指标要求,该区锰结核的矿石可以分为三类:富铅铁锰矿石(如个旧成矿区)、富锰矿石、铁锰矿石。

锰结核分类表

表 3

Table 3 Classification of Mn—nodules

类 型		铁、锰氧化物含量(重量%)	
		铁氧化物	锰氧化物
铁 结 核		100~75	0~25
铁锰结核	含锰铁结核	75~50	25~50
	含铁锰结核	50~25	50~75
锰结核		25~0	75~100

锰结核及不同锰矿物组成的结核中的某些元素含量

表 4

Table 4 Content of some elements in the nodules dominated by different Mn—minerals

结核位置	编号	结核矿物名称	元素含量 (%)														Mn/Fe	P/Mn	Ni/Co
			Mn	Fe	Ca	Mg	Al	Si	P	Ti	Ni	Co	Cu	Pb	Zn	V			
滇东南土壤	加 2		15.12	11.95	0.27	0.11	5.23	16.59	0.15	0.31							1.3	0.0099	
	城 1		17.75	16.54	0.39	0.10	7.92	5.97	0.10	0.31							1.1	0.0056	
	红 5		31.58	1.80				13.41	0.045								17.5	0.0014	
	牡 4		17.62	11.09	0.23	0.24	6.07		1.10	0.32							1.6	0.0624	
	大 8	钠水锰矿为主 硬锰矿为次	42.08	4.16	0.10	0.17	3.72	6.03	0.06	0.16	0.035	0.0093	0.021	0.0035	0.018	0.0186	10.1	0.0014	3.76
	麻 4	钠水锰矿为主 钙硬锰矿为次	31.68	4.94	0.11	0.17	8.22	6.84	0.04	0.31	0.017	0.025	0.056	4.21	0.046	0.017	6.4	0.0013	0.68
	黄 1	钠水锰矿	28.62	11.97	0.30	0.31	5.92	3.46	0.12	0.29	0.091	0.0091	0.035	0.0076	0.056	0.0389	2.4	0.0042	10.00
上 壤 ①			7.20								0.004	0.038	0.002	0.005	0.003	0.011			0.11
		钠水锰矿	59.9	0.65	2.3	0.66	0.61	0.65			0.34	0.45					92.2		0.76
		硬锰矿	52.7	3.3	0.14	0.15	6.1	1.8			0.10	1.2					16.0		0.08
大 洋 ②		锰结核中平均	16.17	15.61	2.53	1.82	3.10	8.62	0.22	0.64	0.489	0.299	0.256	0.087	0.071	0.056	1.04	0.0136	1.64
		钠水锰矿	15.36	13.78						0.94	0.390	0.790	0.107	0.115		0.055	1.11		0.49
		硬锰矿	19.53	9.07						0.40	0.985	0.0172	0.562	0.033		0.042	2.15		5.73

滇东南锰结核(与大洋锰结核相比) Mn/Fe 值高(大洋为 1.04); p/Mn 值低; Ni、Co、Cu、Zn、V、Ti、Mg、Ca 含量偏低; Al 含量偏高; 相同矿物如钠水锰矿中的 Ni/Co 值偏高。

这些反应了该区锰结核与大洋锰结核的成因、沉积速率、沉积环境等不同, 导致各种元素的富集程度有差异。

锰结核的铅同位素

表 5

Table 5 Pb— isotope composition of Mn—noddules

编 号		麻 4	黄 1	
采样地点		开远麻栗坡	个旧黄茅山	海洋(45 件平均)
同位素比值	$^{205}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.72	18.47	18.88
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.74	15.74	15.71
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	39.14	39.12	39.04
$\varnothing$ 年龄值(Ma)	《铅同位素地质研究的基本问题》	—	30.6	
$\varnothing$ 年龄值(Ma)	《同位素年龄计算手册》	—	41.5	
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 年龄值(Ma)	R. S. F	—	119.2	
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 年龄值(Ma)	R. F. C	47.2	191.5	

2、铅同位素

滇东南锰结核与大洋锰结核铅同位素比值相比(表 5),滇东南的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 偏低, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 偏高。用同位素进行年龄计算,表明锰结核的形成可能是三迭纪以后开始的。

3、稀土元素

该区锰结核稀土元素的 La/Yb 值平均为 16.18,高于大洋锰结核的 La/yb 比值,反映出该区锰结核轻稀土富集程度较高,麻栗坡锰结核轻稀土总量达到了边界品位。

锰结核及有关样品的稀土元素分量

表 6

Table 6 REE content of Mn—nodule samples

样品名称	样品位置	编号	稀 土 分 量(ppm)															ΣREE (ppm)	Eu/ ΣREE (%)	$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	La/ Yb	Eu/ Eu *	Ce/ Ce *
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y						
锰结核	个旧黄茅山	黄 1	62	240	18.5	60	17.5	4.6	19	2.65	15	2.2	6.5	0.85	7.8	1.05	39	496.65	0.93	4.28	7.95	0.85	1.58
	开远大平寨	大 8	110	400	30	115	35	9.2	52	4.9	26	3.2	8.6	1.05	5.2	1.22	58	859.37	1.07	4.37	21.15	0.73	1.54
	开远麻栗坡	麻 4	220	730	40	143.5	35.5	10	53	5.15	34	4.1	12.8	1.85	12	1.7	82.5	1386.1	0.73	5.69	18.33	0.78	1.63
		麻 1	190	480	37	140	32	8.5	49	4.4	31	4.5	13	1.55	11	1.35	160	1163.3	0.73	3.21	17.27	0.73	1.21
	太平洋	结 1	145	277	31.5	187	16.4	16.4	33	1.45	28.8	2.71	7.08	2.8	19.3	2.55	94.5	865.49	1.89	2.57	7.5	2.36	0.88
		结 2	153	285	32.3	197	19.8	17.3	31.2	1.62	27	2.79	6.12	2.54	17.6	1.93	66.1	861.3	2.01	4.49	8.69	2.35	0.87
锰矿石	开远大平寨	大 2	39	74	13.5	49	13.6	4.1	20	2.15	19	2.8	9	0.9	8.2	0.96	94	350.21	1.17	1.23	4.76	0.84	0.73
含锰灰岩	石屏黑泥山	黑 4	23.5	49	5.7	22	4.9	1.6	5.1	0.59	3.9	0.76	2.15	0.42	1.2	0.24	25	146.06	1.10	2.70	19.58	1.07	0.93
	石屏马扒岭	马 25	11.5	26.5	3.7	11.5	2.4	0.7	2.7	0.32	2.2	0.5	1.4	0.29	0.88	0.16	16	80.75	0.87	2.30	13.07	0.93	0.91

表 6 样品的稀土元素分量,经球粒陨石(哈斯金等,1966 年)标准化,作出了相应的稀土配分图式(图 3)。从图上可以看出,四个锰结核样品的稀土配分图式基本相似,均有铈的负异常,铈的正异常,随稀土原子量的增加,样品/球粒陨石的值就逐渐下降,即呈一条负斜率的分

布模式线。该区中三迭世法郎组锰矿及含锰灰岩与锰结核相比，其差异表现在前者稀土配分图式位置偏低， ΣREE 偏低；钕亏损程度不大；铈不是富集，而是亏损。

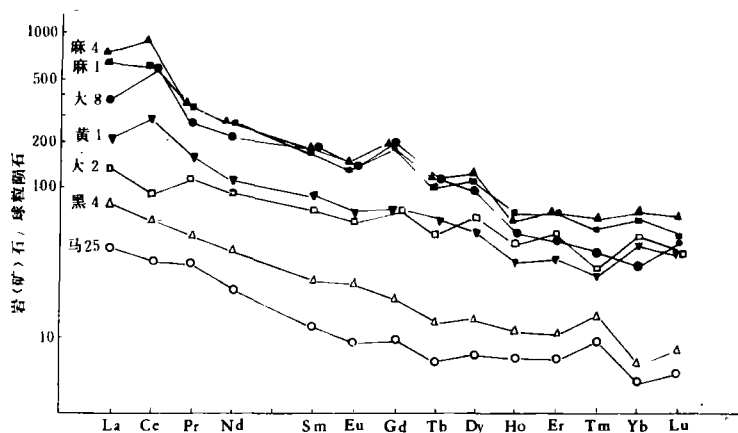


图3 滇东南锰结核及锰矿石、含锰灰岩的稀土配分图式
Fig. 3 REE pattern of Mn-nodules, Mn-ores and Mn-bearing limestone in southeast Yunnan Province

全不同的体系。法郎组锰矿及含锰灰岩样品落入相对富钕富钇族稀土的区域，这一差异反映出该区锰结核与法郎组含矿岩系的锰质没有同源关系。该区中三迭世法郎组锰矿的锰来源于深部热液，而锰结核则属于法郎组含锰岩(矿)石经风化淋滤，在土壤中形成的。

为了更好地说明问题，以 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 、 $\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ (ΣCe 为 La—Eu, Σy 为 Gd—Lu + Y, ΣREE 为 La—Lu + Y) 为纵横坐标^[4] 作图，把样品的上述计算结果投于图4。可以看出，4个滇东南锰结核样品均分布于贫钕富铈族稀土区，且与大陆型沉积壳层同区；大洋锰结核样品则分布于图的右下方相对富钕富钇族稀土的区域，即大洋型富钕族稀土的区域，即大洋型沉积区。因此，滇东南锰结核与大洋锰结核属于两个完

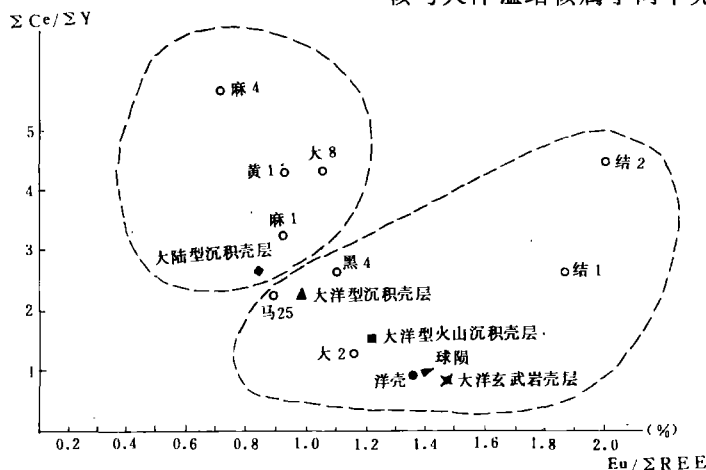


图4 滇东南锰结核及有关样品的 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 、 $\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ 比值变化特征
Fig. 4 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ and $\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ of Mn-nodules in the southeast Yunnan Province

结 论

1、滇东南锰结核的锰矿矿物以钠水锰矿、锂硬锰矿为主，与其它地区土壤锰结核的锰矿矿物类型相似。

2、该区锰结核属于风化淋滤成因，其依据是锰结核的赋存层位，矿物组合类型， ΣREE 高，铈富集，钕亏损， $\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ 与 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 比值特征，以及形成时代可能是三迭纪以后。其成矿物质主要来自结核附近的含锰矿(岩)石，特别是中三迭世法郎组含锰岩系。

3、该区锰结核的锰、铁含量，有些达到了工业指标要求，属于富锰矿石、富铅铁锰矿石及铁锰矿石。较有望的成矿区有麻栗坡、白显、马鞍山、赶马底一岩子脚，尤其是个旧成矿区(包括

黄茅山、老厂、卡房、松树脚、古山、马拉格、新冠锰结核矿点), 已探明砂锡矿总矿石量 1.4 亿吨, 按 5~20% 的锰结核含量计算, 锰结核矿石量大约 700~2800 万吨, 然后按 4% 的铅含量计算, 锰结核伴生的铅金属量大约 28~112 万吨, 综合利用价值很高。

参 考 文 献

- [1] R. M. Mckenzie, Oxidized manganese in soil, *Geology and geochemistry of manganese*
- [2] 朱而勤, 《大洋锰结核矿物学》, 山东大学出版社, 1987
- [3] 朱而勤等, 中国沿岸海域的铁锰结核, 《地质论评》, 31 (5) 1985
- [4] 王贤觉等, 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究, 《地球化学》, (1) 1982

Mn—NODULE IN THE SOUTHEAST YUNAN PROVINCE

Liu Renfu Tian Baokun Shi Zhizhen

Li Hongchen Hao Ruxi

Abstract

Mn—nodule is in weathering—leaching genesis occurring in alluvial, sedimentary and drift sedimentary beds of quaternary in the southeast Yunan Province. Mn—minerals are the dominant birnessite the less lithiophorite and ancieite. Mn—content of the ndule is high relative to Fe and the nodule in some occurrences is higher in Pb content. So the nodue is economical for comprdhensive utilization.