

鄂东北早元古代沉积变质锰矿 元素矿物组合特征

姚 敬 劬

(中南冶金地质研究所, 宜昌 443003)

主题词 元素及矿物组合 早元古代 沉积变质锰矿 鄂东北

提 要 鄂东北早元古代沉积变质锰矿是我国时代最古老的锰矿之一, 是由早元古代锰质碳酸盐岩经区域变质作用而成, 后又经风化富集形成工业矿床。由于特殊的地质构造背景和成矿作用的多阶段性, 元素和矿物组合复杂, 具有独特性。本文研究了各种组分的演变关系和元素集散因素, 为锰质碳酸盐岩在高压绿片岩相区域动力变质及其后表生作用中的演变提供了一个实例。

产于古老地盾区的变质锰矿是世界锰矿的重要类型, 在我国则少见, 其工业矿床在鄂东北有分布。该区锰矿系早元古代锰质碳酸盐岩经晋宁期区域变质而成, 后又经风化富集形成工业矿床。由于特殊的地质构造背景及成矿作用的多阶段性, 元素和矿物组合复杂, 具有独特性。笔者通过研究, 确定了各种组分的演变关系和元素的集散因素, 获得某些有意义的认识。

鄂东北的锰矿经过近年来的地质工作, 已探明一个中型矿床, 数个小型矿床, 整个矿带具有进一步找矿潜力。磷锰分离的选矿试验也已获得成功。

1 地质概况

该区地处淮阳隆起与下扬子凹陷的衔接部位, 位于淮阳隆起南缘的双尖峰背斜北东

翼。区内元古界含磷锰岩系呈北西-南东向分布,构成了大别山磷锰矿带。矿带全长 14 km,自西北向东南依次有何家湾、四方山、肖家湾、白果树、田家山、团山沟等矿区分布。含矿层产于元古界红安群下部天台山组第一段白云石大理岩中。其下为太古界大别群飞虎山组的斜长角闪岩及黑云母斜长片麻岩;其上为天台山组第二段的白云钠长片麻岩、浅粒岩及角闪钠长片岩。整个含矿层由厚数米至数十厘米的磷灰石岩层和锰矿层相互交替组成。本文研究的对象是其中的锰矿层。

2 锰矿的元素及矿物组合

2.1 元素组合

该区锰矿划分为原生锰矿及氧化锰矿两种矿石类型;原生锰矿代表未经风化的变质锰矿石,氧化锰矿是由变质锰矿石表生氧化而成。各类锰矿石的化学组成见表 1。

由表 1 可知,该区矿石化学组成有如下特点:

表 1 锰矿石的化学组成(%)

Table 1. Chemical composition of manganese ores(in percentage)

| 样号 | H ₁ | H ₂ | X ₀ | X ₄ | T ₁ | Tz ₁ | Tz ₂ |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 采样地点 | 何家湾 | 何家湾 | 肖家湾 | 肖家湾 | 团山沟 | 团山沟 | 团山沟 |
| 矿石类型 | 氧化矿石 | 氧化矿石 | 氧化矿石 | 氧化矿石 | 氧化矿石 | 原生矿石 | 原生矿石 |
| Mn | 31.82 | 32.44 | 27.14 | 33.80 | 31.28 | 11.16 | 16.31 |
| P | 1.20 | 1.38 | 1.87 | 0.55 | 3.06 | 3.37 | 0.89 |
| TFe | 9.77 | 10.00 | 8.94 | 9.76 | 2.57 | 2.57 | 4.24 |
| SiO ₂ | 13.28 | 8.94 | 15.15 | 18.05 | 14.16 | 11.56 | 13.75 |
| CaO | 5.13 | 6.95 | 6.20 | 1.68 | 13.60 | 23.70 | 15.96 |
| MgO | 5.02 | 2.48 | 4.06 | 0.61 | 1.08 | 10.00 | 11.40 |
| Al ₂ O ₃ | 0.70 | 0.99 | 2.70 | 1.03 | 0.81 | 0.99 | 0.99 |
| K ₂ O | 0.21 | 0.35 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.35 | 0.436 |
| Na ₂ O | 0.17 | 0.057 | 0.042 | 0.038 | 0.05 | 0.16 | 0.096 |
| CO ₂ | 0.15 | 0.56 | 0.13 | 0.11 | 0.80 | 25.34 | 23.57 |
| Co | 0.0049 | 0.0063 | 0.0031 | 0.0021 | 0.0014 | 0.0007 | 0.0028 |
| Ni | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Sr | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.095 | 0.09 | 0.068 | 0.084 |
| Ba | 1.25 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.10 | 0.90 | 1.00 |
| F(ppm) | 2200 | 1800 | 3000 | 840 | 4000 | 5040 | 1300 |
| Cl(ppm) | 95 | 114 | 94 | 115 | 160 | 60 | 70 |
| Co/Ni | 2.46 | 3.15 | 1.55 | 1.05 | 0.70 | 0.35 | 1.40 |
| Sr/Ba | 0.08 | 0.10 | 0.083 | 0.079 | 0.081 | 0.075 | 0.084 |
| F/Cl | 23 | 15.78 | 31.91 | 7.30 | 25 | 84 | 18.57 |

分析单位: 中南冶金地质研究所分析室

(1) 组成矿石的主要元素有 Mn、Fe、Mg、Ca、Si、Al、P 及 C (CO₂), 与显生宙海相沉积碳酸盐型锰矿的元素组合相似, 但 P、Fe、Mg、Ca 的含量较高, Al、Na、K

的含量较低。

(2) 微量元素的比值: $Co/Ni=0.36-3.15$, $F/Cl=7.3-84$, $Sr/Ba=0.079-0.10$; 而碳酸盐岩这些元素的平均比值相应为 0.25, 2.0, $61^{[1]}$, 两者相比, 该区 Co/Ni , F/Cl 明显高, Sr/Ba 则明显低, 说明 Co 、 F 、 Ba 相对富集, 而 Ni 、 Sr 、 Cl 则趋向分散。

(3) 根据工业要求, $P/Mn=0.03-0.22$ 属高磷型矿石。矿石碱度变化很大, $CaO + MgO/SiO_2 + Al_2O_3=0.12-1.83$, 与矿石类型关系密切。

(4) 氧化矿石与原生矿石的元素组合既相关联又有差异, 变化规律明显, 后面将具体讨论。

主要组分之间的相关系数见表 2, 其中 $Ca-P$, $Si-Al$ 为正相关关系, $Ca-Fe$, $Ca-Mn$ 、 $Ca-Al$, $Fe-P$ 、 $Mg-P$ 为负相关关系。

表 2 主要组分相关分析结果

Table 2. Correlation analysis of major constituents

| | Mn | P | TFe | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|--------------------------------|----|--------|---------|------------------|---------|---------|--------------------------------|
| Mn | 1 | 0.0465 | 0.2253 | -0.2955 | -0.6135 | -0.2767 | 0.0392 |
| P | | 1 | -0.5223 | 0.0251 | 0.4725 | -0.6290 | 0.0348 |
| TFe | | | 1 | -0.1918 | -0.6310 | 0.0182 | 0.04438 |
| SiO ₂ | | | | 1 | -0.0912 | -0.1751 | 0.3316 |
| CaO | | | | | 1 | -0.1235 | -0.3937 |
| MgO | | | | | | 1 | -0.2936 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | 1 |

样品数 $n=41$; 信度 5% 时, 相关系数临界值为 0.3010

2.2 矿物组合

表 3 锰矿石的矿物组成

Table 3. Mineral composition of manganese ores

| 矿石类型 | 金属矿物 | | 脉石矿物 | |
|------|--|---|--|--|
| | 主要 | 次要 | 主要 | 次要 |
| 原生矿石 | 菱锰矿 钙菱锰矿 锰白云石 黑镁铁锰矿 磁铁锰矿 方铁锰矿 锰铝榴石 蔷薇辉石 锰铁橄榄石 | 黑锰矿 磁铁矿 赤铁矿 菱铁矿 | 方解石 白云石 透闪石 阳起石 金云母 白云母 石英 磷灰石 | 钠长石 蛇纹石 滑石 重晶石 |
| 氧化矿石 | 钡镁锰矿 钡硬锰矿 钙硬锰矿 隐钾锰矿 钠水锰矿 复水锰矿 软锰矿 赤铁矿 针铁矿 | 菱锰矿 钙菱锰矿 锰白云石 黑镁铁锰矿 锰铝榴石 蔷薇辉石 锰铁橄榄石 | 蒙脱石 伊利石 高岭石 石英 磷灰石 | 方解石 白云石 透闪石 阳起石 金云母 白云母 |

该区锰矿石的矿物组成见表3,并按矿石类型简述之。文中矿物X光衍射分析及差热分析由地质科学院宜昌地质矿产研究所完成。

2.2.1 原生矿石

原生矿石锰矿物分属碳酸锰类、黑锰矿-磁铁矿类、方铁锰矿类和硅酸锰类。

含锰碳酸盐类矿物经X光衍射分析、差热分析及电子探针分析确定,菱锰矿-方解石系列及白云石-锰白云石系列均有产出,其化学组成见表4。

表4 碳酸锰矿物的化学组成*

Table 4. Chemical composition of manganese carbonate minerals

| 样号 | 矿物名称 | 成分 (%) | | | | 晶体化学式 |
|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|---|
| | | Mn | Ca | Mg | Fe | |
| T ₁ ** | 菱锰矿 | 41.61 | 3.01 | 0.62 | 0.08 | (Mn _{0.881} Ca _{0.087} Mg _{0.030} Fe _{0.002})CO ₃ |
| T ₂ ** | 菱锰矿 | 40.34 | 0.10 | 0.03 | 6.77 | (Mn _{0.854} Ca _{0.003} Mg _{0.001} Fe _{0.141})CO ₃ |
| T ₂₂ | 菱锰矿 | 40.28 | 2.60 | 1.41 | 0.45 | (Mn _{0.847} Ca _{0.075} Mg _{0.068} Fe _{0.009})CO ₃ |
| T ₄ | 钙菱锰矿 | 33.22 | 11.19 | 1.24 | 0.19 | (Mn _{0.643} Ca _{0.297} Mg _{0.055} Fe _{0.003})CO ₃ |
| T ₁₃ | 方解石 | 0.58 | 39.38 | 0.022 | 0.032 | (Mn _{0.011} Ca _{0.989})CO ₃ |
| H ₁₋₁ | 方解石 | 0.56 | 39.30 | 0 | 0.015 | (Mn _{0.010} Ca _{0.990})CO ₃ |
| X ₀₋₁ | 方解石 | 0.70 | 39.44 | 0.006 | 0.006 | (Mn _{0.013} Ca _{0.987})CO ₃ |
| T ₆ | 锰白云石 | 20.62 | 19.81 | 3.04 | 0.05 | Ca _{0.496} (Mn _{0.376} Mg _{0.127})CO ₃ |
| T ₇ | 锰白云石 | 22.46 | 17.89 | 2.73 | 0.11 | Ca _{0.460} (Mn _{0.423} Mg _{0.117})Fe _{0.002} CO ₃ |
| T ₈ | 锰白云石 | 16.60 | 19.13 | 5.76 | 0.19 | Ca _{0.467} (Mn _{0.295} Mg _{0.235})Fe _{0.003} CO ₃ |
| T ₉ | 锰白云石 | 21.99 | 17.49 | 3.10 | 0.42 | Ca _{0.447} (Mn _{0.411} Mg _{0.133})Fe _{0.007} CO ₃ |
| T ₁₁₋₁ | 含锰白云石 | 10.13 | 22.17 | 6.42 | 0.01 | Ca _{0.551} (Mn _{0.184} Mg _{0.265})CO ₃ |
| T ₅ ** | 含锰白云石 | 9.40 | 19.67 | 7.52 | 0.15 | Ca _{0.503} (Mn _{0.115} Mg _{0.320})Fe _{0.003} CO ₃ |
| T ₁₁₋₂ | 含锰白云石 | 5.66 | 22.93 | 9.49 | 0.17 | Ca _{0.547} (Mn _{0.10} Mg _{0.377})Fe _{0.003} CO ₃ |

* 电子探针分析 分析单位: 中国地质大学(武汉)测试中心

** 引自刘陶梅, 1987, 湖北省团山沟高磷锰矿工艺矿物研究报告, 中南冶金地质研究所

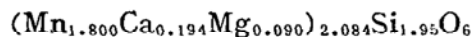
该区出现 $Fe > Ca + Mg$ 的菱锰矿 (T₂号样), 属富铁亚种, 在国内碳酸盐型锰矿中较为少见^[2]。

锰白云石主要衍射谱线为: 2.945(100), 3.732(20), 2.210(30), 2.041(20)。差热分析 910℃ 与 735℃ 出现吸收峰。据化学组成计算, CaCO₃ 的分子数与 MnCO₃ + MgCO₃ 分子数相当, 约各占 50%, FeCO₃ 的分子数很少。

菱锰矿、锰白云石均以粒径 0.1—0.3 mm 的粒状变晶产出, 紧密镶嵌组成花岗变晶结构。

该区出现的硅酸锰矿物有锰铝榴石、蔷薇辉石、锰铁橄榄石等, 其化学组成见表 5。各矿物主要特征如下:

蔷薇辉石: 玫瑰红色, 呈星点状、团块状产出; 中粒短柱状变晶, 与菱锰矿、锰白云石共生; 呈条带分布。其晶体化学式为:



为含锰较高的蔷薇辉石。

表5 硅酸锰矿物的化学组成(%)^{*}

Table 5. Chemical composition of manganese silicate minerals

| 样号 | 矿物名称 | MgO | CaO | MnO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | FeO | 合计 |
|-----|-------|------|-------|-------|--------------------------------|------------------|-------|-------|
| g-1 | 蔷薇辉石 | 1.49 | 4.16 | 48.98 | — | 44.75 | — | 99.38 |
| g-2 | 蔷薇辉石 | 1.05 | 3.90 | 47.79 | 0.1 | 45.39 | 0.14 | 98.37 |
| g-3 | 锰铝榴石 | 0.1 | 3.79 | 37.10 | 16.65 | 35.19 | 5.04 | 97.87 |
| g-5 | 锰铁橄榄石 | 0.09 | 11.90 | 26.75 | — | 34.86 | 21.41 | 95.01 |
| g-6 | 锰铁橄榄石 | 0.08 | 12.92 | 25.38 | — | 35.01 | 29.65 | 103.4 |

^{*} 电子探针分析 分析单位: 湖南地矿局测试中心

锰铝榴石: 0.1—5.0 mm 自形、半自形粒状变晶; 褐色、红褐色, 呈斑点状、团块状分布; 与菱锰矿、锰方解石、锰白云石、金云母、透闪石等共生; 包裹石英、磷灰石组成筛状变晶结构。据化学成分计算端员组分含量: 锰铝榴石分子占 88.20%, 钙铁榴石分子占 11.48%, 镁铝榴石分子占 0.32%。

锰铁橄榄石: 中粒柱状变晶, 多呈聚晶, 呈条带分布; 与锰铝榴石、蔷薇辉石、金云母、菱锰矿等共生。化学组成中锰橄榄石分子占 40.06%, 铁橄榄石分子占 38.80%, 还含有较高的钙。

黑锰矿-磁铁矿系列矿物有黑锰矿、磁铁矿、黑镁铁锰矿、磁铁矿(表6)。其中 Mn₃O₄ 分子占 16.7—54% 的混晶称黑镁铁锰矿(常含少量镁); Mn₃O₄ 分子超过 54% 时混晶不稳定, 出溶成黑锰矿与黑镁铁锰矿的混合物, 称为磁铁矿^[3]。该区主要出现 Mn₃O₄ 的分子大于 30% 的组分, 其反射色随成分而有所变化: 含锰高者为黄色微带橄榄绿色, 含铁高者带褐色色调。主要衍射谱线: 2.94(40), 2.56(100), 1.61(30), 1.48(20)。

该区还发现有方铁锰矿, 板状晶形, 与黑镁铁锰矿密切交生。主要衍射谱线: 2.71(100), 1.66(80), 1.42(60), 1.08(40); 化学组成见表6, 其中 Mn₂O₃/Fe₂O₃=1.37—0.841。

原生矿石中的脉石矿物有方解石、白云石、磷灰石、透闪石、金云母、阳起石等。

2.2.2 氧化矿石

主要锰矿物有钡镁锰矿、钡硬锰矿、钙硬锰矿、软锰矿; 其次有钠水锰矿^{*}、复水锰矿^{**}、褐锰矿、隐钾锰矿。

钡镁锰矿^{***}: 隐晶质、微晶质集合体, 局部见纤维状、束状、放射状、火焰状等形态; 交代碳酸锰矿及黑镁铁锰矿形成格状交代结构。主要衍射谱线: 9.625(100), 3.310(30), 2.428(30), 1.421(20); 化学组成见表7。由表7知, Mn、Ba 为其主要成分, 含少量 Mg、Ca、Fe、K。

钙硬锰矿: 纤维状、针状集合体; 网脉状、团块状交代菱锰矿、锰铝榴石、黑镁铁锰矿; 常形成钡镁锰矿的周边, 又被软锰矿交代。主要衍射谱线: 7.393(100), 3.686(60),

^{*} 钠水锰矿在《英汉矿物种名称》上作水钠锰矿; ^{**} 复水锰矿在《英汉矿物种名称》上作水羟锰矿; ^{***} 钡镁锰矿在《英汉矿物种名称》上作钙锰矿。

表 6 黑锰矿-磁铁矿系列矿物及方铁锰矿的化学组成(%)*

Table 6. Chemical composition of the hausmannite-magnetite system and bixbyite

| 样号 | 矿物名称 | Mn | Fe | Mg | 晶体化学式 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|---|
| T ₂₁ | 黑锰矿 | 71.67 | 0.918 | 0.108 | (Mn _{2.951} Fe _{0.088} Mg _{0.0110}) ₃ O ₄ |
| T ₂₂ | 磁铁矿 | 41.81 | 33.58 | 0.28 | (Mn _{1.660} Fe _{1.314} Mg _{0.026}) ₃ O ₄ |
| T ₂₃ | 黑镍铁锰矿 | 26.06 | 25.34 | 1.18 | (Fe _{1.820} Mn _{1.070} Mg _{0.110}) ₃ O ₄ |
| H ₂₋₁₄ | 黑镍铁锰矿 | 22.69 | 54.25 | — | (Fe _{2.102} Mn _{0.898}) ₃ O ₄ |
| H ₁₋₁ | 黑镍铁锰矿 | 22.71 | 47.90 | 0.14 | (Fe _{2.011} Mn _{0.975} Mg _{0.014}) ₃ O ₄ |
| H ₁₋₂ | 黑镍铁锰矿 | 22.14 | 48.97 | 0.16 | (Fe _{2.042} Mn _{0.942} Mg _{0.016}) ₃ O ₄ |
| T ₂₇ | 黑镍铁锰矿 | 25.09 | 47.52 | — | (Fe _{1.950} Mn _{1.050}) ₃ O ₄ |
| T ₂₈ | 磁铁矿 | 0 | 70.78 | — | Fe _{2.93} O ₄ |
| F ₅ | 方铁锰矿 | 39.20 | 30.07 | 0.36 | (Mn _{1.127} Fe _{0.849} Mg _{0.024}) ₂ O ₃ |
| F ₆ | 方铁锰矿 | 39.74 | 29.53 | 0.33 | (Mn _{1.144} Fe _{0.837} Mg _{0.022}) ₂ O ₃ |
| T ₁₁₋₂₁ | 方铁锰矿 | 31.15 | 37.72 | 0.68 | (Mn _{0.893} Fe _{1.062} Mg _{0.045}) ₂ O ₃ |
| T ₁₁₋₂₋₂ | 方铁锰矿 | 31.34 | 37.36 | 0.79 | (Mn _{0.897} Fe _{1.051} Mg _{0.052}) ₂ O ₃ |

* 电子探针分析 分析单位: 中国地质大学(武汉)测试中心

表 7 钡镍锰矿、钡硬锰矿和钙硬锰矿的化学成分(%)*

Table 7. Chemical composition of todorokite, hollandite and rancieite

| 样号 | 矿物名称 | MgO | CaO | MnO | BaO | FeO | K ₂ O | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|------------------|------|-------|------|-------|-------|------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| B-1** | 钡镍锰矿 | 2.41 | 1.93 | 73.38 | 3.99 | 0.15 | 0.99 | 0.04 | 0.03 | 1.85 |
| H ₂₋₄ | 钡镍锰矿 | 0.81 | 1.74 | 67.43 | 6.37 | 0.64 | 2.24 | — | 0.23 | 2.25 |
| H ₁₋₁ | 钡镍锰矿 | 1.24 | 2.19 | 69.74 | 4.63 | 0.22 | 0.65 | — | 0.15 | 0.11 |
| H ₁₋₂ | 钡镍锰矿 | 1.54 | 2.40 | 69.49 | 5.18 | 0.28 | 0.66 | — | 0.038 | 0.094 |
| X ₀₋₁ | 钡镍锰矿 | 0.064 | 0.37 | 72.54 | 3.38 | 0.49 | 0.26 | — | 0.40 | 0.53 |
| X ₀₋₂ | 钡镍锰矿 | 0.83 | 0.58 | 66.96 | 5.88 | 0.95 | 1.29 | — | 0.38 | 0.21 |
| 048-3 | 钡硬锰矿 | 1.04 | 0.78 | 69.44 | 8.77 | 1.25 | 0.90 | — | 0.67 | 0.11 |
| -4 | 钡硬锰矿 | 0.50 | — | 68.09 | 13.61 | 0.80 | 0.57 | — | 0.29 | 0.24 |
| B-2** | 钡硬锰矿 | 0.50 | 1.09 | 71.11 | 14.67 | — | 0.08 | 0.39 | 0.04 | 0.50 |
| -3 | 钡硬锰矿 | 0.03 | 0.15 | 68.30 | 18.05 | 0.03 | — | 0.17 | 0.06 | 0.23 |
| -4 | 钡硬锰矿 | 0.51 | 1.19 | 70.27 | 13.22 | — | 0.37 | 0.07 | — | 0.36 |
| -5 | 钡硬锰矿 | 0.41 | 1.07 | 80.47 | 2.66 | 0.19 | 0.56 | 0.63 | 0.26 | 0.42 |
| -6 | 钡硬锰矿 | 2.23 | 1.28 | 71.17 | 5.26 | 0.38 | 0.51 | 0.31 | 0.13 | — |
| 048-1 | 钙硬锰矿 | 2.69 | 1.72 | 55.83 | 0.44 | 2.22 | 2.07 | — | 1.22 | 2.20 |
| -2 | 钙硬锰矿 | 2.14 | 1.61 | 60.89 | 0.59 | 1.80 | 2.14 | — | 0.87 | 0.046 |

* 电子探针分析 分析单位: 中国地质大学(武汉)测试中心

** 引自刘陶梅“湖北省团山沟高磷锰矿工艺矿物研究报告”, 1987, 中南冶金地质研究所

2.460(30)。化学组成中含少量Ca、Mg、Fe、K及微量Ba(表7)。

钡硬锰矿: 板状、针状晶形, 与钡镍锰矿组成同心层; 交代菱锰矿、锰铝榴石、黑镍铁锰矿。化学组成见表7。

软锰矿: 呈粗大板状结晶; 呈微细针状、网脉状、团絮状交代其他锰矿物。

与氧化锰矿物共生的脉石矿物有高岭石、伊利石、蒙脱石、石英、磷灰石等。

3 元素矿物组合演变的地球化学

该区锰矿的形成经历了沉积、变质、表生三个阶段。沉积作用奠定了物质基础，变质作用主要改变锰磷等元素的赋存状态，表生作用使锰进一步富集。为了研究元素演变的地球化学作用，进行了矿石主要成分的聚类分析和因子分析，结果见图 1 和表 8。

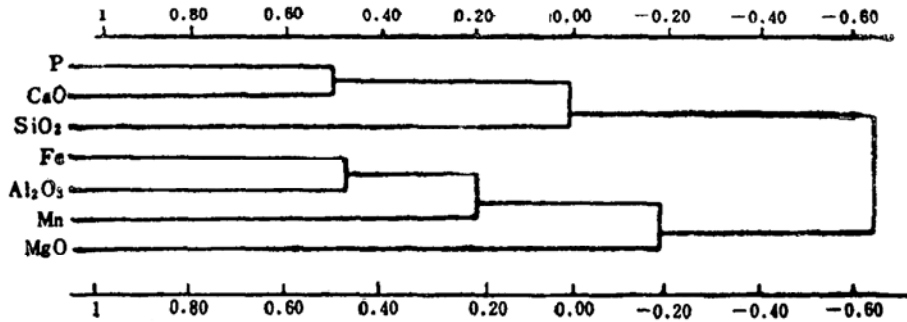


图 1 矿石主要成分聚类分析谱系图

Fig. 1 Dendrogram for cluster analysis of major chemical components

表 8 矿石主要成分的因子分析结果

Table 8. Factor analysis of major constituents of ores

| 因子 | | | | |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 变量 | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₄ |
| Mn | -0.4832 | 0.3759 | 0.6860 | 0.3660 |
| P | 0.6600 | 0.6282 | 0.2379 | -0.0604 |
| Fe | -0.8500 | 0.0476 | 0.0348 | -0.4379 |
| SiO ₂ | 0.0880 | 0.3255 | 0.7923 | 0.4766 |
| CaO | 0.9115 | -0.1493 | 0.0251 | -0.3280 |
| MgO | -0.2021 | -0.8836 | 0.1488 | 0.1246 |
| Al ₂ O ₃ | -0.4395 | 0.5997 | 0.4718 | -0.2881 |
| 方差贡献 | 2.4642 | 1.8068 | 1.4015 | 0.7626 |
| 累积方差贡献(%) | 35.20 | 61.01 | 81.03 | 91.92 |

因子载荷矩阵 样品数 n = 41

由聚类分析知，矿石的元素组合分成两组：锰组和磷组。属于锰组的元素有 Fe、Mn、Mg，属于磷组的元素有 Ca、Si。这种分组特点正是矿床形成时 P、Mn 沉积分异的表现。磷组元素是磷块岩的特征元素，P、Ca 组成胶磷矿与 Si 同时沉积；锰组元素表示锰矿层中的特征元素组合，Mn、Fe、Al、Mg 同时沉淀。两组元素沉淀条件相互交替，形成磷锰互层矿。这也说明了决定矿石元素组成的基本因素是沉积作用。

因子分析因子载荷矩阵见表 8。4 个主因子 F₁—F₄ 揭示了各变量之间的关系。

F₁ 因子：对于 Mn、Fe、Mg、Al 为负值，对于 P、Ca 为正值，代表了磷以磷酸钙的形式沉淀的沉积作用。

F₃ 因子：对于 Mn 正值最大，代表锰的沉积作用。

F₄ 因子：反映了 Mn 与 Si 的关联，代表了 Mn 与 Si 结合成硅酸锰的变质作用。

F₂ 因子：对于 P、Mn、Si、Al 为正值，Ca、Mg 为负值，这与表生作用中 Ca、Mg 同时流失，Mn、Si、Al、P 相对同时富集的实际基本符合，因此推测代表风化作用。

这 4 个因素中对锰含量影响最大的是沉积作用和表生作用，其次是变质作用。

表生作用中元素含量的变化见图 2。由图知，变质矿石经表生氧化 Mn、Fe、Al、Si 含量增高，K、Na 的含量无明显变化，Ca、Mg、CO₂ 含量则明显减少。这种变化与矿物组合的变化完全相对应（图 4）。

根据该区锰矿地质特征、矿石结构构造及化学组成，恢复原岩应为含硅铝质锰质碳酸盐岩。矿物组合应为：菱锰矿、锰白云石、方解石、白云石、石英、粘土矿物、胶磷矿、重晶石、赤铁矿等。各种矿物在区域变质中变化如下：

碳酸盐矿物：发生重结晶，由微粒结构变成中粒变晶结构，与硅铝矿物发生反应生成锰铝榴石、蔷薇辉石、镁铁橄榄石；分解为氧化锰，与氧化铁结合生成黑镁铁锰矿、磁铁锰矿、方铁锰矿。

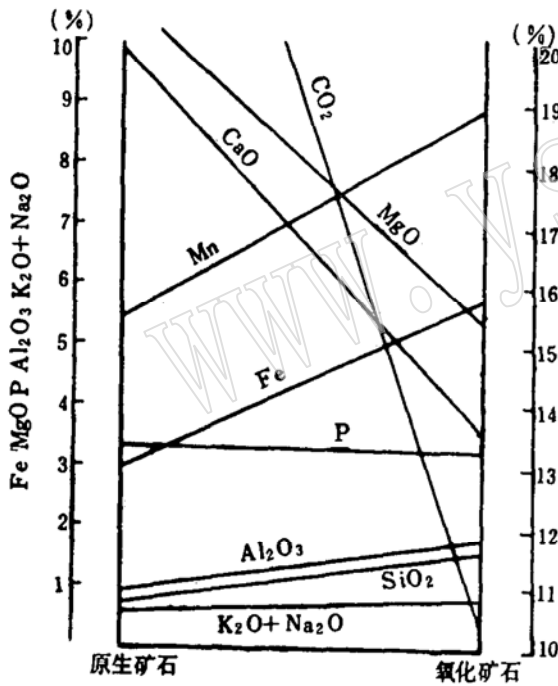


图 2 表生作用中矿石化学成分的变化
Fig. 2 Variation in chemical composition during supergenesis

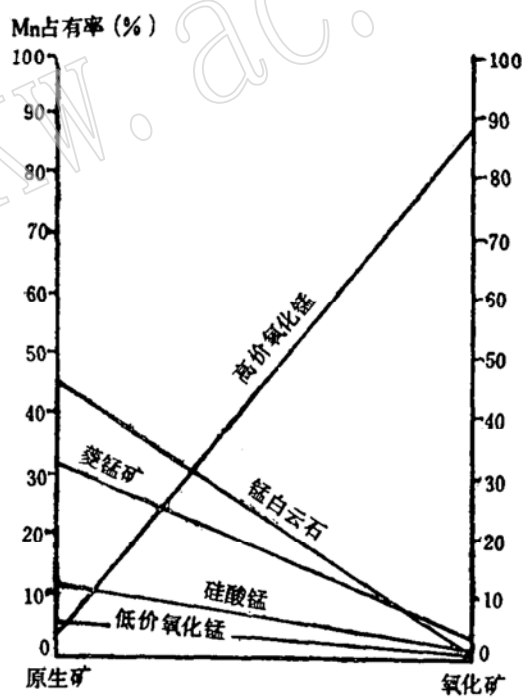


图 3 表生作用中锰矿物含量的变化
Fig. 3 Variation in contents of manganese minerals during supergenesis

胶磷矿：经重结晶由胶状磷酸盐变成中粗粒结晶磷灰石，在压应力作用下出现定向排列。

粘土矿物：与碳酸盐矿物发生反应，吸收其中的 Mg、Ca 生成金云母、透闪石、阳起石、滑石、蛇纹石，部分与 Mn 结合生成硅酸锰矿物。

石英：重结晶颗粒变粗，与碳酸锰矿物反应生成硅酸锰矿物。

重晶石：发生重结晶，颗粒变粗。

表生作用中，碳酸盐绝大部分分解；金云母、透闪石等硅酸盐矿物又变成了粘土矿物。锰矿物的变化见图 3。

图 3 是根据物相分析结果作出的，其中低价氧化锰是指黑锰矿、黑镁铁锰矿和方铁锰矿，高价氧化锰指软锰矿、硬锰矿等。由图 3 知，表生作用中菱锰矿、锰白云石基本上都分解，被钡镁锰矿、钙硬锰矿、软锰矿、钡硬锰矿交代。由于菱锰矿较锰白云石难氧化，尚有少部分残留。硅酸锰矿物与黑锰矿、黑镁铁锰矿及方铁锰矿也基本被氧化。硅酸锰相对残留较多，说明硅酸锰较后三种矿物稳定。

综上所述，该区元素及矿物组合演化关系可概括于图 4。由图 4 知，该区矿物组合的变化及元素转移的规律是比较清楚的。

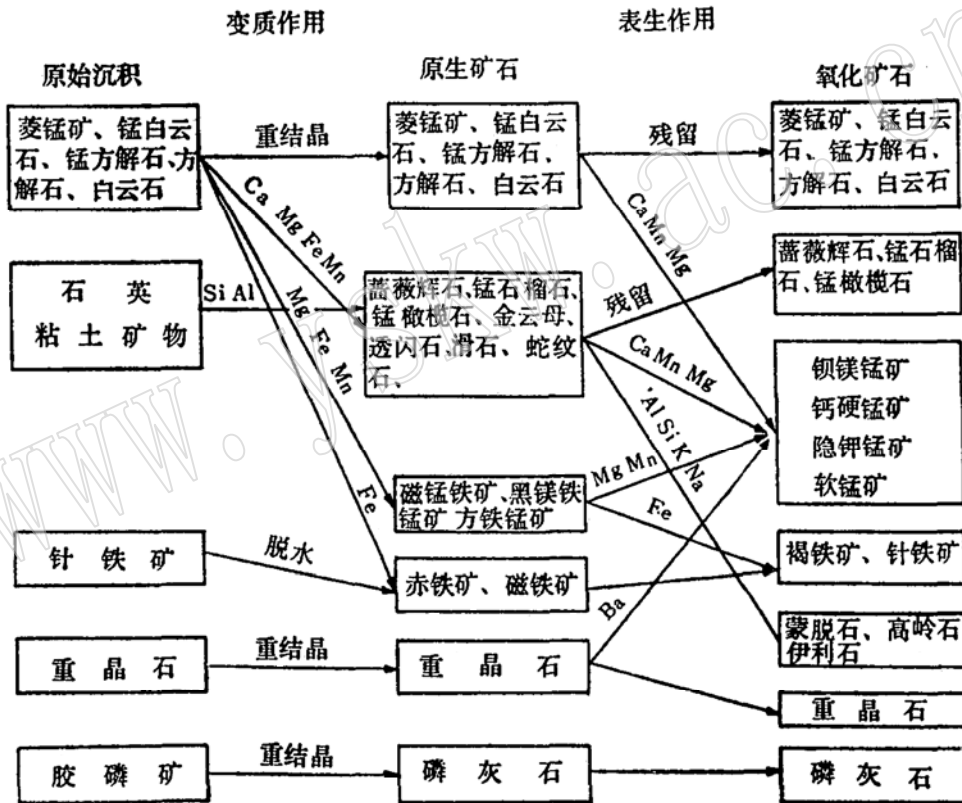


图 4 变质作用和表生作用中矿物组合的演变

Fig. 4 Evolution of mineral association in metamorphism and supergenesis

关于该区区域变质作用的类型已有孙竞雄等^[4]作过专门研究。研究结果认为，该区含锰岩系红安群与其相当的宿松群、海州群均为高压绿片岩相动力变质作用的产物，因此该区锰矿在国内属变质程度最高的一种。

4 结语

1. 鄂东北元古界红安群下部天台山组中的沉积变质锰矿是我国时代最老(1850

$\times 10^6 \text{a}^{(5)}$)、变质程度最高的锰矿之一,有其特征的元素及矿物组合。原生变质锰矿以菱锰矿-锰白云石-锰铝榴石-黑镁铁锰矿组合为特征,代表了含硅铝质锰质碳酸盐岩经高压绿片岩相区域动力变质作用的产物。氧化矿石以钡镁锰矿-钙硬锰矿-钡硬锰矿-软锰矿组合为特征,相当于锰帽型氧化锰矿的矿物组合。

2. 锰矿的形成经历了沉积、变质、表生三个阶段。沉积作用奠定了物质基础;变质作用主要改变了元素的赋存状态,特别是使锰矿物和磷矿物的嵌布粒度变粗,对于工艺上实现磷锰分离具有关键性意义。表生作用使锰进一步富集,形成工业矿床。

参 考 文 献

- 1 中国科学院贵阳地球化学研究所.简明地球化学手册.北京:科学出版社,1977.76—80.
- 2 姚敬劬.我国沉积碳酸盐型锰矿中菱锰矿的成分特征.矿物学报,1991,11(1):13—20.
- 3 Mason, B. Mineralogical aspects of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-ZnMn}_2\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$. Amer. Min. 1947, V. 32, 426—441.
- 4 孙竟雄.苏北元古界海州群变质作用.岩石矿物学杂志,1989,8(3):212—219.
- 5 湖北省地质矿产局.湖北省区域地质志.北京:地质出版社,1990.447.

Element and Mineral Associations of Early Proterozoic Sedimento-metamorphic Manganese Deposits in Northeastern Hubei

Yao Jingqu

(Central South Metallurgical-Geological Institute, Yichang 443003)

Key words: element and mineral association; Early Proterozoic; sedimento-metamorphic manganese deposit; northeastern Hubei

Abstract

Sedimento-metamorphic manganese deposits within Tiantaishan Formation of Lower Proterozoic Hangan Group in northeastern Hubei are of the oldest manganese deposits in China. Primary ores, consisting of rhodochrosite, kutnohorite, spessartine, jakobsite and bixbyite, were formed by Si, Al-bearing manganese carbonate sediments through regional high-pressure dynamic metamorphism in Jinning Period. During the supergene process, primary ores were converted into oxidized ores comprising todorokite, hollandite, rancieite and pyrolusite which make up a manganese stain type mineral association.

The formation of the manganese deposits has experienced sedimentary, metamorphic and supergene stages. The sedimentary stage laid the material foundation of these deposits; metamorphism changed the modes of occurrence of major elements and, in particular, coarsened the grain size of manganese and phosphorous minerals, which benefits the separation of P from Mn in the process of ore dressing. In the supergene process, Mn was further enriched, thus raising the grade of manganese ores.