

# 滇西三台山橄榄岩风化壳中的硅质岩和铁锰氧化物成因及其意义

任玉峰<sup>1</sup>, 戚学祥<sup>1</sup>, 王涛<sup>1</sup>, 吉凤宝<sup>2</sup>, 韦诚<sup>1</sup>, 刘旭峰<sup>1</sup>

(1. 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部大陆动力学重点实验室, 北京 100037; 2. 西藏自然科学博物馆, 西藏拉萨 850000)

**摘要:** 滇西三台山蛇纹石化橄榄岩的顶部风化壳中发育大量红色块状硅质岩和一些含暗色不规则条带状含锰氧化物的团块和结壳, 这些硅质岩及含锰氧化物团块和结壳的形态、化学成分和矿物共生组合不同于深海成因的硅质岩和锰结核。暗色含锰氧化物团块可分为铁锰氧化物和锰钴氧化物两类。能谱分析结果显示, 铁锰氧化物成分复杂且不均匀, 除了富含 Mn 和 Fe 外, 还含有较多的 Al、Co、Ni、K、Ba、Mn 和 Fe 分离程度低, Mn/Fe 值为 0.1~12.6; 锰钴氧化物富含 Mn、Co、Al、Ni 和少量 K、Ca、Si, Mn、Fe 分离程度高。粉晶 X 射线衍射分析结果显示, 铁锰氧化物呈锰钡矿结构, 与隐晶质的赤铁矿、针铁矿和黏土矿物共生, 对 Al、K、Ba、Co 和 Ni 具有富集作用; 锰钴氧化物呈硬锰矿结构, 与隐晶质的赤铁矿和燧石共生, 强烈富集 Co、Al 和一定量的 Ni。基于能谱和电子探针、粉晶 X 射线衍射及全岩化学分析, 提出这些硅质岩及含锰氧化物团块和结壳是橄榄岩经长期大气降水淋滤、酸化和氧化还原作用形成的胶体沉淀产物。橄榄岩中易溶解的 Mg、Ca 元素流失, 难溶解的 Si、Fe、Al 元素残留。硅酸由于排水不畅而滞留沉淀形成硅质岩。干湿交替的气候条件造成铁锰氧化物胶体沉积, 形成团块和结壳。表生作用使橄榄岩风化并富集了 Fe、Al、Co、Ni、Cr、Mn 及 Sc、Y 元素, 提高了其潜在的经济价值。

**关键词:** 硅质岩; 铁锰氧化物; 地幔橄榄岩; 表生作用; 三台山; 滇西

中图分类号: P588.24

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)03-0522-13

## The genesis of cherts and ferri-manganese oxides in the weathering crust on the top of the Santaishan peridotites, western Yunnan and their implications

REN Yu-feng<sup>1</sup>, QI Xue-xiang<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>, JI Feng-bao<sup>2</sup>, WEI Cheng<sup>1</sup> and LIU Xu-feng<sup>1</sup>

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Key Laboratory of Continental Dynamics of Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China; 2. Xizang Museum of Natural Science, Lhasa 850000, China)

**Abstract:** Many red chert blocks and some irregular stripped manganese-oxide aggregates and crusts are developed in the laterite on the top of the Santaishan peridotites, western Yunnan. Those cherts and manganese nodulars are unlike the marine facies ones in shape, chemical compositions and mineral assemblage. Those dark manganese-oxide aggregates and crusts can be classified as ferri-manganese and cobalt-manganese oxides. The energy spectrum analytical results show the ferri-manganese oxides are complicated and nonuniform in their chemical compositions, with main Mn and Fe and minor Al, Co, Ni, K and Ba elements. The separation degree between Mn and Fe elements is low with Mn/Fe ratios of 0.1~12.6. The cobalt-manganese oxides consist of main Mn, Co, Al, Ni and minor K, Ca and Si, showing high separation degree between Mn and Fe. X-ray powder diffraction analyses show that the ferri-manganese oxides occur as hollandite in crystal structure, and coexist with cryptocrystalline hematite,

收稿日期: 2023-08-29; 接受日期: 2025-01-20; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20240204901, DD20221630); 国家自然科学基金项目 (91755101)

作者简介: 任玉峰 (1965-), 女, 博士, 研究员, 主要从事基性超基性岩研究, E-mail: 1546093354@qq.com.

goethite and clay minerals, having capability of enrichment in Al, K, Ba, Co and Ni elements. The cobalt-manganese oxides is with lithiophorite crystal structure, and is associated with cryptocrystalline hematites and cherts, having capability of enrichment strongly in Co, Al and middle in Ni elements. Based on the methods of energy spectrum, microprobe, X-ray powder diffraction, and whole rock chemical analyses, we conclude that those manganese-oxide aggregates and crusts are generated in the supergene conditions of long-lasting leaching by atmospheric precipitation, acidification and redox on the peridotites, where Ca and Mg in the silicate minerals are lost and Si, Fe and Al are residual. Silicic acid was retained and altered to cherts due to poor drainage condition. Iron- and manganese-oxide gels were precipitated as aggregates and crusts under the alternation of wetting and drying climates. The supergenesis has transformed the peridotites to Fe, Al, Ni, Co, Cr, Mn, Sc and Y enriched laterite with potential economic values.

**Key words:** chert; ferri-manganese oxide; peridotite; supergenesis; Santaishan; western Yunnan

**Fund support:** Geological Survey Project of China Geological Survey (DD20221630, DD20230340); National Natural Science Foundation of China(91755101)

位于云南西部的潞西蛇绿混杂岩带被认为是中生代班公湖-怒江洋向东南延伸的部分,为腾冲地块和保山地块结合带的产物(Qi *et al.*, 2019; 戚学祥等, 2021)。由于对该带的成因认识一直存在争议(谭敏等, 1990; 张旗等, 1996; 杨启军等, 2006; 储著银等, 2009; 王奕萱等, 2018; Qi *et al.*, 2019), 我们在中国地质调查局和国家自然科学基金委员会的资助下,开展了 1:5 万大比例尺数字填图(2019~2021 年),期间在位于芒市(潞西)的三台山地幔橄榄岩的顶部风化壳中,发现了大量红色块状硅质岩和两种类型的暗色含锰氧化物团块和结壳。硅质岩分布在蛇纹石化橄榄岩顶部,且含有铬铁矿。暗色含锰氧化物团块可分为两类,一类为铁锰氧化物,富集 Fe、Mn、Al 及少量 Co、Ni、Ba 元素;另一类为锰钴氧化物,富含 Mn、Co、Al 和 Ni 元素。本文对其中的硅质岩和铁锰氧化物的物相组成和化学成分进行了分析,进而探讨了其成因。本项研究对区分表生成因和深海成因的硅质岩和锰结核具有重要意义,对一些关键金属的富集机制具有一定的启示意义。

## 1 地质背景

潞西蛇绿混杂岩带位于滇西高黎贡构造带东南缘,由地幔橄榄岩、沉积岩、变质岩、岩浆岩岩块和三叠纪-侏罗纪含硅质岩的深水浊积岩组成(谭敏等, 1990; 钟大赉, 1998; 尹福光等, 2012),受泸水-龙陵-瑞丽深大断裂控制,被认为代表中生代班公湖-怒江洋向东南延伸的部分(Qi *et al.*, 2019; 戚学祥等, 2021)。潞西蛇绿混杂岩带的西侧为腾冲地

块,主要分布元古宙-晚古生代沉积和少量三叠纪地层,出露中新生代花岗质侵入体和少量喷出岩(杨启军等, 2006, 2009; 云南省地调院, 2008; 四川省地调院, 2012; Qi *et al.*, 2019);东侧为保山地块,出露稳定的震旦-三叠纪海相沉积、中侏罗世复理石沉积夹玄武岩及海相碳酸盐沉积以及早白垩世红色砂岩和砂砾岩(云南省地调院, 2008; 尹福光等, 2012; 刘旭峰等, 2019)。潞西蛇绿混杂岩带中的地幔橄榄岩呈 NE-SW 向断续分布于芒市三台山、允欠、西山-营盘和南焕河一带(图 1)。其中,三台山岩体出露面积最大,长度可达 5 km,原岩由方辉橄榄岩和少量纯橄岩组成(储著银等, 2009; 王奕萱等, 2018; Ren *et al.*, 2023),岩体普遍被早侏罗世铁镁质岩浆岩侵入(戚学祥等, 2021; Ren *et al.*, 2023)。野外调查发现三台山岩体顶部有不同程度的红土化作用。三台山东侧岩体地形高差大,剥蚀作用强,西侧岩体地形平缓,上部红土发育,厚度大,局部可达 15 m 以上,长度大于 1 000 m。大量的硅质岩块和一些铁锰氧化物团块及锰钴结壳发现于蛇纹石化橄榄岩顶部红土中(图 2)。

## 2 样品采集和研究方法

样品采自三台山西侧地幔橄榄岩岩体的不同位置(图 2),其中 s1、s2 为铁锰氧化物团块,取自上部红土中(图 2c);样品 s3、s4 为松散的红色和黄红色硬质土状颗粒物,取自中部红土(图 2a);样品 s5 为锰钴结壳,取自中部红土中(图 2d);样品 s6、s7 为硅质岩,取自底部红土中(图 2b);样品 s8、s9 为蛇纹岩

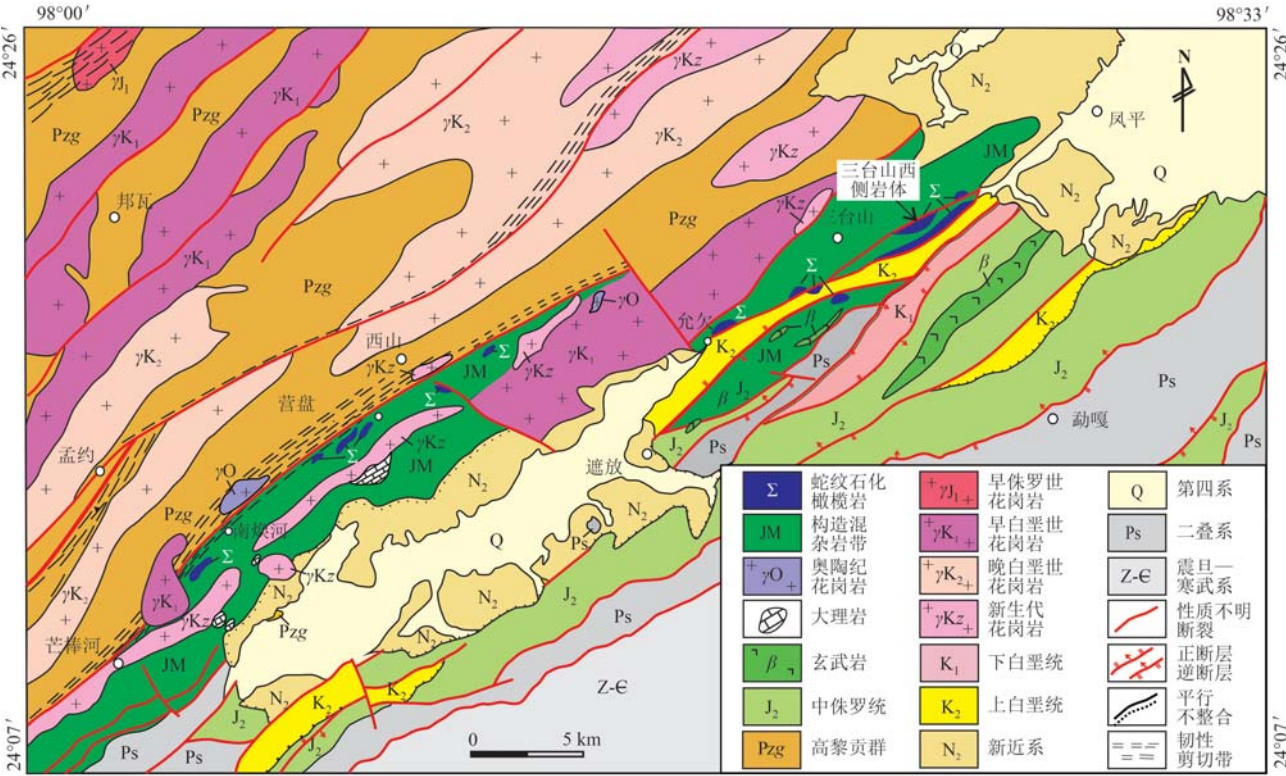


图 1 云南路西地区风平-芒棒河一带地质简图(据戚学祥等, 2021)  
Fig. 1 Geological sketch map of the Luxi area from Fengpeng to Mangbanghe (after Qi Xuexiang *et al.*, 2021)



图 2 三台山地幔橄榄岩上部风化壳(a)、硅质岩(b)、铁锰氧化物团块(c)和锰钴氧化物结壳(d)照片  
Fig. 2 Photos showing the weathered crust (a), chert block (b), ferri-manganese agglomerates(c) and cobalt-manganese crusts (d) on the top of the Santaishan peridotites

碎粒,取自红土下部的蛇纹岩中(图2b);样品基岩1和基岩2为蛇纹石化橄榄岩块,采自地幔橄榄岩岩体尚未风化的部位。

### 2.1 能谱和电子探针成分分析

铁锰团块和锰钴结壳的化学成分和结构特征分析在自然资源部深地动力学重点实验室完成。其中,对铁锰团块,采用JOEL JXA-8100电子探针仪器配合的牛津IncaEnergy能谱仪及AztecSynergy软件进行成分点分析和面扫描分析,工作距离11 mm,电压15 kV,电子束流20 nA,电子束斑直径1  $\mu\text{m}$ ,每个点分析时间30 ms。对s2样品进行了电子探针定量成分分析,电压15 kV,电子束流20 nA,束斑直径为5  $\mu\text{m}$ 。对锰钴结壳样品,采用FEI Quanta450扫描电镜配有Oxford X-Max50利用AztecSynergy软件进行成分点分析,工作距离10 mm,电压20 kV,电流262.8  $\mu\text{A}$ ,电子束斑直径6.0。

### 2.2 X射线衍射

铁锰氧化物团块的物相组成在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室分析,采用仪器为日本理学Smart Lab转靶9 kW粉末衍射仪,后置石墨单色器,Cu靶,电压40 kV,电流200 mA,连续扫描,扫描速度2°/min,扫描范围3°~70°。锰钴氧化物结壳的物相组成在自然资源部深地动力学重点实验室采用X射线粉末衍射方法分析,样品制成粉末之前尽量去除石英,仪器为德国D8 Discover, Cu靶,电压40 kV,电流40 mA,通过准直仪将X射

线束限定在0.8 mm的直径,数据采集过程中靶片在2 mm范围内反复摇摆,二维面探测器覆盖2 $\theta$ 角的范围为20°,共变换3次位置,每个位置的扫描时间为3 600 s,扫描步长0.01°。

### 2.3 全岩化学成分分析

样品全岩化学分析在国家地质测试中心完成,其中主量元素采用X射线荧光光谱仪PW4400分析,分析精度为2%~8%;微量元素采用等离子质谱仪PE300D仪器分析,含量高于 $10\times 10^{-6}$ 的元素分析精度为1%~5%,低于 $10\times 10^{-6}$ 的精度为5%~10%。

## 3 分析结果

手标本及镜下观察结果显示,铁锰氧化物团块样品s1、s2呈棕黄色,夹杂不规则暗色条带或斑点(图2c),密度高,由隐晶质的赤铁矿、针铁矿和少量铁锰氧化物组成,含有粗粒铬铁矿,其中的铁锰氧化物呈不规则隐晶质胶体结构(图3a、4a~4d)。能谱分析结果显示,样品s1暗色部分化学成分以Mn和Fe为主,其次为Al、Ba、Co、Ni、K,含少量Y(图4a、4b,表1),X射线粉晶衍射分析结果显示其具锰钒矿结构[hollandite,  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ ],且与针铁矿、赤铁矿、铬铁矿和高岭石矿物共生(图5a)。样品s2的化学成分以Mn和Fe为主,其次为Al、K和Ni,含少量Si、Mg、Ca、Ti、Na,不含Co(图4c、4d,表1),探针分析成分总量为64.47%~89.36%,其中

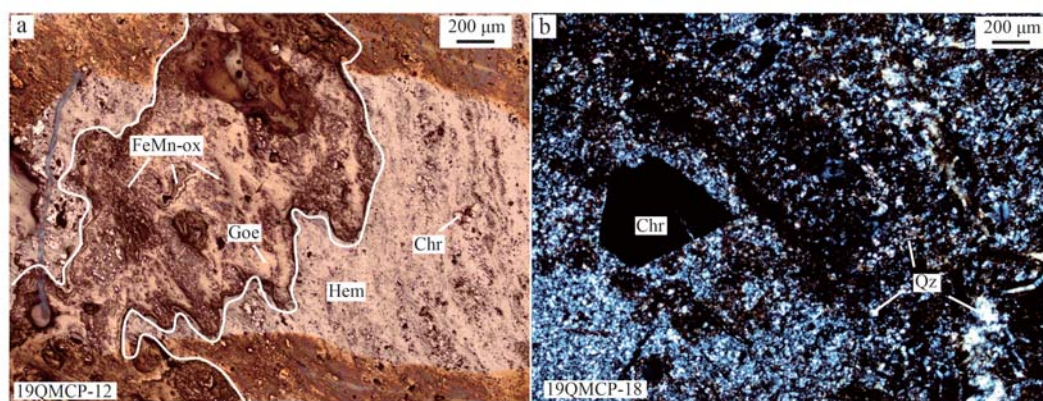


图3 铁锰氧化物团块样品s1(a)和块状硅质岩样品s6(b)薄片显微照片

Fig. 3 Micrographs of ferri-manganese agglomerate s1 (a) and chert (b) samples

a—铁锰氧化物具不规则隐晶质胶体结构,反射光;b—块状硅质岩,铬铁矿呈自形晶分布于微晶石英中,正交偏光;FeMn-ox—铁锰氧化物;Goe—针铁矿;Hem—赤铁矿;Chr—铬铁矿;Qz—石英

a—irregular cryptocrystalline colloidal structure of the ferri-manganese agglomerate under reflective light, b—blocky chert under cross polar light, chromite occur euhedral surrounded by quartz microcrystals; FeMn-ox—ferri-manganese oxide aggregates; Goe—goethite aggregates; Hem—hematite aggregates; Chr—chromite; Qz—quartz

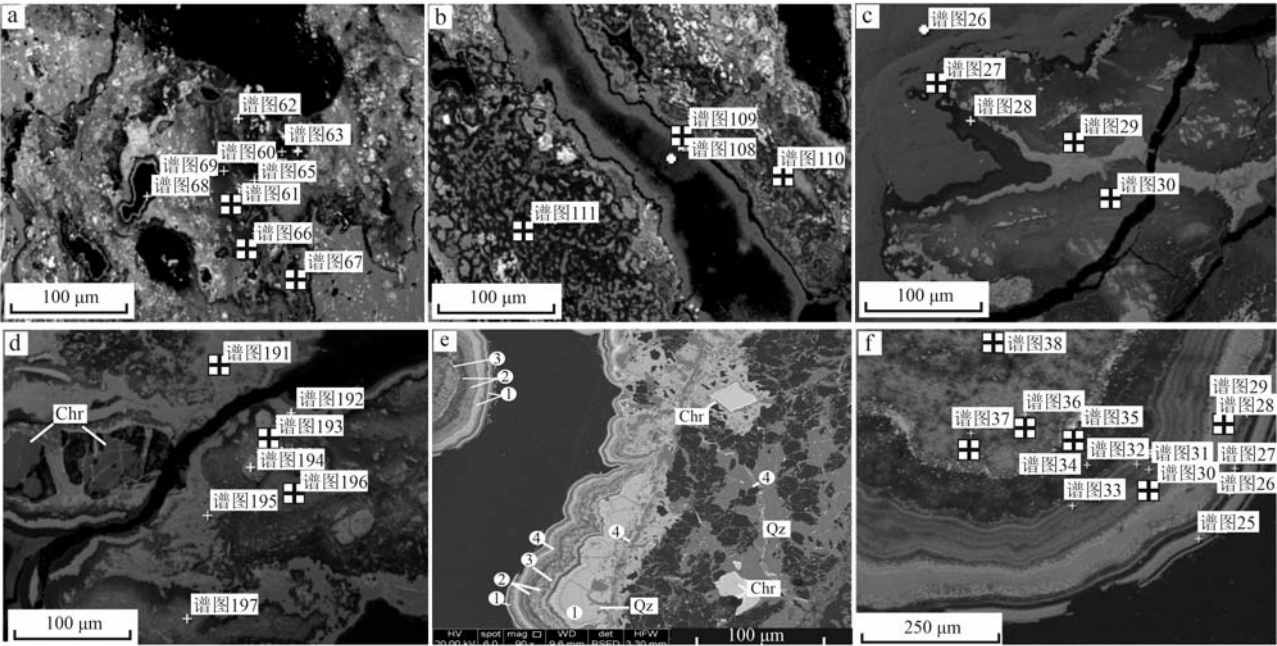


图 4 铁锰氧化物 s1、s2 和锰钴氧化物样 s5 样品扫描电子图像及能谱分析点位置

Fig. 4 Backscattered electron images and energy spectrum analytical points of the ferri-manganese s1, s2 and cobalt-manganese s5 samples

a、b—铁锰氧化物样品 s1；c、d—铁锰氧化物样品 s2；e、f—锰钴氧化物样品 s5，其中 f 图是 e 图左上区域能谱分析点图；图中黑十字为表 1 中成分分析点位置；①为锰钴氧化物条带；②为含少量硅的锰钴氧化物条带；③为不连续分布的锰钡矿条带；④为赤铁矿条带，也出现在微晶石英中

a, b—ferri-manganese oxide sample s1；c, d—ferri-manganese oxide sample s2；e, f—cobalt-manganese oxide sample s5, where f is the energy spectrum analysis point map in the upper left region of e diagram；The black cross represents the location of the component analysis points in Table 1；① cobalt-manganese oxide bands；② manganese-cobalt oxide bands containing a small amount of silicon；③ discontinuous distribution of manganese-barium ore bands；④ hematite bands, also appear in microcrystalline quartz

表 1 铁锰氧化物样品 s1、s2 和锰钴氧化物样品 s5 的代表性能谱分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Energy spectrum analytical results of the ferri-manganese oxide s1 and s2 and cobalt-manganese oxide s5 samples

| 样号    | s1    |       |       |       |       |       | s2    |       |       |       |       |       | s5    |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 图号    | 4a    |       |       | 4b    |       |       | 4c    |       |       | 4d    |       |       | 4f    |       |       |       |       |       |
| 点号    | 61    | 66    | 67    | 109   | 110   | 111   | 27    | 29    | 30    | 191   | 193   | 196   | 29    | 31    | 35    | 36    | 37    | 38    |
| O     | 28.90 | 29.00 | 31.80 | 25.10 | 24.90 | 23.70 | 27.61 | 24.80 | 27.00 | 24.29 | 23.05 | 24.99 | 39.79 | 36.14 | 32.12 | 31.64 | 36.70 | 36.59 |
| Na    |       |       |       |       |       |       | 1.23  | 0.70  | 0.63  | 1.33  | 0.84  | 1.61  |       |       |       |       |       |       |
| Mg    |       |       |       |       |       |       | 0.13  | 0.09  | 0.39  | 0.32  | 0.53  | 0     |       |       |       |       |       |       |
| Al    | 14.70 | 14.70 | 20.20 | 2.11  | 6.49  | 3.89  | 5.64  | 2.25  | 7.74  | 1.64  | 0.16  | 3.14  | 8.38  | 13.10 |       | 7.97  | 9.06  | 8.09  |
| Si    |       |       |       | 2.61  |       | 0.68  | 3.36  | 0.32  | 0.49  | 0.31  | 0.24  | 0.42  |       | 0.52  |       | 0.19  |       | 0.21  |
| P     | 0     | 0.12  | 0.03  | 0.09  | 0.08  | 0     | 0.29  | 0.01  | 0.18  | 0.05  | 0.16  | 0     |       |       |       |       |       |       |
| S     |       |       |       |       |       |       | 0.09  | 0.19  | 0.16  | 0.05  | 0.10  | 0.02  |       |       |       |       |       |       |
| K     | 0.48  | 0.46  | 0     |       | 0.69  | 2.05  | 0.21  | 0.98  | 0.57  | 1.34  | 0.18  | 1.28  |       |       | 1.17  | 0.23  |       | 0.22  |
| Ca    | 0.18  | 0.16  |       | 0.15  | 0.25  | 0.10  | 0.03  | 0.26  | 0.47  | 0.29  | 0     | 0.30  | 0.87  | 0.22  |       | 0.97  | 0.76  | 0.93  |
| Ti    |       |       |       |       |       |       | 0.24  | 2.85  | 0.81  | 2.12  | 0.41  | 2.38  |       |       |       |       |       |       |
| Cr    |       |       |       |       |       |       | 0.10  | 0.25  | 0     | 0.17  | 0     | 0.18  |       |       |       |       |       |       |
| Mn    | 39.00 | 41.10 | 31.30 | 4.96  | 44.70 | 52.20 | 1.01  | 53.20 | 40.75 | 60.73 | 7.33  | 59.49 | 32.53 | 33.10 | 54.02 | 37.02 | 33.89 | 33.87 |
| Fe    | 6.37  | 5.07  | 7.22  | 65.00 | 7.59  | 8.76  | 58.48 | 13.08 | 15.72 | 6.62  | 67.01 | 4.74  |       |       |       |       |       |       |
| Co    | 6.74  | 6.79  | 9.35  |       | 6.01  | 1.83  |       |       |       |       |       |       | 14.64 | 14.31 | 2.14  | 16.94 | 15.20 | 15.41 |
| Ni    | 1.26  |       |       |       | 5.28  |       | 0.74  | 1.02  | 5.09  | 0.75  | 0     | 1.45  | 3.79  | 2.60  |       | 5.03  | 4.38  | 4.67  |
| Y     | 0     | 0     | 0.20  | 0     | 0.09  | 0.19  | 0.86  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |       |       |       |       |       |       |
| Ba    | 2.29  | 2.66  |       |       | 3.89  | 6.63  |       |       |       |       |       |       |       |       | 10.55 |       |       |       |
| 总量    | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| Mn/Fe | 6.1   | 8.1   | 4.3   | 0.1   | 5.9   | 6.0   | 0.02  | 4.1   | 2.6   | 9.2   | 0.1   | 12.6  |       |       |       |       |       |       |

表中的图号和点号分别对应于图 4 能谱照片和分析位置,0 表示对应元素含量低于 0.01%,空格表示未检测到该元素。

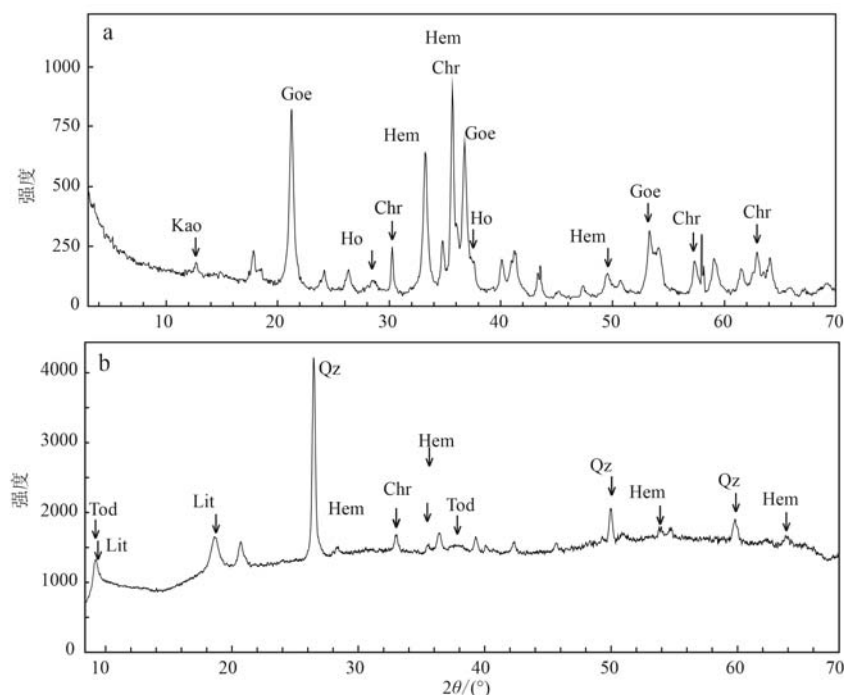


图5 铁锰氧化物 s1(a)和锰钴氧化物 s5 样品(b)的X射线粉末衍射图

Fig. 5 X-ray powder diffraction patterns of ferri-manganese s1 (a) and cobalt-manganese s5 (b) samples

Kao—高岭石; Goe—针铁矿; Ho—锰钒矿; Chr—铬铁矿; Hem—赤铁矿; Tod—钙锰矿; Lit—锂硬锰矿; Qz—石英  
Kao—kaolinite; Goe—goethite; Ho—hollandite; Chr—chromite; Hem—hematite; Tod—todorokite; Lit—lithiophorite; Qz—quartz

低 Ni 部位总量为 79.64%~89.36% (NiO 0.14%~1.22%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.66%~3.10%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.51%~3.04%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.12%~18.03%,  $\text{MnO}_2$  62.75%~77.85%), 富 Ni 部位总量为 64.47%~77.47% (NiO 5.83%~9.33%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.17%~9.85%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.01%~0.19%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8.11%~26.31%,  $\text{MnO}_2$  30.59%~44.31%) (表2)。

样品 s3、s4 为松散的红色和黄红色硬质土状颗

粒物,显微镜下硬度高、颜色浅的部分为微晶石英/燧石。全岩化学分析显示,这2个样品主要含 Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量达到 50%~66%, 其次为  $\text{SiO}_2$  (9%~24%)、 $\text{MgO}$  (2%~9%) 及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3%~4%) (表3)。样品中 Cr、Mn、Co、Ni 及稀土元素 Sc 和 Y 与基岩样品相比显著提高(表3)。

样品 s5 为质地坚硬的黑色锰钴结壳(图2d),表

表2 铁锰氧化物样品 s2 的电子探针成分分析结果

 $w_B/\%$ 

Table 2 Microprobe analytical results of ferri-manganese oxide sample s2

| 分析点位                    | 3      | 5      | 6      | 9      | 15     | 4      | 8      | 10     | 11     | 13     | 14     | 18     | 19     | 20     | 21     | 22     | 23     | 27     |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{SiO}_2$          | 1.195  | 0.773  | 1.073  | 0.688  | 0.265  | 0.557  | 0.541  | 0.490  | 0.375  | 0.288  | 0.381  | 0.353  | 0.273  | 0.227  | 0.534  | 0.520  | 0.674  | 0.167  |
| $\text{TiO}_2$          | —      | 0.173  | 0.186  | 0.02   | 0.001  | 0.375  | 0.323  | 0.300  | 0.274  | 0.099  | 0.218  | 0.177  | 0.221  | 0.108  | 0.053  | 0.079  | 0.161  | 0.206  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 6.727  | 6.173  | 9.854  | 8.957  | 8.292  | 1.959  | 3.104  | 0.847  | 2.618  | 1.124  | 0.660  | 2.292  | 1.788  | 2.093  | 1.431  | 1.210  | 1.660  | 0.958  |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 0.210  | 0.312  | 0.023  | 0.009  | —      | 0.110  | 0.015  | 0.015  | 0.008  | —      | —      | —      | 0.011  | 0.032  | 0.013  | 0.009  | 0.067  | 0.008  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 26.310 | 19.157 | 10.287 | 16.924 | 8.106  | 12.158 | 12.051 | 10.404 | 8.408  | 6.138  | 10.170 | 6.365  | 6.346  | 6.549  | 12.522 | 12.561 | 18.029 | 4.124  |
| NiO                     | 6.708  | 5.832  | 7.745  | 6.178  | 9.330  | 0.519  | 1.222  | 0.337  | 1.517  | 0.285  | 0.423  | 0.355  | 0.135  | 0.243  | 0.299  | 0.268  | 0.307  | 0.301  |
| $\text{MnO}_2$          | 30.589 | 44.311 | 34.414 | 34.563 | 41.221 | 65.401 | 62.752 | 70.662 | 65.411 | 76.885 | 71.217 | 74.141 | 75.296 | 74.211 | 71.618 | 71.004 | 64.816 | 77.845 |
| MgO                     | 0.121  | 0.104  | 0.196  | 0.150  | 0.196  | —      | 0.038  | 0.024  | —      | 0.027  | —      | 0.019  | 0.003  | —      | —      | —      | 0.007  | —      |
| CaO                     | 0.361  | 0.451  | 0.556  | 0.791  | 1.188  | 0.083  | 0.266  | 0.053  | 0.189  | 0.092  | 0.044  | 0.093  | 0.071  | 0.062  | 0.107  | 0.041  | 0.053  | 0.079  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | —      | —      | 0.015  | —      | 0.003  | —      | —      | —      | —      | 0.057  | 0.008  | 0.005  | 0.072  | 0.027  | —      | 0.040  | 0.048  | 0.010  |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0.094  | 0.189  | 0.118  | 0.027  | 0.014  | 0.505  | 0.624  | 1.141  | 0.842  | 3.041  | 1.347  | 2.440  | 1.600  | 2.000  | 2.781  | 2.590  | 1.742  | 1.489  |
| 总量                      | 72.315 | 77.474 | 64.468 | 68.306 | 68.616 | 81.667 | 80.936 | 84.273 | 79.642 | 88.036 | 84.468 | 86.240 | 85.816 | 85.553 | 89.358 | 88.322 | 87.564 | 85.187 |

—表示低于检测限。

表 3 红土、硅质岩、蛇纹岩及橄榄岩代表性样品的全岩主量元素 ( $w_B/\%$ ) 和微量元素 ( $w_B/10^{-6}$ ) 化学分析结果  
Table 3 Representative whole-rock major ( $w_B/\%$ ) and trace element ( $w_B/10^{-6}$ ) analytical results of laterites, cherts, serpentinites and serpentinized peridotites in Santaishan

| 样品号                            | s3       | s4       | s6    | s7    | s8      | s9      | 基岩 1    | 基岩 2    |
|--------------------------------|----------|----------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
| 样品                             | 红土 1(红色) | 红土 2(黄色) | 块状硅质岩 | 块状硅质岩 | 黄色蛇纹岩碎粒 | 绿色蛇纹岩碎粒 | 蛇纹石化橄榄岩 | 蛇纹石化橄榄岩 |
| SiO <sub>2</sub>               | 8.61     | 24.33    | 93.33 | 91.87 | 41.19   | 40.28   | 40.55   | 39.72   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.06     | 0.07     | 0.01  | 0.01  | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.72     | 3.16     | 0.31  | 0.28  | 0.29    | 0.31    | 0.34    | 0.62    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 66.57    | 50.77    | 4.77  | 5.53  | 8.16    | 8.88    | 6.07    | 5.91    |
| FeO                            | 0.34     | 0.38     | 0.20  | 0.20  | 0.90    | 1.62    | 1.38    | 1.47    |
| MnO                            | 0.82     | 0.06     | —     | —     | 0.12    | 0.08    | 0.10    | 0.11    |
| MgO                            | 2.18     | 9.43     | 0.17  | 0.21  | 36.45   | 37.57   | 38.27   | 39.51   |
| CaO                            | 0.10     | 0.07     | 0.06  | 0.06  | 0.01    | 0.01    | 0.02    | 0.02    |
| Na <sub>2</sub> O              | <0.01    | <0.01    | <0.01 | <0.01 | <0.01   | <0.01   | <0.01   | <0.01   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.10     | 0.06     | 0.04  | 0.03  | 0.01    | <0.01   | 0.03    | 0.02    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.08     | 0.04     | —     | —     | 0.01    | 0.01    | <0.01   | <0.01   |
| CO <sub>2</sub>                | 0.38     | 0.63     | 0.26  | 0.26  | 0.17    | 0.17    | 0.26    | 0.11    |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 10.6     | 4.50     | 1.02  | 1.11  | 12.34   | 12.38   | 13.44   | 13.22   |
| LOI                            | 11.42    | 5.46     | 1.03  | 1.13  | 12.35   | 12.24   | 13.42   | 13.11   |
| Cr                             | 17 800   | 16 566   | 1 697 | 2 223 | 3 070   | 2 005   | 2 603   | 2 563   |
| Mn                             | 8 446    | 1 466    |       |       | 1 011   | 629     | 898     | 785     |
| Co                             | 788      | 232      | 40    | 74    | 118     | 99.70   | 113     | 88      |
| Ni                             | 9 895    | 4 678    | 525   | 1 042 | 6 992   | 2 907   | 2 674   | 2 162   |
| Cu                             | 63.40    | 11.10    |       |       | 5.52    | 2.16    | 5.29    | 5.40    |
| Zn                             | 380      | 171      |       |       | 52.90   | 35.40   | 52.52   | 49.80   |
| Ga                             | 9.31     | 6.81     |       |       | 0.43    | 0.41    | 0.46    | 0.66    |
| Li                             | 8.17     | 8.57     |       |       | 0.50    | 0.63    | 0.88    | 1.89    |
| Be                             | 6.50     | 2.80     |       |       | <0.05   | <0.05   | 0.00    | 0.09    |
| Rb                             | 5.96     | 3.60     | 0.59  | 0.66  | 0.31    | 0.38    | 0.25    | 0.17    |
| Sr                             | 7.62     | 6.11     | 1.82  | 3.89  | 2.08    | 0.91    | 0.82    | 0.95    |
| Ba                             | 521      | 38.70    | 26.84 | 71.14 | 29.30   | 4.15    | 6.66    | 2.75    |
| Pb                             | 4.71     | 6.43     | 0.49  | 0.25  | 13.2    | 0.72    | 1.28    | 0.17    |
| Th                             | 0.71     | 0.64     | 0.05  | 0.03  | 0.07    | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| U                              | 1.74     | 0.99     | 0.47  | 0.45  | <0.05   | <0.05   | <0.05   | 0.15    |
| Nb                             | 0.81     | 0.66     | 0.04  | 0.04  | 0.08    | 0.09    | 0.05    | 0.14    |
| Ta                             | 0.08     | 0.07     | 0.01  | 0.01  | <0.05   | <0.05   | 0.07    | <0.05   |
| Zr                             | 8.00     | 6.11     | 0.78  | 0.49  | 0.97    | 0.49    | 0.21    | 2.51    |
| Hf                             | 0.24     | 0.21     | 0.03  | 0.01  | <0.05   | <0.05   | <0.05   | 0.06    |
| Sb                             | 11.40    | 10.60    |       |       | 0.06    | <0.05   | 0.04    | 0.04    |
| Ti                             | 362      | 313      |       |       | 33.40   | 25.60   | 17.03   | 45.62   |
| As                             | 63.90    | 30.20    |       |       | 1.96    | 1.43    | 0.15    | 0.78    |
| V                              | 258      | 194      | 11.04 | 12.79 | 30.90   | 23.70   | 25.23   | 30.80   |
| Sc                             | 92.40    | 48.40    | 0.51  | 0.48  | 8.64    | 6.31    | 8.87    | 8.51    |
| Y                              | 9.26     | 9.05     | 0.18  | 0.22  | 0.19    | 0.18    | 0.27    | 0.28    |
| La                             | 10.60    | 12.90    | 0.24  | 0.34  | 2.45    | 0.57    | 1.06    | 0.79    |
| Ce                             | 27.50    | 22.10    | 0.37  | 0.24  | 0.38    | 0.24    | 0.06    | 1.38    |
| Pr                             | 3.75     | 4.11     | 0.07  | 0.08  | 0.07    | 0.06    | <0.05   | 0.16    |
| Nd                             | 15.00    | 16.70    | 0.25  | 0.33  | 0.25    | 0.21    | 0.08    | 0.59    |
| Sm                             | 3.38     | 3.21     | 0.06  | 0.07  | <0.05   | 0.06    | <0.05   | 0.07    |
| Eu                             | 0.66     | 0.60     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Gd                             | 2.63     | 2.37     | <0.05 | 0.05  | <0.05   | <0.05   | <0.05   | 0.05    |
| Tb                             | 0.43     | 0.35     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Dy                             | 2.20     | 1.94     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Ho                             | 0.37     | 0.36     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Er                             | 0.96     | 0.90     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Tm                             | 0.14     | 0.12     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Yb                             | 0.96     | 0.83     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |
| Lu                             | 0.14     | 0.11     | <0.05 | <0.05 | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   |

—表示低于检测限;空格表示未测。

面有许多圆形凸起,由隐晶质的锰氧化物条带、燧石和少量赤铁矿条带组成,含粗粒铬铁矿(图 5b)。其中的锰氧化物主要由 Mn 和 Co 组成,其次为 Al 和 Ni,局部含 Ba 和 Si,并形成成分条带(表 1、图 4e、4f),显示了胶体沉积结构。X 射线粉晶衍射分析显示锰氧化物主要由锂硬锰矿(lithiophorite)的(Al,Li)MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>结构和少量钙锰矿(todorokite)的(Na,Ca,K,Ba,Sr)<sub>1-x</sub>(Mn,Mg,Al)<sub>6</sub>O<sub>12</sub>·3~4 H<sub>2</sub>O结构的矿物组成。从能谱分析结果来看,其中还含有少量锰钨矿(表 1、图 4e、4f)。

样品 s6、s7 为红色块状硅质岩,硬度高。其中除了残留的自形和他形铬铁矿及细粒赤铁矿外,主要由微晶石英组成(图 3b),有时见黄铁矿。全岩化学分析显示其主要成分为 SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,二者总和在 97% 以上,其中 SiO<sub>2</sub> 含量达 90% 以上(表 3)。微量元素 Cr 变化小,而 Mn、Co、Ni 及稀土元素 Sc 和 Y 与基岩样品相比显著降低。

样品 s8、s9 蛇纹岩碎粒包括黄色和绿色两种,与基岩样品相比,SiO<sub>2</sub> 含量增加,MgO 含量降低,且黄色比绿色样品 Cr、Mn、Co 和 Ni 等元素含量有所富集(表 3)。总体上看,主量和微量元素含量接近基岩样品。

样品基岩 1 和基岩 2 为蛇纹石化橄榄岩块,具有高 MgO (38.3%~39.5%)、低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3%~0.6%)、低 CaO (0.02%) 和高烧失量 (13.1%~13.4%) 特征,富含相容元素 Cr (2.563×10<sup>-6</sup>~2.603×10<sup>-6</sup>) 和 Ni (2.162×10<sup>-6</sup>~2.674×10<sup>-6</sup>),强烈亏损不相容元素(如稀土元素和高场强元素),属于高亏损的地幔橄榄岩(王奕萱等, 2018; Ren *et al.*, 2023)。

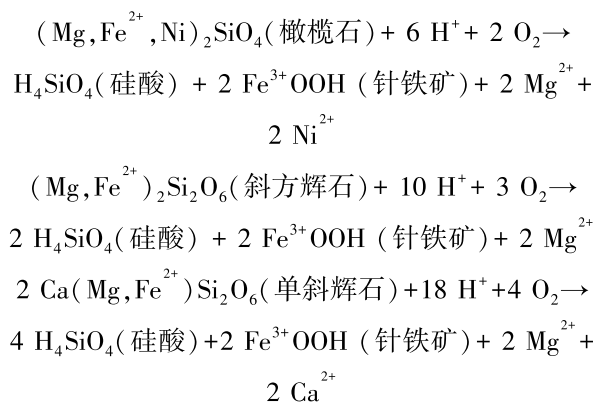
## 4 讨论

### 4.1 硅质岩成因

从化学组成上看,三台山西侧地幔橄榄岩顶部风化壳中分布的大量硅质岩主要由 SiO<sub>2</sub> 和少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成,其中 SiO<sub>2</sub> 含量达 90% 以上(表 3),满足硅质岩的定义(桑隆康等, 2012; 张立扬, 2023)。这些块状硅质岩主要由微晶石英/燧石组成,常包含有自形和他形铬铁矿(图 3b)。这些硅质岩中的铬铁矿与三台山块状地幔橄榄岩中的铬铁矿结构和成分完全相同,表明这些铬铁矿属于风化残余矿物/继承性矿物。另外,风化壳上部红土中发育的硬质颗粒和近水平不连续分布的硬质薄层或薄块,经显微

镜下鉴定也是由微晶石英组成,与块状硅质岩的成分和结构相同。这些硅质岩与三台山深海沉积的硅质岩有显著差别,后者呈薄层状夹在粉砂岩、粉砂质泥岩、泥质硅质岩中(Ren *et al.*, 2023),由微晶石英组成,不含铬铁矿,有的样品中含有放射虫(戚学祥等, 2021)。从矿物组成、结构和产状推测,这些硅质岩为地幔橄榄岩遭受长期表生风化作用的产物。

三台山一带气候温暖,冬季干燥,夏季高温多雨,为橄榄岩风化或红土化作用提供了基本条件(王焰等, 2020)。三台山橄榄岩为高度亏损的地幔橄榄岩(CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量均小于 1%),原岩由橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和铬铁矿组成,含量分别为 70%~80%、20%~30%、1%~3% 和 1%(Ren *et al.*, 2023)。其中橄榄石含量最高,且为主要含镍矿物。橄榄岩中的硅酸盐矿物受大气降水作用发生分解,从橄榄石和辉石可以转变为蛇纹石、滑石、黏土矿物(蒙脱石、海泡石、高岭石)、赤铁矿、针铁矿、水镁石、菱镁矿、菱铁矿、燧石/硅质岩等。不同分解产物的形成取决于气候条件、排水条件、地形地貌条件(付伟等, 2013)和水-岩反应时长。分解反应的实质是水解/酸化和氧化还原过程,母岩中易活动的主元素 Mg、Ca 流失而不易活动的 Si、Al、Fe、Mn 及微量元素 Co、Ni 等残留下来(Albuquerque *et al.*, 2017),主要化学反应式如下:



由于地幔橄榄岩经历了从地幔到地壳的过程,断裂构造和裂隙发育,有利于岩石发生表生风化和元素运移,但可能由于排水不畅,造成最终分解产物硅酸在岩体附近沉淀,形成了硅质颗粒、硅质层和块状硅质岩。这种现象在国外一些红土型镍矿床中被称为硅化(付伟等, 2013)。铬铁矿在表生条件下非常稳定,不易分解,被硅酸所捕获,成岩后包裹在硅质岩中或铁氧化物中(图 3、图 4)。另外,我们在三台山中侏罗世钙质砂岩和灰岩中也见到铬铁矿碎

屑,有的磨圆度高,其化学成分与三台山地幔橄榄岩中的铬铁矿成分完全相同(Ren *et al.*, 2023),显示了铬铁矿具有极高的化学稳定性。硅质岩中的铬铁矿及其原生结构特点反映了这些硅质岩是橄榄岩表生风化的结果。显然,这些表生成因的硅质岩与深海成因的硅质岩一样为硅酸沉淀产物,只是后者在深水环境下由于生物、热液或复合因素作用下使硅质沉淀、成岩(张立扬, 2023)。

#### 4.2 铁锰氧化物的成因和元素的富集

基性-超基性岩中的 Mn 含量最高,被认为与大型(沉积/层控)锰矿床的形成密切相关(一般 Mn 在超镁铁质岩中含量达  $1\ 600\times 10^{-6}$ ,在玄武质岩石中为  $1\ 500\times 10^{-6}$ ,在花岗质岩石中为  $390\times 10^{-6}\sim 540\times 10^{-6}$ ,在正长岩中  $850\times 10^{-6}$ )(Beukes *et al.*, 2016; Garnit *et al.*, 2020)。Mn 元素主要赋存在橄榄石和辉石中(Beukes *et al.*, 2016),因此,橄榄岩为含锰氧化物结核/结壳的形成提供了物质来源。通常,锰元素以  $\text{Mn}^{2+}$  存在于硅酸盐矿物中,经过漫长的地质作用,如风化剥蚀、热液侵蚀等(Zhong *et al.*, 2017; Maksimov and Safronov, 2018; Pitzalis *et al.*, 2019),在 pH 值较低时从岩石中以低价态( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ )游离出来,经流体搬运,在 pH 值较高和氧化环境中凝聚成核,围绕  $\text{Fe}^{3+}\text{OOH}$  和含铁的  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$  胶体沉淀(Sinisi *et al.*, 2012; Hein *et al.*, 2020)。 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  也可在微生物作用下氧化、沉淀(姜明玉等, 2020; Biondi *et al.*, 2020)。因此,氧化还原反应和 pH 值的变化为铁锰氧化物的形成提供了条件。

风化壳/土壤中的铁锰氧化物与地下水位变化和季节性干湿交替及其引起的氧化还原条件变化密切相关,水位升高和湿润季节为还原状态,促使铁锰物质迁移而水位下降和干燥季节铁锰物质氧化生长(谭文峰等, 2004; Lambiv Dzemua *et al.*, 2013)。铁锰氧化物/氢氧化物表面容易吸附土壤中  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等阴离子和  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{REY}^{3+}$  等阳离子。长期风化使得 Mn 离开 Fe、Al 红土形成高价 Mn 氧化物, Mn/Fe 值升高,而在干燥气候条件下 Mn 和 Fe、Al 分离不明显(Ostwald, 1992)。 $\text{MnO}_2$  胶体带负电荷,能吸附诸如  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等溶解态阳离子,而  $\text{FeOOH}$  胶体带微弱正电荷,能吸附如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  阴离子络合物等(田举等, 2019; Hein *et al.*, 2020)。

三台山橄榄岩风化壳中发现的铁锰氧化物团块主要由隐晶质赤铁矿、针铁矿和少量铁锰氧化物及黏土矿物组成,含铬铁矿碎屑。其中铁锰氧化物有

的部位呈大小不等的微团粒(图 4b),这些团粒又组成不规则条带;有的部位呈隐晶质条带分布于针铁矿和赤铁矿中(图 4c、4d)。这些氧化物成分不均匀,同时含有 Fe 和 Mn,表明 Mn 和 Fe 没有充分分离( $\text{Mn}/\text{Fe}<20$ ,表 1),反映了气候相对干旱的特点(Ostwald, 1992)。除了 Mn 和 Fe 外,这些氧化物还含有 Al 和少量 K、Co、Ni、Ba、Ca、Na、Si 和 Ti(表 1),其化学成分可与红土风化壳中的锰钾矿成分相对比(Saini-Eidukat *et al.*, 1993; Lambiv Dzemua *et al.*, 2013)。s1 样品铁锰氧化物晶体结构为锰钼矿(图 5a),与锰钾矿结构相同,具有较大的二维孔道结构,可以贮存较多的金属离子。其中 K、Ca、Ba 占据了孔道中的位置来平衡电价,而 Fe、Al、Co、Ni 和 Si 占据  $\text{MnO}_6$  八面体 Mn 的位置或空位(Ostwald, 1992; 高翔等, 2001; 刘凡等, 2002; Hein *et al.*, 2020),使 Al、Co 和 Ni 等元素发生富集。s2 样品探针分析总量低(64.47%~89.36%)也指示了这些铁锰氧化物属于混合相(表 2)。类似的情况如古巴 Moa Bay 红土型铁锰结核,由针铁矿-锂硬锰矿-锰钴土中间体(intermediate)组成,探针分析总量为 68.46%~87.69%(Roqué-Rosell *et al.*, 2010)。形成混合物的原因是  $\text{Fe}^{3+}(\text{FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O})$  在  $\delta\text{-MnO}_2$  的  $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$  八面体外延生长点位随机分布、成核,使 Fe 和 Mn 氧化物密切结合(intergrown, Burns, 1976)。另外,  $\text{Ni}^{2+}$  可以加入锰氧化物晶格,但需要  $\text{Al}^{3+}$  替代  $\text{Mn}^{4+}$ (Wagner *et al.*, 1979; Roqué-Rosell *et al.*, 2010)。s2 样品富 Ni 部位 Al 含量高也印证了这点(表 2)。对于铁氧化物,针铁矿中的  $\text{Fe}^{3+}$  可被少量  $\text{Mn}^{3+}$ (Boughriet *et al.*, 1996)或  $\text{Ni}^{2+}$ (Carvalho-e-Silva *et al.*, 2003)置换。许多学者认为针铁矿主要通过吸附作用而非离子交换来固定 Ni,而且细粒和新生针铁矿吸附能力更强(Roqué-Rosell *et al.*, 2010; Domínguez-Carretero *et al.*, 2024)。

铁锰氧化物面扫描显示含锰氧化物与不含锰的铁氧化物相比, Ba、K、Al、Co 和 Ni 元素浓度显著提高,反映了锰氧化物对这些元素具有较强的富集作用(图 6d~6h)。同时,该铁锰氧化物对 P 和 Y 元素具有一定的富集作用(图 6i、6j)。Ba 和 K 都是易溶元素,极高的 Ba 可能来自热液,也可能来自表生作用(Garnit *et al.*, 2020)。2 个红土样品全岩化学成分(表 3)显示,稀土元素 Y 浓度比母岩提高了近 40 倍, Sc 提高了 6~10 倍,且 Sc 浓度达到了一些国家橄榄岩风化壳矿床品位(周美夫等, 2020)。Y 和 Sc

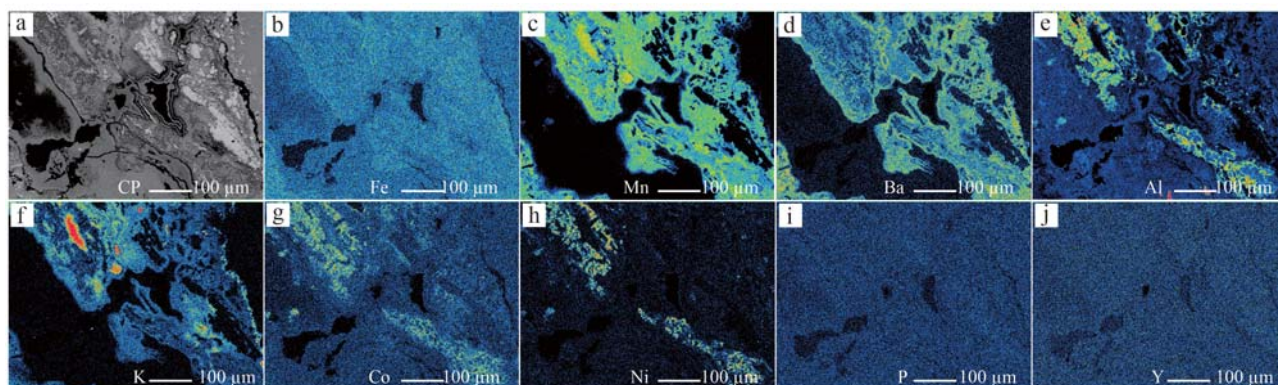


图6 铁锰氧化物 s1 样品局部面扫描元素浓度分布图

Fig. 6 Elemental mapping by SEM for Fe, Mn, Ba, Al, K, Co, Ni, P and Y elements in s1 ferri-manganese oxide sample

a—铁锰氧化物扫描区域; b~j—Fe、Mn、Ba、Al、K、Co、Ni、P、Y 元素浓度图

a—the scanning region of the s1 ferri-manganese oxide sample, b~j—element distribution and concentration pictures for Fe, Mn, Ba, Al, K, Co, Ni, P and Y elements

在橄榄岩中被认为主要来自单斜辉石(周美夫等, 2020)。Sc 在铁氧化物和锰氧化物中均未被能谱识别出来,我们推测其可能存在于黏土矿物中,因为其化学性质与 Al 非常相似,这需要进行进一步的研究。三台山橄榄岩中常见铁镁质岩脉,其源自低度熔融的软流圈地幔,Al、P 及稀土元素含量比地幔橄榄岩要高得多(Ren *et al.*, 2023)。这些稀土元素在 pH 值较低时随溶液迁移,在 pH 值升高时沉淀,其价态同  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ , 易被  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  吸附/交换从而发生富集。此外, P 元素以磷灰石或磷酸根存在,在表生作用条件下磷酸根易被铁/锰氧化物吸附到表面,并带入更多稀土元素(Albuquerque *et al.*, 2017; Garnit *et al.*, 2020)。

锰钴结壳(s5)主要由隐晶质的锰氧化物和赤铁矿组成,附着在燧石上(图 4e、4f)。其中,锰氧化物富含 Co、Al 和 Ni,并含少量 Si 和 Ca,几乎不含铁(表 1),表明锰和铁发生了充分分离,同时硅酸胶体有利于锰氧化物沉淀(Freyssinet *et al.*, 2005),复杂的环带结构反映了流体成分和 pH 值变化(Madondo *et al.*, 2021)。该锰氧化物对应的晶体结构主要为锂硬锰矿[lithiophorite,  $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ , 层状结构],其次为钙锰矿[todorokite,  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3 \sim 4 \text{H}_2\text{O}$ , 三维孔道结构](图 5),其中的 Mn 可以呈混合价态(<http://webmineral.com/data/lithiophorite.shtml>; [todorokite.shtml](http://webmineral.com/data/todorokite.shtml); 刘凡等, 2002)。前人研究认为,表生作用下锰氧化物/氢氧化物常常富含 Co,而且 Mn 和 Co 具有强相关性,Co 比 Ni 及其他离子对 Mn 更具亲和性,因为

$\text{Co}^{2+}$  被  $\text{Mn}^{4+}$  氧化呈  $\text{Co}^{3+}$ ,从而取代  $\text{Mn}^{3+}$  位置(Burns, 1976; Manceau *et al.*, 1987; Lambiv Dzemua *et al.*, 2013)。锂硬锰矿在高度风化的土壤中最常见,被认为是其他锰氧化物(如水钠锰矿、钙锰矿、锰钾矿、锰钡矿及水羟锰矿)加入  $\text{Al}^{3+}$ , 去除  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的产物,导致晶体结构中含大量耐风化的  $\text{Al}^{3+}$  和高比例  $\text{Mn}^{3+}$  氧化物( $\text{Al}^{3+}$  增加抑制了  $\text{Mn}^{4+}$  还原,防止电荷转移),其中 Al 来自硅铝质铁壳(sialic ferricrete), Ni 来自针铁矿(刘凡等, 2002; Lambiv Dzemua *et al.*, 2013)。三台山地幔橄榄岩尽管高度亏损( $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.0\%$ ),风化导致 Fe、Al 升高,各种微量元素,如 Cr、Mn、Co 和 Ni 提高了约 10 倍(表 3),为形成富含钴和镍的锂硬锰矿提供了物源。因其 Co/Ni 值均大于 1(表 1),这些铁锰氧化物和锰钴氧化物不可能是岩浆热液沉淀产物(Madondo *et al.*, 2021)。

### 4.3 研究意义

三台山地幔橄榄岩及蛇绿混杂岩带代表了腾冲-保山地块之间的一个重要的地质界线,在岩相组合上可以存在深海硅质岩、锰结核等。我们通过 1:5 万地质填图发现与深海沉积有关的硅质岩沉积厚度薄,且出露有限,常常与浊流沉积共生在一起。规模大且与橄榄岩共生在一起的硅质岩和一些铁锰氧化物实际上是暴露在地表的橄榄岩通过表生风化作用形成的产物,其形貌和共生组合完全不同于具有构造指示意义的层状硅质岩和圆形锰结核。出现在裂谷(Dill *et al.*, 2013; Afify *et al.*, 2020)、边缘海(Guan *et al.*, 2017; 周怀阳等, 2020)和现代大洋(赵广涛等, 2011; Gonzalez *et al.*, 2016; 杨燕子等,

2023) 及代表古洋盆的蛇绿岩 (Shah and Moon, 2007; 彭东等, 2011) 中的铁锰氧化物为深水沉积、成岩产物。另外, 三台山蛇纹石化橄榄岩风化壳物相组成包含了赤铁矿、针铁矿、石英、铬铁矿、黏土矿物及铁锰氧化物(图5)。这些铁锰氧化物对关键金属 Ni、Co、Al 具有较强的富集作用, 其规模有待进一步探明。表3中的红土样品含有硬质燧石颗粒, 如果去掉其影响(如机械分离), 那么 Ni、Mn、Co 及 Sc 和 Y 含量将高于表中的分析结果。因此, 橄榄岩经表生红土化作用, 造成了关键金属的富集, 提高了其潜在的经济价值, 同时形成了表生类型的硅质岩和铁锰氧化物团块和结壳。

## 5 结论

三台山蛇纹石化橄榄岩风化壳中发现的硅质岩、含锰团块和结壳在形态、化学成分和矿物共生组合方面不同于深海成因的硅质岩和锰结核, 是在方辉橄榄岩为母岩的基础上经长期大气降水淋滤、干湿交替条件下经历了酸化和氧化还原作用形成的产物。表生作用使橄榄岩风化并富集了 Fe、Al、Co、Ni、Cr、Mn 及 Sc、Y 元素, 提高了其潜在的经济价值。

**致谢** 感谢自然资源部深地动力学重点实验室毛小红、梁凤华给予的能谱和探针分析和帮助! 感谢中国地质大学刘广耀老师和中国地质科学院地质研究所郑勇博士给予的铁锰氧化物粉晶衍射分析和帮助! 本文根据多位审稿人提出的问题和意见进行了修改, 文字和学术水平得到了提升, 在此深表谢意!

## References

- Alfay A M, Sanz-Montero M E and Osman R A. 2020. Zinc-bearing ferromanganese mineralization in a rift-marginal carbonate platform, Red Sea, Egypt: Reconstruction of an epigenetic-supergenetic system[J]. *Ore Geology Reviews*, 127: 103837.
- Albuquerque M F, Horbe A M C and Botelho N F. 2017. Genesis of manganese deposits in southwestern Amazonia: Mineralogy, geochemistry and paleoenvironment[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 270~289.
- Beukes N J, Swindell E P W and Wabo H. 2016. Manganese deposits of Africa[J]. *Episodes*, 39(2): 285~317.
- Biondi J C, Polgári M, Gyollai I, *et al.* 2020. Biogenesis of the Neoproterozoic kremydlite manganese ores from Urucum (Brazil)—A new manganese ore type[J]. *Precambrian Research*, 340: 105624.
- Boughriet A, Ouddane B, Wartel M, *et al.* 1996. On the oxidation states of Mn and Fe in polymetallic oxide/oxyhydroxide crusts from the Atlantic Ocean [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research*, 43(3): 321~343.
- Burns R G. 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1): 95~102.
- Carvalho-e-Silva M L, Ramos A Y, Tolentino H C N, *et al.* 2003. Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 88(5~6): 876~882.
- Chu Zhuoyin, Wang Wei, Chen Fukun, *et al.* 2009. Os-Nd-Pb-Sr isotopic compositions of the Santaishan ultramafic rock in western Yunnan and its geological significances[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(12): 3 221~3 228(in Chinese with English abstract).
- Dill H G, Pöhlmann H and Techmer A. 2013. 500 Million years of rift- and unconformity-related Mn mineralization in the middle east: A geodynamic and sequence stratigraphical approach to the recycling of Mn [J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 112~133.
- Domínguez-Carretero D, Proenza J A, Villanova-de-Benavent C, *et al.* 2024. The geology, geochemistry, and mineralogy of the moa Bay Ni laterite mining district, Cuba[J]. *Economic Geology*, 119(7): 1 685~1 706.
- Freyssinet P, Butt C R M, Morris R C, *et al.* 2005. Ore-forming processes related to lateritic weathering[C]//Society of Economic Geologists. One Hundredth Anniversary Volume, 681~722.
- Fu Wei, Niu Hujie, Huang Xiaorong, *et al.* 2013. Diversified genesis of the laterite nickel deposits: A comparative study based on the global scale[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(6): 832~849(in Chinese with English abstract).
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 477~484(in Chinese with English abstract).
- Garnit H, Kraemer D, Bouhlel S, *et al.* 2020. Manganese ores in Tunisia: Genetic constraints from trace element geochemistry and mineralogy[J]. *Ore Geology Reviews*, 120: 103451.
- González F J, Somoza L, Hein J R, *et al.* 2016. Phosphorites, co-rich Mn nodules, and Fe-Mn crusts from Galicia bank, NE Atlantic: Reflections of Cenozoic tectonics and paleoceanography[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(2): 346~374.
- Guan Y, Sun X M, Ren Y Z, *et al.* 2017. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea [J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 206~227.
- Hein J R, Koschinsky A and Kuhn T. 2020. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1: 158~169.

- Jiang Mingyu, Hu Yihao, Yu Xinke, *et al.* 2020. Advances in research on biological mineralization process of marine ferromanganese nodules [J]. *Marine Sciences*, 44(7): 156~164 (in Chinese with English abstract).
- Lambiv Dzemua G, Gleeson S A and Schofield P F. 2013. Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon[J]. *Mineralium Deposita*, 48(2): 155~171.
- Liu Fan, Tan Wenfeng and Wang Yijun. 2002. Types of Mn oxide minerals in SSols relationship between their types and soil environment conditions[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 33(3): 175~180 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xufeng, Ren Yufeng, Wei Cheng, *et al.* 2019. Geochemistry and implications of the Mid-Jurassic basalts on eastern margin of the Gaoligong tectonic zone, western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(6): 1757~1772 (in Chinese with English abstract).
- Madondo J, Canet C, González-Partida E, *et al.* 2021. Geochemical evidence for a multi-source origin of manganese in the Montaña de Manganeso deposit, central Mexico[J]. *Geochemistry*, 81(4): 125789.
- Maksimov S O and Safronov P P. 2018. Geochemical features and genesis of continental cobalt-rich ferromanganese crusts[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 59(7): 745~762.
- Manceau A, Llorca S and Calas G. 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(1): 105~113.
- Ostwald J. 1992. Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian continent[J]. *Economic Geology*, 87(5): 1237~1252.
- Peng Dong, Lin Li, Wang Quanwei, *et al.* 2011. The discovery of manganese nodules in Garze-Litang suture zone[J]. *Geology in China*, 38(2): 442~450 (in Chinese with English abstract).
- Pitzalis E, Fulignati P, Lezzerini M, *et al.* 2019. Origin of volcanic-hosted Mn-oxide mineralization from San Pietro island (SW Sardinia, Italy): An integrated geochemical, mineralogical and isotopic study[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 204: 206~223.
- Qi X X, Wei C, Zhang C, *et al.* 2019. Southward extension of the Bangonghu-Nujiang suture: Evidence from Early Cretaceous intermediate and felsic magmatism in the Gaoligong orogen, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 175: 1~25.
- Qi Xuexiang, Shen Hui, Wei Cheng, *et al.* 2021. Longlin-Ruili subduction-accretionary complex belt in the southeastern Gaoligong orogen, and its relationship with the evolution of the Meso-Tethyan Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(10): 3067~3094 (in Chinese with English abstract).
- Ren Y F, Qi X X, Wei C, *et al.* 2023. Origin and tectonic setting of Cretaceous ophiolites in the Gaoligong tectonic belt, SW China: Implications for the tectonic evolution of the Bangonghu-Nujiang Meso-Tethys[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 254: 105743.
- Roqué-Rosell J, Mosselmans J F W, Proenza J A, *et al.* 2010. Sorption of Ni by “lithiophorite-asbolane” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba[J]. *Chemical Geology*, 275(1~2): 9~18.
- Saini-Eidukat B, Maroza D, Blake R, *et al.* 1993. Implications of rock mineralogy and texture on the feasibility of in situ leach mining of Mn-bearing iron formations of central Minnesota, U. S. A [J]. *Applied Geochemistry*, 8(1): 37~49.
- Sang Longkang and Ma Changqian. 2012. *Petrology* (2nd edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 373~378 (in Chinese).
- Sinisi R, Mameli P, Mongelli G, *et al.* 2012. Different Mn-ores in a continental arc setting: Geochemical and mineralogical evidences from Tertiary deposits of Sardinia (Italy) [J]. *Ore Geology Reviews*, 47: 110~125.
- Shah M T and Moon C J. 2007. Manganese and ferromanganese ores from different tectonic settings in the NW Himalayas, Pakistan[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29(2~3): 455~465.
- Tan Min and Zhan Wudi. 1990. Preliminary evidences of the Santaishan ophiolites in the Nujiang fault zone, Yunnan[J]. *Geologic Investigation*, (3): 91~96 (in Chinese).
- Tan Wenfeng, Liu Fan and Li Xueyuan. 2004. Characteristics of band structure in iron-manganese nodules from yellow-brown soil in Wuhan [J]. *Quaternary Sciences*, 24(2): 198~202, 246 (in Chinese with English abstract).
- Tian Ju, Xu Jishang, Li Guangxue, *et al.* 2019. Mineral and geochemical characteristics and genesis of polymetallic nodules in the southern margin of the Yap trench[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 49(8): 75~84 (in Chinese with English abstract).
- Wagner G H, König R H, Vogelpohl S, *et al.* 1979. Base metals and other minor elements in the manganese deposits of west-central Arkansas[J]. *Chemical Geology*, 27(4): 309~327.
- Wang Yan, Zhong Hong, Cao Yonghua, *et al.* 2020. Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3825~3838 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yixuan, Wang Genhou, Yuan Guoli, *et al.* 2018. Tectonic genesis of the Santaishan peridotite in western Yunnan and its geological significance: Evidence from geology, mineralogy and petrogeochemistry [J]. *Earth Science Frontiers*, 25(1): 138~156 (in Chinese with English abstract).
- Yang Qijun, Xu Yigang, Huang Xiaolong, *et al.* 2006. Geochronology and geochemistry of granites in the Gaoligong tectonic belt, western Yunnan: Tectonic implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(4): 817~834 (in Chinese with English abstract).

- Yang Qijun, Xu Yigang, Huang Xiaolong, *et al.* 2009. Geochronology and geochemistry of granites in the Tengliang area, western Yunnan: Tectonic implication[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(5): 1 092~1 104(in Chinese with English abstract).
- Yin Fuguang, Zhang Hu, Huang Yong, *et al.* 2012. Advances in the basic geological survey along Dali-Ruili section of Fanya railway, western Yunnan Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 31(2): 218~226 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liyang. 2023. Origin and depositional environment of cherts and their application in reconstructing ocean plate stratigraphy[J]. *Advances in Earth Science*, 38(5): 453~469(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qi, Zhou Dejin, Zhao Dasheng, *et al.* 1996. Wilson cycle of the paleo-Tethyan orogenic belt in western Yunnan: Record of magmatism and discussion on mantle processes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 12(1): 17~28(in Chinese with English abstract).
- Zhao Guangtao, He Yuyang, Chen Chun, *et al.* 2011. Comparison of the mineral and geochemistry characteristics between co-rich crusts and ferromanganese nodules from the Pacific Ocean[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 41(5): 85~93(in Chinese with English abstract).
- Zhong Dalai. 1998. Paleo-Tethys Orogen in Western Yunnan and Sichuan [M]. Beijing: Science Press, 1~231(in Chinese).
- Zhong Y, Chen Z, González F J, *et al.* 2017. Composition and genesis of ferromanganese deposits from the northern South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 138: 110~128.
- Zhou Huaiyang, Zhu Qikuan, Ji Fuwu, *et al.* 2020. Discoveries about seamounts in deep basin of South China Sea[J]. *Science & Technology Review*, 38(18): 83~88(in Chinese with English abstract).
- Zhou Meifu, Li Xinxu, Wang Chaowang, *et al.* 2020. The genesis of regolith-hosted rare earth element and scandium deposits: Current understanding and outlook to future prospecting[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 809~3 824(in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 储著银, 王伟, 陈福坤, 等. 2009. 云南潞西三台山超镁铁岩体 Os-Nd-Pb-Sr 同位素特征及地质意义[J]. *岩石学报*, 25(12): 3 221~3 228.
- 付伟, 牛虎杰, 黄小荣, 等. 2013. 红土型镍矿床成因的多样性: 基于全球尺度的对比研究[J]. *地质学报*, 87(6): 832~849.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 477~484.
- 姜明玉, 胡艺豪, 于心科, 等. 2020. 大洋铁锰结核的微生物成矿过程及其研究进展[J]. *海洋科学*, 44(7): 156~164.
- 刘凡, 谭文峰, 王贻俊. 2002. 土壤中氧化锰矿物的类型及其与土壤环境条件的关系[J]. *土壤通报*, 33(3): 175~180.
- 刘旭峰, 任玉峰, 韦诚, 等. 2019. 滇西高黎贡构造带东缘中侏罗世玄武岩岩石地球化学特征及其构造意义[J]. *岩石学报*, 35(6): 1 757~1 772.
- 彭东, 林丽, 王全伟, 等. 2011. 甘孜—理塘结合带锰结核的发现及其地质意义[J]. *中国地质*, 38(2): 442~450.
- 戚学祥, 沈辉, 韦诚, 等. 2021. 高黎贡东南缘龙陵—瑞丽俯冲增生杂岩带与中特提斯洋演化[J]. *岩石学报*, 37(10): 3 067~3 094.
- 桑隆康, 马昌前. 2012. *岩石学(第2版)* [M]. 北京: 地质出版社, 373~378.
- 四川省地质调查院. 2012. 1:50 000 清河街幅、镇安街幅、龙陵县幅、龙新幅地质调查报告[R].
- 谭敏, 詹五弟. 1990. 云南怒江带三台山蛇绿岩带的初证[J]. *地质探索*, (3): 91~96.
- 谭文峰, 刘凡, 李学垣. 2004. 武汉黄棕壤中铁锰结核的环带构造、元素富集特点与环境变化意义[J]. *第四纪研究*, 24(2): 198~202, 246.
- 田举, 徐继尚, 李广雪, 等. 2019. 雅浦海沟南缘铁锰结核矿物与地球化学特征及其成因研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 49(8): 75~84.
- 王焰, 钟宏, 曹勇华, 等. 2020. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制[J]. *科学通报*, 65(33): 3 825~3 838.
- 王奕萱, 王根厚, 袁国礼, 等. 2018. 滇西三台山地幔橄榄岩的成因及其构造意义: 来自地质学、矿物学和岩石地球化学的证据[J]. *地质前缘*, 25(1): 138~156.
- 杨启军, 徐义刚, 黄小龙, 等. 2006. 高黎贡构造带花岗岩的年代学和地球化学及其构造意义[J]. *岩石学报*, 22(4): 817~834.
- 杨启军, 徐义刚, 黄小龙, 等. 2009. 滇西腾冲—梁河地区花岗岩的年代学、地球化学及其构造意义[J]. *岩石学报*, 25(5): 1 092~1 104.
- 尹福光, 张虎, 黄勇, 等. 2012. 泛亚铁路滇西大理至瑞丽段基础地质综合调查进展[J]. *地质通报*, 31(S1): 218~226.
- 云南省地质调查院. 2008. 1:250 000 腾冲县幅、潞西幅区域地质调查报告[R].
- 张立杨. 2023. 硅质岩的成因与沉积环境及其在重建洋板块地层中的应用[J]. *地球科学进展*, 38(5): 453~469.
- 张旗, 周德进, 赵大升, 等. 1996. 滇西古特提斯造山带的威尔逊旋回: 岩浆活动记录和深部过程讨论[J]. *岩石学报*, 12(1): 17~28.
- 赵广涛, 何雨畅, 陈淳, 等. 2011. 太平洋铁锰结核与富Co结壳的矿物地球化学比较研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 41(5): 85~93.
- 钟大赉. 1998. 滇川西部古特提斯造山带[M]. 北京: 科学出版社, 1~231.
- 周怀阳, 朱启宽, 季福武, 等. 2020. 南海深水海山上的新发现[J]. *科技导报*, 38(18): 83~88.
- 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 等. 2020. 风化壳型稀土和钽矿床成矿过程的研究进展和展望[J]. *科学通报*, 65(33): 3 809~3 824.