

## 内蒙古额仁陶勒盖银矿床锰矿物的矿物学初步研究

吕志成<sup>1,2</sup>, 张培萍<sup>2</sup>, 段国正<sup>2</sup>, 郝立波<sup>2</sup>, 董广华<sup>2</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 吉林大学地球探测与信息技术学院, 吉林 长春 130026



**【摘要】** 额仁陶勒盖银矿床出现的锰矿物主要为软锰矿、水锰矿、六方锰矿、锰铅矿、锰钾矿、菱锰矿、铁菱锰矿及锰方解石。银主要以独立矿物和离子吸附状态的形式赋存于地表锰铅矿和锰钾矿中;而软锰矿、六方锰矿、锰铅矿、锰钾矿等锰的氧化物和锰的氢氧化物是原生锰碳酸盐矿物的氧化分解而形成的,而水锰矿可能为热液形成;菱锰矿等原生锰的碳酸盐类矿物形成于后期热液阶段。

**【关键词】** 锰矿物;矿物学;额仁陶勒盖银矿床

中图分类号:P618.52 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2002)01-0001-05

锰矿物是额仁陶勒盖大型锰银型矿床重要的组成矿物。它们主要以氧化物、氢氧化物和锰的碳酸盐形式广泛出现。在矿区范围内,锰的氧化物、氢氧化物矿物主要出露在地表,构成区内重要的富银锰型矿体。虽然一些钻孔(如 ZK78)在垂深 150 m 左右亦见有锰的氧化物和氢氧化物矿物的出现,但规模较小,不能单独圈出有意义的工业银矿体。锰的碳酸盐类矿物主要出现在矿区深部,与银的硫化物或硫酸盐类矿物相共(伴)生。由于地表锰银型矿石锰、银品位较高,具有易开采、经济价值高的特点。因此,查明锰的氧化物及锰的氢氧化物的矿物组成、成因及银在其中的分布和赋存状态,可对矿区深部找矿勘

探及矿石的合理选冶和综合利用提供重要的依据;而对与银的硫化物或硫酸盐类矿物相共(伴)生的锰的碳酸盐类矿物的研究,无疑可对该矿床的成因研究提供重要的约束条件。本文以锰矿物的矿物学研究为基础,初步查明了银在锰矿物中的分布及赋存状态,并结合包体测温资料 and 同位素资料,探讨了锰矿物的成因。

### 1 锰矿物的产状特征及矿物种类

通过对锰矿物的红外光谱鉴定(图 1,2)、X 射线衍射分析、电子探针分析和扫描电镜观察,共发现

收稿日期:2001-06-10; 改回日期:2001-07-12

基金项目:原地矿部定向基金项目(地科定:95-01);国家攀登计划预选项目(95 预-39)

作者简介:吕志成,男,35岁,博士,副教授,地球化学专业,研究方向:矿床地球化学、岩石地球化学。

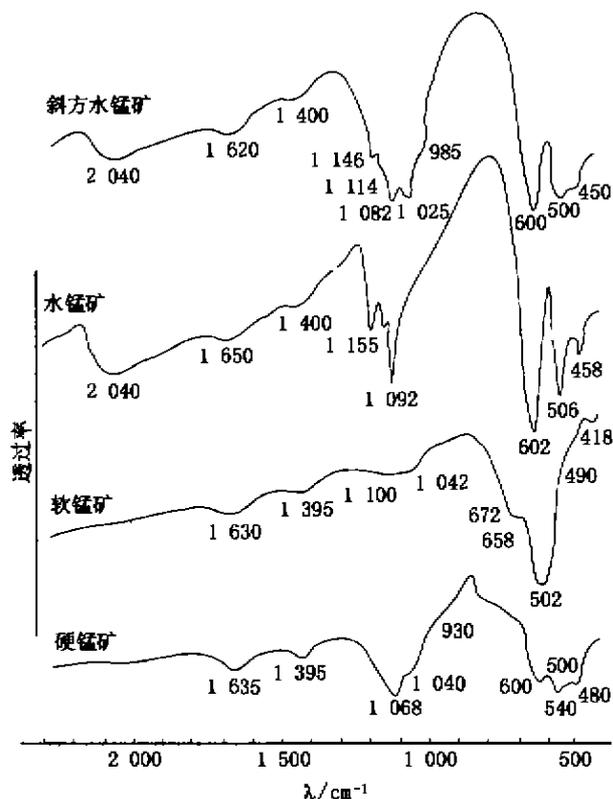


图1 锰矿物的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of manganese minerals

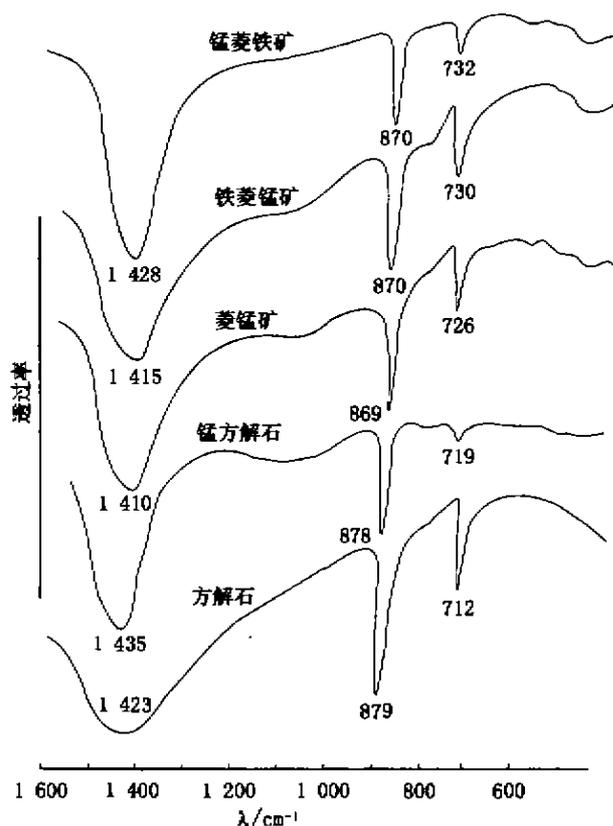


图2 锰碳酸盐类矿物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of manganese calcite minerals

了多种锰的矿物,它们分别为:

### 1.1 软锰矿( $\beta$ - $MnO_2$ )

软锰矿是矿区内重要的锰矿物,有多个世代,它们有的交代了石英,有的被石英穿切,有的交代了菱锰矿或蔷薇辉石呈簇丛状假象。多呈板柱状、针柱状,光灰色,光泽较强。反光镜下为自形的板柱状或柱状晶形,反射色白色略带黄色色调,双反射明显,强非均质,无内反射现象。实测反射率为33.5%~33.8%,显微压入硬度为 $VHN_{100} = 554 \text{ kg/mm}^2 \sim 987 \text{ kg/mm}^2$ ,化学分析证明(表1)软锰矿中含银较低,仅为 $20.18 \times 10^{-6}$ 。

### 1.2 水锰矿[ $\gamma$ - $MnO(OH)$ ]

出现于矿区深部钻孔中。水锰矿在光片中呈灰色—白色,交代了菱锰矿,呈簇丛状假象集合体。X衍射谱线为:0.340 nm(78),0.263 nm(44),0.241 nm(61),0.167 nm(100)等。地表见到的水锰矿呈柱状、细粒状集合体分布于石英脉的晶洞中,水锰矿较好的晶形及产状特点表明它们可能为低温浅成热液条件下形成。单矿物分析表明(表1),其含银较低,仅为 $2.69 \times 10^{-6}$ 。

表1 锰矿物银的分析结果

Table 1 The silver content in manganese minerals

样号	矿物名称	$w(\text{Ag})/10^{-6}$
ZK7070-1	硬锰矿	269.69
ZK70402-7	硬锰矿	5.33
ZK3601-b6	硬锰矿	52.03
ZK3202-17	锰钾矿	39.02
ZK3601-b3	水锰矿	2.69
QJ32-2	锰钾矿	657.57
ZK3203-26	硬锰矿	52.92
TC32-1b	软锰矿	20.18
TC0-1	硬锰矿	480.74
ZK70402-14	硬锰矿	33.72
ZK6402-23	硬锰矿	393.18
TC36-1	硬锰矿	816.98
ZK3604b3	锰菱铁矿	1.15
ZK3205b4	菱锰矿	17.74
ZK3204-14	菱锰矿	97.01
ZK70403	铁菱锰矿	4.22
ZK3204-7	菱锰矿	30.18
ZK70402	铁菱锰矿	5.05
ZK3602b	铁菱锰矿	32.68
ZK3205b6	锰菱铁矿	4.48

注:样品由长春科技大学分析测试中心完成

### 1.3 六方锰矿[ $Mn(O,OH)_2$ ]

含量极少,呈柱状或板柱状见于地表。

### 1.4 锰铅矿[ $Pb(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$ ]

含量少,但普遍出现。电子探针和X射线粉晶分析均证明该矿物的出现。主要呈致密块状,有时与软锰矿呈环带交替出现。扫描电镜分析结果显示该矿物Pb的X射线面分布与锰矿物一致,从而更加确定了锰铅矿的存在。

### 1.5 锰钾矿 $[K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_3O_{15}]$

X射线除与软锰矿、锰铅矿重叠谱线外,其特征线有0.692 nm~0.694 nm和0.492 nm~0.494 nm。电子探针分析结果表明 $K_2O$ 的质量分数为2.70%~4.27%。该矿物是锰银型矿石的主要锰矿物组成之一,多呈葡萄状、块状、同心层状产出。显微镜下有的呈细晶针状集合体,有的呈致密块状产出。银在产于地表的锰钾矿中含量较高,而深部钻孔中出现的锰钾矿中含银较低(表1)。

### 1.6 硬锰矿 $(BaMn^{2+}Mn_9^{4+}O_{20} \cdot 3H_2O)$

为本区主要的矿石矿物,多呈葡萄状、块状、同心层状产出。有的呈致密块状产出。镜下与锰铅矿

和锰钾矿特征相似,主要根据红外光谱特征鉴定。结晶者为灰白色,双反射明显,强非均质,未见内反射现象,实测反射率为28.4%~29.8%。显微压入硬度 $VHN_{130}=878 \text{ kg/mm}^2$ 。银在其中的含量极不稳定,总体上产于地表的硬锰矿含银较深部钻孔中出现的硬锰矿高(表1)。

### 1.7 锰的碳酸盐类矿物

经红外光谱鉴定(图2),该类矿物主要有菱锰矿、铁菱锰矿、锰方解石等。主要出现在硫化物型矿石中,自形、他形晶,粗粒、微细粒均有分布。锰的碳酸盐类矿物其总体含银量较低(表2),且无明显变化规律,个别样品含银较高,系其所包含的独立银矿

表2 锰矿物电子探针分析结果,  $w(B)/\%$

Table 2 Quantitative electron microprobe analysis of manganese minerals (in percentage)

样号	矿物名称	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	FeO	SrO	BaO	总量
ZK7002-b2	锰钾矿	1.42	0.07	0.27	0.09	4.20	0.31	0.18	87.55	0.28	1.35		95.72
ZK7002-b3-1	锰钾矿	1.14	0.15	0.16	0.20	3.81	0.41	0.16	89.40	0.30	0.91	1.33	97.97
ZK7002-b3-2	锰钾矿	0.67	0.14	0.45	0.59	3.08	0.33	0.36	76.40	9.77	1.01	2.07	94.87
ZK7002-b4-1	锰钾矿	1.30		0.17	0.14	2.70	0.47	0.29	86.39	0.01	1.68	0.06	93.41
ZK7002-b4-2	锰钾矿	1.08	0.06	0.45	0.21	4.27	0.28	0.22	89.74		1.35		97.66
d17-1	锰钾矿	1.15	0.02	0.53	0.40	2.90	0.33	0.37	88.51	0.59	0.93	0.08	95.61
d17-2	软锰矿	0.35	0.07	0.17	0.70	0.27	0.34	0.47	95.97		0.23	0.18	98.75

中国地质大学(北京)电子探针实验室测定

物(如自然银等)包裹体引起。

## 2 银在锰矿物中的赋存状态

由表1各种锰矿物的含银性分析可知,银主要在锰钾矿、锰铅矿及硬锰矿中含量较高,而在软锰矿、斜方水锰矿及锰的碳酸盐类矿物中含量较低。因此,银在锰矿物中的赋存状态问题实质上是银在锰铅矿和锰钾矿中的赋存状态问题。

### 2.1 独立矿物

通过光片观察、人工重矿物鉴定和电子探针成分分析,在锰钾矿和锰铅矿中,发现了自然银、金银矿、溴银矿、碘银矿、角银矿、螺硫银矿、硒银矿和辉硒银矿共8种银的独立矿物(表3)。上述结果表明,独立银矿物是锰矿物中银的主要赋存状态。

### 2.2 离子吸附状态

通过电镜面扫描发现银在锰铅矿、锰钾矿和硬锰矿中的分布均呈均匀分布,说明银在其中的分布有两种可能性,即离子吸附状态和类质同像形式。首先我们讨论一下银在锰矿物中类质同像形式出现的可能性。

Ag和Mn是属于电价不同、离子半径相差较大的两个元素<sup>[1]</sup>,这样的两个地球化学性质截然不同的元素是很难进行类质同像替换的,在锰矿物中的银电子探针线扫描曲线和锰的线扫描曲线表明它们

之间不存在任何线性关系,从而证实了在锰矿物中银、锰之间的不可替代性。

在锰钾矿和锰铅矿中,由于K、Pb和Ag的地球化学性质极其相近,在理论上,它们可以发生部分类质同像替换<sup>[1]</sup>。但是电子探针线扫描曲线表明,在锰钾矿中,银的线扫描曲线与钾的线扫描曲线有的地方同步,有的地方相反。这说明银在锰钾矿中的分布与钾的分布并不一致,即两者之间无类质同像替换或很少。另外,化学分析结果亦表明钾、银之间无相关性,也说明了它们之间类质同像替换的可能性很小。

在锰铅矿中,Pb可以部分或全部地取代Ag,但由于电价的不平衡性,在银替代铅时必须有三价的As、Sb、Bi等离子进行电价补偿<sup>[1]</sup>,在锰铅矿的电子探针分析中未发现高含量的As、Sb、Bi,同时在锰铅矿中银的电子探针线扫描曲线与铅的电子探针线扫描曲线无任何相关关系。说明在锰铅矿中银锰之间类质同像替换的可能性较小。

总之,本次研究表明虽然银和锰矿物中的其他元素具有类质同像的可能性,但它们之间的替换比例很小,同时也未发现类似于硫铋银矿、黑银锰矿等锰银独立矿物。这可能从另一个侧面反映了在锰矿物中呈均匀分布的银最可能的存在形式是离子吸附状态。

为了进一步证实锰矿物中存在着离子吸附状态

的银离子,笔者曾对磨碎到 200 目的硬锰矿用氯水 (6 mol/L) 浸取银离子<sup>[2]</sup>,使其呈银氨络离子而进入

溶液,实验浸取时间为 96 h。浸取实验结果表明,在含银为  $1.041.08 \times 10^{-6}$  的锰矿物中,氨水浸取出的

表 3 银矿物电子探针定量分析, w(B)/%

Table 3 Quantitative electron microprobe analysis of silver minerals (in percentage)

矿物名称	Au	Ag	Cu	Fe	Zn	As	Sb	Se	S	Cl	Br	I	Mn	总量
自然银	0.44	99.40	0.24	0.11	0.36	0.11	0.18	0.08	0.03					100.85
		100.00												100.85
银金矿	48.52	50.97	1.49											100.10
	44.34	54.54	0.33											100.78
	45.27	50.21	0.21											99.21
角银矿		65.86								24.91	7.90			98.69
		68.90								13.49	16.95			99.67
		69.16								30.85				99.34
		71.04								28.96				100.01
		76.28	0.10	0.36		0.06	0.01	0.10		23.19				100.00
溴银矿		75.33		0.02	0.43	0.01	0.05			26.16				100.00
		56.23								2.22	39.09			97.54
		57.25	0.25	0.36	0.23	0.07	0.14	0.04	0.08		41.92			100.35
碘银矿		45.58										54.62		100.00
		46.84	0.34	0.02	0.27	0.14	0.12	0.08	0.03			51.02		98.87
		47.76			0.43	0.01	0.05					51.61		99.86
		46.74	0.07	0.03	0.11	0.03	0.05	0.02	0.01			52.63		99.68
		45.30	0.01	0.12		0.03						54.04		99.50
		49.21										50.79		100.00
		48.14										51.86		100.00
螺硫银矿		47.11		0.86								52.03		100.00
		57.31										42.05		99.36
		0.09	84.46	1.47						12.77				100.79
		0.10	87.01	1.17					0.044	10.53				98.81
		0.11	87.88	1.46					0.051	10.37				99.82
		0.12	86.63	2.41					0.06	11.49				100.65
		0.12	86.17	1.47					0.04	13.64				101.44
		0.43	82.93	2.95						13.82				100.13
硒银矿	0.81	81.24	3.12					0.17	15.23					100.40
辉银矿		71.11		0.62				25.08	0.11			1.36		98.28
辉银矿		69.87	5.85					17.13	6.96					99.81

注:由中国地质大学(北京)、北京理化测试中心电子探针室完成

银离子平均值为  $18.92 \times 10^{-6}$ , 占样品中总银含量的 1.6%。因此,我们认为,在锰矿物中电镜面扫描呈均匀分布的银是以离子吸附状态而存在的。

### 3 锰矿物的成因探讨

为查明锰矿物的成因,对几种不同产状锰矿物进行了爆裂法温度测定(表 4)和氧同位素测定(表 5)。由表 5 可知,锰的氧化物和氢氧化合物类矿物  $\delta^{18}\text{O}$  变化于  $-3.09\%$  ~  $-9.344\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  同位素比值与我国东南沿海大气降水  $\delta^{18}\text{O}$  值较为接近<sup>[3]</sup>,爆裂法测温无温度显示,反映了它们在地表常温常压下,在大气降水体系中深部菱锰矿等锰的碳酸盐类原生矿物次生氧化分解而形成的。部分结晶较好的水锰矿可能是从浅成热液中沉淀形成的。菱锰矿爆裂法温度为  $320\text{C} \sim 380\text{C}$ , 平均值为  $355.6\text{C}$ , 与石英包裹体的均一温度<sup>[4]</sup>(平均值为  $294\text{C}$ ) 基本接近,反映了银矿床形成于中温的条件下。菱锰矿的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-5.8\%$ , 位于陆相火山岩中菱锰矿  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范

表 4 锰矿物爆裂法温度测定结果

Table 4 The temperature of manganese minerals measured by inclusion thermometry

样号	矿物名称	温度/℃
ZK3601b4	硬锰矿	无
TC24-1	硬锰矿	无
TC3-1	硬锰矿	无
TC36-1	硬锰矿	无
ZK3203-2B(120 m)	硬锰矿	无
ZK70701-1(100 m)	硬锰矿	无
ZK3202-17(170 m)	硬锰矿	无
QJ32-3(120)	硬锰矿	无
ZK70402-7(119 m)	硬锰矿	无
TC0-1	硬锰矿	无
ZK70402-2(133 m)	菱锰矿	380
ZK3604b3(400 m)	菱锰矿	350
ZK70402-14	菱锰矿	320
QJ32-3	菱锰矿	360
ZK3601B6	菱锰矿	375
ZK3205B4(386 m)	菱锰矿	340
ZK70403	菱锰矿	360
ZK70403-7(330 m)	菱锰矿	360

注:由沈阳地质研究所测定

围内 ( $-3\%$  ~  $-9.5\%$ )<sup>[3]</sup>, 接近于上地幔碳同位素组成, 而明显区别于海相碳酸盐岩石的碳同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C} = -0.94\%$  ~  $+2.62\%$ )<sup>[3]</sup>, 表明菱锰矿中碳可能来自深部而与岩浆作用有关。菱锰矿的

表5 锰矿物的同位素分析结果  
Table 5 The isotope composition of the manganese minerals

矿物	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{P.L.6}}/\text{‰}$	$N^{87}\text{Sr}/N^{86}\text{Sr}$
TC24-I 硬锰矿(地表氧化带)	-5.306		
ZK70402-7 硬锰矿(深部)	-3.039		
ZK3601 软锰矿 (呈脉状充填于硬锰矿中)	-9.344		
菱锰矿 <sup>*</sup>	+17.4	-5.8	0.709 62

注:据白鸽等,引自文献[6]

$\delta^{18}\text{O}$  为 +17.4‰, 与中酸性岩浆岩的  $\delta^{18}\text{O}$  较为一致, 反映了菱锰矿中的氧可能来自于岩浆体系。菱锰矿  $N^{87}\text{Sr}/N^{86}\text{Sr}$  为 0.709 62, 较蒙古东南部大型岩浆热液型稀土矿床中碳酸盐的  $N^{87}\text{Sr}/N^{86}\text{Sr}$  值 (0.705 40) 明显偏高<sup>[5]</sup>, 反映了成矿热液中壳源流

体的贡献较大。

## 4 结 论

额仁陶勒盖银矿床出现的锰矿物主要为软锰矿、水锰矿、六方锰矿、锰铅矿、锰钾矿、菱锰矿、铁菱锰矿及锰方解石。银主要以独立矿物和离子吸附状态的形式赋存于地表锰铅矿和锰钾矿中; 而软锰矿、六方锰矿、锰铅矿、锰钾矿等锰的氧化物和锰的氢氧化物是原生锰碳酸盐矿物的氧化分解而形成的, 而水锰矿可能为热液形成; 菱锰矿等原生锰的碳酸盐类矿物形成于后期热液阶段。

## 参考文献

- [1] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 193-196, 113-115.
- [2] 吕志成. 内蒙古自治区新巴尔虎右旗额仁陶勒盖银矿床地质地球化学特征及矿床成因模式[D]. 长春: 长春地质学院, 1992.
- [3] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 143-217.
- [4] 吕志成, 张培萍, 刘丛强, 等. 额仁陶勒盖银矿床银矿物的矿物学特征及形成条件[J]. 地质地球化学, 2000, 28(3): 41-47.
- [5] 吴良土. 蒙古东南部中生代碱性岩浆活动与成矿[J]. 地质地球化学, 1998, 26(2): 97-102.
- [6] 白鸽, 吴澄宇, 徐磊明. 内蒙古额仁陶勒盖银矿工作情况通报[R]. 1991.

## STUDY ON MANGANESE MINERALS OF E'RENTOLEGAI SILVER DEPOSIT

Lü Zhi-cheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Pai-ping<sup>2</sup>, DUAN Guo-zheng<sup>2</sup>  
HAO Li-bo<sup>2</sup>, DONG Guang-hua<sup>2</sup>

{ 1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;  
2. Jilin University, Changchun 130026, China }

**Abstract:** Pyrolusite, cryptomelane, coronadite, psilomelane, nsutite manganese spar, manganite and manganocalcite were found in the E'rentolegai silver deposit. Silver occurred in form of minerals in the cryptomelane, coronadite, psilomelane with minor silver absorbed in the manganese minerals. The manganese oxides and the manganese hydroxides were formed in the process of manganese calcite decomposition and the nsutite was probably crystallized in the hydrothermal system. Manganite and manganocalcite were crystallized in later hydrothermal stage.

**Key words:** manganese minerals; mineralogy; E'rentolegai silver deposit

ISSN 1001-6872(2002)01-0001-05; CODEN: KUYAEZ

**Synopsis of the first author:** Lu Zhicheng, male, 35 years old, Doctor of petrology and mineralogy with Changchun University of Science and Technology. Now he is engaged in postdoctor research on petrology, mineralogy and geochemistry in Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences.