

文章编号:1000-4734(2007)03-0366-06

个旧锰结核矿床地质地球化学与成因初步研究

张宝贵,张忠,胡静,符亚洲,刘世荣

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002)

摘要:个旧锰结核矿床产在锡石-多金属硫化物矿田顶部的第四系砂锡矿之中。从矿床地质产状、化学组成、微量元素、稀土元素、矿物组合等方面进行了讨论,认为个旧锰结核属于异地海相成因,后经搬运沉积在第四系砂锡矿之中;与中太平洋海山 CAD19 锰结核的物质组成和微量元素进行对比,表明个旧和 CAD19 锰结核有相类似的稀土模式,相对富集轻稀土,并出现明显的 Eu 负异常和 Ce 的正异常。

关键词:锰结核矿床;锰结核成因;锡石-多金属矿床;地质地球化学;云南个旧

中图分类号:P618.3201 **文献标识码:**A

作者简介:张宝贵,男,1935年生,研究员,从事矿床地球化学研究。

锰结核,特别是大洋锰结核,含有 Fe、Mn、Co、Ni、Pb、Zn、REE、PGE 等几十种可利用的主要和微量元素^[1-5]。大洋锰结核中各种金属资源分别相当于陆地矿山总储量的几十倍,几百倍,乃至几千倍^[2,6]。随着陆地矿产资源日趋殆尽的今天,人们在重视和利用现代海洋和湖泊中锰结核资源的同时,自然也注意到陆地上赋存的锰结核地质地球化学和成因研究,本文就是其例。

1 地质产状

个旧锰结核矿床产在云南省个旧锡矿田顶部第四系中,其中包括马拉格、松树脚、高松、老厂、双竹和卡房等矿田^[7]。第四系残坡积和洪冲积层,特别是残坡积粘土层为锰结核主要赋存层。现以个旧黄茅山砂锡矿中锰结核产出地质条件为例予以讨论。由于黄茅山残坡积粘土层岩性和含锡品位不同将其分为上部砂质粘土层和下部致密粘土层^[8]。上部砂质粘土层:由棕红色、褐色和黄褐色疏松的砂质粘土,锰结核和褐铁矿团块组成。呈砂粒状结构,含水较少,粘性小。含直径 1~10 mm 的锰结核和直径 1~15 mm 的褐铁矿团块,它们占上部砂质粘土层的 3%~20%,含锡品位

0.04%~0.02%,矿层厚度 6~20 m;下部致密粘土层:直接与下伏的三叠系白云岩接触,由黄色、棕色、棕黄色、灰色和黑色致密粘土,褐铁矿,赤铁矿,锰结核和石英等组成。呈致密细粒结构,含水较多,粘性强,有滑感。矿层厚度一般为 1~10 m,个别可达 30~40 m。

下部致密粘土层又可分为上下层即上部黄色粘土层和下部残积层:上部黄色粘土层为致密粘土层,粘性较强,可塑性大,含有直径 1~10 mm 的锰结核和褐铁矿团块分别占上部黄色粘土层的 5%~10%和 1%~5%,含锡品位 0.2%~0.35%;下部残积层,含褐铁矿,土状赤铁矿较多,含少量围岩碎屑,锰结核和粘土等,含锡品位 0.5%~0.8%,个别达 1%。

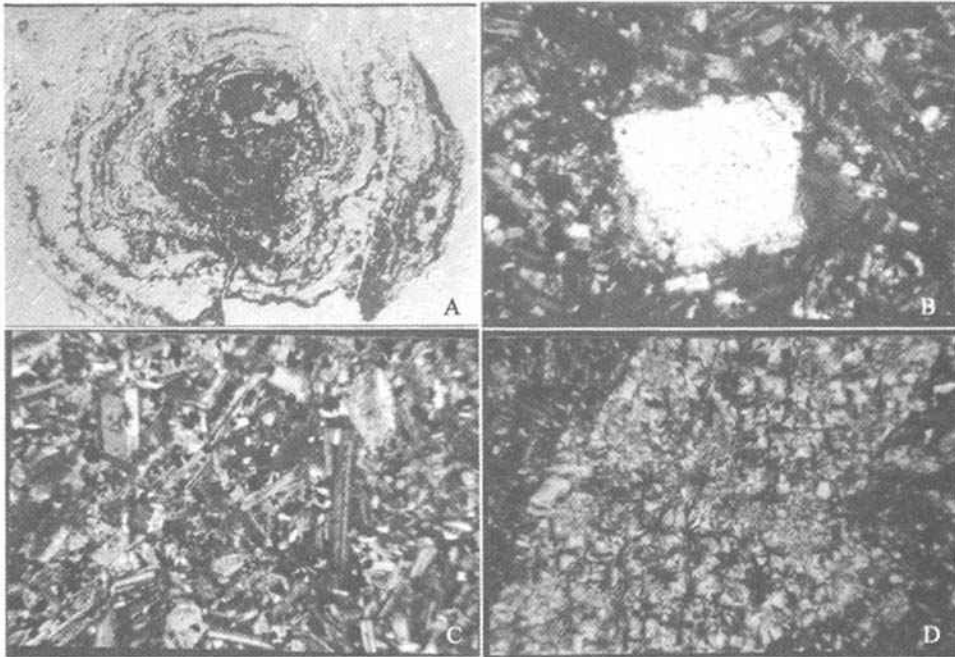
赋矿层中锰结核多呈圆形和浑圆形,粒径多在 1~10 mm,个别可达 15 mm。光薄片可见锰结核呈圆形,椭圆形和不规则的环带状构造(图 1a),细粒和致密状结构。锰结核主要矿物组成为铁锰氧化物和氢氧化物如四方锰矿,羟锰矿,赤铁矿和针铁矿等,次为粘土矿物和少量碎屑矿物如伊利石,高岭石,石英,白云石,长石,金红石和锐钛矿等。个旧锰结核与中太平洋海山锰结核(CAD19)相比在矿物组成,微量元素和结构构造等方面有很多相似之处。不同的是在(CAD19)样品锰结核普遍含有各类岩矿石碎屑如磷块岩和玄武岩碎屑(图 1b-d)包裹在锰结核中心,铁锰矿物

收稿日期:2007-07-10

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:40372047)

依此沉积成核。但在个旧锰结核中见不到任何岩矿碎屑为之成核,反映出二地锰结核成核环境有所不同。关于个旧锰结核成因其说不一,多数人持风化淋滤成因,亦有人认为冰川漂砾成因^[9]。

现今个旧锰结核虽与砂锡矿,褐铁矿,赤铁矿和锰土等共存于相同层位,但其成因与它们迥然不同。研究表明,个旧锰结核属海相沉积成因,后经搬运沉积在第四系砂矿层中。



A.个旧锰结核环带状构造(薄片,×15) B.CAD19 锰结核中磷块岩岩屑(薄片,×50)
C.CAD19 锰结核中内长岩岩屑矿物(薄片,×50) D.CAD19 锰结核中阳起石化玄武岩岩屑(薄片,×50)

图1 锰结核和岩屑结构

Fig. 1. Fabric of manganese nodule and detritus.

2 化学成分

个旧锰结核主要由含水的铁锰氧化物和氢氧化物组成,次为粘土类矿物。它们化学成分($w_B/\%$): MnO 27.03; Fe₂O₃ 18.69; SiO₂ 15.97; Al₂O₃ 8.09; TiO₂ 1.46; H₂O 25.76,它们占总含量的97.49%。其余各项含量均小于1%,占总含量的2.01%。为便于与海洋锰结核比较,将CAD19海山锰结核及其中的岩屑化学全分析一并列于表1。化学分析表明,二地锰结核均属铁锰结核。CAD19海山锰结核中2个岩屑根据化学成分和岩矿鉴定表明分属高原玄武岩和磷块岩^[10-11]。

个旧锰结核中各种化学组分分布是不均匀的,相差0.10%~27.73%,以MnO和Al₂O₃变化最大,分别相差27.73%和10.25%,次为FeO和SiO₂,分别相差4.79%和4.4%,其余变化均小于

表1 个旧和CAD19中太平洋海山锰结核化学成分($w_B/\%$)

Table 1. The chemical composition of manganese nodules in the Gejiu and Mid-Pacific seamount (CAD19)

名称	个旧锰结核	CAD19 锰结核	
	(7)	锰结核(2)	岩屑
SiO ₂	15.97	16.38	48.36
TiO ₂	1.46	2.39	2.20
Al ₂ O ₃	8.09	1.25	10.71
Fe ₂ O ₃	18.69	18.14	9.22
FeO	-	-	1.71
MnO	27.03	19.16	0.50
MgO	0.43	1.37	5.72
CaO	0.64	3.17	9.83
Na ₂ O	0.18	1.54	2.81
K ₂ O	0.62	0.72	1.49
P ₂ O ₅	0.64	1.04	1.57
CO ₂	-	-	0.80
H ₂ O	25.76	33.95	4.53
合计	99.50	99.11	99.45
岩矿名称	铁锰结核	铁锰结核	高原玄武岩 磷块岩

注:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室李苏蓉分析;圆括号中数字为样品个数;“-”未分析。

0.70%。锰结核各壳层中化学组成变化反映出矿物相的变化趋势,尤其是Fe、Mn、Al的变化更具代表性(图2)。表2列出个旧锰结核主要壳层中化学成分即从核心到第五层电子探针分析结果。锰结核化学组成和矿物相的变化是受锰结核不同壳层沉积时物源和沉积环境制约。

3 微量元素

通过等离子体质谱仪(ICP-MS)分析30种微量元素即有亲石,亲铜和亲铁族元素(表3)。它们中最高平均含量Pb 31735.31×10^{-6} ,依次Ba 1357.71×10^{-6} ,Zn 2107.79×10^{-6} ,Cu 1013×10^{-6} ~ 1018×10^{-6} ,其余平均含量均小于As $570.99 \times$

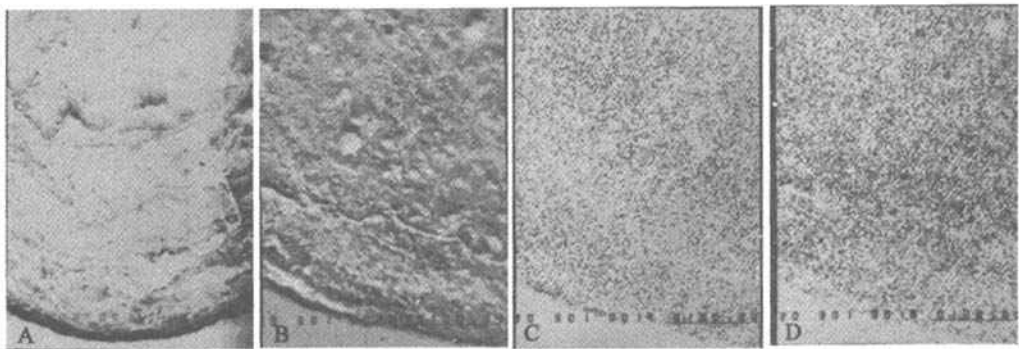
10^{-6} 。个旧锰结核微量元素平均含量与中太平洋海山(CAD19)锰结核微量元素含量比较表明,亲石元素(Li、V、Cr、Rb、Th、U、Sc、Cs、Ba、W)和亲铜元素(Cu、Pb、Zn、Ga、Ge、Cd、In、Tl、Sn)的平均含量均大于中太平洋海山锰结核中微量元素含量。只有亲石元素(Sr、Y、Ta、Zr、Hf、Ti、Nb),亲铜元素(Sb、Bi、As)和亲铁元素(Co、Ni、Mo)的平均含量小于中太平洋海山锰结核中微量元素含量。显然,个旧锰结核中微量元素,特别是V、Zr、Hf、Rb、Sr、Ba、Ti、Ta、Nb、Y、Th、W、Cu、Bi、As、Ge等含量均与中太平洋海山锰结核中微量元素含量相近,且在相同数量级范围内变化,有助于阐明个旧锰结核海相成因特征。

表2 个旧锰结核不同壳层化学成分电子探针分析(w_B/%)

Table 2. Electron microprobe analyses of different lamellae in Cejiu manganese nodules

名称	核心	第一壳层	第二壳层	第三壳层	第四壳层	第五壳层	范围
C ₂ O ₃	0.07	0.33	0.06	0.21	0.13	0.38	0.07~0.38
NiO	0.04	0.11	0.12	0.20	0.10	0.12	0.04~0.20
MnO	66.55	41.19	39.51	38.82	54.83	51.16	38.82~66.55
FeO	0.61	3.42	1.81	2.79	2.51	5.40	0.61~5.40
Na ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00~0.10
K ₂ O	0.02	0.48	0.36	0.17	0.11	0.04	0.02~0.48
Al ₂ O ₃	2.53	12.78	9.64	10.37	3.82	6.27	2.53~12.78
CaO	0.34	0.75	0.32	0.68	0.59	1.02	0.32~1.02
MgO	0.00	0.55	0.39	0.57	0.15	0.00	0.00~0.57
TiO ₂	0.02	0.44	0.08	0.34	0.07	0.05	0.02~0.44
SiO ₂	0.18	4.58	3.73	4.36	0.51	0.49	0.18~4.58

分析者:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室王明再。



A. 锰结核背散射电子成分分析图象, $\times 40$ B. Fe的面分析图象, $\times 300$ C. Mn的面分析图象, $\times 300$ D. Al的面分析图象, $\times 300$

图2 个旧锰结核Fe、Mn、Al电子探针分析图象

Fig. 2. Results of electron microprobe analysis for Fe, Mn, Al elements, Cejiu manganese nodules.

表3 个旧锰结核微量元素分析($w_B/10^{-6}$)
Table 3. Trace element analyses of Gejiu manganese nodules

编号 产地	No.1 卡房	No.5 老厂	No.8 建水	No.9 白岩冲	No.10 白岩冲	No.12 黄泥洞	No.20 建水	平均	中太平洋海山(CAD19)
Pb	41331.01	38921.58	39172.90	39455.89	35284.87	27621.13	359.80	31735.31	825.95
Zn	1131.34	2953.50	2473.71	2391.13	2983.34	2278.07	543.45	2107.79	423.91
Cu	272.15	1307.86	1368.64	1004.83	1208.34	1673.28	257.16	1013.18	1440.51
Ni	73.48	122.84	173.52	149.58	166.31	272.19	184.28	163.17	2519.50
Co	217.43	70.27	78.60	82.36	72.87	82.01	180.09	111.95	3269.92
V	226.81	395.18	410.41	410.77	381.81	496.90	265.73	369.66	363.61
Sc	14.08	15.22	17.85	13.65	15.75	25.14	25.03	18.10	0.99
Cr	70.96	44.71	26.24	33.15	41.31	30.38	62.56	44.19	7.93
Zr	137.38	111.99	112.26	108.67	55.07	152.13	137.25	116.39	437.59
Hf	3.87	3.44	3.30	3.18	1.69	4.70	4.52	3.53	8.67
Rb	88.28	36.74	32.76	35.92	47.84	29.62	67.49	48.38	10.00
Sr	32.27	62.38	46.71	44.04	50.03	36.49	482.05	107.71	834.80
Li	28.79	42.85	4.81	37.55	46.80	96.36	83.75	55.84	2.53
Cs	6.74	5.55	4.89	5.59	6.80	6.32	10.58	6.64	0.54
Ba	533.76	617.53	680.65	769.62	783.56	1043.84	5075.01	1357.71	1145.71
Ta	1.09	0.68	0.67	0.74	0.28	0.89	1.06	0.77	0.88
Th	9.51	10.92	11.36	10.78	10.65	14.65	17.67	12.22	17.70
U	14.80	21.86	19.06	19.93	19.50	18.82	7.82	17.40	8.35
W	13.05	85.30	71.29	53.71	55.93	56.57	184.64	74.36	43.93
Sn	22.64	92.95	51.92	51.84	35.71	35.26	18.47	44.11	9.16
Bi	18.79	49.24	37.49	31.28	32.37	18.63	1.58	27.05	31.30
Mo	11.82	70.55	65.42	63.21	60.92	58.52	43.89	53.48	221.16
Nb	15.68	8.97	8.71	9.57	4.32	11.48	14.15	10.41	43.74
As	522.89	815.05	651.75	678.91	723.44	353.58	251.31	570.99	134.12
Tl	16.66	14.75	16.82	16.23	15.44	18.46	14.89	16.18	120.50
Cd	14.73	55.04	55.21	58.48	58.20	39.91	13.37	42.13	2.89
In	2.14	4.54	4.21	3.19	3.39	5.33	0.23	3.29	0.43
Ga	110.44	190.51	197.74	192.64	184.61	224.23	235.70	190.84	142.27
Ce	0.92	1.37	1.34	1.41	1.05	1.01	2.08	1.31	0.97
Sb	440.04	102.01	86.92	83.49	88.72	51.82	332.61	169.37	44.13

分析单位:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 ICP-MS 组。

4 稀土元素

个旧锰结核 REE 总平均含量(10^{-6})542.69, 其中以 Ce 平均含量最高 238.86, 次为 La60.71, 再次 Nd 83.05, 依次 Y 44.46, Pr 20.46, Sm 18.65, Gd 16.66, Dy 13.56, 最低含量 Lu 和 Tm 分别为 0.87 和 0.96(表 4)。轻重稀土相比, 明显富轻稀土元素。在稀土配分图上呈现缓右倾斜曲线, 并出现 Eu 负异常和 Ce 正异常(图 3), 与中太平洋海山(CAD19)锰结核稀土配分曲线吻合一致, 显海相稀土配分特点。

5 矿物组合

个旧锰结核和中太平洋海山锰结核(CAD19)

均属铁锰结核。它们的物质组成主要由铁锰矿物、粘土矿物和碎屑矿物三部分组成。经电子探针和 X 射线衍射分析二地锰结核矿物即铁锰矿物有四方锰矿, 羟锰矿、赤铁矿、针铁矿等; 粘土矿物有伊利石, 蒙脱石, 叶腊石, 高岭石等; 碎屑矿物有石英, 蛋白质, 长石, 白云石, 锐钛矿等。个旧锰结核形成环境比较稳定, 初始核中见不到岩矿碎屑, 而 CAD19 锰结核中含各种岩矿碎屑如磷块岩和玄武岩碎屑等。为便于比较兹将二地锰结核物化特征列于表 5。

6 结论

(1)个旧锰结核产在锡石硫化物多金属矿田顶部第四系中, 通常认为锰结核中锰铁等元素来

表4 锰结核稀土元素分析数据 ($w_B/10^{-6}$)

Table 4. REE data for Gejiu manganese nodules

样号	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑REE
1	卡房	33.64	10.91	11.18	41.80	9.47	2.37	9.5	1.32	7.72	1.36	3.77	0.54	3.36	0.51	21.55	36.84
5	老厂	51.26	240.73	17.74	73.23	17.41	3.74	15.13	2.13	12.3	2.2	55.95	0.88	5.83	0.76	40.17	447.74
8	建水	59.79	254.79	21.58	91.39	20.62	4.72	18.61	2.72	15.9	12.73	7.65	1.12	7.19	0.97	48.41	501.59
20	建水	70.13	305.23	17.79	68.19	15.2	4.27	13.56	1.99	11.14	2.06	5.83	0.9	5.58	0.78	44.83	567.45
9	白岩冲	72.07	246.17	21.88	9.61	18.39	4.09	17.24	2.41	3.14	2.49	6.72	0.94	5.78	0.82	53.73	555.4
10	白岩冲	61.43	214.16	21.35	85.59	18.58	4.19	16.76	2.44	12.86	2.4	6.83	0.89	5.66	0.84	48.31	502.27
12	黄泥洞	76.71	276.83	31.75	131.55	30.86	6.67	25.81	3.83	21.87	3.89	10.44	1.48	10.16	1.38	54.31	687.53
均值	个旧矿田	60.71	238.86	20.46	83.05	18.65	4.29	16.66	2.41	3.56	2.45	6.74	0.96	6.22	0.87	44.46	542.69
19	CAD19	160.15	758.4	34	145.46	30.01	7.3	35.14	4.72	28.03	5.67	15.37	2.31	14.67	2.33	94.51	1226.26

分析单位:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 ICP-MS组.

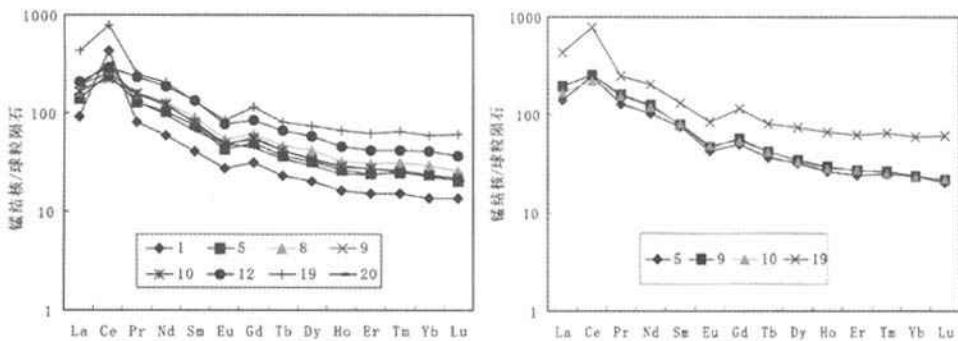


图3 个旧锰结核和 CAD19 锰结核稀土模式

Fig. 3. Chondrite normalized REE patterns in Gejiu and CAD19 manganese nodules.

表5 个旧锰结核和 CAD19 锰结核物化组成对比

Table 5. Comparison of physical-chemical compositions between CAD 19 and Gejiu manganese nodule

项目	个旧矿田	CAD19
锰结核形貌特征	浑圆度好,不含岩屑,粒径 1~15 mm	浑圆度差,常含岩屑,粒径 10~20 mm
矿物组成	四方锰矿,羟锰矿,赤铁矿,针铁矿,伊利石,蒙脱石,叶腊石,高岭石,石英,蛋白石,白云石,长石,锐钛矿等	羟锰矿,四方锰矿,针铁矿,石英,蛋白石,斜长石,锐钛矿等
锰铝含量(%)	Al ₂ O ₃ 8.09; MnO 27.03	Al ₂ O ₃ 1.25; MnO 19.16
碱土元素含量(%)	MgO 0.43; CaO 0.64 Na ₂ O 0.18; K ₂ O 0.62	MgO 1.37; CaO 3.17 Na ₂ O 1.54; K ₂ O 0.72
稀土元素平均含量(10 ⁻⁶)	∑REE 542.688	∑REE 1226.261

自矿床硫化物矿石氧化释放出来的锰铁等元素即锰结核属于表生风化淋滤成因。研究表明,锡石硫化物矿床矿石氧化释放出的锰很少,主要形成锰土赋存在氧化带中远不能提供形成大量锰结核中锰的来源。

(2)个旧锰结核产状,矿物组成,微量元素,形貌特征和结构构造等特征颇似大洋锰结核产出特点^[12-13]。有别于锡石硫化物矿床和硫化锰矿床氧化带形成的具有皮壳状、多孔状、蜂窝状、角砾

状、浑圆状和不规则状的锰结核结构特点^[14]。

(3)个旧锰结核中稀土元素配分模式与CAD19海相锰结核特征非常一致,具海相锰结核成因特征^[15-16]。个旧锰结核稀土元素特征还与湖南菜甘山海相成因硫化锰矿床稀土元素特征有非常相似处即富Ce和贫Lu特征^[17]。

(4)个旧锰结核中微量元素,特别是V、Zr、Hf、Rb、Sr、Ba、Ti、Te、Nb、Y、Th、W、Cu、Bi、As、Ga等含量均与中太平洋海山(CAD19)锰结核中微量元

素含量相近,并在相同数量级含量范围变化。

(5)个旧锰结核和CAD19锰结核矿物相主要以铁锰矿物、粘土矿物和岩屑矿物相组成。二地锰结核相比,个旧锰结核明显富铝,富粘土矿物,而初始核中贫岩屑为特征。

致谢:彭建堂研究员为本研究提供CAD19锰结核样品;王明再、李荪蓉和龚国洪高级工程师分别做电子探针分析,化学分析和X射线衍射分析;叶国法高级工程师和冯家毅工程师做等离子体质谱分析,黄智龙研究员为文稿提出宝贵意见。在此向中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室各位一并致谢。

参 考 文 献:

- [1] 王成厚.大洋锰结核[M].北京:海洋出版社,1982:1-19.
- [2] 王建平.大洋中Ni、Co、Pt资源概况及开发建议[J].中国矿业,2004,13(8):40-43.
- [3] 建一.海底“锰结核”的由来[J].科学之友,2001,(10):18-19.
- [4] 符亚洲.中太平洋莱恩海山富钴结壳的地球化学及O₈同位素地层年代学研究[D].北京:中国科学院研究生院,2006:1-6.
- [5] Banerjee R. Manganese nodules as a possible source of precious metals [J]. *Current Science*, 2004, 87(3): 278-279.
- [6] 朱训.中国矿情(第二卷)[M].北京:科学出版社,1999:81-311.
- [7] 张欢.个旧超大型锡多金属矿床地球化学及成因[D].北京:中国科学院研究生院,2005:22-36.
- [8] 罗恺元.个旧黄茅山砂锡矿段锰结核勘探及成因初探[J].个旧地质,1992,(1):9-14.
- [9] 张宝贵,胡静,刘世荣,符亚洲.个旧锡矿田锰结核物质组成和成因探讨[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(增刊):96.
- [10] 查瓦里茨基 A H. 火成岩[M].北京:地质出版社,1985:217-245.
- [11] 武兴海,周怀阳,凌洪飞,张文兰.富钴结壳中的磷酸盐及其古环境指示意义[J].矿物学报,2005,25(1):39-44.
- [12] 金翔龙.东太平洋多金属结核矿带海洋地质与矿床特征[M].北京:海洋出版社,1997:20-35.
- [13] 姜学钧.过渡金属元素Cu、Co、Ni在铁锰结核(壳)中富集的控制因素[J].海洋地质与第四纪地质,2004,24(3):41-48.
- [14] 张宝贵,陈国玺,陈静渝.湖南紫甘山层控锰矿床地质地球化学[J].地球化学,1982,(4):393-402.
- [15] Dubinin A V, Svalnov V N. Geochemistry of the manganese ore process in the Ocean: evidence from rare earth elements [J]. *Lithology and Mineral Resource (Translation of Litologiyai Poleznyye Iskopaemye)*, 2003,38(2):91-100.
- [16] Kasten S, Glasby G P, Schulz H D, et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of Oceanic bottom water flow [J]. *Marine Geology*, 1998, 146(1-4):33-52.
- [17] Zhang B G, Chen G X, Chen J Y. Mineralogy and geochemistry of a Stratabound manganese deposit in the Tangganshan region of South China [J]. *Geochemistry*, 1998,7(1):67-75.

PRELIMINARY DISCUSSION OF GEOLOGY -GEOCHEMISTRY AND GENESIS OF GEJIU MANGANESE NODULE DEPOSIT

ZHANG Bao-gui, ZHANG Zhong, HU Jing, FU Ya-zhou, LIU Shi-rong

(The State key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of
Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The Gejiu manganese nodule deposit in the Quaternary system placer is situated at the top of the cassiterite-polymetallic sulfide orefield. This paper further deals with the Gejiu manganese nodules in the following six aspects: (1) Geological occurrence; (2) chemical composition; (3) trace elements; (4) REE; (5) mineral association; and (6) conclusions. The Gejiu manganese nodules are of marine origin in a strange land, and they were transported and later deposited in the Quaternary system placer. At the same time, systematic studies were conducted on material composition and trace elements of manganese nodules (CAD19). The relevant data from the Central Pacific Seamount are also presented. REE studies indicated that the REE patterns are similar for Gejiu and CAD19 manganese nodules. The REE patterns of manganese nodules are characterized by relative HREE enrichment and remarkable negative Eu and positive Ce anomalies.

Key words: manganese nodule; origin of manganese nodule; cassiterite-polymetallic deposit; geology and geochemistry; Yunnan Province