

浙东地区银多金属矿床中 菱锰矿的矿物学特征^①

魏元柏 赵 宇^②

(南京大学地球科学系, 210093)

提 要 本文对产于黄岩五部和天台大岭口这二个银铅锌矿床中的菱锰矿, 开展了成分、x 射线衍射、红外光谱及差热曲线方面的研究。指出: 这二个矿床中的菱锰矿, 其 MnCO_3 、 FeCO_3 、 MgCO_3 和 CaCO_3 的平均分子比分别为 0.936、0.035、0.007 和 0.022, 明显地表现出高锰低铁贫镁钙的特征; 在微量元素方面, 以相对贫 Co(Co/Ni 平均值为 0.457) 富 Ba(Ba/Sr 平均值为 15.014) 为特征; x 射线衍射、红外光谱和差热曲线与标准菱锰矿的特征基本一致。这些特征是由浙东地区银铅锌矿床的成矿特点和介质的 Eh-pH 变化特点所引起的。

关键词 菱锰矿 银铅锌矿床

银多金属矿床是我国重要的银矿类型之一, 国内外大量的地质实际表明, 在这类矿床中常常伴有菱锰矿或(和)其他锰矿物的出现。俄罗斯学者萨哈罗娃(M. C. Сахарова, 1985)曾经指出: 锰矿物的出现可以作为银多金属矿床的一种标志, 并可用来指导找矿。刘守贵(1988)在研究河北扣花营锰、银矿床特征时指出: 锰帽是寻找 Pb、Zn、Ag 等矿床的良好标志。曾信忠(1994)亦指出: 菱锰矿等铁锰矿物组合对银的沉淀富集具有潜在意义。但至今尚未报道关于银多金属矿床中菱锰矿的详细研究工作。本文将对浙江东部地区的黄岩五部和天台大岭口这二个较为典型的银铅矿床中的菱锰矿开展一些矿物学研究, 以期揭示其成因矿物学和找矿矿物学特征。

1 矿床地质特征

浙东地区的黄岩五部和天台大岭口银铅矿床, 均产于浅成和超浅成的次火山岩体、筒状或不规则状爆破角砾岩体的内外接触带或其内部的裂隙构造带中。两矿床均明显地受到火山基底断裂和火山构造的双重控制。矿体以脉状或透镜状形式产生, 其金属矿物主要为方铅矿、闪锌矿和黄铁矿, 次为黄铜矿、自然银、辉银矿、砷硫银矿等; 脉石矿物则主要为石英、绿泥石、

^① 国家自然科学基金资助课题, 编号 19202019

^② 石昕, 王伟红参加了部分工作

收稿日期 1995. 5. 24 改回日期 1995. 8. 28

高岭石及绢云母、菱锰矿、少量方解石。两矿床均具有一定的垂直分带性,由深至浅依次表现为Pb、Zn、Cu—Pb、Zn、Ag—Ag、Pb、Zn;银矿化主要发生在成矿作用晚期,富集于矿体较浅的部位。矿区内,围岩蚀变强烈,主要表现为硅化、绢云母化、绿泥石化和含锰碳酸盐化。矿床成因类型为中、低温陆相火山-次火山期后热液型。

2 菱锰矿的矿物学特征

2.1 产出特征

黄岩五部和天台大岭口银铅锌矿床中的菱锰矿,为晚期矿化作用之产物,与晚期之银铅锌矿石相伴生,或呈星散状分布于晚期之银铅锌矿石中,或呈脉状穿插于早先形成的银铅锌矿石中;亦有少量分布于矿体之顶板附近,或呈脉状充填于围岩之裂隙中。菱锰矿的颜色多为玫瑰—浅玫瑰红色,自形程度中等偏差。这二个矿床中的菱锰矿,其分离提纯相对较为容易,与沉积成因者不一样(姚敬劬,1991)。

2.2 化学成分

表1为五部和大岭口银铅锌矿床中菱锰矿的组成特征。它表明:不同矿床中的菱锰矿,其

表 1 浙东地区银铅锌矿床中菱锰矿的组成

Table 1 Compositions of rhodochrosite from Ag-Pb-Zn deposits in eastern Zhejiang province.

矿床名称	样分组 号号子分 号号比	MnCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃
五部	HW—02	0.949	0.029	0.002	0.020
	HW—05	0.947	0.035	0.002	0.016
	HW—10	0.921	0.047	0.005	0.027
大岭口	TD—04	0.943	0.047	0.002	0.008
	TD—08	0.935	0.049	0.002	0.013
	TD—15	0.935	0.048	0.004	0.013
	TD—17	0.935	0.052	0.002	0.011
	T—3	0.952	0.019	0.005	0.025
	T—5	0.947	0.013	0.007	0.033
	T—1	0.916	0.044	0.002	0.037
拔茅	B—33*	0.917	0.002	0.042	0.039

* 据刘抗娟等(1990)
由华东有色地质测试中心测试

组成十分近似,普遍高锰低铁贫镁钙。其 MnCO_3 的分子比为 0.916~0.952,平均为 0.936; FeCO_3 的分子比为 0.002~0.052,平均为 0.035; MgCO_3 的分子比为 0.002~0.042,平均为 0.007; CaCO_3 的分子比为 0.008~0.039,平均为 0.022。显然,它们均属狭义的菱锰矿范畴。姚敬劼(1991)对我国沉积成因的菱锰矿之成分进行了大量的统计分析表明, MnCO_3 分子比大于 0.910 者不常见, CaCO_3 分子比变化于 0.06~0.13。由此可知,浙东地区银铅锌矿床中的菱锰矿与沉积成因者在成分上存在着较大的差别。

从菱锰矿中微量元素的含量(表 2)来看,其 Co/Ni 比值为 0.307~0.594,平均为 0.457,即 Ni 含量普遍高于 Co 含量;Ba/Sr 比值为 10.472~21.179,平均为 15.014,即 Ba 含量远大于 Sr 含量。

表 2 浙东地区银铅锌矿床中菱锰矿的微量元素含量

Table 2 Trace element contents of rhodochrosite from Ag-Pb-Zn deposits in eastern Zhejiang province.

元素	含 量 ($\times 10^{-6}$)	大 岭 口		五 部	
		TD—04	TD—15	HW—02	HW—10
Al		526.40	284.80	594.80	1803.60
Ba		1270.00	237.20	89.60	150.80
Be		10.80	4.00	4.00	4.00
Co		54.80	39.60	54.40	60.00
Cr		257.60	260.40	234.00	248.40
Cu		304.00	274.00	173.20	167.60
Ga		179.60	437.60	408.80	500.80
K		4908.00	3834.80	4872.00	7516.00
Li		10.00	5.20	2.00	10.80
Mo		70.40	54.00	46.40	52.40
Na		1166.80	1174.40	805.60	1114.00
Ni		152.40	129.20	91.60	105.60
P		841.60	948.80	910.40	940.00
Pb		622.00	437.60	501.20	581.20
Sr		71.60	11.20	8.40	14.40
Ti		41.60	41.20	36.80	36.40
V		81.60	83.60	72.00	85.20
Zn		401.20	170.40	241.60	390.40

由南京大学地球科学系中心实验室测试

研究表明:Co 具有较为强烈的亲硫性,而 Ni 的亲硫性较 Co 为弱,因此 Co 较 Ni 更容易进入黄铁矿,替代 Fe 占据与 S 结合的位置。此外,热液中 Co 主要以硫代硫酸盐的络合物 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 或(和) $[\text{Co}(\text{HS})]^+$ 络合物形式进行迁移,实验已经证明,其不稳定常数较 Ni 的相应络合物要大(刘英俊等,1984),因此,Co 趋向于热液之早期阶段析出。天台大岭口银铅锌矿床中的黄铁矿,以普遍含 Co 贫 Ni 为特征,Co/Ni 比值介于 1~8 之间(魏元柏等,1992),而菱锰矿是属于热液晚期阶段,主要硫化物(黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿)形成以后的产物,故而其 Co/Ni<1。这与火山成因或热液成因之锰矿床中的菱锰矿特征(Co/Ni>1)(莫斯霖,1987)正好相反。

从 Ba 与 Sr 的离子半径大小和化学键的性质来看,Ba 较易与 K 产生异价类质同像置换,而 Sr 则较易与 Ca 产生类质同像置换,因此在岩浆作用中,Ba 较 Sr 更易进入钾长石等含 K 的矿物中,而 Sr 则较易进入斜长石等含 Ca 的矿物中。研究表明,热液中的 Ba 与 Sr 主要来源于围岩(刘英俊等,1987)。Ba 与 Sr 所以能带出围岩是与钾的活动有关。鲁利(Lurye, L. M., 1964)分析了中亚赞巴勒奇铅锌矿的硅质岩石发现,由围岩至矿脉附近 Ba 和 Sr 的含量明显地下降,即从富含钾长石的围岩(含 Ba 为 $3000 \times 10^{-6} \sim 6000 \times 10^{-6}$),到靠近矿体已完全绢云母化,不含钾长石的围岩中,Ba 含量已下降到只有 300×10^{-6} 。浙东地区银铅锌矿床的围岩为富硅高钾贫钠的酸性次火山岩类(郑人来等,1984;陈克荣等,1989)。围岩蚀变则以硅化、绢云母化等为主,说明钾的活动较为强烈,这将导致本区的成矿热液中相对富 Ba 贫 Sr,以致在晚期成矿阶段可能出现 Ba 的独立矿物,如天台大岭口银铅锌矿床中出现了重晶石。因此,由这种热液所形成的菱锰矿就相对富 Ba 贫 Sr, Ba/Sr 比值>1。

此外,所有样品均未检出 Ag(电子探针分析),说明菱锰矿基本不含银。

2.3 x 射线衍射特征

菱锰矿的 x 射线衍射特征及 $d_{10\bar{1}4}$ 值见图 1 和表 3。 Ca^{2+} 的离子半径(1.08)大于 Mn^{2+} (0.75),而 Fe^{2+} 的离子半径(0.71)略小于 Mn^{2+} ,故而菱锰矿的 $d_{10\bar{1}4}$ 值随 CaO 含量的增加而增大,随 FeO 含量的增加而略显减少,这在表 3 中体现得颇为明显。由于样品中 CaO 和 FeO 的含量均较低,故其 $d_{10\bar{1}4}$ 值与标准菱锰矿的值 2.8460(陆建有,1984)甚为接近。

表 3 浙东地区银铅锌矿床中菱锰矿的 $d_{10\bar{1}4}$ 值

Table 3 $d_{10\bar{1}4}$ values of rhodochrosite from Ag-Pb-Zn deposits in eastern Zhejiang province.

	HW—10	HW—02	HW—05	TD—08	TD—15	TD—04	TD—17
$d_{10\bar{1}4}$	2.845	2.843	2.842	2.841	2.840	2.841	2.839
CaO(%)	1.30	0.94	0.78	0.64	0.60	0.40	0.52
FeO(%)	2.84	1.79	2.24	3.00	2.92	2.84	3.95

X 射线衍射由南京大学地球科学系中心实验室完成

2.4 红外光谱特征

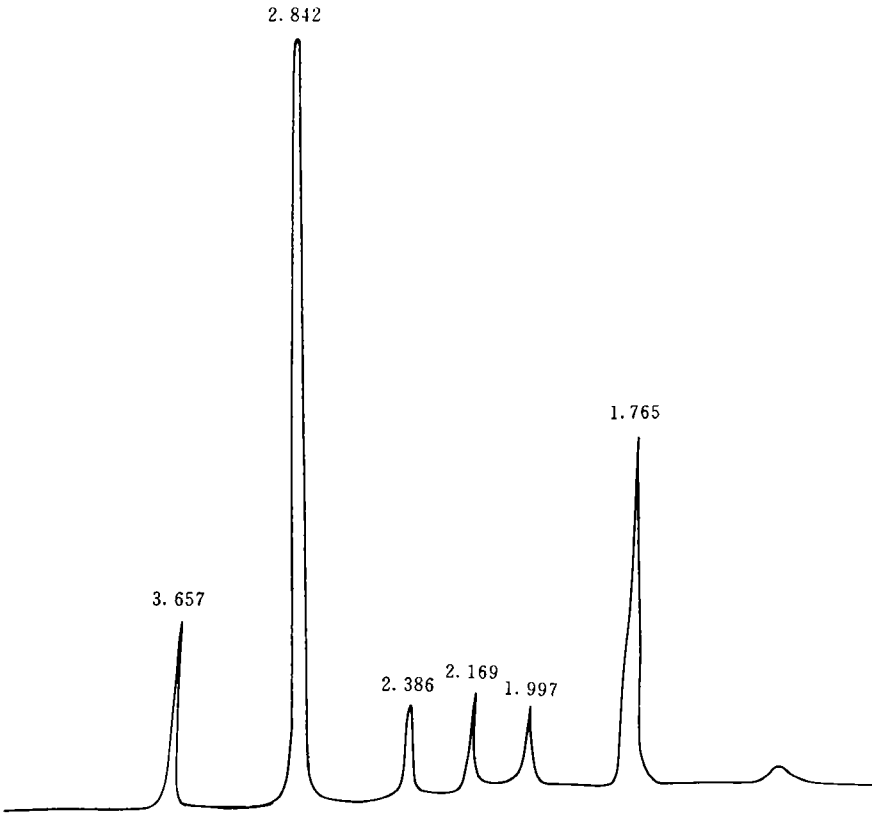


图 1 菱锰矿的 x 射线衍射图

Fig. 1 X—ray diffraction pattern of rhodochrosite

表 4 菱锰矿红外光谱中吸收带频率值

Table 4 Frequency value of absorption band in IR spectra of rhodochrosite

	HW—02	HW—10	HW—05	TD—17	TD—08	TD—04	TD—15	标准值*
γ_2	865.039	864.996	865.523	864.988	864.867	864.660	864.781	866
γ_3	1418.718	1413.156	1421.175	1415.425	1416.207	1421.503	1412.906	1420
γ_4	725.812	725.789	725.523	725.750	725.722	725.648	725.609	726

* 据彭文世等,1982,《矿物红外光谱图解》,由南京大学现代分析中心测试

将菱锰矿样品用 KBr 固体粉末压片制成待测样品,在 Nicolet FT—IR 170SX 傅立叶变换红外光谱仪上进行摄谱,图谱见图 2。由于菱锰矿结构中,孤立的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 属 D_3 对称,故而在其红外图谱中只能见到 γ_2 、 γ_3 和 γ_4 三个吸收峰,其相应的值列于表 4。 γ_3 在图谱中最宽,吸收峰最强,是碳酸盐矿物的特征峰。 γ_2 和 γ_4 吸收峰窄而锐,吸收强度中等。 γ_2 和 γ_4 受成分中阳离子的种类和数量影响最大,一般随阳离子半径的减小而其频率增大。本样品中 MnCO_3 的平均分

子比为 0.936,故其 γ_2 、 γ_3 和 γ_4 之频率值与标准值是十分吻合的。

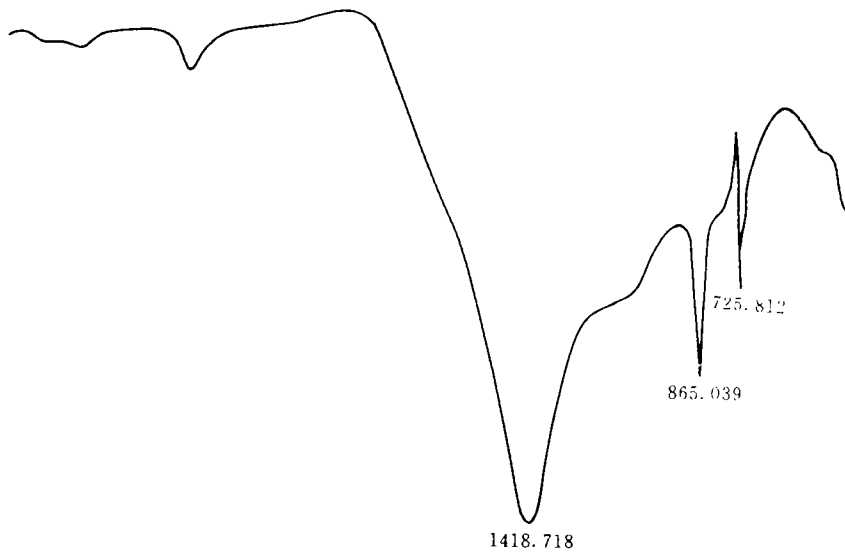


图 2 菱锰矿的红外光谱图
Fig 2 Infrared spectrum of rhodochrosite

2.5 差热分析

被测样品用玛瑙钵研磨成粉末状,在日本理学高温差示热天平上测试,其升温速度为 20K/min,笔式记录,走纸速度为 2.5mm/min。曲线和参数值见图 3 和表 5。

表 5 菱锰矿的差热特征
Table 5 Analysis results of differential thermal of rhodochrosite

样号 温度 名称 (°C)	HW—02	HW—10	TD—04	TD—08	TD—15	TD—17
吸热谷	588	590	595	595	590	595
放热峰	681	680	687	689	688	689

由中科院南京土壤研究所测试

菱锰矿在 588~595 C (平均 592 C) 之间有一吸热谷,在 680~689 C (平均为 686 C) 之间有一放热峰,系由于 Mn^{2+} 氧化所致。此结果与顾长光 (1990) 的研究结论 (分别为 590 C 和 690 C) 甚为一致。

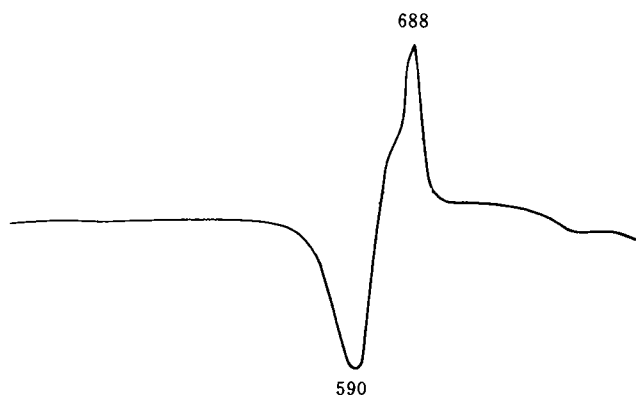


图3 菱锰矿的差热曲线图

Fig. 3 Differential thermal curve of rhodochrosite

3 成因分析

浙东地区银铅锌矿床中的菱锰矿,其各项特征表明属狭义的菱锰矿(姚敬勋 1991),其Ca、Mn和Fe、Mn分离较为彻底,这是由成矿介质中物理化学条件的变化所决定的。

研究表明,菱锰矿形成时的pH值为7.3~11,当pH为7.8时,菱锰矿得以大量沉淀(Bricker, O等,1965),而碳酸钙沉淀的pH边界值为7.8。因

此介质pH值的变化对于Mn、Ca矿物的形成和组合起了决定性的作用(许遵立,1980)。当介质pH缓慢变化时, Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 能够充分地分离,可以形成相对较纯的菱锰矿,反之当pH急速变化时, Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 来不及分离,将导致它们同时析出或形成钙菱锰矿、锰方解石等。

从元素周期表上看,Fe、Mn均属d组元素,具有相似的原子结构,这导致它们之间晶体化学和物理化学性质存在许多共同之处,但d层电子数的差异又使它们具有各自不同的特征,譬如,Fe比Mn具有更强烈的亲硫性,锰的二价氧化物比相应铁的氧化物具有更大的稳定域,在其他阴离子存在时(为 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}),可溶性锰的稳定域要比可溶性铁大(刘英俊等,1987)。这些差异导致Fe、Mn在形成矿物时将可能发生分离。研究表明,菱锰矿中Fe/Mn比值,在同一构造单元中,主要取决于介质的Eh-pH变化,当其缓慢变化时,有利于Fe、Mn的分离,若介质的Eh-pH迅速变化或基本不变时,则不利于Fe、Mn的分离(李忠权*,1990)

研究表明:浙东地区银铅锌矿床之成矿介质中pH值是渐变的,且变化比较缓慢(魏元柏等,1993)。对菱锰矿形成时的物理化学条件研究表明:其形成温度为 $200^{\circ}C \pm$,pH为6.8(相应温度下的pH),对菱锰矿包裹体酸碱度的测定为7.8(分析者,南京大学地球科学系中心实验室赵梅芳),其 $lgfCO_2$ 为 ≥ -1.55 。这些条件促使菱锰矿形成时能够较好地发生Ca、Mn和Fe、Mn的分离,使菱锰矿具有高锰贫铁低钙镁之特征。

4 结论

(1)浙东地区银铅锌矿床中的菱锰矿、成分上普遍贫铁低钙镁、x射线衍射、红外光谱和差

* 李忠权,四川轿顶山和大瓦山锰矿矿物学研究及其矿床成因探讨(硕士论文),1990

热分析指标均与纯菱锰矿十分吻合。

(2)在微量元素方面,以富 Ni 贫 Co($\text{Co/Ni} < 1$)和富 Ba 贫 Sr($\text{Ba/Sr} \geq 1$)为特征。

(3)菱锰矿的形成大大降低了成矿热液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度,这大大加快了 Ag 的沉淀速度;锰矿物的形成与银的矿化作用存在着紧密的联系^①。因此,可以利用菱锰矿的成因标志来指导银多金属矿床的找矿勘探。

参考文献

- 1 姚敬勋. 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
- 2 刘英俊, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984, 101~124, 360~372
- 3 莫斯霖. 木圭锰矿 Co/Ni, Ba/Sr 比值特征及其指示意义. 地球化学, 1987, (2), 184~190
- 4 魏元柏, 等. 浙江大岭口银铅锌矿床成矿物理化学条件的研究. 地质找矿论丛, 1993, 8(3), 42~51
- 5 Bricker O, et al. Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25 C and one atmosphere total pressure. Amer. Mineral. 1965, Vol. 50, No. 9, 1296~1353

MINERALOGIC CHARACTERISTICS OF RHODOCHROSITE IN SILVER POLYMETALLIC DEPOSITS IN EASTEN ZHEJIANG PROVINCE

Wei Yuanbo Zhao Yu

(Department of Earth Sciences, Nanjing university, Nanjing, 210093)

Abstract

In this paper, the mineralogic characteristics of rhodochrosite from two Ag-Pb-Zn deposits, Huangyan Wubu and Tiantai Dalingkou, are discussed by carrying on the study of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and differential thermal method. The mean molecular percent of MnCO₃, FeCO₃, MgCO₃ and CaCO₃ for the rhodochrosite from the two deposits are 0.936, 0.035, 0.007 and 0.022 respectively. These numbers indicate obviously that the rhodochrosite possesses high content of Mn, low content of Fe, and lack of Mg and Ca. As for the trace elements, the relative low Co content (the mean Co/Ni ration=0.457) and high Ba content (the mean Ba/Sr ratio=15.014) are occurred. X-ray powder diffraction data, IR spectra and differential thermal curves generally coincide with that of the typical rhodochrosite. The characteristics are due to the minerogenetic laws of the Ag-Pb-Zn deposits in eastern Zhejiang Province and the changing value of Eh-pH in the medium.

① 魏元柏等. 试论银多金属矿床菱锰矿的形成对银成矿作用的影响(待刊)