

广东梅县锰矿物质成份的研究

马风俊

随着我国钢铁工业和化学工业的迅猛发展,对锰矿资源的需求,日益增加。梅县锰矿公司对该县的锰矿地质和锰矿生产做了大量工作。在前人工作的基础上,我们在锰矿资源的调研中,曾对广东省梅县的宝山岗、白沙坪、桃尧大华、宝坑、仙水塘、礞角坑、车陂等地的锰矿体、进行过采样工作。经室内鉴定后、梅县的锰矿石有优质的放电锰矿石和冶金用锰矿石、矿床规模属于中小型。梅县锰矿资源的生产,继续已有20多年的历史,在矿床的质和量方面尚需做更深入的研究,以便为矿山开采和锰矿生产提供更充分的依据。本文是对锰矿物质成分初步研究的部分结果。

一、地质简况

梅县锰矿床产出的地质时代和地层,主要是下二迭系文笔山组的含铁、锰质砂泥质碎屑岩,以及该层的断层破碎带;第三纪红色砂砾岩,或此层与泥盆—下石炭系灰白色石英砾岩层之接触部位,矿体明显地受地层和构造控制。

锰矿床类型主要有两种:一为残坡积型次生氧化锰矿床,另为淋积型氧化锰矿床。个别见到经热液改造而生成的一种含褐锰矿,锰铝榴石的石英岩型锰矿体。

梅县的锰矿体呈层状、似层状、透镜状、扁豆状、囊状或不规则状。

矿石品位多数大于20%,含磷低,含铁、硅高。又加矿体埋藏不深,便于开采,因而梅县锰矿,很有发展前途。

二、锰矿石主要锰矿物特征

梅县的锰矿石,从工业利用角度出发,主要是次生氧化锰矿石。通过X光衍射、差热和电子探针分析,测试出下列几种锰矿物,分别描述如下:

1. 恩苏塔矿: (Nsutite) $Mn^{2+}_x Mn^{3+}_x O_{2-2x} (OH)_2 x$

手标本如为疏松构造的氧化锰矿石,颜色为黑色、褐黑色;致密块状者为钢灰色,多为胶状,少数为显微晶质。

反光镜下反射色为乳黄白色,反射率在30%左右,非均质性的强弱随结晶程度而定,由明显到不明显。在正交下多显毛毯状,常因重结晶而产生龟裂。

电子探针分析: $\begin{matrix} MnO \\ MnO \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} MnO \\ MnO \end{matrix}} \right\} 98.27\%, FeO 0.17\%, K_2O 0.11\%, SiO_2 0.16\%, Al_2O_3 0.37\%,$

CoO 0.04%, NiO 0.11%, ZnO 0.01%, BaO 0.08%。(合计 99.32%)。

X 光衍射分析数据

表 1

本区恩苏塔矿		Nsutite after Faulring	
d (Å)	I	d (Å)	I
3.990	S	4.00	95
2.558	Vw	2.59	20
2.428	m	2.42	65
2.324	m	2.33	70
2.130	S	2.21	10
		2.13	45
2.061	W	2.07	6
		1.09	14
1.634	S	1.635	100
1.608	Vw	1.605	45

2. 锰恩苏塔矿: (Manganooan-nsutite)

反光镜下反射色为灰白色带绿色调, 反射率比恩苏塔矿要低一些 (20—25%)。

锰恩苏塔矿中含二价锰要比恩苏塔矿多。

电子探针分析: $\left. \begin{array}{l} \text{MnO} \\ \text{MnO}_2 \end{array} \right\} 90.62\% ; \text{FeO} 0.43\% ; \text{K}_2\text{O} 0.76\% ; \text{SiO}_2 0.13\% ; \text{Al}_2\text{O}_3$

1.64% ; CaO 0.11% ; NiO 0.22% ; ZnO 0.22% ; BaO 0.14%。(合计: 94.27%)。

恩苏塔矿和锰恩苏塔矿所组成的矿石是工业用的高质量锰矿原料, 而且适宜用于电池工业。梅县桃尧大华的疏松块状氧化锰矿石, 主要矿物成份是恩苏塔矿和锰恩苏塔矿。矿石化学成份 Mn 60.45% ; Fe 0.58% ; P 0.028% ; SiO₂ 0.96% 矿石经差热分析也证实了恩苏塔矿和锰恩苏塔矿的存在。

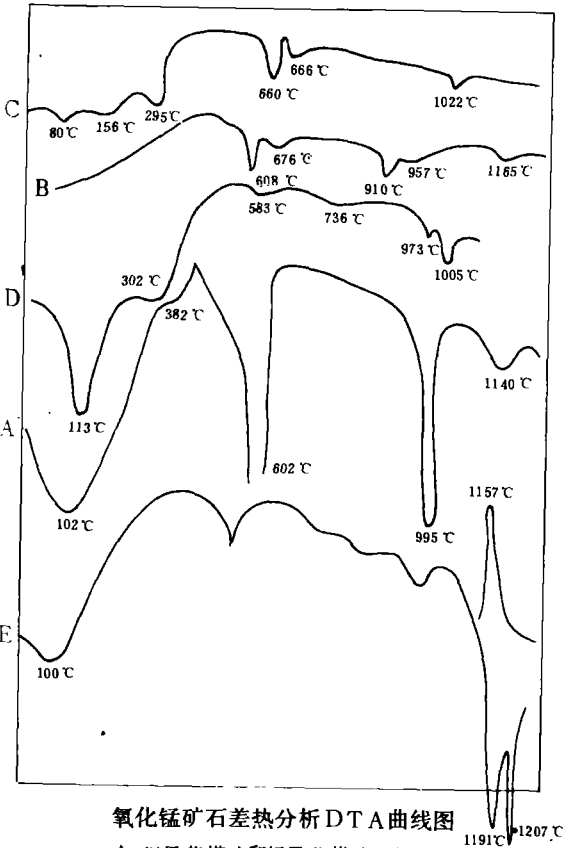
锰恩苏塔矿很容易转变成恩苏塔矿。在空气中 120℃—150℃ MnO 氧化成 MnO₂, 转变为恩苏塔矿, 550℃—850℃ 向 Mn₃O₄ 转变, 1000℃ 转变成黑锰矿。(见曲线图一 A。)

3. 钾硬锰矿: 又名隐钾锰矿 (Cryptomelane) K₂Mn₈O₁₆。

手标本: 致密块状, 钢灰色, 黑色, 一般隐晶质。具同心园状、带状, 叠层状等胶状构造。结晶粗者呈放射状、针状、纤维状集合体。

反光镜下: 反射色为灰白带兰色调。反射率 25—30%, 均质性或弱非均质性。

钾硬锰矿 X 光衍射曲线以 d 值 6.94 Å 和 4.92 (Å) 为特征 (表 2)。电子探针分析结果见表 3。在钾硬锰矿中, 钾可部分被钠, 钡所代替, 四价的锰可被二价的锰、铁、铜、锌等代替。



氧化锰矿石差热分析DTA曲线图

- A、以恩苏塔矿和锰恩苏塔矿为主
- B、以钾硬锰矿为主
- C、以钼镁锰矿为主
- D、以钠水锰矿为主
- E、以褐锰矿为主

X 光衍射分析 表 2

本区钾硬锰矿		Western	Australia
d (Å)	I	d (Å)	I
6.90	s	6.94	s
4.905	s	4.92	s
		3.48	W
3.11	s	3.10	s
		2.45	W
2.395	s	2.39	m
		2.32	VW
		2.20	W
2.145	m	2.15	m
		1.97	vw
		1.92	W
1.85	m	1.83	m
		1.73	VW
		1.69	VW
		1.64	m
		1.61	VW
1.54	m	1.54	m

曲线图—B 为钾硬锰矿在600℃左右转变成方铁锰矿，在900℃左右转变成黑锰矿。

4. 钼硬锰矿: (Hollandite) Ba₂Mn₈O₁₆

反光镜下反射色为灰白色带淡黄色调,反射率在25—33%,双反射清楚, 非均质性微弱,呈毛毯状集合体。该矿物在本区变质锰矿体中呈细脉状产出。

钾硬锰矿的电子探针分析(%)表3

分 析 项 目	样品号和分析结果		
	661	662	656
MnO MnO ₂	82.06	90.69	82.03
FeO	0.49	0.19	0.10
K ₂ O	4.65	3.37	3.38
SiO ₂	0.45	0.15	0.07
Al ₂ O ₃	3.20	0.27	0.27
Sb ₂ O ₅	0.16	0.18	0.05
CoO	0.02	0	0.04
NiO	0	0.16	2.64
BaO	0.79	1.55	2.37
合 计	92.18	96.60	90.95

计算出分子式: $K_{0.5} Ba_{0.1} Mn_{7.75} O_{16}$

电子探针分析: $\left. \begin{matrix} MnO \\ MnO_2 \end{matrix} \right\} 85.26\% ; FeO 0.12\% ;$

$K_2O 0.31\% ; SiO_2 0.14\% ; Al_2O_3 0.76\% ; Sb_2O_5$
 $0.06\% ; CoO 0.15\% ; ZnO 0.11\% ; NiO 0 ;$

$BaO 6.68\% ;$ 合计: 93.59% 计算分子式为 Ba
 $0.47K 0.1 Mn_{7.69} O_{16}$

5. 铅硬锰矿: (Coronadite) $Pb_{1.2} Mn_8 O_{16}$

反光镜下反射色为灰白色带淡黄色调, 反射率
 30.33% , 双反射弱, 非均质性强, 具有放射状消光。

电子探针分析: $\left. \begin{matrix} MnO \\ MnO_2 \end{matrix} \right\} 65.53\% ; K_2O 0.02\% ;$

$SiO_2 0.88\% ; Al_2O_3 0.31\% ; ZnO 1.96\% ; NiO$
 $0.05\% ; BaO 0.07\% ; PbO 28.88\%$ 合计: 97.7% ;

计算分子式为 $Pb_{1.22} Zn_{0.24} Mn_{7.1} O_{16}$ 。

本区此矿物构成块状氧化锰矿石, 具有皮壳状,
叠层状构造。

6. 软锰矿: (Pyrolusite) $\beta - MnO_2$

在氧化锰矿石中, 呈胶状者与硬锰矿构成叠层状构造; 呈显晶质, 则为片状、针状、柱状、棒状、或构成放射状集合体。结晶好者为黝锰矿。柱面解理完全。反光镜下为乳黄色, 反射率在30%左右, 双反射清楚, 强非均质性。

电子探针分析: $MnO_2 90.57\% ; FeO 0.71\% ; K_2O 0.30\% ; SiO_2 0.64\% ; Al_2O_3 1.27\% ;$
 $CaO 0.01\% ; ZnO 0.003\% ; NiO 0.02\% ;$ 合计: 93.75% 。

X光衍射d(Å)值为3.115; 2.408; 2.202; 2.111; 1.967; 1.624; 1.556。

7. 钡镁锰矿: (Todorokite)

该矿物国内外资料报导的不多, 一般认为是罕见的。钡镁锰矿的化学成分是变化的, 并且结构至今没有确定, 因而下面的分子式是假设的, $(Mn^{2+} \cdot Zn \cdot Hg \cdot Ba \cdot Sr \cdot Ca \cdot Na_2 \cdot K_2 \cdot Cu \cdot Pb) Mn_3^{4+} O_7 (2-x) H_2O$ 。

在本区氧化锰矿石中见到钡镁锰矿, 硬度低, 比重在3.3—3.8, 反光镜下浅灰色, 反射率20—23%, 非均质性由强到弱。由于磨光性不好, 在光片中另星见到。

X光衍射分析出现两条强线d值为9.59Å和4.777 Å,

对以钡镁锰矿为主要成分的氧化锰矿石, 进行差热分析, 见图C。得出一系列的吸热谷, 最后在1000℃左右转变成黑锰矿。

8. 钠水锰矿: (Birnessite) $\delta - MnO_2 (Na, Ca) (Mn^{2+} \cdot Mg) Mn_6^{4+} O_{14} \cdot 3 H_2O$ 。

此矿物是由结构和性质相似的许多变种组成的, 是一种罕见的矿物。硬度小, 加水膨胀, 不易磨出光片, 偶而能见到蠕虫状, 反光镜下反射色为灰白色, 反射率在20—25%, 非均

质性强至弱，具解理，平行消光。

X光衍射进行过几次分析，均出现线条很少， d 值为 $2.452(\text{\AA})$ 、 $1.45(\text{\AA})$ 两条线条为特征线条，因该区本矿物呈雏晶级细状态，则无底面反射，从而不出现 $7(\text{\AA})$ 。

通过对以钠水锰矿为主的氧化锰矿石，进行差热分析，可得出钠水锰矿特征曲线如曲线图—D。

9. 褐锰矿；(Braunite) $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$

自形粒状，一般粒度 $0.01-0.02\text{mm}$ ，反射光下反射色为灰棕色，反射率 $10-15\%$ ，均质性，无内反射。

电子探针分析： $\left. \begin{matrix} \text{MnO} \\ \text{MnO}_2 \end{matrix} \right\} 90.35\%$ ； $\text{FeO} 0.54\%$ ； $\text{K}_2\text{O} 0.04\%$ ； $\text{SiO}_2 9.63\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 1.32\%$ ； $\text{ZnO} 0.11\%$ ； $\text{BaO} 0.24\%$ ；合计 102.23% 。

X光衍射分析：峰值曲线 d 值为 $2.713(\text{\AA})$ ； $2.154(\text{\AA})$ ， $1.818(\text{\AA})$ ， $1.660(\text{\AA})$ ， $1.540(\text{\AA})$ 。

通过对含有褐锰矿矿石的差热分析，可看出在 1000°C 以上褐锰矿转变成黑锰矿变化曲线，见曲线图—E。

10. 锰铝榴石；(Spessartine) $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

自形粒状，粒度 $0.01-0.03\text{mm}$ ，偏光镜下为无色带淡红，均质体。反光镜下反射色为深灰带棕色，内反射为棕红色。

探针分析： $\text{MnO} 40.24\%$ ； $\text{FeO} 3.55\%$ ； $\text{SiO}_2 36.21\%$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3 20.06\%$ 。计算分子式为： $\text{Mn}_{2.82}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_3\text{O}_{12}$

X光衍射分析峰值曲线， d 值为 $2.913(\text{\AA})$ ， $2.606(\text{\AA})$ （很强）， $2.377(\text{\AA})$ ， $1.891(\text{\AA})$ ， $1.617(\text{\AA})$ ， $1.557(\text{\AA})$ 。

三、锰矿石主要结构构造及矿物组合

1. 胶状结构构造：风化淋滤型的锰矿石，多数由隐晶质胶状体的软锰矿，广义的硬锰矿，恩苏塔矿等构成同心环贝状，皮壳状，叠层状等构造。氧化锰矿物在生成时，如果有适当的空间条件，可以形成豆状、肾状、葡萄状构造。当氧化作用进行得完全彻底，生成环境的物理化学条件又比较稳定，可以生成致密块状构造，此矿石以钾硬锰矿为主，少量的软锰矿，恩苏塔矿。后者在同心层或同心带中，以夹层分布，或在矿石中呈细脉产出。但也有例外，如桃尧大华疏松块状氧化锰矿石是以胶状恩苏塔矿和锰恩苏塔矿为主。

此种矿石含锰达 $50-60\%$ ，含磷、铁、硅少是冶金用锰优质矿石。

2. 角砾状构造：氧化锰矿物主要为钾硬锰矿，其次软锰矿，恩苏塔矿，胶结着硅质岩的碎屑，此种矿石中的氧化锰矿物大多数呈胶状结构，个别见针状，柱状晶体被包在胶状体的中心。矿石含锰是 $30-40\%$ 不定，含硅较高。

3. 峰窝状构造：氧化锰矿石为黑棕色，比重较轻，矿石是由园柱状(管柱状)集合体平行

堆积而成,每根园柱中心部分有的是硅质和粘土矿物的堆积,柱的外皮是一层氧化锰矿物,也有的是氧化锰矿物一层层垒积而成柱。推测是含锰泥质硅岩石,经过风化淋滤,沿节理,裂理方向,氧化锰沉淀下来,形成管柱状集合体。经X光衍射和差热分析,主要氧化锰矿物为钡镁锰矿。

4.板状、束状放射状构造:此类氧化锰矿石褐棕色,比重较轻,磨光性很差,经过差热和X光衍射分析,基本上确定氧化锰矿物主要为钠水锰矿,含有少量软锰矿,另外含有针铁矿。矿石化学分析:含Mn 30.09%; Fe 21.86%; P 0.033%; SiO_2 1.98%; Al_2O_3 6.53%。

5.粉状(土状)构造:对氧化锰矿石来说,粉状矿石占有相当大的比例,此类矿石的矿物成份较为难确定。对梅县地区粉状锰矿石经过X光衍射,差热分析及化学分析,有一部分矿石能测出是由钠水锰矿,钾硬锰矿,石英,伊利石,针铁矿等组成。

对该类型矿石六个样的化学分析结果来看,含Mn 30—40%; Fe 8—16%; SiO_2 1—19%; P 0.1—0.05%; Al_2O_3 1—8%, Ag含量不稳定,个别地方含Ag较高可达100%,可以考虑综合利用问题。

6.锰矿物为粒状结构,矿石为角砾状构造,这里指的是沉积变质,经过改造的含褐锰矿,锰铝榴石石英岩型锰矿石。此类矿石是自形粒状褐锰矿,锰铝榴石被胶状钾硬锰矿,钡硬锰矿所胶结,它们共同又胶结着石英碎屑,矿石内石英碎屑占50%左右,褐锰矿和锰铝榴石占25—15%,次生氧化锰占15—10%。

矿石化学分析:含Mn 25—10%; Fe 1—3%; SiO_2 50—65%; Al_2O_3 2—8%。此类矿石在梅县的礞角坑呈层状分布。

对锰矿床物质成分的研究,有利于矿产资源的合理利用,寻找优质锰矿,并为矿床成因的研究提供依据。虽然锰矿物细杂,彼此在物理性质和光学性质方面又很相近,但通过近代测试手段,还可以对锰矿物进行区别和鉴定。

锰矿物的研究是在黄金水,汪壁忠,袁军等同志的协助下完成。文章中所列举的测试数据,均由我院实验室X光组,电子探针组和差热组同志们完成,在此一并致谢。

参考文献

- 1.中国地质科学院地质矿产所,金属矿物显微镜鉴定,地质出版社1978
- 2.施倪承等,中国锰矿物研究,地质科学1984(2)。
- 3.G·Frenzel The manganese ore minerals pp27—133。

A STUDY ON THE COMPOSITIONS OF MANGANESE ORES IN MEI COUNTY, GUANGDONG PROVINCE

Ma Fengjun

Abstract

This paper introduces the study results on mineral associations and ore textures of two types of manganese deposits which are oxidized Mn ores of eluvial and talus accumulation, and sedimentary-metamorphic quartz-type. Systematic determination has been conducted on 10 species of manganese minerals, e.g. nsutite, manganese nsutite, cryptomelane, hollandite, coronadite, pyrolusite, todorokite, birnessite, braunite, spessartine. Manganese minerals which are fine grained, poor crystallized and similar in properties are distinguished. The mineral associations and chemical variations of Mn ores with 6 kinds of different structure have also been illustrated.

学术活动

▲天津市科学技术协会自然辩证法研究会于一九八六年四月十九日至三十日在天津市气象局首次举办科技期刊编辑业务培训班。

参加该班学习的有来自兄弟省市的同志四十余人。天津市科学技术协会学会部副部长张荣华同志和天津市委宣传部理论处张处长出席该班开学典礼并发表讲话,对科技期刊编辑工作者提出:要进一步提高刊物质量,交流办刊经验,提高编辑工作者的政治素质与业务素质,更好地发挥科技期刊在“四化建设中的重要作用”。

参加讲课的同志有:中国科学技术协会书记处李书记,中国自然科学学术期刊编辑协会主任翁永庆,中国自然科学学术期刊编辑协会理事鲁星(中国植物学报副编审),李瑞旭(中国科学出版社期刊室副编审)。王立名(《中级医刊》编辑部主任),西安矿业学院学报编辑部主任任定华(《情报、科研、学报》杂志副编审),华东高等学校学报编辑协会理事纪秋明等十二名同志。他们都是参加编写:自然科学技术期刊编辑学——编辑大百科全书的作者。

参加该班学习的全体同志还广泛地交流了办刊经验,并普遍认为这期培训班学习内容丰富(它包括了自然科技期刊编辑学的全部内容)。收获较大,对促进提高科技期刊质量一定会起到积极的推动作用。并表示要为办好科技期刊、促进我国科技事业发展作出贡献。

(吴三明供稿)