

铁锰分离与锰的富集

关广岳 吴兴华

(东北工学院)

铁锰分离是锰矿床形成的一个先决条件。锰铁比值不但在各类岩石中基本稳定,而且在同一矿床的原生矿石和氧化矿石中也相当稳定;这说明氧化作用对锰铁分离影响不大,其比值的高低主要取决于沉积时的地球化学环境。 Fe^{2+} 的存在,对锰的氧化和富集有促进作用,但 Fe^{2+} 氧化并形成高价铁氧化物后,降低了溶液的酸度,阻碍了锰的富集。

铁锰在化学元素周期表上是两个相邻的过渡金属,一个电子之差造成了铁锰共性中存在若干差异,显示出各自的特性。铁锰元素的共性是变价性。在不同的氧化还原环境中可以出现不同价态的铁(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})、锰(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+})化合物。这是在自然界铁锰矿物无所不在的主要原因,铁尤其明显。铁与氧、硫具有很强的亲和力,这就造成了“无铁不成矿”的普遍规律。锰与氧的亲和力远远超过硫。据初步统计,锰的氧化矿物(含氢氧化物)数约为锰的硫化矿物数的15倍。所以,锰矿物的分布范围比铁窄得多。这说明铁、锰是有差别的,其结果有利于铁锰分离。

最早系统研究铁锰分离的是著名地球化学家K. B. Krauskopf发表的“次生过程中锰从铁的分离”(1957)。他认为,除去地区性的特殊因素以外,铁锰分离是由于不同的氧化作用和溶解作用所致。这里,他并没有把锰和铁的分理机理讲清楚;只是讲了它们分离的一面,没有讲到它们相互依存、相互影响的一面,而后者可能是更加重要的。

评价锰矿石时,除了锰及杂质含量以外,锰铁比是一个重要指标。从工业利用上来说,这个指标无可非议;但就成矿过程而言,则很难解释更多的问题。总的来看,锰矿石与一般岩石相比, $\text{Mn}/\Sigma\text{Fe}$ 可高出百倍甚至千倍以上,但各种岩石和锰矿石本身来看, $\text{Mn}/\Sigma\text{Fe}$ 还是相当稳定的(图1、2)。由图1可见,其总体变化不大,介于 $\log -1.5 \sim -1.8$ 之间;尤其是火成岩相当稳定,而沉积岩有较大的变化。其中碳

酸盐岩与深海粘土属于高锰低铁型,代表着锰的有利

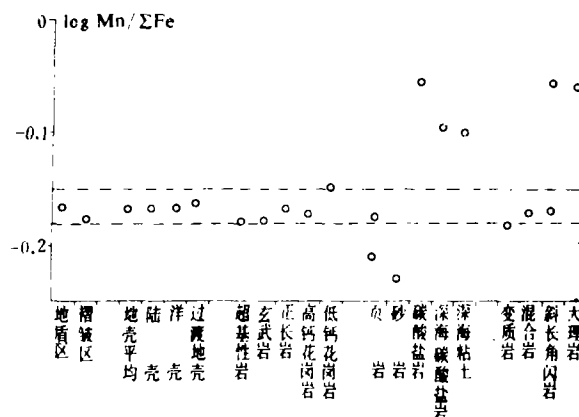


图1 地壳及各类岩石中锰铁比的变化图

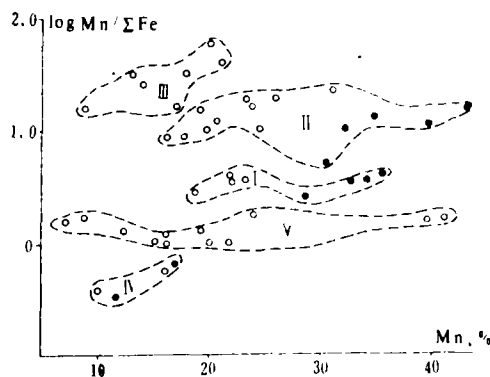


图2 某些锰矿床和锰瘤的 Mn^{2+} 与 $\log \text{Mn}/\Sigma\text{Fe}$ 相关图

成矿环境：砂岩属低锰高铁型，黑色页岩（图1中页岩在-2.0以下的点）也是这样，代表着不利于锰的集中或杂质较多的环境。

由图2中列举的一些锰矿床和海底锰瘤的锰铁比资料可见，同一矿床不同类型锰矿石的Mn/Σ Fe大致稳定，出现了锰、铁同步增长的情况。不同矿床锰铁比的差异，显然与原始沉积的地球化学环境有关。颇有兴趣的是，深海底锰瘤、三大洋锰瘤中这种比值如此稳定，丝毫不受锰含量高低的影响，锰铁同步增长的特点如此明显，甚至在图解中尚未列举的不同形态的锰结核，锰铁比变化也不大（表1）。由此可见，锰矿石（原生的或次生的）的锰铁比主要取决于成矿时的区域地球化学特征，诸如锰和铁元素的丰度、成矿环境等，而不象Krauskopf所讲的那样单纯由于氧化作用造成的。当然，氧化作用是不可忽视的重要因素，它不但对提高矿石质量起作用，而且对清除杂质（主要是P、S等）有利。苏联两个超大型锰矿床——奇阿图拉和尼科波尔的Mn/Σ Fe非常高，在氧化过程中锰铁分离的效果也异常明显（表2），但原生碳酸锰矿石的锰铁比就相当高，显然与沉积盆地的金属来源和成矿地球化学环境有关。据前人资料，太平洋锰结核富锰（Mn/Σ Fe平均为1.64），大西洋锰结核富铁（Mn/Σ Fe平均为0.67），印度洋锰结核介于两者之间（Mn/Σ Fe平均为1.14）。可见区域地球化学特征应当是锰矿石中锰铁比值的决定性因素。自然还应考虑晚期表生氧化作用的影响；有时这种影响非常巨大，如表2所列的两个矿床。

太平洋东北区铁锰结核的化学组成*
(仅分析金属部分) 和Mn/Σ Fe 表1

结核形态 (粒径)	Mn, %	Mn/Σ Fe
致密块状结核 (2 ~ 6 cm)	52.6	1.37
不同形态结核 (2 ~ 5 cm)	63.3	2.33
饼状结核	67.6	3.03
不同形态结核 (达7 cm)	67.6	3.03
" (达10 cm)	65.1	2.51

据苏联 Vol kov等, 1983。

在图1中还有一个引人注目的投影点，就是斜长角闪岩的一个高锰低铁点。该点是我们从鞍山地区斜

苏联两个锰矿床不同类型锰矿石的锰铁比 表2

矿 石 类 型	Mn, %	Mn/Σ Fe
奇阿图拉锰矿床		
软锰矿 - 硬锰矿矿石	52.27	11
水锰矿矿石	48.86	17.3(?)
碳酸锰矿石	23.79	19
尼科波尔锰矿床		
软锰矿 - 硬锰矿矿石	47.27	83
水锰矿矿石	48.09	17
碳酸锰矿石	25.24	19

长角闪岩的分析资料综合的，表明该地区在区域变质过程中锰铁分离进行得不好。对比我国鞍山地区与苏联克里沃罗格盆地含铁石英岩建造在区域变质作用和表生作用下不同的演化途径（表3、图3），应当认为，两个盆地的时代不同，火山作用和沉积环境也不一样；而两者含铁石英岩中的锰铁比，差别不大，克里沃罗格盆地的锰丰度可能比鞍山盆地高一些。在区域变质过程中，两种含铁石英岩→磁铁富矿的形成，均出现锰铁比下降的趋势（图3中的3、4号样）；表明锰铁的确发生了分离。在表生风化矿石形成时，两个地区出现了相反的情况。鞍山地区锰量增高；克里沃罗格地区锰量继续下降，造成更加纯净的赤铁富矿石。这代表着两种不同的气候、pH、Eh等风化环境，出现了锰铁分离在程度上的巨大差别。

鞍山盆地和克里沃罗格盆地条带状含铁建造及富铁矿石Mn/Σ Fe对比表 表3

岩 石 类 型	鞍 山 盆 地		克里沃罗格盆地	
	Σ Fe, %	Mn/Σ Fe	Σ Fe, %	Mn/Σ Fe
1 含铁石英岩	27.15	0.0071	25.99	0.0221
2 "	32.54	0.0018	30.63	0.0067
3 "	36.08	0.0071	36.83	0.0032
4 磁铁富矿石	58.83	0.0013	55.30	0.0011
5 氧化赤铁富矿石	66.30	0.0031	68.07	0.0001
6 假象赤铁石英岩	35.23	0.0013	39.87	0.0006

综上所述，在研究锰矿床形成及后期氧化过程中，不应过分强调“铁锰分离”的作用，而应当重视锰铁

互相依存和互相影响的效果。我们认为, 丹麦地质学家 D. Postma (1985) 提出的“在溶液中 Fe^{2+} 与锰的氧化物之间反应的氧化还原作用, 可以作为沉积物中锰的富集机理”这一观点值得重视。Postma 从动力学角度说明了海底锰瘤的成因。他认为, 溶液中 Fe^{2+} 与锰氧化物之间的氧化—还原反应如果进行得很快, 就可以引起锰在沉积环境中的富集现象。

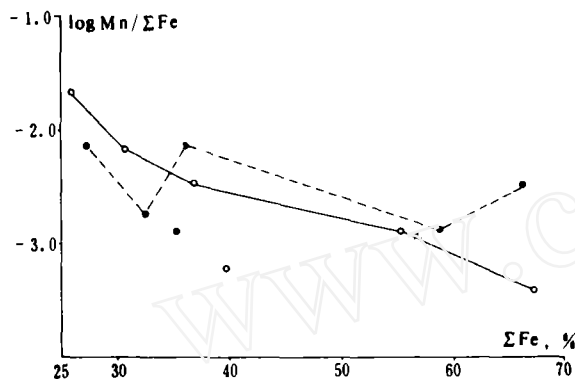
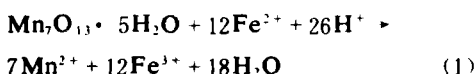


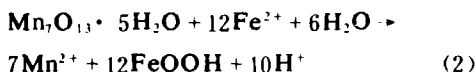
图3 鞍山和克里沃罗格含铁石英岩及磁铁矿、

赤铁矿富矿石 ΣFe (%) - $\log \text{Mn} / \Sigma \text{Fe}$ 对比图

钠水锰矿 (7 Å 水锰矿) 为海底锰结核的主要矿物, 其分子式可写为 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+})_2\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。由于该矿物主要是 Mn^{4+} , 其他二价或一价金属离子数量有限, 可以简化为 $\text{Mn}_2^{4+}\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 这种高锰矿物与 Fe^{2+} 反应, 将出现 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化—还原过程。据 Postma 的实验, 当 $\text{pH} < 4$ 时,



而当 $\text{pH} > 4$ 时, 则



水溶液的 pH 值直接影响 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 从钠水锰矿中解脱的数量 (图 4)。图 4 中的数据为 10 分钟实验结果, 时间继续延长, 结果不变。可见, 溶液中 pH 值越低, Mn^{2+} 溶解的数量越大。这个实验是在水溶液中加入钠水锰矿、不含其他杂质的条件下进行的。总的来看, 解脱的 Mn^{2+} 数量不大 (以 μM 计)。当水溶液中有 Fe^{2+} 存在时, Mn^{2+} 从矿物中解脱将呈现另一种景象 (图 5): 一是解脱的数量成倍增长 (图 5 中的单位为 mM); 二是当 $\text{pH} = 4$ 时, 反应极为迅速, 当 $\text{pH} = 3$

时, 水锰矿几秒钟内就有 75% 的 Mn^{4+} 被还原, 到 $\text{pH} = 4$ 时, Mn^{2+} 解脱数量大幅度下降, 说明反应从 (1) 式的酸消耗反应过渡为 (2) 式的酸生产反应, 表现为溶液中的 Fe^{3+} 呈 FeOOH 沉淀下来。由于 FeOOH 沉淀在水锰矿表面阻碍了反应的进程, 大大地降低了 Mn^{2+} 的解脱速度。

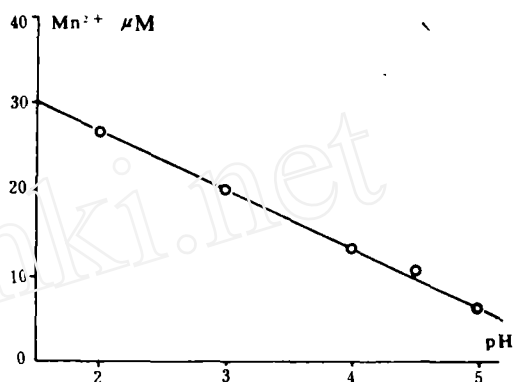


图4 在水溶液中 Mn^{2+} 从钠水

锰矿中解脱数量与 pH 的关系

(据 Postma, 1985)

10°C , 500ml H_2O 中加入 44mg 钠水锰矿

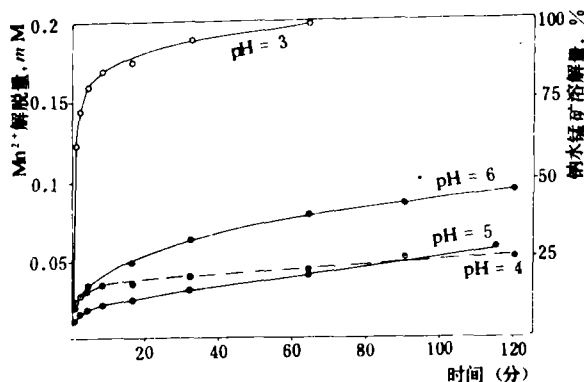


图5 钠水锰矿与 Fe^{2+} 反应时, 在不同 pH 条件下 Mn^{2+} 解脱量、钠水锰矿溶解量与时间的关系

(据 Postma, 1985)

水溶液中 Fe^{2+} 浓度为 1mM (10°C), 加入 10.6mg 钠水锰矿

同样, 有机物对锰的迁移也是影响巨大的。有机物与低铁离子一样, 起着还原剂的作用。由于锰化合物无挥发性, 大气圈中锰的含量极低, 所以锰的迁移运动主要在水体和沉积物之间进行。这也正是有机质大可发挥作用的地方。土壤细菌可以促成锰的氧化而沉淀出 MnO_2 , 也可以析离 Mn^{2+} 而增加土壤中锰的含量。图 6 为日本学者在 20°C 的水田土壤中不同保温

日期测定的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量的变化。图 6 中, 经过 5 日后 Eh 急剧下降; Mn^{2+} 与之相反, 在 5 日内含量急剧上升, 以后逐渐趋于稳定, Fe^{2+} 则缓慢地逐步上升。细菌的还原作用与海底锰结核中 MnO_2 的还原有类似之处, 其反应式可以表示为:

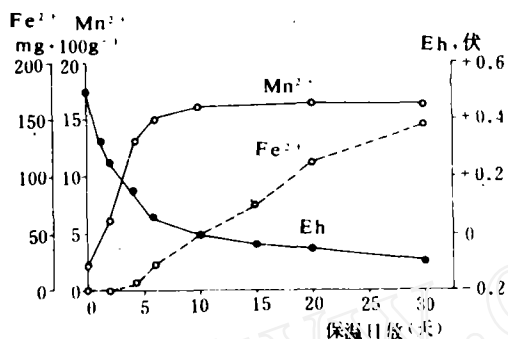


图 6 水田土壤在水中 (20°C) 保温 30 天, 土壤中 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 组分及 Eh 的变化 (据 Koyama, 1964)

深海海水、沉积物和锰结核中均含有细菌, 其分布密度与土壤大致相似, 可达到 $10^4 \sim 10^7$ g⁻¹ 数量级; 深层海水亦可达 $10^3 \sim 10^6$ ml⁻¹, 说明细菌在深海环境中仍很活跃。有机质的分解, 将消耗孔隙水中的溶解氧, 形成次氧化环境; 氧化锰变得不稳定, 而出现以钠水锰矿与针铁矿为主的锰结核。这些锰、铁矿物具有高吸附能力, 可以从下伏的硅质淤泥中汲取某些过渡金属离子, 如 Cu、Ni、Co 等, 从而造成锰铁结核潜在的巨大工业意义。

参 考 文 献

- [1] Balistrieri, L. S., et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, V. 46, No. 6
- [2] Berner, R. A.: *Early Diagenesis*, Princeton University Press, 1980
- [3] Giral, E. V.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, V. 46, No. 12
- [4] Krauskopf, K.: *Introduction to Geochemistry*, McGraw Hill Book Co., New York, 1979
- [5] Krumbein, W. E.: *Microbial Geochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1983
- [6] Marchig, V., et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, V. 46, No. 1
- [7] Maynard, J. B.: *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*, Springer-Verlag, New York, 1983
- [8] Postma, D.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, V. 49, No. 9
- [9] Stanton, R. L.: *Ore Petrology*, McGraw Hill Book Co., New York, 1972
- [10] Штеренберг, Л. Е.: *Геол. рудн. Месторожд.*, 1985, No. 1
- [11] 小田忠四郎: 《生物地球化学》, 东京都, 东海大学出版会, 1983
- [12] 刘英俊等: 《元素地球化学》, 北京, 科学出版社, 1981

Fe—Mn Separation and Mn Ore Enrichment

Guan Guangyue Wu Xinghua

(Northeast University of Technology)

Abstract

The separation of iron and manganese is one of the prerequisite ore forming conditions of manganese deposits. Generally variations of the Mn/Fe ratio are nearly constant either for various rocks or for the primary and oxidized ores in the same deposit. The effect of oxidization on the separation of Fe and Mn is of no significance. The Mn/Fe ratio is chiefly depends upon the geochemical environment during their deposition. In the course of formation of manganese deposit, the existence of Fe^{2+} in solution plays an important part to promote the oxidation and the enrichment of manganese. However, after Fe^{2+} oxidized into ferric hydroxides, the pH value of the solution decrease and the enrichment of Mn will meet with obstruction.