

我国锰矿中磷的分布特征

姚 敬 飏

(中南冶金地质研究所)

我国锰矿中主要有害杂质磷的分布具有明显的时空特征：时间上随着成矿时代的推移作脉冲式波动；空间上受区域构造和古地理环境制约。影响锰矿含磷的主要因素是磷的物质来源，古地理环境的特点及磷、锰地球化学性质的差异。

关键词：中国锰矿床；矿石含磷性；时代和空间分布



地质·矿床

对我国97个大中型锰矿及部分小型锰矿矿区的统计表明，锰矿石中普遍含磷，含量范围0.002~5.28%， $P/Mn=0.0001\sim0.194$ 。据冶金部全国锰矿石类型划分调查组1985年提出的标准，将锰矿石分为低磷矿石（ $P/Mn<0.003$ ）、中磷矿石（ $P/Mn=0.003\sim0.006$ ）和高磷矿石（ $P/Mn>$

0.006）。为深入研究高磷锰矿，本文又将高磷矿石分成较高（ $P/Mn>0.006\sim\leq 0.01$ ）、很高（ $P/Mn>0.01\sim\leq 0.02$ ）及特高（ $P/Mn>0.02$ ）三个亚类。

由表1可知，我国锰矿资源中有37.39%属于高磷锰矿。因此，研究磷在锰矿中的时空分布规律及控制含磷的地质地球化学因素有重要意义。

锰矿含磷类型划分

表 1

含磷类型	低磷型	中磷型	高磷型		
			较高	很高	特高
储量比 (%)	31.33	31.27	14.89	14.96	7.54
矿区	瓦房子、老官台、上井沟、胥家窑、黑山寺、杨广、西里庙、东加干、栏门、玉石山、昭苏、黎家营、栖霞山、乐华、后门山、兰桥、庙前、古木、银山、响涛源、玛瑙山、半边月、黄沙坪、高塘、后江桥、芳林、龙头、小带、新裕、轿顶山、铜罗井、冯家湾、团溪	龙田沟、花熬包、莫托沙拉、屈家山、水晶坪、马衙、乌页山、红石洞、金鸡山、九潭冲、深度、平乐、荔浦、桂思荣、林圩、钦州、东平、湖润、下雷、土湖、武鸣、三溪、南蓬山、黑水、斗南	湘潭、棠甘山、芦山坳、江口、东湘桥、高埠头、金石、三尖峰、烂泥田、三里、虎牙、大屋、大塘坡、格学、白显、东水厂	红菱、谭家桥、高溪市、民乐、高燕、平武、四望堡、秀山、杨立掌	西保安、下石砂、屯留、马宗山、卧龙沟、麻柳坝、天台山、岩前、梓州、古城、清水塘、大茅、大渡溪

不同时代矿床中磷的分布

我国锰矿从太古代到第四纪均有产出，主要分布于震旦纪、奥陶纪、泥盆纪、石炭

纪、二叠纪、三叠纪及第四纪。各时代锰矿平均含磷量（按储量加权）及含磷类型的分布见图1。显然，锰矿含磷平均值随着成矿时代由老至新作周期性的变化，含磷时变曲

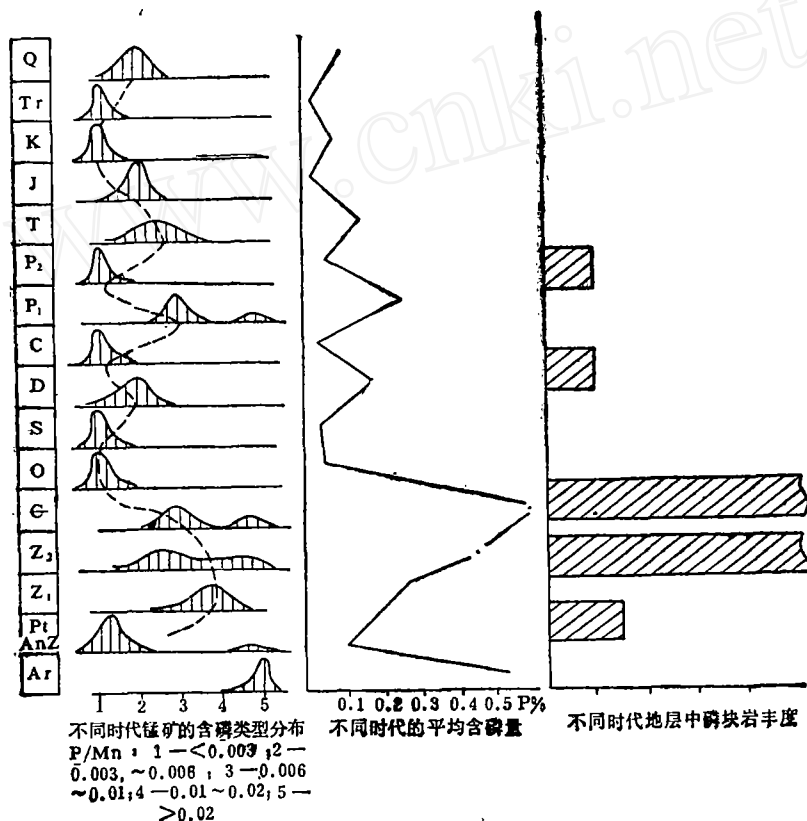


图1 我国不同时代锰矿含磷分布特征

线峰谷相间，呈脉冲形式。

位于含磷峰值位置的主要成矿时代是震旦纪、泥盆纪、早二叠世、三叠纪；处于波谷的时代为奥陶纪、石炭纪和晚二叠世。

产于太古代的锰矿只有灵寿龙田沟（五台群）等几个小矿点，属中高磷型。

元古代是主要的成锰时代，北方有产于蓟县纪的瓦房子锰矿，南方有产于中元古代红安群的沉积变质型锰矿及震旦纪中为数众多、储量可观的碳酸盐沉积锰矿。这一时代锰矿含磷南北不一，北方为低磷型，南方普遍高磷，成为高磷锰矿的主要构成部分。早震旦世中的锰矿含磷一般为 $0.15 \sim 0.30\%$ ， $P/Mn=0.006 \sim 0.01$ ，平均 0.262% 。其中

18.15% 的储量含磷较高， 68.47% 含磷很高， 12.18% 含磷特高。晚震旦世中的锰矿含磷量进一步提高（ 0.668% ），同时含磷类型由一个峰分化成两个峰；即一方面出现含磷更高的磷锰矿床，另一方面出现含磷较低的中磷锰矿。

寒武纪形成的锰矿含磷量继续升高（平均含磷 1.02% ），成为含磷高峰时代。例如产于寒武系中统的大茅磷锰矿，锰矿层与磷块岩互层，锰矿层中含磷可达 2.56% 。

奥陶纪是低磷时代，矿石磷 $0.049 \sim 0.06\%$ ， $P/Mn=0.0015 \sim 0.003$ ，为低磷优质锰矿的主要来源。例如响涛源锰矿（中奥陶统磨刀溪组），低磷、低铁、低硫、自

熔半自熔,是不可多得的优质矿石。

志留纪几乎没有锰矿发育,据库车大涝坝、达茂旗花煞包等几个点的资料,含磷不高。

泥盆纪锰矿平均含磷0.174%,处于峰值位置,但峰高比震旦纪小得多。矿石含磷0.071~0.20%, $P/Mn=0.0035\sim0.0056$,主要为中磷锰矿(占78.80%),有一部分为高磷锰矿,例如汉中天台山、木圭烟灰锰矿。泥盆纪热液改造型矿床,玛瑙山、后江桥等含磷一般低于0.1%,属低磷型。

石炭纪主要锰矿,龙头、乐华、昭苏、莫托沙拉、银山、栖霞山等,不论哪种成因类型,普遍低磷,平均含磷0.037%。产于早石炭世大塘阶的“龙头型”锰矿,也是我国低磷锰矿的主要类型之一。

早二叠世的锰矿含磷出现了使人注目的又一高峰,时代平均含磷量为0.241%,在主要成锰时代中仅次于震旦纪。锰矿产于茅口组、当冲组或孤峰组中,分布于湖南、桂东、滇东,如芦山坳、清水塘、东湘桥、格学等均为高磷锰矿。

晚二叠世锰矿含磷又降到低磷型,南方产于龙潭组中的锰矿(遵义锰矿)含磷0.04~0.052%, $P/Mn=0.0021\sim0.003$,但北方屯留、阳泉等地产于石盒子组湖相沉积中的锰矿为高磷、贫锰矿石。

三叠纪锰矿含磷0.076~0.2%, $P/Mn=0.0036\sim0.0089$,平均含磷0.14%,处于时变曲线低峰位置。桂滇地区中三叠世法郎组和百蓬组中的锰矿含磷较低(中磷至较高型),川北赋存于波茨坦组中的锰矿则含磷很高,如平武虎牙、四望堡等锰矿。

侏罗纪、白垩纪及第三纪的锰矿,据杨广、上井沟,后门山(侏罗纪),乌贡山(白垩纪),皮山杜瓦(第三纪)等点的分析结果,含磷不高。

第四纪氧化锰矿发育于桂滇粤闽等湿热地带,由泥盆系、二叠系、三叠系等地层中

含锰层经表生富集而成。矿石中含磷与原含锰层相对应。由于氧化锰矿石含锰高,因此磷锰比值多数符合工业要求,其中89.58%属中磷型,其余属低磷型。

如将不同时代地层中磷块岩的丰度与锰矿含磷时变曲线对比,两者基本吻合(见图1):磷块岩丰度高的时代,锰矿中含磷也高;反之亦然。

另外,根据含磷类型分布图,可以发现含磷类型峰值位置在更长的时间范围内出现周期性变化。例如从早震旦世到寒武纪,峰值向含磷高的类型移动,到奥陶纪跌落到全部为低磷型。同样从奥陶纪至石炭纪及从早二叠世至第四纪含磷类型的峰值位置均经历了低—高一低的变化过程。

上述特征反映了磷在地质历史的演化过程中活动的周期性,及在不同地质作用和成矿作用中元素地球化学性质的同一性。

磷的时变特征同样表现在较小的时间区间内。例如中石炭世大塘阶共有四层锰矿,自下而上的三层均为低磷矿,第四层含磷平均为0.16%,代表低磷成矿时代中的高磷期。

磷的空间分布特征

我国锰矿不同含磷类型的矿床在空间上成群成带分布:高磷锰矿主要分布于扬子准地台北缘和东南缘,以及华南褶皱系的西北缘,分别聚集成湘川鄂黔成矿带及巴山成矿带。中磷锰矿分布于华南褶皱系西南部泥盆纪、三叠纪坳陷盆地中。低磷锰矿比较分散,主要位于扬子准地台内部及中朝地台北缘。这种分布特点实际上是区域地质历史与成矿作用的关系在时间和空间上的综合体现。

1. 磷在成矿带中的分布 同一成矿带中同一时代锰矿含磷的差别主要是由于空间位置的不同造成的。例如早震旦世锰矿分布

于江南隆起西段南北两侧^① (图2)。由于有“一隆之隔”，因此南北两侧含磷不相同，出现了北高、南低的局面。北侧各矿含磷平均

为0.202%， $P/Mn=0.0097$ ；南侧含磷平均0.126%， $P/Mn=0.0064$ ，因此江南隆起南侧是“高磷中找低磷”的有望地区。

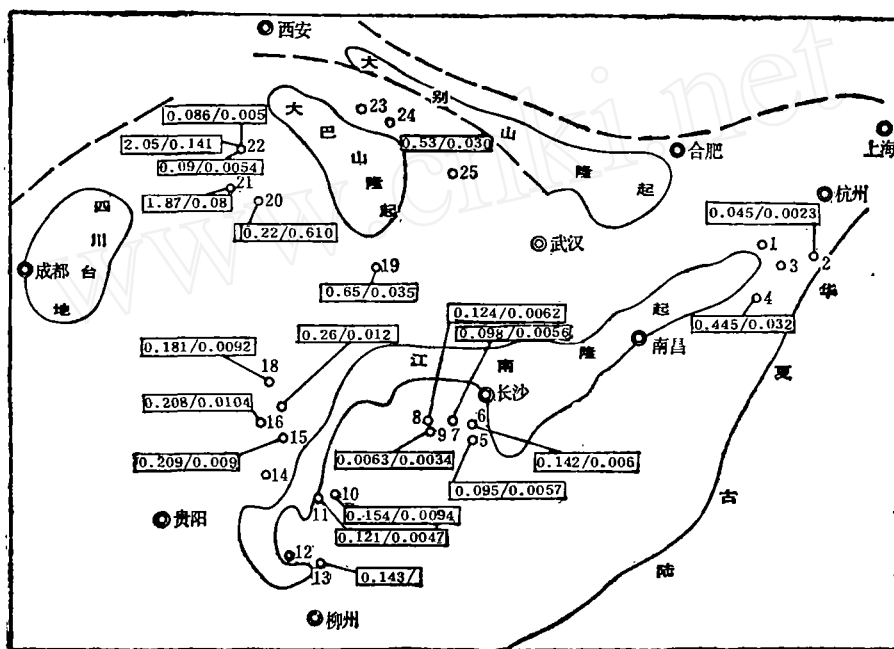


图2 我国南方震旦纪锰矿含磷示意图

- 1—宁国高坑；2—肖山进地；3—诸暨白鱼塘；4—常山芳村；5—九潭冲；6—湘潭；7—金石桥；8—棠甘山；9—三尖峰；10—江口；11—深渡；12—从江；13—三江斗江；14—五屏；15—大塘坡；16—杨立掌；17—民乐；18—秀山；19—古城；20—高燕；21—大渡溪；22—屈家山、麻柳坝、水晶坪；23—郎县琵琶溪；24—谷城南河；25—隋县大洪山

晚震旦世锰分布位置向北迁移，产于巴山隆起的西南缘，含磷高而且变化大。城口高燕属单一锰矿层，含磷0.22%。大渡溪则为菱锰矿与磷块岩互层，锰矿中含磷高达2.05%。陕西屈家山、麻柳坝和水晶坪三个矿区含磷差别显著，水晶坪位于矿田北段为中磷锰矿，屈家山和麻柳坝位于中段，前者为中磷矿后者含磷特高。屈家山和水晶坪是震旦纪锰矿含磷较低的。

2. 磷在矿床及矿体中的分布 磷在矿床中的分布并不是很均匀的，在纵、横、垂三个方向上都有变化，并且与锰的变化有一定的关系。矿床中磷、锰的分布关系有三类：正相关、负相关和不规则变化。震旦纪高磷锰矿磷、锰关系在一定范围和一定程度

上存在着“自然分离”现象，出现负相关。古城锰矿锰与磷的等品位图显示出磷、锰富集部位及富集区形态各异，锰富集地段呈东西向展布而磷的富集地段近南北向延伸。三个高磷中心有两个落在低磷部位。沿倾向磷、锰出现负相关；在垂向上磷、锰分层富集，两者富集部位相距数厘米至数米。秀山锰矿磷、锰比一般高出工业要求，而富矿石含磷没有一个超标。民乐、棠甘山等矿区磷、锰也有负相关显示 (图3)。

磷、锰正相关的锰矿，如白显锰矿及格学锰矿。白显锰矿锰含量大于20%的样品平

^① 冶金地质全国锰矿专题研究协作小组：中国锰矿类型成矿特征及找矿方向，1981年。

均含磷0.134%，含锰8~20%的样品平均含磷0.109%，含锰小于8%的样品含磷0.08%，磷、锰同步消长。

多数锰矿磷、锰关系规律不清，但这种不规则变化如果进行深入研究可能获得新的认识。有的锰矿全区磷、锰关系不清，但沿

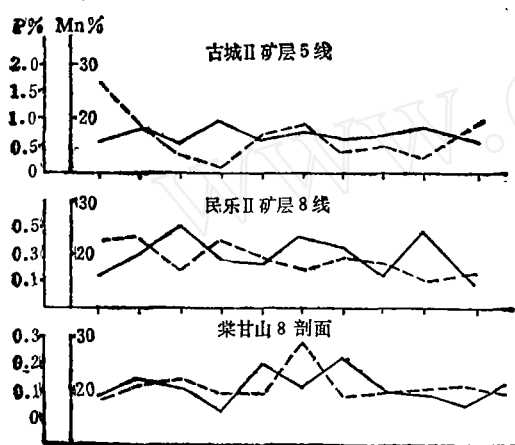


图3 锰矿体中Mn、P含量变化关系图

着某一方面可能出现规律性变化，如沿走向正相关，沿倾向负相关，它所代表的地质意义值得进一步思考。

3. 磷在矿石中的分布 据对湘潭、民乐、古城、棠甘山、秀山、江口等矿的研究，磷在矿石中以磷灰石及胶磷矿的形式存在，并以三种形式分布：①微粒（0.001~0.005微米），呈星散状分布于菱锰矿、粘土矿物中。②组成长数毫米、宽数十微米的条带、微层与菱锰矿相间。③较粗的磷灰石颗粒产于石英脉中，或呈串珠状集合体分布。约有55~60%的磷矿物产于石英、玉髓、粘土矿物、石膏、黄铁矿中；35~40%的磷矿物与菱锰矿连生或被菱锰矿包裹；5~10%的属较粗的磷矿物，可以解离成单体。

不同类型锰矿中磷的分布

不同时代、不同成因类型锰矿含磷平均值见表2。由表2可知，矿床类型对含磷的影响首先要受形成时代的制约。同一时代不同类型锰矿含磷是相近的，矿床类型相同而形成时代不一，则含磷量差别很大，例如碳酸盐型沉积锰矿含磷高、中、低都有，其变化与上述时变曲线一致。当然，成因类型的差别对含磷的影响仍然存在，表现如下：

不同时代不同类型锰矿含磷平均值（%）

表2

类型	蓟县纪	Z ₁	Z ₂	O	D	C	P ₁	P ₂	T	Q	平均
沉积型	0.057	0.263	0.668	0.057	0.0945	0.0345	0.205	0.051	0.109		0.167
沉积变质型		0.11				0.059			0.25		0.179
沉积改造型					0.032	0.05					0.038
风化富集型					0.091		0.186		0.115	0.085	0.106

沉积矿床建造的差别：炭质泥质建造中的锰矿多为高磷型（民乐、古城），粉砂泥质建造中的多为低磷型（瓦房子、斗南），硅质岩建造中的中磷到高磷（下雷），在碳酸盐建造中以灰岩为主的含磷较低（昭苏），以白云岩为主的含磷偏高。

火山沉积型锰矿不论是基性火山沉积型（黎家营），还是碧石建造（莫托沙拉）都属低磷型^②。

沉积变质矿床含磷与相应时代的沉积矿床一致。例如棠甘山锰矿含磷与邻近的几个湘潭式锰矿相近。

沉积改造型矿床一般含磷较低。

对于表生富集锰矿，锰帽型（木圭）及堆积型（思荣、凤凰、荔浦）含磷较低，淋

② 冶金部地质局资料馆：中国锰矿资源状况、地质特征及远景区划，1986年。

滤型含磷较高(武宣三里,钦州大直)。木主烟灰锰矿含磷特高的原因是其底板为褐色含磷粘土层,并在形成方式上渗滤起了重要作用。

磷的分布与其他元素的关系

磷、铁、锰三者的回归分析结果表明,磷与铁不存在特定的关系,磷和铁高、中、低含量均可组合,形成9种不同工艺类型。对于沉积矿床而言,磷、铁负相关,含磷低的常含铁高,高磷矿石多为低铁型。

磷硅在沉积型矿床中呈现出正相关趋势,例如,震旦纪锰矿高磷且高硅,奥陶纪、石炭纪锰矿低磷并低硅。

磷与钙为负相关,高磷矿床中CaO的含量一般小于10%,CaO/SiO₂小于0.5,属酸性矿石;低磷矿床含钙高,CaO/SiO₂=0.8~1.4,多属自熔性矿石。

磷与有机碳有关,含有机碳高的锰矿常含较高的磷。

影响锰矿含磷的地质及地球化学因素

1. 磷的物质来源 磷的物质来源取决于锰矿形成时物源区与沉积水体中磷的丰度。震旦纪、泥盆纪、早二叠世等地层中磷块岩磷的丰度高,说明当时磷的来源丰富。这种高丰度可以是全球性的,也可以是区域性的,例如北方蓟县纪时,剥蚀区磷的丰度不会高。南方震旦纪锰矿形成时磷来源丰富,尽管锰矿形成时磷的沉淀尚处于前奏阶段,但水体中的磷足以提供高磷锰矿所需要的磷。例如,古城锰矿平均含磷0.702%,总磷量相当于P₂O₅品位15%的磷矿石125万吨,只是一个小型磷矿的矿石量。

2. 古地理环境的局部差异 古地理环境(地貌、气候、水体特征)的局部差异(所谓小环境),是控制含磷量的很重要的

因素,是造成高磷区中的低磷段,或者在低磷区中出现高磷异常的主要原因。

白显锰矿与斗南锰矿同处滇、黔、桂边缘浅海区,但前者南濒哀牢山隆起,为半封闭的弱盐化海盆环境;后者位于滇东南古陆北侧的开阔浅海陆棚地带,前者含磷几乎是后者的2倍。

又如以低磷著称的桃江锰矿,在距响涛源矿区十余公里的清塘矿区局部的高氧化条件^⑤,使之出现含磷可高达0.633%的异常区。

3. 磷锰地球化学性质的特点 锰矿形成过程中有部分磷以碎屑沉积方式带入,若碎屑以火成岩为主要物源,则碎屑物含磷至少是0.08%(火成岩含磷平均值),若以变质岩为主,则含磷0.156%。锰矿的物质成分研究证实了碎屑磷的存在。但是锰矿中的磷主要是以化学(胶体化学)及生物化学两种方式形成。

据无机化学试验,磷酸盐沉淀的pH=7.6~8.5,Eh=0.1~0.3,为弱碱性弱氧化环境;碳酸锰沉淀的条件pH=6.6~7.4,Eh=0~-0.3,属中性还原条件,两者有所差别,使磷锰分离成为可能。磷硫钙在水中的溶解度为 2.5×10^{-4} 克/100毫升,小于碳酸锰的溶解度(6.5×10^{-3} 克/100毫升),在沉积分异顺序中碳酸盐比磷酸盐搬运得更远。因此水体较深条件下形成的碳酸盐锰矿含磷低。

磷的生物化学沉淀的依据是构成细胞的主要物质(磷脂、核苷酸、三磷酸腺苷)中均含磷。藻类光合作用时利用日光使腺二磷和无机磷酸盐组成腺三磷,作为合成葡萄糖的催化剂。问题是现在在锰矿石中难以发现有机磷,因此推测在有机质分解后,磷均以无机盐方式重新沉淀。

^⑤ 中南冶金地质研究所桃江锰矿专题组:桃江锰矿地质特征及找矿方向,1986年。

在风化作用中, 锰是稳定元素, 随着其他元素的流失不断富集。磷在氧化作用初期稳定, 当氧化作用深入, 地表溶液具有较高的酸度时, 磷酸钙也能被溶解, 以磷酸根或磷酸氢根的形式迁移, 淋滤。但迁移不会很远, 当酸度降低时, 只要有微量 Ca^{2+} 存在, 即可形成沉淀。锰矿氧化作用的最终结果是锰品位提高0.5~1.0倍, 磷的含量不变或稍有提高(表3)。

由热液改造作用形成的锰矿, 成分复杂, 常含铁、铅、锌、银、金等多种组分, 但磷并未造成富集, 玛瑙山等矿中磷的含量都低于同时代的沉积锰矿。

原生矿与氧化矿磷锰含量比较 表 3

矿区	原生矿			氧化矿		
	Mn, %	P, %	P/Mn	Mn, %	P, %	P/Mn
湘潭	22.22	0.15	0.0067	40.80	0.22	0.0054
民乐	21.30	0.26	0.012	29.49	0.269	0.009
古城	18.82	0.702	0.037	23.14	0.60	0.025
江口	16.39	0.154	0.0094	26.75	0.174	0.0065
高燕	20.53	0.22	0.011	35.74	0.24	0.0067
下雷	22.07	0.118	0.00535	32.81	0.158	0.0048
龙头	16.83	0.056	0.032	28.46	0.071	0.0025
斗南	23.03	0.056	0.0024	39.17	0.04	0.001
东平	10.46	0.080	0.0076	15.55	0.085	0.0055
遵义	15.23	0.065	0.0043	20.30	0.065	0.0032

在变质作用中, 锰可由碳酸盐转化成硅酸盐(蔷薇辉石、锰榴石), 磷矿物的结晶颗粒加大, 为选矿除磷创造良好条件(例如团山沟锰矿), 但是磷的含量不会有多大变化。因为在变质作用中磷的活动性比 CO_2 、S、

SO_3 、Cl、F、 SiO_2 都低。影响磷活动的主要因素是变质热液对磷的溶解作用。由于磷在碱性、中性溶液中不溶, 在弱酸性溶液中溶解也很有限, 因此变质作用中磷的变化不大。

结 论

1. 我国锰矿中磷的分布具有明显的时间规律, 随着成矿时代的变化而作周期性的变化。处于含磷峰值位置的主要成矿时代有震旦纪、泥盆纪、早二叠世、三叠纪, 处于波谷的时代有奥陶纪、石炭纪及晚二叠世。高磷锰矿主要产于震旦纪和早二叠世。

2. 磷在矿带、矿床、矿石中的分布均有变化, 磷锰在总体上共生, 但在一定范围和一定程度上存在着自然分离现象, 研究这种现象对于寻找低磷锰矿及选矿时实现磷锰分离都是十分必要的。

3. 磷的物质来源丰富程度是影响锰矿含磷的基本因素; 局部的古地理环境的特点是造成矿带或矿床中含磷差别的主要原因; 磷锰的地球化学性质说明了各类型锰矿含磷特征的内在原因。

主要参考文献

- [1] 张力行: 滇东南锰矿地质概况, 《中国锰矿地质文集》, 地质出版社, 1985年, 第238~246页。
- [2] 湖南省地矿局405队: 湖南花垣民乐锰矿地质特征, 《中国锰矿地质文集》, 地质出版社, 1985年, 第133~147页。

Distribution Feature of Phosphorus in China's Manganese Deposits

Yao Jingqu

Phosphorus, being an important harmful impure component in manganese ore deposits, has a distinct time-space distribution feature in the ores: Its content fluctuate with the changes of metallogenic epoches and is spatially controlled by regional tectonics and palaeogeographic environments. The main factors governing the phosphorus content in manganese ores are the source of the material phosphorus, the feature of palaeogeographic environment and the difference of the geochemical properties of phosphorus and manganese.