

锰在风化作用中的地球化学行为及其在找矿中的意义

朱兆奇

(西南冶金地质勘探公司601队)

干燥气候下, 锰矿石的化学风化受大气和壤中 O_2 、 CO_2 、 S_2 逸度控制, 锰矿物呈固相转变, 不存在Mn、Fe元素迁移现象。热带、亚热带潮湿气候, 低价锰矿物不稳定, 地表易氧化成高价锰; 高价锰矿物稳定, 易形成次生富锰矿。碳酸盐建造中锰矿可次生富集, 碎屑岩建造中锰矿易流失迁移。这种差异是锰矿找矿中的主要障碍。

关键词: 锰; 地球化学; 风化作用



地质·矿床

在找矿实践中, 常见一些含锰褐铁矿覆盖地表, 沿走向锰土断续相连的锰矿点, 似无意义, 但经工程验证, 深部为厚大的优质锰矿体。相反, 地表见优质锰帽, 深部揭露却是贫矿或含锰灰岩。锰在风化作用中的不同表现, 常造成找矿决策上的失误。因此, 从理论上探讨其产生的原因, 借以指导找矿是必要的。

原生锰矿床由于沉积环境和后期改造的不同, 矿石成分多有差别。锰为一过渡性元素, 具有多价态、多变体矿物、多元素类质同象和不同的矿物组合。本文讨论锰矿石在地表附近化学风化过程中各种代表性锰矿物的稳定场范围和溶解平衡; 铁、锰元素在不同气候和围岩建造条件下的性态及分异条件; 进而探讨锰矿在地表附近形成“铁帽”和“锰帽”的原因。鉴于锰矿石矿物成分的复杂性, 为便于研究, 仅讨论有主要代表性的锰矿物, 对“宿主矿物”中的“杂质”作必要的简化,

例如 含铁菱锰矿 ($Fe_{0.1}, Mn_{0.9}$) CO_3 在 $25^\circ C$ 、 $1atm$ 条件下, 菱锰矿溶解平衡常

数为:

$$K = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{MnCO_3} = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = 10^{-10.3} \quad (1)$$

为纯净的 $MnCO_3$ 时, 则 $a_{MnCO_3} = x_{MnCO_3} = 1$

$$K = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{MnCO_3} = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = 10^{-10.3} \quad (2)$$

当含铁菱锰矿 ($Fe_{0.1}, Mn_{0.9}$) CO_3 具理想固体溶液性质时, 则 $a_{MnCO_3} = x_{MnCO_3} = 0.9$, 代入(1)式后:

$$K = 10^{-10.075} \quad (3)$$

当含铁菱锰矿不具理想固体溶液性质时, 总可以按正规溶液模式, 运用图1求出相应的合理活度系数 (γ_{MnCO_3}) 的最大值1.15, 最小值0.89。然后按公式:

$$a_{MnCO_3} = \gamma_{MnCO_3} \cdot x_{MnCO_3} \quad (4)$$

计算出 $B' = \pm 5$ 时 γ_{MnCO_3} 的极大、极小值的溶解平衡常数 K 值:

$$\gamma_{MnCO_3} = 1.15 \text{ 时, } K = 10^{-10.046} \quad (5)$$

$$\gamma_{MnCO_3} = 0.89 \text{ 时, } K = 10^{-9.93} \quad (6)$$

(3)、(5)、(6)式结果表明, 宿主矿物中少量杂质组份的存在与否, 对该矿物化学平衡的影响甚微。因此, 可视为纯净的具理想行为的矿物。相信这种简化不会造成大

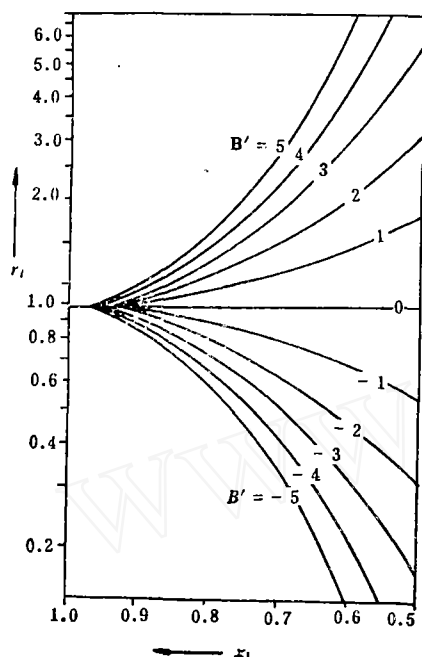


图 1 正规溶液的合理活度系数—克分子数关系图解

(引自Garrels, R.M. et al., 1965)

的误差。

干燥气候下锰的地球化学行为和找矿意义

这种气候下大气降水极少，可不考虑水

在化学风化中的作用。这种环境中植被极不发育，不存在腐植质影响。有关气体受控于大气组份和埋藏深度。影响化学风化的主要因素是 O_2 、 CO_2 和 S_2 的逸度。大气中除 P_{O_2} 较大外，其他分压均很小。若将三者都视为理想气体，则：

$$f_{O_2} = P_{O_2}, f_{CO_2} = P_{CO_2}, f_{S_2} = P_{S_2}$$

参与反应的固体矿物都视为理想的纯物质，则 $a_i = x_i = 1$ 。

标准条件 (25℃, 1atm) 下，达到化学平衡的热力学条件是： $\log K = \Delta G_{f, 298}^0 / 1.364$ 。

$\Delta G_{f, 298}^0$ 为标准反应自由能，以千卡为单位。由参与反应的各物质标准生成自由能 $\Delta G_{f, 298}^0$ 计算： $\Delta G_{f, 298}^0 = \sum \Delta G_{f, 298}^0 \text{生成物} - \sum \Delta G_{f, 298}^0 \text{反应物}$ 。 $\Delta G_{f, 298}^0$ 查表（参见饶纪龙：《地球化学中的热力学》）可得。

经计算，剔除亚稳平衡后的稳定平衡化学反应及其方程列于表1。

据表1绘成图2，表明在干燥气候环境中，地表化学风化软锰矿最稳定，菱锰矿、方铁锰矿亚稳定，黑锰矿、方锰矿、硫锰矿不稳定，势必向稳定矿物转变。

铁、锰矿物稳定场域对比表明，该气候条件下唯有赤铁矿是稳定矿物；其稳定域几

锰的氧化物、硫化物、碳酸盐矿物与有关气体的化学反应平衡方程

表 1

化 学 反 应	平 衡 方 程
$2Mn + O_2 = 2MnO$	$\log f_{O_2} = -127.16$
$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$	$\log f_{O_2} = -67.51$
$4Mn_3O_4 + O_2 = 6Mn_2O_3$	$\log f_{O_2} = -35.92$
$2Mn_2O_3 + O_2 = 4MnO_2$	$\log f_{O_2} = -14.52$
$Mn + CO_2(g) = MnCO_3$	$\log f_{CO_2} = -9.73$
$6MnCO_3 + O_2 = 2Mn_3O_4 + 6CO_2(g)$	$\log f_{CO_2} = 1.49 + (1/6)\log f_{O_2}$
$4MnCO_3 + O_2 = 2Mn_2O_3 + 4CO_2(g)$	$\log f_{CO_2} = 4.48 + (1/4)\log f_{O_2}$
$2MnCO_3 + O_2 = 2MnO_2 + 2CO_2(g)$	$\log f_{CO_2} = 8.11 + (1/2)\log f_{O_2}$
$2Mn + S_2(g) = 2MnS$	$\log f_{S_2} = -91.48$
$2MnS + O_2 = 2MnO + S_2(g)$	$\log f_{S_2} = 36.68 + \log f_{O_2}$
$6MnS + 4O_2 = 2Mn_3O_4 + 3S_2(g)$	$\log f_{S_2} = 59.18 + (4/3)\log f_{O_2}$
$4MnS + 3O_2 = 2Mn_2O_3 + 2S_2(g)$	$\log f_{S_2} = 65.17 + (3/2)\log f_{O_2}$
$2MnS + 2O_2 = 2MnO_2 + S_2(g)$	$\log f_{S_2} = 72.43 + 2\log f_{O_2}$

乎与软锰矿、方铁锰矿、黑锰矿的全部稳定域相当。在这种条件下,可形成赤铁矿、软锰矿、方铁锰矿、少量菱锰矿的共生组合。同时,菱锰矿比菱铁矿的稳定程度略高。

干燥气候下,铁锰矿物的化学风化都是固-气反应,矿物相间的转变是固相转变。因此,这时铁锰元素不可能产生化学分异,不存在迁移富集的前提。

由上述可见,在干燥气候区域找锰矿,不会遇到地表化学风化造成的假象障碍。

潮湿气候下锰的地球化学行为和找矿意义

这种条件下水参与化学反应,或作为离子溶剂促进元素的迁移和分异。

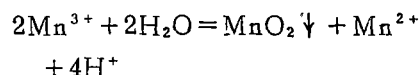
前人用Eh-pH相图讨论锰在沉积作用中的地球化学行为,大多数以定 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 值为前提,讨论锰碳酸盐矿物的稳定场范围。这种假设不能满足地表开放系统的应有条件。地表水中 H_2S 、 CO_2 的溶解形式,总是与环境的pH值密切相关。例如,pH<6.4时,溶于水的 CO_2 以 H_2CO_3 型为主,6.4<pH<10.3时, HCO_3^- 型为主,pH>10.3时,

CO_3^{2-} 才是占优势的溶解类型。地表和浅部土壤水中的pH值通常变动于5~10之间,这时 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 是个变量,其值甚小,以固定的 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 值讨论锰碳酸盐矿物在地表条件下的稳定场,不能满足要求。

本文以标准条件(25℃,1atm)下,讨论各种代表性锰氧化物稳定场的范围,大气中 P_{CO_2} 与水体达到溶解平衡时的稳定场;并讨论不同温度、不同围岩建造条件下,各种锰矿物化学平衡移动方向和溶解迁移能力的变化;探讨铁锰矿物在地表附近化学性质的差异及铁锰元素化学风化过程中分异的可能性。

1. 标准条件下锰矿物稳定场和溶解平衡

地表附近天然淡水中锰的溶解形式(指真溶液,下同),前人谈到的有3种: Mn^{1+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 。其实 Mn^{3+} 在淡水中不稳定,极易在水中发生歧化(或称自偶氧化还原):



并可计算或测定 $\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$ ($E_0 = 1.51$ 伏)。

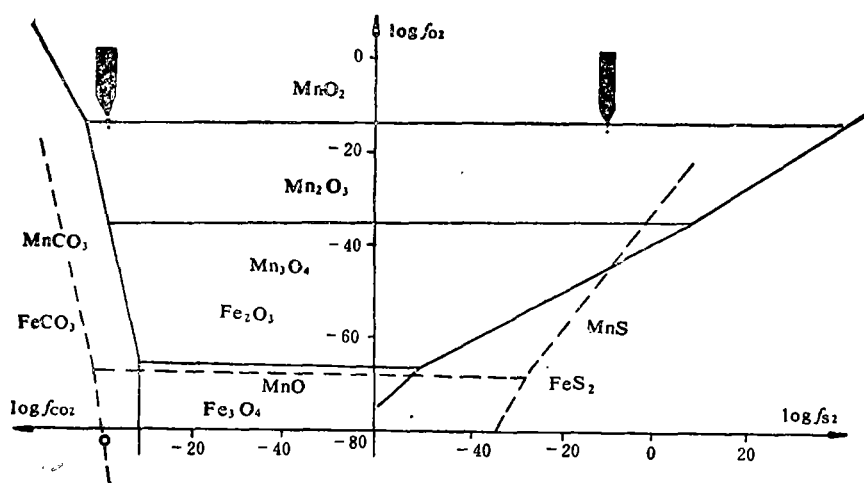


图2 主要锰铁矿物稳定场 $\log f_{\text{O}_2}$ - $\log f_{\text{CO}_2}$ - $\log f_{\text{S}_2}$ 逸度图解

(图中黑箭头为地表附近土壤中有关气体的逸度范围)

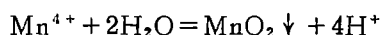
锰的氧化物、碳酸盐、硅酸盐矿物在水体中的稳定场和溶解方程(25°C, 1atm)

表 2

化 学 反 应	平 衡 方 程
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2$	$\Delta G_{298} = -3.79 \text{ 千卡 (MnO 为不稳定态)}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Eh} = 0.477 - 0.059\text{pH}$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Eh} = 0.698 - 0.059\text{pH}$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{MnOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 0.853 - 0.059\text{pH}$ (亚稳平衡)
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 1.014 - 0.059\text{pH}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 10.54$
$3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Eh} = 2.347 - 0.236\text{pH}$
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 1.849 - 0.177\text{pH}$
$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 1.797 - 0.177\text{pH}$
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Eh} = 1.406 - 0.118\text{pH}$
$2\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 0.758 - 0.059\text{pH} (f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm})$
$\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnOOH} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{Eh} = 0.809 - 0.059\text{pH} (f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm})$
$\text{MnCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Eh} = 8.80 (f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm})$

大于标准条件下纯水的稳定场上限, $E_0 = 1.23$ 伏, 因此, 普通地表水中没有 Mn^{3+} 优势场范围。

Mn^{4+} 亦难在水中呈离子状态存在:



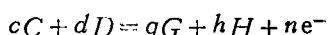
所以, 以 Mn^{2+} 作为地表附近水体中占优势的溶解类型来讨论。尽管反应常是多级的, 但据赫斯定律可证明这种简化可靠。

为讨论方便, 以 $\text{Eh}-\text{pH}$ 图解表达化学反应方程, 并引入能斯特方程:

$$\text{Eh} = \frac{\Delta G_{298}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}}$$

式中: n ——电子数; F ——法拉第常数; R ——气体常数; T ——绝对温度。

对于半反应有:



在标准条件下, 则有:

$$\text{Eh} = \frac{\Delta G_{298}}{nF} + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_C^c \cdot a_D^d}$$

计算并剔除非稳定平衡方程后, 有代表性的锰矿物化学反应和平衡方程列于表 2。

按表 2 绘制成图 3、4。图 3 考虑了自然界含黑锰矿、γ-水锰矿、方铁锰矿和褐锰矿组合的矿床实例, 图 4 是与大气 P_{CO_2} 保持平衡的锰碳酸盐矿物的稳定场范围。

由图解可见, 在标准条件下, 以 $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$ 为界, 锰矿物的稳定场都处于相

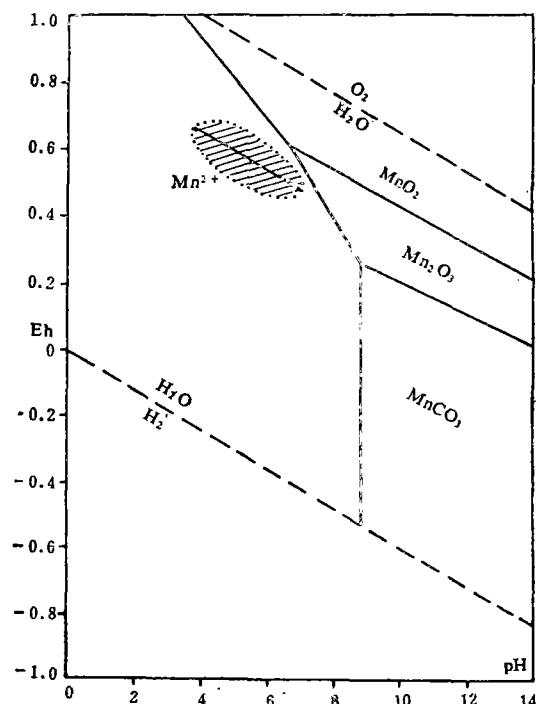


图 3 锰氧化物稳定场的 $\text{Eh}-\text{pH}$ 图解
($a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$, 25°C, 1 atm, 斜线为地表淡水 $\text{Eh}-\text{pH}$ 变化范围)

图右侧, 说明锰矿物在碱性环境中稳定, 在酸性环境中分解, 不同价态的锰矿物有不同的氧化还原范围。低价锰只在还原条件下稳

定。随着环境氧化还原电位的提高,低价锰矿物向高价方向转变。现代地表淡水的 Eh—pH 范围内 $a_{\text{Mn}^{2+}} > 10^{-6} \text{ mol/l}$ 范围,具有一定的溶解各种锰矿物的能力。

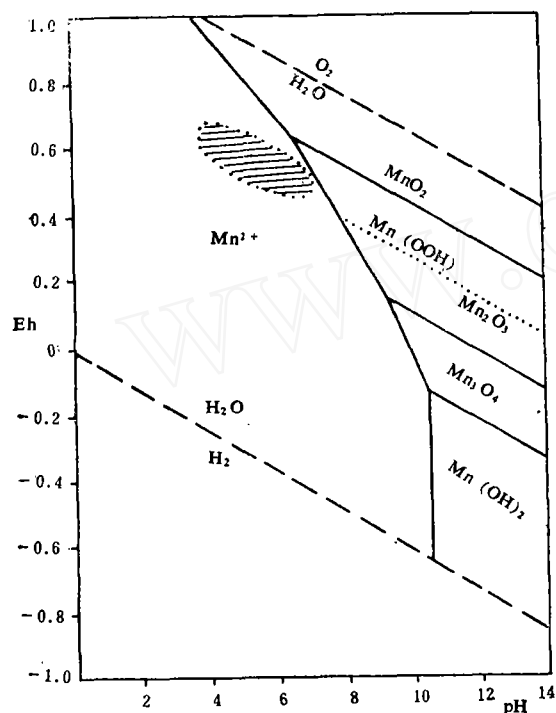


图 4 锰氧化物—菱锰矿稳定场的 Eh—pH 图解

($a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$, $f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$, 25°C , 1 atm , 斜线为地表淡水 Eh—pH 变化范围)

值得强调,图4是以 $f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$ 恒压开放体系条件为前提。菱锰矿的稳定场范围与环境 CO_2 总活度 a_{CO_2} 密切相关,呈正比。菱锰矿在碳酸盐建造中比碎屑岩建造中稳定得多,就是最好的实例。

2. 温度对锰矿物稳定场和溶解平衡的影响

从我国所处气候带出发,讨论常压、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 条件下,有代表性锰矿物的化学平衡移动方向。这种条件下,可把所讨论物质的恒压克分子热容 (C_p) 变化率 (ΔC_p) 视为 0,以参与化学反应的各物质标准生成焓 (ΔH_f°) 和标准熵变 (S°) 按下式计算化学反应的标准焓变 (ΔH_r°) 和标准熵

变 (ΔS_r°):

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{生成物} - \sum \Delta H_f^\circ \text{反应物}$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum S^\circ \text{生成物} - \sum S^\circ \text{反应物}$$

计算在指定绝对温度 (T) 时化学反应自由能 (ΔG_r°) 的近似值。

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

以 $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ 和 $Eh = \Delta G_r^\circ / nF + RT \cdot \ln K / nF$ 建立化学反应平衡常数 K 与化学反应自由能、氧化还原电位间的函数关系,求得化学反应平衡方程。通过方程对比,判定平衡移动的趋势。

温度的变化可导致水溶液其他条件的改变,如水的活度积在 0°C 时为 $10^{-14.950}$,在 50°C 时为 $10^{-13.282}$,由此引起纯水中性点 pH 的变化。此外,自然界“缓冲剂”物质的存在,对化学反应平衡移动也有影响。为简化讨论,本文只考虑了纯水中性点 pH 随温度的变化。

软锰矿、方铁锰矿、菱锰矿和蔷薇辉石四种矿物,环境温度变化对其稳定场和中性纯水中溶解度的影响列于表3。由表3可见,热带、亚热带潮湿气候区高价锰氧化物比温带和寒带区稳定场域大,溶解度低,稳定性高,在地表化学风化中是相对稳定的矿物。是地表次生富锰矿的主要矿物。而在同样条件下,二价锰的碳酸盐和硅酸盐矿物稳定场域小,在地表易于氧化成高价锰氧化物或因溶解而迁移。

3. 含矿围岩建造对锰地化性质的影响

锰矿围岩建造大致可分为两类:碎屑岩建造(砂岩、粉砂岩、页岩、泥岩等)和碳酸盐建造(灰岩、白云岩等)。

(1) 碎屑岩建造 该区植被发育,湿热气候下,壤中腐植质含量较高,壤中水因有机质分解而富含 H_2S 、 CO_2 、 CH_4 等,使孔隙水向酸性还原性方向转变。

碎屑岩建造的主要组成矿物——石英和粘土类,在常温常压下,在地表附近与水体基本不起化学反应。若建造中含有机炭和金

温度对几种锰矿物稳定场和溶解度的影响*

表 3

化 学 反 应	273 K 中性纯水的平衡方程或离子活度	323 K 中性纯水的平衡方程或离子活度	温度升高50℃(273 K到323 K)时的变化趋势
$Mn^{2+} + 2H_2 = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ 软锰矿	$Eh = 0.4377 - 0.054 \log a_{Mn^{2+}}$	$Eh = 0.3630 - 0.0641 \log a_{Mn^{2+}}$	溶解度下降; Eh越低, 下降幅度越大
$Mn_2O_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2H^+ + 2e^-$ 方铁锰矿	$Eh = 0.619$ 伏	$Eh = 0.579$ 伏	Mn_2O_3 稳定场上限下移, 有利于向 MnO_2 转变
$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$ 方铁锰矿	$Eh = 0.256 - 0.054 \log a_{Mn^{2+}}$	$Eh = 0.148 - 0.0641 \log a_{Mn^{2+}}$	溶解度下降; Eh越低, 下降幅度越大
$2MnCO_3 + H_2O = Mn_2O_3 + 2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ 菱锰矿	$Eh = 0.431$ 伏	$Eh = 0.278$ 伏	菱锰矿稳定场上限下移, 加速氧化为方铁锰矿
$MnCO_3 + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2C + CO_2(g)$ 菱锰矿	$\log a_{Mn^{2+}} = -3.27$	$\log a_{Mn^{2+}} = -2.03$	溶解度升高17.38倍
$MnSiO_3 + 2H^+ = Mn^{2+} + SiO_2 + H_2O$ 蔷薇辉石	$\log a_{Mn^{2+}} = -1.04$	$\log a_{Mn^{2+}} = -2.06$	溶解度下降10.47倍

* $f_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, 中性水溶液水的活度取273K、323K不同。

属硫化物。地表富氧水下渗后, 可使水体更富还原性和酸性。

总之, 在上述条件下, 近地表的碎屑岩中水溶液的Eh、pH值较低, 具有溶解和迁移锰的能力。Eh=0.64, pH=6.0条件下, 几种锰矿物达到溶解平衡时的 $a_{Mn^{2+}}$ 值见表4。

(2) 碳酸盐建造 该区岩石透气、透水性强, 岩石本身溶解度大, 地表易形成岩溶、峰林地貌。地表土壤层薄、含水性差, 植被不发育, 壤层腐植质贫乏。地表淡水主要来自雨水(与大气 P_{O_2} 、 P_{CO_2} 达到平衡时Eh=0.88, pH=5.7), 渗入围岩后因碳酸盐溶解, 造成水溶液 $a_{HCO_3^-}$ 急剧升高, pH随之增大。

以纯灰岩溶解平衡为例: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$, 在 $f_{CO_2} = P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, 25℃, 1 atm条件下, 反应达到平衡时pH=8.3。在这种碱性水中锰矿物溶解度甚小。若锰矿石由碳酸锰类矿物组成, 则因同离子效应会使这类矿物溶液度大大下降。

由于这类岩石的透气、透水性强, 地表富氧水下渗速度比碎屑岩建造快而多, 水体中 f_{O_2} 比碎屑岩类围岩大, 氧化还原电位也高, 从而使锰矿物溶解迁移能力大降(见表4)。

由表4可见, 地表碎屑岩建造内的锰矿比碳酸盐建造内者容易溶解迁移, 使锰矿变贫、变薄, 残留下高价铁的氧化物和氢氧化物; 形成含锰褐铁矿“铁帽”。相反, 碳酸盐建造中的锰氧化物则稳定得多, 地表构成氧化锰富集(锰帽)。锰帽下既可有工业锰矿层, 也可有含锰灰岩。

4. 地表风化作用中锰矿石的铁锰分离 为探讨在化学风化过程中铁锰分离的机理, 以 $a_{Mn^{2+}} = a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ mol/l为界, 在 $f_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, 25℃, 1 atm条件下, 对比铁锰矿物的稳定场(图5), 壤中水的Eh—pH范围按饶纪龙《地球化学中的热力学》资

不同围岩近地表水中主要锰矿物的溶解能力

表 4

矿 物	碳酸盐类近地表土壤中 ($Eh=0.77$ 伏, $pH=8.3$) 达到 溶解平衡时的 $a_{Mn^{2+}}$ (mol/l)	碎屑岩类近地表土壤中 ($Eh=0.64$ 伏, $pH=6$) 达到溶 解平衡时的 $a_{Mn^{2+}}$ (mol/l)	溶解能力对比值 $\left(\frac{a_{Mn^{2+}}^{碎}}{a_{Mn^{2+}}^{碳}}\right)$
软锰矿	$10^{-17.64}$	$10^{-4.03}$	$10^{13.64}$
方铁锰矿	$10^{-13.49}$	$10^{-4.35}$	$10^{9.10}$
γ -水锰矿	$10^{-12.61}$	$10^{-3.51}$	$10^{9.10}$
黑锰矿	$10^{-10.31}$	$10^{-2.70}$	$10^{7.61}$
菱锰矿	$10^{-5.0}$	$10^{-0.4}$	$10^{4.6}$
蔷薇辉石	$10^{-4.14}$	$10^{-0.46}$	$10^{4.6}$

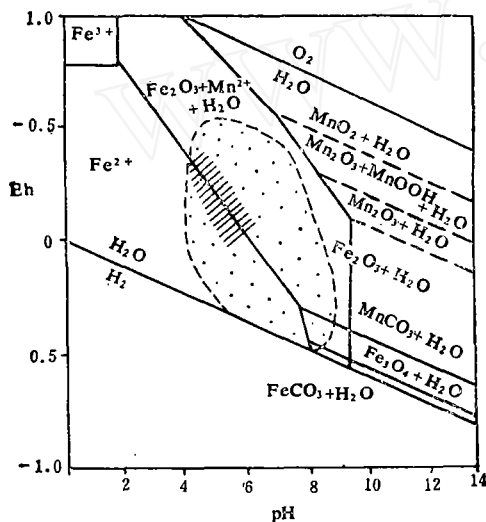


图 5 主要铁、锰矿物稳定场的
Eh—pH对比

(虚线范围为大多数土壤环境的Eh—pH变化范围, 其中斜线区为温带土壤剖面上部、有机质分解使壤中水具弱还原性的范围)

料绘制。

图 5 表明, 地表壤中水的Eh—pH域为 Mn^{2+} 的优势场, 即这种水溶解 Mn^{2+} 的能力

强, $a_{Mn^{2+}} > 10^{-6}$ mol/l; 且大部分处于铁矿物稳定场中, 即多数壤中水溶解 Fe^{2+} 能力很小。现将锰矿床风化壳的分带概述如下:

A层 是含锰褐铁矿粘土层。主要由化学稳定性高的铁氧化物和铝硅酸盐组成, 为典型的残积层。铁在该层富集, 有时可构成小型铁矿, 锰在本层强烈贫化。

B层 是次生富锰矿层。主要由锰的高价氧化物组成, 矿物有软锰矿、硬锰矿、偏锰酸矿等。铁在本层含量通常高于原生矿, 矿石Mn/Fe值亦高于原生矿。本层发育程度与原生矿围岩建造关系密切。在碳酸盐建造中, 由于碳酸盐溶解形成高pH的碱性环境, 本层发育程度高, 有些矿床本带可厚达数十米。碎屑岩建造中的锰矿, 通常不发育。

C层 是含有淋积锰矿的原生矿层。主要由初步氧化的原生矿层组成, 中间常有因含 Mn^{2+} 的水溶液下渗形成的富锰矿脉、矿囊。这种淋积矿具有钟乳状、皮壳状、多孔状和块状构造。

D层 为原生锰矿层。

Geochemical Behaviour of Manganese in Weathering Environment and Its Exploration Significance

Zhu Zhaoqi

The chemical weathering of manganese ores under dry climate condition is controlled by the fugacities of O_2 , CO_2 and S_2 in the atmosphere and soil and the manganese minerals are occurred in solid phase transformation without migration of Mn and Fe elements. Manganese minerals of low valency are not stable on the earth surface and easy to be oxidized into high valency manganese compounds which are stable and easy to form secondary high grade manganese ores. The manganese ores in carbonatite formation may be secondarily enriched while those in clastic rock formation are easy to be migrated or washed away. This difference is a chief obstacle for manganese ore exploration.