

牛斯达, 赵立群, 牛向龙, 等. 应用电子探针技术研究桂西南下雷锰矿床锰钾矿的结构特征[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 239 – 250.

NIU Sida, ZHAO Liqun, NIU Xianglong, et al. The Application of EPMA in the Textural Characterization of Cryptomelane in the Xialei Manganese Deposit, Southwest Guangxi[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 239 – 250.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109040115】

应用电子探针技术研究桂西南下雷锰矿床锰钾矿的结构特征

牛斯达^{1,2}, 赵立群^{1,2*}, 牛向龙^{1,2}, 陈彤^{1,2}, 王英超^{1,2}, 莫凌超^{1,2}, 吴华英^{1,2}, 张敏^{1,2}, 龙鹏³

(1. 中国冶金地质总局矿产资源研究院, 北京 101300;
2. 中国冶金地质矿物综合利用研发中心, 北京 101300;
3. 中国冶金地质总局广西地质勘查院, 广西 南宁 530022)

摘要: 八面体分子筛(OMS-2)具有2×2孔道结构,在离子交换、催化剂、能源和环境等方面具有非常重要的应用价值,然而天然 OMS-2 矿物材料——锰钾矿在典型结构的成分精细表征和成因研究等方面仍然缺乏。环带和核-边结构在锰氧化物矿物的结构中非常具有代表性,明确其矿物种属、探索其成分特征对于探究其成因、开拓锰氧化物的应用具有重要意义。广西锰矿资源储量占中国锰矿资源储量的23%,其中位于桂西南的下雷锰矿是中国最早发现的超大型锰矿床,氧化锰矿石平均品位30%左右。本研究主要利用电子探针(EPMA)定量分析和面扫描等手段针对下雷锰矿中的环带和核-边结构开展研究。结果表明:下雷锰矿产出具有环带结构和核-边结构的锰钾矿,具有环带结构的锰钾矿元素强度按平均强度排序从强至弱依次为 Mn、K、Mg、Al、Zn、Ba、P、Fe,具有核-边结构的锰钾矿元素强度按平均强度排序从强至弱依次为 Mn、K、Ca、Mg、Zn、Ba、P、Fe,这些元素从内到外的变化反映了其氧化环境的变化。从中间到边部钾含量逐渐升高(质量分数为2.31%~4.17%,单位分子式中原子数为0.38~0.62),暗示了氧化过程中钾的富集,也反映了锰氧化物逐渐趋于最稳定状态的过程。钾离子和锰离子趋势的变化是导致环带和核-边结构形成的直接原因,氧化环境的变化和锰氧化物逐渐趋于最稳定状态的趋势可能是锰钾矿环带和核-边结构形成的根本原因。

关键词: 锰钾矿; 矿物学特征; 电子探针; 环带和核-边结构; 下雷锰矿

要点:

- (1) 下雷锰矿中的锰钾矿具有典型的环带和核-边结构。
- (2) 钾离子和锰离子趋势的变化是导致环带和核-边结构形成的直接原因。
- (3) 钾的富集反映了氧化过程中钾的富集和锰氧化物逐渐趋于最稳定状态的过程。

中图分类号: P575.1 **文献标识码:** A

锰氧化物在多种地质条件下存在,在自然界中广泛分布,影响并调节着土壤和水体中有害重金属离子、有害阴离子、有机污染物的浓度以及运移^[1-3]。天然锰氧化物在地表多圈层交互作用中扮演着重要角色,是研究岩石圈、水圈、大气圈相互作

用的重要依据^[4-7]。锰氧化物作为镍钴锰三元电池和锰酸锂电池的材料来源,锰酸锂电池因其较为低廉的价格、较好的低温性能和比较优良的电化学性能备受关注^[8-10],在能源领域具有十分重要的战略意义。锰钾矿(理想分子式为 $K_xMn_{8-x}O_{16}$)具有一

收稿日期: 2021-09-04; 修回日期: 2021-11-07; 接受日期: 2021-11-27

基金项目: 中国冶金地质总局科技创新项目(CMGBK202106); 中国冶金地质总局矿产资源研究院自主科研项目“湘中—桂西低品位锰矿锰氧化物环境矿物学研究及应用研究初探”; 国家“十二五”科技支撑项目(2011BAB04B10)

第一作者: 牛斯达, 博士, 工程师, 从事矿物学研究。E-mail: niusida@cmgb.cn.

通信作者: 赵立群, 硕士, 高级工程师, 从事沉积学及地质矿产方向研究。E-mail: zhaoliquan@cmgb.cn.

维延伸锰氧化物八面体分子筛 2×2 型孔道结构 (OMS-2), 具有优异的环境矿物学属性。天然八面体分子筛 (OMS-2) 矿物材料——锰钾矿, 不仅能有效降解工业废水中的酚类有机物, 而且能对印染废水进行脱色处理^[11-12]。合成 OMS-2 矿物材料具有在室温条件下吸附分解甲苯、甲醛等有机挥发物的性能^[13-15], 还用于能源领域制造电池^[16-18]。然而, 与 OMS-2 在矿物材料方面取得的巨大进展相比, 天然矿物锰钾矿的精细矿物学基础研究却仍显不足。

人们对天然矿物锰钾矿的矿物学基础研究始于 20 世纪 40 年代, 1942 年 Richmond 和 Fleischer^[19] 首次真正将锰钾矿从硬锰矿中分离出来作为独立的矿物种, 他们发现锰钾矿是以 K_2O 含量 (3.10% ~ 3.88%) 较高为特征, 呈隐晶质集合体, 将之命名为 cryptomelane。天然锰钾矿作为独立的矿物种从硬锰矿中分出来之后, 对它的研究也逐渐开展并不断完善, 对锰氧化物的认识也得到很大拓展^[20-22]。中国对锰钾矿的研究相对较晚, 国内对天然锰钾矿进行系统的研究开始于本世纪初^[23-26]。电子探针技术被广泛地应用于成因矿物学、元素的赋存状态研究等方面^[27-31], 针对锰氧化物成分研究, 高翔等^[23-24]采用电子探针微区技术研究了湖南湘潭的锰钾矿的成分和结构特征, 报道其中含有 2.9% ~ 3.2% 的 K_2O ; 赵东军等^[32]对广西下雷锰矿产出的锰钾矿的矿物学特征进行研究, 其 K_2O 质量分数在 2.5% ~ 4.4% 之间; Vafeas 等^[33]研究了南非 Sebilo 矿床与钙锰矿共生的纤维状锰钾矿, 其 K_2O 质量分数在 4.4% ~ 7.0% 之间, 锰钾矿中的 K 含量可以作为锰钾矿的重要成分指征。环带和核-边结构在锰氧化物中发育较为普遍, 然而针对这两种典型结构的成分特征还需要进一步深入研究。

广西是中国最重要的锰矿集区之一, 锰矿资源储量占全国锰矿资源储量的 23%^[7,32]。其中位于桂西南的下雷锰矿是中国最早发现的超大型锰矿床, 氧化锰矿石平均品位 30% 左右。对于该矿床锰氧化物, 前人在其矿物学特征^[32]、矿物组合和氧化机理^[34]、矿石特征和成因分析^[35]等方面开展了一些工作, 然而其中锰钾矿的环带结构和核-边结构的成分特征却较少受到关注。鉴于此, 本文对下雷锰矿具有环带结构和核边结构的锰钾矿进行了详细的矿相学研究, 运用电子探针定量分析和面扫描技术研究了下雷锰矿表生锰氧化物锰钾矿的成分特征和其变化规律, 探讨了锰钾矿环带和核边结构的成

因, 以期充分发挥天然锰氧化物矿物的环境矿物学属性和功能、研究锰氧化物新材料提供理论参考。

1 地质背景

桂西南地区是中国优质锰矿的重要产区, 沿 NE 向连绵分布约 60 余千米, 矿床以下雷、湖润为中心, 构成桂西南锰矿成矿带^[35]。广西下雷锰矿位于广西壮族自治区西南部, 大地构造上处于中国南部大陆构造域和特提斯—喜马拉雅构造域之交汇部位, 右江褶皱带南缘 (图 1a)。典型锰矿床有下雷锰矿、湖润锰矿、龙邦锰矿等, 主要产于上泥盆统五指山组中, 锰矿层分布较稳定 (图 1b)。区域地层自老至新有寒武系、泥盆系—三叠系、第三系和第四系。南部以泥盆系地层分布最广, 次为石炭系, 北部以三叠系地层分布最广。

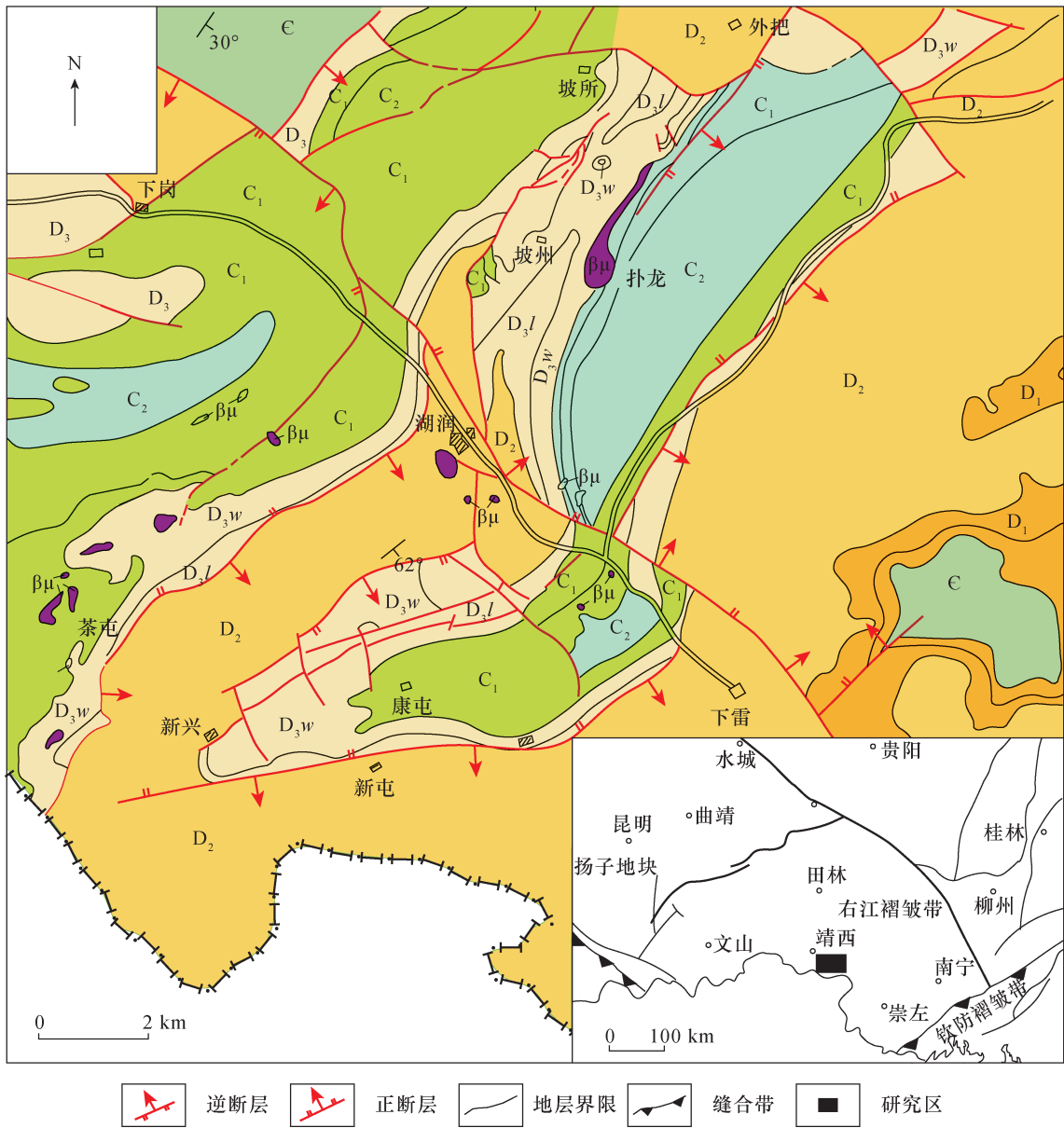
下雷矿区出露的地层主要有中泥盆统东岗岭组、上泥盆统榴江组和五指山组、下石炭统岩关阶和大塘阶、中石炭统黄龙组等^[36-37]。原生碳酸锰产于上泥盆统五指山组 (D_3w) 中, 该组的主要岩性组成为钙质泥岩、泥质灰岩、硅质灰岩、硅质岩以及锰矿层, 该组可分成三段, 锰矿层赋存于中段, 硅质岩常以矿层的直接顶底板及夹层出现。碳酸锰矿体赋存于下雷上映向斜的西南端, 为一平卧褶皱, 整体呈北东东—南西向展布, 似反“S”形, 长 9km, 宽 3km 左右。褶曲枢纽西南高北东低, 向北东东向倾斜, 平卧褶皱倒转翼被完全剥蚀掉, 正常翼、转折端保存完好。锰矿体顺层分布, 南部矿段随地层形成复杂的复式褶皱构造, 氧化锰矿体呈带状分布于矿区向斜两翼的近地表处^[34-35]。

原生矿石中锰的平均含量为 18% ~ 20%, 主要矿石矿物有: 菱锰矿、钙菱锰矿、锰白云石、蔷薇辉石等; 脉石矿物为: 石英、黑云母、赤铁矿等^[38-39]。次生氧化矿石中的锰得到一定程度的富集, 平均含量达 28% ~ 35%, 主要为软锰矿、锰钾矿、硬锰矿等。

2 实验部分

2.1 样品采集及处理

本文所研究的锰氧化物矿物采自桂西南下雷锰矿区氧化带, 呈黑色、灰黑色—钢灰色, 半金属光泽—土状光泽, 鲕状、豆状集合体, 微晶—隐晶质结构 (图 2a), 偶见条带状, 显微镜下呈浅白绿色—灰白色反射色, 具较显著多色性, 不具内反射, 具有强非均质性 (图 2 中 b, d)。根据产出特征和手标本观察结果从中挑选具有鲕状、豆状构造的手标本, 挑选合



D_{3w}—上泥盆统五指山组; D_{3l}—上泥盆统榴江组; βμ—辉绿岩脉。

图1 桂西南下雷锰矿矿区地质图 (据赵立群等^[36])

Fig.1 Geologic map of the Xialei manganese deposit, southwest Guangxi (Modified after Zhao, et al^[36]).

D_{3w}—Upper Devonian Wuzhishan Formation; D_{3l}—Upper Devonian Liujiang Formation; βμ—diabase dikes

适位置磨制成0.3mm厚的探针片,在进行岩相学和矿相学观察后,圈定目标点位和区域进行电子探针测试。

2.2 样品分析测试

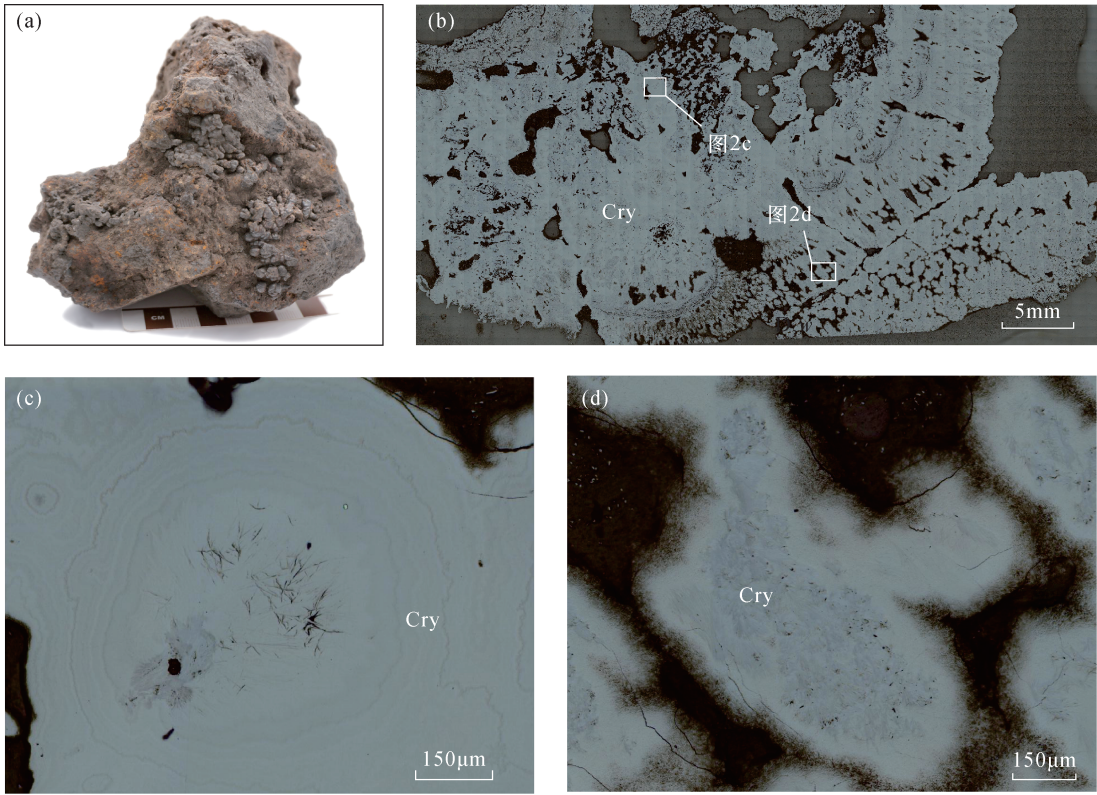
电子探针定量分析和元素面扫描在中国地质科学院矿产资源研究所矿物微区物质组分与结构实验室进行,所用仪器为日本电子JXA-iHP200F Hyper Probe和X-max能谱仪,标样采用天然矿物或合成金属国家标准,Mn标样采用天然二氧化锰(MnO₂),K标样采用合成铌酸钾(KNbO₃),执行标准为《电子探针定量分析方法通则》(GB/T 15074—

2008),分析精度为0.01%,数据误差范围为±1%,本次测试得到的所有数据经过ZAF校正。元素面扫描测试条件为:电压15kV,电流50nA。

3 结果与讨论

3.1 环带结构和核-边结构锰钾矿成分特征

广西下雷锰矿具有环带结构和核-边结构的代表性锰氧化物(图2)的主要成分为(其中质量分数为0,表示低于检测限):MnO₂(85.40%~96.04%,平均92.39%),K₂O(2.31%~4.17%,平均



a—锰氧化物环带和核-边结构光学显微镜下照片(b, c, d 为反射光); Cry—锰钾矿。

图2 广西下雷锰矿氧化锰矿石手标本

Fig. 2 Hand specimens of the manganese oxide ore from in Xialei manganese deposit, Guangxi. a—annulus and core-rim texture of the manganese oxide under optical microscope (b, c, d—reflected light); Cry—cryptomelane

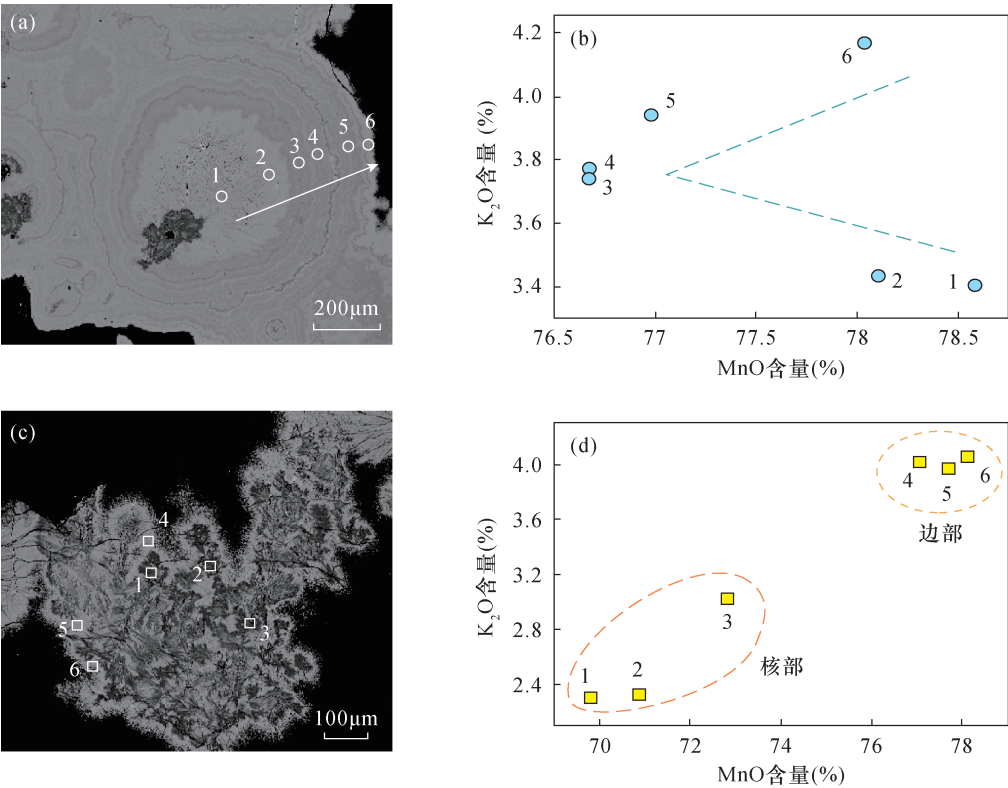
3.48%), CaO (0.43% ~ 1.45%, 平均 0.78%), P₂O₅ (0 ~ 0.74%, 平均 0.39%), MgO (0 ~ 1.98%, 平均 0.38%), ZnO (0 ~ 0.27%, 平均 0.13%), Al₂O₃ (0.02% ~ 0.37%, 平均 0.11%), 其他组分的平均质量分数不大于 0.1%。电子探针数据和单位分子式中阳离子数见表 1, 代表性分析点的位置示于图 3。该锰氧化物的晶体化学式计算结果为: (K_{0.38~0.62}, Ca_{0.06~0.20}, Mg_{0~0.10})_{1.00} (Mn_{7.58~7.74}, P_{0~0.07}, Zn_{0~0.02})O₁₆。其中 2.31% ~ 4.17% 的 K 含量不容忽视, 已经占据晶格位置, 加上其 X 射线衍射峰与锰钾矿十分吻合^[40], 因此本研究中采自广西下雷的具有环带和核-边结构的锰氧化物被定名为锰钾矿。

本文中鲕状、豆状锰钾矿中 K₂O 质量分数为 2.31% ~ 4.17%, 平均值为 3.48%, 与湖南湘潭产出的锰钾矿 (K₂O 含量 2.9% ~ 3.2%)^[23-24] 相比, K₂O 含量的高值略高, 低于南非 Sebito 矿床中的锰钾矿 (K₂O 含量 4.4% ~ 7.0%)^[33]。环带结构和核-边结构边部的波谱定量分析总量接近 100%, 而在核-边结构中核部数据总成分分别只有 91.7%、92.8% 和 95.3%。赵东军等^[32] 对广西下雷锰钾矿进行了热重

实验, 其相变温度在 560 ~ 750℃, 而吸附水在常压下被加热到 100℃ 以上则可全部逸出且不破坏矿物晶格^[41-42]。因此, 其中水可能以分子水或 H⁺、H₃O⁺ 的形式存在于孔道中, 其赋存状态需要进一步研究。

3.2 环带结构和核-边结构锰钾矿元素分布

本文所研究的下雷锰矿具有环带和核-边结构的锰钾矿位置标注于图 2b。其中: 具有环带结构的锰钾矿反射光照片示于图 2c, 其面扫描背散射电子像见图 4a, K、Mn、Ba、Mg、Al、P、Fe、Zn 的面扫描图像分别见图 4 中 b ~ i, 其元素强度按平均强度排序从强至弱依次为: Mn (平均强度 1085cps)、K (平均强度 218cps)、Mg (平均强度 16cps)、Al (平均强度 8cps)、Zn (平均强度 7.4cps)、Ba (平均强度 6.4cps)、P (平均强度 6.2cps)、Fe (平均强度 2.4cps); 具有核-边结构的锰钾矿反射光照片示于图 2d, 面扫描背散射电子像见图 5a, K、Mn、Ba、Mg、Ca、P、Fe、Zn 的面扫描图像见图 5 中 b ~ i, 其元素强度按平均强度排序从强至弱依次为: Mn (平均强度 782cps)、K (平均强度 152cps)、Ca (平均强度 56cps)、Mg (平均强度 21cps)、Zn (平均强度 6.4



a—环带结构背散射照片；b—环带结构选点定量分析；c—核-边结构背散射照片；d—核-边结构选点定量分析。

图 3 广西下雷锰矿锰钾矿代表性环带结构和核-边结构背散射图像和定量分析结果

Fig. 3 BSE images and quantitative analysis of the annulus and core – edge texture of the cryptomelane in Xialei manganese deposit, Guangxi. a—BSE image; b—Quantitative analysis of the zonary texture; c—BSE image; d—Quantitative analysis of the core – edge texture

表 1 广西下雷锰矿锰钾矿电子探针定量分析数据

Table 1 Chemical composition of the cryptomelane from the Xialei manganese deposit measured by EPMA

测点编号	各成分含量(%)																			总计
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	BaO	ZrO ₂	PbO	TiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Na ₂ O	MgO	ZnO	MnO ₂	K ₂ O	SrO	SO ₃	
环带 1-1	0.04	0.08	0.64	0.47	0.02	0.02	0.02	0.04	0.15	0.05	0.00	0.08	0.12	0.06	0.14	96.04	3.41	0.16	0.01	101.52
环带 1-2	0.02	0.06	0.67	0.46	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.06	0.05	0.03	0.09	95.46	3.44	0.15	0.01	100.60
环带 1-3	0.15	0.12	0.66	0.26	0.00	0.02	0.00	0.09	0.04	0.00	0.00	0.06	0.02	0.06	0.10	93.71	3.74	0.13	0.17	99.34
环带 1-4	0.16	0.10	0.67	0.24	0.00	0.01	0.02	0.05	0.06	0.02	0.00	0.11	0.06	0.09	0.12	93.72	3.77	0.21	0.13	99.53
环带 1-5	0.13	0.07	0.63	0.28	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.06	0.07	0.10	94.09	3.94	0.22	0.04	99.78
环带 1-6	0.04	0.06	0.50	0.57	0.00	0.00	0.05	0.02	0.01	0.06	0.05	0.08	0.11	0.03	0.11	95.62	4.17	0.12	0.02	101.62
环带 2-1	0.01	0.02	0.03	0.08	0.11	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.14	0.01	0.02	0.03	0.08	94.76	3.38	0.11	0.02	98.71
环带 2-2	0.00	0.05	0.00	0.00	0.13	0.02	0.05	0.02	0.04	0.03	0.14	0.00	0.05	0.00	0.00	94.54	3.33	0.09	0.00	98.39
环带 2-3	0.00	0.00	0.00	0.06	0.11	0.04	0.13	0.00	0.08	0.05	0.19	0.00	0.00	0.00	0.06	91.84	3.70	0.13	0.08	96.41
环带 2-4	0.01	0.00	0.00	0.01	0.12	0.05	0.17	0.00	0.08	0.06	0.19	0.01	0.00	0.00	0.01	92.04	3.70	0.18	0.07	96.66
环带 2-5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.09	0.07	0.16	0.08	0.07	0.08	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	91.85	3.73	0.14	0.11	96.50
环带 2-6	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03	0.07	0.01	0.03	0.06	0.17	0.01	0.00	0.00	0.00	93.13	3.87	0.15	0.05	97.64
核 1-1	0.12	0.04	1.45	0.00	0.15	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.09	1.98	0.00	85.40	2.31	0.07	0.01	91.68
核 1-2	0.11	0.00	1.37	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.12	0.02	0.00	0.01	0.06	1.96	0.02	86.61	2.33	0.04	0.01	92.81
核 1-3	0.17	0.04	1.21	0.15	0.08	0.00	0.02	0.12	0.04	0.02	0.00	0.07	0.06	1.02	0.14	89.00	3.02	0.17	0.02	95.33
边 1-4	0.15	0.06	0.47	0.72	0.02	0.01	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.09	0.00	0.18	94.20	4.02	0.19	0.01	100.21
边 1-5	0.14	0.04	0.64	0.66	0.02	0.01	0.00	0.03	0.12	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05	0.00	94.94	3.97	0.11	0.02	100.81
边 1-6	0.13	0.06	0.46	0.72	0.00	0.02	0.03	0.07	0.11	0.04	0.03	0.03	0.09	0.04	0.16	95.49	4.07	0.18	0.00	101.72
核 2-1	0.04	0.10	1.13	0.16	0.07	0.00	0.04	0.00	0.16	0.00	0.09	0.01	0.09	1.16	0.13	88.21	2.97	0.10	0.03	92.98

(续表 1)

测点编号	各成分含量(%)																			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	BaO	ZrO ₂	PbO	TiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Na ₂ O	MgO	ZnO	MnO ₂	K ₂ O	SrO	SO ₃	总计
核 2-2	0.04	0.07	1.11	0.30	0.00	0.00	0.04	0.04	0.14	0.00	0.13	0.05	0.14	0.46	0.12	91.09	3.39	0.16	0.01	95.75
核 2-3	0.04	0.07	1.22	0.23	0.06	0.00	0.00	0.02	0.19	0.03	0.10	0.00	0.06	0.85	0.25	89.01	3.12	0.13	0.00	93.74
边 2-4	0.11	0.07	0.43	0.53	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.05	0.04	0.00	0.03	0.13	94.20	3.84	0.12	0.01	98.47
边 2-5	0.12	0.06	0.45	0.74	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.01	0.04	0.02	0.05	0.03	0.27	94.37	3.77	0.12	0.01	98.79
边 2-6	0.10	0.05	0.44	0.59	0.01	0.00	0.01	0.03	0.12	0.06	0.00	0.01	0.08	0.01	0.11	94.36	3.86	0.11	0.02	98.78
最大值	0.37	0.12	1.45	0.74	0.15	0.06	0.05	0.12	0.19	0.07	0.17	0.11	0.14	1.98	0.27	96.04	4.17	0.22	0.17	-
最小值	0.02	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.40	2.31	0.04	0.00	-
平均值	0.11	0.06	0.78	0.39	0.03	0.01	0.01	0.03	0.10	0.02	0.05	0.03	0.07	0.38	0.13	92.39	3.48	0.13	0.03	-

单位分子中阳离子数																				
测点编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	BaO	ZrO ₂	PbO	TiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Na ₂ O	MgO	ZnO	MnO ₂	K ₂ O	SrO	SO ₃	
环带 1-1	0.005	0.009	0.080	0.046	0.001	0.001	-	0.003	0.014	0.005	-	0.011	0.009	0.003	0.012	7.718	0.506	0.010	0.001	
环带 1-2	0.003	0.007	0.084	0.046	-	-	0.002	-	0.005	-	-	0.009	0.004	0.002	0.008	7.739	0.514	0.010	0.001	
环带 1-3	0.022	0.015	0.084	0.026	-	0.001	-	0.008	0.004	-	-	0.008	0.002	0.003	0.009	7.700	0.568	0.009	0.015	
环带 1-4	0.023	0.012	0.085	0.024	-	-	0.001	0.004	0.006	0.002	-	0.016	0.004	0.005	0.010	7.697	0.572	0.014	0.012	
环带 1-5	0.019	0.008	0.080	0.028	-	0.003	-	-	0.003	-	-	0.009	0.004	0.004	0.009	7.718	0.597	0.015	0.004	
环带 1-6	0.006	0.007	0.062	0.056	-	-	0.002	0.002	0.001	0.005	0.005	0.011	0.008	0.002	0.009	7.697	0.620	0.008	0.002	
环带 2-1	0.006	0.004	0.075	0.047	0.001	0.001	0.001	0.007	0.011	-	-	-	0.003	0.003	0.012	7.734	0.510	0.007	0.001	
环带 2-2	0.008	0.002	0.085	0.048	-	0.003	-	-	0.013	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.012	7.735	0.503	0.006	-	
环带 2-3	0.053	0.013	0.090	0.039	-	-	-	0.006	0.011	0.004	0.012	-	0.006	0.003	0.017	7.658	0.570	0.009	0.007	
环带 2-4	0.030	0.012	0.081	0.030	0.001	-	-	0.001	0.012	0.005	0.016	-	0.006	0.003	0.017	7.692	0.571	0.012	0.007	
环带 2-5	0.014	0.007	0.085	0.032	-	0.001	-	-	0.009	0.007	0.016	0.011	0.005	0.004	0.012	7.695	0.578	0.010	0.010	
环带 2-6	0.009	0.008	0.090	0.030	-	-	-	-	0.006	0.003	0.007	0.002	0.002	0.004	0.015	7.719	0.593	0.010	0.005	
核 1-1	0.018	0.005	0.199	-	0.008	-	-	-	0.007	-	-	-	0.006	0.102	-	7.580	0.379	0.005	0.001	
核 1-2	0.017	-	0.187	-	0.007	-	-	-	0.012	0.002	-	0.001	0.004	0.102	0.002	7.594	0.377	0.003	0.001	
核 1-3	0.024	0.005	0.160	0.015	0.004	-	0.001	0.011	0.004	0.002	-	0.010	0.004	0.055	0.012	7.623	0.478	0.012	0.001	
边 1-4	0.021	0.007	0.059	0.072	0.001	-	0.001	-	0.005	0.002	-	-	0.007	-	0.016	7.680	0.606	0.013	0.001	
边 1-5	0.019	0.005	0.080	0.066	0.001	0.001	-	0.002	0.011	-	-	-	0.004	0.003	-	7.687	0.594	0.008	0.002	
边 1-6	0.017	0.007	0.058	0.071	-	0.001	0.001	0.006	0.011	0.004	0.003	0.004	0.006	0.002	0.014	7.671	0.603	0.012	-	
核 2-1	0.006	0.012	0.151	0.017	0.003	-	0.001	-	0.016	-	0.009	0.002	0.006	0.061	0.012	7.625	0.474	0.007	0.003	
核 2-2	0.005	0.009	0.145	0.031	-	-	0.001	0.003	0.014	-	0.013	0.007	0.010	0.025	0.010	7.661	0.527	0.011	0.001	
核 2-3	0.006	0.008	0.162	0.024	0.003	-	-	0.002	0.019	0.003	0.010	-	0.004	0.045	0.023	7.635	0.494	0.009	-	
边 2-4	0.015	0.008	0.055	0.054	-	-	-	-	0.004	0.001	0.005	0.006	-	0.002	0.011	7.718	0.581	0.008	0.001	
边 2-5	0.017	0.007	0.057	0.074	-	-	0.001	-	0.007	0.001	0.004	0.003	0.004	0.001	0.024	7.686	0.567	0.008	0.001	
边 2-6	0.014	0.005	0.056	0.059	-	-	-	0.002	0.011	0.006	-	0.001	0.006	0.001	0.010	7.706	0.583	0.008	0.002	
最大值	0.053	0.015	0.199	0.074	0.008	0.003	0.002	0.011	0.019	0.007	0.016	0.016	0.010	0.102	0.024	7.739	0.620	0.015	0.015	
最小值	0.003	-	0.055	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	7.580	0.377	0.003	-	
平均值	0.016	0.007	0.101	0.039	0.001	-	-	0.003	0.010	0.002	0.005	0.004	0.005	0.020	0.012	7.679	0.532	0.009	0.003	

注：环带 1-1 至 1-6 指对下雷锰矿具有环带结构的锰钾矿中从中间依次向边部进行电子探针分析,分析位置见图 3a；环带 2-1 至 2-6 用于数据验证(选取另一采自下雷锰矿具有环带结构的锰钾矿中从中间依次向边部进行电子探针分析)。核-边 1-6 指对下雷锰矿具有核-边结构的锰钾矿进行电子探针分析,核 1-1 至 1-3 为核部,边 1-4 至 1-6 为边部,分析位置见图 3c；核-边 2-1 至 2-6 用于数据验证(选取另一采自下雷锰矿具有核边结构的锰钾矿,核 2-1 至 2-3 为核部电子探针数据,边 2-4 到 6 为边部电子探针数据)。表中变价元素 Mn 以 +4 价计算。0.00 表示低于检测限。

cps)、Ba(平均强度5.4cps)、P(平均强度 5.4cps)、Fe(平均强度2.1cps)。环带结构中的 Si 和 Ca 元素,以及核-边结构中的 Si 和 Al 元素信号很弱,因此未列出。

在下雷锰矿锰钾矿的环带结构和核-边结构中,元素从里到外发生着不同的变化。在环带结构中,Mn、P 元素中间含量多边部含量少,K 元素中间含量少边部含量多,Al 只在最内带有显示,而 Ba、Mg、Fe、Zn 在环带结构中均匀分布。在核-边结构中,Mn、P 元素中间含量少边部含量多;Mg 元素中间含量多,边部含量少;K 元素中间含量相对较少,到核部-边部交接部位强度变高,然后在最边部又强度变弱;Ba、Fe、Zn 浓度分布无明显变化。无论是环带结构还是核-边结构,作为除了氧以外 Mg 元

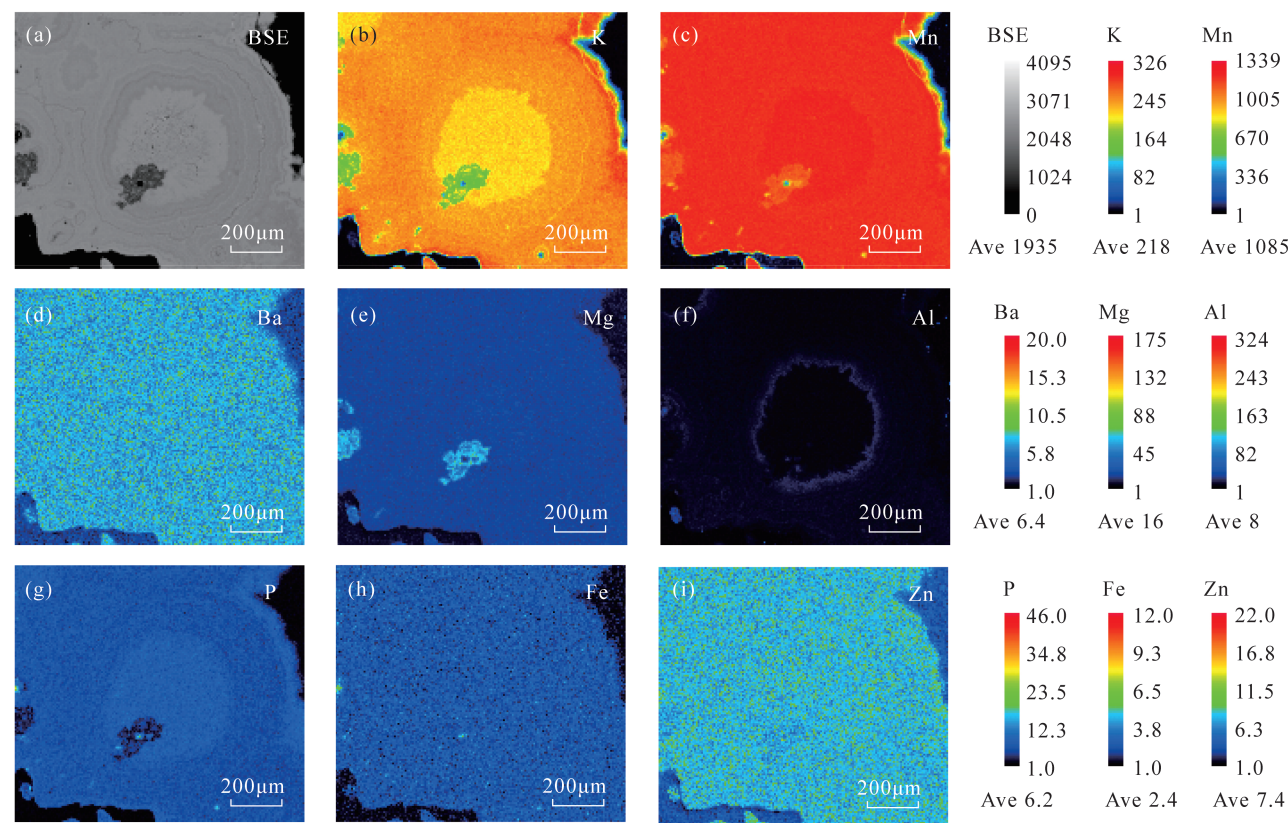


图 4 下雷锰矿具有环带结构的锰钾矿背散射图和元素分布图
Fig. 4 Backscattered electron images and element scanning maps of the cryptomelane with annulus texture

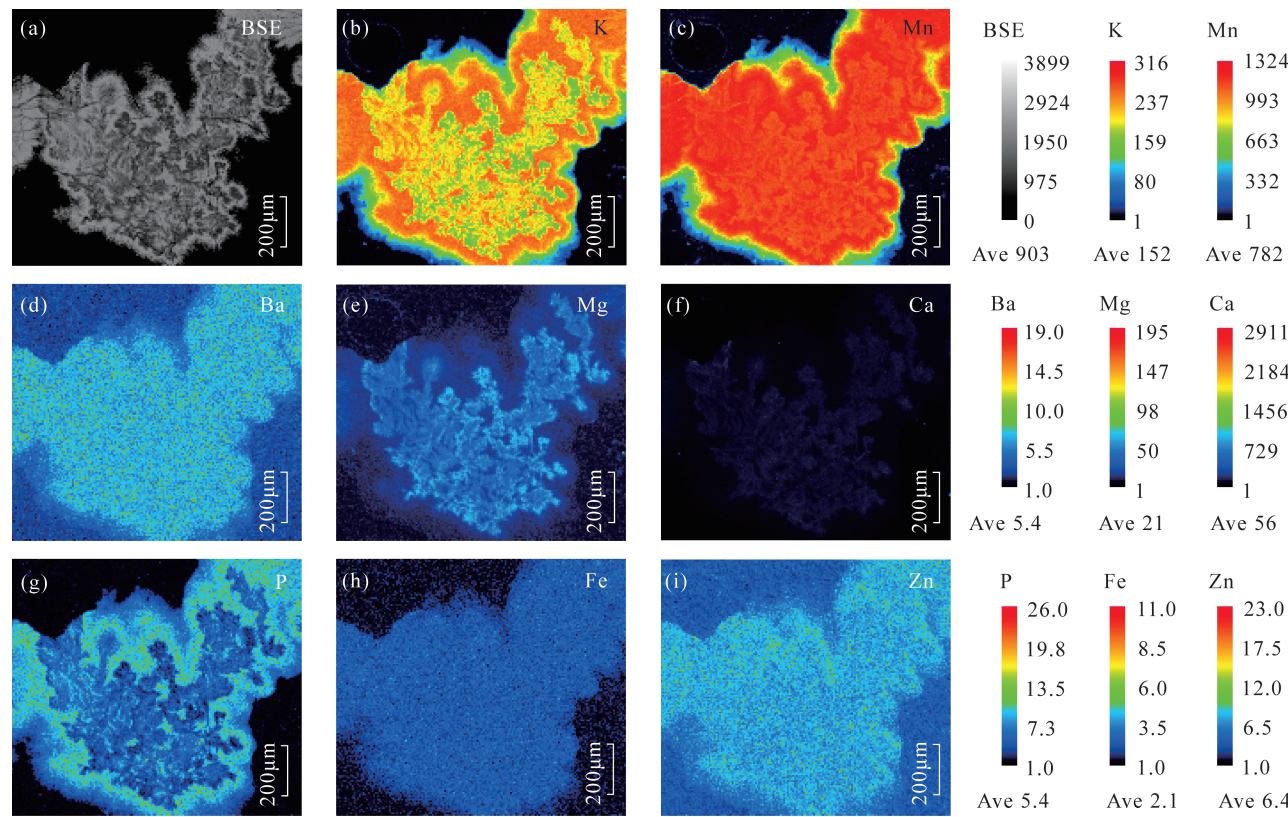


图 5 下雷锰矿具有核-边结构的锰钾矿背散射图和元素分布图
Fig. 5 Backscattered electron images and element scanning maps of the cryptomelane with core-rim texture

素和K元素作为含量最高的两个元素,它们的分布十分引人注目。综合元素浓度和分布,直观上来看,引起锰钾矿环带分布的直接原因是Mn和K含量的变化(图4、图5)。总体上,在背散射照片下较亮的部分Mn浓度高。另外,P元素和核-边结构中的Mg元素也具有从内带到外带的变化,Ca、P等元素可能是在风化溶液中沉积环境中原始组分的残留。

3.3 环带和核-边结构的成因

风化溶液直接与原生锰矿物进行交代反应,锰氧化物结晶程度较低,并常伴随原生矿物的残余;含锰风化溶液在开放裂隙中沉淀、充填而形成的矿石一般品位较高、锰氧化物结晶较好^[35]。本次采集的下雷锰矿的锰钾矿呈鲕状、豆状集合体,且杂质较少,可以认为是锰直接从风化溶液中沉淀并在开放空间中形成。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^+ 、 Mg^+ 等组分被地下水、雨水等淋滤出来,含有 K^+ 、 Na^+ 的碱性流体沿裂隙渗透,从原生锰矿中浸出Ca、Mg、Fe、 CO_2 、 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 等元素或其化合物,促进含矿溶液的运移和再沉淀,Na、Mg、Ca等组分形成硬锰矿^[43],剩余的K和Mn结合从而形成锰钾矿。

从含量上来看,Mn和K的含量绝对占优,其含量直接影响着环带和核-边结构的分布,本文认为Mn离子和K离子含量的变化是导致环带和核-边结构形成的直接原因。在自然界锰的氧化过程中,锰矿物从低价态向高价态转变,在表生环境中软锰矿是稳定的 MnO_2 相,当形成环境中钾的浓度较高时,锰钾矿将取代软锰矿而成为稳定相^[34]。环带结构中,从中间到边部,K含量逐渐上升(图5a),核-边结构中边部K含量高于核部,这说明氧化环境中可能发生K的富集,K逐渐进入晶格的过程也反映锰氧化物在富钾环境中逐渐趋于最稳定状态的过程,这可能是锰钾矿中环带和核边结构形成的根本原因,然而,含有少量K的软锰矿向锰钾矿转变的机制还需要进一步研究。

近年来,许多学者对以锰钾矿为代表的锰氧化物在环境矿物学功能材料方面进行探索,发现其能够通过吸附、催化的方式和污染物产生交互作用,进而降低污染物的毒害性,实现矿物材料的天然自净化功能^[11-15]。与沸石分子筛已经比较完善的研究相比,锰氧化物分子筛的潜力还远远没有被发掘出来^[44-47]。此外,在能源领域,合成材料K-OMS-2已经被设计用来制造高能量密度电池^[17-18]。广西下雷锰矿次生氧化带中广泛发育的鲕状、豆状锰钾矿纯度较高,在分子筛、催化剂、环境净化、电极等方

面具有的优越的环境矿物学属性和广阔的应用前景。

4 结论

广西下雷锰矿发育典型的环带和核-边结构,其矿物种属锰钾矿是下雷锰矿最重要的锰氧化物之一。本文对该锰钾矿进行了详细的电子探针定量分析和面扫描研究,探讨了锰钾矿环带和核-边结构的成因。该锰钾矿晶体化学式可写为 $(\text{K}_{0.38-0.62}, \text{Ca}_{0.06-0.20}, \text{Mg}_{0-0.10})_{1.00}(\text{Mn}_{7.58-7.74}, \text{P}_{0-0.07}, \text{Zn}_{0-0.02})\text{O}_{16}$,钾离子和锰离子趋势的变化是导致环带和核-边结构形成的直接原因。

环带和核-边结构中,从中间到边部,K含量增加(质量分数为2.31%~4.17%,单位分子式中原子数为0.38~0.62)指示氧化环境中钾的逐步富集,也反映了锰氧化物逐渐趋于最稳定状态的过程。氧化环境的变化和锰氧化物逐渐趋于最稳定状态的趋势可能是锰钾矿环带和核-边结构形成的根本原因,其内在机理还需要进一步深入研究。

致谢:中国地质科学院矿产资源研究所矿物微区物质组分与结构实验室陈振宇研究员、刘春花副研究员、陈小丹助理研究员在电子探针测试分析方面提供了诸多帮助,中国冶金地质总局广西地质勘查院在样品采集方面给予了大力支持,谨致谢忱。

5 参考文献

- [1] Post J E, McKeown D A, Heaney P J. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures [J]. *American Mineralogist*, 2020, 105: 1175-1190.
- [2] 吕国诚, 廖立兵, 李雨鑫, 等. 快速发展的中国矿物材料研究——十年进展(2011~2020年)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(4): 714-725.
Lyu G C, Liao L B, Li Y X, et al. Rapid development of the mineral materials research in China—Progress in the past decade (2011—2020) [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(4): 714-725.
- [3] 何宏平, 朱建喜, 陈锰, 等. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(4): 697-713.
He H P, Zhu J X, Chen M, et al. Progresses in researches on mineral structure and mineral physics (2011—2020) [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(4): 697-713.
- [4] Lu A H, Li Y, Liu F F, et al. The photogeochemical cycle

- of Mn oxides on earth's surface [J]. *Mineralogical Magazine*, 2021, 85(1): 1–57.
- [5] 鲁安怀,李艳,丁竑瑞,等. 地表“矿物膜”:地球“新圈层”[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 119–128.
Lu A H, Li Y, Ding H R, et al. “Mineral membrane” of the surface: “New sphere” of the Earth [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 119–128.
- [6] 鲁安怀,李艳,丁竑瑞,等. 天然矿物光电效应:矿物非经典光合作用[J]. *地学前缘*, 2020, 27(5): 179–194.
Lu A H, Li Y, Ding H R, et al. Natural mineral photoelectric effect: Non-classical mineral photosynthesis [J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(5): 179–194.
- [7] Ma D, Wu J, Yang P, et al. Coupled manganese redox cycling and organic carbon degradation on mineral surfaces [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(14): 8801–8810.
- [8] Zhang Q, Didier C, Pang W K, et al. Structural insight into layer gliding and lattice distortion in layered manganese oxide electrodes for potassium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019: 1900568.
- [9] 李灵桐,臧晓蓓,曹宁. 锌锰二次电池研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(19): 3210–3218.
Li L T, Zang X B, Cao N. Recent progress of rechargeable zinc-manganese dioxide batteries [J]. *Materials Review*, 2019, 33(19): 3210–3218.
- [10] 李俊豪,冯斯桐,张圣洁,等. 高性能磷酸锰锂正极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(9): 2854–2861.
Li J H, Feng S T, Zhang S J, et al. Research progress in high performance lithium manganese phosphate cathode materials [J]. *Materials Review*, 2019, 33(9): 2854–2861.
- [11] 李改云,鲁安怀,饶竹. 天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 365–368.
Li G Y, Lu A H, Rao Z. Mechanism of oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22(4): 365–368.
- [12] 杨欣,鲁安怀,李改云,等. 天然锰钾矿处理印染废水实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 370–373.
Yang X, Lu A H, Li G Y, et al. Oxidative decolorization of printing and dyeing wastewater by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22(4): 370–373.
- [13] 殷珂,陈瑞洋,刘志明. 锰基氧化物上甲苯催化氧化的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(12): 23051–23056.
- Yin K, Chen R Y, Liu Z M. Catalytic removal of toluene over manganese-based oxide catalysts [J]. *Materials Review*, 2020, 34(12): 23051–23056.
- [14] 黄慧娟,尚莉莉,马建锋,等. 锰氧化物催化分解室内甲醛的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(专辑34): 521–525.
Huang H J, Shang L L, Ma J F, et al. Advances on catalytic oxidation of formaldehyde by manganese oxide [J]. *Materials Review*, 2019, 33(Special Issue 34): 521–525.
- [15] 刘喆,张晓岚,蔡婷,等. 用于甲醛催化氧化的锰基催化剂及协同效应的影响[J]. *化学进展*, 2019, 31(2): 311–321.
Liu Z, Zhang X L, Cai T, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese-based catalysts and the influence of synergistic effect [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2): 311–321.
- [16] Poyraz A S, Huang J P, Wu L J, et al. Potassium-based alpha-manganese dioxide nanofiber binder-free self-supporting electrodes: A design strategy for high energy density batteries [J]. *Energy Technology*, 2016, 4: 1–12.
- [17] 张成明,庞鑫,王永钊. 一维隐钾锰矿型二氧化锰的控制合成及其电化学性能[J]. *化学学报*, 2018, 76(2): 133–137.
Zhang C M, Pang X, Wang Y Z. Controllable synthesis of one-dimensional cryptomelane-type manganese dioxide and its electrochemical performance [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(2): 133–137.
- [18] Galezowski L, Recham N, Larcher D, et al. Microbially induced mineralization of layered Mn oxides electroactive in Li batteries [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11, 2031.
- [19] Richmond W E, Fleischer M. Cryptomelane, a new name for the commonest of the “psilomelane” minerals [J]. *American Mineralogist*, 1942, 27(9): 607–610.
- [20] Killick A M. The setting and style of manganese mineralization in the Constantiaberg Massif, Cape Peninsula, South Africa [J]. *South African Journal of Geology*, 2020, 123(4): 493–510.
- [21] Ismail S, Hushim S F S, Hussin H, et al. Chemical and mineralogical characterization of Malaysian low-grade manganese ore [J]. *Periodico di Mineralogia*, 2016, 85: 277–288.
- [22] Peterson M J, Hapugoda S. Microhardness characterisation of manganese ore minerals—Implications for downstream processing [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106537.

- [23] 高翔,鲁安怀,秦善,等.天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):477-484.
- Gao X, Lu A H, Qin S, et al. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4):477-484.
- [24] 高翔,鲁安怀,郑辙,等.湖南湘潭锰矿锰钾矿——天然氧化物八面体分子筛(OMS-2)在HRTEM下的微结构特征研究[J].矿物岩石,2005(3):52-57.
- Gao X, Lu A H, Zheng Z, et al. Natural oxide octahedral molecular sieve (OMS-2)—The study of the characters of microstructure by for HRTEM cryptomelane of Xiangtan manganese deposit, Hunan Province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2005(3):52-57.
- [25] Lu A H, Li Y. Reactivity of natural Mn oxide cryptomelane[M]. Washington D C: American Chemical Society, 2015:89-106.
- [26] 鲁安怀,高翔,秦善,等.锰钾矿($K_xMn_{8-x}O_{16}$):天然活性八面体分子筛(OMS-2)[J].科学通报,2003,48(6):97-100.
- Lu A H, Gao X, Qin S, et al. Cryptomelane ($K_xMn_{8-x}O_{16}$): Natural active octahedral molecular sieve (OMS-2)[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(6):97-100.
- [27] 李增胜,吴敏,徐爽,等.应用电子探针技术研究山东金青顶金矿床碲化物特征[J].岩矿测试,2018,37(3):266-274.
- Li Z S, Wu M, Xu S, et al. Application of electron microprobe to study the features of tellurides in the Jinqingding gold deposit, Shandong Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3):266-274.
- [28] 王勇,唐菊兴,王立强.西藏邦铺斑岩钼(铜)矿床钾硅酸盐化热液黑云母电子探针分析及早期成矿流体特征[J].岩矿测试,2016,35(4):440-447.
- Wang Y, Tang J X, Wang L Q. EPMA Analysis of hydrothermal biotite from the Bangpu porphyry Mo-Cu deposit of Tibet, China and the characteristics of early ore-forming fluids[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4):440-447.
- [29] 荆国强,廉康,胡菲菲,等.利用电子探针研究甘肃陇南赵家庄金矿载金矿物特征[J].岩矿测试,2018,37(5):490-498.
- Jing G Q, Lian K, Hu F F, et al. Application of EPMA to study the characteristics of gold-bearing minerals in the Zhaojiazhuang gold deposit in Longnan, Gansu Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5):490-498.
- [30] 张龙,陈振宇,田泽瑾,等.电子探针测年方法应用于粤北长江岩体的铀矿物年龄研究[J].岩矿测试,2016,35(1):98-107.
- Zhang L, Chen Z Y, Tian Z J, et al. The application of electron microprobe dating method on uranium minerals in Changjiang granite, northern Guangdong[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1):98-107.
- [31] 李胜荣,鲁安怀,申俊峰,等.新世纪成因矿物学研究动向与进展:纪念陈光远先生诞生100周年专辑[J].地质前缘,2020,27(5):1-3.
- Li S R, Lu A H, Shen J F, et al. Trends and progress of genetic mineralogy in the new century: A special issue to commemorate the 100th anniversary of the birth of Chen Guangyuan[J]. Earth Science Frontiers, 2020, 27(5):1-3.
- [32] 赵东军,鲁安怀,王丽娟,等.广西下雷锰矿床中锰钾矿的矿物学特征[J].北京大学学报(自然科学版),2005,41(6):859-868.
- Zhao D J, Lu A H, Wang L J, et al. Mineralogical characteristics study of natural cryptomelane in the Xialei manganese deposit, Guangxi[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2005, 41(6):859-868.
- [33] Vafeas N A, Viljoen K S, Blignaut L C. Characterization of fibrous cryptomelane from the todorokite-cryptomelane mineral assemblage at the Sebilo mine, Northern Cape Province, South Africa[J]. The Canadian Mineralogist, 2018, 56(1):65-76.
- [34] 郝瑞霞,关广岳.下雷—湖润锰矿带氧化锰矿床的矿物组合及氧化机理[J].中国锰业,1995,13(1):3-7.
- Hao R X, Guan G Y. The mineral assemblages and oxidizing mechanism of oxidized manganese deposits of Xialei—Hulun manganese mineralized zone[J]. China's Manganese Industry, 1995, 13(1):3-7.
- [35] 颜代蓉,李建威,胡明安,等.广西下雷氧化锰矿床矿石特征及成因分析[J].地质科技情报,2006,25(3):61-67.
- Yan D R, Li J W, Hu M A, et al. Characteristics and genesis of supergene manganese ores in Xialei, Guangxi[J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25(3):61-67.
- [36] 赵立群,周尚国,伊海生,等.桂西南下雷锰矿床地球化学特征及沉积环境分析[J].地质与勘探,2016,52(1):25-39.
- Zhao L Q, Zhou S G, Yi H S, et al. Geochemical characteristics and sedimentary environment of the Xialei manganese deposit in southwest Guangxi[J]. Geology and Exploration, 2016, 52(1):25-39.
- [37] 朱建德,朱恺军,周尚国,等.下雷—东平锰矿带矿床

特征和成因探讨[J]. 地质与勘探,2016,52(5): 846–853.

Zhu J D, Zhu K J, Zhou S G, et al. Characteristics and genesis of deposits in the Xialei—Dongping manganese ore belt of Guangxi Province [J]. Geology and Exploration,2016,52(5):846–853.

[38] 金玺,陈显锋. 广西大新县下雷锰矿地质特征与矿床成因探讨[J]. 矿产与地质,2018,32(3):404–408.

J X, Chen X F. Geological characteristics and genesis of the Xialei Mn deposit in Daxin County, Guangxi [J]. Mineral Resources and Geology, 2018, 32 (3): 404–408.

[39] 陆镜求,莫俊晖. 下雷锰矿矿物相的分析及锰矿化学沉积模式研究[J]. 中国锰业,2018,36(1):75–78.

Lu J Q, Mo J H. Mineral phase analysis of manganese ore and chemical sedimentary model of manganese ore in Xialei Mn – mine [J]. China’s Manganese Industry, 2018,36(1):75–78.

[40] Niu S, Zhao L, Lin X, et al. Mineralogical characterization of manganese oxide minerals of the Devonian Xialei manganese deposit [J]. Minerals, 2021, 11, 1243. <https://doi.org/10.3390/min11111243>.

[41] Volokhin Y G, Mikhailik P E, Mikhailik E V. Minerals in manganese deposits of Belyaevsky Volcano, the Sea of Japan[J]. Russian Journal of Pacific Geology, 2020, 14 (4):340–362.

[42] Ling F T, Post J E, Heaney P J, et al. A multi – method characterization of natural terrestrial birnessites [J]. American Mineralogist, 2020, 105(6):833–847.

[43] 李胜荣,许虹,申俊峰. 结晶学与矿物学[M]. 北京:地质出版社,2008:1–346.

Li S R, Xu H, Shen J F. Crystallography and mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 1–346.

[44] Khosravi M, Cathey H E, Mackinnon I. Comprehensive mineralogical study of Australian zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 312 (1 – 2):110753.

[45] Tsai Y L, Huang E, Li Y H, et al. Raman spectroscopic characteristics of zeolite group minerals [J]. Minerals, 2021, 11(2):167.

[46] 李智,王建英,张向京,等. 分子筛吸附法脱除 VOCs 的研究进展 [J]. 煤炭与化工, 2019, 42 (6): 121–125.

Li Z, Wang J Y, Zhang X J, et al. Research progress of removing VOCs by molecular sieve adsorption method [J]. Coal and Chemical Industry, 2019, 42 (6): 121–125.

[47] Zhao L, Niu S, Li L, et al. Mineralogy and crystal structure studies of the manganese oxide in Xiangtan manganese deposit, South China and its preliminary application on absorption and catalysis of formaldehyde [C]// Goldschmidt Abstract. 2021. <https://doi.org/10.7185/gold2021.5674>.

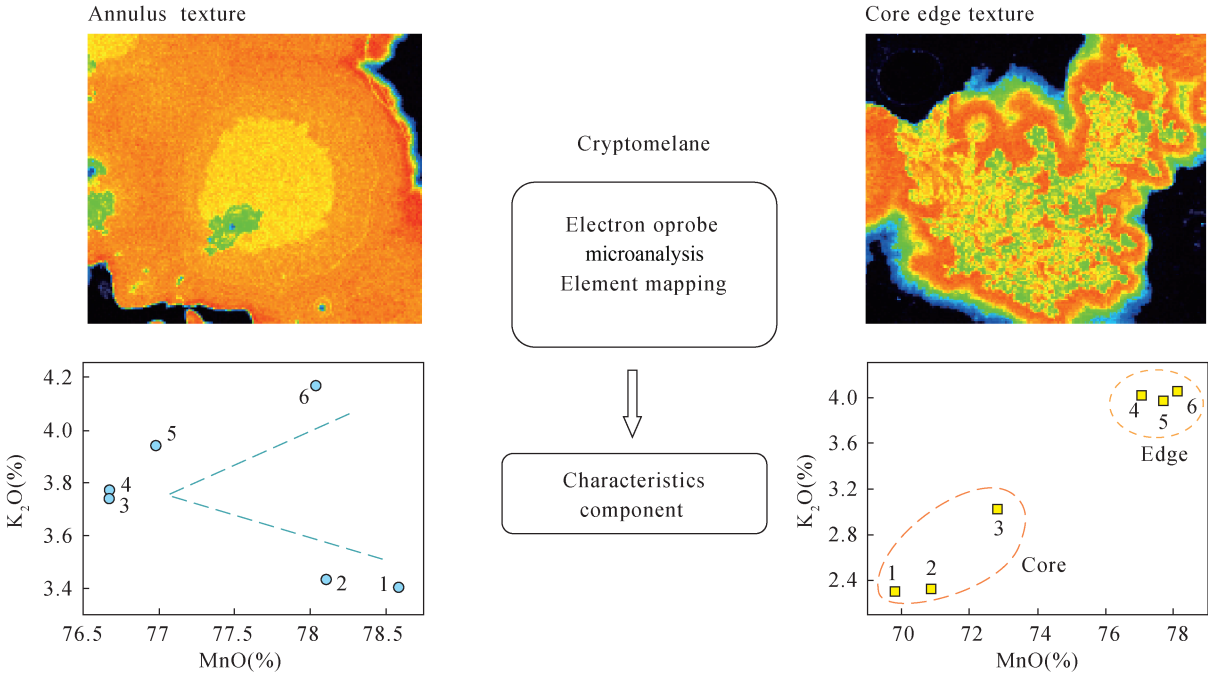
The Application of EPMA in the Textural Characterization of Cryptomelane in the Xialei Manganese Deposit, Southwest Guangxi

NIU Sida^{1,2}, ZHAO Liqun^{1,2*}, NIU Xianglong^{1,2}, CHEN Tong^{1,2}, WANG Yingchao^{1,2}, MO Lingchao^{1,2}, WU Huaying^{1,2}, ZHANG Min^{1,2}, LONG Peng³

- (1. Institute of Mineral Resources Research, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing 101300, China;
- 2. Mineral Comprehensive Utilization Research and Development Center, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing 101300, China;
- 3. China Metallurgical Geology Bureau of Geological Prospecting Institute of Guangxi, Nanning 530022, China)

HIGHLIGHTS

- (1) There is a typical annulus and core – rim texture for the cryptomelane in the Xialei manganese deposit.
- (2) Changes in the trend of potassium and manganese ion is the direct cause of the formation of annulus and core – rim texture.
- (3) Enrichment of K in cryptomelane reflects the process of potassium enrichment and gradually tending to stable state of K in the oxidation process.



ABSTRACT

BACKGROUND: OMS-2 has shown great significance in ion exchange, catalyst, energy and environment, but the research of natural OMS-2 mineral material cryptomelane is still lacking in the detailed characterization of the composition, structure and genetic research. Annulus and core-rim structures are representative in the structure of manganese oxide minerals. It is of great significance to clarify the mineral species and explore its composition characteristics, its origin and develop the application of manganese oxides. The Mn ore resource of Guangxi account for 23% of the manganese ore resource reserves in China. The Xialei Mn deposit located in Southwest Guangxi is the earliest super-large Mn deposit discovered in China, with an average grade of about 30% for the manganese oxide ore.

OBJECTIVES: To explore the annulus and core-rim texture and its composition of cryptomelane in the Xialei Mn deposit.

METHODS: Quantitative analysis and element mapping of EPMA and microscopy were carried out.

RESULTS: The element intensity of the cryptomelane with annulus texture was Mn, K, Mg, Al, Zn, Ba, P, Fe in order of average from strong to weak. The average element intensity of the cryptomelane with core-rim texture was Mn, K, Ca, Mg, Zn, Ba, P, Fe from strong to weak. The K content gradually increased (2.31% - 4.17%, 0.38 - 0.62 atoms per formula unit) from the middle to the rim of the cryptomelane, indicating K enrichment during oxidization and the stable status of Mn oxides.

CONCLUSIONS: The change in the trend of K and Mn ions is the direct cause of the formation of the annulus and core-rim texture, reflecting the changes of oxidation environment. Potassium content gradually increases from the inner to outer zone, which may indicate the enrichment of potassium during the oxidation process, and also reflects manganese oxide gradually tending to the most stable state.

KEY WORDS: cryptomelane; mineralogical characteristics; electron probe microanalyzer; annulus and core-edge texture; the Xialei manganese deposit