

中國錳礦的沉積條件

葉連俊

(中國科學院地質研究所)

一 前 言

錳在地殼岩石中的克拉克值是千分之一，它們的集中而成為有經濟價值的沉積礦床有賴於一定的地質條件，在不同地質條件下所形成的礦床，在質量上、礦物組合上、伴生地層上，以及分佈規律上都具有一定的特點。這些特點在地質實際現象上所表示出來的便是找礦標誌。對找礦標誌與成礦規律的掌握與了解是礦床勘探工作的必要的科學依據，也只有在這樣的基礎上，勘探工作才會更正確、更迅速和更經濟地完成，也只有在這樣的科學論斷的指導下，我們才有條件去根據不同地區地質發展上的特點作礦床遠景的預測，指導找礦的方向，擴大礦物原料基地。

中國的幾個主要的錳礦類型及其在時間上與空間上的分佈，大致如下：

(一)淺海沉積：1.震旦紀——震旦紀錳礦分佈於冀北、黔南、贛北、湘中及桂南等地。華北的震旦紀地層就岩性發展特點來看屬於穩定陸台盆地沉積，錳礦層位一般相當於高嶺莊灰岩的底部。華南震旦紀地層為“地槽”邊緣相沉積，錳礦層均在“南沱冰礦層”之下。2.上泥盆紀——廣西的榴江系中含錳，現在只知道一個地點。3.二疊紀——下二疊紀上部的孤峯層含錳，這見於貴州及廣西的若干地點，在湘南、黔中及廣西仍有繼續發現新礦床的可能。

(二)湖沉積：在廣西一帶紅土層的下部有廣泛的鰐狀錳礦層的存在。它們的時代可能屬於第三紀末期或第四紀初期。

(三)風化礦床：南方紅壤及黃壤分佈區域中有含錳質地層分佈的地帶，常有高級氧化錳礦體的生成，是中國南方錳礦的一個重要類型。礦質

一般都好，但量常不集中，分佈零散。

二 中國錳礦沉積的地質條件

(一)中國錳礦的地層環境

上述這些不同時代和分佈於不同地區的含錳地層，總括起來，可以分為以下幾個不同類型：

(1) 正石英岩型——屬於這一類型的是部分的華北震旦紀含錳地層，是海進期的穩定陸棚帶或潮灘沉積。

(2) 碳酸鹽質砂質岩型——華南的震旦紀、二疊紀及泥盆紀的含錳地層多半屬此類型。這些地層的主體總是含有少量微小碳酸鹽晶體的頁狀砂質岩組成，也代表穩定的淺海內陸棚帶沉積。

(3) 含燧石條帶的砂質石灰岩或白雲石岩型——華北震旦紀含錳地層大半屬此類型。這也是穩定的內陸棚帶沉積。

(4) 高嶺土質黏土型——華南紅土層下部的鰐狀錳礦層屬此，是湖沉積。

(1)-(3)都是淺海沉積，就岩相的縱的發展來看，錳礦層一般都形成於海進期的下部或底部。

(二)黑色頁岩——中國錳礦的伴生岩石

上述這些淺海沉積的岩系中的錳礦層的緊鄰伴生地層，似乎毫無例外的都是黑色頁岩，所以黑色頁岩可作為中國錳礦的重要的找礦標誌之一。這些黑色頁岩可分別為三個大類：

(1) 黃鐵礦質黑色頁岩：此種黑色頁岩富含微晶粒黃鐵礦，岩性一般為線理狀的絹雲母石英粉砂質碳質頁岩。砂質高，不含碳酸鹽礦物。

* 本文曾於1955年6月在中國科學院學部成立大會上宣讀，這裏發表的是論文摘要。

但与碳酸鹽質砂質岩伴生。常含鈣狀菱錳礦層，是瀉湖沉積。

(2) 鎂鐵白雲石質黑色頁岩：此种黑色頁岩富含碳酸鹽礦物，岩性由雲母質黑色頁岩漸变为富含鎂鐵白雲石或菱錳礦之猪肝色的或紫色的板狀石英粉砂質頁岩，及石英粉砂質鎂鐵白雲石岩，不含黃鐵礦。这類黑色頁岩常夾含鈣狀原生氧化錳及碳酸錳礦層，每成礦餅狀或成礦餅羣，是內陸棚帶的淺水沉積。

(3) 鈣質黑色頁岩：以雲母質黑色頁岩为主，中時夾薄層砂岩及黑色不純石灰岩夾層。这种黑色頁岩不含錳礦層，也是內陸棚帶的淺水沉積。它与鎂鐵白雲石質黑色頁岩在層位上是有區別的。

後兩種不同類型的黑色頁岩，在大的沉積環境方面是相類似的，但为何形成兩種不同的沉積，一是含礦的，一是不含礦的。我們尚不甚明瞭。但是有一點是可以清楚的，那就是在鈣質黑色頁岩中，化學沉積物与碎屑及懸浮沉積物的比值，較鎂鐵白雲石質黑色頁岩的同样比值小得多。這也就是說在兩者沉積時，它們的陸源情況是不同的。鈣質黑色頁岩沉積時期似有較多之陸源碎屑及懸浮物質供給，而在鎂鐵白雲石質黑色頁岩時則碎屑及懸浮物質供給之量較少。这种情况的原因，可自當時大陸地區的地形及風化情況的不同來進行推斷。从岩層的縱的变化來看，兩種黑色頁岩都同為海進期的沉積，一般是鈣質黑色頁岩在下，鎂鐵白雲石質黑色頁岩在上。

(三) 錳礦的結構及結構方面的一般特徵

原生錳礦的結構，不論其为氧化礦或碳酸礦均具鈣狀構造，徑自 0·005 毫米至 3 毫米不等。具同心構造，有時具碎屑中心体，有時則在鈣狀體中包含有很多的碎屑礦物質點在內。这多半为粉砂級的石英，間見微量斜長石。

这些鈣狀錳礦所成的礦体，在礦層中常不是穩定的，多半成餅狀或荳莢狀，夾生在石英粉砂質的石基中。石英粉砂岩或粉砂質砂質岩作为錳礦石的石基或作为礦層的緊鄰伴生岩石，在中國各錳礦床中是一个普遍存在的事實。

(四) 風化錳礦床

由於气候条件的不同，華南和華北的風化錳礦床是不同的，茲分論之。

(1) 華南風化錳礦床：華南的風化錳礦床分佈地點頗不少，我們比較有系統的觀察是在湘中某地，這裏風化型錳礦床一般的垂直剖面，大致如次：

1. 磚紅色土。其中粘土礦物經差熱分析結果，主要为高嶺石。底部有時含不規則結核狀或薄片狀氧化錳。
1·3 公尺

2. 橙紅色或橙黃色“虫狀土”。此層土的顏色一般均較磚紅色土為淺，且愈向下愈淺，漸变为橙黃色。其中常含許多不規則的虫狀管，管壁一般為磚紅色，似含氧化鐵較多，較硬，管中心為黃白色鬆土。經差熱分析結果，多半为石英，而虫狀土層底部的虫狀管有時為赤紅色氧化鐵所充填，有時為黑色氧化錳所充填，或者有時有褐鐵礦所形成的不規則的結核體。
1·4 公尺

3. 紫色土。此層多半由黑色頁岩極度風化後所形成。有時原來的頁岩構造尚可辨識。紫色土經差熱分析結果主要是石英，另外可能有少量氧化鐵或氧化錳。
0·4—8 公尺

4. 白色或黃白色土。此土層中有時亦間或可以看到原來的頁岩構造保存。差熱分析結果主要由石英及三水鋁土礦組成。
0—1·5 公尺

5. 未風化黑色頁岩。頂部含次生黑色氧化錳礦體，礦體在垂直方向之延深一般為 10 公尺左右。礦體的上下兩端質常差，含鐵略高。其下盤常有厚約 15 厘米之白色細泥，差熱分析結果為高嶺石及三水鋁土礦。

這類風化錳礦床的縱剖面，似乎可作如下的解釋：

磚紅色土(底部有時有氧化錳富集)……氧化帶

虫狀土(底部有時有氧化錳富集)……淋滌帶
紫色土………………毛細管帶
白色土………………地下水水面流動帶
黑色頁岩含氧化錳礦體…………流動地下水帶
黑色頁岩含原生碳酸錳礦層……靜止地下水帶

在這樣的一个剖面中，次生氧化錳礦體共存在於三個不同的層位中，一在地表氧化帶的底部；一在淋滌帶的底部，一在流動地下水帶內。礦體都主要由硬錳礦及軟錳礦組成。惟頭二層礦常疏鬆多孔，一般成結核狀，礦質含鐵高，流動地下水帶內礦體是主要的礦體，礦質優，含鐵

少，結構緻密，具介殼狀或半介殼狀斷口。

華南風化礦床的另一類型見於桂南的黃壤分佈區域。這些區域的礦一般是多孔狀，礦質含鐵及矽極高，含磷亦高，礦物主要有硬錳礦及軟錳礦。通常在一定高度的地表的黃色壤土層中，含有許多大大小小的半稜角狀或結核狀的礦塊，再下即出現略成層狀的氧化錳礦體，礦體的上下盤為風化極深的砂質岩或黃色壤土。礦體向下即漸漸減而代以略具虫狀構造的橙黃色或黃白色壤土。這裏的礦體存在於帶虫狀構造的土層之上，好像可以與前述剖面中的地表氧化帶底部的礦體相當。

(2) 華北風化錳礦床：華北的風化錳礦床的情況與華南所見者大大不同。通常華北的風化錳礦床僅僅表現在礦物的轉化及碳酸鹽化，以及結構變為疏鬆多孔三個方面。礦體基本上仍舊保留着原生礦的層位與構造，一般不見溶蝕交替現象。與華南的風化礦床相較，華北的風化礦床在風化的階段上是進行得比較淺的，僅僅停留在鹼性階段，而華南的風化礦床，其風化程度已經進入酸性階段。在毛細管帶及淋濾帶的底部常有矽、氧化鐵及氧化鋁的局部集中。

由於華北氣候乾旱，地下水位低，故原生礦受氧化的深度較華南為大。

華北風化錳礦床的另一種情況是錳礦床成脈狀充填在震旦紀石灰岩的節理面或斷層面之中，一般向下延深可至40—50公尺。這些脈狀礦體可能是相當於流動地下水帶內的礦體。就今日華北的氣候條件、地形位置及存在情況來看，這一類型礦體的生成時期應不是近代時期，很可能是第四紀初期或第三紀末期。

三 中國錳礦沉積的化學條件

沉積錳礦是化學沉積，討論其成因必需涉及其化學條件。這主要應着眼於其介質的 pH 值、Eh 值、含鹽濃度及生物化學條件。

原生錳礦均具脈狀構造，礦層均生在黑色頁岩中，黑色頁岩多半是瀉湖沉積，瀉湖在其主要的發展過程中是鹽度高的、還原性的沉積環境。

華北震旦紀含錳地層中的黑色頁岩有兩種，在下者為鈣質黑色頁岩，在上者為鎂鐵白雲石質黑色頁岩，二種黑色頁岩之間界以厚20—200公

尺的砂質石灰岩。錳礦層不存在於下面的鈣質黑色頁岩中，而均次生在鎂鐵白雲石質黑色頁岩中。錳礦沉積的規律是在鹼性的溶液中開始沉積，但是在淺水氧气充足的條件下便形成氧化錳，在較深的水中，在氧气缺乏的情況下便形成碳酸錳。這可由某些含錳地層的縱的岩相變化上來判明。

錳礦石的石基或錳礦層的緊鄰伴生地層常為石英粉砂質砂質岩。這是中國錳礦床的一個普遍的事實。

黑色頁岩富有机質，含黃鐵礦，代表酸性的還原性的介質條件，所以錳礦層之所以與黑色頁岩伴生，是因為黑色頁岩起了儲集與富集錳質的作用。

華南紅壤及黃壤區域的風化錳礦床大多數形成於地下水位以下的流動地下水帶內，地下水位以上的粘土礦物都是高嶺石。但在礦體附近則有膠嶺石及脈狀或結核狀多水高嶺石存在，所以風化礦床的主要礦體也是在氧气充足及微鹼性的條件下形成的。

我們在湘中某礦的兩個露天礦坑中採了二種水樣，經化學分析結果，其中有三項顯著數據值得指出：(1) pH 值非常低，大於一般酸性水的酸度，約相當於無機酸 N₁₀₀ 到 N₁₀₀₀ 濃度，對於錳礦呈極強溶解作用。(2) 有自由硫酸存在，這點說明華南區硫化礦物呈高度氧化作用，造成溶解錳礦強酸水之來源。(3) 錳素含量很高，證明硫酸水對錳礦活動作用的事實。

因為有硫酸水的存在和流動，所以在此處的原生礦層中便有脈狀石膏的出現，也說明了黃鐵礦的存在對風化型錳礦床形成的作用。

在華北區域，表成氧化錳礦床，主要是在風化的鹼性階段中形成的。所見的情況普遍地存在着方解石的充填和交替現象。方解石交代了玉髓，玉髓的構造還有遺跡可見。而氧化錳本身則又常充填或交代方解石。在很多地區都可相信原生礦都是碳酸錳礦石。這說明在此處的風化條件下碳酸錳的溶解是在碳酸鈣以後的，也即是說菱錳礦較石灰岩略難風化。

四 各種成因類型錳礦床的礦物組合

從下表可以看出，不同成因類型的錳礦石在礦物組合上是不相同的。海成型沉積礦床（包括

中國幾個錳礦床的礦石類型及其礦物成分

礦床成因類型	礦石類型	礦石的礦物成分
一. 沉積礦床		
1. 海成型	(1) 氧化物礦石 (2) 碳酸鹽礦石	軟錳礦、硬錳礦、菱鐵礦、黃鐵礦、海綠石、粉砂質物質。 菱錳礦、錳方解石(?)、錳鐵白雲石、海綠石
2. “湖成”型	氫氧化物礦石	含水軟錳礦、軟錳礦、硬錳礦、褐鐵礦、針鐵礦、氧化鋁、氧化矽
二. 風化礦床		
1. 錳帽型(流動地下水帶內的礦體)	氫氧化物礦石	硬錳礦、軟錳礦、含水軟錳礦、褐鐵礦
2. 淋濾型(地表氧化帶及淋濾帶內的礦體)	氫氧化物礦石	硬錳礦、軟錳礦、含水軟錳礦、褐鐵礦、針鐵礦

氧化物礦石及碳酸鹽礦石)的礦物組合與其他任何一類的礦床都有很明顯的區別，但是“湖成”型沉積礦床與風化礦床在礦物組合上就很相似。

除此而外，我們還可以對各種成因類型錳礦石的化學成分進行比較。為了比較時方便起見，我們可以採用 A. Г. 別傑赫金的比較圖解法。

從這些少數的資料的比較中，我們可以看到下列的事實。

在海成型原生氧化物礦石中，四價錳的含量高，水分較低。

海成型碳酸鹽礦石中主要是二價錳，而四價

錳很低，揮發分中則以 CO_2 為主。

“湖成”型的氫氧化物礦石；四價錳高，二價錳低；水分多；含磷少；含鐵普遍地較高；酸性爐渣組分多於鹼性。

錳帽型(流動地下水帶內的礦體)的氫氧化物礦石；四價錳高；酸性爐渣組分多於鹼性。

因此，我們可以看出，各種不同成因類型的錳礦石，無論在礦物組合上，抑或在化學成分上都各有其特徵，而其中“湖成”型沉積礦床與風化礦床在礦物組合及化學成分上都有其極相類似的地方。