

我国主要锰矿床及其矿物成分、伴生元素特征

桂林冶金地质研究所岩矿室锰矿专题组*

近年来我们在有关矿山和勘探队的大力协助下,对我国一些主要锰矿床的矿石物质成分作了初步查定,发现其中往往伴生有可综合利用的钴、镍、铜、铅、锌、铷和银等金属元素。为了搞好矿山保护、综合利用,现将查定结果报告如下。

锰矿床一般分为沉积及沉积变质矿床(即国外的层状锰矿床)、风化矿床、热液矿床三大类。本文主要涉及的是前两类矿床。

一、沉积及沉积变质锰矿床

这一大类矿床有古侵蚀面上的沉积(变质)碳酸锰(包括氧化锰)矿床、古侵蚀面上的含锰、钴、镍的粘土矿床及连续沉积(变质)的碳酸锰(包括水锰矿)矿床。这三种类型矿床的地质特征、锰矿物成分及伴生元素各有不同。

1.古侵蚀面上的沉积(变质)碳酸锰(包括氧化锰)矿床 以江西乐华锰矿为代表。矿床赋存于前震旦纪石英绢云母片岩的侵蚀面之上,中石炭世白云质灰岩的底部。矿床沉积于古海湾近岸浅海、古陆边缘。含矿岩系以碳酸盐为主,碎屑岩很少,有少量含锰硅质灰岩。矿床由似层状、透镜状矿体构成两个阶梯。矿石矿物有褐锰矿、方铁锰矿、水锰矿、含锰赤铁矿、锰铁碳酸盐类矿物。脉石矿物有石英、方解石、白云石等。矿床受浅变质。地表露头为风化氧化锰矿,由软锰矿、钾硬锰矿、恩苏矿和褐铁矿等组成。对沉积和风华矿石均作了一定数量的光谱分析,未发现

* 本文由赖崇仁执笔。

有值得综合利用的伴生元素富集。化学分析表明,矿石含铁较高,一般 $>10\%$,风化矿石含钴均在 0.02% 以下,镍、铜含量更低。

2.古侵蚀面上的含锰、钴、镍粘土矿床

这类矿床分布于甘南、陕南、川北、贵州等地的下寒武统底部,是含锰、钴、镍的粘土层。含矿岩系由页岩、炭质页岩组成。矿石含锰 $2\sim 10\%$,钴 $0.02\sim 0.34\%$,镍 $0.05\sim 0.7\%$ 。有些矿区钴高于镍,有的相反,但钴镍总与锰成正相关。主要含钴矿物有锰土、铷硬锰矿、水合多水高岭石(这种矿物中可见许多锰土质点,钴、镍主要赋存于这些锰土质点中)。含矿层风化后可形成钾硬锰矿、锰钡矿、铷硬锰矿和褐铁矿等。对这类矿床我们工作较少,了解甚微,但含矿层分布广泛,值得今后注意。湘西的黑色页岩与此类似。

3.连续沉积(变质)的氧化锰碳酸锰矿床 是指含矿岩系与下伏的岩层呈连续沉积的矿床。成矿时代有下震旦世、上震旦世、上奥陶一下志留世、中泥盆世、上泥盆世、下石炭世、上二迭世和三迭纪等。按岩性岩相特征,可分为含矿岩系以碳酸盐为主、以泥质岩为主及以碳酸盐碎屑岩为主而碳酸盐岩占主导地位的三类锰矿床。这三类矿床中都含有一定量的硅质、炭质。前二类矿床伴生元素含量低,但也发现含少量钴、镍。后一类矿床往往含钴、镍较高,甚至构成重要的锰钴矿床。

(1)含矿岩系以碳酸盐为主的锰矿床 广西有许多锰矿属于此类。我们对其中两个大型锰矿做了初步查定。

甲矿床 成矿时代为早石炭世。含矿岩

系由薄层灰岩、硅质灰岩、厚层含锰灰岩等组成，分为两个沉积旋回，均含碳酸锰矿层。矿床未变质。矿体呈层状。矿床形成于古浅海潜丘中。矿石矿物为钙菱锰矿、锰方解石等。矿石平均含锰18.37%，铁0.89%，二氧化硅12.73%。仅有少量样品做了光谱查定、多元素化学分析及矿石显微镜鉴定；个别样品含钴达0.05%，镍达0.006%。并在菱锰矿层中发现有含钴黄铁矿（含钴0.11~4.39%）和钴方硫铁镍矿（含钴11.55%，镍23.42%，铁9.35%，铜1.93%，硫53.4%）。矿层露头为风化锰帽矿床，矿石矿物有钾硬锰矿、软锰矿、锰土、锂硬锰矿和褐铁矿等。矿石中含锰38.56~27.65%，铁1.87~1.20%，二氧化硅17.19~27.86%。

乙矿床 成矿时代为晚泥盆世。含矿岩系由硅质灰岩、钙质泥岩、泥质灰岩、炭质泥岩、含炭质硅质灰岩、含锰灰岩等组成。沉积古地理是浅海潜丘。矿体呈层状。工业矿体有三层，矿层厚1.6~4米，全矿长6000米，宽600~1400米，最大埋深330米，氧化深度15~160米。矿体保存于一向斜构造中。碳酸锰矿石主要矿物成分为菱锰矿，锰铁碳酸盐类矿物。矿体局部受变质，有蔷薇辉石、锰铁叶蛇纹石、锰帘石、锰闪石、含锰榴石等矿物。矿层露头为氧化矿，其主要氧化锰矿物有恩苏矿、钾硬锰矿、软锰矿等。

不同类型矿石所作光谱查定的结果是：含钴0.1~0.01%，镍0.01~0.001%，铜0.03~0.003%。其他伴生元素含量均低微。矿石多元素化学分析结果如下：碳酸锰矿石：锰15~25%，铁5~45%，二氧化硅15~30%，磷0.09~0.16%，氧化钙0.047~0.89%，氧化镁0.45%，三氧化二铝2.78~3.73%，硫0.007~0.016%，铜0.005~0.008%，铅0.02~0.06%，锌0.023~0.028%，钴0.011~0.018%。但样品代表性差，目前仍不能肯定矿床就没有钴、镍、铜的富集，值得今后注意。氧化矿石：锰27.51~32.73%，铁

9.40~10.09%，二氧化硅23.52~32.80%，磷0.095~0.159%，钴0.01~0.017%。

根据目前所掌握的资料，这类锰矿床若含硫较高时，可能有钴、镍的富集，但钴、镍含量一般不太高。

(2) 含矿岩系以泥质岩为主的矿床 这类矿床有如贵州某地的锰矿床，成矿时代为晚二迭世。含矿岩系由粘土页岩、炭质页岩、砂页岩夹灰岩和煤层等组成。矿床构造简单，呈一宽阔的向斜。矿层赋存于龙潭组的底部。碳酸锰矿石主要矿物成分为菱锰矿，还有水锰矿、锰方解石、菱铁矿、黄铁矿等。矿石含锰18~30%，铁4~14%，二氧化硅2~10%，磷0.03~0.08%。矿层露头为氧化矿，主要锰矿物为钾硬锰矿、软锰矿等。氧化矿石含锰25~50%，铁9~15%，二氧化硅10~20%，磷0.003~0.005%。

这类矿床的碳酸锰矿石中含有较多硫化物（主要是黄铁矿和少量白铁矿）。据报道该矿石含钴0.008%，镍0.026%，经选矿可得含钴0.06%，镍0.13%的硫精矿，其中有含镍钴黄铁矿（含钴1.1~3.7%，镍2.9~12.15%）及少量硫铁镍矿。

据现有资料分析，这类矿床一般含钴、镍较低，但常有含钴、镍较高的硫化矿物，若能选矿富集，仍有综合利用价值。

另外，还有一类含矿岩系以泥质岩为主的菱锰矿矿床，经变质作用形成褐硫锰矿、硫锰矿、锰榴石等矿物，局部形成硫锰矿矿床。

(3) 含矿岩系以碳酸盐碎屑岩为主，而以碳酸盐岩居多的锰矿床 这类矿床成矿时代有晚震旦世、晚奥陶一早志留世，矿床均沉积于半封闭的古海湾，三面邻古陆。典型代表是四川某锰钴矿床。

甲矿床 位于川滇黔南北构造带北端与青藏歹字形构造的交汇处，瓦山断块之中部，西邻康滇地轴，东邻峨边褶皱束。矿区构造为一平缓的向西开口的不对称短轴向斜，平均倾角 $10^{\circ} \pm$ ，四周为断层崖。含矿岩系由泥

灰岩、灰岩、长石石英砂岩、炭质页岩等组成,下部以碳酸盐相为主,上部以碎屑岩相为主。矿体底板为上奥陶统泥质灰岩,顶板为下志留统炭质板岩。含矿岩系中生物化石丰富,长石石英砂岩中矿物成分复杂,有较多微斜长石、斜长石、白云母、铁锰质等,并见有些微斜长石具钠化边,碎屑成分以石英为主,多为次棱角状,分选性很差。菱锰矿层中见有同生卵砾。锰矿呈层状、透镜状,共两层,位于含矿层的下部,两层锰矿之间有炭质页岩夹层,为富钴矿。钴矿亦呈层状、透镜状。分布于菱锰矿层中及其上下,以炭质页岩夹层中的钴为最富。在矿区范围内,岩相变化较大,长石石英砂岩与灰岩常为相变关系。锰矿平均厚1.36米,钴矿平均厚2.02~2.51米。矿石矿物有菱锰矿、腊硅锰矿、锰铁碳酸盐类矿物、磁铁矿、赤铁矿、硫镍钴矿、含钴黄铁矿、黄铁矿、白铁矿等。另还有少量黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。钴主要赋存于硫镍钴矿及含钴黄铁矿中,另在炭质页岩中亦可能有吸附状态的钴。矿石化学成分除锰、钴外,硅、铝、钾(钠)、钡、镍、有机炭等比一般沉积锰矿高。碳酸锰矿石中的铁一般不超过5%,磷一般为0.02%,锰平均品位31%,钴平均品位0.13%,镍平均0.073%,矿石光谱分析未见有其它含量较高的伴生元素。

乙矿床 位于阴山天山东西构造带与新华夏系第二隆起带的交汇处。沉积古地理是半封闭古海湾,北邻内蒙隆起、东南邻山海关隆起,矿区构造呈一宽阔的向斜。一北东向的大断层将矿区分为南北两区。南区矿石以水锰矿为主,北区矿石以菱锰矿为主,两区之间有过渡带。区内缺下震旦统,中震旦世海侵始及本区,为白云质燧石灰岩。矿体赋存于上震旦统的中上部,上震旦统地层由下而上为黑色纸状页岩、条带状白云质灰岩、含锰岩组、含锰灰岩等,上覆寒武系紫色页岩。含锰岩系由粉砂质页岩、粉砂岩、页岩、硅质白云质灰岩及薄层炭质页岩组成。矿体呈矿饼群

赋存于一定层位,大致分上中下三层矿。单个矿饼一般长小于5米,小的长仅几厘米,最长达200米。下层矿的矿饼大,数量少而集中,矿饼总厚度大、品位高。中层矿的矿饼较小,数量较多,较分散,矿饼总厚度较小,品位高。上层矿的矿饼小,数量少而分散,品位较低。矿石矿物有水锰矿、菱锰矿、含锰方解石、褐锰矿,局部因变质作用还形成有方铁锰矿、黑镁铁锰矿、斜方黑镁铁锰矿等。脉石矿物有方解石、蛋白石、石英、白云石、角闪石、石墨、绿泥石等。在菱锰矿层及其夹层中有硫化物富集现象(主要是黄铁矿),并有含钴黄铁矿(含钴0.56~1.07%)、硫铜钴矿等钴的硫化矿物。钴矿物常与石墨伴生。锰矿层所夹的岩石角闪石含量较多,石英碎屑多为棱角状。矿层经风化作用形成锰帽矿床。氧化带矿石矿物有钾硬锰矿、软锰矿、锰土等。原生矿石含锰20~30%,最高达40%,含磷0.062%~0.133%,二氧化硅16~26%,铁3~25%。次生氧化矿石含锰可达49%。矿石中主要有益伴生金属是钴。菱锰矿石含钴0.021~0.055%,镍、铜均小于0.005%。水锰矿矿石含钴0.01~0.024%。次生氧化锰矿石含钴<0.01~0.037%,镍、铜均低微。

二、风化氧化锰矿床

1. 矿床成因类型 风化锰矿床是指原生沉积锰矿层,含锰硅质灰岩以及含锰的硅质岩、千枚岩、粉砂岩、粉砂质页岩、花岗岩、玄武岩、流纹岩等经风化淋滤堆积富集而成的矿床,或又经搬运堆积而成的矿床。按其成因可分为锰帽型矿床、淋滤锰矿床、堆积锰矿床。这三种类型矿床均与含锰岩石(矿层)密切相关,它们往往相伴出现。各类矿床的矿物成分及伴生元素含量均有一些差别。后两类矿床往往有钴、镍、铜、铀的富集,少数淋滤堆积锰矿床还有铅、锌的富集(表1)。

现将不同成因类型风化锰矿床的矿物成分和伴生元素特征归纳如下:

一些风化锰矿床矿石化学分析品位

表 1

矿 区	矿床类型	品 位 %						
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Zn
柳 东	淋滤、堆积	30.7	7.5	0.0723	0.225	0.049	—	—
那洋佛子	淋滤、堆积	31.8	10.4	0.372	0.582	0.482	—	—
屯 笔	" "	34.0	11.1	0.064	0.093	0.151	—	—
大 扩	" "	33	10.4	0.0724	0.096	0.099	—	—
天 岩	淋 滤	31.7	12.6	0.0851	0.147	0.171	—	—
龙 头	锰 矿	37.3	1.0	0.0257	0.014	0.020	—	—
平 乐	堆 积	23.5	11.5	0.0319	0.1	—	—	—
六 座	锰 矿	31.4	5.9	0.0211	0.096	—	—	—
凤 凰	淋滤、堆积	25.4	10.3	0.0692	0.133	0.039	—	—
庙 前	堆 积	23~37	3.23~5.47	<0.01	<0.005	0.011 ~0.70	0.11~3.52	0.26~0.63

(1) 锰帽氧化锰矿床 此类矿床是原生沉积锰矿或贫锰矿、含锰灰岩经风化淋滤而成,在广西分布较普遍。矿物成分以锰土、钾硬锰矿、恩苏矿、钠水锰矿为主,亦有少量软锰矿。矿石中往往有较多粘土、石英及碳酸盐类矿物。这类矿床一般含钴、镍、铜较低。目前综合利用意义不大。如木圭、龙头、同德、六座、水山等锰帽矿床含钴0.0025~0.05%,镍0.004~0.06%,铜0.014~0.037%,但个别矿床(如灵山锰土矿床)钴、镍、铜含量较高,钴0.1%,镍0.07%,铜0.39%。

(2) 淋滤锰矿床 包括所谓“钴土矿”矿床。它是含锰岩石如含锰硅质岩以及含锰的炭质页岩、粉砂岩、粉砂质页岩和各种浅变质岩、侵入岩与喷出岩等由于天然水中的 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等作用而使岩石中的锰、铁、钴、镍等金属受到淋滤,然后在裂隙处沉淀而成。它往往形成高品位的化工、电池锰,锰钴矿、钴锰矿等。这类矿床的分布受岩性、构造控制明显。矿体形态为脉状、筒状等。矿石矿物有钾硬锰矿、软锰矿、铈硬锰矿、锰钡矿、钡镁锰矿、褐铁矿等,脉石矿物以石英为常见。矿石常为致密块状、角砾状、葡萄状、片状、管状等。根据锰的品位又分为富锰矿石(含锰大于40%)及冶金锰

矿石(含锰25~40%)。前者主要矿物为软锰矿、钾硬锰矿,一般含钴低于0.06%,含镍低于0.1%,含铜低于0.1%。如钦州平云岭矿区富锰矿石含锰54.78%,钴0.034%,镍0.062%,铜0.098%。后者主要矿物有钾硬锰矿、铈硬锰矿、软锰矿、锰钡矿、钡镁锰矿、硅质岩屑、粘土、石英等,常含有较高的钴、镍、铜、铈等伴生元素,具有一定的综合利用价值。如我们所采钦州蛇岭矿区矿石含锰24.80%、钴0.318%、镍0.327%、铜0.65%。又如天岩水瓜岭矿石含锰41.10%、钴0.198%、镍1.005%、铜1.19%。另外,还有一类是贫锰锰钴矿,广泛分布于广西、广东、福建、江西、湖南等地,矿石含锰15~30%,主要锰矿物是铈硬锰矿,少量的钾硬锰矿、钡镁锰矿等,一般含钴大于0.3%,最高达6%,含镍0.024~0.84%、铜0.05~1.65%,氧化二铈0.225~1.8%。应当指出,虽然淋滤型冶金锰矿石普遍含钴、镍、铜、铈等元素,但其含量变化范围较大,多数矿石含钴0.06~0.3%,并且有些矿石钴高于镍,有些则相反。

至于钴、镍、铜的赋存状态,初步工作表明主要是以类质同象赋存于铈硬锰矿中。也有部分赋存于钾硬锰矿中。铈硬锰矿单矿物含钴为0.05~10%。

(3) 堆积锰矿床 这类矿床是由前两类矿床风化破碎后经搬运堆积而成。一般埋藏于第四纪冲积坡积层中,明显受地形地貌及第四系发育情况控制。矿体形状不规则,有囊块状、砂包状、透镜状、似层状等。主要锰矿物有钾硬锰矿、锶硬锰矿、软锰矿、恩苏矿、锰土等。这类矿床亦往往有钴、镍、铜等的富集,而伴生元素的含量高低主要取决于它是由锰帽破碎堆积的还是淋滤锰矿破碎而成的,如果是后者一般含钴、镍、铜等较高。如钦州蛇岭堆积锰矿矿石含锰25.57%,钴0.105%,镍0.183%,铜0.25%。但这类矿床钴、镍、铜的含量亦有较大变化。个别堆积锰矿含铅、锌大于0.5%,含银达100克/吨,如福建庙前、兰桥锰矿。

2. 风化锰矿床的矿石工业类型划分 鉴于风化氧化锰矿石往往含有较高量的钴、镍、铜等元素,部分矿石含铅、锌较高,具有一定的工业意义,为便于这些矿石的综合评价和利用,我们初步将锰矿石按钴和铅锌的品位划分为五种锰矿石,相应地分为五种锰矿床工业类型。当矿石含钴低于规定指标,而镍的含量又较高时,则按1/3镍等于一个钴换算。初步分类方案是:含钴小于0.02%为普通锰矿石;含钴为0.02~0.06%为含钴锰矿;含钴为0.06~0.3%为钴锰矿石;含钴大于0.3%为锰钴矿石;含铅锌总量大于1%时为含铅锌锰矿石。划分依据如下:

(1) 据20多个矿区锰矿石光片鉴定并结合化学分析得知,软锰矿一般含钴小于0.02%,14个软锰矿化学分析钴平均品位为0.016%。据了解作为电池用锰,钴、镍含量小于0.02%无害。软锰矿矿石含锰均大于50%一般可作电池用锰。因此,选0.02%作为普通氧化锰矿石的上限。

(2) 据48个钾硬锰矿化学分析资料统计及20个矿区矿石光片鉴定得知,钾硬锰矿含钴一般小于0.06%。钾硬锰矿矿石含锰大于50%,目前对含钴小于0.06%的富锰矿石

未考虑综合回收钴镍的工作。但含钴为0.02~0.06%的冶金锰是有可能综合利用钴、镍。因此选0.06%作为含钴锰矿的上限。

(3) 含钴大于0.06%的锰矿石多为冶金锰矿石,这些矿石中的钴主要富集于锶硬锰矿中。初步试验证明对含钴为0.06%的冶金锰经选矿后可得含钴0.1%的精矿,而这类精矿在冶炼中综合回收钴、镍已取得一定进展。另外用化学选矿法处理含钴大于0.06%冶金锰矿石已有较成熟的生产、试验经验。

(4) 过去一般以含钴大于0.3%的锰钴矿石作为“钴土矿”,用土法冶炼可回收钴。因此选0.3%作钴锰矿与锰钴矿的分界。

(5) 按上海铁合金厂要求,当锰矿石含铅锌小于1%时是容许的,故以铅锌含量1%作为含铅锌锰矿石的下限。

对锰矿石作了如上划分后,扩大了锰矿综合利用范围。原来含钴小于0.3%的不能利用的锰钴矿现可作钴锰矿加以综合利用。这个初步分类方案也许还有不当之处,供讨论。

3. 风化锰矿床中钴、镍、铜的富集因素

(1) 岩性 控制锰矿床中钴、镍、铜富集的首要因素是围岩(母岩)含锰、钴较高,如江西某地锰钴矿的母岩是流纹凝灰岩,含钴达0.01%。广西某地钴锰矿床的母岩是含锰灰岩、页岩,含钴达0.007~0.014%,广东某地的锰钴矿的母岩是石英绢云母片岩、千枚岩,含钴亦高于克拉克值。而从岩石性质来说,粉砂岩、粉砂质页岩、硅质岩对形成钴锰矿、锰钴矿有利。另外富钴锰矿的分布与炭质页岩多寡有密切的关系。

(2) 构造 节理裂隙、断裂构造、层间剥离裂隙及扭曲构造都对淋滤矿的形成有利,也有利于富钴氧化锰矿石的形成。在广东、江西、福建、广西等地均可见这种现象。

(3) 地形地貌及第四系发育程度 一般情况下,钴锰矿及锰钴矿多分布于平缓小山包或高山坡的近坡脚处,第四系发育地段

有利于淋滤、堆积矿的发育。如江西里仁第四系厚度大，锰钴矿厚度亦大。

(4) 气候 在气候温热潮湿地带，有利于化学风化作用的进行，即有利于岩石中锰、钴的淋滤富集，凡岩性条件好，构造有利地段，如果又处于温热潮湿的气候地带均有可能形成锰钴矿、钴锰矿。因此华南的许多地方见有锰钴矿，在甘南、陕南亦见有锰钴矿。

(5) 氧化作用与钴、镍、铜富集的关系 在氧化带，原生含锰岩系经次生氧化作用，锰的氧化电位升高，由 $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+4}$ ，往往显示锰矿物的分带性。距原生含锰层由近而远形成锰帽矿床→坡积堆积矿床→淋滤堆积矿床。钴、镍、铜含量也逐步升高(表2)。

柳东锰矿不同类型矿床分布特征

表2

特征		距原生含锰层由近至远				
		原生含锰层	锰帽下部	锰帽上部	坡积堆积	淋滤堆积
品位(%)	Co	0.00~0.013	0.025~0.039	0.013	0.037	0.03
	Ni	0.041~0.02	0.11~0.20	0.10	0.025	0.33
矿石构造		薄层状或扁豆状	多孔状、薄层状	多孔状、葡萄状	碎块状	粒状、碎块状、角砾状
矿物成分		褐锰矿或钠水锰矿	钠水锰矿	锰土、钾硬锰矿	恩苏矿、硬锰矿、锂硬锰矿	锂硬锰矿、钾硬锰矿
矿物生成顺序						

钦州佛子岭层状锰帽矿含钴0.328%，坡积堆积矿含钴0.386%，裂隙淋滤矿(主要成分是锂硬锰矿)含钴0.554%，说明充分的氧化条件对锂硬锰矿的形成有利，亦有利于钴、镍、铜的富集。

钴黄铁矿等。

3. 风化淋滤及淋滤堆积锰矿床中往往有钴、镍、铜、锂的富集，并可形成重要的钴锰矿、锰钴矿矿床。钴、镍、铜等主要富集于锂硬锰矿中，并以类质同象形式赋存于锂硬锰矿晶体结构中。

4. 按钴的品位初步将风化锰矿石分为普通氧化锰矿石(含钴小于0.02%)、含钴锰矿石(含钴0.02~0.06%)、钴锰矿石(含钴0.06~0.3%)、锰钴矿石(含钴大于0.3%)四种工业类型。当氧化锰矿石含钴大于0.06%时，应单独圈定矿体，计算储量，以便于综合利用。

5. 一些风化淋滤堆积锰矿石已构成含铅锌锰矿，可以综合回收铅、锌、银等金属。

6. 风化锰矿床中钴、镍、铜的富集主要受岩性、构造、第四系发育程度、气候、氧化作用等因素的控制。

7. 鉴于锰矿床往往伴生有钴、镍、铜等有益元素，加强综合勘探，搞好矿产保护、综合利用是必要的。

三、结 语

1. 我国锰矿床主要有沉积(沉积变质)及风化矿床两大类。前者中常见的锰矿物有菱锰矿、钙菱锰矿、铁菱锰矿、锰方解石、水锰矿、褐锰矿、方铁锰矿、锰榴石、褐硫锰矿、硫锰矿、含锰赤铁矿、腊硅锰矿等。后者中常见的锰矿物有钾硬锰矿、软锰矿、锂硬锰矿、锰钡矿、钡镁锰矿、铅硬锰矿、恩苏矿、钠水锰矿、黑穿锰矿等。

2. 在古海湾，与下伏地层连续沉积的，含矿岩系以碳酸盐类岩石及碎屑岩为主的碳酸锰矿床，常有钴镍硫化物富集，甚至形成重要的锰钴矿床。一般钴高于镍。钴矿物有硫镍钴矿、钴方硫铁镍矿、硫铜钴矿、含