

## 湘桂地区沉积碳酸锰矿床的氧化带

湖南省桃江锰矿 卫自强

湘桂地区是我国锰矿的主要产地。这里的锰矿床类型很多,其中大部分是沉积碳酸锰矿。这里气候湿热,后生风化作用强烈,矿床的氧化带十分发育。我们在普查找矿和矿床开发过程中发现,这种氧化带不但有明显的垂直分带性,而且各个矿床的矿物组成和分带特征也不相同。在过去的一段时间里,有的碳酸锰矿找矿探勘工作之所以进展不大,原因之一是当时对这种矿床的氧化带研究不够。近年来,我们总结了正反两方面的经验,在一些曾被多次否定的矿区找到了有希望的矿点。因此,掌握沉积碳酸锰矿氧化带的地质特征,是正确评价矿床和安排矿区开发工作的一个必要条件。

碳酸锰矿床的后生风化作用,除受气候、地貌、地下水、构造等外部因素影响外,矿体和围岩的矿物组成是极其重要的内在因素。湘桂地区沉积碳酸锰矿床多形成于厌氧弱碱性还原介质中,矿体和围岩往往伴生有钙、镁碳酸盐和黄铁矿等硫化物。它们在后生氧化作用阶段是相互对立的酸性和碱性物质。二者的相对含量,决定着后生氧化带的地球化学类型。在这里,最常见的氧化带有以下两类:①矿体和围岩富含硫化物的

酸性介质氧化带,②矿体和围岩缺少硫化物的中性和碱性介质氧化带。

### 各类氧化带的地质特征

**酸性介质氧化带** 这类氧化带见于鹤岭、田家栗山、白竹山、棠甘山等锰矿区。

鹤岭锰矿矿区地形属剥蚀堆积丘陵,矿体氧化速度大于剥蚀速度,氧化带发育完全。矿体是赋存于下震旦统南沱砂岩与南沱冰碛层之间的黑色页岩底部的层状矿。主矿层厚约2米。矿体上盘是薄层碳酸锰矿与炭质页岩的互层带,底板为炭质粉砂质页岩,均富含黄铁矿。在剥离面上,这些岩石中的黄铁矿可因氧化而自燃。矿石主要由菱锰矿和粘土矿物组成,兼含少量硅质氧化物、方解石和黄铁矿。菱锰矿被高岭石、方解石胶结,呈颜色深度不同的纹层状构造。黄铁矿多呈星点状斑晶分布于矿石中。矿体节理发育,透水性良好。矿坑水的pH值为4~5, Eh为0.6~0.7伏,含锰0.2~0.4克/升,并有氧化硫铁杆菌 *Th ferro-oxidans* 和氧化硫硫杆菌 *Th thiooxidans* 等微生物。

矿区氧化带由浅而深可分为三个亚带(图1、2)

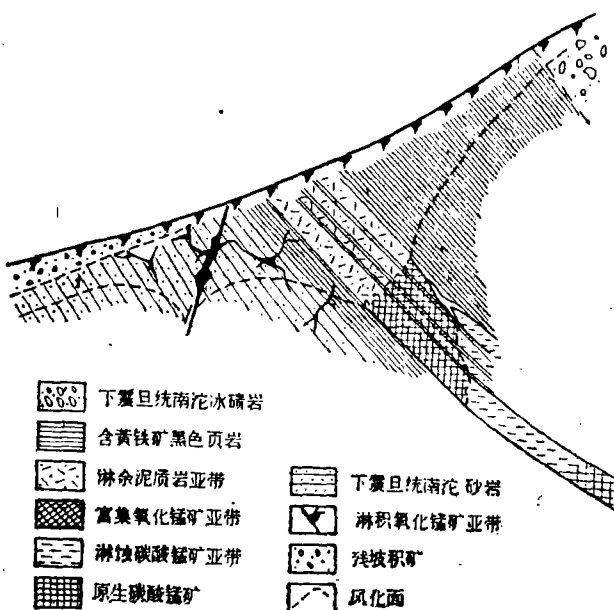


图1 鹤岭碳酸锰矿床的氧化带

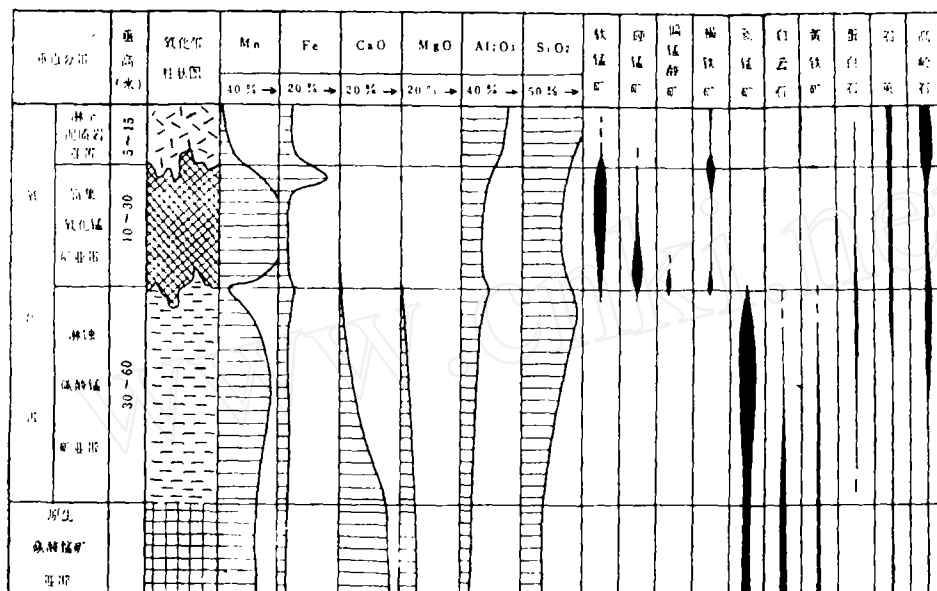


图2 鹤岭矿区氧化带的物质成分

1.淋余泥质岩亚带。矿体浅部的锰质物大部淋失，呈白色或黄褐色疏松残余泥质岩，但保持着原有矿石的纹层构造，是明显的找矿标志。除隐晶质粘土矿物外，其中还有蛋白石、石英和少量褐铁矿。X射线分析结果表明，粘土矿物是高岭石。蛋白石呈脉状、泉华状和结核状集合体充填于裂隙中。有时也能在这种泥质物中见到许多细粒状和网脉状石英，它反映了明显的后生硅化作用。

2.富集氧化锰矿亚带。它产在围岩风化面以下和潜水面以上。这一亚带在山顶较厚，在沟谷较薄，一般为10至30米。在构造断裂带上，它可厚达80余米。构成这种矿石的主要矿物为软锰矿，其次为硬锰矿和褐铁矿。脉石矿物为高岭石、石英和蛋白石等。软锰矿具隐晶结构，有粘性，镍、钴、铜等重金属含量很低，放电性能良好。X射线分析结果表明，它与加纳恩苏塔(Nsuta)矿的矿石性质相似，同属Y型软锰矿。硬锰矿由钾硬锰矿组成，具隐晶结构，产于这一亚带底部，其中残留着早期生成的偏锰酸矿和水锰矿。褐铁矿在本亚带顶部呈细粒分散状和网脉状体出现于锰矿石中，使它成为铁锰

矿石。这种矿石具有网格状、蜂巢状和葡萄状构造，是锰质物沿纹层和裂隙淋积交代的产物。

3.淋蚀碳酸锰矿亚带。它与上一亚带界限分明，与下面的原生矿亚带则无明显界限。根据碳酸盐淋失的顺序和程度的不同，可将它分为上下两段。“上段”垂高3至10米。钙镁酸盐已几乎全部淋出，菱锰矿只有极少量残留下来，黄铁矿还未完全氧化。这是一种松散质轻的泥质岩，含锰不到10%。

“下段”垂高20至50米，为块状碳酸锰矿。它与原生矿相比，颜色稍浅，硬度稍低。矿石中的钙、镁碳酸盐已淋失，菱锰矿则相对富集。此外，还有一些灰白或淡红色的粉末状、海棉状和细脉状次生菱锰矿充填在裂隙和溶洞中。块状碳酸锰矿品位往往高于原生矿，一般含锰近30%。它的下部，钙、镁碳酸盐淋失作用趋弱，并逐渐过渡为原生矿。

在矿体下盘的长石石英砂岩中见有形状不规则的囊状和网脉状淋积矿体，这是锰质物沿围岩裂隙和孔隙淋积交代后的产物。它与原生矿层相距约100米，极少超过200米。这类矿体埋深50至100米，主要由硬锰矿组成，其次为软锰矿，并具有葡萄状、钟乳状

和网脉状构造。

原生矿层附近表土中的残堆积矿仅有零星分布,而且规模很小,很可能是主矿层底板淋积矿体风化而成的。

棠甘山矿区地形高差较大,切割强烈,但在局部地段氧化速度仍然大于剥蚀速度,所以氧化带尚属完整。

矿体的形态、产状、顶底板围岩和赋存层位与鹤岭矿相同,但也有以下特点:①顶底板黑色页岩中的黄铁矿较少,在剥离面上无自然现象;②矿体除含有黄铁矿外,尚有较多硫锰矿和少量褐硫锰矿、磁黄铁矿。这些硫化物有些是同生的,有些则与矿区东侧的火成岩体有关。

棠甘山矿的坑道涌水pH值为3~5, Eh值为0.65~0.7伏,含锰0.5克/升,其中也有氧化硫铁杆菌和氧化硫硫杆菌。矿区氧化带的垂直分带特征和各亚带的物质成分与鹤岭锰矿大体相同,不同之处仅在于:①富集氧化锰矿亚带不甚发育;②淋余泥质岩亚带与富集氧化锰矿亚带无明显界限;③在过渡带内没有高铁锰矿石;④矿体顶底板围岩无淋积矿体(图3)。

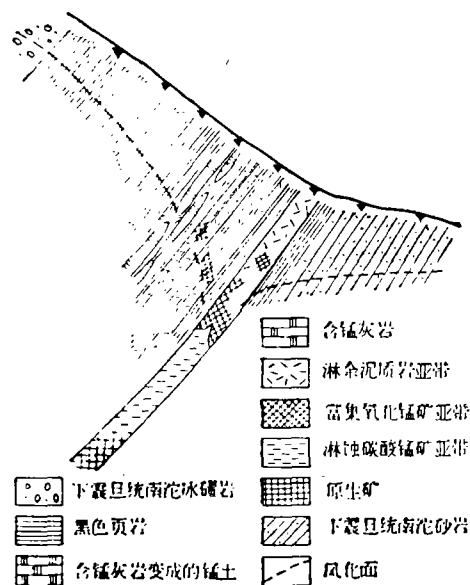


图3 棠甘山矿区的氧化带

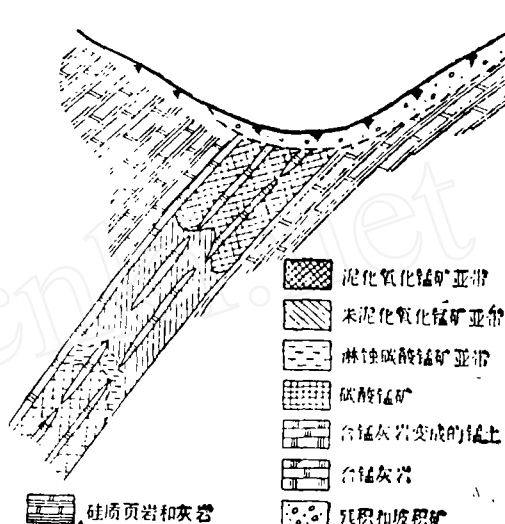


图4 芦山坳矿区的氧化带

**中—弱碱性介质氧化带** 属于这一类型的矿区有大新、木圭、龙头、响涛园、芦山坳、茶铺等锰矿。

芦山坳锰矿的矿区地形属剥蚀堆积丘陵,氧化带比较发育。矿体产于上二迭统长兴组底部,呈层状体,平均厚度约5米,其中夹有四至五层厚度不超过1米的含锰灰岩。矿石主要由钙菱锰矿、锰方解石组成,其次有菱锰矿、菱铁锰矿和菱铁矿。脉石矿物以粘土和方解石为主,其次为硅质氧化物,也有少量黄铁矿。矿体为薄层状或透镜状体,夹有薄层泥质页岩。矿体顶底板围岩为硅质页岩和硅质灰岩,厚100至300米。矿坑水的pH值为0.7至0.8, Eh值为0.1至0.3伏,含锰20至50毫克/升,未见有硫细菌。

芦山坳矿体的氧化带自上而下可分为三个亚带(图4、5):

1.泥化氧化锰矿亚带。经过泥化作用,矿石中的锰质沿裂隙聚积,与泥质分离,形成以泥质为中心的多孔状矿石,它的成分以软锰矿和硬锰矿为主。脉石矿物以粘土为主,其次为蛋白石和石英。经X射线分析,软锰矿多属Y型矿物。矿石中镍和钴的含量往往偏高。

2.未泥化松软氧化矿亚带。它的厚度为

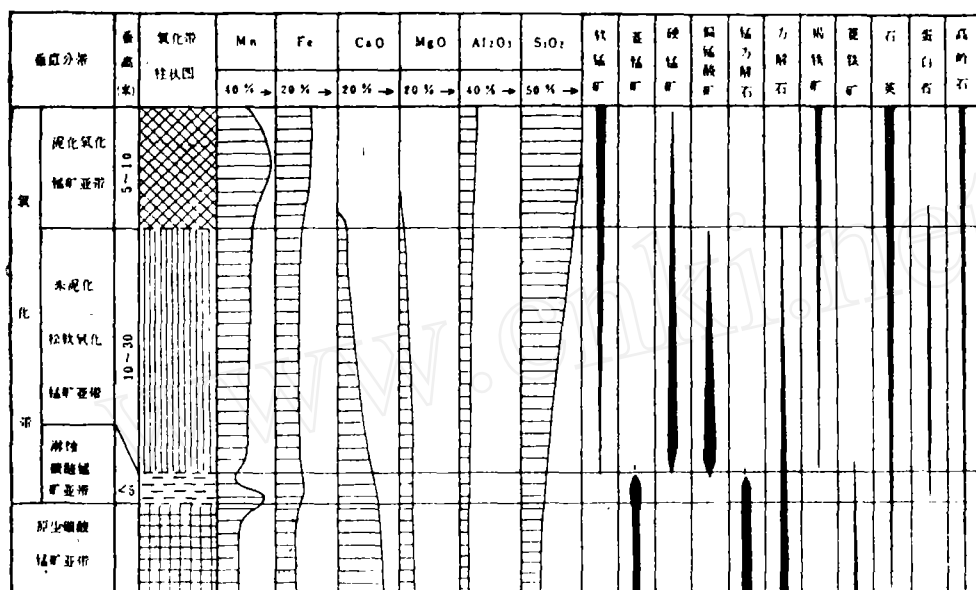


图5 双丰矿区氧化带的物质成分

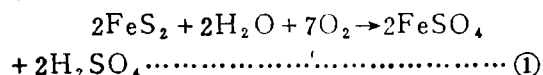
10至30米。矿石呈松软的土状物，常保持着原生矿的构造。矿石矿物以偏锰酸矿和硬锰矿为主，软锰矿较少。脉石矿物以粘土矿物为主，其次为硅质氧化物、褐铁矿和方解石。锰质物在原地氧化后，未经迁移富集。由碳酸锰矿风化而成的多为松软块状矿，由含锰灰岩风化而成的多为土状矿，可由此判别深处原生矿石的质量。

3. 淋蚀碳酸锰矿亚带。它的矿物成分与酸性介质氧化带基本相同，但发育程度较低，一般垂高不到5米。在它的顶底板围岩中没有淋积矿体。当地形条件有利时，在矿体附近可形成有工业价值的残坡积矿。

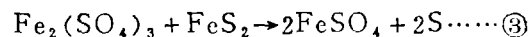
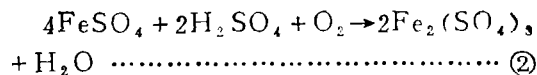
### 成矿规律和矿床成因

**酸性介质氧化带** 后生氧化作用可分为以下四个阶段。

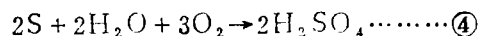
第一阶段，围岩和矿体中的黄铁矿的化学和生物氧化作用：



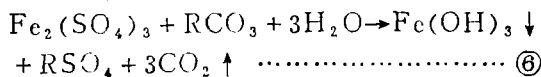
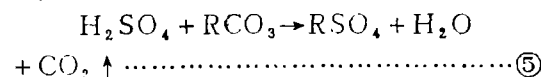
$\text{FeSO}_4$ 在酸性介质中不能进一步氧化。它在氧化硫铁杆菌的作用下则将变成硫酸铁  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，即：



在氧化硫杆菌的作用下，硫氧化成为硫酸：

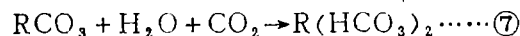


第二阶段，在氧化带底部碳酸盐的溶浸下，形成淋蚀碳酸锰矿亚带：

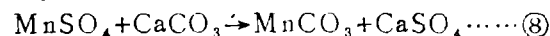


某矿根据②、⑥两式先利用矿坑水中的氧化硫铁杆菌把硫酸亚铁氧化为硫酸铁，再由硫酸铁把碳酸锰矿中的锰溶浸出来，已经取得了初步成效。

按⑤、⑥两式析出的  $\text{CO}_2$  可进一步促使碳酸盐溶解和迁移。



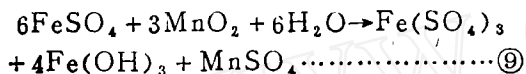
$\text{MnSO}_4$ 溶液与方解石作用后可形成次生菱锰矿：



碳酸盐在酸性介质中的溶解顺序是： $\text{CaO}$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 。在淋蚀碳酸锰

矿亚带下部, 钙、镁碳酸盐首先淋失, 菱锰矿则相对富集。钙、镁碳酸盐全部淋失后, 菱锰矿才逐渐溶解, 最后只有少量残留下来。这就是本亚带上贫下富的主要原因。

第三阶段, 在地下水中游离氧的作用下, 底部淋蚀残余的菱锰矿转化为四价氧化物和氢氧化物, 而来自围岩风化面的硫酸亚铁又将部分四价锰还原为二价锰:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  在本亚带顶部析出后形成铁锰矿石,  $\text{MnSO}_4$  则向下淋滤, 并转化为高价氧化物, 使矿石进一步富集。

第四阶段, 是在四价锰和三价铁的还原淋净作用下形成淋余泥质岩亚带。在本亚带的下部, 由于  $\text{FeSO}_4$  的还原淋净作用, 在气候湿热、旱雨交替的条件下, 有机质和微生物使残余的四价锰和三价铁还原淋净。

当硫化物基本上赋存在矿体内部时, 缺少  $\text{FeSO}_4$  对四价锰和三价铁的淋溶和聚积作用, 所以富集氧化锰矿亚带不如围岩富含黄铁矿时发育, 且与淋余泥质岩亚带无明显界线, 也没有高铁锰矿石出现。

酸性介质氧化带附近围岩能否形成淋积矿体, 主要取决于地下水溶液的酸度和围岩的中和能力。当淋积矿体发育且地形条件有利时, 可以形成规模较小、变化较大的残坡积矿。

**中一弱碱性介质氧化带** 在中一弱碱性介质条件下, 地下水的 Eh 值高于锰迁移的 Eh 值, 因此, 二价锰离子容易变为四价锰离子, 并在钙、镁碳酸盐还未完全淋失以前就在原地氧化, 使矿石具有松软的土状构造。氧化带的上部因泥化作用而造成锰与泥质分离, 并富集于裂隙和孔隙中, 形成以泥质物为中心的多孔状构造矿石。

由于氧化矿中的钙镁碳酸盐未完全淋失, 缓冲了有机酸对四价锰离子的还原作用, 使它不易迁移, 所以在附近的围岩中见不到淋积矿体。原生矿中如果含锰较高, 氧化矿含锰也必然高。当地形条件有利时, 可

以形成一些残坡积矿。

氧化带下部碳酸盐的淋蚀作用主要是依靠地下水中的二氧化碳进行, 缺少酸性介质氧化带中硫酸及菌生高铁的作用, 所以淋蚀碳酸锰矿石亚带不如前者发育。

### 关于碳酸锰矿的普查和利用

酸性介质氧化带地表淋余泥质岩亚带是重要的找矿标志。不要因为它含锰很低和石英脉较多而误认为无矿。几年来, 我们在有些曾经被否定的矿区得到了新的发现。

中一弱碱性介质氧化带不利于锰的迁移, 所以其中的碳酸锰矿容易被人们发现。值得注意的是: 这种矿体浅部的泥化矿石采用一般机械选矿方法即可获得较好的效果, 深部未泥化的矿石则需用比较昂贵的化学方法才能处理, 二者必须分别评价。广西某锰矿在研究矿石工艺性能时, 只采了地表的矿样。建厂以后, 因为出现了未泥化的矿石, 选矿效果与预期指标出入较大。湖南某锰矿也是由于这个原因, 矿山开采年限将受到一定影响。湖南另一锰矿不但因地形切割使氧化矿留存不多, 而且只有浅部的泥化矿可以用来生产电池锰粉, 这样就影响了选厂的使用时间。因此, 正确评价这类矿体是很重要的。

淋蚀碳酸锰矿亚带普遍存在于沉积碳酸锰矿床氧化带的底部, 其中尤以酸性介质氧化带中的淋蚀作用最为发育。矿石的品位由上而下越来越富, 最后就过渡为原生矿。因此, 它不能作为评价深部矿体的直接依据。某矿区曾根据这一亚带的品位 (高达 20%) 判断矿床有很大希望, 上钻后发现深部原生矿含锰只有 12~15%, 得出了相反的结论。

沉积碳酸锰矿床酸性介质氧化带矿石具有较好的  $\gamma$  型结晶, 品位较高, 重金属含量较低, 是重要的电池锰粉原料。它底部的淋蚀碳酸锰矿含钙、镁较低, 含锰较高, 是电解碳酸锰粉的理想资源, 而且埋藏不深, 便于社队开采。在普查找矿中, 应当注意寻找这些矿体。