

日本层状锰矿床

近几年来日本对秩父古生层中伴有燧石的层状锰矿床的研究有很大进展,主要是:(1)地槽的性质,(2)对秩父古生层(侏罗—二叠纪)的研究,(3)燧石的成因,(4)锰矿在海底的富集。

根据作者对层状锰矿床的认识和有关矿床记载,下面介绍层状锰矿床的基本观点。

就世界层状锰矿床而言,首先是黑海北岸的尼科波尔型矿床,该类型矿床储量占世界的百分之七十。日本伴有燧石的锰矿床,被认为是在地槽中伴随碱性火山活动形成的,相当于Shatskiy (1954)的火山成因的绿岩—硅质岩类。这类矿床在世界各地分布广,一般规模不大,但富有变化,是很具有矿床学研究意义的。

锰地球化学的性质

锰在地球化学上,和作为氧化物、硅酸盐的铁,以及作为碳酸盐的钙有许多相似的地方,在组成多价的氧化物、含氧酸这一点和铬相似。

锰在地壳中存在量为0.1%,属第11个含量多的元素。在硅酸盐为主的岩石中,Mn/Fe比是1/60。在火成岩中,锰主要呈氧化锰进入硅酸盐中,但MgO、FeO都为碱性氧化物的一员,MnO在岩浆分异后期减少,但Mg/Fe有增大的趋势。在热液矿床中锰主要作为碳酸盐存在,构成硫化物除普遍存在于闪锌矿中外,也形成硬锰矿。

对锰矿床的形成——锰的富集,最重要是取决于铁和锰的富集条件。在温—低温的条件下, Mn^{2+} 比 Fe^{2+} 具有宽广的稳定范围(根据Mn—C—H₂O系,Fe—C—H₂O系的Eh—pH图), Fe_2O_3 比锰的氧化物稳定范围更大,另外在一定 fCO_2 的条件下 $MnCO_3$ 比 $FeCO_3$ 稳定范围宽广得多。

在表生条件下, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 同时溶解,但 Mn^{2+} 易溶解,这可以用 Mn^{2+} (电荷/离子半径)的值小来解释。当进行氧化时两者都以氧化物沉淀,但是 Fe_2O_3 比锰氧化物形成时Eh低。这种现象被认为是铁和锰分离的一种原因。

锰矿物及其产状

锰矿物种类很多,矿石矿物的种类也比其他金属多得多,这与其形成的物理条件、化学条件有关。在锰矿床中锰矿物组合随其形成条件具有不同的变化。

在表生作用条件下,以 MnO_2 为主要成分的矿物是稳定的,由于 MnO_2 的水化物在胶体溶液中带有负电荷,它易于吸取各种阳离子,也可形成不同的矿物。因此在不同的沉积环境中, MnO_2 可构成不同价次的氧化物、碳酸盐,偶而也出现硅酸盐矿物。当以 MnO_2 为主的矿物变质时,随着变质程度的加深,由 Mn_2O_3 (方铁锰矿,含 SiO_2 时则成褐锰矿)变成 Mn_3O_4 (黑锰矿)。这种价次的变化和铁的氧化物类似。碳酸盐矿物经变质放出 CO_2 生成 MnO (方锰矿)。

当锰的氧化物、碳酸盐和 SiO_2 反应时,容易生成蔷薇辉石、锰橄榄石等,如进一步受交代作用,就会生成非常多的各种矿物。

伴有燧石的层状锰矿床

对锰矿床,Borchert (1970)曾有综合性论述,关于日本的锰矿床有吉村(1967, 1969)的著作,特别对层状锰矿包括锰矿物等,渡边等(1970)也进行过总结,对锰矿床的分布由立见(1965)、广渡(1968)作过介绍。日本所见地槽性质的中生代地层中的锰矿床主要具有如下特征:

1. 伴随燧石多,燧石多夹泥质凝灰质的薄层,称为层状燧石,但与矿床直接接触的不是层状而多呈块状燧石存在。

2. 在区域分布上,从岩相上看,属同一层位多与围岩一起发生强烈褶曲,有时被断层切割,但上下盘和矿层是整合的。

3. 矿床、矿体一般规模不大,呈层状、透镜状,但走向、倾斜延长一般不超过100米,金属储量很少超过10万吨。

4. 在变质程度低的矿床中,锰矿物主要为碳酸

盐矿物,高品位地段有氧化物共生,也伴有含水硅酸盐——硅锰矿。在矿床附近伴有碱性岩,当它有赤铁矿化现象时,锰的氧化物为褐锰矿。矿床附近没有碱性岩时,则黑锰矿多(偶尔为方锰矿)。

5.在锰矿床的下盘黑色泥质岩薄层中,含有镍、钴、铀等各种金属。

6.在北海道常吕地方、高知国见山等矿为铁锰矿床,主要以赤铁矿为主,伴有少量锰矿物(碳酸盐、含水硅酸盐)。矿床赋存在见有赤铁矿的碱性火山岩之上,被燧石、石灰岩所覆盖。

7.三波川变质带、阿武隈变质带也都有锰矿床,它们也伴有碱性岩、硅质岩等。

除这些伴有燧石的矿床外,在北海道西南部、青森—秋田县境内有二氧化锰矿(偶尔有水锰矿— $MnOOH$)的层状锰矿床,伴有铁石英、蒙脱石质粘土,另外在北海道、岛根县有从温泉沉淀的二氧化锰矿。

锰从岩石中的溶解实验

在火山岩周围分布很多锰矿床,认为其成因与温泉作用有关。在过去进行过用热液从岩石中溶解锰的实验。特别是近来开展深海底海岭附近富含锰的沉积物以及锰结核等的成因研究,又进行多次试验。其中Seyfried和Bishoff(1977)的研究,对伴有硅质岩锰矿床的成因很有启发。他们把玄武岩玻璃粉末(43~63微米)4克和人工海水(无 SO_4 ,氯含量19.5%)200克,加温到260℃,用500巴压力经过2400小时反应后,把这个变质海水和未变质的海水,变更量比加以混合,24小时后过滤沉淀,分析滤液获得其结果包含以下重要内容:

1. pH 8.0的人工海水和玄武玻璃的反应,溶液的pH值在60小时,降到4.15。

2. 锰和铁溶解的速度不同。

3. 根据热液(变质人工海水)和海水的混合比,产生含铁的 SiO_2 质沉淀物和不含 SiO_2 的铁质沉淀物,并且溶液中Mn/Fe也变大。

包括这次实验,很多溶解实验的溶解率,锰超过铁,但溶液中的Mn/Fe多数小于1。Brockamp(1976)使用有机酸进行溶解实验,用酒石酸、腐殖酸的时候,溶液中的Mn/Fe也大于1,所生成锰

的有机铬盐, Mn^{2+} 的氧化有所不同,这就造成Fe和Mn得到完全分离的作用。从尼科波尔型矿床的生成时期(渐新世)的古地理、古气候看,在这种类型矿床中,Mn/Fe的升高被认为是腐殖酸等所起到的作用。

锰矿床和深海底沉积物的比较

对深海底金属的沉积富集有很多研究。Bonatti等(1976)对伴有燧石锰矿床及其关系的研究,把意大利亚平宁地方侏罗纪的锰矿床和大洋底沉积富集锰两个类型(水成、热液的)进行比较,这些矿床Mn/Fe大, $(Ni+Co+Cu+Zn)/(Fe+Mn)$ 小,U/Th大于1,从稀土类元素的分布组合等得出与海岭部位热液相应的结论。

亚平宁矿床位于碱性岩的上部,燧石很少,矿石矿物主要为褐锰,不伴有菱锰矿,在锰矿床下盘的玄武岩中,存在Fe-Cu-Zn硫化物矿床。这与日本三波川别子型铜矿的含铁、锰石英片岩锰矿床相当,很像吉村(1967)的“富里型”锰矿床。

秩父地槽和燧石

据吉田、木村(1974)资料,秩父地槽的范围和现在冲绳海盆的大小大致相当。在秩父群中燧石发育在下部、中部二叠纪和上部三叠纪地层中,但玄武岩质火山岩类多发育在下、中部二叠纪。这些地层不是深海大洋底,而是浅海盆地沉积物。对锰矿床区域性的层序、构造的研究还不够充分,但多数的层状矿床是二叠纪沉积的,一部分属于中生代。

关于燧石的成因众说不一,层状燧石多属生物源的,它的韵律层,见有与复理式相泥砂互层的机制相似之处,红白硅质的块状燧石是火山—热液成因的。野田玉川矿山的层状燧石和块状燧石, Fe_2O_3/FeO 的值不同,反映着它们具有不同的生成条件。块状燧石 Fe_2O_3/FeO 值大这一点在野田玉川矿是一致的。

层状锰矿床的成因

综合迄今发表的各种研究成果,日本伴生燧石的锰矿床,是与海底碱性火山活动有关热液作用供给的锰质,在不同的海底环境下沉积了各种矿物。

现在深海海底所见到的富含锰的沉积物,是以二氧化锰为主,而对层状锰矿床来说通常是菱锰矿,不含原生的二氧化锰,并且在矿床近矿的层位中存在有黑色泥岩,所以其形成环境为弱还原条件,并且含有 CO_3^{2-} 。因此锰矿床的形成封闭海盆比开阔海盆条件好。

在古黑海生成的矿床被称为尼科波尔型矿床,距离陆地近的地方就生成二氧化锰矿,也支持了上述论断。在现在海底的沉积物中,比如波罗的海中心部水深150米的凹部(Manheim, 1961)和智利安托法加斯塔海上,在水深5377米地点的岩心中,从海底180米的地方见到含有少量菱锰矿,但这种菱锰矿的沉积是否就是堆积物中的还不够了解。

对于热液是海水起源,但是否是深部起源的尚不清楚。靠进行海水加热溶离实验而溶出来的锰,如可以组成相似的矿液存在的话,则是可以把锰搬运到海底的。

关于 CO_3^{2-} 的起源考虑有几种可能性。从各地

的矿脉中看到的富有 CO_2 流体包裹物,以往认为好像靠原来矿液中含有的 CO_2 运移锰也是可能的,另外靠海底中有机物的氧化形成 CO_2 ,也在被大多数人所注意。关于这一点有待进行菱锰矿中碳同位素的研究。

对日本各地锰矿床或矿带,取决于牙形化石等生物层序学和构造地质学的研究。查明伴有燧石的层状锰矿床的时代与碱性火山岩的关系,古地理环境,进一步研究其矿床的成因。特别是丹波地带直接接触碱性火成岩的红白硅石矿床,在其东部伴有褐锰矿的锰矿床,再向东北部以菱锰矿为主,有时伴有碳质物的锰矿分布很多,对它们之间的关系都有待研究。

另外,现在各地进行的深海海底钻探岩心中发现有碳酸盐丰富堆积物,因此更有助于对层状锰矿床的研究。

译自:日本[现代矿床学的基楚·第十六章]

杜春林 译 邢抚安 校



复杂地层钻进与钻进冲洗液

专题学术讨论会在长沙召开

中南矿冶学院受中国金属学会地质专业委员会探矿工程组委托,1982年4月1日至6日在湖南长沙主持召开了首次“复杂地层钻进与钻进冲洗液”专题学术讨论会。来自全国各省冶金地质系统和部分地质、煤炭、二机、建材、黄金等系统共50多个单位68名代表参加了会议。其中有来自生产第一线的探矿工程师,也有大专院校的教授、教员,以及研究单位的科技人员。

由于到会各单位和代表们的积极支持,共提交了20多篇论文。会上以“金刚石钻进复杂地层护壁堵漏与钻进冲洗液”为中心课题进行了论文宣读和讨论。

论文内容包括了具有理论分析的新型无

固相冲洗液、润滑冲洗液的润滑机理、小口径钻孔孔壁稳定问题讨论以及泥浆、水泥、复杂地层处理、钻孔护壁堵漏、冲洗液的现状分析和今后设想等等。

会议贯彻了双百方针,开展了热烈的讨论,提出了今后有关冲洗液、护壁堵漏材料、复杂地层特点及其理论问题的研究;有关冲洗液性能测试标准的制定;有关加强研究工作、情报交流、人员培养及建立必要的研究组织等10点建议。

代表们一致认为,这次学术讨论会是开成功的,它反映了近几年来在复杂地层钻进和冲洗液方面的研究与应用水平。

(曾祥熹 供稿)