闽西—湘西北氧化锰矿床的表生富集作用

贺菊瑞*
（地矿部南京地质矿产研究所，南京）

提　要：闽西—湘西北地区呈 NW 向横跨扬子和华夏两大地体群，显生宙以来形成了 6 个以上的海相含碳酸锰地层。经过表生氧化作用，构成了以氧化锰为主要组分的优质富锰矿床。表生富集作用取决于原生碳酸锰矿床本身特征以及影响氧化进程的外部条件——气候、地形、地下水循环和新构造运动。

关键词：闽西—湘西北　含锰地层和建造　氧化锰表生富集

1　地质背景

扬子地体结晶基底（17～29.5 亿年）和华夏地体结晶基底（14～20 亿年）于晋宁运动（8 亿年）在江绍一线发生联合，结束了地槽阶段，从震旦纪开始进入了稳定的地台陆表沉积。构成了南方重要的含 Mn、P 岩系。此时，介于扬子和华夏之间的华南地槽仍处于活动阶段，直至加里东运动，方才强烈褶皱，并与扬子和华夏两地体拼接缝合形成统一的华南板块。自泥盆纪，由北而南展布有下扬子、萍乐、信江、钱江、永梅、湘赣桂粤一系列古生代坳陷。海盆火山岩为 Fe、Mn 多金属成矿提供了物质。滨太平洋中生代强烈中酸性岩浆活动，导致了一系列改造矿床和岩浆热液矿床的形成。如郴县玛瑙山成矿花岗杂岩体（Rb-Sr 等时线年龄值为 130×10^6 ～182×10^6 a）的侵入形成了柿竹园大型多金属矿田。

不同构造建造单元形成了 5 个锰矿床集中分布区：① 湘西锰矿集中区，产有城步、怀化、民乐等沉积型锰矿；② 湘中锰矿集中区，产有桃江、湘潭、邵东等沉积（改造）型锰矿；③ 湘南锰矿集中区，分布有祁阳、永州、郴县、道县沉积锰矿、沉积改造型锰多金属矿；④ 萍乡—乐平锰矿集中区，主要分布有乐平、东乡锰铁（含多金属矿）；⑤ 闽西南锰矿集中区，分布有数十处锰矿床点，其中有大田建爱、连城珠地、武平岩前等几个中型氧化锰矿床。

2　含锰地层和含锰建造

区内含锰地层主要有震旦系、中奥陶统、泥盆系、石炭系、二叠系、下三叠统等。锰矿储量约 5 亿顿，其中震旦系占 25%，中奥陶统占 3%，泥盆系占 35%，石炭系占 20%，二叠系占 15%，三叠系占 3%。

震旦系：湖南含 Mn 层位为下震旦统湘锰组，分布较广泛而稳定。湘西北芷江—花垣—吉首—大庸一带，湘锰组由碳质页岩、含 Mn 碳质页岩、含 Mn 白云岩及碳酸锰矿层等组成，产出花垣民乐大型锰矿。湘中宁乡—湘潭地区的湘锰组，产出湘潭大型锰矿。湘西南会同、城步

* 贺菊瑞，男，1946 年生，研究员，毕业于南京大学地质系，从事矿床成因、区域成矿学研究。邮政编码：210016

等地区下震旦统赋存有碳酸锰矿层,但矿体短、厚度薄、品位低,仅构成小型矿床或矿点。

奥陶系:含锰岩系仅见于湘中桃江磨刀溪地段。由碳质页岩、碳酸锰矿层、含 Mn 灰岩、含 Mn 硅质岩组成,产有大型桃江锰矿。江西、福建省区与磨刀溪组相当的层位均未发现有含 Mn 的迹象。

泥盆系:含锰层位遍及三省区,应为区内具有潜在远景的层位。集中于湘南道县—汝城地区。锰矿赋存于中泥盆统棋梓桥组下部白云质灰岩和上泥盆统畲田桥组下部白云岩或白云质灰岩之中。这一层位既是锰矿工业矿体围岩,又是 Fe、Pb、Zn、Ag 等有色和贵金属的矿源层。在后期构造-岩浆作用下,往往构成多元素综合性矿区,如郴县马瑙山、道县后江桥等。

石炭系:石炭系在湖南分布虽广,但与锰矿化相关的矿区只有浏阳七宝山。江西和闽西南地区,本岩系含 Mn 较为突出,主要分布在萍乐、永梅上古拗陷带。乐平大型锰矿、大田建爱、连城庙前中型氧化锰矿都与石炭系含 Mn 岩系有关。此外,在马坑、潘田等地还产出火山沉积改造型铁矿。可以认为,萍乐和永梅拗陷带石炭系是具有潜在优质氧化锰矿资源的重要层位。

二叠系:亦为区内重要的含 Mn 地层。湘中湘南下二叠统当冲组、上二叠统大隆组,含锰岩系由硅质岩、硅质页岩、硅质灰岩、泥质灰岩组成,零陵东乡桥为一实例。闽西南地区下二叠统栖霞组、文笔山组含 Mn 岩系由硅质页岩和硅质灰岩组成。武平岩前氧化锰矿赋存于文笔山组风化剥蚀形成的第四系堆积物中。上二叠统大隆组下部亦有原生沉积碳酸锰显示。

三叠系:作为含 Mn 层位仅见于闽西南地区。永定双溪小型氧化锰矿,可能与下三叠统溪口组的含 Mn 地层有联系。后期断裂岩浆活动,地层夕卡岩化,造成 Mn 多金属富集,经后期风化淋滤而成氧化锰矿。

闽西至湘西北地区的含 Mn 建造,可以粗略地归纳为两个大类:① 陆缘或陆间海湖盆地的碳-泥-灰组合,即为含碳质的硅质岩、泥岩、薄层碳酸锰韵律层,以细碎屑岩占优势为特征。震旦系湘锰组藻碳泥岩相氧同位素 $\delta^{18}O$ 为 $-12.0‰$,属富集轻氧型同位素;碳同位素 $\delta^{13}C$ 为 $-11.3‰$,属富集轻碳型同位素(姚敬劬,1995)。沉积介质温度 16.53~20.03 ℃,介质盐度小于 1%~7.8%。沉积物的 Sr/Ba 比值小于 0.6,Co、Ni、B 含量很低,带有陆缘湖-海局限盆地沉积特征。奥陶系磨刀溪组碳酸锰 $\delta^{13}C$ 为 $-9.2‰\sim-22.2‰$,$\delta^{18}O$ 为 $-7.7‰\sim-13.0‰$。也显示富集轻碳、轻氧同位素的沉积特征。沉积介质古温度平均 23.5 ℃;碳酸锰沉积的 pH 值为 8~8.6,Eh 为 +0.236~-0.561 eV,属热带、亚热带多藻类生物和盐度较高的还原水体环境。② 以碳酸盐岩占优势兼有碳硅泥组合的含 Mn 建造,属陆缘海盆-陆棚相沉积。上泥盆统棋梓桥组建造以白云岩为主,中上部夹白云质页岩,伴生 Fe,多金属 Cu、Pb、Zn、Ag 丰度较高。下雷矿区上泥盆统碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 为 $-1‰\sim-7‰$,$\delta^{18}O$ 为 $-6‰\sim-7‰$,龙头矿区下石炭统碳酸盐 $\delta^{13}C$ 为 $4.6‰\sim11.2‰$,$\delta^{18}O$ 为 $4.2‰\sim-4.7‰$,明显比第一种建造组合的数值要高得多,偏向于富集重碳、重氧同位素。碳酸锰沉淀的 pH 值为 7.24~8.69,Eh 为 -0.396~0.03 eV,也反映为弱碱性、弱还原水体沉积环境。综上所述,晚古生代以来,海相碳酸盐的氧、碳同位素组成,发生了巨变,意味着气候或环境的一次演化。

3 氧化矿床的表生富集作用

3.1 氧化剖面分带性

根据桃江、乐平、棠甘山、湘潭等矿区的资料,综合性氧化剖面可概括为 4 个亚带:① 氧化

锰土亚带,位于矿层近地表。此带以 Mn 含量降低、Fe 含量增高、粘土硅质等组分多为特征;② 氧化锰次生富集亚带,位于①带之下。以 Mn 含量增高为特征,一般矿区 Mn 含量为 20%～30%,局部可达 50%。震旦系、奥陶系沉积锰矿区,氧化带受围岩透水性差影响,向下延伸不大,石炭系锰矿区(乐平)可延伸上百米;③ 氧化锰和碳酸锰过渡亚带,处于现代潜水面附近,是目前或近代遭受氧化淋滤的地段;④ 原生碳酸锰亚带,位于沿矿层倾斜方向的地下深部。

必须指出,沉积-热液改造型矿区,伴生硫化物多的矿区,氧化深、面积大、形态复杂、物质组分繁多。总体来看,氧化作用使伴生元素得到富集。玛瑙山、后江桥、乐平、庙前等矿区,Fe 含量增加 0.2～20 倍,Co、Ni 含量增加 1～5 倍,Cu 含量增加 0～6 倍,Pb 增加 0～27 倍,Zn 增加 0～7 倍。

3.2　氧化条件下原生锰矿物的转化

原生锰矿物主要呈硫化物、碳酸盐、硅酸盐三种类型,而以碳酸锰占优势。氧化最终产物多为软锰矿、恩苏塔矿、黑锌锰矿等等。锰硫化物属于最容易氧化的含锰矿物,首先变成易溶的 $MnSO_4$,后者在酸性环境中稳定,在中性或碱性环境中迅速水解和氧化,生成三价或四价的氢氧化物。锰的碳酸盐(硅酸盐)在含硫化物丰富的氧化带内受 H_2SO_4、$Fe_2(SO_4)_3$ 等强氧化剂作用下,同样生成易溶的 $MnSO_4$,之后发生水解沉淀。

在大多数缺乏硫化物、硫酸盐的氧化带内,锰碳酸盐矿物只能与单纯的水、氧气、二氧化碳作用,通常经过重碳酸盐阶段,而后水解为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的氢氧化物。上述变化,在乐平、桃江等矿区的光薄片中可以清楚地看到。例如,褐锰矿 + 赤铁矿交代锰铁碳酸盐,水锰矿交代锰碳酸盐、褐铁矿进一步交代水锰矿。综上所述,锰矿物的氧化过程,可能存在这样两种途径:① 硫化物(碳酸盐、硅酸盐)→$MnSO_4$→氢氧化物;② 碳酸锰→$Mn(HCO_3)_2$→氧化物和氢氧化物。

3.3　地表场合下 Mn 的溶解沉积和 Fe、Mn 分离机制

在热带亚热带潮湿气候下,原生锰矿石常为地表水及地下水所饱和。这种场合,H_2O 和 O_2 参与氧化作用十分重要。图 1 系姚敬劬构筑的 H_2O-Mn-Fe-CO_2-S 系统的 Eh-pH 图解,可看出各类 Mn 化合物在地表条件下的稳定场及其相互转化情况。$MnCO_3$ 矿物稳定条件是 12、7、13 线条构成的近矩形范围,为弱碱性还原环境,即 pH＞7.78,Eh＞－0.2 eV。$MnCO_3$ 矿物氧化成 Mn^{2+} 离子水溶液区域是 5、6、7、8、2 及 3、4、9 线构成的线框,即为酸性氧化环境。氧化产物 Mn_2O_3、MnO_2 稳定条件为 12、6、5、10

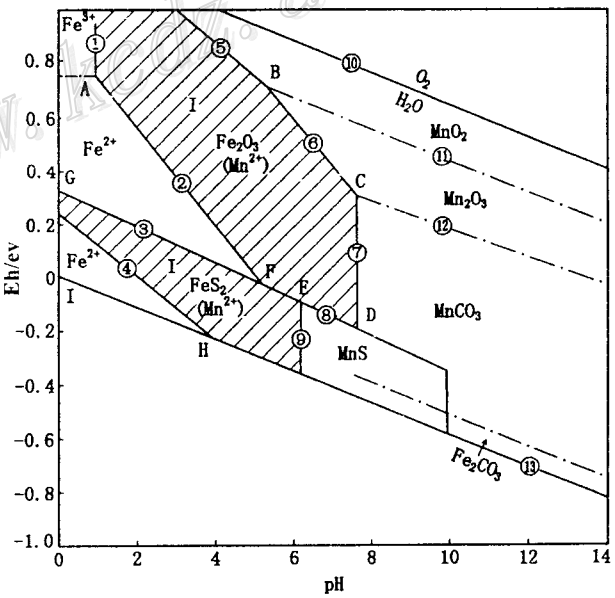

图 1　H_2O-Mn-Fe-CO_2-S 系列中锰铁化合物稳定场和 Fe、Mn 分离图

$t = 25$ ℃;$f_{CO_2} = -0.35$mPa;$a_{Fe^{2+}} = -10^{-3}$;$a_{Mn^{2+}} = 10^{-4}$;$a_S = 10^{-2}$,阴影线部分为 Fe、Mn 分离区

构成的区域,即在近地表电位相对较高的环境。

I 区表示 Fe、Mn 分离的区域。这是因为 Fe^{2+} 溶解区范围较小,当环境达到水解线②、⑧时,Fe^{2+} 不稳定便形成 Fe^{3+} 的氢氧化物或氧化物,而 Mn^{2+} 仍留在水溶液中,便导致了 Fe、Mn 元素的分离。在酸性氧化条件下,Mn 比 Fe 离子更易于被地下水淋滤带向下部。因此,在近地表形成铁质堆积,而在下部形成氧化锰堆积。在垂直剖面上呈现上铁下锰的分布景观。上述情形,对于寻找富锰矿体具有一定指导意义。

4 矿床形成的控制因素

4.1 气候因素

本区地跨 24°~30°纬度线,气候温和多雨,季节温差较大,雨季和旱季交替变化,引起地面径流的变化和地下水面的涨落,从而影响到参与氧化作用的 H_2O、O_2、CO_2 含量的变化,制约了锰矿石氧化进程。

4.2 地形地貌因素——新构造运动

新构造运动直接影响到本区地形地貌的发育,也控制了氧化锰矿床的形成和保存。本区山地、丘陵 120 m 标高以上存在二至三级夷平面。地壳抬升,缓慢的振荡有利于潜水面向下波动,并促使氧化带向下延伸。地形的适度平缓有利于氧化产物的保存。因此,本区氧化锰矿床点多、面广。

4.3 原生矿体产状

产状陡立或陡倾斜,有利于氧化作用形成的含 Mn 流体连续不断地在原生矿体产状的限定的范围内运移,以及向深部的反复推进,从而聚积成矿。赋存于岩体接触带附近的似层状厚大囊状原生改造型 Mn 多金属矿,最有可能构成厚大的氧化锰矿体。

4.4 原生矿石性质

首先具有复杂组分如多金属锰矿石较之简单组合的碳酸锰矿石更易于氧化和溶解。其次,锰矿源岩的 Mn 含量和结构构造,也是能否构成氧化锰矿床的重要因素之一。在 Mn 含量达 5%~10%以上以及其他条件相匹配的情况下,便有可能构成氧化锰矿石。

4.5 围岩条件

围岩的抗风化能力和透水性,影响氧化作用向深部推进。常见岩性的透水率(m/d)为:灰岩 2.23,闪长岩 0.01,页岩 0.0009。以石灰岩透水性最好,而以页岩最差。它们与原生锰矿源岩的顶底板空间配置关系可综合为 4 种较典型的情况:顶板透水层、底板屏蔽层;顶板屏蔽层,底板透水层;顶板底板分别为透水层或屏蔽层。在认识围岩对氧化锰迁移富集诸多因素时,必须考虑到围岩的下述作用:① 提供氧化作用的通透性条件;② 对氧化锰流体的聚散作用;③ 积极地参与氧化锰形成过程,即溶解—迁移—富集各个环节的一系列化学反应。

参 考 文 献

1 刘宝珺等.中国南方震旦纪—三叠纪岩相古地理及沉积层控矿产远景预测.地质专著(2).北京:地质出版社.1991.

2 贺菊瑞.亲铁元素分离与表生金的迁移富集.地质与勘探,1992,(8):1.

3 姚敬劬等.扬子地台南缘及其邻区锰矿.见:姚培慧主编.中国锰矿志.北京:冶金工业出版社,1995.