

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

目 前 中 國 的 錳 礦 問 題

侯 德 封

(中國科學院地質研究所)

在廣大的中國國土上，已知的錳礦產地很多，因為供給目前展開的大規模工業建設的需要，保證錳原料及時的足夠的來源，我們需要切實全面的瞭解和分析，這是一項繁難的工作。在接觸這問題的開始，首先介紹一些參考資料和意見。因為我們對處理這樣問題沒有經驗，沒有基礎，所以我們的知識不可能全面和深刻，這有待全體地質工作同志和廣大羣衆提供材料和提出指正意見。

一、關於錳在地殼中存在狀況的基本知識

(一) 錳元素的地球化學

1. 錳是化學週期表上第 25 位元素，其原子量為 54.93，與鉻（原子量 52）、鐵（原子量 55.84）為鄰。錳是循環元素類或有機根源元素類（Cyclic 或 Organogenic Elements），它常形成分子式結晶化合物，且呈可逆的循環作用，在各種不同環境與條件之下形成新化合物，循環不絕。

2. 深地層少有含錳礦物，深成火成岩中亦僅有岩漿分異部分有含錳礦物，如錳鐵礦（Wolframite FeMnWO_4 ）、錳礦（Hubnerite MnWO_4 ）、鈮鐵礦（Columbite FeNb_2O_3 ）、鉬鐵礦（Tantalite FeTa_2O_3 ）等。

其他含錳礦物如石榴子石、尖晶石、鈦矽酸鹽（Astrophyllite）及各錳自身礦物，都是“變生礦物”（Phreatique mineral）而非“初成礦物”（Juvenil Mineral）。

火山岩中有含錳初生礦物，但甚少。火成岩中的錳質與鐵質有密切關係，基性岩 $\text{Mn}:\text{Fe}$ 可達 1:100；酸性岩通常 $1\text{Mn}:30\text{Fe}$ ，或鐵更高。火成岩含錳平均約 0.1% 強，最高者平均不超過 2%。

火成岩中初成礦物，未曾見單純的錳礦，而廣佈於矽酸鹽、鋁矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鐵矽酸鹽、鐵化合物、鋁鎂化合物、鈦礦及複雜鈦矽酸鹽等同相混合礦物。

3. 錳的初成礦物僅有二價錳存在，絕未見四價錳（ MnO_2 ）；三價錳化合物

(Mn_2O_3) 似存於某種石榴子石中，但不多見。

4. 錳的變成礦物存於表成（風化帶）礦物之下，包括海中沉積，而成碳酸鹽、單矽酸鹽、複矽酸鹽、單水錳礦、複水錳礦、三價鐵氧化物、磷酸鹽、砷酸鹽、鈣酸鹽、鈦酸鹽等新礦物；變質岩內也有含錳的變成礦物如石榴子石，尖晶石，晶片赤鐵礦等。這些礦物都不穩定，當它上達地表就變為硬錳礦、軟錳礦、錳土等，有部份溶於水及入於生物體內。當它埋入深處就變為同像混合礦物，含錳量大為減低。

5. 表成錳礦及其性質 錳之表成礦物在地表風化帶有數十種，存在穩定，尤以二氧化錳分佈最廣而最穩定。

地表錳質在水中或生物體中，如其分解環境不變，則都將成純粹軟錳礦，可存於地面之風化帶（游離氧素、水份及 CO_2 存在）。此種軟錳礦漸漸變成含多量鐵之含水錳礦，如錳土、硬錳礦是。

氧化錳主要有三個形態： MnO 粉紅色，其化學作用常呈鹼性，與 FeO 、 ZnO 、 MgO 同，常相混合成固溶體。

Mn_2O_3 黃色或褐紅色， MnO_2 褐黑色，這兩種礦物化學性質為無水酸酐，如 Ba MnO_3 ，其酸根與亞錳酸 H_2MnO_3 相當；又成複合無水物， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$ 即 Fe_2MnO_5 。

錳的同一礦物中常有原子價及化學性質不同的錳原子存在。它如變成礦物之褐錳礦，其分子式為 Mn_2O_3 ，但非三價錳之硬錳礦，而為相當四價錳酐 MnO_2 之亞錳酸 H_2MnO_3 之 H_2 被錳代替 $\text{Mn}^{++} \text{Mn}^{++++} \text{O}_3$ ，即 $\text{Mn}^{++} (\text{MnO}_3)^{--}$ 。又如輝錳礦 Mn_3O_4 為正錳酸 H_4MnO_4 之鹽，即 $\text{Mn}_2^{++} \text{Mn}^{++++} \text{O}_4$ 。這些礦物常為 Mn MnO_3 與 Mn SiO_3 及 Fe SiO_3 與 Fe MnO_3 之同像混合物。錳土與硬錳礦常互相轉變，在天然水中成錳土，缺乏水的地方成軟錳礦。

二價錳之礦物可溶於水，富有氧素的氧化錳不可溶，所以氧化強限制錳的移動，還元作用增加錳的移動性。

錳常與鐵同時存在，但此高彼低，互相結合不完全，沒有兩者相當的礦物存在，含錳之褐鐵礦與含鐵錳土成因是不同的。如鐵常因強氧化加水而停積；錳在缺氧時流動，在缺水時停積 MnO_2 ；遂致分離存在。

錳礦物的穩定集中成礦床，主要是在水圈、生物圈和岩石圈的風化帶內之高級氧化錳。

錳可沉積於深海、淺海、淡水河流水底、湖沼底、冰原、地上水、雨水、泉水作

用在土壤——溫濕帶紅壤、凍地表土、火山黑土、濕熱亞熱帶土壤中。生物對錳之聚集、促進氧化都有重要作用。

錳土、硬錳礦、軟錳礦等表成礦物，富集成礦床，為現在所見事實。

古代地層的水成錳礦層有時是碳酸錳礦，當岩層脫離水圈，水成岩起硬化作用，漸達地表，錳礦變為軟錳礦。當岩層降入熱力學第二分圈之深層中（即地表圈之下部——壓力 1+ 氣壓，溫度 $50^{\circ} \pm C$ ，深度 3.7 呎以內），漸失去氧素及水份而生成新礦物，遂出現結晶硬錳礦、菱錳礦、水錳礦以及含二價錳的矽酸礦物，同時三價的氧化鐵被還元成二價的氧化鐵，此地帶溫度較地面高，缺少氧與水。

地面富集錳礦常與含碳酸錳的石灰岩、矽質岩、泥質岩及砂岩等有關，再經過風化富集作用，地表富集的錳礦形態為地殼深處所絕不見的現象。

水與生物對錳的生理作用 在水圈、生物圈及岩石風化帶，生物作用是錳質移動變化的重要能力，有大量的錳在生物質中出入不息，生物的生命作用使錳變形而蓄積於體中，微生物並使 MnO 成 MnO_2 及 Mn_2O_3 等高級氧化錳，因而成集中的錳礦。

錳的另一個活動力量為錳的水溶液和膠質溶液，這些水溶液含有碳酸、硫酸、磷酸或腐植酸等，其來源都與生物有關。水溶液可使錳溶解、移動、變化與集中。

淡水中的錳大部成酸性碳酸鹽而存在，其餘部份似與 $SO_4^{''}$ 及 $PO_4^{'''}$ 或腐植酸等結合而存在。 CO_2 可視為生物的產物。

錳的溶於水與高價錳在富於有機物環境的還元作用有關，似與硫化物、氮化物或鐵的還元現象相同。

（二）錳礦的溶解與沉積

地下水常含微量的錳質，是說明在通常環境下錳可溶於水。什麼溶液對錳溶解作用較強呢？據室內試驗，含碳酸水和泥炭水與含錳矽酸礦物岩石相遇，對錳溶解力最強。但岩石中硫化物多時， CO_2 與硫化鐵作用較易，對錳就差了。
 $MnSiO_3 + H_2CO_3 \rightarrow MnCO_3 + SiO_2 \cdot H_2O$ ； $MnCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mn(HCO_3)_2$
 溶於水。 $FeS_2 + 2H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2H_2S$ ； $4FeCO_3 + 2O + 3H_2O = 2Fe_2O_3 + 3H_2O + 4CO_2$

錳在地面被水溶解有下列情況：

（1）岩石中的錳被溶解，主要是受碳酸性水的作用收入溶液。

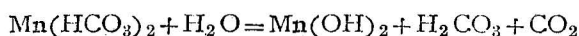
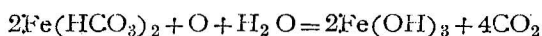
（2）碳酸性水容納碳酸錳、低級氧化錳（ MnO ）及氫氧化錳（ $Mn(OH)_2$ ）為

溶液；對高級氧化錳 (Mn_2O_3 , MnO_2) 很少能成溶液。

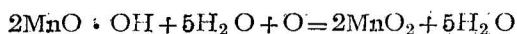
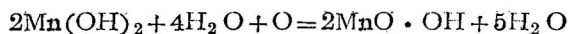
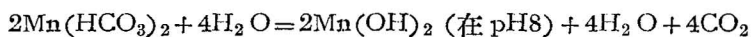
(3) 高價錳化合物被溶解於水，需要還元作用使成低價錳化合物，這主要依賴生物作用。

(4) 硫酸水、鹽酸水、硝酸水對錳矽酸礦物都有強力作用。但在地面分佈不太普遍。

錳的移動 錳與鐵都成重碳酸物時，與氧接觸，鐵很快氧化下沉 (Fe^{+++} 在 pH3; Fe^{++} 在 pH5.1)；錳須在稍鹼性時重碳酸錳才能分離下沉：



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是一種穩定礦物而下沉， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 仍溶於水不下沉。當 CO_2 放出時，溶液稍趨鹼性，在微鹼性的溶液中，重碳酸錳及氫氧化錳遇到氧氣（主要是生物作用）時，由減氫離子 (H^+) 作用而成氧化錳，即下沉。此時 MnO_2 的媒介作用促使錳質全部下沉。



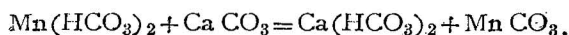
因此，錳礦下沉過程需要下列的主要條件：

(1) 含重碳酸錳溶液需要一度中和或微趨鹼性，其步驟是：(i) CO_2 放出於空氣；(ii) 生物腐朽的還元作用。

(2) 在微鹼性或中性溶液中，重碳酸錳分子分離開，同時不穩的 $\text{Mn}(\text{OH})$ 可形成而存於溶液中。

(3) 經過生物的加氧作用成 MnO_2 。

(4) 當遇石灰岩時，碳酸錳也可成功沉積



(5) 在生物繁殖的環境下，如煤系地層造成時期，可能成功硫酸錳。由於生物的還元作用而造成 MnS_2 ，這種極不穩定的礦物很快地變為碳酸錳，而 FeS_2 是可以穩定下來的。

(6) 錳質在地面上成高級氧化錳是常見的現象，就是說，它離開風化母岩不遠就已成不易溶解的礦物而停積。因此，地下水面以上的再次富集錳礦是重要的。

(三) 錳礦的存在型式

由上述錳的性質，可知錳礦是成於地球表面的水圈、生物圈及岩石圈上部的風化帶（游離氧素及水份，有二氧化碳存在，為其特徵）。主要經濟礦物為高級氧化錳及碳酸鹽。因此，富集的錳礦床以地表停積及水內沉積為主。有用礦床的分類雖因各地產出情況不同，而有不同的分類，但有一個共同不變的事實，即錳礦物在其生成圈所表現“相”的特徵是顯明的，例如：（1）地表所成的硬錳礦、軟錳礦、水錳礦等高級氧化錳，都標誌着表成礦物，集中成優富的礦床。雖然它可以成不同的存在狀態，如含錳岩石風化後成表被富集礦床，或殘餘富集礦床，及紅壤化作用中的結核礦床等等，它們的表成礦物的特性是一致的。（2）水內沉積礦床的礦物可以有氧化錳，但更普遍的是碳酸錳，碳酸錳可以被認為是一個變生礦物，是在氧化不夠的地帶生成的。它的沉積區域可能很廣，但錳質集中的程度遠不及表成錳礦——高級氧化錳。因此水成錳礦時常是品位較低。水成錳礦的產出情況很複雜，主要有下列幾種：（i）淺海沉積礦床，有的與矽質岩層有關，與煤系堆積有關，與泥質岩層有關，與石灰岩有關；含錳石灰岩為石灰岩含細屑氧化錳，而更常見的是含菱錳礦及含錳的方解石，它的含錳量常低於 15%；有的在粗屑堆積中沉積成錳礦床。（ii）深海沉積（例少）。（iii）湖沼沉積，氧化錳或碳酸錳接近表成環境的富集作用。（iv）與火成岩侵入體有關的錳礦床。

二、中國水成錳礦及其有關礦床的層位和區域

（一）地層時代上的分佈

震旦紀前

鐵礦 氧化鐵成層狀夾於水成變質岩層中，因為受變質作用，礦石為赤鐵礦和磁鐵礦，矽質高。礦層很多，分佈地區也很廣。

鎂礦 碳酸鎂成結晶大理石層夾於水成變質岩中，鎂鈣的碳酸礦物並存，有時鎂質很高，遠超過鈣的含量，鎂質大理石在華北是很普遍的。

磷礦 在水成變質岩中有層位，有經變質而成磷灰石結晶者，在蘇北區礦很富。

震旦紀

鐵礦 下部粗砂岩中有赤鐵礦層。

磷礦 黑色頁岩含磷。

錳礦 中、上部頁岩系含錳層風化後成富礦，又含錳石灰岩層，其層位很多。

鎂礦 在下、中、上部都有白雲石灰岩層，其受變質者成石棉、滑石等。

寒 武 紀

磷礦 寒武紀底部的磷土層（華中，西南）。

錳礦 寒武紀底有錳質岩層與菱錳礦層（？）（華北）。

奧 陶 紀

石膏 夾於中部奧陶紀石灰岩層中（山西）。

白雲石 下部奧陶紀的白雲石層在華北、西南都有存在。

錳質石灰岩 川黔間下部奧陶紀石灰岩及龜裂石灰岩，都含錳質。

志 留 紀

磷礦 下志留紀上部泥質頁岩及石灰岩鏡體層，泥質砂岩等含磷質。

泥 盆 紀

鐵錳礦 中上泥盆紀赤鐵礦層，層位不一。有時鐵礦層之上有錳礦層。

石灰岩有時夾錳礦，產狀尚未瞭解。

石 炭 紀

鐵鋁礦層 石炭紀中下部或底部有鋁土層，有時有赤鐵礦層、碳酸鐵層、煤層、高嶺土、硫化鐵結核等。

二疊紀煤系地層

碳酸鐵 煤系地層中夾黑色帶狀礦層。

硫化鐵 煤系頁岩夾層狀或結核黃鐵礦。

煤層、油頁岩 煤系地層。

磷土礦 煤系下的含磷泥質頁岩。

錳礦 華南上中二疊紀煤系下含錳砂質頁岩，及華北石盒子系含錳頁岩等。

氧化鐵 局部的與玄武岩有關，或硫化鐵的氧化有關。

三疊紀（以華南海水沉積為主）

白雲石及碳酸鋁。

石膏、食鹽及其他易溶鹽類。

石油局部有煤層。

侏 羅 紀

煤，碳酸鐵，高嶺土砂岩。

白 堊 紀

氧化鐵 自流井層的底部有赤鐵礦。

食鹽，石膏，芒硝等鹽類礦物。

天然氣，石油。

第 三 紀

沼鐵礦，磷，石油，石膏鹽類，鈷……

第 四 紀

鐵錳結核、砂類礦、鹽類礦等，紅壤停積、冰川停積、沖積、風積、蒸發沉積，各種氣候的陸地沉積及海濱沉積。

以上所列是比較突出的一些沉積礦產，這些已經對於沉積環境有着代表性。固然，一個時代的地層在各個區域因自然環境的差異有所不同，但是它們在廣大區域裏有着一致性，也就有着時代性。茲總結如下表：（圖 1）

各地質時代沉積情況簡表

附圖一

	鹽 石	錳 鐵	磷 土 鹽	泥 酸 鐵	硫 化 鐵	硫 酸 鐵		氧 化 鐵
第四紀		——						——
第三紀		——	—				煤系 錳 類	(沼鐵礦)
白堊紀							石油 錳 類	——
侏羅紀						——	煤系 高嶺土	
三疊紀				——			石油 錳 類	
二疊紀	+++	——			——	——	煤系	
石炭紀	+				——	——	煤系	(鉄錳層)
泥盆紀	+	——						
志留紀			——					
奧陶紀	+	——		——			鹽、石膏	
寒武紀		——						(鉄錳層)
震旦紀	+++	——	——	——				
前震旦紀			——	——				

—— 含錳石灰岩 —— 白雲岩

圖 1

(二)各種礦產沉積情況的簡述

1. 矽石 矽素的活動主要是集中於生物圈、水成岩圈，或有一部集中於變成圈的上帶 (Cementation zone)，至於地殼深處矽素將稀少，而變為初生矽酸礦物，如角閃石、輝石等，高嶺土復原成雲母長石等是。在生物圈中石英成細末，在水中成膠狀 $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ 型的物質，由固態的蛋白石以至水溶液狀膠態矽酸。其

來源，因為生物圈內的矽酸鹽因有水、二氧化碳及氧素的存在，漸解析出成石英、玉髓或矽酸微粒的溶膠，這不是因為加水作用（Hydration）。生物作用對矽酸的析離與集中起着很大作用。

燧石是指極細的矽質沉積物（包括燧石、碧玉、玉髓類的岩石），我們說這些矽質是從陸地沖下來的，它的沉積地區是陸地上淡水流入海時影響所及的地方。它的沉積與上述陸地地形的關係有：

- (1) 當附近陸地平緩，泥質也減少時， CaCO_3 緩慢沉積，矽質受到淡水沖入時下沉成層。
- (2) 同上情況但無淡水沖動時，矽質成結核，在沉積面上逐漸加大。
- (3) SiO_2 溶液與 CaCO_3 相遇成結核。
- (4) 有泥質時 SiO_2 與泥質同沉為矽質頁岩，比同 CaCO_3 沉積較快。
- (5) 有泥質而遇間隔的淡水沖動時，則與頁岩成間互層。

燧石沉積表示一個穩定的近海沉積。

2. 菱鎂礦及白雲石 鎂素是生物圈重要活動物質之一，其化合物甚多，最重要者為含水矽酸鹽及碳酸鹽，在有水的條件下循環變化：有水矽酸鎂→有水碳酸鎂→白雲石和菱鎂礦。在變成帶中缺少水分而成蛇紋石、滑石、凍石等。

- (1) 碳酸鎂是海水沉積。
- (2) 在沉積時（還未硬化）海水對 CaCO_3 的滲濾作用，使碳酸鎂富集，是造成鎂礦原因之一。
- (3) MgCO_3 對 CaCO_3 的交替作用，是肯定有的事實，

$$2\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$$
 留於溶液中。
- (4) 需要減氧環境。
- (5) 不正常的鹽度（鹽及石膏……）可幫助碳酸鎂下沉。
- (6) 海底緩慢上升使滲濾作用保持進行，但必要維持減氧環境。
- (7) 寒武紀以前的富礦與岩石受變質作用有關。

3. 磷土礦 磷也是在生物圈生活力最強的元素，通過生物的吸收富集作用，成了大量的磷土礦床。當這些表成礦受到高溫高壓，就成了變成礦物——結晶磷灰石等。因此，表成磷礦是重要的（參閱地質學報 33 卷 1 期 37 頁）。

4. 碳酸鐵 在有炭質供應的境地，氧化鐵加炭可成功碳酸鐵。矽酸鐵加 CO_2 ，硫酸鐵與碳酸鈣反應，都可成碳酸鐵，這些都是氧化不強的環境。炭質的供應如

Sr CO_3 ……則恰相反。在平面分佈上看，總是海水深淺、地區的轉移、各區地形的發展變化，所以海水進退在地層上的記錄是一個長時間廣大地區的總結，包括氣候、生物等等條件的變化與發展。

三、兩個實例和礦床型式

(一) 冀熱震旦紀地層沉積岩相與沉積礦床的初步分析及其問題

根據很不完全的資料作如下的介紹，以備參考。

震旦紀地層的分佈 震旦紀地層存在於幾個中生代盆地裏面，如朝陽興隆、阜新錦西、薊縣遷安、開平灤縣等盆地。這些構造同震旦紀的沉積地形沒有直接關係，但在阜新承德線以北沒有震旦紀地層的沉積是一個事實。這說明熱蒙古陸的南坡沉積了幾千公尺厚的震旦紀地層，後來又經過地殼運動造成東北西南向“多”字形的褶曲，包括上述各盆地和各盆地間的背斜構造，如古北口南的石匣背斜、馬藍峪背斜、灤縣之吳莊背斜及錦縣背斜等，同時褶皺所在就伴生着斷層和岩漿活動（侵入岩與噴出岩）。那末這些構造對於含錳岩層的暴露與地面富集，應該是有影響的（現代露出地表含錳岩層的氧化富集作用是顯明的，是否假頭頁岩以前的地表氧化作用也造成礦床呢？中生代地層下面的震旦紀含錳岩層是否也曾經過這樣氧化富集作用呢？）；火成岩的生成對地層中的錳質集中也是有作用的（我同意王鈺、曹國權同志的意見：當火成岩漿侵入在含錳質的圍岩時，由於融蝕集中、分化凝固而造成錳礦體）。

表II 震旦紀沉積岩相的概況

薊 縣 興 隆 區		開 平 灤 縣 區	
10	景兒峪石灰岩頁岩白雲岩	同（白雲質石灰岩）	
9	下馬嶺含磷，黑色頁岩錳，頁岩泥灰岩、砂岩 底部赤鐵礦	泥質砂質之間互層層	
沉 積 間 斷			
8	鐵嶺白雲岩、石灰岩與頁岩含錳、鐵	白雲質石灰岩、頁岩	
7	紅水莊黑色頁岩含磷	?	
沉 積 環 境 變 化			
6	霧迷山石灰岩	白雲質石灰岩、紅色頁岩、砂岩	
5	楊莊紅色岩層底有粘土層	底部礫岩厚 30 米，上為砂岩	
顯 著 的 中 間 間 斷			
4	高峪莊石灰岩白雲岩頁岩含錳	白雲質石灰岩、頁岩與砂岩	
3	大紅峪砂岩頁岩含錳	長石砂岩、頁岩、高嶺土、砂岩	
2	串嶺黑色頁岩含磷		
1	長城砂礫岩	底部礫砂岩與赤鐵礦層	

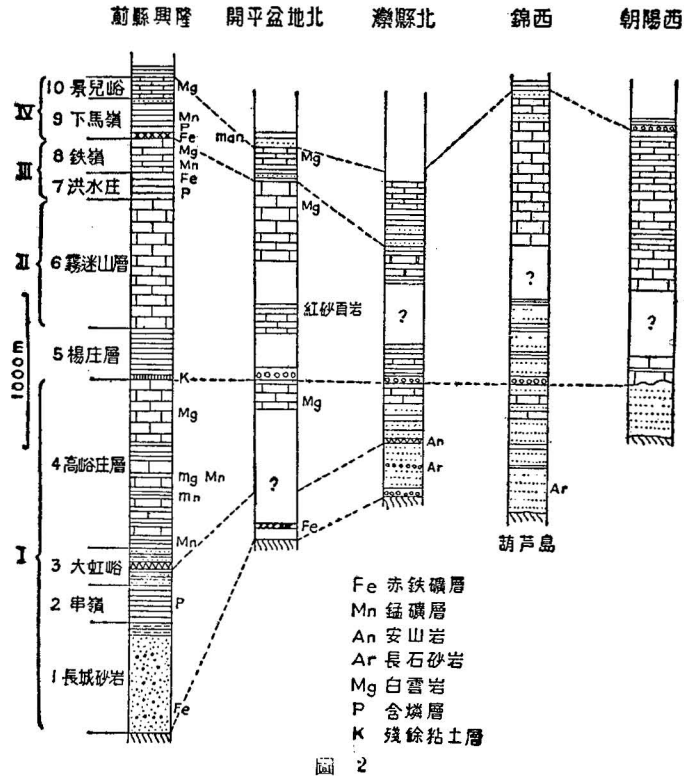


圖 2

根據冀北熱東幾個簡略的剖面有下列的概況（參閱圖 2）：

(1) 底部礫砂岩情況 在開平灤縣區底部，礫岩層厚數十公尺，其上為長石砂岩、高嶺土砂岩，有赤鐵礦層，砂岩全厚一千餘公尺，這說明此區為開灤區南面古陸地的近海灘地沉積。在朝陽以西，底部砂岩厚僅三百餘公尺，其上有顯明的間斷，也說明朝陽以北古陸的近岸現象。這一段地層沉積環境氧化作用強，富鐵無錳。同時，在興隆蔚縣底部砂岩之上有厚數百公尺的黑色頁岩，再上面有錳質頁砂岩層，繼以石灰岩層，這說明由興隆蔚縣區到開平灤縣區之間，串嶺、大虹峪、高峪莊這一段地層中可能有較富錳質頁砂岩的存在，它的層位可能向南漸高。

蔚縣以西此段地層中的錳礦視沉積情況的穩定而質量增加，可有三種現象：

(i) 下層砂岩部份變細，向西漸含錳質，向上頁岩與灰岩過渡帶錳質加富；(ii) 下層砂岩不減厚，向上頁岩與石灰岩間互帶加長，錳質集中；(iii) 除非沉積情況太不穩定時（粗或紅砂岩夾石灰岩），錳礦就不易沉積了。因此，蔚西地區是有希望的。

(2) 中間間斷 楊莊紅色地層是富含氧化鐵的土質岩層（是否與華南冰碛時

期相當或有環境上的關係 [風積層?]，現尚無充足證據)，在開平灤縣區有厚 30 公尺的礫岩層，上面有紅色岩層；葫蘆島區有厚 100 公尺的礫岩位於震旦紀下部石英岩之上。由此可知楊莊及霧迷山這段地層愈向東南岩相愈粗，很少有較富錳質岩層沉積的機會（除非當時地形另有一個槽地區存在）。主要原因是：這段地層是一個不完全的沉積輪迴，在楊莊紅色地層（紅色細砂富鐵氧的岩層，或礫石、長石砂岩……）之上沒有泥質岩、黑色頁岩等過渡層，而直為厚層石灰岩，這種驟然的變化是不完全的輪迴，如果有錳礦須在輪迴穩定的區域（楊莊層不是冰積或風積的話）。

(3) 尾期沉積 震旦紀地層沉積的尾期有兩個清楚的沉積輪迴：一個是洪水莊與鐵嶺層，第二個是下馬嶺與景兒峪層。他們每一個輪迴的地層岩相有相似之處，即由下而上為：砂頁岩（下馬嶺層有赤鐵礦）、黑色頁岩（含磷）、砂質頁岩（含錳）、石灰岩（白雲石），這段地層分佈很廣，岩相穩定，較富的含錳層是有的，薊縣已有跡象薊東應予注意，朝陽附近有錳層，承德凌源附近這個層位有錳層也是應該肯定的。至於什麼地方有富礦呢？還需要進一步了解區域沉積情況（原生集中條件）和富集情況（氧化富集的條件，包括由成礦時期到現在任何地質時間的作用）。

(二) 二疊紀煤系底部的含錳地層

在華南二疊紀孤峰層（或樂平煤系底部）含錳岩層分佈很普遍，其沉積情況的一致性如下：

- (1) 含錳地層位於地層沉積的不整一面之上。
- (2) 底部為砂質岩層，厚數米以至數十米，或更接近一個沉積的波動面。
- (3) 錳質與燧石岩層有密切關係，礦層有一層或數層與粘土、砂頁岩交互存在。
- (4) 炭質石灰質黑色頁岩，與錳礦層相接近，有時有黃鐵礦細粒及磷質。
- (5) 錳礦含鐵質高，有時鐵的含量高於錳。
- (6) 上部接煤系岩層——煤層、砂岩、泥質岩層、石灰岩層等。

上述兩種錳礦床的型式不完全相同，第一種沉積錳礦床與泥質岩層石灰岩共存，其產生可能與黑色頁岩有關。因為沉積岩相變化顯明，錳與鐵分開，自下而上大致如：(i) 砂礫岩層有氧化鐵的沉積；(ii) 黑色頁岩含磷；(iii) 泥灰質岩層矽酸鐵，錳礦；(iv) 石灰岩，白雲岩；這樣輪迴重複數次。第二種錳礦床與燧石

岩層共生，其基底為砂岩，位於不整一面上，在夾煤地層之下，有時有含磷泥質岩層。此外第三種，粗粒岩中的錳礦，如無錫五通砂岩的錳礦床。第四種，如震旦紀、奧陶紀的含錳石灰岩，品位較低。但在適宜條件下可大量採用。第五種，第三紀紅色地層中的錳結核。第六種，第四紀紅壤化作用的錳礦結核，其一部份成因可能與冰積物有關。在湘桂贛川都有分佈，在沿海區其基底為玄武岩時，其結核為錳鐵鈦鈷類型。第七種，與岩漿侵入作用有關的錳礦床。

四、對尋找錳礦的幾點意見

(一) 地質方面

1. 表成礦床 根據錳元素的化學生活，表成的高級氧化錳是主要優質礦，因此可注意的有：

(1) 含錳岩層被氧化集中的表被礦床。

(2) 濕熱地帶風化殘餘作用（如紅壤化作用）富集的錳礦結核礦床，在湘桂川贛粵閩此類錳礦的存在是肯定的，其地質及礦石情況有進一步瞭解的必要。

(3) 大陸盆地堆集的尋查，中國中生代侏羅紀、白堊紀以至第三紀的沉積，分佈很廣。其條件適宜的，如當時的老年地形區，風化物質多，生物作用強的沉積環境，一個長期風化面上表成礦物的集中情況，是值得注意的。

2. 海水沉積 根據大地內斜形勢，礦床往往分佈廣，成大量的礦床，需要進一步的工作：

(1) 與泥質岩、石灰岩有關的含錳地層，如震旦紀錳礦。

(2) 與燧石層有關的含錳地層，如孤峰層錳礦。

(3) 其他有：下中奧陶紀、川黔區震旦紀等含錳石灰岩、五通砂岩中的錳礦、泥盆紀含錳鐵地層、寒武紀底部含錳地層、石盒子系含錳地層……等。

3. 與岩漿侵入作用有關的礦床。

(二) 對錳礦石的注意

(1) 高級氧化錳礦石的性質與含量；(2) 少鐵之錳礦石錳的含量及與鐵的比例；(3) 高鐵錳礦或高錳鐵礦石，錳鐵的總量與比例；(4) 含錳石灰岩含錳 8—10% 即可用；(5) 碳酸錳礦石的錳含量與共生礦物種類；(6) 燧石錳礦的錳含量與燧石量；(7) 有害於冶煉的元素如磷等；(8) 礦床與採礦工程的關係；(9) 礦石對選礦處理的關係；(10) 其他有用礦物的含量。