

贵州省松桃热水沉积锰矿 的地质地球化学特征^①

陈多福 陈先沛

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

提要 贵州松桃锰矿产于具高地热场的近岸盆地内, 岩相、矿石结构构造、矿物成分具热水沉积特点。常量、微量、稀土元素、碳同位素、硫同位素及锶同位素特点反映锰矿为热水沉积形成。沥青反射率测定锰矿形成温度为 $170^{\circ}\text{C} \sim 195^{\circ}\text{C}$ 左右。

关键词 松桃锰矿 热水沉积 地质地球化学 震旦纪

第一作者简介 陈多福 男 29 岁 助理研究员 沉积学及沉积地球化学。

一、概 况

松桃锰矿位于贵州省松桃、印江两县境内, 产于震旦纪大塘坡组间冰期组碎屑岩地层中, 为海相的碳酸锰矿类型。锰矿有六个锰矿床和两个锰矿点, 矿区出露地层有梵净山群、板溪群、震旦系、寒武系等。锰矿产于震旦系大塘坡组间冰期碎屑岩系的下部。

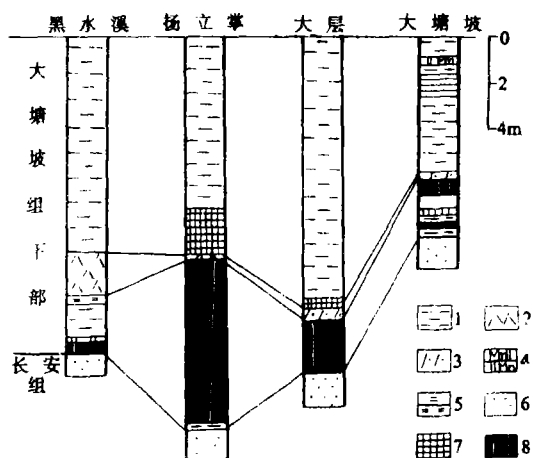
此类锰矿在我国南方分布广泛, 主要在川、镇、黔、湘、鄂五省, 大多具工业开采价值, 如湘潭锰矿已开采了数十年, 因此, 对此类锰矿研究已进行得比较细致, 但对其成因认识分歧较大。我们通过对贵州松桃大塘坡组锰矿的研究后, 认识到此类锰矿是在近岸的静水盆地内, 由渗入海下的海水 (其渗入海底以后可能有其它来源水的加入), 通过在海底之下岩石中循环升温, 并获得以锰为主的成矿元素等, 沿裂隙上升, 喷溢入较封闭的盆地, 以化学和生物化学方式快速堆积而成。

二、矿床特征及热水沉积作用讨论

1. 含锰岩系、岩相和构造特征

松桃锰矿含锰岩系 (大塘坡组下部) 主要由黑色碳质粘土岩和菱锰矿层组成, 夹少量凝灰岩, 凝灰质粘土岩, 硅岩和白云岩层, 锰矿层直接与长安组 (下冰碛层) 昆邻或间夹粘土岩薄层 (图 1), 粘土岩为黑色、碳质和黄铁矿含量较高, 常为块状层。

^① 为国家自然科学基金资助项目部分。

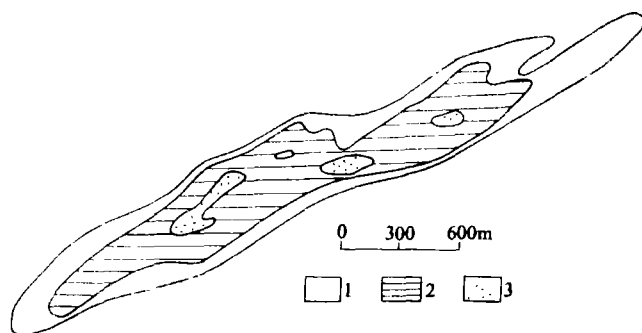


1. 黑色碳质粘土岩 2. 凝灰岩 3. 凝灰质粘土岩 4. 含锰白云岩 5. 砂岩 6. 下冰碛层 7. 纹层状菱锰矿
8. 条带和块状菱锰矿

图1 松桃锰矿含锰岩系柱状图 (据王砚耕等, 1985)

Fig. 1 Columnar sections of rock formations contained mangenes deposits in Songtao

锰矿在岩相上呈眼式分布 (刘金山和郑玉纯, 1986), 单个矿体内锰含量也具类似的眼式分布特点, 如大屋锰矿 (图2)。这特点是许多热水沉积岩 (矿) 所具有的共同特点, 如广西德保泥盆系热水沉积硅岩 (陈先沛等, 1988), 南方下寒武统热水沉积重晶石 (陈先沛、高计元, 1987) 等, 是热水集中和局部提供物源的反映。



1. Mn 在 10%—15% 之间 2. 15%—20% 之间 3. Mn 在 20% 以上

图2 松桃大屋似层状矿体平面形态及锰含量分布 (据王砚耕等, 1985)

Fig. 2 Level shape and mangenes contents of mineral beds in Dawu, Songtao

松桃锰矿位于扬子地块的东南缘、大塘坡期, 处于拉张性的边缘盆地中 (王砚耕等,

1985; 唐世瑜和刘金山, 1985)。矿区内存在有火山活动形成的凝灰岩或凝灰质岩(图 1), 表明属高的地热场区。拉张性盆地和高的地热区, 是形成热水沉积的构造背景条件, 现代热水沉积发育区, 均处于这样的构造背景中。

2. 矿体特征及矿石结构构造

松桃锰矿矿体形态有二种, 透镜状和似层状。透镜状矿体内部常具纹层, 纹层与矿体外部形态一致, 在透镜体两端收敛呈透镜状分布, 在透镜体中纹层常是中间宽而少, 有时为块状锰矿, 向边缘纹层变窄, 且逐渐增多, 与围岩的接触关系有突变和渐变二种均存在, 但在纵向上以渐变为主, 横向上以突变为主。透镜体常成群产出, 相互叠置, 构成层状锰矿。似层状矿体较稳定, 延伸较远, 但常间夹碳质粘土岩层, 在矿体中部粘土岩层少而薄, 向边部层数增多, 且厚度增大, 在似层状矿体尖灭附近, 层状矿转变为透镜状矿体, 似层状矿体在平面上锰含量呈点式分布(图 2), 透镜状矿体也表现出中心高, 四周低的特点, 与锰矿在岩相上的分布特点相似, 反映热泉提供物源的特点。

矿石构造以纹层状为主, 条带状、块状为次, 它们之间互为过渡。纹层主要是由粘土、石英、碳质三类成分的多与少而构成。纹层可密可疏, 很稀时成为块状矿石, 纹层较宽时则成为条带矿石。这种中心为块状向两侧过渡为条带—条纹状, 且条纹—条带由稀粗转变为细密的构造变化规律, 是热水沉积的特征构造, 是热水喷发旋回的反映。

矿石结构以泥晶、微晶、球粒状集合体为主, 构成了碎屑状、凝块状构造。这种化学沉积物的内碎屑结构, 在广西泥盆纪热水沉积硅岩中也有发育^①, 这种静水盆地内的化学沉积的内碎屑结构是热水喷发形成的特征结构。

3. 矿石矿物成分和化学成分

矿石的矿物成分, 含锰矿物以菱锰矿为主, 钙菱锰矿, 含锰白云石和方解石为次, 杂质矿物以泥质、石英、有机质为主, 胶磷矿、铁矿物为次, 有少量硫酸盐(石膏、重晶石), 磷灰石重矿物等(表 1, 据王砚耕等, 1985)。锰的碳酸盐矿物, 自生石英是热水沉积的常见组分, 粘土(泥质)是陆源渗入物。此外, 同生重晶石、石膏和萤铁矿是典型的热热水沉积组分。

王砚耕(1985)、夏文杰和雷建喜(1989)对 20 个矿石样品的分析表明, 锰含量在 14%—32%之间, 平均 25.33%, 属贫锰型, 全铁在 1%—7%之间, 平均 3.31%, 属低铁型, 磷在 0.09%—1.2%之间, 平均 0.22%, 属高磷矿石。此外, 矿石中有机碳含量较高, 均在 1%以上, 最高达 5.06%, 平均 3.19%, SiO_2 在 7.05%—33.36%之间, 平均 16.66%。微量元素特点总体而言, 与碳酸盐克拉克值相比, 除 Cu 较低外, 均高, 其中 Zn, V 为克拉克值的 4 倍多, Co 达 300 多倍。

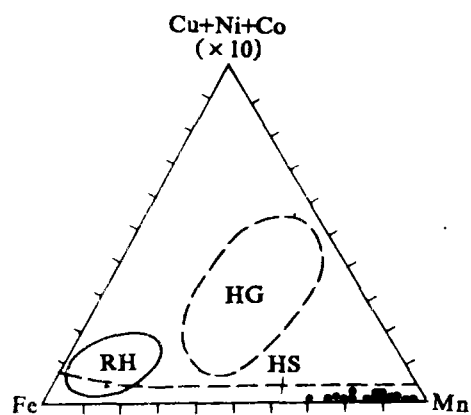
Bostrom(1983)研究了现代海底 Fe—Mn 热水沉积和水成沉积之后, 发现了在 Fe—Mn—(Cu+Ni+Co) $\times 10$ 的三角图上, 热水沉积和水成沉积有分区集中的特点。图 3 是松桃锰矿矿石样品的 Fe—Mn—(Cu+Ni+Co) $\times 10$ 的三角图。20 个样品的点均分布于热水沉积区, 并趋于 Mn 的端元, 显示了松桃锰矿的热水沉积特点。

① 陈多福, 陈先沛, 待刊, 广西泥盆纪热水沉积硅岩的地质地球化学特征——地球化学。

表 1 矿石矿物成分及含量 (%)

Table 1 Mineral compositions and contents in the mangenes ores

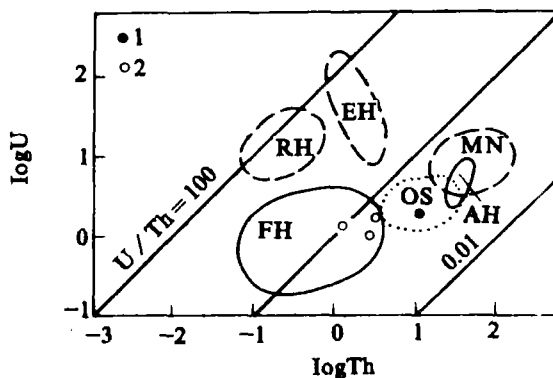
样号	菱铁矿	钙菱锰矿	锰方解石	白云石	石英	泥质物	有机碳	黄铁矿	褐铁矿	胶磷矿	磷灰石	硫酸盐	其他
1	45.68	14.47	2.79	5.46	5.31	14.30	6.87	1.13	0.53	1.82	0.17	0.34	1.53
2	77.80	2.64	0.02	1.58	3.37	6.63	2.75	0.52	1.18	0.46	0.05	0.74	1.38
3	59.66	6.36	1.39	6.12	4.34	11.56	4.76	0.91	0.69	1.54	0.10	0.28	2.29
4	50.05	10.05	3.01	8.12	8.83	12.56	2.35	1.11	0.66	0.83	0.23	0.45	1.62
平均	58.30	8.38	2.03	5.32	5.45	11.26	4.18	0.92	0.78	1.11	0.14	0.40	1.66



RH: 红海热卤水沉积, HG: 大洋水成沉积, HS: 洋底热水沉积

图 3 Fe-Mn-(Cu+Ni+Co) × 10 的三角图

Fig. 3 Triangle diagram of Fe-Mn-(Cu+Ni+Co) × 10



RH: 红海热卤水沉积区 EH: 东太平洋降热水沉积区

FH: 石化的热水铁锰沉积区 OS: 普通远洋沉积区

Mn: 锰结核沉积区 AH: 铝土矿

1、下矿层板泥岩 2、锰矿石。

图 4 松桃锰矿矿石和围岩的 LogU-LogTh 的三角图 (Bostrom, 1983)

Fig. 4 Sketch of LogU-LogTh of the Mangenes ores and the host rocks

4. 铀、钍和稀土元素

铀、钍元素 表 2 为松桃锰矿的 U、Th 元素含量, 图 4 为 LogU-LogTh 的直角坐标图。从图 4 可见, 松桃锰矿石样品的点均分布于石化的热水沉积区内, 而一个矿层底板(泥岩)的点落入了普通远洋沉积区。

表 2 松桃锰矿矿石和围岩的 U、Th 含量

Table4 The contentes of U, Th in the mangenes ores and the host rocks

岩石	产状	U	Th	U / Th
泥岩	下矿层底板	2.10	13.3	0.16
条带状矿石	下矿层上部	2.10	3.98	0.53
条带状矿石	下矿层中部	1.04	2.80	0.37
块状矿石	下矿层下部	1.40	1.20	1.12

注：单位为 ppm，由湖北省地质实验研究所测定。

稀土元素 表 3 为锰矿矿石和围岩的稀土元素含量特点。总的特征是围岩（泥岩）和矿石样品的稀土总量高（ $\sum \text{REE} = 97.19\text{--}186.88\text{ppm}$ ），轻稀土大于重稀土（ $\text{LREE} / \text{HREE} = 3.92\text{--}8.43$ ）。围岩和矿石的稀土配分模式见图 5 和图 6。

表 3 松桃锰矿矿石及围岩的稀土元素含量（ppm）

Table 3 REE contents in the ores and host rocks from mangenes deposits

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
P-450	37.47	75.30	7.42	31.54	6.14	1.18	5.30	0.91	5.01
P-463B	15.98	36.46	3.29	16.84	4.01	0.84	4.29	0.79	5.16
P-452	32.48	88.60	6.46	31.30	6.45	1.77	5.87	1.00	5.35
P-453	22.65	65.13	4.59	22.97	5.00	1.54	4.52	0.78	4.27
P-466	15.81	50.98	3.52	18.90	4.03	0.98	3.68	0.65	3.43
样号	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\sum \text{REE}$	$\frac{\text{LREE}}{\text{HREE}}$	δCe	δEu
P-450	1.08	3.24	0.51	3.48	0.53	179.11	7.93	1.06	0.97
P-4638	1.15	3.52	0.57	3.72	0.57	97.19	3.92	1.18	0.94
P-452	1.07	2.99	0.46	2.70	0.38	186.88	8.43	1.44	1.17
P-453	0.87	2.38	0.36	2.01	0.29	137.36	7.87	1.51	1.52
P-466	0.70	1.94	0.30	1.61	0.22	106.75	7.52	1.62	1.19

注：P-450 为顶板泥岩，P-463B 为底板泥岩，P-452 为矿层上部条带状矿石，P-453 为矿层中部条带状矿石，P-466 为矿层下部块状矿石，由湖北省地质实验研究所测定

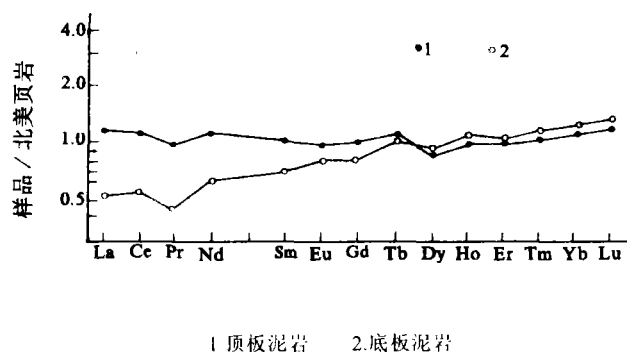


图 5 松桃锰矿围岩顶底板泥岩的稀土模式 (北美页岩标准化)

Fig. 5 REE model in the host rocks of mangenes deposits in Songtao

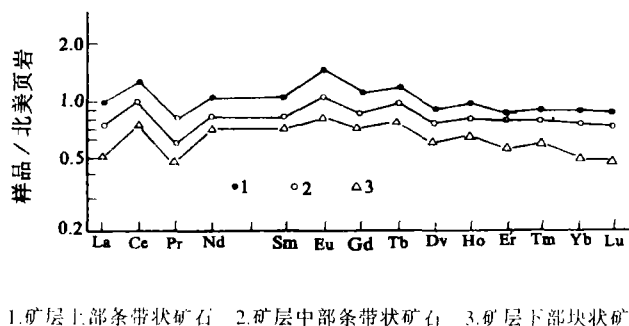


图 6 松桃锰矿矿石的稀土模式 (北美页岩标准化)

Fig. 6 REE model in the mangenes ores from Songtao

从图 5 可见, 顶板泥岩的稀土配分模式为近于 1.0 的平直线, 与北美页岩的稀土元素含量相当。底板泥岩重稀土的 Tb—Lu 相当于顶板, 而轻稀土 La—Sm 则明显低于顶板, Eu 和 Gd 则稍低于顶板, 这可能反映了热水对底板作用, 使轻稀土移出的结果, 顶板是在热水活动结束后的正常沉积, 未受到热水活动的影响, 从而保留了页岩本身的特点。

锰矿石的稀土特点从图 6 可见, 三个样品的模式相似, 配分模式为介于 0.5—1.0 之间的稍为左倾的近于直线, 有弱的正异常 ($\delta\text{Ce}=1.44\text{—}1.62$) 和铕的正异常 ($\delta\text{Eu}=1.77\text{—}1.52$), 这些特点处于 Fleet (1983) 提供的热水沉积和非热水沉积稀土特征之间的过渡状态, 是热水沉积与正常沉积的混合, 依 Fleet (1983) 提供的热水与非热水沉积混合稀土模式判断, 我们分析的三个松桃锰矿矿石样品的热水和非热水沉积的比例估计大约为 70%: 30%。

5. 同位素

碳同位素 夏文杰和雷建喜 (1989) 对松桃锰矿矿石的菱锰矿和白云石的碳同位素进行了测定, 菱锰矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -8.06‰ — -10.69‰ , 平均 -9.51‰ , 白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -4.17‰ —

-6.88‰, 平均-5.52‰, 与正常沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($>0.0\text{‰}$), 明显不同, 与生物藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-12‰—23‰) 和海泥有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-20‰) 均有一定差别, 而与现代洋底热泉水中溶解的同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$ 为 -5‰—8‰, Stake and O'Neil, 1982) 相接近, 反映了锰矿中碳同位素热水沉积的特点。

硫同位素 王砚耕等 (1985) 对矿石和围岩中黄铁矿的硫同位素进行了研究, 硫同位素组成集中, 矿石的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 42.9‰—57.3‰, 平均 48.3‰, 显示了 ^{34}S 的高度浓集, 此外, 围岩和矿石黄铁矿的硫同位素值有塔式分布特点, 且远离零轴, 表明与上地幔硫和生物硫同位素组成明显不同, 并认为是热水在渗流过程中淋滤萃取地壳岩石硫的结果, 这个认识符合笔者的热水沉积形成的观点。

锶同位素 矿层的围岩 (粘土岩) 六个样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的初始值为 0.7239 ± 0.00132 (王砚耕等, 1985), 与大陆古老硅铝质岩石的比值 (0.720 ± 0.005) 接近, 反映了其来源与古老的扬子地块有关, 而邻区民乐锰矿两个矿石样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值为 0.70595 ± 0.00015 (王砚耕等, 1985), 与围岩值完全不同, 而是处于海水值和海底热水值 (分别为 0.709 和 0.7031, Turekian, 1983) 之间, 表明矿石中锶是海水和热水的混合结果。

6. 有机质

对围岩和矿石的有机碳和沥青反射率的测定结果列于表 4。有机碳在矿石中明显高于顶底板粘土岩的含量, 这和矿石中有大量微生物藻类有关。矿层下部块状矿石的沥青反射率 (R^0) 大于 4.0, 上部条带状矿石的沥青反射率 (R^0) 在 2.5—3.6 之间, 相当于经历的最高温度为: 矿层上部 170℃—190℃, 矿层下部达 195℃ 以上。顶底板沥青呈细分散状, 未能测定其反射率。再从矿区内无后期岩浆分布, 及矿区内岩石的变质程度看, 矿石中沥青反射率所记录的温度是矿石沉积时热水对其作用的温度。王砚耕等 (1985) 曾测定了邻区特征相似的民乐锰矿矿石原生石英包体的均一温度, 范围在 173℃—241℃ 之间, 平均 194℃, 和笔者用沥青反射率测定的温度相一致。此外, 矿层下部温度高于上部温度, 这也符合热水沉积的一般特点, 矿层顶底板泥岩间稀土元素的差异可能也与这种温度梯度有关。

表 4 松桃锰矿的有机碳和沥青反射率

Table 4 Corg contents and R^0 from mangenes deposits in Songtao

岩石	粘土岩	矿石	矿石	粘土岩
产状	底板	矿层下部	矿层上部	顶板
Corg(%)	1.50	3.10	2.51	1.94
R^0	N.	>4.0	2.5—3.6	N.
经历的最高温度	N	$>195^\circ\text{C}$	170—190℃	N

注: N. 为没有测定

小 结

1. 松桃锰矿产于具高地热场区的拉张性边缘盆地内, 锰矿在岩相上具眼式分布结构, 单

个矿体内锰含量也具类似的眼式分布特点。

2. 矿石构造以条纹—条带状和块状为主, 它们之间有一定的配置规律, 常是中心为块状, 向两侧过渡为条带—条纹状, 同时条带—条纹由稀粗转变为细密, 且块状矿石具内碎屑结构。

3. 矿石主要由锰碳酸盐矿物, 自生石英和粘土组成, 前两者是热水沉积的常见组分, 此外, 同生重晶石、石膏、黄铁矿等典型热水沉积组分也常见。

4. 在 $\text{Fe}-\text{Mn}-(\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Co}) \times 10$ 和 $\log U-\log Th$ 的图上, 锰矿的点均分布于热水沉积区, 矿石稀土元素具热水与水成的混合特点, 热水与非热水之比估计约为 70%: 30%。顶板泥岩稀土元素特点与北美页岩相似, 底板泥岩由于热水活动影响使轻稀土移出, 而成为左倾的模式。

5. 矿石中碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C} -4.2\text{‰} \sim -1.07\text{‰}$, 与热泉水中溶解碳同位素值相接近, 黄铁矿硫同位素具 $\delta^{34}\text{S}$ 高的正值 ($\delta^{34}\text{S}$ 为 $42.9\text{‰} \sim 57.3\text{‰}$), 具塔式分布特点, 是热水淋滤地壳岩石硫的结果。围岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值为 0.72391 ± 0.00132 , 与大陆古老硅铝质岩石的比值 0.720 ± 0.005 相似, 矿石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值为 0.70595 ± 0.00015 , 与围岩值明显不同, 而是处于海水值 (0.709) 和海底热泉水值 (0.7031) 之间。

6. 矿石中沥青反射率测定锰矿形成温度为 $170^\circ\text{C} \sim >195^\circ\text{C}$, 与邻区特征相似的锰矿同生石英包体均—温度 $173^\circ\text{C} \sim 241^\circ\text{C}$ 基本一致, 且矿层下部温度高于上部温度, 与热水沉积特征吻合。

收稿日期: 1991年8月5日

参 考 文 献

- (1) 王砚耕等, 1985, 贵州东部大塘坡组地层沉积环境和成锰作用, 1—92页, 贵州人民出版社。
- (2) 刘金山, 郑玉纯, 1986, 湖南地质, 5卷, 3期, 18—25页。
- (3) 陈先沛, 高计元, 1987, 涂光炽等著, 中国层控矿床地球化学, 3卷, 157—188页, 科学出版社。
- (4) 陈先沛等, 1988, 涂光炽等著, 中国层控矿床地球化学, 3卷, 179—254页, 科学出版社。
- (5) 唐世瑜, 刘金山, 1986, 湖南地质, 5卷, 4期, 64—75页。
- (6) 夏文杰, 雷建喜, 1989, 成都地质学院学报, 16卷, 1期, 67—77页。
- (7) Bostrom, 1983, Hydrothermal processes at seafloor spreading centers, Rona et al., eds., N.Y., p.535—555.
- (8) Stake and O'Neil, 1982, Earth and planetary science Letters, V.57, p.285—304.
- (9) Turekian, 1983, Hydrothermal processes at seafloor spreading centers, Rona et al., eds., N.Y. p.361—367.

Geological and Geochemical Characteristics of Songtan Hydrothermal Sedimentary Manganese Deposits, Guizhou

Chen Duofu Chen Xiangpei

(Gangzhou Branch of Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Songtan manganese deposits, developed in the fine clastic sediments of Datangpo formation of Sinian, Guizhou Province, belonging to carbonate deposits, have the following hydrothermal sedimentary geological and geochemical characteristics.

1. The manganese deposits, yielded in the high terrestrial heat extended margin basin area, possess "eye-like" structure both in lithofacies and in manganese contents of single body of manganese deposits.

2. The ore structures are mainly regularly distributed laminated-banded and massive. It is usually massive in the center and then turned into banded-laminated to the edges. The thickness of bands and laminated are gradually finer and the number increases to the sides. The bulk ores have the intraclast texture.

3. The ores are principally composed by Mn-carbonate, authigenic quartz and argillite minerals. Mn-carbonate and authigenic quartz are common in hydrothermal deposits. In addition, hydrothermal constitutions such as syngenetic barite, gypsum and pyrite etc. are found frequently.

4. The sample of the manganese ores fell in the hydrothermal fields of the diagrams of Fe-Mn-(Cu+Ni+Co) × 10 and logU-logTh. The REE compositions in manganese ores have the mixed features of hydrothermal and hydrogenic. The estimated ratio of hydrothermal to hydrogenic composition is about 70% to 30%. The REE distribution model of the overlying argillites of the manganese deposits is similar to those of North America Shale, but it inclines to the left in the underlying argillites, because of the effect of the hydrothermal solution.

5. $\delta^{13}\text{C}$ values of carbonates in the ores are -4.2—-10.7‰, close to that of dissolved carbon in the hot spring water seafloor. $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites are +42.9—+57.3‰, distribute as pagoda model resulted from hydrothermal solution of sulphur from the crustal rocks. The initial ratio of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the host rocks is 0.72391 ± 0.00132 , similar to those of old sialic rocks. The value of ores is 0.70595 ± 0.00015 , different from that of host rocks, between the 0.7909 of marine water and 0.7031 of seafloor hot spring water.

6. According to R^0 of pitchblende in the manganese ores, the ores were formed under $170-195^\circ\text{C}$, similar to the inclusion temperature (173—240°C) of the authigenic quartz in the adjacent manganese mine. Moreover, the temperature of the bottom of orebed is higher than that of the top, consistent with the hydrothermal characteristics.