

重庆高燕地区菱锰矿热水沉积成因地球化学证据

周维贵¹ 李余生¹ 朱明忠² 张自贤² 张俊³ 韩旭渊¹ 黄治清² 王学明²

1. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059 2. 重庆市地质矿产勘查开发局 205 地质队, 重庆 402160 ;
3. 河海大学 文天学院, 安徽 马鞍山 243031

摘 要 :重庆高燕菱锰矿床位于晚震旦世秦巴成锰沉积盆地, 主要赋存于陡山沱组顶部, 以鲕粒或球粒状产出。为了查明其成因, 在收集该区菱锰矿相关成果的基础上, 对 ZK129-3[#]、ZK115-7[#]、ZK127-7[#]、ZK133-7[#]、ZK115-11[#] 五个钻孔的陡山沱组鲕状菱锰矿进行系统采样, 并测试了包括 Mn、Fe、P、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃ 和 LOI 在内的 8 个地球化学指标, 进而运用指相元素地球化学分析了 Mn/Al、(MgO/Al₂O₃)×10²、Al/(Al+Fe+Mn) 和 SiO₂/Al₂O₃ 比值。结果表明:重庆高燕菱锰矿受陆源物质的影响很小, 与海洋沉积有关, 主要是海洋自生产物; Al/(Al+Fe+Mn) 和 SiO₂/Al₂O₃ 值则指示其沉积过程中有热水参与, 是热水沉积的产物。

关键词 :菱锰矿 陡山沱组 热水沉积成因 地球化学特征 重庆高燕地区

DOI:10.13686/j.cnki.dzyzy.2016.02.011

GEOCHEMICAL EVIDENCE FOR THE HYDROTHERMAL SEDIMENTARY ORIGIN OF RHODOCHROSITE DEPOSIT IN GAOYAN, CHONGQING

ZHOU Wei-gui¹, LI Yu-sheng¹, ZHU Ming-zhong², ZHANG Zi-xian², ZHANG Jun³, HAN Xu-yuan¹,
HUANG Zhi-qing², WANG Xue-ming²

1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. No. 205 Geological Team, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 402160, China; 3. Wentian College, Hohai University, Ma'anshan 243031, Anhui Province, China

Abstract :The Gaoyan manganese deposit in Chongqing is located in the Late Sinian Qinba Mn sedimentary basin. The rhodochrosite ores occur in the top of Doushantuo Formation in the form of ooid or pellet. Based on previous researches, samples of the ooid rhodochrosite are systematically taken from 5 boreholes in the Doushantuo Formation to test the geochemical items of Mn, Fe, P, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ and LOI. The values of Mn/Al, (MgO/Al₂O₃)×10² and SiO₂/Al₂O₃ are analyzed with indicating element geochemistry. The results show that the rhodochrosite is mainly marine authigenic product related to marine sedimentation, with little affection of terrigenous material. The deposition process of rhodochrosite is involved with hot water. The rhodochrosite is the result of hydrothermal sediment.

Key words :rhodochrosite; Doushantuo Formation; hydrothermal sedimentary origin; geochemical characteristics; Gaoyan area in Chongqing

0 引言

重庆高燕地区蕴含着丰富的锰矿资源。《国土资源部关于设立第三批整装勘查区的公告》(2013 年第 18 号)中重庆市城口县以“高燕式”沉积锰矿为勘查矿种被正式列入了全国第三批整装勘查区。“高燕式”锰

矿赋存于下震旦统陡山沱组, 杨爱华等^[1-4]曾对其进行过详细的研究, 着重对含锰岩系岩相古地理、沉积体系、地球化学特征、锰质来源、微生物、锰矿成矿规律、成矿模式等方面进行了系统的研究, 取得了令人瞩目的成果。但关于高燕地区陡山沱组锰质的来源与成因

收稿日期: 2015-03-23 修回日期: 2015-09-28 编辑: 李兰英

基金项目: 中国地质调查局矿产地质调查项目(12120114078801), 重庆市国土资源和房屋管理局“重庆市城口高燕锰矿床外围矿体定位预测研究”项目(cqgt-kj-2012009), 宿州区域发展协同创新中心开放课题(2014SZXTKF02)。

作者简介: 周维贵(1990—), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 通信地址: 四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号, E-mail//zhouwg1990@163.com

众说纷纭. 郑发模^[5]认为高燕地区陡山沱组的锰矿形成于较滞留的海湾环境, 赵东旭^[6]认为生物特别是藻类对该区锰矿的形成有至关重要的作用, 张恭勤^[7]认为火山作用是该区锰质的来源, 范德廉等^[8]则认为晚震旦世陡山沱早期和晚期形成了两套黑色岩系对锰矿的形成有重要影响. 笔者通过系统采取研究区 5 个典型钻孔的鲕状菱锰矿样品, 运用指相元素地球化学及元素比值法进行成因分析和研究, 并提取一些地质、地球化学证据, 进而探讨其主要成因.

1 矿床地质特征

高燕锰矿属大巴山褶皱带城口-高燕-修齐复式向斜之西南翼, 扬子板块北缘的巨大凹陷带内, 是陡山沱期外陆架陆缘海锰、磷沉积成矿带的一部分, 属大巴山锰矿带城口段. 城口-高燕-修齐复式向斜为区域主体构造, 整体呈 NW310°弧形延伸, 北侧为城巴断裂带, 南侧为乌(龙)-坪(坝)断裂带; 次级构造坪坝-修齐扭冲性断裂呈 NWW 向延伸, 长约 40 km, 断面倾向 NE, 倾角 60~70°, 该断裂将城口-高燕-修齐复式向斜斜切错断, 南盘向西使震旦系地层错动约 8 km. 矿区内出露的地层(图 1)由老到新依次为: 明月组(Nh₂my), 观音崖组(Z₁g), 陡山沱组第一段(Z₂ds¹)、第二段(Z₂ds²)及灯影组第一段(Z₂dy¹)、第二段(Z₂dy²)、第三段(Z₂dy³)、第四段(Z₂dy⁴)、第五段(Z₂dy⁵), 水井沱组(Є₁s).

系	统	组	代号	岩性柱	岩性描述
寒武系	下统	水井沱组	Є ₁ s		上部鲕状灰岩, 中部砂岩, 下部炭质页岩
		灯影组	Z ₂ d		上部硅质岩, 中部为白云质灰岩, 下部为白云岩
震旦系	下统	陡山沱组	Z ₂ ds		顶部为菱锰矿层, 中部为炭质页岩, 下部粉砂岩. 本区含锰岩系
		观音崖组	Z ₁ g		紫红色薄层粉砂岩、粉砂质泥岩、泥晶灰岩
南华系	上统	明月组	Nh ₂ my		灰绿、紫红色中厚层至块状含砾凝灰质细至粉砂岩互层

图 1 高燕地区岩性地层柱状图

Fig. 1 Stratigraphic column of Gaoyan area

锰矿赋存于陡山沱组顶部, 由黑色页岩及锰矿层组成, 呈层状、似层状产出, 陡山沱组中部为黑色页岩、炭质页岩, 局部形成劣质煤; 下部为黑色水云母页岩, 夹薄层粉砂岩; 底部为不稳定的白云岩. 坪坝-修齐扭冲性断裂控制了含锰岩系陡山沱组的展布, 也间接控制了锰矿层的空间分布, 高燕地区锰矿体大多沿坪坝-修齐断裂展布.

菱锰矿矿石以球粒结构为主, 鲕状和胶体结构次之. 矿石主要呈层状、似层状的条带状构造或条纹状构造, 块状构造次之(图 2). 条带状、条纹状构造是由菱锰矿与水云母粉砂质页岩或白云岩相互间隔而成. 具有中心为块状, 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的变化规律. 矿石矿物成分: 菱锰矿 60%~85%, 泥质 8%, 石英 5%~10%, 锰白云石 7%, 另有少量的黄铁矿、胶菱矿. 脉石矿物主要有

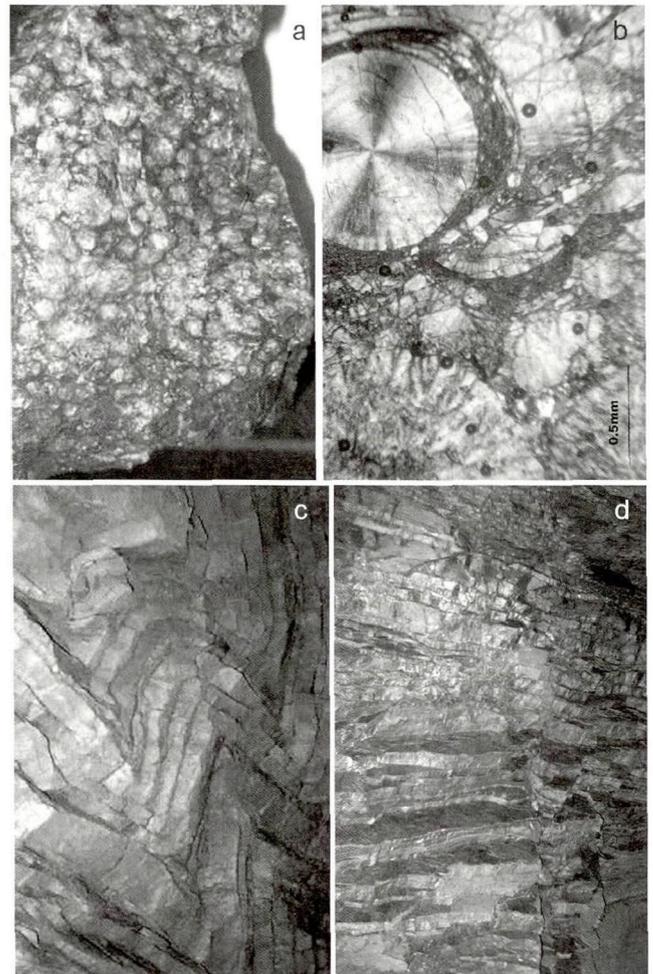


图 2 高燕地区菱锰矿矿石结构与构造

Fig. 2 Structures of rhodochrosite ore in Gaoyan area
a—鲕粒-球粒构造(ooid-pellet structure) b—鲕状构造(oolitic texture);
c—条带状构造(banded structure) d—条纹状构造(ribbon structure)

高岭石、白云石、方解石、石英、玉髓、绿泥石、黄铁矿、胶磷矿。

2 样品采集与分析

2.1 样品采取

样品采集于高燕地区 ZK129-3、ZK115-7、ZK127-7、ZK133-7、ZK115-11 钻孔岩心中的陡山沱组(Z_2ds)顶部的菱锰矿(图1),新鲜无风化现象,属原生碳酸锰矿石。矿石基质为灰色—黑色,微晶结构,块状构造,鲕粒为钢灰色或肉红色,大小较一致,正交偏光下可观察其鲕粒粒径 0.2~2 mm,少见粒径大于 2 mm(图2)。对鲕(球)粒占 60%以上的锰矿石进行采样,对样品进行人工粉碎,在玛瑙研钵中手工粉碎至 8 目。根据鲕(球)粒和颜色与基质的差异,挑选鲕—球状菱锰矿颗粒。共采集岩心样品 11 件,测试了包括 Mn、Fe、P、 SiO_2 、CaO、MgO、 Al_2O_3 和 LOI 在内的 8 个指标,测试分析结果见表 1。

2.2 元素特征与分析

高燕锰矿区鲕状锰矿石均为菱锰矿,属于缺氧环境的表征^[9-10]。其中 Mn 的含量为 5.28%~29.3%,平均为 22.39%; SiO_2 含量较高,为 11.44%~44.22%,平均为 19.85%;Fe 含量为 0.61%~2.96%,平均为 1.17%;P 含量稍高,平均为 0.084%;鲕状锰矿石中 CaO 和 SiO_2 的含量变化较大,且没有规律。

从表 1 中看出, Mn 与 SiO_2 含量存在明显的负相关关系。造成这种现象的原因是由于两者矿物沉淀时介质的酸碱度不同^[11]。热力学分析和实验研究^[12]证明, SiO_2 和菱锰矿发生沉淀时的 pH 条件为 SiO_2 在酸性条件下沉淀,菱锰矿则在碱性条件下沉淀,硅酸锰矿

物是锰与弱酸性氧化物形成的盐,也应在碱性条件下沉淀。由于在成矿过程中介质酸碱度条件的交替变化,菱锰矿与 SiO_2 的含量存在明显的负相关关系。

海洋沉积物 Al_2O_3 的含量主要由陆源物质输入量决定,因此,岩石中 Al_2O_3 的含量可作为大陆边缘沉积环境的判别指标。研究区陡山沱组锰矿的 Al_2O_3 的含量很低,说明其受陆源物质的影响很小,陆源物质输入很少。

3 讨论

运用指相地球化学组分特征探讨锰矿石的沉积环境和沉积物源。

1) Mn/Al 值。如上所述 Al_2O_3 主要来自陆源物,在碳酸盐—陆源碎屑、黏土过渡沉积系列中, Al_2O_3 主要代表黏土的含量,而黏土在各种沉积环境中广泛分布,因此其可作为陆源组分的代表。笔者尝试用 Mn/Al 值来分析 Mn 的来源。从分析结果看(图3), Mn/Al 值在 1.30~53.9 之间,平均为 24.49,有 8 个样品稳定在 21.61~53.71,表明陆源组分参与很少,主要以海洋自生组分为主。

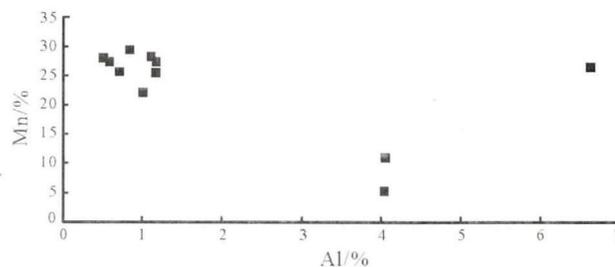


图3 高燕地区菱锰矿的 Mn-Al 图解

Fig. 3 The Mn-Al diagram of rhodochrosite in Gaoyan area

表1 重庆高燕地区菱锰矿常量元素含量及特征值

Table 1 The contents and eigenvalues of major elements of rhodochrosite in Gaoyan, Chongqing

采样位置	Mn	P	SiO_2	Fe	CaO	MgO	Al_2O_3	LOI	P/Mn	Mn/Al	$(MgO/Al_2O_3) \times 10^2$	$Al/(Al+Fe+Mn)$	SiO_2/Al_2O_3
ZK129-3	25.64	0.03	11.44	0.62	13.25	5.80	1.36	30.11	0.001	35.61	426.47	0.03	8.41
ZK129-3	27.26	0.03	12.14	0.61	10.48	6.02	1.12	29.51	0.001	46.20	537.50	0.02	10.84
ZK129-3	5.28	0.13	42.44	1.99	11.05	6.85	7.64	17.72	0.025	1.31	89.66	0.36	5.55
ZK129-3	27.93	0.01	13.50	0.87	9.98	4.55	0.98	28.70	0.000	53.71	464.29	0.02	13.78
ZK115-7	22.05	0.08	16.72	0.79	8.77	4.95	1.92	28.90	0.004	21.62	257.81	0.04	8.71
ZK127-7	25.50	0.13	19.04	1.11	7.59	4.60	2.23	26.97	0.005	21.61	206.28	0.04	8.54
ZK133-7	10.95	0.20	44.22	2.96	3.83	3.46	7.67	14.93	0.018	2.70	45.11	0.23	5.77
ZK115-11	29.30	0.10	11.72	0.77	7.78	4.48	1.60	30.06	0.003	34.47	280.00	0.03	7.33
ZK115-11	28.14	0.07	15.15	1.00	6.61	4.14	2.12	28.28	0.002	25.13	195.28	0.04	7.15
ZK115-11	27.42	0.07	15.12	0.92	7.42	4.39	2.25	28.54	0.003	23.04	195.11	0.04	6.72
ZK115-11	26.46	0.08	16.89	1.26	6.48	4.49	12.54	27.27	0.003	3.98	35.81	0.20	1.35

含量单位: %.

2)(MgO/Al₂O₃)×10² 值. 前已述及, Al₂O₃ 可以作为陆源物的代表, 而 MgO 主要是来自海洋自生组分, MgO 可作为其代表, 虽然部分来源于陆源(黏土), 但黏土中含 MgO 很少. 因为: ①镁离子在海水中的丰度高; ②镁离子能以含镁方解石和进入文石等方式在各种碳酸盐沉积环境中沉积下来, 由于含镁方解石和文石在各种沉积环境的差异, 因此镁在各种碳酸盐沉积环境中分布特征也有差异; ③含镁矿物的沉积与盐度, 特别是与蒸发环境密切相关. 因此可以用(MgO/Al₂O₃)×10² 值来表示各种环境中陆源组分和海洋组分的比例^[13].

样品中(MgO/Al₂O₃)×10² 值在各鲕状菱锰矿中变化较大(图 4), 在 35.8~464.3 之间, 平均为 248.5. 表明本地区沉积物来源以海源为主, 陆源组分参与很少. 含锰成分偏高的单层中(MgO/Al₂O₃)×10² 值也成正比偏高, 具有一定的相关性. 说明其时 Mn 的沉积更多的与 Mg 有关, 即与海洋沉积有关, 主要是海洋自生产物.

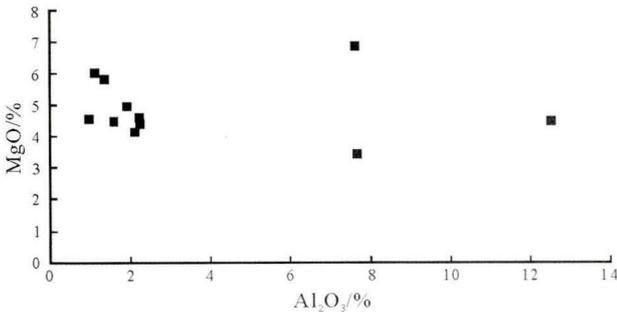


图 4 高燕地区菱锰矿的 MgO-Al₂O₃ 图解

Fig. 4 The MgO-Al₂O₃ diagram of rhodochrosite in Gaoyan area

3)Al/(Al+Fe+Mn)值. 海洋沉积物中 Fe、Mn 的富集主要与热水的参与有关, 而 Al、Ti 的富集则与陆源物质的介入有关^[14-16], Bostrom 等^[17]提出, 用海相沉积物中 Al/(Al+Fe+Mn)比值作为判断热水组分参与沉积作用的指标, 这一比值随着沉积物中热水沉积物含量的增加而减少. Jewell^[18]认为, 沉积岩中 Al/(Al+Fe+Mn)的值大于 0.5 时, 物源应为陆源, 而比值小于 0.35 时为有热水注入. 高燕地区 ZK129-3[#]、ZK115-7[#]、ZK127-7[#]、ZK133-7[#]、ZK115-11[#] 五个钻孔的鲕状菱锰矿 Al/(Al+Fe+Mn)值在 0.02~0.36 之间, 平均为 0.09 (图 5), 表明该锰矿沉积是有热水的参与.

4)SiO₂/Al₂O₃ 值. Taylor^[19]等提出, SiO₂/Al₂O₃ 值是区分沉积物物源的重要指标. 陆壳中 SiO₂/Al₂O₃ 值为 3.6, 与此比值接近的岩石其物源应以陆源为主, 超过此值的则多是由于生物或热水作用的补充. 研究区鲕状菱锰矿 SiO₂/Al₂O₃ 值(图 6)除一件不在热水成因区外, 其余均大于 3.6, 均值为 7.64, 由此认为其属热水沉

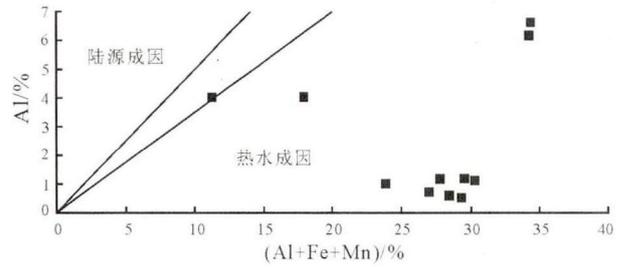


图 5 高燕地区菱锰 Al-(Al+Fe+Mn) 投点结果

Fig. 5 Plot of rhodochrosite in Al-(Al+Fe+Mn) diagram

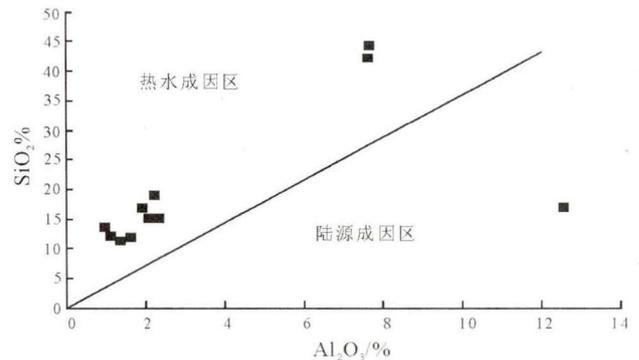


图 6 高燕地区鲕状菱锰矿 SiO₂-Al₂O₃ 投点结果

Fig. 6 Plot of rhodochrosite in SiO₂-Al₂O₃ diagram

积产物, 这与前人的研究结果一致^[2-3].

热水活动在岩石圈中是一种非常重要的地质和成矿作用^[20], 陈先沛^[21]认为扬子地台区热水沉积产于震旦纪—寒武纪. 在高燕地区陡山沱组下部的南华系明月组为一套厚度达 600 m 的灰绿、紫红色等中厚层至块状含砾凝灰质细至粉砂岩互层厚的凝灰质沉积岩—沉火山碎屑岩, 属于高的地热场区, 也为高燕地区菱锰矿的成因提供了地层学方面的证据. 矿石构造以由菱锰矿与水云母粉砂质页岩或白云岩相互间隔而成的条带状—条纹状和块状为主. 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, 这是热水沉积的特征构造^[22]. 据此, 笔者分析高燕地区菱锰矿床成因是: 扬子陆块与华北陆块在晋宁期发生汇集后, 从震旦纪开始, 由于内部机制调整的结果, 两个陆块产生了离散作用, 在扬子地块的北翼陕南及重庆的交界地区, 形成了大巴山地垒和米仓山地垒. 早震旦世, 裂谷作用开始, 形成高的地热场, 相对海平面上升, 巴山地区明显形成了海盆, 其沉积环境为滨海过渡至浅海到次深海环境, 在震旦世后期, 由于澄江运动, 整个扬子地台整体抬升, 加之全球气候转冷, 形成了覆盖整个扬子板块的冰川沉积, 扬子地台北缘的南秦岭海受城口—房县同沉积断裂控制, 成为南深北浅的箕状海盆. 高燕地区陡山沱组

下部的南华系明月组存在有火山活动形成的凝灰岩或凝灰质岩,表明属高的地热场区。拉张性盆地和高的地热区,是形成热水沉积的有利构造背景。现代热水发育区,均处于这样的构造背景中。区域深断裂活动及海底火山作用形成的高的地热场和稳定的地下热水循环体系,提供了大量成矿物质及其他元素,经过蕴集和迁移,在适宜的环境下沉积成矿。

4 结论

1) 含锰岩系下部的南华系明月组为一套凝灰质沉积岩-沉火山碎屑岩,表明为高的地热场区,为热水注入的来源提供了证据,矿石的条带状-条纹状构造亦是热水沉积作用的表征。

2) Mn/Al 和 $(MgO/Al_2O_3) \times 10^2$ 值及其投点结果表明,菱锰矿受陆源物质的影响很小,与海洋沉积有关,主要是海洋自生产物; $Al/(Al+Fe+Mn)$ 和 SiO_2/Al_2O_3 值及其投点结果均表明,重庆高燕地区菱锰矿沉积过程中有热水参与,是热水沉积成因的产物。

参考文献:

- [1] 杨爱华, 朱茂炎, 张俊明, 等. 扬子板块埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组层序地层划分与对比[J]. 古地理学报, 2015, 17(1): 1—20.
- [2] 吴信雍, 李余生, 朱明忠, 等. 重庆高燕锰矿床的主量元素特征及其成因意义[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(17): 109—112.
- [3] 范德廉, 张焘, 叶杰, 等. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 256—258.
- [4] 王尧, 戴永定. 重庆城口锰矿床的地质特征及其成因的再认识[J]. 地质科学, 1999, 34(4): 451—462.
- [5] 郑发模. 城口震旦系岩石学特征及沉积环境分析[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 1990, 17(4): 81—89.
- [6] 赵东旭. 川北高燕锰矿的锰质岩类型和生物成矿作用[J]. 岩石学报, 1994, 10(2): 171—183.
- [7] 张恭勤. 大巴山区晚震旦世陡山沱期海相沉积锰矿的地质特征及其成矿条件[J]. 地质与勘探, 1986(7): 10—17.
- [8] 范德廉, 刘铁兵, 叶杰. 黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用[J]. 岩石学报, 1991, 7(2): 65—72.
- [9] 叶连俊. 中国锰矿床的沉积条件[M]. 北京: 科学出版社, 1955: 10—22.
- [10] 刘宝瑄. 岩相古地理基础与研究方法[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 210—215.
- [11] 姚敬勤, 王六明, 苏长国, 等. 扬子地台南缘及其临区锰矿研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 52—56.
- [12] 陈福. 二氧化硅的表生地球化学问题[J]. 地质地球化学, 1978(11): 13—18.
- [13] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 198—199.
- [14] Bostrom K, Kraemer T, Gartner S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments[J]. Chem Geol, 1973, 11(2): 123—148.
- [15] Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ridge activity[J]. Sedimen Geol, 1986, 47: 125—148.
- [16] Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes [J]. Sedimen Geol, 1987, 52: 65—108.
- [17] Bostrom K, Peterson M N A. Origin of aluminum poor ferro-manganous sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. Mar Geol, 1969, 7: 427—447.
- [18] Jewell P W, Stallard R F. Geochemistry and paleoceanographic setting of Central Nevada bedded barites[J]. Journal of Geology, 1991(1): 151—170.
- [19] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. London: Blackwell Press, 1985: 128—135.
- [20] 陈多福, 陈先沛, 陈光谦, 等. 热水沉积作用与成矿效应[J]. 地质地球化学, 1997(4): 7—12.
- [21] 陈先沛. 热水沉积成岩成矿作用的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1988(2): 102—104.
- [22] 陈多福, 陈先沛. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 1992(4): 35—43.