

滇东南地区中三叠世法郎组含锰 建造的地球化学特征

刘仁福 田宝坤 时子祯
郝如锡 李宏臣^①

提 要 本文主要讨论滇东南地区中三叠世法郎组含锰建造的地球化学特征,探讨锰矿的成矿物质来源,沉积构造环境。

关键词 含锰建造 地球化学特征

以前在滇东南做过锰矿工作的人,认为成矿物质来源是陆源,找矿方向在古陆边缘浅海带。本文主要讨论有关岩石的地球化学特征,进而对锰矿的成矿物质来源,沉积构造环境,提出新的观点,以供广大同行讨论。

一、区域地质背景

研究区大地构造位置在三个深大断裂(小江、红河、师宗—弥勒)的交汇部位,四个地洼区(滇西、南北、云贵、东南)的过渡地带(图1)。

该区地层由老至新大致可划分三大构造层:1、前震旦纪(Anz)哀牢山群和昆阳群,为地槽型类复理石建造;2、古生代(Pz)地台型沉积建造;3、中生代(Mz)地层(特别是三叠纪地层),为地洼型沉积建造。滇东南含锰建造属于第三构造层的中三叠世法郎组(T_2f)地层(图2)。法郎组地层被细分为六个岩性段($T_{2f1} \sim T_{2f6}$),主含矿层位是由粉砂质泥岩、灰岩等组成的中三叠统法郎组的中下部(层位是 T_{2f4} 或 T_{2f5})和法郎组中上部(层位是 T_{2f3})。在成锰的前期、同期及后期均有海底火山喷发活动。

二、岩石组合分区及含锰建造类型

(一)岩石组合分区

^①本文执笔人。

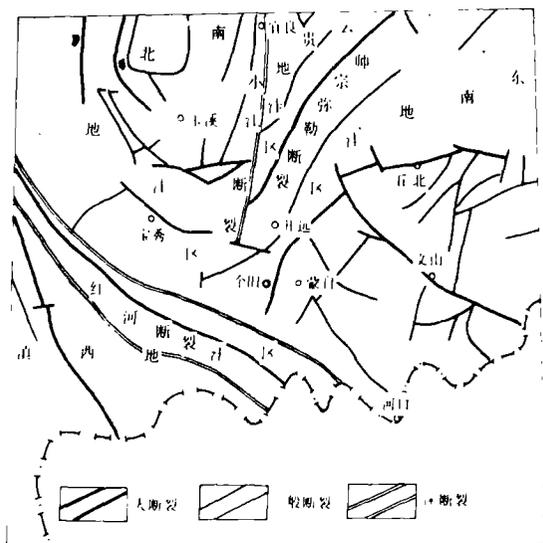


图1 滇东南锰矿区大地构造位置图

Fig. 1. Geotectonic Location of the southeast Yunnan Mn-metallogenic zone

(据陈国达 1977 年编的大地构造图)

中三迭世法郎组含锰建造的岩石, 据矿物成分、岩石组构, 主要分为泥岩、碳酸盐岩类, 少量硅质岩及火山岩。依据岩石造岩元素化学分析结果(表 1。为了便于对比, 表内还有其它层次的岩石化学分析结果); 用对应分析方法(化学分析的氧化物含量均除以各自样品的 SiO_2 含量后, 再做对应分析)做出以主因子 F_1 、 F_2 为座标轴的平面点聚图(图 3)。第一因子 F_1 占公因子总方差的 63.9%, F_1 从右向左为粘土—泥岩—火成岩—硅质岩—碳酸盐岩依此变化, 可视为岩性分异轴。第二因子 F_2 占公因子总方差的 14.8%, 它总体上反映了氧化物的演化趋势。

按照变量和样品聚合的自然趋势, 可将全部样品分为四个大区(I—IV)和四个小区(A—D):

I 区: 以富 CO_2 、 CaO 为特征, 属于碳酸盐岩区。从左向右由典型的石灰岩向泥灰岩过渡。

II 区: 以富 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 为特征, 属于泥岩区。从左向右由泥岩向铁质粉砂质泥岩过渡。其中还有 A 小区: 以富 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 H_2O 等为主要特征, 属于第四纪粘土区; B 小区: 属于硅质岩区。

III 区: 以富 MgO 、 FeO 、 K_2O 、 TiO_2 、 Na_2O 为主要特征, 属于岩浆岩区。其中还有 C 小区: 属于花岗岩区; D 小区: 属于火山岩区, 以富 FeO 、 K_2O 为特征。

IV 区: 属于混杂区, 有火山岩、泥岩、昆阳群变质岩。

总之, 中三迭世法郎组地层主要是泥岩类, 碳酸盐岩类, 还有少量硅质岩、火山岩~火山沉积岩类。主要是一套分异中等的岩石组合类型。

(二) 含锰建造类型

该区的锰矿床(点)有 70 多个, 其含锰建造可以归纳为三种类型:

1、**碳酸盐岩—锰建造**: 分布范围较广, 主要分布于建水、石屏、弥勒、个旧等地。以建水白显为代表, 岩性组成由上至下为:

T_{2f6} 灰、深灰色泥质灰岩夹钙质页岩。厚 86 米。

T_{2f5} 灰、深灰色石灰岩夹含锰灰岩, 锰矿层(上主矿层)。厚 157 米。

硅质条带灰岩、石灰岩、白云岩, 下部为锰矿和含锰白云岩。厚 124 米。

T_{2f4} 灰色白云岩夹五米厚含锰白云岩, 锰矿层(下主矿层)。厚 85 米。

岩石化学成分表

表 1

Table 1. Petrochemical analysis

顺序号	原编号	镜下鉴定名称	对应分析分类	化 学 成 分 (%)													层位
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O +	CO ₂	
1	呼10	泥 岩	II' 铁质粘土岩	58.10	15.43	0.81	0.78	0.80	14.15	0.61	0.15	0.06	4.34	0.10	4.05	0.33	T _f
2	黑12	紫红色铁质粉砂质泥岩	II'	57.25	18.88	1.37	0.50	0.44	10.27	0.76	0.11	0.02	3.96	0.62	5.10	0.31	
3	蚂8	褐铁矿化粘土岩	II'	44.38	22.55	1.74	0.06	1.56	16.28	0.56	0.21	0.09	4.32	0.64	6.77	0.17	
4	蚂7	褐铁矿化粘土岩	II'	41.87	23.30	1.59	0.17	1.52	17.63	0.38	0.49	0.07	3.53	0.38	7.77	0.23	
5	蚂12	褐铁矿化粘土岩	II'	25.42	11.00	0.72	0.33	0.64	47.18	0.38	1.11	0.33	1.28	0.21	9.90	0.22	
6	他2	灰白色铁质页岩	II'	52.33	17.92	1.99	0.40	3.93	9.59	0.76	0.21	0.04	5.38	0.42	6.52	0.28	
7	他4	紫红色粉砂岩	II'	41.68	23.31	3.90	0.13	2.30	16.99	0.38	0.28	0.03	0.22	0.08	8.90	0.23	
8	马30	紫红色铁质粉砂质泥岩	II'	48.33	20.01	3.23	0.17	0.84	15.36	0.83	0.20	0.05	2.48	0.24	7.19	0.20	
9	呼13	页 岩	II 粘土岩类	60.26	20.91	1.08	0.89	1.60	3.46	0.39	0.15	0.09	6.20	0.11	4.51	0.35	
10	呼14	页 岩	II	61.23	17.63	0.93	0.56	1.28	6.47	1.19	0.15	1.18	4.81	0.10	4.31	0.31	
11	呼25	页 岩	II	63.15	17.49	0.88	0.94	1.24	5.99	0.48	0.10	0.27	5.24	0.11	3.79	0.38	
12	[65] *	粘 土 岩	II	58.1	15.4	0.65	3.11	2.44	4.02	2.45	0.17	0.05	3.24	1.3	5.00	2.64	
13	马20	杂色泥岩	II	66.05	16.42	0.72	0.44	1.08	5.69	0.48	0.09	0.04	3.88	0.09	4.30	0.28	
14	倘13	泥岩(含放射虫)	II	57.85	21.24	0.66	0.13	1.72	7.25	0.69	0.08	0.30	3.82	0.24	6.12	0.30	
15	马28	灰白色页岩(含凝灰质)	II	59.73	22.89	2.08	0.39	0.44	2.00	0.12	0.13	0.013	5.19	0.84	4.62	0.28	
16	他3	灰白色铁质页岩	II	65.22	13.29	1.15	0.27	2.10	8.29	0.42	0.31	0.05	3.26	0.18	4.73	0.37	
17	蚂11	褐铁矿化粘土岩	II	69.51	14.19	0.69	0.17	0.76	5.24	0.27	0.31	0.28	2.31	0.20	4.54	0.26	
18	都8	灰黄色泥岩	II	52.50	17.53	1.72	0.60	5.62	7.71	2.95	0.24	0.13	2.30	0.16	7.53	0.51	
19	美国	粉 砂 岩	II'''	59.19	14.61	1.45	0.09	2.91	1.51	11.28	0.01	0.1	2.38	0.12	1.76	1.25	
20	都9	紫红色长石石英砂岩	II''' 砂岩类	54.68	17.25	1.72	0.67	2.87	11.36	1.11	0.25	0.13	2.38	1.24	4.79	0.46	
21	马26	含凝灰质灰色页岩	IV	67.00	18.44	0.94	0.87	1.52	1.49	0.86	0.14	0.05	4.56	0.12	3.87	0.46	
22	马21	灰绿色板岩	IV	59.65	19.71	1.41	0.39	1.10	5.49	2.41	0.12	0.03	5.04	0.13	4.51	0.24	
23	马7	灰绿色板岩	IV 变质岩类	54.13	18.20	2.78	0.61	1.40	9.34	2.45	0.10	0.12	3.90	0.13	5.97	0.22	
24	呼21	灰绿色板岩	IV	68.55	14.85	0.91	0.67	1.28	3.28	2.30	0.14	0.03	3.88	0.09	3.86	0.19	
25	黑3	灰绿色板岩	IV	50.91	20.98	2.00	0.72	0.56	11.65	1.39	0.15	0.06	3.80	0.71	6.52	0.43	
26	黑5	二云石英片岩	IV	62.33	16.62	0.81	0.72	2.43	2.51	5.38	0.15	0.11	3.26	1.58	3.72	0.38	
27	黑7	钙质云母石英片岩	IV	55.47	15.79	0.72	7.41	0.20	5.75	0.73	0.12	0.05	3.14	0.35	4.07	5.63	
28	黑11	层凝灰岩	IV	73.19	11.90	0.44	0.78	0.60	1.68	0.36	0.10	0.12	2.67	0.65	3.62	0.61	
29	冠7	粘 土	V 粘土类	22.09	34.47	1.96	0.07	0.67	20.51	0.21	0.35	0.16	0.80	0.31	18.30	0.30	
30	冠8	粘 土	V	29.44	31.06	1.83	0.27	0.77	19.32	0	0.29	0.48	1.03	0.28	15.98	0.23	
31	岩1	粘 土	V	43.15	26.39	1.49	0.13	0.11	12.41	0	0.09	1.10	1.55	0.26	12.95	0.19	
32	倘14	含放射虫硅质岩	VI 硅质岩类	64.95	6.17	0.33	0.53	0.34	3.28	0.27	0.11	0.37	1.16	0.12	2.45	0.23	
33	倘16	含放射虫硅质岩	VI	96.51	0.89	0.07	0.27	0.19	0.32	0.49	0.02	0.03	0.18	0.08	0.36	0.41	
34	倘17	含放射虫硅质岩	VI	77.32	10.65	0.53	0.27	0.67	4.46	0.21	0.11	0.04	1.22	0.08	0.73	0.23	

续表 1

35	咩 22	角砾状石灰岩	I 碳酸盐岩类	4.61	1.45	0.12	51.28	0.24	0.89	0.11	0.06	0.11	0.31	0.23	0.57	40.00	T _f	
36	咩 23	灰色石灰岩	I	1.62	0.42	0.06	53.95	0.12	0.19	0.18	0.05	0.09	0.15	0.23	0.05	43.00		
37	咩 28	灰色石灰岩	I	1.85	0.30	0.05	53.61	0.36	0.10	0.18	0.05	0.04	0.09	0.23	0.05	43.00		
38	咩 29	条带状灰岩	I	1.84	0.49	0.06	53.78	0.48	0.28	0.15	0.06	0.04	0.13	0.22	0.05	43.00		
39	黑 8	生物灰岩	I	3.47	0.57	0.04	52.34	0.28	0.15	0.28	0.05	0.03	0.15	0.34	0.11	41.54	T _g	
40	黑 6	碎屑灰岩	I	9.83	2.00	0.19	32.52	9.18	4.93	0.42	0.08	0.49	0.59	0.86	2.64	35.40	T _f	
41	黑 4	含锰灰岩	I	23.05	6.46	0.31	22.20	0.79	6.07	1.90	0.22	14.85	1.20	0.19	6.83	15.19		
42	蚂 1	生物碎屑灰岩	I	1.09	0.71	0.05	53.22	0.52	0.20	0.22	0.03	0.013	0.22	0.34	0.06	42.87	T _f	
43	倘 18	生物碎屑灰岩	I	3.03	0.85	0.13	52.88	0.05	0.45	0.21	0.01	0.07	0.20	0.32	0.05	42.21		
44	他 1	结晶生物碎屑灰岩	I	0.60	1.17	0.07	48.48	5.79	0.14	0.21	0.02	0.01	0.08	0.26	1.13	42.66	T _g	
45	他 5	灰白色灰岩	I	6.60	2.72	0.26	48.68	0.53	1.21	0.24	0.05	0.04	0.60	0.28	0.10	38.89	T _f	
46	他 6	灰白色灰岩	I	6.56	2.76	0.20	48.62	0.96	1.44	0.14	0.04	0.04	0.36	0.28	0.54	38.44		
47	马 25	含锰生物碎屑灰岩	I	26.27	5.15	0.33	20.48	10.09	0.88	3.50	0.15	4.13	0.80	0.11	2.20	25.40		
48	都 10	泥质灰岩	I	18.14	7.26	0.60	36.36	1.92	1.91	1.94	0.14	0.10	1.54	0.24	2.38	28.44		
49		碳酸盐岩	I	0.06	0.81	0.06	42.61	7.9	0.27	0.27	0.05	0.05	0.33	0.05	0.77	41.58		
50	咩 30	玄武岩	III 火成岩类	47.31	14.50	3.00	7.66	3.11	13.33	3.50	0.32	0.16	0.12	0.09	5.57	0.31	T _f	
51	马 23	玄武岩	III	49.12	19.72	2.12	1.44	3.03	9.65	1.65	0.42	1.82	0.17	0.03	10.02	0.38		
52	他 7	玄武岩	III	44.61	17.45	2.94	0.13	7.95	12.82	2.38	0.24	0.10	1.76	0.08	9.57	0.39		
53	都 7	层凝灰岩	III	50.33	14.82	1.59	4.26	6.22	4.58	6.32	0.25	0.19	2.12	2.08	5.13	2.00		
54	滇猴 3	玄武岩	III	46.20	15.18	2.57	9.60	7.66	4.01	3.79	0.34	0.19	0.53	2.59	4.02	2.72	Cz	
55	卡房三转弯	玄武岩	III	42.00	13.72	2.70	7.20	11.57	2.86	10.57	0.39	0.10	1.97	1.87	5.60	0.5	T _g	
56	卡房 CK68-26	玄武岩	III	43.24	12.70	2.70	7.50	14.25	1.07	10.33	0.38	0.10	1.97	1.69	3.48	0.5		
57	卡房 CK26	玄武岩	III	44.18	13.63	3.25	6.10	15.28	0.92	8.44	0.49	0.07	3.60	1.92	2.22	0.5		
58	卡房 b ₁₀₀ 坑	玄武岩	III	42.94	13.54	3.30	6.60	11.69	0.30	12.59	0.44	0.11	3.10	2.10	2.21	0.5		
59	卡房新山	玄武岩	III	44.18	13.82	3.30	8.30	11.99	0.18	10.22	0.38	0.13	3.65	1.42	1.86	0.5		
60	卡房 CK17	玄武岩	III	42.16	13.12	2.4	8.13	13.03	0.55	10.40	0.32	0.06	4.10	1.17	3.23	0.5		
61	卡房 CK68-32	玄武岩	III	38.78	13.25	3.25	6.10	15.83	1.28	11.26	0.37	0.09	3.10	0.90	4.99	0.5		
62	卡房	玄武岩	III	42.58	13.34	3.03	7.12	13.68	0.72	10.54	0.40	0.09	3.25	1.53	3.00	0.5		
63	松树脚	玄武岩	III	42.84	13.81	2.73	9.09	8.97	6.62	8.78	0.44	0.20	1.58	1.60	3.41	0.5		
64	[65]	大洋型玄武岩	III	58.23	15.49	0.90	6.05	3.85	2.86	4.78	0.30	0.19	2.58	3.10	1.00	0.51		
65	世界平均	大洋型玄武岩	III	49.58	17.13	1.51	11.75	7.21	2.02	6.84	0.17	0.17	2.75	0.18	0.69	0.5		
66	世界平均	玄武岩	III	49.14	16.57	1.00	9.88	3.98	3.65	6.68	0.84	0.30	3.39	2.57	2.00	0.5		
67	世界平均	正常拉斑玄武岩	III	50.83	14.07	2.03	10.42	6.34	2.88	9.06	0.23	0.18	0.82	2.23	0.91	0.5		
68	[65]	火山沉积壳层	III	45.50	14.46	1.09	14.03	5.27	3.20	4.15	0.16	0.25	1.02	2.00	2.67	6.08		
69	戴里	辉绿岩	III' 侵入岩类	50.48	15.34	1.45	8.94	5.79	3.84	7.78	0.25	0.20	0.97	3.07	1.89	0.5		
70	峨山	花岗岩	III'	71.6	14.27	0.33	0.61	0.93	0.40	2.51	0.151	0.03	4.09	3.15	1.9	0.52	T _f	
71	薄竹山	花岗岩	III'	73.53	13.63	0.04	0.47	0.26	0.90	0.33	0.153	0.06	4.36	3.32	1.26	0.51		
72	马松	花岗岩	III'	72.00	13.90	0.25	1.61	0.49	0.37	1.97	0.13	0.03	4.93	3.36	0.85	0.50		
73	老君山	花岗岩	III'	74.75	12.10	0.10	0.31	0.53	1.05	1.33	0.06	0	4.29	2.66	0.11	0.49		

* 注: [65]表示引自《岩石分类命名与鉴定》。Cz表示新生代,以下同。

T_2f_3 泥质灰岩夹大理岩、钙质页岩。厚133米。

T_2f_2 千枚状页岩。厚31米。

T_2f_1 上部为灰、灰黑色石灰岩,向下变为灰色白云岩夹石灰岩、含锰灰岩、锰矿层。厚236米。

矿区含锰岩系总厚为852.30米,含锰层位有上、下两个主矿层(T_2f_4 、 T_2f_5),又再分为七个分层。

2、粉砂质泥岩—锰建造:分布范围较广,主要分布于砚山、建水、石屏、丘北、弥勒、开远等地。以砚山斗南为代表,岩性组成见图2。矿区含锰岩系平均厚度650米。法郎组地层细分为六个岩性段、十二个亚段。含锰矿层较多,但主矿层只有上、下两个($T_2f_4^1$ 、 $T_2f_5^1$)。

3、硅质岩—锰建造:出露面积较小,以个旧倘甸为代表,岩性组成由上至下为:

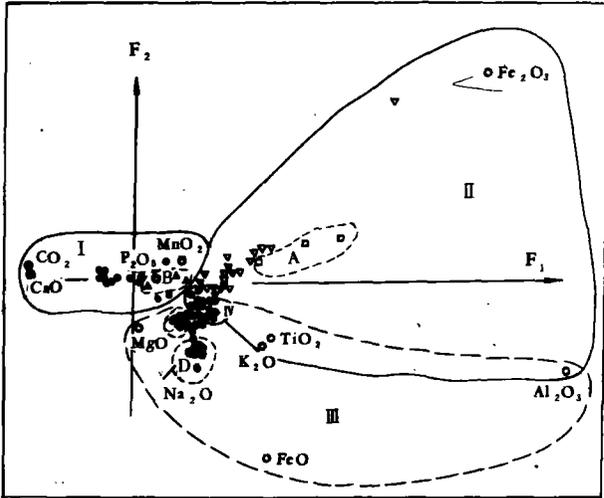
- (4)、薄层灰岩。厚>20米。
- (3)、含放射虫硅质岩。厚3米。
- (2)、锰矿层。厚3米。
- (1)、含放射虫硅质岩。厚3米。

系	统	组	段	代号	柱状图	厚度(M)	岩性描述	
三 叠 系	一统	乌格组	下段	T_2n_1		190	粉砂质泥岩与泥质粉砂岩相间互层,风化后呈黄色。	
			六段	T_2f_6		110	上部为深灰色粉砂质泥岩,薄层状、层理发育。下部为深灰色钙质粉砂岩夹泥质粉砂岩、薄层状、微细层理。	
	中 法 郎 组	上 含 矿 段	法 郎 组	上含	T_2f_4		115	顶部8-15m为薄层状、透镜状砂质灰岩,中下部为泥质粉砂岩,粉砂质泥岩夹不纯石灰岩。深灰色、薄层状。底部为0.1-2.02米白石英砂岩。
					T_2f_3		60	以泥质粉砂岩为主,由粉砂岩,砂质灰岩,含锰灰岩和锰矿层组成,底部局部地方中厚层状石英砂岩。
					T_2f_4		45	深灰色、中厚层粉砂岩,顶部为一层石灰岩与 T_2f_3 分界,含微量锰质,底部石英砂岩与 T_2f_6 分界。
					T_2f_4		40	泥质粉砂岩与粉砂质泥岩互层,灰色、薄层状、波状及交错层理极为发育。
		下 含 矿 段	法 郎 组		T_2f_4		37	粉砂质岩间夹泥质粉砂岩,深灰色、薄-中厚层状,夹2-13层含锰碎屑灰岩,风化后为黑色锰质土。
					T_2f_4		34	层纹状钙质粉砂岩。
					T_2f_4		23	泥质粉砂岩,粉砂质泥岩夹锰矿层。
		紫 色 层 段	法 郎 组		T_2f_3		26	疙瘩状灰岩间夹泥岩,泥红色,薄-中厚层。
					T_2f_1		28	紫红色泥岩夹泥质粉砂岩。中厚层状。
					T_2f_2		132	灰绿色泥岩。
统	个 旧 组	一段	T_2f_1		1	砾石粘土层。		
			T_2g		不详	浅灰、灰色中厚或厚层状石灰岩、层理发育。		

图2 斗南锰矿地层柱状图

Fig. 2. Columnar section of Dounan Mn-mine

三、含锰建造的地球化学特征



标有氧化物符号者为变量点，其余点为样品点

图3 样品对应分析的 F_1 — F_2 因子点聚图

(标有氧化物符号者为变量点，其余点为样品点)

Fig. 3. Cluster plot of F_1 — F_2 corresponding factor analysis

(图4)，而与泥岩类的差别较大，反映出锰矿与碳酸盐岩，特别是泥质碳酸盐岩的沉积环境相同。

一般泥岩的 $Sr/Ba = 0.52$, $Rb/K = 0.0054$, 该区泥岩的上述比值大都较低, $Sr/Ba = 0.20$ (平均值), $Rb/K = 0.0051$ (平均值), 即法郎组泥岩的 K 、 Ba 含量相对较高。

(二) 成矿元素特征

锰矿石的磷含量一般不大于 0.2%，属于低磷优质锰矿石。除铁锰矿石的 T_{Mn} 与磷具反相关关系以外，其余锰矿石的 T_{Mn} 与磷具正相关关系(图5、6)。

锰矿石中 Co 、 Ni 、 Ba 、 Sr 、 Zn 、 Tl 等富集程度较高，个别样品中硼较富($B = 360ppm$)。大多数锰矿石的 Ni/Co 值 < 1 或约等于 1。该区碳酸盐岩的 Ni/Co 为 1.58~5.4，而含锰灰岩的 $Ni/Co < 1$ 或近于 1 (0.53~1.06)。

锰矿石的 T_{Mn} 与 K_2O 、 TiO_2 具正相关关系，而与 SiO_2 及 TFe 具反相关关系(图7)。

(三) 稀土元素特征

(一) 微量元素特征

选取 37 件锰矿石、岩石样品 (每件样品取 21 种微量元素测试结果)，作 Q 型聚类分析 (表 2, 图 4)。当距离系数 (欧氏距离) 取 4.43 时，可将样品组合分为六大类：

A 类：锰矿石和含锰泥质灰岩类；
B 类：层凝灰岩和灰岩类；
C 类：锰矿、碳酸盐岩、玄武岩类；
D 类：锰矿、超基性岩、铁质泥岩类；

E 类：粘土类；

F 类：泥岩、板岩及粘土类。

引人注目的是，锰矿与含泥质碳酸盐岩、火山岩的微量元素成分相似

微量元素表

表 2

Table 2. Chemical analysis of micro-elements

岩 性	层位 或 时代	样 品 数	微 量 元 素 (ppm)																				
			Au	Ag	As	Sb	Bi	Hg	Rb	B	Ga	Cr	V	Sn	W	Mo	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Ba	Sr
锰 矿	Cz	4	0.027	0.223	67.74	23.05	0.24	0.97	22	18.5	5.2	21	110	1	13.80	37.0	358	283	67	92	1965	374	773
		3	0.036	0.111	62.91	12.40	0.22	0.29	22	122.5	5.0	23	103	1	14.94	10.0	795	811	15	15	888	350	747
含锰灰岩	T _f	2	0.002	0.33	32.97	3.77	0.66	0.21	41.5	37.5	8.3	35	270	2	1.97	7.5	81	52	73	32	510	145	362
灰 岩		3	0.001	0.046	8.43	0.85	0.38	0.01	14	17.2	5.7	26	54	1.1	1.41	1.19	9	22	27	17	26	61	820
灰 岩	T _g	2	0.001	0.026	6.94	1.27	0.23	0.05	2.5	2.2	21.5	15	35	1.3	4.48	1.24	5	16	12	35	28	16	1070
碳酸盐岩	世界 平均		0.005	0.05	1	0.2	0.01	0.04	3	20	4	11	20	0.5	0.6	0.4	0.1	20	4	9	20	10	610
深海碳酸盐岩			0.005	0.05	1	0.15	0.01	0.05	10	55	13	11	20	0.5	0.5	3	0.7	30	30	9	35	190	2000
泥 岩	T _f	7	0.002	0.062	28.63	2.41	0.78	0.04	162	96	25	244	226	14	8.88	2.96	24	81	62	32	93	403	81
页 岩	世界平均		0.005	0.07	13	1.5	0.01	0.4	140	100	19	90	130	6	1.8	2.6	19	68	45	20	95	580	300
粉砂岩	T _f	1	0.001	0.050	3.47	0.66	0.17	0.04	39	5.9	25.5	360	340	7.4	17.12	3.16	72	340	120	10	170	72	3
玄武岩		2	0.002	0.060	13.34	1.09	0.31	0.03	3.85	5.6	21.5	184	280	3.8	7.7	3.15	97	211	62	21	965	36	31
超基性岩	世界平均		0.006	0.06	1	0.1	0.001	0.05	0.2	3	1.5	1690	40	0.5	0.17	0.3	150	2000	10	1	5.0	0.1	1
层状灰岩	T _f	1	0.001	0.088	13.70	1.80	0.92	0.04	118	100	2.7	38	170	3.8	3.10	4.92	18	34	28	50	51	370	38
板岩及片岩	Ptkn	4	0.001	0.058	13.23	2.85	0.57	0.02	157	96	26	144	160	7.9	1.12	1.49	33	101	32	23	144	610	68
		2	0.037	0.29	679.3	130.3	17.35	2.55	79	375	45	130	545	10.5	97.6	12.1	39	58	255	1250	385	99	89
粘 土	Q	1	0.015	0.33	38.35	5.98	1.64	1.23	140	56	35	54	290	14.0	3.5	5.0	37	80	74	72	140	250	72
		(涂和费)	0.005	0.11	13	1	0.01	0.5	110	330	20	90	120	1.5	5	27	74	225	250	80	165	2300	180

稀土分量表

表 3

Table 3. REE content in different rocks

岩石及矿 石名称	层 位	样 品 数	稀 土 分 量 (ppm)														Σ REE (ppm)	Eu/Σ REE (%)	La/Yb	Eu/Eu*	Ce/Ce*	
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						Y
锰结核	Cz	4	146	463	31	115	30	8	43	4.28	26.5	3.5	10.2	1.33	9	1.33	84.9	977.04	0.82	16.22	0.76	1.48
泥 岩	T _f	8	88.85	135	19.2	77	10.4	2.62	10.4	1.65	8.08	1.9	3.9	0.78	5.6	0.71	52	418.09	0.63	15.87	0.84	0.70
板岩及片岩	Ptkn	6	77	144	14.8	66	9.5	2.1	8.2	1.38	7.4	1.65	4.2	0.77	4.0	0.66	45	386.66	0.54	19.25	0.78	0.90
粘 土	Q	3	90	124	15	54	7.7	1.8	5.2	1.35	5	1	3.9	0.69	5.1	0.52	33.5	348.76	0.52	17.65	0.90	0.69
玄武岩	T _f	2	42	70	9.6	42	7.5	1.98	7.95	0.97	6.8	1.5	3.7	0.65	2.35	0.49	42	239.49	0.83	17.87	0.86	0.76
次生氧化锰矿	Cz	5	29.7	37	7.4	35	7.0	1.94	10.2	1.41	9.6	1.73	4.3	0.68	3.6	0.48	56	206.04	0.94	8.25	0.78	0.55
含锰灰岩	T _f	2	17.5	37.8	4.7	16.8	3.7	1.15	3.9	0.46	3.1	0.63	1.8	0.36	1.0	0.20	21	114.1	1.01	17.5	1.02	0.92
原生锰矿		2	8.8	25	2.3	7.0	1.9	0.32	2.0	0.44	2.28	0.52	0.98	0.22	1.1	0.14	20	73	0.44	8	0.55	1.23
灰 岩		3	6.06	14	1.9	6.9	1.4	0.51	1.39	0.18	1.28	0.25	0.68	0.12	0.50	0.08	7.53	42.78	1.19	12.12	0.82	0.84
	T _g	2	2.3	3.2	0.44	1.6	0.29	0.08	0.33	0.05	0.24	0.06	0.18	0.02	0.17	0.03	2.3	11.29	0.71	13.53	0.87	0.67

岩石、矿石样品是按地区、岩类、矿石类型,从区域地层划分对比实测剖面中选出。依据分析结果(表 3),反映出岩石、矿石的 REE 具有如下特征:

1、La/Yb 和 Σ REE

该区岩石同一些球粒陨石和沉积岩相比 La/Yb 较高,反映出 LREE 富集的趋势(表 4)。

各类岩石、矿石中的 Σ REE 变化较大,含量由高到低依次为: 锰结核、泥岩、昆阳群变质岩、玄武岩、次生氧化锰、含锰灰岩、原生锰矿、法郎组灰岩、个旧组灰岩等。从数值上看,个旧组 (T_{2g}) 灰岩的 Σ REE 低于较新地层法郎组灰岩的 Σ REE, 该区法郎组泥岩的 Σ REE 高于较老的昆阳群板岩,次生锰矿的 Σ REE 高于原生锰矿。

样品的 La/Yb 与 Σ REE 之间不存在明显的相应增减关系,以这两个量做直角坐标相关图(图 8),玄武岩样品落入玄武岩区(介于大陆拉斑玄武岩与碱性玄武岩的过渡部位),而碳酸盐岩、泥岩(部分昆阳群变质岩样品)样品,有些落入沉积岩区,有些落入玄武岩区,体现出沉积岩石的掺合型沉积特点。

2、稀土元素图式特征

样品的 REE 含量用球粒陨石 REE 平均丰度(哈斯金, 1966)标准化作出图式,不同地点的单个样品,相同岩石类型、矿石类型的图式均基本相似,均具有左侧斜率大, LREE 富集的特点。从平均 REE 图式看(图 9),碳酸盐岩的图式,依地层的老→新关系,图式位置相应表现为

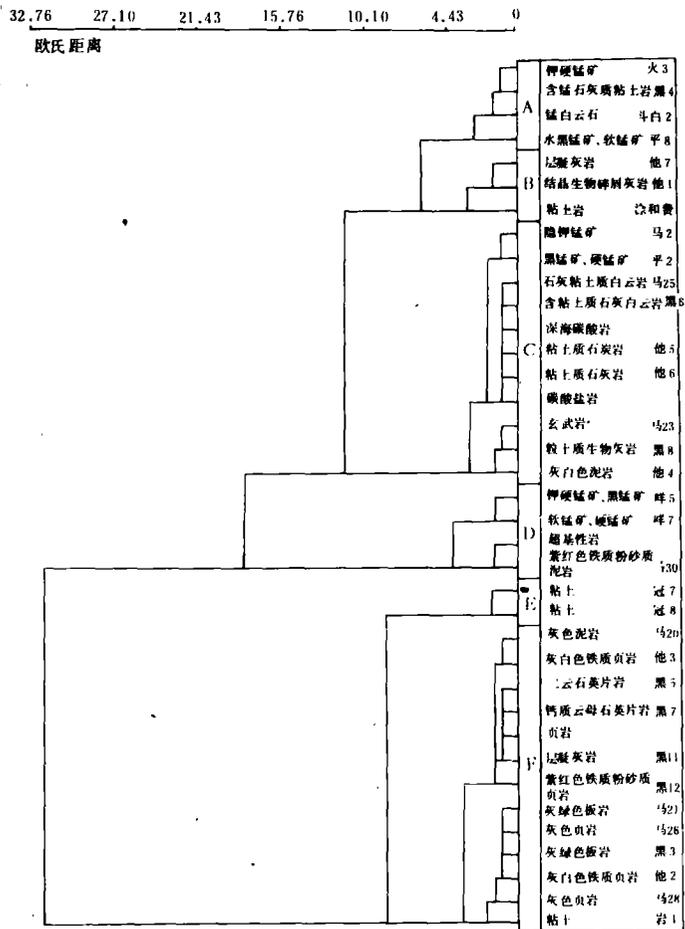


图 4 矿石、岩石(微量元素)样品聚类分析(Q型)
Fig. 4. Group analysis of micro elements of rock samples (Q type)

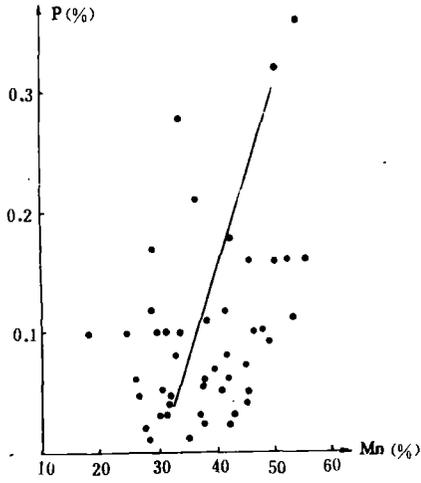


图 5 富锰矿石的 TMn—P 相关图
Fig. 5. Tmn-P correlation plot of rich Mn-ore

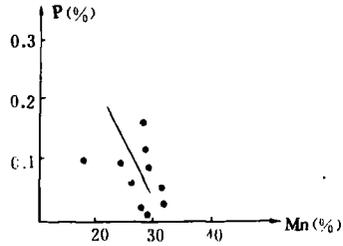


图 6 铁锰矿石的 TMn—P 相关图
Fig. 6. TMn-P correlation plot of Mn—Fe ore

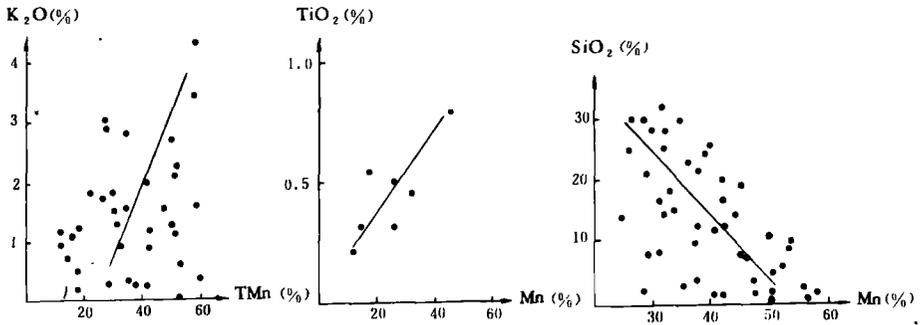


图 7 锰与化学成分相关图
Fig. 7. Correlation plot of Mn and K₂O、TiO₂、SiO₂

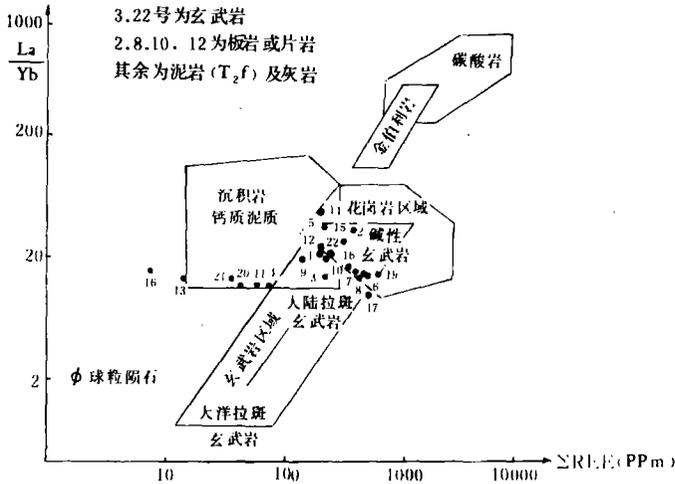


图8 地球岩石的(La/Yb)-REE含量图解⁽¹⁾
 (据《国外地质参考资料》稀土元素地球化学专辑(20))
 Fig. 8. La/Yb—REE plot of rocks of the Earth

由低→高，即法郎组灰岩高于个旧组灰岩，含锰灰岩高于法郎组灰岩；法郎组泥岩与昆阳群板岩（及片岩）的图式相似，但泥岩的图式位置高；次生氧化锰矿及锰结核比原生锰矿的图式位置高。上述说明稀土可作为地层时代的信息。同ΣREE变化特征一致，按照岩石、矿石类型划分，图式位置由高→低，依次为锰结核、泥岩（T₂f）、变质岩、玄武岩（T₂f）、次生锰矿、含锰灰岩、原生锰矿、法郎组灰岩（T₂f）、个旧组灰岩（T₂g）。

该区火山岩的稀土配分图式和大陆（次大陆）玄武岩相似，由 $\frac{\sum La - Eu}{\sum Gd - Lu + Y}$ 计算（马爬岭的样品

为 2.25，他期的样品为 3.02）分类，属大陆型拉斑玄武岩，特点是 Eu、Ce 亏损，LREE 富集。多数岩石、矿石样品具有 Eu、Ce 负异常，这与一般岩石的特点相吻合。锰结核的 Ce 正异常是由于风化淋滤型锰结核富集 Ce 的结果。法郎组灰岩及含锰灰岩的 Eu 正异常是由于其地层上部有火山岩的混染，导致碳酸盐矿物重结晶，从而富集 Eu。

3. 稀土元素与某些元素的关系

岩石中一些痕量元素和主元素与ΣREE有一定关系(图10), Rb, Ga, Co, Ni, Ba, Al₂O₃, K₂O 随ΣREE增大, 含量逐渐增高; CaO + MgO 随ΣREE增大, 含量相应减小, 而 Sr 不具相关关系。锰矿石的ΣREE与 Rb, Co, Ni, Ba, K₂O 具

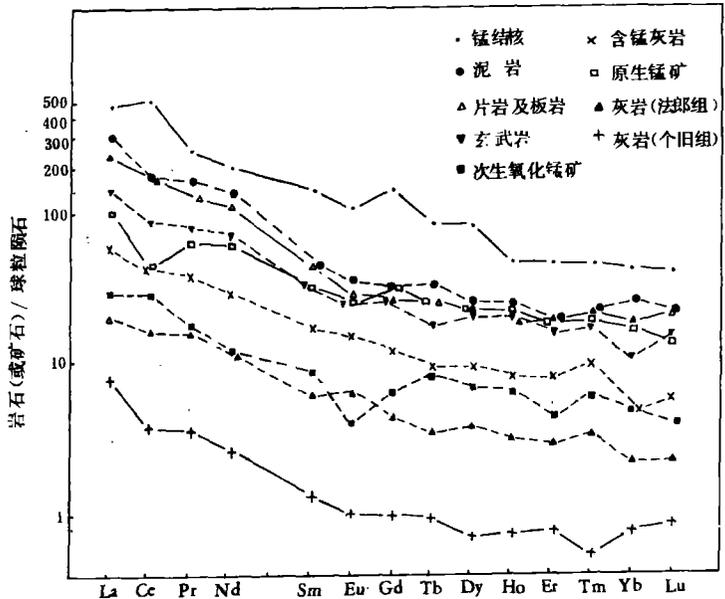


图9 滇东南地区岩石、矿石稀土元素配分模式对比图
 Fig. 9. REE pattern of Mn-ores and rocks in the Southeast Yunnan province.

正相关关系,而与 Sr 反相关(图 11)。上述事实,体现了岩石、矿石对稀土的吸附具有相关性, CaO+MgO 与 Σ REE 负相关是因为碳酸盐岩越近乎纯灰岩,REE 含量越低。

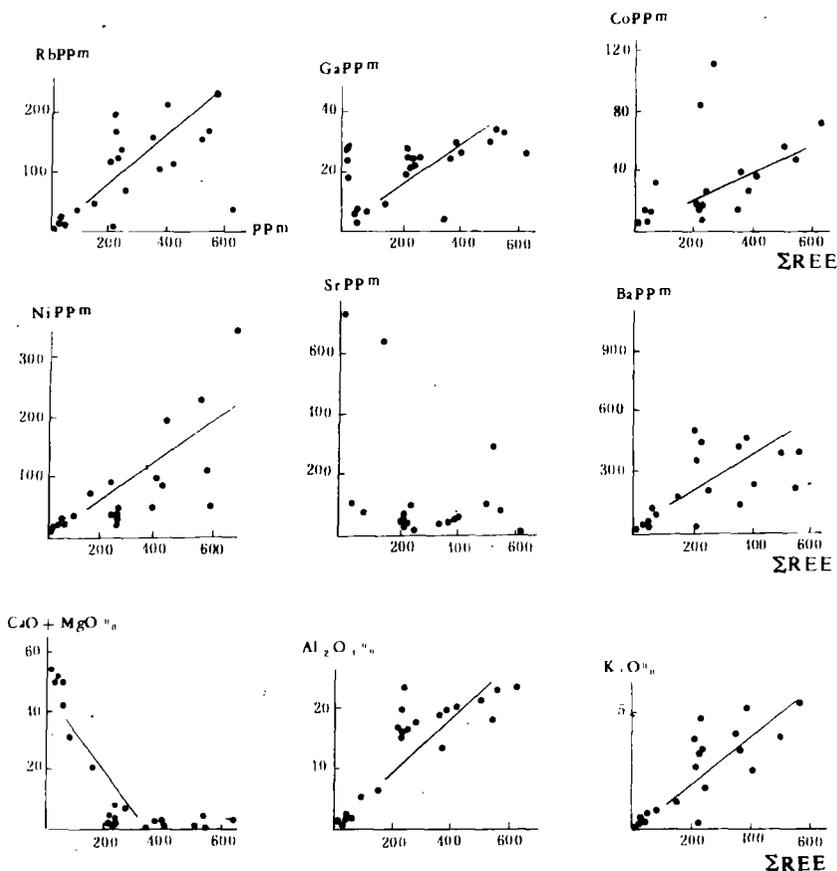


图 10 岩石稀土元素总量与微量元素或主元素相关图

Fig. 10. Correlation of total REE, major and trace element of rocks.

法郎组锰矿分布于图的下方富镧或富钇族稀土的区域,锰结核(及风化淋滤氧化锰)分布于图的左上方的贫镧富铈族稀土区。

这些变化特征,清晰地反映出这些物质之间的成因关系,即中三叠世法郎组灰岩,个旧组灰岩、法郎组泥岩及锰结核的稀土有同源关系;而法郎组含锰灰岩、法郎组锰矿、玄武岩的稀土有同源关系。

5、稀土元素在岩石、矿石中的演化趋势

我们选取 52 个沉积岩、火山岩、锰矿石等样品,作对应分析(并经 Q 型聚类分析进行了验证,从略),均反映了一致的演化趋势。

图 14 中的第一主因子 F_1 占公因子总方差的 61.1%,它以 Ce、La 为主导, F_1 由右向左由

4、 Σ Ce/ Σ Y 和 Eu/ Σ REE 比值变化特征

我们以 Σ Ce/ Σ Y, Eu/ Σ REE (Σ Ce 为 La—Eu, Σ Y 为 Gd—Lu+Y, Σ REE 为 La—Lu+Y) 为纵横座标作图(图 12、13),同时引用其它作者所发表的球粒陨石、大洋型沉积壳层、洋壳、大洋玄武岩壳层、大洋型火山沉积壳层、太平洋深海粘土、大陆型沉积壳层的有关资料(图 12)。从图 12 可以看出,中三叠世法郎组含锰灰岩及玄武岩,分布于图的右下方富镧富钇族稀土的区域,其余沉积岩均分布于图的左上方相对贫镧富铈族稀土区。从图 13 可以看出,中三叠世

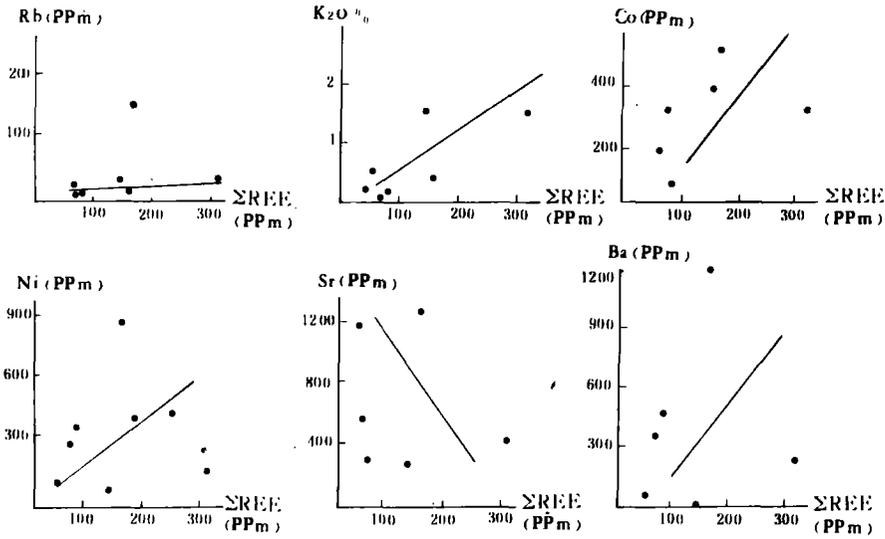


图 11 锰矿石 Σ REE 与其它元素和微量元素关系

Fig. 11. Correlation plot of Σ REE and other element in Mn-ore.

球粒陨石及沉积岩 REE 平均丰度的 La/Yb 值表

表 4

Table 4. La/Yb Values of REE abundance of chondrite and sedimentary rocks

名称	资料来源	La/Yb	名称	资料来源	La/Yb
球粒	维诺格拉多夫 1962	1.50	俄罗斯地台粘土	里诺夫 1967	13.08
陨石	哈斯金 1966	1.50	北美页岩组合	哈斯金 1976	10.32
平均	赫尔曼 1971	1.68	澳大利亚后太古代沉积岩	南斯, 泰勒 1976	13.57
里德 球粒陨石	益田等 1973	1.52	云南中三迭世法郎组沉积岩	本文	14.00

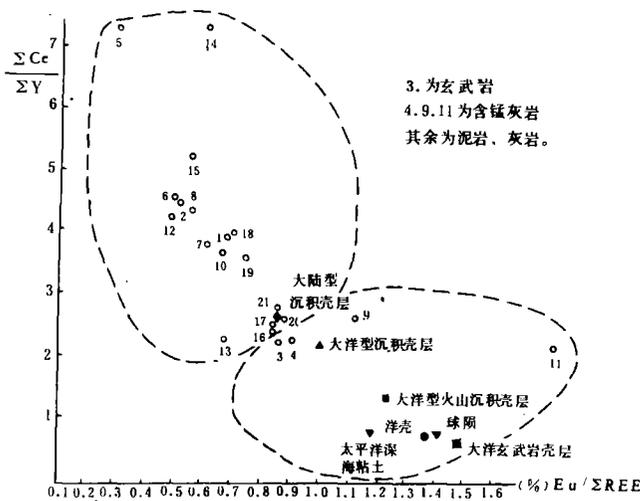


图 12 滇东南区岩石样品的 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 、 $Eu/\Sigma REE$ 比值变化特征^[2]

Fig. 12. Distribution characterization of $\Sigma Ce/\Sigma Y$ and $Eu/\Sigma REE$ of rock samples in the Southeast, YunNan province.

点是轻稀土富集, 不含锰矿。

IV 区: 位于图的右上端, 典型现代沉积区, 全是锰结核样品, 特别是 Ce 等轻稀土富集。

由此可知, 中三迭世锰矿石的稀土成分与火山岩、碳酸盐岩的稀土成份相似。

6、稳定同位素特征

据云南的马爬岭、平台及苏联的阿达苏依斯克地区^[3] 铅同位素样品的测定成果(表 5、图 15), 两个地区样品的铅同位素比有些位于 0 等时线右侧, 所以我们称之为异常铅。由图 16 作进一步分析, 发现异常铅具有如下特征: 在一个既定地区铅同位素比随样品变化, 而且 Pb^{206}/Pb^{204} 与 Pb^{207}/Pb^{204} 呈线性关系。从滇东南锰矿与可达苏依斯克地区火山沉积锰矿的异常铅线吻合这一点来看, 说明两个锰沉积区具有类似的成因类型。

氧碳同位素特征(表 6)表明, 该区的含锰碳酸盐岩为沉积岩石类, 属海相碳酸盐岩。

锰矿石的氧同位素(表 7)特征, 反映出一些锰矿石次生氧化作用较弱, 仍类似于沉积岩石

轻稀土向重稀土依次变化, 第一因子轴为岩性变化轴; 第二主因子 F_2 占公因子总方差的 18.2%, 它以 Ce、Gd、Dy 为主导, 代表了各岩类中轻、重稀土含量的变化。

按照变量和样品聚合的自然趋势, 可划分四个区:

I 区: 位于图的左下端, 以火山岩—锰矿组合为特征。其中主要是锰矿石、玄武岩及层凝灰岩, 且与重稀土密切相关。

II 区: 位于图的中部, 以碳酸盐岩—锰矿石组合为主。

III 区: 位于图的右下端, 以泥岩为主, 并有一些昆阳群变质岩及含凝灰质泥岩、粘土。明显特

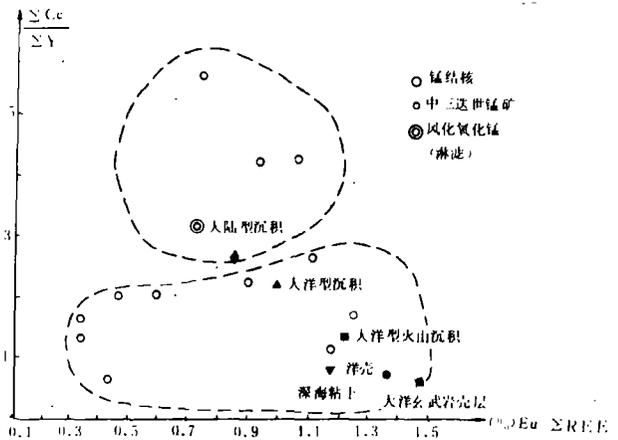


图 13 锰矿石的 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 、 $Eu/\Sigma REE$ 比值变化特征^[2]

Fig. 13. Distribution of $\Sigma Ce/\Sigma Y$ and $Eu/\Sigma REE$ of Mn-ores in Yun nan province.

或基性岩石的氧同位素;有些锰矿石次生氧化作用较强,氧同位素值与大气降水相似。

铅同位素分析成果表

表 5

Table5. Pb-isotopic analysis

编 号	样品名称	采样地点	Pb ²⁰⁶ /Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁷ /Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁸ /Pb ²⁰⁴
1	锰矿石	石屏县马扒岭	19.19	15.73	38.81
2	锰矿石	建水县平台	18.91	15.70	39.06
3	层状锰矿	苏联阿达苏依斯克	18.21	15.47	38.48
4	火山岩	苏联阿达苏依斯克	18.22	15.48	38.41
5	火山岩	苏联阿达苏依斯克	19.06	15.69	39.08

氧碳同位素特征

表 6

Table6. O、C-isotopic data

样品编号	测定矿物	测 定 结 果	
		$\delta^{13}C$, (‰)	$\delta^{18}O$, (‰)
火 10	锰方解石	-1.58	18.53
黄 1	方解石	0.09	24.37
倘 10	锰方解石	-6.34	19.22
斗白 2	锰白云岩	-6.09	25.64
沉积环境		海相碳酸盐或海相有机物	沉积岩石类

氧同位素测定结果

表 7

Table7. O-isotopic data

样品编号	样品名称	样品位置	测定对象	测定结果	
				$\delta^{18}O$, (‰)	
平 2	条带状矿石	建水平台	MnO ₂	0.04	大气降水
皇 3	薄层状锰矿石	弥勒皇粮田	MnO ₂	8.62	沉积岩石
斗白 2	褐锰矿	斗南白姑	Mn ₂ O ₃	6.96	基性岩石
岩 3	块状锰矿石	蒙自岩子脚	MnO ₂	2.39	大气降水
蒲 5	块状锰矿石	砚山蒲草	MnO ₂	5.22	基性岩石
马 9	条带状锰矿	石屏马扒岭	MnO ₂	2.70	大气降水
红 9	结晶粒状锰矿	丘北红石岩	MnO ₂	-3.94	
倘 11	块状锰矿石	个旧倘甸	MnO ₂	-3.85	

四、含锰建造的沉积构造环境

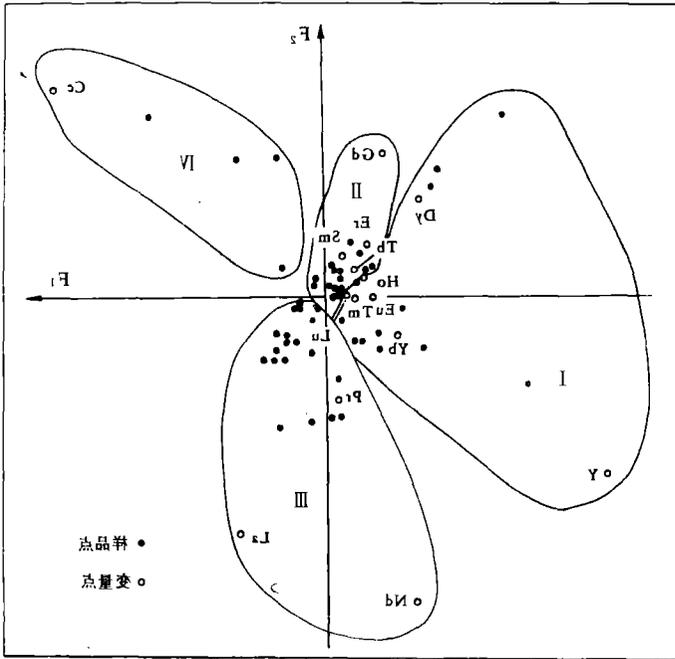


图 14 岩石、矿石样品对应分析的 F_1 、 F_2 因子点聚图
 Fig. 14. Corresponding factor analysis plot of samples of rocks and ores.

(一) 沉积环境特征

该区碳酸盐岩除较纯石灰岩外,还有少量的泥质和碳酸盐掺合的过渡类型(图 17)。

该区泥岩出露面积较大,据 Garrels 和 Mackenzie 的 $(Na_2O + CaO) / K_2O$ 对数值对 SiO_2/Al_2O_3 对数值图解(图 18, 19),无论与一般沉积岩或现代沉积物相比,均显示该区泥岩具有掺合——过渡类型沉积。

总之,说明该区在中三叠世时是一个原始动荡、不稳定的沉积环境。

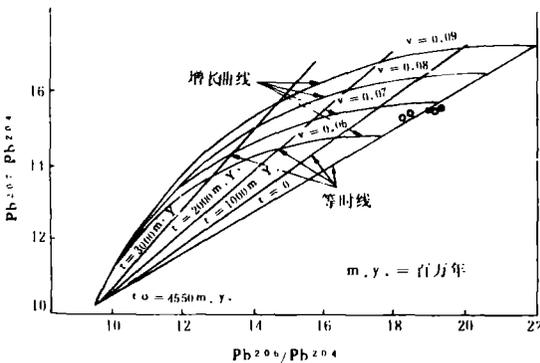


图 15 铅同位素比的理论增长曲线与等时线^(*)

$$V = U^{235}/Pb^{204}$$

Fig. 15. Theoretical increase curves and isochrons of Pb-isotopes.

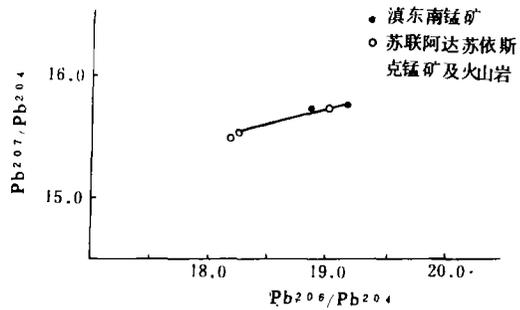


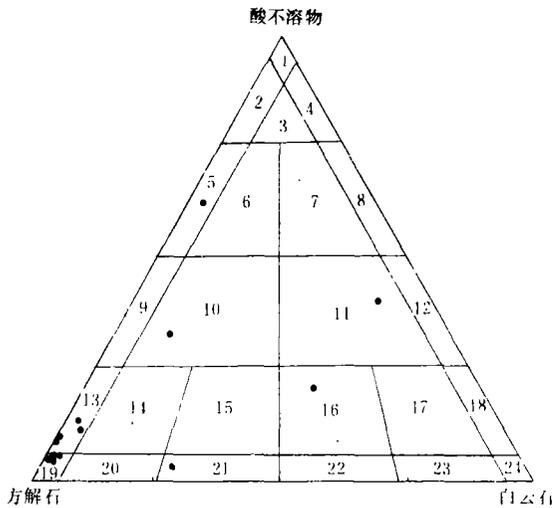
图 16 异常铅线^(*)

Fig. 16. Abnormal Pb — line

(二) 构造环境特征

该区中三迭世(地台活化期)的火成岩多分布于地台边缘断陷海槽中,依据岩石薄片鉴定资料(镜下观察火山岩的造岩矿物有长石、辉石、石英、橄榄石等;次生矿物有绿帘石、绿泥石等,斑晶成分有辉石、长石、橄榄石等,并有凝灰质成分^[2])和样品的化学分析结果投图(图 20. 21),该区的火成岩应定名为玄武岩,其中大部分样品为碱性玄武岩,少数为亚碱性玄武岩,据图 22 判知亚碱性玄武岩为拉斑玄武岩。

以火山岩的 $\text{Log} (3_{25} \times 100)$ 与 $\text{Log} \tau [3_{25} = (K_2O + Na_2O)' / (SiO_2 - 25), \tau = (Al_2O_3 - Na_2O) / TiO_2]$ 关系可知(图 23),岩石多为非活动带(稳定区)火山岩,少量为造山带火山岩及混合型。运用板块构造分区法(图 24),可知多数玄武岩为大陆玄武岩,其余一些为大洋底玄武岩和大洋岛式玄武岩。由上可知,火山岩所处的区域主要是:由大陆型转化为陆间型^[6]裂谷区域(地台活化区),类似于红海裂谷。



- 5 区: 石灰质粘土岩(黑 4)
- 10 区: 白云粘土质石灰岩(都 10)
- 11 区: 石灰粘土质白云岩(马 25)
- 13 区: 含粘土质石灰岩(咩 221 他 5、他 6)黑 8
- 16 区: 含粘土质石灰白云岩(黑 6)
- 19 区: 石灰岩(咩 28、咩 29、咩 23、蚂 1、倘 18)
- 21 区: 白云质石灰岩(他 1)

图 17 碳酸盐成分分类命名图

(据《岩石分类命名与鉴定》辽宁地矿局)

Fig. 17. Classification plot of carbonate rocks.

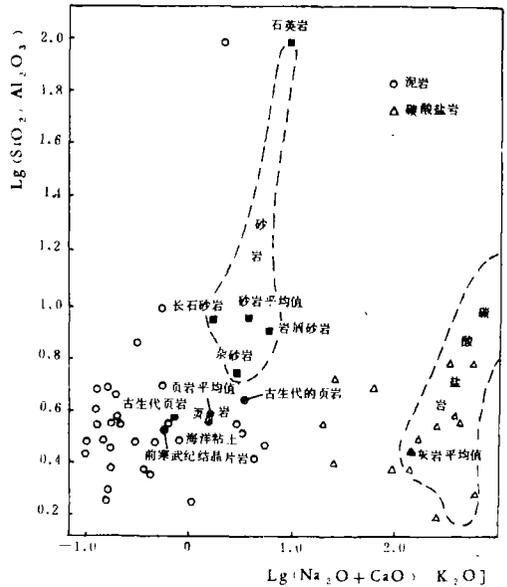


图 18 滇东南地区沉积岩和一般沉积岩化学成分对比图(据 Garrels 和 Mackenzie)

Fig. 18. Plot showing chemical composition comparison between Sedimentary rocks and general sedimentary rocks, southeast Yunnan province.

从印支期一燕山期,该区火山活动强烈,印支期主要为基性火山喷发,少量酸性岩浆喷溢及侵入;燕山期主要为酸性岩浆侵入^[7]。并表现出岩浆演化的完整系列(从超基性、基性~中性~酸性依次产出)。该区的火成岩与典型的张裂性火成岩套相比具有如下特征:

1、分异指数的频率分布与典型的张裂性火成岩套一致,具双峰酸—基性分布(图 25)。

2、在 A—F—M 图解中,投影点并未集中或呈 45°方向集中,而是分散分布,这与典型张裂性火成岩套相一致(图 26)。

五、结 论

1、按照该区含锰建造的岩石组合类型和岩石常量元素化学特征判定,该区中三叠世法郎组主要是一套成熟度比较低,分异中等的岩石组合类型,反映该区在中三叠世时期原始沉积环境的不稳定性。

2、火山岩的地球化学特征表明该区中生代火山岩主要为玄武岩类,而且多数玄武岩为大陆—陆间裂谷玄武岩。该区的火成岩与典型的张裂性火成岩套一致。

3、锰矿的 T_{Mn} 与 K_2O 、 TiO_2 具正相关关系, K_2O 、 B 、 Ba 、 Co 、 Tl 等在原生沉积锰矿中偏高,以及稀土元素、铅同位素特征等都说明成矿与深源热液活动有关。

4、依据含锰建造中岩石和矿石微量元素聚类分析和稀土元素的对应分析结果,锰矿石与火山岩、不纯的碳酸盐岩关系密切。

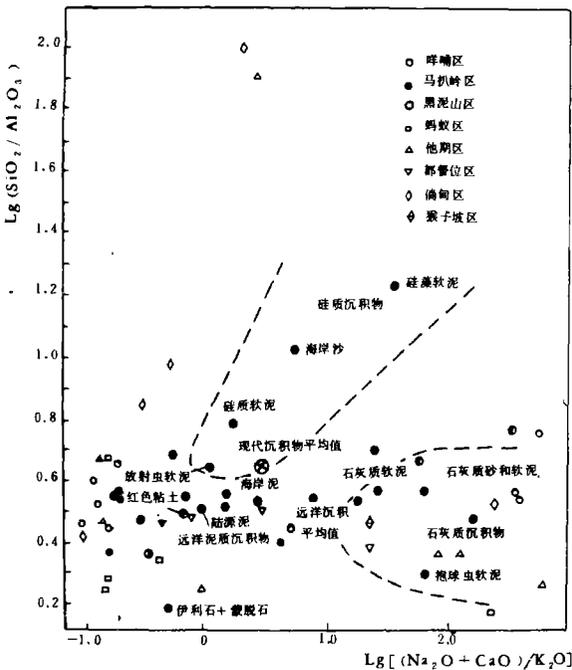


图 19 滇东南地区沉积岩和现代沉积物化学成分对比图(据 Garrels 和 Mackenaie)

ig. 19. plot showing comparison between chemical composition of sedimentary rocks and modern sediments.

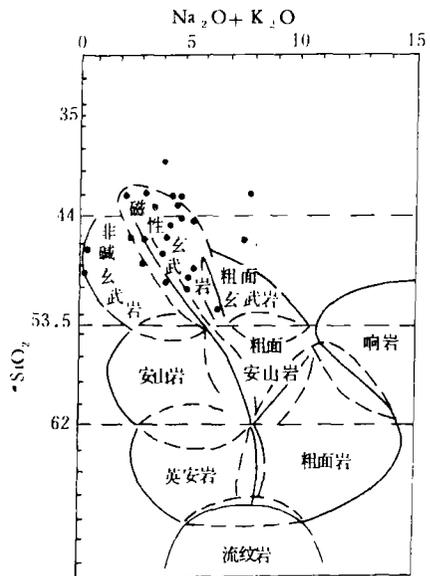


图 20 普通火山岩化学分类图示(据 Middlemost, 1980 年)

Fig. 20. Plot showing classification of volcanic rocks.

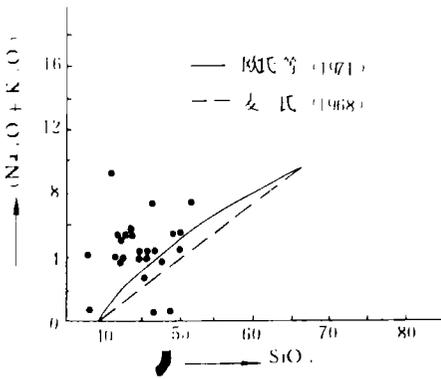


图 21 火山岩碱度系列划分

Fig. 21. Plot Showing alkalinity series of volcanic rocks.

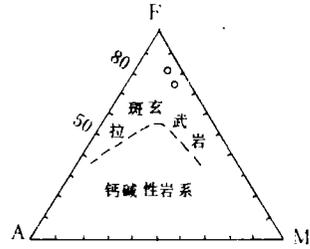


图 22 火山岩 A—M—F 图

(麦克唐纳 1968 年)

Fig. 22. A—M—F plot of volcanic rocks.

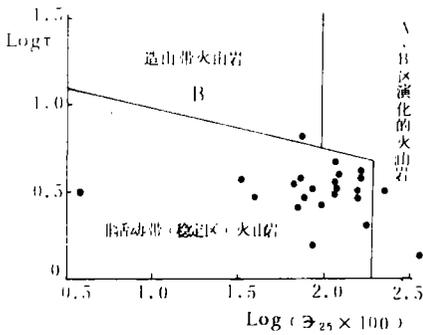


图 23 火山岩 Log r 与 Log (Σ₂₅ × 100) 关系图

(Loffer, 1979 年)

Fig. 23. Log plot of Volcanic rocks.

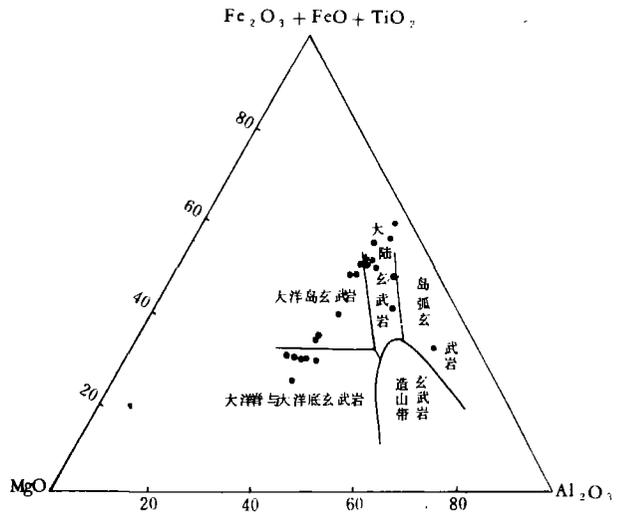


图 24 板块构造分区图

(据 Pearce, 1977 年)

Fig. 24. Plate tectonic divisions.

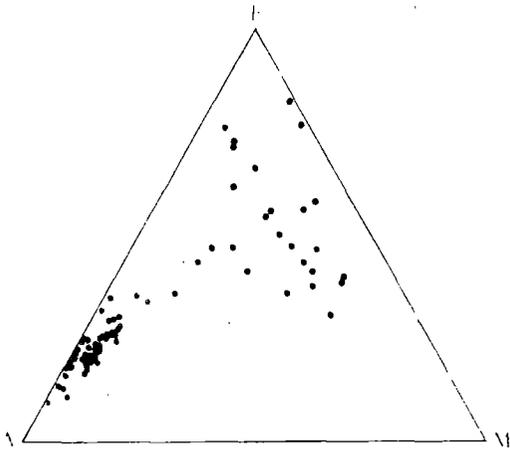


图 25 分异指数频率分布图

(据李连生, 1985 年)

注: 样品选自自采样品及参考文献 [1]

Fig. 25. Differential index frequency distribution plot.

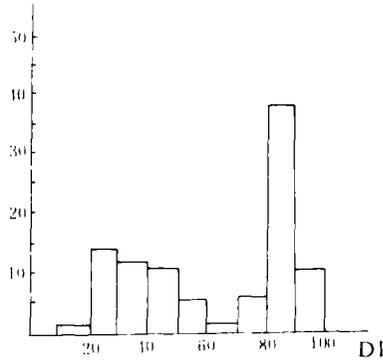


图 26 A—F—M 图解

(据麦克唐纳, 1968 年)

Fig. 26. A—F—M plot.

参考文献

- [1] 汪璧忠, 内蒙古中部早中元古代沉积岩中的稀土元素地球化学, 《天津地质调查所所报》(2) 1984 年, 67—79
- [2] 王贤觉等, 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究, 《地球化学》, (1) 1982 年, 56—65
- [3] Попов, В. Ю., Вулканогенно осадочные месторождения, Л. ПЗЛ, «Недра», 1979 年
- [4] D·约克 R·M·法夸尔 《地质年龄与地质年代学》, 98—100
- [5] 吕宝善, 云南个旧双竹锡—铜多金属矿床的地质特征及成矿规律, 《地质找矿论丛》, 2 (3) 1987, 40—48
- [6] 许志琴, 谈谈裂谷, 《地质论评》, (3) 1980, 260—264
- [7] 李树基等, 《个旧锡矿地质》, 冶金工业出版社, 1984

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE Mn-BEARING-FALANG FORMATION IN THE SOUTHEAST YUNNAN PROVINCE

Liu Renfu Tian Baokun

Shi Zhizhen Hao Ruizi Lu Hongchen

Abstract

This paper presents the research on the rock assemblage, petrochemistry microelements, REE and stable isotopes. The results imply that the high-quality Mn-ore in the Southeast Yunnan province was formed in the rifting environment during platform activation. The ore-forming materials derived from the deep-sourced hydrothermal fluid.