

桃江式碳酸锰矿床成因探讨

祝 寿 泉

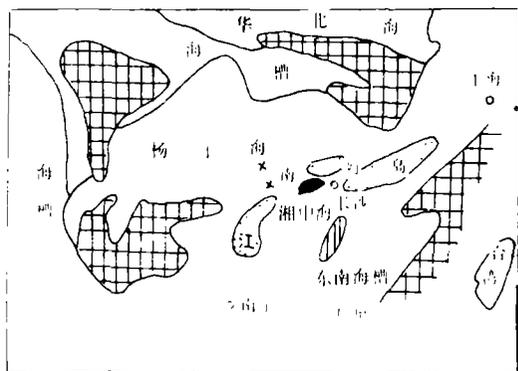
(中南冶金地质研究所)

提 要 桃江式锰矿分布于湖南中部桃江、益阳、安化、宁乡县境内,含矿层位为中奥陶统磨刀溪组,为低磷优质碳酸锰矿床。典型矿床有桃江响涛源锰矿床。它是一种受江南岛群与湘赣交界的水下隆起控制的非补偿边缘海中沉积的矿床。本文对桃江式锰矿形成的岩相古地理环境、矿床地质特征、地球化学特征及矿床成因作简单探讨。

关键词 桃江式碳酸锰矿床 成因

1 沉积环境

中奥陶世的沉积在湖南分布较广泛。由于沉积区大地构造性质的不同,反映出各沉积区的古地理景观也不相同,造成了不同类型的沉积环境,从西北向东南依次有地台型的沉积(扬子海),过渡型沉积(湘中海)和地槽型沉积(东南海槽(图1)。



图例说明: 1. 占陆 2. 湘赣交界处水下隆起 3. 锰矿分布区 4. 锰矿化点

图1 湘中及邻区中奥陶世岩相古地理略图 (底图据王鸿祯,1985;赖才根等,1982)

Fig. 1 The lithofacies - paleogeographic sketch map of Middle Ordovician of Hunan Province and adjoining area

扬子海。以武陵山为东南界的整个湘西北部属扬子海。基本上全是碳酸盐类沉积,主要岩石类型有泥晶灰岩、瘤状灰岩、泥质泥晶灰岩、含泥质泥晶灰岩、含生物屑泥晶灰岩、含生物屑泥质灰岩。岩石中所含的主要生物类型有:头足、腹足、三叶虫。重要的沉积构造有波状层理,透镜状层理,瘤状构造,层面具龟裂构造,这些特征说明该区沉积环境,为波浪作用较强,水体很浅,循环良好,盐度基本正常,属台地边缘浅滩相沉积。

东南海槽。位于茶陵、永兴、桂阳和江永一线东南,与广东、广西、江西相接构成北北东向的海槽。沉积的岩石颜色主要为黑色及灰绿色。下部为薄层硅质岩、硅质板岩夹碳质板岩,普遍发育水平微细层理,代表宁静的深水沉积。中上

部为砂质绢云母板岩、泥质粉砂岩、石英杂砂岩、亚长石石英杂砂岩夹薄层硅质岩，具块状层理、粒级递变层理及水平层理，代表一套复理石及类复理石建造。生物全部为笔石。

湘中海。介于扬子海与东南海槽之间。胡乐期沉积物主要为灰绿、灰黑至黑色，岩石类型为页岩、硅质页岩及薄层硅质岩等。磨刀溪期沉积了一套细粒碎屑岩夹碳酸盐岩。

值得指出的是：中奥陶世以前，湘中地区物源始终是从扬子海内部自西北向东南单物源搬运。中奥陶世以后，本区不仅接受扬子海搬运的物质，而且还接受来自华夏古陆方向的陆源物质，具双向物源区。

2 矿床地质特征

桃江式锰矿位于扬子地台与华南褶皱系过渡带，江南台背斜中段南缘，桃江—宁乡复式向斜北侧。矿区构造以近东西向的褶皱断裂为主。含锰岩系为一套浅海相黑色页岩、碳酸盐岩及粘土岩，厚度8~35米。

磨刀溪组有两个含锰段(图2)，下含锰段位于磨刀溪组下部，上含锰段位于磨刀溪组中部，上下含锰段相距0~8米。上含锰段不稳定，在矿区唯有磨刀溪和黑油洞两地区有出露，在地层走向上常与下含锰段合并。下含锰段一般由4~8个单层组成(单层厚10cm左右)，最长达二十多层(单层厚1至12cm)，与黑色含锰页岩呈互层。矿体长11000米，宽1800~3000米，厚0.3~6.84米，一般0.5~1.2米。

2.1 碳酸锰矿的沉积构造

研究区位于上扬子碳酸盐台地东南缘。从锰矿层原生沉积构造，反映本区具有陆棚沉积特点。

在南石冲和木鱼山矿区，条带状碳酸锰矿中夹有一至二层薄的同生砾屑碳酸锰矿石，呈肉红色、灰白色和灰黑色，砾径0.5×1cm至3×10cm。砾石多半有一定磨蚀，呈长扁形，比较均一，也见有大小混杂者，呈无序分布，其长径有的平行于层面，有的斜交和近垂直于层面分布，伴生有同生滑动褶皱构造。在砾屑分布地层中，底界稍有侵蚀，顶界平坦。这种组合层序主要反映产生碎屑流的古斜坡坡度缓，上斜坡未固结或半固结的锰软灰泥沉积物，在陆棚边缘同生断层或风暴浪的

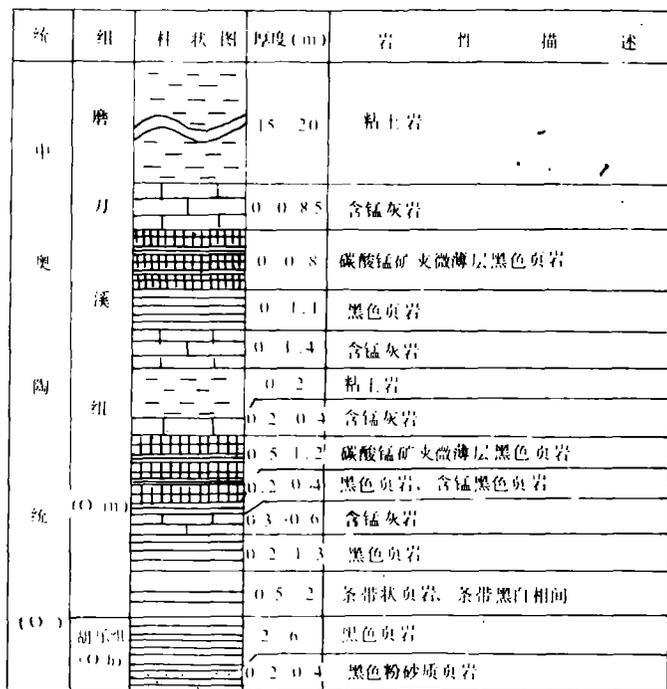


图2 桃江锰矿中奥陶统地层综合柱状图

Fig. 2 Columnar section of the stratigraphy of Middle Ordovician in Taojiang manganese mine

触发诱导下,产生重力滑塌,流动而成。

斑点状碳酸锰矿石,由钙菱锰矿和菱锰矿组成,盆屑结构。野外肉眼可见,具麻点状,初看似鲕粒,在镜下观察,一般粒小于2mm,多呈球状,变椭球状及具塑性变形边的各种不规则状,大小不等,分选较差的碎屑颗粒。岩屑的成分与周围胶结物成分基本相同。呈不规则块状,和向内凹的长椭圆的碎屑,可能是在搬运中互相挤压,或是和介壳一起经浪流破碎,在较为安静的环境中与基质一起沉积而形成的。显示这种锰矿石形成环境可能为一个海盆。

从锰矿石砾屑和盆屑结构及中—薄层水平层理、条带、条纹及毫米纹层发育等构造特征,反映本区锰矿形成于陆棚边缘盆地相区。

据刘宝璋今年3月在成都《现代成锰理论讲座》介绍,中国南方震旦系到志留纪碳酸盐台地是在海平面主体下降期形成的。

2.2 黑色页岩

黑色页岩颜色深,常具微细水平层理,富含笔石。组成矿物主要为伊利石,其次为少量绿泥石、黄铁矿、绢云母、钙菱锰矿、菱锰矿、方解石、玉髓和石英等。

本区黑色页岩与碳酸锰矿呈互层关系,从剖面上(图2)看,表现在黑色页岩消逝,碳酸锰就出现。就是在锰矿层中,黑色页岩也与矿层呈互层,一般几层,最长达十几层之多,其单层厚1至几厘米。黑色页岩含锰丰度值高。据范德廉1987年统计湘、赣、浙寒武纪黑色岩系含锰31ppm,我们在桃江锰矿层底板或夹层中采取的黑色页岩分析,含锰7100ppm,后者是前者229倍。

湘中黑色页岩的成因,据饶雪峰研究形成于扬子板块中江南列岛之南的弧后边缘相对浅水区,属还原环境,海侵时开始出现,海退时则消逝。

2.3 生物标志

碳酸锰矿物主要为钙菱锰矿和少量菱锰矿。锰矿层中不含笔石,主要产藻类、介形虫、三叶虫屑、头足类屑,海绵骨针。矿层中的生物碎屑磨圆度好,与上扬子海生物相同。生物最多的是藻类,尤其蓝藻和绿藻最丰富,形态多样,在镜下鉴定蓝绿藻类常呈藻凝块、藻丝、藻斑、核形石、藻鲕、藻包鞘等。据镜下观察结合化学分析,发现锰矿与藻类生物具有十分密切的关系,蓝绿藻化石的多寡与锰矿品位间存在一个正相关关系。即藻类生物越多,钙菱锰矿也越多,锰矿石品位越高。在平面上或剖面上凡是贫矿段,蓝绿藻化石就较为稀少,在无藻类生物的地段,变为含锰灰岩和泥晶灰岩,锰矿体也就尖灭了。

黑色页岩中产丰富的笔石,其它生物未见。

碳酸锰中的生物群亲扬子海的特征,黑色页岩中的生物群亲东南海槽的特征。

3 地球化学特征

通过对碳酸锰矿石微量元素分析,Sr/Ba的比值在0.55~0.70之间,低于海相沉积物中Sr/Ba(>1)比值,接近淡水相沉积物中Sr/Ba比值。对锰矿层内夹层黑色页岩中硼含量测定,并用亚当斯(1965)经验公式:

$$Y = 0.0977X - 7.043$$

式中 Y——水体盐度(‰)

X——相当硼含量

计算出当时水体盐度介于12~21‰之间(表1)。现代正常海水的盐度为35‰。可见本区在中奥陶世时,为淡化海水,存在着大量的淡水或雨水渗入。

表1 磨刀溪组黑色页岩中硼含量及水体盐度

Table 1 Boron content in black shale of Modaoxi Formation and calculated water salinity

样号	岩性	B(ppm)	K ₂ O(%)	B 相当(ppm)*	水体盐度(‰)
T ₁	黑色页岩	67	3.81	196	12
T ₂₋₅	黑色页岩	66	3.10	292	21
T ₄₋₆	黑色页岩	72	3.46	256	18
T ₅	黑色页岩	44	2.62	273	20
T ₇₋₂	黑色页岩	58	2.98	273	20

表2 Fe³⁺、Fe²⁺比值

Table 2 Fe³⁺、Fe²⁺ ratio

样品号	岩性	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
T ₇	碳酸锰矿石	0.59	3.16	0.19
T ₃₋₅	碳酸锰矿石	1.00	2.40	0.42
T ₁₋₈	碳酸锰矿石	0.96	1.42	0.68

本区碳酸锰矿石的 Fe³⁺、Fe²⁺ 比值列于表2中,一般认为 Fe²⁺ > Fe³⁺, Fe³⁺/Fe²⁺ < 1:2 为还原环境。胡伯良等(1965)研究认为 C/P > 25 时为还原环境。从表中的数据可以看出, Fe²⁺ 为 1.42~3.16, Fe³⁺ 为 0.59~1.00, Fe³⁺ 均小于 Fe²⁺。Fe³⁺/Fe²⁺ 比值变化于 0.19~0.68 之间,再结合锰矿石中 C/P 比值在 25 左右分析,推测本区早期成岩作用阶段存在一个还原的环境。

4. 锰矿成因

4.1 成矿物质来源

桃江式锰矿的物质来源,一直争议很大。其原因有二种:一是中奥陶世时,矿区离古陆远,周围一带无古陆存在,古陆直接提供物质的可能性不大;二是中奥陶世湘中地区没有大规模火山活动,所以成矿物质来源于海底火山喷发的可能性也较小。从目前掌握的资料,结合区域岩相古地理分析,笔者认为本区成矿锰元素主要来自扬子海中“残留锰源”。

在湘西北龙山、桑植、永顺、石门及湖北襄樊等地区,从下奥陶统大湾组,经中奥陶统牯牛潭组,直到宝塔组均有锰矿点(化)产出。湖北襄樊东津锰矿点产于牯牛潭组,牯牛潭组下部为瘤状灰岩,中部是生物碎屑灰岩,上部泥质生物碎屑灰岩夹含铁鲕状灰岩组成,厚15~50米。菱锰矿体产于中部生物碎屑灰岩中,矿体长380米,宽80米,厚2.81米,呈透镜状,与生物碎屑灰岩呈渐变过渡关系,矿层与围岩无明显界线。湖南龙山县恒窄锰矿点,矿体产于宝塔组龟裂纹层

灰岩中,呈扁豆状或鸡窝状,最长60米,最短4~5米,厚0.6~0.8米,品位较富,为低磷优质锰矿石。上述锰矿点物质主要来自古陆。大别古陆蓝片岩带中锰铝榴石含 MnO 22.20~30.37%,阳起石含1.25%,青铝闪石含0.74%。康滇古陆上变质岩系,含 MnO 0.10~0.44%。

一般认为,在有利成矿沉积盆地的构造背景条件下,锰矿的富集过程与一定 pH、Eh 和比较安静的环境有关。从图3可以推出,在常温—低温的热液条件下,在 pH—Eh 图上, $pH < 5, Eh > -0.1$ 时, Mn^{2+} 具有一定的稳定范围。也就是说,在适合上述条件的地球化学场中,锰元素在溶液中不易沉淀,形成含锰浓度较高的溶液。

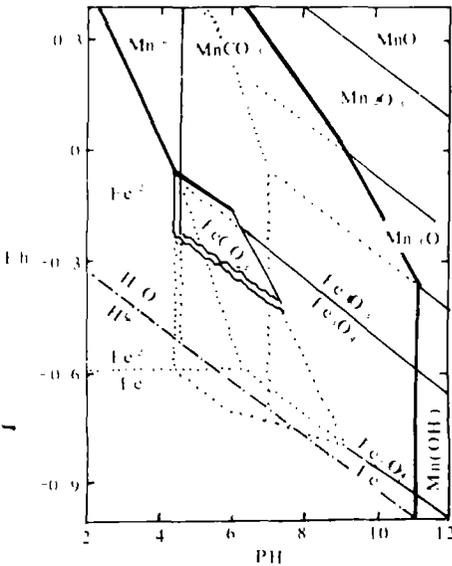
本区形成“残留锰源”与 pH 和动荡环境有关。锰碳酸盐形成单就 pH 值来说,一般大于8.5,当 pH 值为9时,最有利于锰元素沉积。扬子碳酸盐台地水浅,浅水中 pH 值一般在7.5~8.5之间变化,所以在上扬子海从 O_1 至 O_2 近20~30Ma 漫长的地质时间内,广大地区锰矿化普遍都有显示,而无工业矿床产出,说明碳酸盐台地由康滇古陆和大别古陆上分化搬运来的锰质,因沉积环境不适合而没有完全沉淀下来,大量的锰质残留在台地凹处。湘西北大湾组为紫红色薄至中层瘤状泥灰岩、泥质灰岩夹灰绿色瘤状泥灰岩及少许生物碎屑灰岩组成。牯牛潭组为紫红、灰绿色中至厚层瘤状灰岩、泥质灰岩或瘤状泥灰岩。宝塔组岩性为一套灰黄、

灰绿、浅紫、赭灰色厚层状或薄层状至中厚层状龟裂纹灰岩组成,在龙山、大庸一带夹中至薄层状瘤状灰岩或泥灰岩。从大湾组到宝塔组地层中瘤状层的存在,反映了当时扬子海广阔、动荡、无障碍,不利于锰沉积。

综上所述,推测从早奥陶世晚期到中奥陶世,在扬子海龙山—大庸—襄樊一带,存在着一个“残留锰源”区。

4.2 古气候条件

通过碳酸盐岩氧同位素(按爱泼斯坦公式计算)和锶(按增田,1975)含量进行介质的古



说明:表示100℃,600大气压。细线表示 Mn—C—H₂O 体系,粗线表示 Fe—C—H₂O 体系。Mn 和 Fe 的活动率,0.01克分子/升,CO₂的压力约10气压。虚线表示 C—CO₂分界位置,线下方的 MnCO₃、FeCO₃的范围是准稳定范围
(根据 Bostron 1967年的资料)

图3 Mn—C—H₂O 体系, Fe—C—H₂O 体系的 Eh—pH 图

Fig. 3 Eh—PH diagram of Mn—C—H₂O system and Fe—C—H₂O system

温度计算(表3、表4),结果为14~32℃之间,平均23℃。现代以年平均气温20℃作为温带与热带分界,本区则已接近于热带或亚热带气候。并结合地层中大量黑色含锰碳质页岩和大量藻类生物及有机质的存在,推断锰矿沉积时的古气候属热带或亚热带的炎热潮湿气候。

表3 碳、氧同位素分析数值
Table 3 Carbon and oxygen isotopes

样号	岩性	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\%$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\%$	据 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 计算的古温度 $t(^{\circ}\text{C})$
T8-1	碳酸锰矿	-13.02	-12.69	14.73
T5-9	碳酸锰矿	-8.21	-9.33	14.76
T5-13	碳酸锰矿	-9.84	-16.76	14.75

表4 锶元素含量
Table 4 Strontium contents

地区	岩性	Str(ppm)	t℃	样品数
磨刀溪	含锰碳酸岩	906.67	20.68	12
南坝	含锰碳酸岩	895.00	20.83	4
清坝	含锰碳酸岩	35.30	31.47	1
石洞	含锰碳酸岩	44.30	31.36	1

4.3 锰矿沉积的介质条件

钙菱锰矿中 $\delta^{13}\text{C}$ 为高负值,为-9.33~-16.76‰(表3),据此数据可以认为,钙菱锰矿产出于强还原环境。磨刀溪组锰矿及其围岩都以富含有机质和碳质为特征,黑色页岩中有机碳含量0.62~4.16%(饶雪峰1990),说明锰矿的沉积环境应属还原条件。

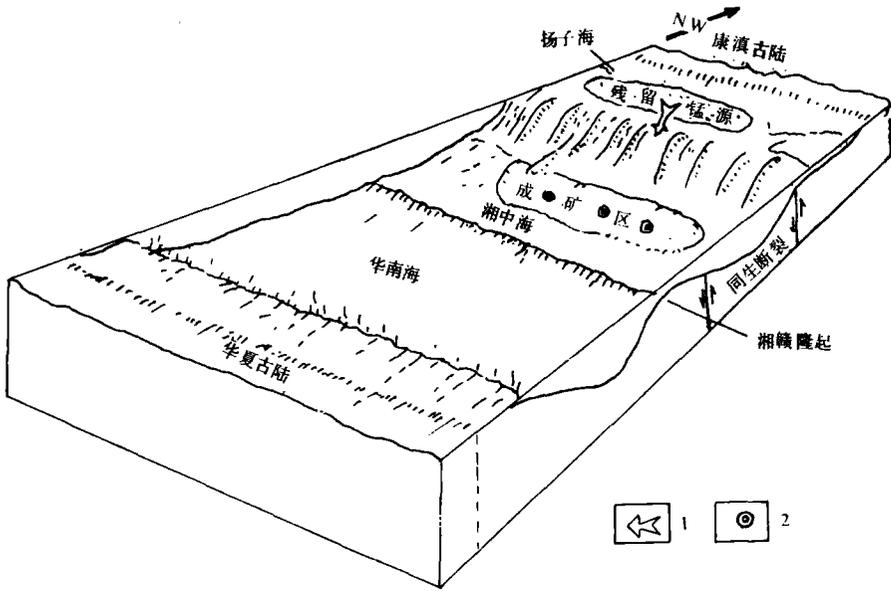
我们在野外对碳酸盐岩、含锰碳酸盐岩和碳酸锰矿层分别进行取样,经分析计算结果表明,pH 值在<8~7之间,一般只有碳酸盐岩或含锰碳酸盐岩沉积;pH 值在8~8.7之间的地区,均有较好的锰矿层产出。可见弱碱性或碱性条件有利于锰矿的沉积。

上述资料表明,钙菱锰矿沉淀需要一个碱性还原环境。

5 锰矿沉积模式

磨刀溪组锰矿沉积在陆棚边缘盆地中(图4),古地理环境和锰质来源控制了锰矿的形成。

中奥陶世扬子区为碳酸盐岩沉积,华南海沉积了一套碎屑岩,海水较深。当华夏古陆风化物质向北西搬运时,本区沉积了一套黑色页岩。当物质从康滇古陆向东南方向搬运时,扬子区的碳酸盐和残留锰源就随之带入本区。此时海盆中蓝藻和绿藻繁生,搬运来的残留锰源一部分



图例说明:1. 成岩锰源搬运方向;2. 藻类

图4 锰矿沉积模式

Fig. 4 Manganese deposit model

被藻类在生命活动过程中吸收作为养料,另一部分锰质则发生无机沉淀。藻类死亡埋藏之后,由于早期成岩和脱水作用,藻体分解,锰质从中活化出来,与孔隙水中 CO_2 结合形成 $MnCO_3$,再沉淀,促使锰质进一步富集,形成锰矿层。因此在靠近江南列岛南缘桃江至宁乡一带沉积了锰矿床。

参考文献

- 1 祝寿泉. 龙头碳酸锰矿床成因探讨. 地质与勘探, 1990, (5): 13~17
- 2 王鸿祯主编. 中国古地理图集, 1985
- 3 赖才根, 等. 中国地层. 地质出版社, 1982: 262~264
- 4 Krumbein W E et al. Microbial geochemistry. Blackwell Scientific publications, 1983

ON THE GENESIS OF THE TAOJIANG TYPE MANGANESE CARBONATE DEPOSIT

Zhai Shouquan

(Zhongnan Metallurgic Institute of Geology)

Abstract

The Taojiang Type manganese deposit is a major high—grade manganese deposit of marine sedimentary type. Source materials were of the Yangtze River Sea. Based on geology of the manganese deposits, chemical Composition of ores and isotopes the deposit is genetically related to algal activity.