

我国含锰沉积岩系地球化学分类及其特征^①

赵庆国

黄金水 朱作山

(河北省东坪矿, 河北省崇礼县, 076350)

(天津地质研究院, 天津市, 300061)

提 要 采用数理统计方法, 将我国各主要成锰时期的 44 个代表性锰矿床含锰岩系, 用元素作为标志进行了相似性度量, 将其分为七种类型; 用马尔可夫链状态转移得出各含锰岩系的沉积序列结构及其相变性。并以岩石矿物及地化方面, 简要阐述了各类岩系的地球化学特征。

关键词 含锰岩系 地球化学特征

我国含锰地层在好几个地质时代都有产出, 含锰岩系也颇复杂。目前尚缺少系统的分类, 作者通过对各地质时代含锰沉积层序、岩石组合以及矿床所处构造-沉积环境的研究和对比, 共选出不同地质时期、具有代表性的 44 个不同类型矿床含锰岩系, 以各个含锰岩系的元素组合为基础, 筛选出 B、K、P、Cu、Pb、Zn、Co、Ba、Sr、Nb、Cr、Zr 等元素为标志, 采用各含锰岩系特征元素“异常值”分级处理, 然后再进行相似性度量分类(图 1), 很明晰地将各含锰岩系分为七种类型。

第一组是以湘潭式和桃江式锰矿为代表的含锰黑色岩系。

这一类含锰岩系主要是早震旦世晚期和中一晚奥陶世的锰碳酸盐类矿床。含锰岩系主要为一套黑色岩系包括纹层状、块状炭质页岩、硅质粘土质页岩夹碳酸盐岩组合。应用马尔可夫链状态转移矩阵得出, 该类岩系的代表性沉积序列结构以单向性为主, 冰碛杂砂岩→黑色页岩→锰碳酸盐岩→黑色页岩→冰碛杂砂岩或黑色页岩→锰碳酸盐岩 $\rightleftharpoons$ 含锰灰岩→黑色页岩。从序列结构可以看出锰碳酸盐岩和含锰灰岩之间相变关系密切。

主要岩矿地化特征:

(1) 锰矿石以普遍具有藻球粒、藻灰结核特征的钙锰碳酸盐类为主。

(2) 微量元素组合为 Cu、V、Ni、Ti、Mb、Ba、P、Zn、Rb 等。且高 C、K, 高 Mn/Fe、V/Ti、CaO/MgO 比值, $K_2O > Na_2O$ 、Ba >> Sr。

(3) 成矿元素 Mn 与 Ti、Nb 相关系数分别为 0.706、0.771 具较强的正相关关系。

(4) 在 R 型聚类和因子分析中, 主要成锰期的 F_2 因子轴元素组合(图 2)为 Nb(0.920)、Ti(0.892)、Mn(0.856)、K(-0.320)、Ga(-0.475)、Rb(-0.672)。表现出 Mn、Ti、Nb 组合与硅铝质陆源元素 Rb、K、Ga 的相斥性。

(5) 锰矿石的 $\Sigma REE <$ 围岩黑色页岩的 ΣREE 。

本类岩系的主导成矿因素可能是藻类生物-化学作用, 成矿过程受藻类生命活动和 Eh-pH

^① 收稿日期: 1997-07-03

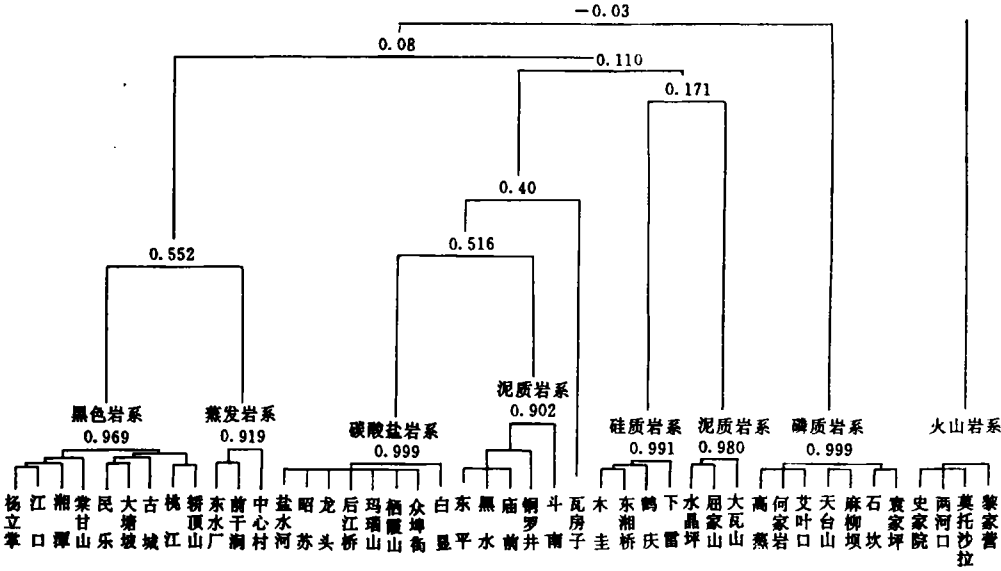


图 1 含锰岩系相似系数谱系图

Fig. 1 Hierarchical plot of Mn-bearing rock sequences

值地球化学障的制约。即从贫氧—缺氧的 Mn-藻水体中富集锰,并在转向较高 Eh-pH 值的盆地边缘,实现锰沉积和成岩成矿。

第二组以东水厂式硼锰矿床为代表的含锰蒸发白云岩系。

该类岩系时代为中元古代锰硼酸盐-锰碳酸盐矿床。含锰岩系为灰黑色,层状、块状炭质泥质-粉砂

质白云岩、白云岩和白云质页岩、白云质粉砂岩组合。该岩系状态转移表现出岩层沉积层序结构为白云岩→白云质砂页岩→锰硼酸盐→锰碳酸盐矿层→含锰白云岩→白云岩。锰(硼)碳酸盐岩和白云质砂页岩间相变密切。

主要岩矿地化特征:

(1)矿石以锰硼酸盐-锰碳酸盐类为主。

(2)微量元素以 B、K 高;Ga、V、Co、Ni 低,且具有很高的 B/Ga 比值(63~83)和很低的 Sr/Ba(0.34)、V/Ti(0.0006)比值。

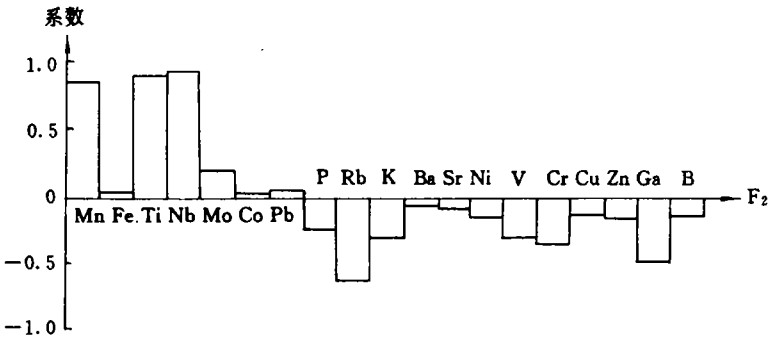


图 2 黑色岩系 F₂ 轴因子载荷分析图解

Fig. 2 F₂ axial factor loading analysis plot of black rock sequences

(3) Mn 与 Ti、Nb、Mo 为正相关关系, 相关系数分别为 0.968、0.869、0.857。Mn 与 B 为弱相关(0.505), 与 K 为负相关关系(-0.648)。

(4) 在 R 型群分析和因子分析(图 3)中, 均显示出成锰轴 F_1 元素组合 Mn(-0.799)、Nb(-0.887)、Ti(-0.879)、Mo(-0.741)、Zn(-0.770)、B(-0.734) 与硅铝质粘土岩中元素 K、Rb、Ga、V 等为负相关关系。

(5) 该类岩系

Σ REE 含量较低。

第三组是以龙头锰矿和白显锰矿为代表的含锰碳酸盐岩系, 主要是晚古生代及中三迭世、中奥陶世的某些锰矿床。含锰岩系主要为一套以碳酸盐岩为主的灰岩、硅质条带灰岩及生物屑灰岩组合; 白云质灰岩、泥灰岩、白云岩组合和赤铁矿灰岩、赤铁岩、灰岩组合。

根据马尔可夫链状态转移得出该类岩系沉积层序结构分别为: 灰岩 $\rightarrow$ 含锰硅质条带灰岩 $\rightarrow$ 锰碳酸盐矿层 $\rightarrow$ 含锰灰岩; 泥灰岩 $\rightarrow$ 白云岩 $\rightarrow$ 含锰碳酸盐岩 $\rightarrow$ 白云岩; 赤铁灰岩 $\rightarrow$ 赤铁岩 $\rightarrow$ 铁、锰碳酸盐矿层 $\rightarrow$ 灰岩。从结构序列看出锰碳酸盐岩和含锰硅质条带灰岩或赤铁灰岩之间相变密切。

主要岩矿地化特征:

(1) 锰矿石通常包括 Mn-Ca 碳酸盐类、Mn-Fe-Ca 碳酸盐类和 Mn-Ca-Mg(Fe)碳酸盐类。

(2) 微量元素突出高 Pb、Sr 含量。

(3) 成矿元素 Mn 与 Ti(0.90)、Nb(0.852)、Ni(0.707)、Cr(0.555)呈正相关关系。

(4) 在 R 型因子分析中, 明显出现二组元素共生组合来源(图 4), 其一是以沉积作用为主的 Mn、Ti、Nb、Ni、Cr、Co、B 等成锰阶段元素组合; 另一组则代表了与层控多金属有关的铁锰碳酸盐作用的(Mn)、Fe、P、Mo、Ni、Co、Cu、Pb、Zn 等元素组合。

(5) 矿石和围岩的 Σ REE 含量比较低, 其中龙头矿区的碳酸锰矿石的配分曲线, 在 LREE 段与海水曲线形态相似。

第四组以铜罗井锰矿和屈家山锰矿为代表的含锰碎屑泥质岩系。

属于此类的含锰岩系主要为晚二迭世和中三迭世及晚元古代的一些锰矿床。岩石以粉砂泥、粘土级为主, 包括紫红色和各种浅色与暗色的泥质岩、灰质泥质岩为主(有时含长英质凝灰质)的组合, 以及受浅变质的钙镁质、铁锰质板岩、千枚岩或少量碳酸盐岩组合。其含锰岩系状态转移沉积层序结构表现在经矿层上下盘为双向性结构: 泥质粉砂岩 $\rightleftharpoons$ 氧化锰矿层(碳酸锰

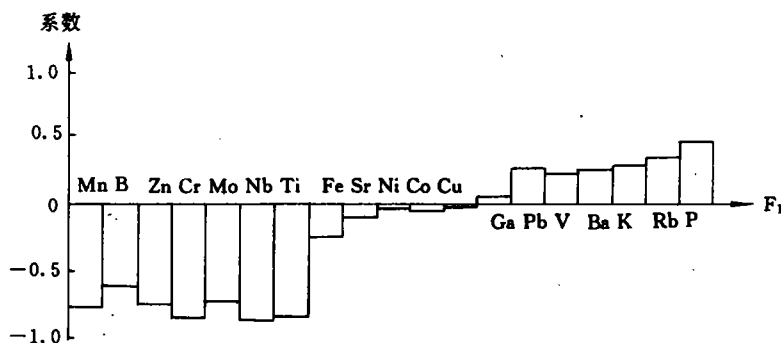


图 3 蒸发岩系 F_1 轴因子载荷分析图解

Fig. 3 F_1 axial factor loading analysis plot of evaporite

矿层)⇌暗紫色(暗绿色)粉砂质泥岩→碳酸盐岩或紫红色~灰绿色灰泥质粉砂岩⇌含锰泥质岩⇌碳酸质低硅氧化锰矿层⇌含锰泥灰岩→紫红色和绿色泥质粉砂岩。从结构序列显示出锰矿层和上、下盘围岩之间相变性密切。

主要岩矿地化特征:

(1)矿石以锰钙碳酸盐类和低硅氧化矿石为主,或以锰铁钙碳酸盐类为主与硅酸锰及含低氧化态锰矿物组合的矿石。

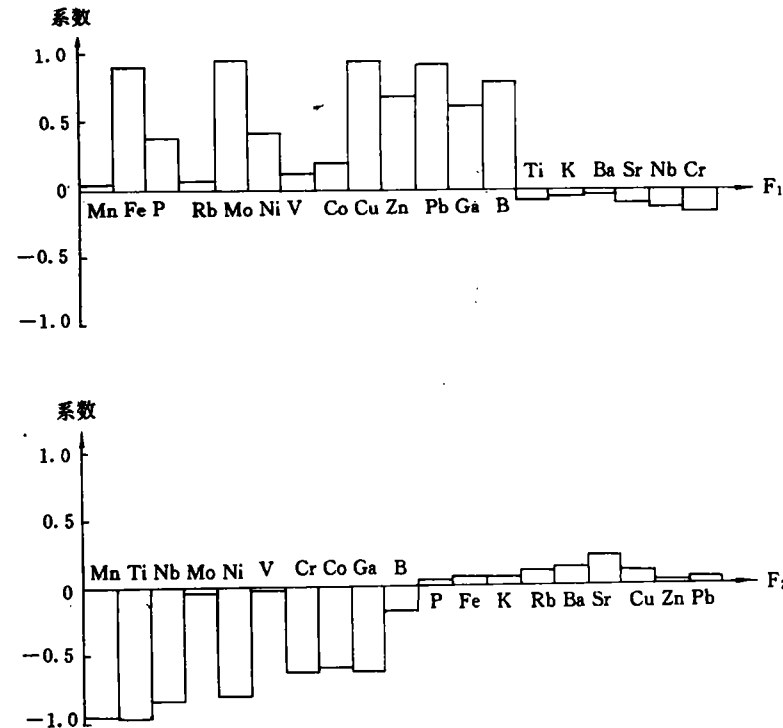


图4 碳酸盐岩系 F_1 、 F_2 轴因子载荷分析图解

Fig. 4 F_1 , F_2 axial factor loading analysis plot of carbonatite

(2)微量元素基本反映出 Co、Nb、Sr、Ti、Te 组合,但不同时代的矿床差别较大。例如:中三迭世斗南矿区,高 B、Ti、Nb,低 K、Rb、Ga、V、 $B/Ga > 10 \sim 20$, V/Ti 为 0.005;而瓦房子锰矿区为高 B、Co, $B/Ga > 6$, $Co/Ni > 8$, V/Ti 为 0.008。这也是在谱系图中出现两组泥质岩系相似性偏小的原因。

(3)在 R 型因子分析中(图 5), F_1 轴显示出 Mn 与 Mo、Co、Pb、Cu、Zn 等密切共生组合; F_2 轴则显示出以 Mn 与 Ba、B 等正常沉积的成因组合。前者代表了以屈家山锰矿为代

表的远火山沉积型锰矿床特征,后者代表了以铜罗井锰矿床沉积型的特征。

(4)在 REE 特征方面,一类是矿石的 ΣREE 含量($36.90 \times 10^{-6} \sim 94.37 \times 10^{-6}$)低于其围岩灰泥质粉砂岩的 ΣREE 含量($134.31 \times 10^{-6} \sim 159.31 \times 10^{-6}$),其配分曲线形态与北美页岩相似;另一类是 ΣREE 含量在矿石和围岩中都很高,且矿石 $\Sigma REE >$ 围岩 ΣREE 。

第五组以下雷锰矿和鹤庆锰矿床为代表的含锰硅质岩系。

主要是一些晚泥盆世和早二迭世晚期以及三迭世锰矿床。

本类含锰岩系包括以薄层状、条带状硅质泥灰岩、硅质灰岩、泥灰硅质岩为主的岩石组合,和以薄层状硅质岩-硅质页岩夹灰岩、硅泥质砂页岩组合。含锰岩系代表性沉积序列结构表现

为单向性的硅质灰岩、硅泥质岩→锰碳酸盐岩→含锰泥质岩、硅质灰岩。含锰岩系稳定,相变性小。

主要岩矿地化特点:

(1)以含锰钙碳酸盐矿石为主,兼有丰富多样的锰硅酸盐和低价态锰氧化物组成的硅酸盐-氧化物-碳酸锰矿石。

(2)微量元素以(Fe)、Zn、Ni、Ba、Ti、Mo、Nb、Co、B、Pb组合;其中一类为高Ba,低Sr/Ba、V/Ti比值;另一类为高Zn、Sr>Ba。

(3)Mn与Nb、Zn、Mo、Cr呈正相关关系,相关系数分别为0.868、0.704、0.630、0.570,而与Ti、K呈负相关性。

(4)在R型因子分析中,锰表现出两组元素组合(图6),其中之一是以

Mn、Ti、Nb、Mo、V、Cr、Zn、Pb、B组合;另一组是以Te、Ba、P、V和-Mn、-Rb、-Ti、-Nb等组合。前者代表了以鹤庆锰矿床为代表的含锰岩系特征,后者则代表了下雷锰矿床的含锰岩系特征。

(5)硅质岩的 Σ REE稍低于矿石的 Σ REE含量。鹤庆锰矿石的球粒陨石标准化曲线有强烈的Ce亏损。

该类含锰岩系中的矿床主导成矿因素,可能是高热流区盆地底部循环(渗流)的热水系统,通过喷口向盆地提供成矿物质。

第六组以高燕锰矿、天台山锰矿床为代表有含锰磷质岩系。

该岩系主要为中—晚元古代、寒武世的锰磷、磷锰矿床。岩系以磷质岩、白云岩-硅质白云岩为主的组合,和磷质岩、泥硅质锰碳酸盐岩-黑色砂页岩为主的组合。岩系沉积层序结构表现为单向性为主的黑色页岩→磷块岩→碳酸锰矿层→黑色页岩或硅质白云质灰岩→磷块岩→锰碳酸盐岩。含锰岩系比较稳定,仅表现在磷、锰矿层之间的相变。

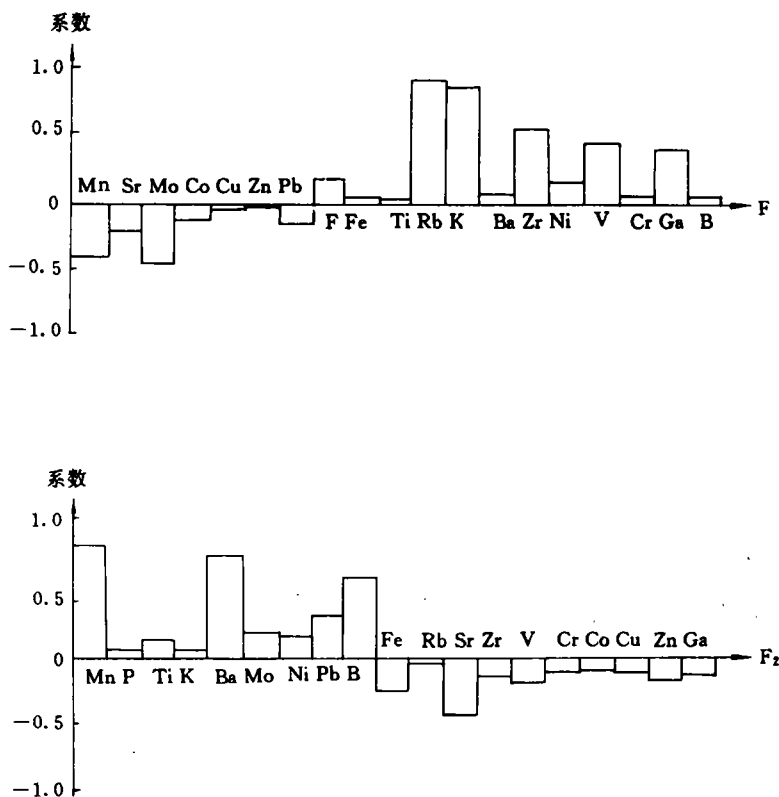


图5 碎屑泥质岩系 F_1 、 F_2 轴因子载荷分析图解

Fig. 5 F_1 、 F_2 axial factor loading analysis plot of clastic rocks

主要岩矿地化特征:

(1) 锰矿石以具藻粒屑结构为特征的 Mn-Ca 碳酸盐类和 Mn-Ca-Mg 碳酸盐类为主。

(2) 微量元素为 P、Zn、Ni、Ba 组合。且 Ba、Zn、Ni 含量偏高, 贫 Ti、Zn。

(3) 成矿元素 Mn 与 Ti(0.579)、Mo(0.451)、Co(0.406)为中等正相关关系, P 与 Sr(0.80)呈强相关性, 而 Mn 与 P 则不相关。

(4) 在 R 型群分析中可分为还原性(厌氧)元素群 Pb、Cu、Mo、V 和硅铝质粘土元素群 K、Rb、Ba 以及 Cr、Zn、Ni 元素群。

(5) 在 R 型因子分析中(图 7), 成矿元素主要表现为 F_2 轴 Mn、Ti、Mo、Co、Pb、Cu、V 等以厌氧元素为主的元素组合特点。

(6) 矿石 Σ REE 值比围岩白云岩的 Σ REE 值小。标准化曲线形态在 LREE 段与海水相似, 有明显 Ce 亏损。

第七组以黎家营锰矿床和两河口锰矿床为代表的含锰火山-沉积岩系。

含锰岩系为中—上元古界, 锰矿产于变质基性火山-沉积岩层序中, 由细碧角斑岩(绿片岩)过渡到硅质灰岩、硅质白云岩和千枚岩岩层。岩系沉积层序结构表现为单向性的铁碧玉质灰岩→含锰硅质灰岩→褐锰矿层→含锰硅质

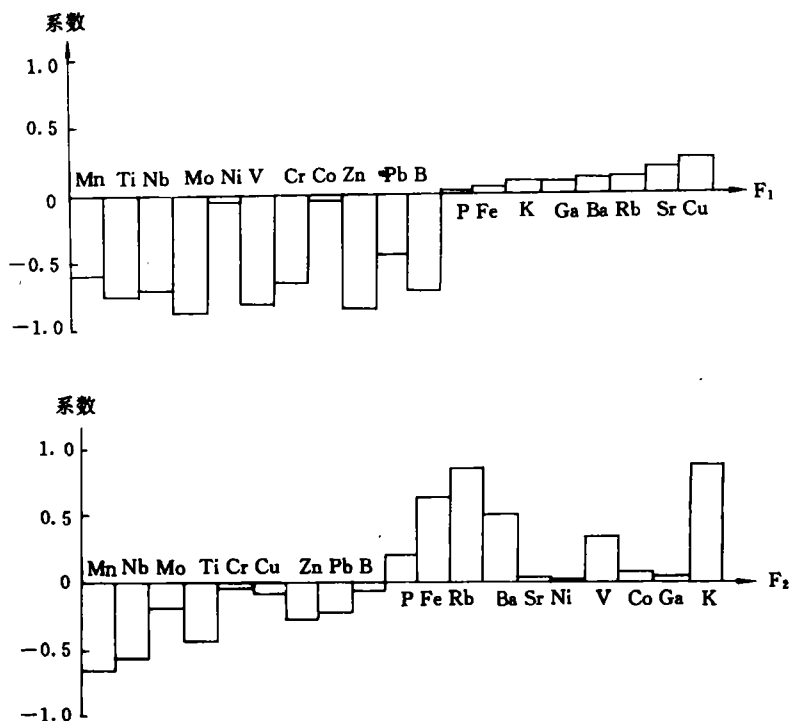


图 6 硅质岩系 F_1 、 F_2 轴因子载荷分析图解

Fig. 6 F_1 、 F_2 axial factor loading analysis of siliceous rocks

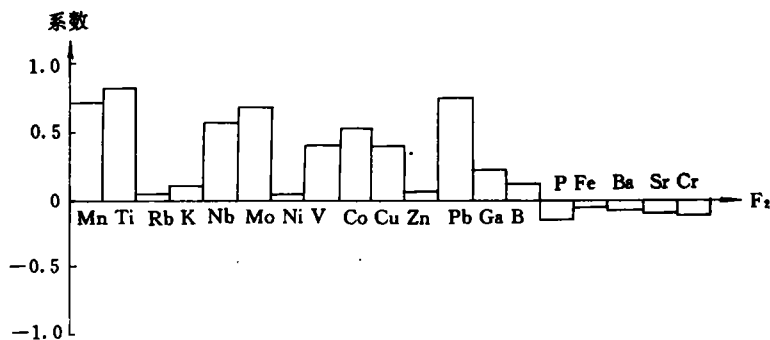


图 7 磷质岩系 F_2 轴因子载荷分析图解

Fig. 7 F_2 axial factor loading analysis for P-bearing rocks

灰岩。岩系稳定,相变较小。

主要岩矿地化特征:

- (1) 锰矿石矿物以褐锰矿为主,兼有菱锰矿和蔷薇辉石。
- (2) 微量元素以高 Zn、Ba、Cu、V、Zr 组合为主,且低 Sr/Ba 比值。
- (3) 成矿元素 Mn 与 Co、Cu、Ni 等亲硫元素表现出正相关性,而 Mn 与 P 的相关系数为 -0.121。
- (4) 在 R 型因子分析中显示出 Rb、K、B 等硅铝质陆源元素群和成矿元素 Mn 与亲硫元素 Pb、Zn、Co 等组成另一群(图 8)。

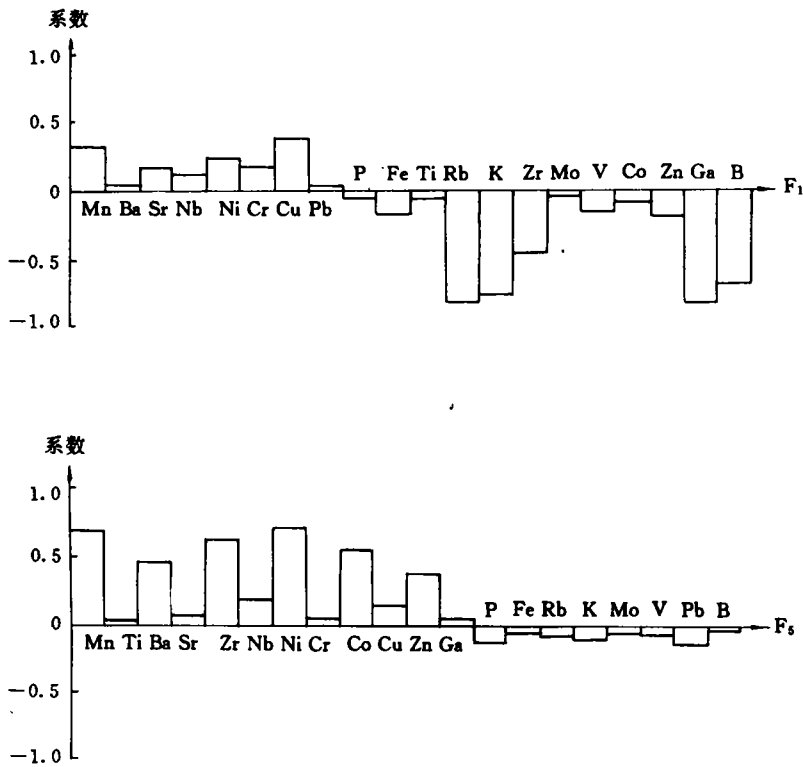


图 8 火山-沉积岩系 F₁、F₅ 轴因子载荷分析图解

Fig. 8 F₁, F₅ axial factor loading analysis for volcanic-sedimentary rocks

在因子分析中成矿元素锰有两个主要成矿组合:F₁ 轴表现了 Mn、Sr、Ni、Cu 和 -Rb、-K 的沉积陆源物质渗合作用。

F₅ 则以 Mn、Ba、Zn、Ni、Co、Cu、Zr 等组合,表现出亲硫元素为主的内源性特点。

- (5) 矿石的 ΣREE 含量与矿体直接顶底板岩石 ΣREE 含量曲线形态几乎完全一致。这一特征也证实,该类型锰矿床的锰质应来自“海源”的趋势。

参考文献

1. 赵鹏大. 矿床统计预测. 地质出版社, 1983
2. 黄金水, 等. 中国锰矿成矿地质背景成矿区划及资源潜力评价(科研报告), 1992

GEOCHEMICAL CLASSIFICATION OF Mn-BEARING ROCK SEQUENCIES IN CHINA AND THEIR CHARACTERISTICS

Zhao Qingguo

(*Dongping Gold Mine, Hebei, 076350*)

Huang Jinshui Zhu Zuoshan

(*Tianjin Geological Academy MMI*)

Abstract

Statistical method is adopted to measure similarities of the representative (44) Mn-bearing rock sequencies in China on basis of element distribution. They are classified into 7 types. Mark of Link transfer state shows variation of their sedimentary sequential structures and phass. And their geochemical characteristics are mineralogically and geochemically described.

Key words: Mn—bearing rock sequency Geochemical characteristics