

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2016.04.005

广西东平沉积锰矿地球化学特征及成矿物质来源研究

姚远^{1,2}, 赖健清^{1,2}, 唐一昂^{1,2}, 张辰光^{1,2}

(1. 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083;

2. 中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 东平沉积锰矿为桂西南的一个中大型锰矿床, 大地构造位置处于滇桂地洼系, 主要的含矿层位是下三叠统北泗组, 沉积相主要为浅海陆棚相。本文通过研究东平锰矿床地球化学特征, 结合东平锰矿的岩相古地理、含锰岩系、矿石矿物等特征, 阐明矿床成因及成矿物质来源。测试结果表明, 含锰岩系富集 Co、Ni、Ba、Sr、Ti、V 等元素, $w(\text{Ba})/w(\text{Sr})$ 值在 3~7 之间, $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值分别为 6~59、0.26~0.66, $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值在 0.4~1 之间; $w(\Sigma\text{REE})$ 为 $36.9 \times 10^{-6} \sim 774.1 \times 10^{-6}$ 之间, $w(\text{Nb})/w(\text{Ta})$ 值为 9~22 (平均 13), $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$ 值为 26~35, HREE 与 LREE 分馏不明显; 微量元素的图解均显示成矿过程中有海底热液的加入, 说明矿床的形成受稳定的大地构造环境与局部海底火山热液喷流活动的控制。

关键词: 东平锰矿; 成矿物质来源; 地球化学; 沉积锰矿; 广西

中图分类号: P611.32, P618.32 **文献标识码:** A

0 引言

桂西南地区锰矿资源丰富, 储量位居全国第一位。至今已探明了大新下雷锰矿、土湖锰矿、天等东平锰矿、靖西新兴锰矿、湖润锰矿等多处大中型锰矿床, 保有锰矿储量 1.77×10^8 t, 占全国总储量的 31.3%^[1]。

关于桂西南优质锰矿的锰的来源研究有很多, 郝瑞霞等人认为锰质来源于古陆^[2]; 欧莉华^[3]、赵立群^[4]、李飞^[5]、和平贤^[6]等认为锰矿成因与热水活动有密切关系; 李升福^[7]认为桂西南锰矿的成因是多元的。本文将通过对东平沉积锰矿的沉积地球化学特征研究, 探讨其锰的来源及矿床成因, 力图为桂西南地区优质锰矿成矿规律研究和锰矿找矿预测有所帮助。

1 区域地质背景

桂西南成锰盆地位于右江盆地的南部, 呈 NE-SW 向展布。右江盆地属于东南地洼区西南部, 属于滇桂地洼系^[8]。根据地洼学说, 本区地壳至少经历了 3 个阶段: 前地槽阶段的情况尚不清楚, 从元古代起进入地槽阶段, 堆积了一套浅海相砂页岩并有多次海底火山喷发; 早泥盆世进入地台阶段, 沉积有砂砾岩建造、砂页岩建造和碳酸盐建造; 中三叠世开始进入地洼阶段, 堆积有分选差、稳定性小、厚度变化大的砾岩、砂页岩建造, 形成了结晶基底、褶皱基底、地台盖层和地洼盖层的四层结构^[9]。

区域出露地层有泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系及第四系, 其中泥盆系以碎屑岩、碳酸盐沉积为

收稿日期: 2015-10-19; 责任编辑: 王传泰

基金项目: “十二五”科技支撑项目(编号: 2011BAB04B10)资助。

作者简介: 姚远(1992—), 男, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业。通信地址: 湖南省长沙市岳麓区中南大学地学楼 409; 邮政编码: 410083; E-mail: 125473946@qq.com

通信作者: 赖健清(1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向矿床学、流体包裹体。通信地址: 湖南省长沙市岳麓区中南大学地学楼 237; 邮政编码: 410083; E-mail: lj@csu.edu.cn

主;石炭系以碳酸盐和硅化岩为主,二叠系主要为碳酸盐岩沉积和碳酸盐岩夹钙质页岩或煤系沉积;三叠系为灰岩及陆源碎屑岩沉积,其中三叠系下统主要为碳酸盐和碎屑岩沉积,同时为主要的含矿层位,三叠系上统为火山碎屑岩沉积;第四系为坡积物和洪积物沉积等^[10]。

区域上主要构造为摩天岭复式向斜^[11],次级褶皱发育;断裂构造以 NE 向为主,次为 NW 向。岩浆活动比较弱,有海底喷发和侵入两类,以前者为主。

区域内矿产丰富,具有工业价值的金属矿产主要有锰矿、铝土矿,其次有金、铜、铁、锡等;非金属矿产有煤、硫、磷、水晶、萤石等。本区尤以锰矿资源丰富,已探明规模较大的有东平锰矿、下雷锰矿、湖润锰矿、土湖锰矿等,主要分布于地州一向都弧形构造带内。

2 矿床地质特征

东平锰矿位于洞蒙复式向斜核部,原生锰矿体主要受下三叠统北泗组地层控制(图 1),呈层状或透镜状产出,与围岩呈整合接触,界线清楚,其直接顶底板均为含锰硅质泥灰岩,局部矿体中有夹石。

含锰岩系下三叠统北泗组(T_1b)从下至上依次分为 4 个岩性段:

第一段(T_1b^1)厚约 13 m。其下部为灰-深灰

色、薄-中层状含锰灰岩,夹锰质条带;上部为灰黑-浅灰色、薄-中层状泥质灰岩。

第二段(T_1b^2)厚 40 m 左右。主要岩性为微粒薄-纹层状含锰硅质泥灰岩,其中不同程度地含有碳酸锰的成份。根据含锰量的不同,大致可分为 3 个部分:下部锰富集层,原生含锰一般为 5%~8%,厚 9 m;中部锰贫化层,含锰较低,一般小于 5%,厚 9 m;上部锰富集层,系矿区的主矿层,含锰一般为 5%~8%,厚度 15~28 m。在主矿层中可见,主矿层顶板为深灰色、薄层硅质泥灰岩。

第三段(T_1b^3)厚约 40 m。岩性为深灰、灰黑色中层状含锰泥质粉砂岩和紫红色含铁质较高的含锰粉砂质泥岩,夹有若干小矿层。

含锰地层整体上是一套硅质、泥质、碳酸盐组合,发育水平层理,生物稀少,以少量介形虫化石为主,反映浅海陆棚的沉积环境。

东平锰矿区北泗组中的氧化锰矿层有 14 层,其编号从下往上分别为 X 1、X 2、X 3、I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX 2、IX 1、XI,其中 I、II、III、IV 为主矿层。氧化界线之上为氧化锰矿层,氧化界线之下为贫碳酸锰矿层或含锰硅质泥灰岩。锰矿层赋存在北泗组的中部,呈层状产出,与围岩为整合接触,界线清楚,其直接顶底板均为含锰硅质泥灰岩。原生带的锰矿层分布在氧化锰矿层延深对应的部位,其产状、分层及层序与氧化锰矿层均相同,夹层也相对应。根据 X 1、X 2、X 3、V、VI、VII、VIII、IX 2、IX 1、XI 氧化矿层所对应原生层的锰品位一般在 5%~7%、

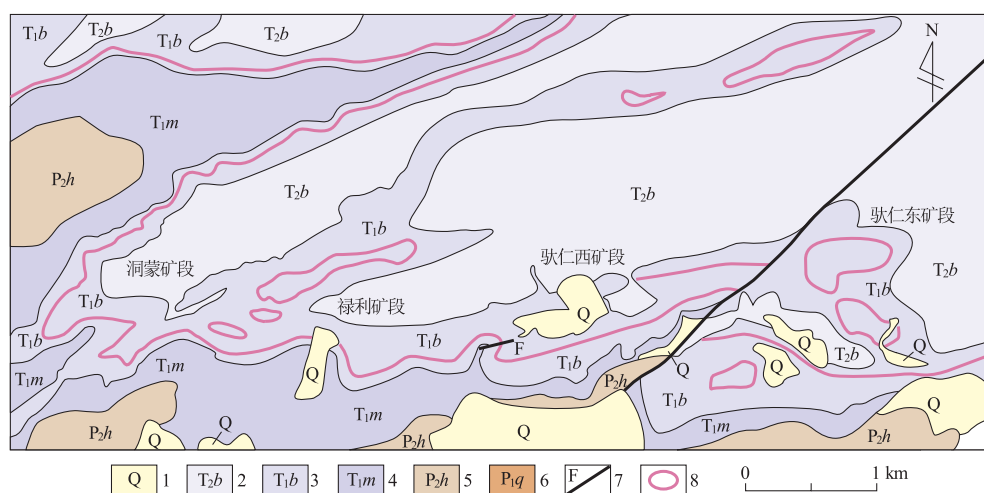


图 1 广西东平锰矿地质简图(据文献[12]修改)

Fig. 1 Geological Sketch of Dongping manganese deposit in Guangxi

1. 第四系; 2. 三叠系百蓬组; 3. 三叠系北泗组; 4. 三叠系马脚岭;
5. 二叠系河口组; 6. 二叠系栖霞阶; 7. 断层; 8. 矿体

I、II、III、IV 的氧化锰主矿层所对应原生层的锰品位一般在 5%~15.27%。

锰矿石中的矿石矿物以菱锰矿和含锰方解石为主,脉石矿物包括石英、方解石、绢云母及水云母、高岭石等,含少量绿泥石、石墨、白云母。矿石结构主要有微晶结构、显微鳞片泥质结构。构造以条带状构造、块状构造为主。

3 沉积地球化学特征

本次研究采集东平锰矿区锰矿层及其顶底板围岩样品 14 件,主要岩性为硅质泥灰岩、泥灰岩、灰岩、泥质粉砂岩、石英粉砂岩和菱锰矿石,对其进行了主量元素、微量元素测试。成矿元素由桂林矿产地质研究院通过 X 射线荧光光谱法测试,相对标准偏差优于 5%。稀土元素和微量元素由澳实分析检测(广州)有限公司岩矿分析实验室通过 ICP-MS 方法测试,相对标准偏差优于 5%。测试结果数据分别见表 1 和表 2 所述;泥质粉砂岩、灰岩、硅质泥灰岩、锰矿石的稀土元素通过北美页岩(NASC)标准化后所作稀土配分模式图如图 2 所示。

研究结果表明,东平锰矿含锰岩系的 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值介于 3.2~8.0 之间, $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$ 值介于 6~59 之间, $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值介于 0.26~0.66 之间。所有样品的 $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$ 值介于 26~35 之间; $w(\text{Nb})/w(\text{Ta})$ 值为 9~22, 平均 13。锰矿石中 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 在 1 附近, $w(\text{Ba})/w(\text{Sr})$ 则为 0.6 左右。

矿区大部分样品的 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值在 0.25~1 之间,而 $w(\Sigma\text{REE})$ 为 $36.9 \times 10^{-6} \sim 774.1 \times 10^{-6}$ 之间,平均 194.6×10^{-6} ; $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值为 0.6~1.5, 平均 0.9, 相对富集重稀土元素; $w(\text{La})_N/w(\text{Yb})_N$ 值为 8~28, 说明重稀土相对轻稀土更加分异。稀土配分模式图显示锰矿石中的稀土元素配分模式比较单一, HREE 与 LREE 分馏不是很明显。

4 分析与讨论

4.1 沉积环境

根据矿石顶底板及围岩的岩性主要为硅质、泥质、碳酸盐组合,并且普遍发育水平层理,生物稀少,以少量介形虫化石为主,故反映总体的沉积环境为浅海陆棚相。

从各种类型样品的稀土元素配分模式图 2 可见,大部分样品 HREE 与 LREE 分异不明显。泥质粉砂岩的 REE 配分模式不同样品之间差别很大,因为是碎屑岩,反映的是原岩的特征,故可能它们之间的原岩来源于不同的源区。灰岩的 REE 配分模式相近,表明生成灰岩的环境稳定。硅质泥灰岩的 REE 配分模式有少量差异出现,表明后期有不均一的热液活动。广西东平锰矿 $w(\Sigma\text{REE})$ 为 $36.9 \times 10^{-6} \sim 774.1 \times 10^{-6}$ 之间,平均 194.6×10^{-6} , 相当于热水成因岩石的稀土总量。一般来说有三个原因:(1) Fe-Mn 型热液型产物总稀土含量比其他沉积物偏高^[16]; (2) 沉积物中黏土物质对稀土元素具有强的吸附作用; (3) 原生碳酸锰矿石总体表现为稀

表 1 广西东平锰矿样品化学组成

Table 1 Analysis of samples from Dongping manganese deposits in Guangxi

样号	岩性	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TF ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Co	Ni	Ti	V	Cr	Mn
D106	硅质泥灰岩	62.73	15.20	8.24	0.25	2.44	58.3	120.4	160.7	111.5	286	55.2	51.1	4242	127.4	76.7	>7000
D115	泥灰岩	56.4	15.90	7.33	0.30	4.37	47.8	118.2	137.7	52.3	710	34.7	88.6	4668	123.6	70.6	>7000
D117	泥质灰岩	44.48	11.52	5.28	13.18	2.68	68.4	102.3	96.1	365.8	371	30.3	62.2	3403	85.6	61.9	>7000
D121	泥质粉砂岩	69.82	15.29	5.91	0.03	0.90	43.5	33.0	154.7	23.4	175	3.00	54.9	4171	116.5	64.1	186
D303	灰岩	64.5	15.24	6.61	0.15	2.58	69.6	107.3	185.3	62.4	333	15.8	46.3	4453	136.9	95.4	2065
D316	石英粉砂岩	65.45	16.41	6.67	0.25	1.10	59.1	56.2	174.3	12.5	200	17.3	40.2	4286	110.8	62.3	2137
D407	泥质粉砂岩	59.97	12.08	12.19	0.98	2.94	27.3	72.7	88.4	122.5	339	65.5	41.7	3739	114.5	76.3	>7000
D410	菱锰矿矿石	63.28	15.93	6.94	0.07	2.87	55.3	107.3	181.1	32.8	361	16.8	58.5	5237	129.0	86.8	4413
D504	泥质粉砂岩	26.72	6.88	7.08	1.16	2.40	1.8	91.0	53.6	24.2	563	97.6	65.8	2690	31.0	38.6	>7000
D506	软锰矿矿石	47.85	8.75	17.96	0.10	0.89	6.7	40.9	32.3	1225.4	110	2.90	13.1	4697	252.8	84.4	2003
D510	泥质粉砂岩	47.37	12.65	14.24	0.05	1.24	21.4	214.5	155.6	488.3	357	118.3	54.6	3874	71.5	56.9	>7000
ZKH8	硅质泥灰岩	10.69	1.32	0.66	44.59	0.73	4.6	14.1	8.5	707.5	200	2.50	10.4	285	10.8	14.6	3323
ZKH14	硅质泥灰岩	54.95	12.12	5.69	7.25	2.93	55.3	88.8	139.4	513.2	239	18.9	37.8	2480	78.4	57.6	2273
ZKH17	矿层(豆状)	35.78	7.02	13.33	15.63	4.54	9.8	85.1	7.7	1014.0	94.0	13.7	36.4	1577	114.3	56.0	>7000

量单位: $w(\text{氧化物})/\%$; $w(\text{元素})/10^{-6}$ 。

表 2 广西东平锰矿样品微量元素组成

Table 2 Trace element analysis of samples from Dongping manganese deposit in Guangxi

样号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
D106	硅质泥灰岩	40.2	87.0	8.4	30.0	5.2	0.9	4.3	0.7	4.0	0.9	2.7	0.4	2.6	0.4	26.3
D115	泥灰岩	47.5	87.2	10.5	38.8	7.0	1.0	6.0	1.0	5.8	1.2	3.5	0.6	3.4	0.6	36.0
D117	泥质灰岩	44.4	72.7	9.5	34.7	6.1	1.0	4.7	0.8	4.4	0.9	2.4	0.4	2.4	0.4	27.7
D121	泥质粉砂岩	34.8	58.1	7.2	25.9	4.8	1.0	4.4	0.68	4.0	0.8	2.4	0.4	2.2	0.3	27.5
D303	灰岩	47.1	87.0	10.2	37.2	6.8	1.4	5.7	1.0	5.6	1.2	3.3	0.5	2.9	0.5	36.8
D316	石英粉砂岩	79.1	99.2	17.4	61.4	10.1	1.7	6.0	0.9	5.0	1.0	2.9	0.4	2.8	0.5	29.6
D407	泥质粉砂岩	29.2	66.7	5.8	19.7	3.3	0.6	2.8	0.5	2.7	0.6	1.9	0.4	2.3	0.4	16.6
D410	菱锰矿矿石	44.9	81.8	9.6	34.5	5.93	1.08	4.45	0.71	4.17	0.86	2.51	0.4	2.38	0.41	25.7
D504	泥质粉砂岩	21.9	56.4	5.0	18.3	3.7	0.9	3.4	0.6	3.5	0.7	1.8	0.3	1.8	0.3	19.5
D506	软锰矿矿石	163.0	230.0	37.9	160.0	36.7	10.6	47.2	7.7	42.1	7.9	18.1	2.3	9.5	1.1	208.0
D510	泥质粉砂岩	43.6	154.5	9.9	36.9	7.9	2.2	7.0	1.2	7.3	1.5	4.0	0.7	4.0	0.6	40.3
ZKH8	硅质泥灰岩	9.0	12.9	1.8	6.8	1.3	0.4	1.3	0.2	1.3	0.3	0.7	0.1	0.7	0.1	9.3
ZKH14	硅质泥灰岩	37.0	72.2	8.4	29.9	5.5	1.0	4.5	0.7	4.2	0.8	2.4	0.4	2.2	0.4	25.0
ZKH17	矿层(豆状)	37.9	80.8	8.0	30.0	6.1	1.3	6.6	1.1	6.5	1.4	3.8	0.6	3.3	0.5	43.4

样号	岩性	Th	U	Zr	$w(\text{Th})/$ $w(\text{U})$	δCe	δEu	$w(\Sigma\text{REE})$	$w(\text{LREE})/$ $w(\text{HREE})$	$w(\text{La})_{\text{N}}/$ $w(\text{Sm})_{\text{N}}$	$w(\text{Gd})_{\text{N}}/$ $w(\text{Yb})_{\text{N}}$
D106	硅质泥灰岩	15.0	5.1	154.0	3.0	1.1	0.9	187.6	1.0	1.4	1.0
D115	泥灰岩	15.7	8.1	183.0	1.9	0.9	0.7	214.0	0.8	1.3	1.0
D117	泥质灰岩	12.3	3.3	121.0	3.7	0.8	0.9	184.6	1.0	1.4	1.1
D121	泥质粉砂岩	15.9	3.1	155.0	5.1	0.9	1.0	147.0	0.9	1.4	1.1
D303	灰岩	15.5	3.1	151.0	5.0	0.9	1.0	210.2	0.9	1.3	1.1
D316	石英粉砂岩	15.4	6.0	177.0	2.6	0.6	1.0	288.4	1.5	1.5	1.2
D407	泥质粉砂岩	12.5	2.8	136.0	4.4	1.2	1.0	136.8	0.9	1.7	0.7
D410	菱锰矿矿石	15.9	3.8	166.0	4.2	0.9	1.0	193.7	1.1	1.4	1.1
D504	泥质粉砂岩	6.5	1.4	64.0	4.5	1.3	1.2	118.6	0.8	1.1	1.1
D506	软锰矿矿石	9.5	6.5	117.0	1.5	0.7	1.2	774.1	0.7	0.8	2.8
D510	泥质粉砂岩	12.6	3.7	124.0	3.4	1.8	1.4	281.1	0.9	1.0	1.0
ZKH8	硅质泥灰岩	1.5	1.2	18.0	1.2	0.8	1.4	36.9	0.8	1.3	1.1
ZKH14	硅质泥灰岩	13.6	3.0	135.0	4.5	1.0	1.0	169.5	1.0	1.3	1.2
ZKH17	矿层(豆状)	7.8	3.5	98.0	2.2	1.1	0.9	187.7	0.7	1.2	1.2

量单位: $w_B/10^{-6}$ 。

土总量高的特点。综上,矿体沉积环境为正常的浅海沉积,并在沉积过程中叠加了海底热液影响。

根据东平锰矿的各类岩石、矿样的稀土元素含量所作的 $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ 图解(Toth, 1980)^[13] 和 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\Sigma\text{REE})$ 图解,如图 3 所示。根据 $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ 图解,大部分 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值在 0.25~1 之间,靠近 0.25 的直线。根据前人研究,随着沉积环境的改变,Ce 的富集程度会改变,因此可以根据 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值来判断岩石在沉积过程中是否有热液活动的影响,例如 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值为 0.25 时,沉积物可能为铁锰质热水成因; $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值大于 1 时,可能为海水; $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值为 2.8 时,可能为热水沉积或古海水^[14]。而东平锰矿 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值平均约为 0.4,表明其在沉积过程中含锰岩系及矿石均受到热液作用的影响,锰矿石受到的影响更为强烈。从 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\Sigma\text{REE})$ 图解中可以看出,大部分样品均为正常的

沉积岩与拉斑玄武岩的交界处,因此在沉积过程中可能有基性岩浆活动带来的热液参与。

综合地质特征及地球化学特征,东平沉积锰矿的沉积环境为正常浅海,且在沉积过程中有热水活动。

4.2 成矿物质来源

东平锰矿含锰岩系的 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值介于 3.2~8.0 之间,接近于陆源值 3.6,说明大部分物质主要来源于陆源碎屑,后期有微弱的热液活动补充(图 4)^[17-18]。典型热水沉积物的 $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Fe}+\text{Mn})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值分别为 >20 、 $>20\pm 5$ 、 <0.35 ^[19],而东平锰矿样品中的 $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Fe}+\text{Mn})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值并不是都绝对的在分布于以上的范围,说明东平锰矿的含锰岩系不是典型的热液沉积物。根据 $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})-N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 图解(图 5),可以确定深海沉积物中热水源与陆源物质混合比例^[19-20],即表明东平锰矿

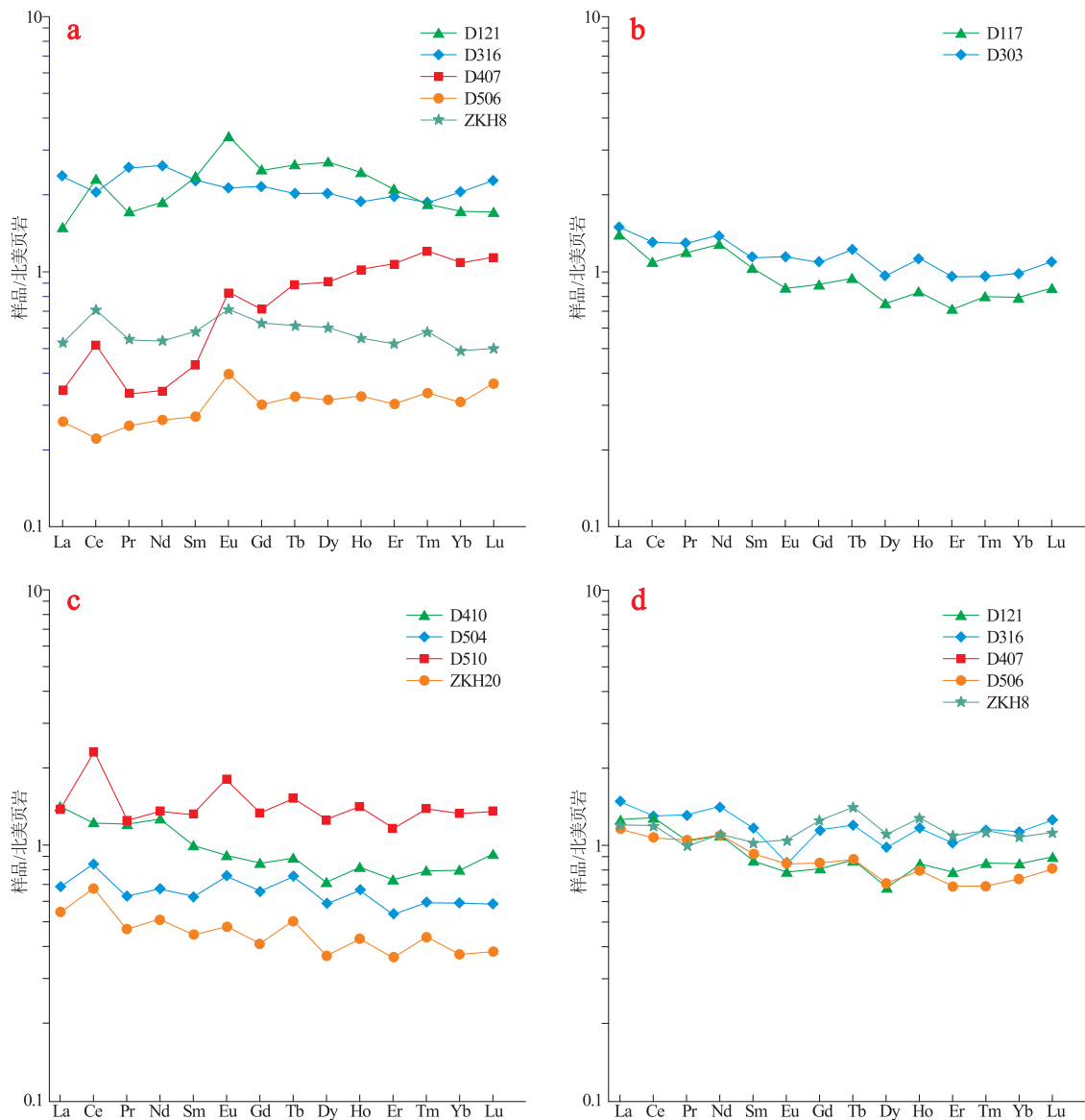


图2 东平锰矿床围岩和矿石稀土元素配分模式图

Fig. 2 REE pattern of ore and enclosing rock of Dongping manganese deposit

a: 泥质粉砂岩(5件); b: 灰岩(2件); c: 硅质泥灰岩(4件); d: 锰矿石(4件)

(投影样品名称见表2 样号对应名称)

样品中的热水沉积比例较低,且矿石中热水沉积物的比例明显要高于矿体顶底板,说明在锰矿形成时,有热水活动的加入。图5中的两条曲线分别代表东太平洋隆起(ERR)和红海(RS)热水沉积物与陆源碎屑(TS)和深海黏土(PS)沉积物的混合曲线;其中曲线上的数据代表热水沉积物所占比例(%)。根据图解,大部分样品的主要来源是以碎屑与粘土沉积为主,沉积过程中伴随有热水沉积物的参与。

根据 $w(Y)/w(Ho)$ 值可以判断沉积过程中是否有海底热水沉积;海底热流体的 $w(Y)/w(Ho)$ 值约为 25~28^[21],而海相水成的铁锰壳的 $w(Y)/w$

(Ho) 值为 17~25^[22]。东平锰矿中所有样品的 $w(Y)/w(Ho)$ 值为 26~35,表明部分沉积过程中有海底热液参与,其与海相水成的铁锰壳不同;同时, $w(Nb)/w(Ta)$ 值为 9~22,平均 13(大陆地壳 $w(Nb)/w(Ta)$ 值 11~13^[23, 24]),说明东平锰矿形成与陆源碎屑也有关系。

据 Bostrom^[19] 研究,不同沉积区 $\log w(U)$ 与 $\log w(Th)$ 特征差异明显, $\log w(U)$ — $\log w(Th)$ 图解是用以划分不同沉积区的有效手段。以样品中 U 和 Th 的含量(质量分数)为真数,以 $\log$ 为底求出 $\log w(U)$ 和 $\log w(Th)$ 的值,以 $\log w(Th)$ 为横坐

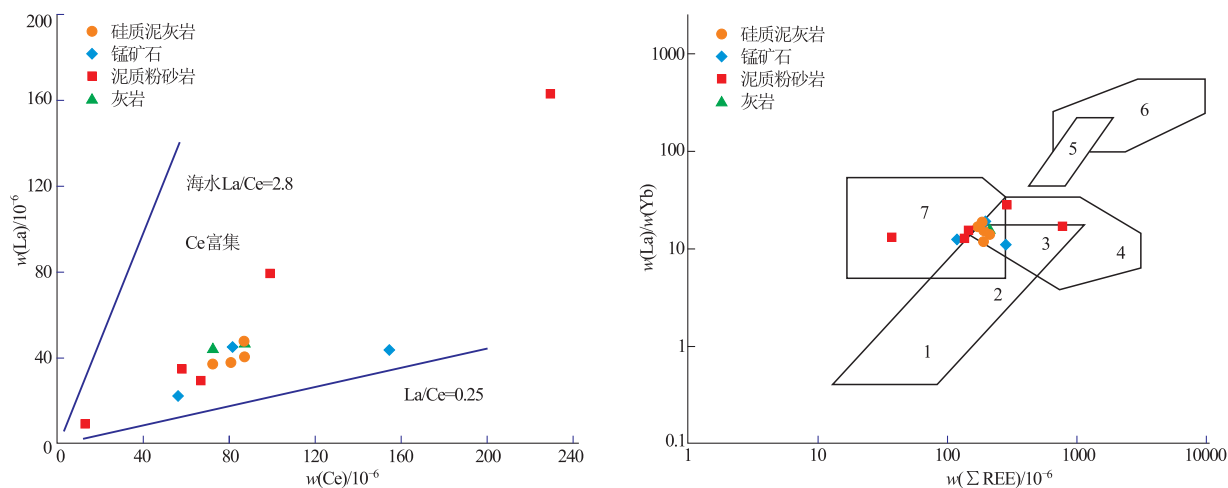


图 3 东平锰矿 $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ 图解^[13] 和 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\Sigma\text{REE})$ 图解^[15]

Fig. 3 Diagram of $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ and $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\Sigma\text{REE})$ for Dongping manganese deposit in Guangxi

1. 大洋拉斑玄武岩; 2. 大陆拉斑玄武岩; 3. 碱性玄武岩; 4. 花岗岩; 5. 金伯利岩; 6. 碳酸盐岩; 7. 沉积岩

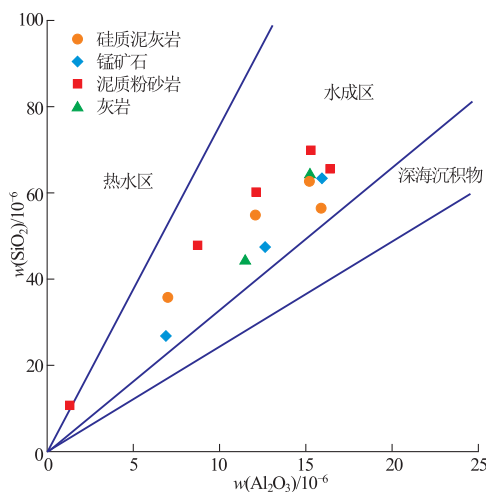


图 4 东平锰矿 $w(\text{SiO}_2)-w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 图解^[17-18]

Fig. 4 Diagram of $w(\text{SiO}_2)-w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ for Dongping manganese deposits in Guangxi

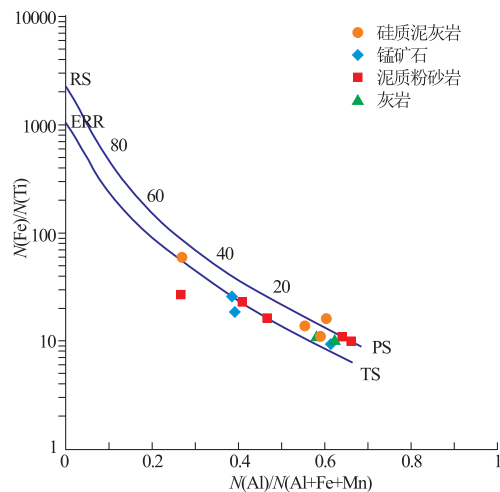


图 5 东平锰矿 $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})-N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 图解^[19, 20]

Fig. 5 Diagram of $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})-N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ for manganese deposits in Guangxi Dongping

标值、 $\log w(\text{U})$ 为纵坐标值, 得出研究样品的 $\log w(\text{U})-\log w(\text{Th})$ 图(图 6)。从图 6 中可直观地观察到, 除一件泥质粉砂岩样品落点于石化的热水铁锰沉积区(FH)外, 其余样品均投影在 OS 区及其边缘。其中 2 个矿石样品完全落在 OS 区; 1 个矿石样品在 OS 区和 FH 区的交界处。说明了主要沉积物是处于普通远洋沉积区, 后期有富含铁锰的热水加入。

Rona^[25] 提出不同成因的沉积物在 $N(\text{Fe})-N(\text{Mn})-N(\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co}) \times 10$ 三角图解中有各自明显的集中范围, 利用这一图解可以较好地地区分热水沉积物与非热水沉积物。广西东平锰矿矿石和岩石

的上述三角成分投影点均落在热水沉积区范围内(图 7), 其特点是很靠近 Fe-Mn 端元。东平锰矿的上述三元组分特征与湖南“桃江式”热水沉积锰矿^[26] 有相似之处。 $w(\text{Cr})-w(\text{Zr})$ 图解^[27] 也显示锰矿形成与热水沉积作用有关(图 8)。

在 $w(\text{Co})/w(\text{Zn})-w(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu})$ 相关图上, 几乎所有样品在热水沉积区内, 但氧化锰矿和硅质泥灰岩均在热水沉积区和水成沉积区外(图 9), 这可能是矿石中 Co 含量很高引起。在表生沉积中, 一般 $w(\text{Co})/w(\text{Zn})$ 值 < 1 。Co 的含量高, 说明

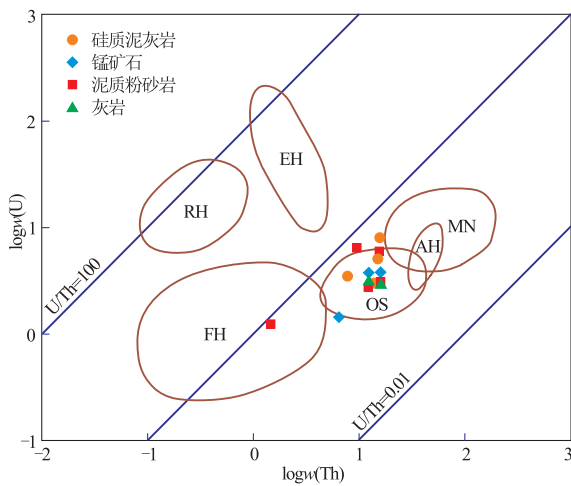


图 6 东平锰矿样品 $\log w(\text{U})$ — $\log w(\text{Th})$ 图解
(Bostrom, 1983)

Fig. 6 Diagram of $\log w(\text{U})$ — $\log w(\text{Th})$ for Dongping manganese deposits in Guangxi
RH. 红海热卤水沉积区; EH. 东太平洋热水沉积;
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. 铝土矿区

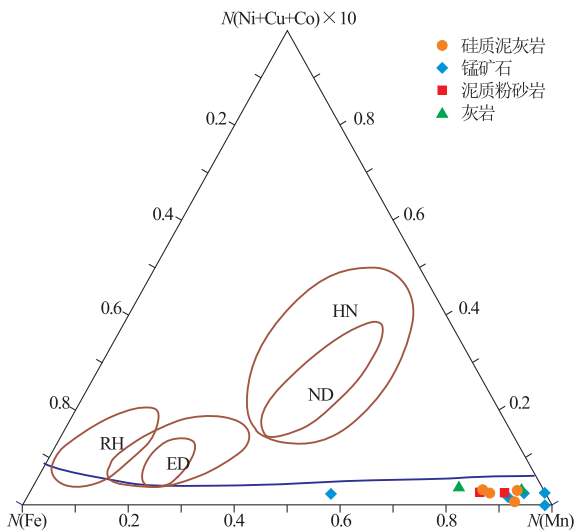


图 7 东平锰矿 $N(\text{Fe})$ — $N(\text{Mn})$ — $N(\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co}) \times 10$ 图解^[25]

Fig. 7 Diagram of $N(\text{Fe})$ — $N(\text{Mn})$ — $N(\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co}) \times 10$ for Dongping manganese deposits in Guangxi
ND. 水成结核; HN. 水成沉积物; HD. 热液沉积物;
RH. 红海热液沉积物; CR. 热液铁锰壳沉积物;
ED. 东太平洋热液金属沉积物

有热液活动,带来额外的 Co。

综上所述,微量元素等图解可以看出,成矿物质来源主要与海底热水活动有关。

4.3 矿床成矿模式

根据矿床地质特征综合分析,并结合矿床的地

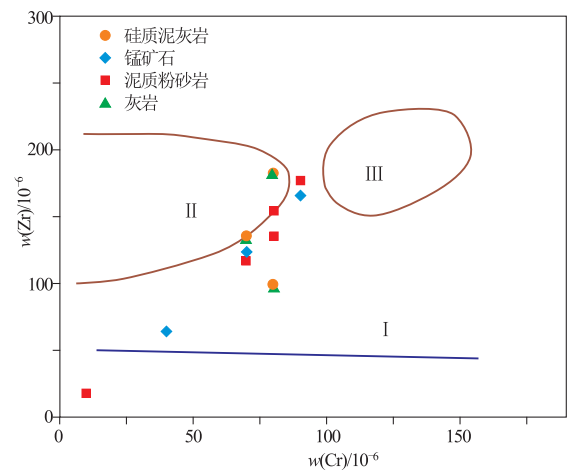


图 8 东平锰矿 $w(\text{Cr})$ — $w(\text{Zr})$ 图解^[27]

Fig. 8 Diagram of $w(\text{Cr})$ — $w(\text{Zr})$ for Dongping manganese deposits in Guangxi

I. 热水沉积物的趋势线及集中区; II. 水成沉积物趋势线及集中区; III. 水成成岩金属沉积物的分布区

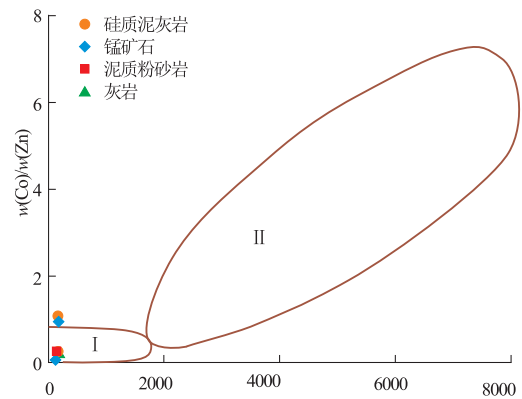


图 9 东平锰矿含锰岩系和矿石样品

$w(\text{Co})/w(\text{Zn})$ — $w(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu})$ 图解^[13]

Fig. 9 Diagram of $w(\text{Co})/w(\text{Zn})$ — $w(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu})$ for Dongping manganese deposits in Guangxi

I. 热液沉积区; II. 水成沉积区

球化学特征,东平锰矿的成矿模式如图 10 所述。

在早三叠世晚期,本区处于地台余定期,大面积的地壳升降,使得桂西南地区处于浅海陆棚相,局部海底裂陷槽中热液间歇性地活动,带出大量的成矿物质。由于浅海盆地较深,所以海底处于还原的环境,不利于金属离子的沉淀。成矿物质随着海水对流迁移到浅海区域较为氧化的环境下沉积成矿。

5 结论

(1) 东平沉积锰矿床赋存于三叠纪北泗组,含锰

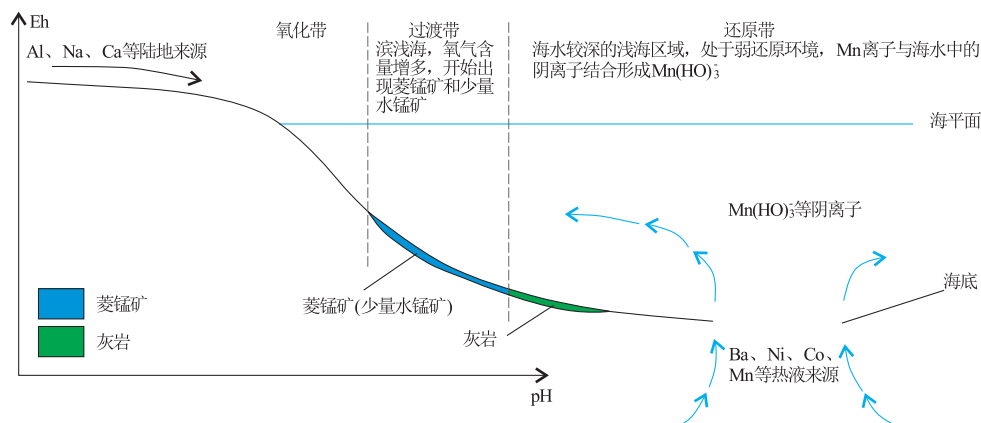


图10 广西东平沉积锰矿的成矿模式

Fig. 10 Metallogenic model for Dongping (sedimentary) manganese deposits in Guangxi

岩系一般为硅质泥灰岩,泥质灰岩和粉砂质泥岩组合,矿体位于洞蒙复式向斜核部,呈层状或透镜状产出,与围岩呈整合接触,其直接顶底板均为含锰硅质泥灰岩。矿体主要受控制于沉积环境和后期构造,属于典型的沉积型矿床。

(2)东平沉积锰矿样品中的 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、Ti 含量较高,CaO、MgO 含量较低;矿石中微量元素 Ba、Rb、Sr、Zn 等元素富集,Ni、Co、Cr 等元素较亏损;锰矿中的稀土元素配分模式比较单一,HREE 富集,LREE 亏损,重稀土相对轻稀土更加分异。

(3)主量元素中 $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Fe}+\text{Mn})/N(\text{Ti})$ 、 $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值表明矿体不是单一沉积的产物。同时,微量元素 $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$ 、 $w(\text{Nb})/w(\text{Ta})$ 值及 $w(\text{Cr})-w(\text{Zr})$ 、 $\log w(\text{U})-\log w(\text{Th})$ 图解均表明矿体沉积环境为正常的浅海沉积,但是 δCe 、 δEu 及 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 、 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\Sigma\text{REE})$ 等图解均反映本区锰矿与热水活动有关。因此成矿物质来源于海底热液喷流。

(4)东平沉积锰矿的成矿模式为正常浅海沉积作用成矿。在早三叠世晚期,桂西南地区处于地台余定期,大面积地壳升降使本区处于浅海陆棚相,海底热液间歇性地活动,带出大量的成矿物质,随着海水对流在靠近地表的滨浅海沉淀下来形成矿体。

致谢:野外期间得到了中信大锰矿业公司、中国冶金地质总局中南局南宁地勘院等单位领导及员工的大力支持和帮助,鞠培姣、陶斤金、宋哲等参与了野外工作,并对论文的撰写提供了帮助,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 雷英凭,彭志永,赵子宁. 桂西地区锰矿床成矿地质特征及找矿对策[J]. 南方国土资源, 2005(08): 33-34.
- [2] 郝瑞霞,关广岳. 广西下雷一湖润锰矿带原生碳酸锰矿床的沉积机制[J]. 地质地球化学, 1994(02): 57-61.
- [3] 欧莉华. 桂西南地区上泥盆统锰矿沉积特征与成矿机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013.
- [4] 赵立群,周尚国,董书云,等. 桂西南晚泥盆世锰矿床地球化学特征及大地构造意义[C]//中国地质学会. 2013年学术年会论文摘要汇编, 2013: 368-369.
- [5] 李飞,施泽明,裴云婧,等. 桂西南海相热水沉积锰矿勘查地球化学标志——以龙邦、龙昌锰矿为例[J]. 四川地质学报, 2014(03): 450-455.
- [6] 和平贤. 广西大新锰矿区矿床地质特征及成因探讨[J]. 中国锰业, 2012(03): 8-12.
- [7] 秦元奎,张建杰,赵普林. 地质建造与桂西滇东南泥盆纪锰矿[J]. 资源环境与工程, 2011(02): 99-114.
- [8] 郭福祥. 广西大地构造单元[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1994(03): 233-243.
- [9] 陈国达. 地洼学说——活化构造及成矿理论体系概论[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [10] 曾允孚,刘文均,陈洪德,等. 华南右江复合盆地的沉积构造演化[J]. 地质学报, 1995(02): 113-124.
- [11] 祝寿泉. 广西东平锰矿稀土元素地球化学特征[J]. 中南冶金地质, 1997(2): 27-30.
- [12] 简耀光,赵品忠,雷金泉. 广西天等县天等锰矿碳酸锰矿详查报告[R]. 南宁: 中国冶金地质总局中南局南宁地质勘察院, 2012.
- [13] Toth J R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron [J]. Geological Society of America Bulletin, 1980, 91(1): 44-54.
- [14] Hoegdahl O T, Melsom S, Bowen V T. Neutron Activation Analysis of Lanthanide Elements in Sea Water[J]. Advances in Chemistry, 1968, 90(73): 308.
- [15] Allège C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. Earth and Planetary

- Science Letters, 1978, 38(1): 1-25.
- [16] 曾志刚. 海底热液地质学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [17] Crerar D A, Namson J, Chyi M S, et al. Manganiferous cherts of the Franciscan Assemblage. I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers[J]. Deep Sea Research Part B, Oceanographic Literature Review, 1982, 29(12): 771.
- [18] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1-312.
- [19] Bostrom K. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers: Application of Basalt-Seawater Experimental Results[M]. New York: Plenum Press, 1983: 535-555.
- [20] Spry G P. Geochemistry and origin of cotecules (spessartine-quartz rocks) associated with metamorphosed massive sulfide deposits[M]. Holland: VSP, 1990.
- [21] Bau M, Usui A, Pracejus B, et al. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishikunuma iron-spring, Hokkaido, Japan[J]. Chemical Geology, 1998, 151(1-4): 293-307.
- [22] Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1996, 123(3): 323-333.
- [23] Barth M G, McDonough W F, Rudnick R L. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust[J]. Chemical Geology, 2000, 165(3-4): 197-213.
- [24] 杨瑞东, 欧阳自远, 朱立军, 等. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识[J]. 矿物学报, 2002(04): 329-334.
- [25] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust [J]. Econ Geol, 1978, 73(2): 135-160.
- [26] 傅群和. “桃江式”锰矿床地质特征及其地球化学特征[J]. 湖南地质, 2001(01): 15-20.
- [27] Marchig V, Gundlach H, Möller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. Marine Geology, 1982, 50(3): 241-256.

Geochemistry characteristics and the ore material source of Dongping sedimentary manganese deposit in Guangxi

YAO Yuan¹, LAI Jianqing^{1,2}, TANG Yiang^{1,2}, ZHANG Chenguang^{1,2}

(1. School of Geoscience and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: Dongping sedimentary manganese deposit is a medium-large deposit in the southwest Guangxi. Geotectonically it occurs in Diangui Diwa region. Beisi Formation of Lower Triassic series, the shallow sea-shelf sedimentary facies is the major ore-bearing horizon. Based on geochemical characteristics, lithofacies and paleogeographic condition, the ore-bearing sequence and mineralogy is expounded the genesis and ore material source of the deposit. The analytical results: enrichment of Co, Ni, Ba, Sr, Ti, V in the Mn-bearing sequence, $w(\text{Ba})/w(\text{Sr})$, 3~7, $N(\text{Fe})/N(\text{Ti})$, 6~59, $N(\text{Al})/N(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$, 0.26~0.66, $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 0.4~1; $w(\Sigma\text{REE})$, $36.9 \times 10^{-6} \sim 774.1 \times 10^{-6}$, $w(\text{Nb})/w(\text{Ta})$, 9~22 (averagely 13, $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$, 26~35 without evident fractionation of HREE and LREE show that submarine hydrothermal fluid incorporated in the metallogenic process and the deposit is controlled by stable geotectonic environment and local Sedex condition.

Key Words: Dongping manganese deposit; ore source; geochemistry; sedimentary manganese deposit; Guangxi