

doi: 10.6053/j.issn.1001-1412.2017.03.003

重庆高燕锰矿床含锰碳酸盐岩稀土元素特征

陈佳¹, 朱明忠², 董树义¹, 张自贤², 程文斌¹, 曾敏¹, 陈荣彬¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059;

2. 重庆地质矿产勘查开发局 205 地质队, 重庆 404100)

摘要: 重庆城口高燕锰矿属于大型碳酸盐锰矿床。文章在系统野外地质调查及样品采集基础上, 结合前人研究工作, 采用等离子质谱仪(ICP-MS)分析了高燕矿区师家沟、板相沟及 750 平硐样品的稀土元素含量。分析结果显示, 其稀土元素总量范围 $49.79 \times 10^{-6} \sim 281.24 \times 10^{-6}$, 平均含量 125.92×10^{-6} ; 轻重稀土比值范围 1.79~3.58, 显示轻稀土元素富集, 且轻稀土元素之间的分馏程度高于重稀土元素; $w(\text{La})/w(\text{Ce})=0.36 \sim 0.93$, $\delta\text{Eu}=1.13 \sim 2.96$, 呈现弱正铕异常; $\delta\text{Ce}=2.09 \sim 5.84$, 有强的正铈异常。认为含锰碳酸盐岩形成于强还原的碱性环境沉积过程中, 且有热水参与, 成岩成矿的温度小于 250 °C, 锰富集阶段处于滨岸的高能环境中。 $\text{Ce}_s < 10$ 在本区具有示矿作用。

关键词: 高燕锰矿床; 稀土元素特征; 含锰碳酸盐岩; 成矿环境; 重庆市

中图分类号: P618.2; P618.32 **文献标识码:** A

0 引言

高燕锰矿床位于重庆市城口县的西南部, 区内自 1956 年以来有不少专家学者进行了研究, 其中包括对该区含矿建造、矿床类型与成因的划分^[1-3], 对扬子地台北缘成矿带的构造成因与演化的探讨^[4-6], 对城口地区锰矿的成岩成矿机制与矿床成因模式的深入研究^[7-10]。关于该套含锰碳酸盐岩的研究涉及的方面也在不断深入, 但从稀土元素配分模式方面对本区成岩成矿物质来源及沉积环境方面的研究尚存在欠缺。

稀土元素的分馏作用产生的稀土元素含量为鉴别那些具有相同或相似成因矿床特征提供了重要信息及证据^[11], 而碳酸盐岩中的稀土元素可作为古海

洋发展演化的示踪剂^[12]。稀土元素在化学元素周期表中属于较为特殊的一系列元素, 化学性质相似, 稳定性好, 溶解度普遍偏低, 但在风化、搬运、再沉积及成岩作用过程中又由于性质的微弱差异可以发生元素的富集和亏损。其分布模式、总量以及 Eu 和 Ce 等元素的分布特征, 可作为反演沉积环境的重要信息源^[13]。在运移沉积的过程中稀土元素所携物源区信息一般不会丢失, 因此被视为重要的物源示踪物^[14]。

本文旨在通过对城口县高燕矿区师家沟、板相沟及 750 平硐的含锰碳酸盐岩及矿化围岩的分层采样稀土元素地球化学展开分析, 进而探讨锰的沉积特征、成矿物质来源, 力图对城口地区高燕含锰碳酸盐岩的物源条件及成岩成矿方面的研究提供有益帮助。

收稿日期: 2015-11-16; 改回日期: 2016-02-14; 责任编辑: 王传泰

基金项目: 重庆市国土资源与房屋管理局项目(编号: SHG012)资助。

作者简介: 陈佳(1989—), 男, 硕士研究生, 地质工程专业。通信地址: 四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号, 成都理工大学地球科学学院; 邮政编码: 610059; E-mail: jiajia.923@163.com

通信作者: 董树义(1973—), 男, 副教授, 矿床学、成矿规律与成矿预测。通信地址: 四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号, 成都理工大学地球科学学院; 邮政编码: 610059; E-mail: 32678751@qq.com

1 矿床地质特征

重庆城口高燕锰矿床地处大巴山深大断裂南侧,扬子准地台北缘坳陷带内。由于扬子板块北缘沉积区向北俯冲动力的不均衡,导致局部拉张与挤压相间出现,拉张环境发育裂谷式断陷盆地,总体形成堑—垒相间构造格局^[15]。

区内出露地层岩性主要有:晚青白口世复理石建造,晚南华世冰碛杂陆屑建造,震旦纪—志留纪藻礁碳酸盐岩、硅质岩、冰碛杂陆屑建造,泥盆纪—中二叠世陆屑、内源碳酸盐岩建造等。南秦岭东段与扬子地台北缘震旦系及下寒武统主要地层对比关系,如表 1 所述。锰矿的产出即与震旦纪碳酸盐岩建造有着密切的关系;主要位于震旦系上统南大巴山区陡山沱组与灯影组的过渡层位,同期南秦岭东段地层主要为安康平利地区的洞河群、北大巴山区的鲁家坪组。

区内主要构造类型有:受近南北向超覆影响的

复式向斜与深大断裂、近东西走向的破碎次级断裂以及广泛发育的次级褶皱。

高燕锰矿床位于城口县西南的乌坪断裂带西缘(图 1)。主要地层、岩性(自上而下)为^[10]:

(1)震旦系上统灯影组(Z_2d):主要以硅质岩、水云母页岩、钙质页岩及白云岩为主,分布于寨包、大花岩一带。自老到新可划分出五个段,一段属于矿

表 1 南秦岭东段与扬子地台北缘震旦系及下寒武统主要地层对比

Table 1 Sinian and Lower Cambrian stratigraphic correlation of the east Qinling and north Yangtze plate

地层年代	南秦岭东段		扬子地台北缘大巴山区
	安康平利区	北大巴山区	
寒武系 下统	洞河群	箭竹坝组	石龙洞组
			天河板组
震旦系	耀岭河群 郧西群	鲁家坪组	水井沱组
			灯影组
			陡山沱组
			南沱组

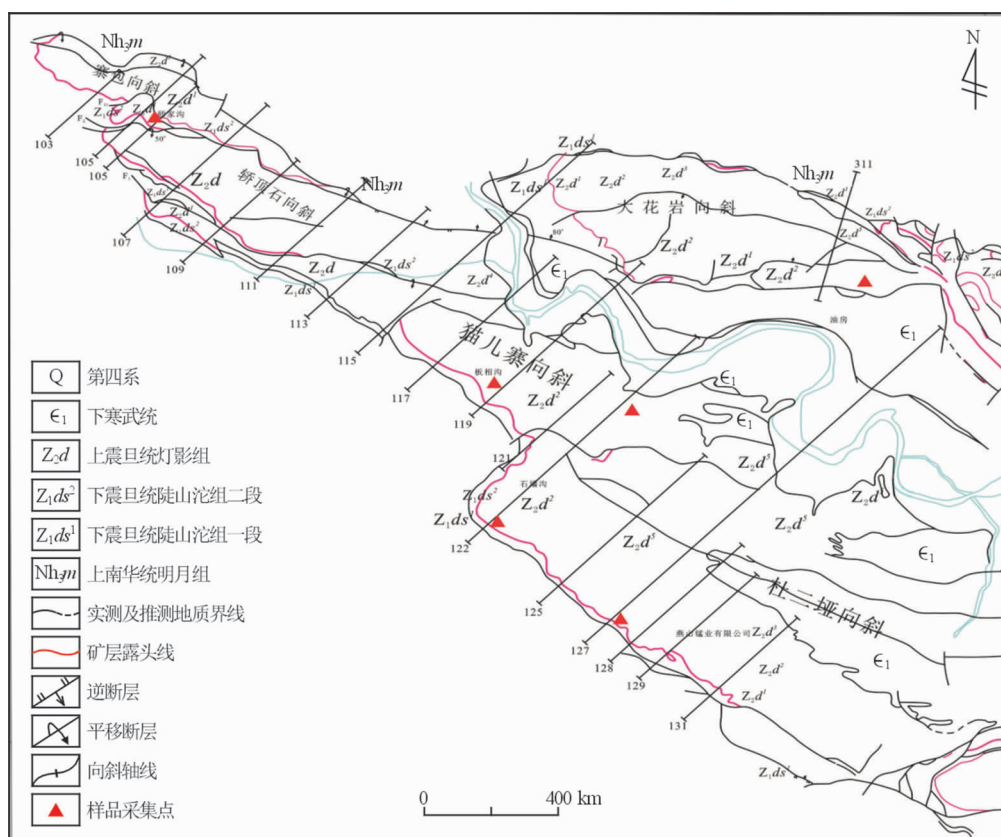


图 1 城口高燕锰矿床矿床地质图及样品采集位置

Fig. 1 The geological map of Gaoyan manganese deposit at Chengkou showing sampling locations

层顶板围岩。

(2)震旦系下统陡山沱组(Z_1ds):主要以碳质页岩、锰质白云岩、泥质岩及粉砂岩为主。自老到新可划分出两段,锰的富集在二段(Z_1ds^2)。

(3)震旦系下统观音崖组(Z_1g):紫红色—灰绿色粉砂岩、泥质岩。与下伏明月组呈平行不整合接触关系。

(4)南华系明月组(Nh_2my):紫红色含砾石粉砂岩。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

本次工作采样点位置见图 1,样品在采集点进行分层采集,所采集样品均为新鲜未受氧化的岩石;在师家沟、板相沟、750 平硐进行分层采样(图 2)的 22 个样品及岩石学特征如表 2 所述。

2.2 分析方法与结果

本次工作主要对采集的 22 件矿石及矿化围岩进行了稀土元素测试分析。

稀土元素分析环境温度为 21℃,湿度 58%;检测用主要仪器设备为 NexION300x ICP-MS;检测方法为质谱法;测定对象为绝大多数金属和部分非金属元素。检测限为 1×10^{-5} (Pt)~159(Cl) ng/ml;分析速度>20 samples per hour;精度为 RSD<5%。

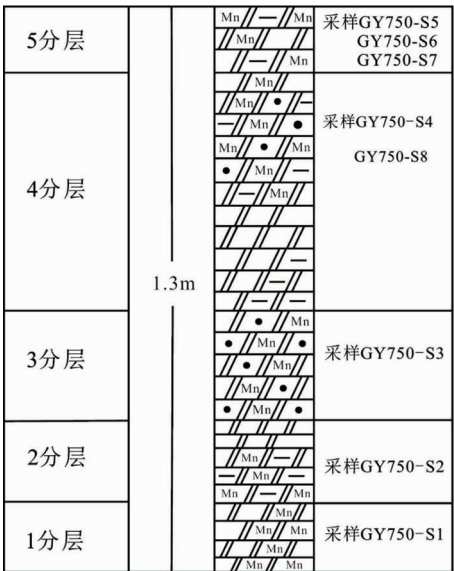


图 2 高燕矿区含矿层岩性示意图

Fig. 2 Sketch showing lithology of ore-bearing strata in Gaoyan mining area

样品制备流程:

①准确称取粉末样品 50 ± 1 mg 置于 Teflon 坩埚中;

②用 1—2 滴高纯水润湿样品,然后依次加入 1 ml HNO_3 和 1 ml HF;

③将 Teflon 坩埚放入钢套,拧紧后置于烘箱中于 $190^\circ C \pm 5^\circ C$,加热>48 h;

④待溶样弹冷却,开盖后置于电热板上($115^\circ C$)蒸干,然后加入 1 ml HNO_3 并再次蒸干(保证 Teflon 坩埚壁无液体)(如有黑色悬浮物,则蒸干后加入 1~2 滴 $HClO_4$,再次蒸干);

⑤加入 3 ml 30% HNO_3 ,再次将 Teflon 坩埚放入钢套,拧紧后置于烘箱中于 $190^\circ C \pm 5^\circ C$ 加热>12 h(如果溶解橄榄岩样品,则应延长时间);

⑥将溶液转入聚乙烯料瓶中,并用 2% HNO_3 稀释至 100 g(对应的稀释因子为 2000)后,密闭保存以备 ICP-MS 测试。

对高燕矿区的师家沟、板相沟及 750 平硐进行分层采样的 22 个样品所进行的稀土元素分析结果,如表 3 所述。

3 分析结果讨论

3.1 稀土元素总量特征

样品 REE 含量 $w(\Sigma REE) = 49.79 \times 10^{-6} \sim 281.24 \times 10^{-6}$,平均含量为 125.92×10^{-6} ,以板相沟矿层下伏碳质页岩、泥质砂岩及 750 平硐矿层顶板碳质页岩的含量较高。其中碳质页岩中的稀土元素含量最高,在 $214.48 \times 10^{-6} \sim 281.24 \times 10^{-6}$ 。

3.2 稀土元素地球化学参数分析

本次工作对稀土元素的标准化的采用海水 REE 组成对测试数据进行标准化处理^[16-17](因为研究区碳酸盐岩的形成与陨石、碎屑岩没有成因上的必然联系)。有关稀土元素地球化学特征值及其标准化特征值见表 4。

(1)稀土元素标准化配分型式

从师家沟、板相沟、750 平硐稀土元素采样的稀土元素标准化配分型式图(图 3—图 5)可以看出,本区的稀土元素中 Ce、Eu 均出现峰值,表明这两种元素均呈现正异常。同时,在 HREE 中 Tm、Yb 和 Lu 呈现出较大的浮动(在矿层下伏靠近矿层底板的泥质白云质页岩、矿层顶板 3 个样品中表现为异常现象;其它样品中均表现为 Tm 和 Lu 出现波峰,Yb 呈现波谷)。稀土元素在不同层位的分布特征为下

伏泥质白云质页岩中富集程度较高,且铈的异常程度较强,铈的异常和页岩与矿层的距离有关,靠近矿层底板的铈的异常程度较低;矿层顶板白云质页岩中稀土元素的含量次之,相对于矿层内部,其铈的异常程度较高,铈的异常程度差别不大。标准化模式中, $Ce_s < 10$ 对于本区锰矿的富集具有指示性作用。

表 2 高燕锰矿床样品采集层位及岩性分类

Table 2 Saampling horizons and the lithology classification in Gaoyan manganese deposit

采样点	样品编号	层位符号	采样位置	岩性	$w(MnO)/\%$	手标本描述
师家沟	GY01-S1	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱二段与灯影组一段	矿石	37.11	矿石堆采样,泥质灰岩与鲕状灰岩
	GY01-S2	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱二段与灯影组一段	矿石	33.94	泥质砂岩夹中细粒硅质灰岩鲕状灰岩
	GY01-S3	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱二段与灯影组一段	矿石	40.44	硅质灰岩,中粒鲕状含锰白云岩,夹泥质灰岩,中粗粒鲕状灰岩
	GY01-S4	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱二段与灯影组一段	矿石	37.91	泥质白云岩,中粒鲕状含锰白云岩,泥质灰岩,中粗粒鲕状含锰白云岩
板相沟	GY56-S1	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	35.31	透镜状锰石
	GY56-S2	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿化	29.34	含锰白云岩
	GY56-S3	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿化	38.48	中粒鲕状灰岩,具有明显裂隙
	GY56-S4	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱组二段与灯影组一段	矿化	32.13	泥质白云岩
	GY56-S5	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱组二段与灯影组一段	围岩	12.17	碳质页岩,夹方解石脉
高粱坪—油房	GY68-S1	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱组二段与灯影组一段	围岩	2.54	泥质灰岩
	GY68-S2	Z_1ds^2 与 Z_2d^1	陡山沱组二段与灯影组一段	矿化	5.4	白云岩,与矿化锰质白云岩
750 平硐	GY750-S1	Z_1ds^2	陡山沱组二段	围岩	22.88	白云岩,夹细脉方解石
	GY750-S2	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿化	29.14	含锰白云岩,亮晶方解石析出
	GY750-S3	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	29.63	泥岩,夹鲕粒状含锰白云岩,矿化泥质白云岩
	GY750-S4	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	19.21	鲕状构造,鲕粒大小约 2mm,方解石脉垂直层面发育
	GY750-S5	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	17.74	硅质岩,白云岩,亮晶方解石析出
	GY750-S6	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	7.89	泥岩,硅质岩,泥质砂岩
	GY750-S7	Z_1ds^2	陡山沱组二段	矿石	2.86	硅质白云岩

表 3 重庆高燕锰矿床分层采样稀土元素含量

Table 3 The REE content of samples collected from different horizons

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
GY01-S1	9.11	21.27	2.20	9.36	1.80	0.57	1.80	0.35	1.64	0.43	1.03	0.21	1.14	0.18	13.98
GY01-S2	7.32	14.33	1.69	7.48	1.48	0.49	1.45	0.31	1.37	0.39	0.88	0.19	1.00	0.17	12.60
GY01-S3	10.80	11.57	3.72	17.38	3.60	1.52	2.84	0.53	2.70	0.65	1.53	0.24	0.96	0.19	15.07
GY01-S4	10.74	12.65	2.72	11.60	2.21	1.01	1.71	0.35	1.47	0.40	0.90	0.18	0.90	0.16	11.06
GY56-S1	17.45	21.39	3.72	15.36	3.36	1.85	2.77	0.81	2.96	0.99	2.03	0.57	1.36	0.52	16.25
GY56-S2	21.42	53.05	6.12	27.53	5.77	1.75	4.79	0.93	3.66	0.94	2.02	0.38	2.44	0.29	34.46
GY56-S3	10.42	22.53	3.14	13.55	3.24	1.36	2.67	0.74	2.19	0.75	1.36	0.43	1.43	0.37	16.38
GY56-S4	11.35	21.45	3.07	13.61	3.09	0.98	2.33	0.56	1.86	0.57	1.07	0.27	1.27	0.22	14.59
GY56-S5-1	38.00	68.14	10.71	43.97	9.21	2.66	6.89	1.72	5.25	1.73	3.22	0.93	3.79	0.86	34.52
GY56-S5-2	46.10	79.97	13.92	58.25	12.13	3.17	9.58	1.98	7.63	2.07	4.36	0.93	4.02	0.78	36.36
GY56-S5-3	38.22	67.72	7.50	30.30	6.57	1.90	6.47	1.52	6.38	1.81	4.23	1.10	3.81	1.06	35.89
GY56-S5-4	31.72	75.31	8.43	36.91	7.29	1.82	6.04	1.18	5.06	1.31	3.08	0.59	3.88	0.49	34.41
GY68-S1	14.68	40.47	4.54	19.11	4.03	0.98	2.94	0.55	2.40	0.55	1.30	0.22	1.89	0.19	14.64
GY68-S2	39.45	64.94	9.83	40.74	8.66	1.69	5.91	1.04	4.43	1.08	2.36	0.39	2.79	0.34	27.86
GY750-S1	8.41	14.03	1.70	6.57	1.45	0.49	1.48	0.35	1.48	0.48	1.13	0.31	1.50	0.32	10.08
GY750-S2	12.76	19.82	3.38	13.16	2.87	1.14	1.99	0.60	1.46	0.61	1.01	0.39	1.33	0.36	11.95
GY750-S3-1	11.61	19.50	2.95	11.88	2.34	0.69	2.26	0.49	2.06	0.57	1.30	0.28	1.21	0.28	12.67
GY750-S3-2	20.60	38.36	5.46	23.09	4.38	1.37	3.47	0.65	2.39	0.63	1.27	0.26	1.44	0.21	19.08
GY750-S4	27.22	37.32	6.60	28.34	5.45	1.50	3.76	0.66	2.76	0.69	1.71	0.32	3.02	0.28	24.21
GY750-S5	19.65	39.39	4.96	20.70	4.56	1.22	4.45	0.94	3.33	0.97	2.35	0.56	1.76	0.53	16.94
GY750-S6	20.66	39.64	5.35	23.47	4.66	0.98	3.32	0.62	2.73	0.68	1.54	0.25	2.30	0.21	18.53
GY750-S7	20.05	44.03	5.62	24.62	5.00	1.30	4.70	0.89	4.04	0.94	2.22	0.38	2.35	0.34	21.17

测试单位:西南冶金地质测试中心;量单位: $w_B/10^{-6}$ 。

表 4 重庆高燕锰矿床稀土元素特征参数及标准化结果

Table 4 The REE characteristic parameters and the normalized results

样 号	项 目	$w(\Sigma\text{REE})$	$w(\text{LREE})$	$w(\text{HREE})$	$w(\text{L})/w(\text{H})$	$w(\text{La})/w(\text{Ce})$	$w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$	$w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$	$w(\text{Gd})_s/w(\text{Yb})_s$	$w(\text{La})_s/w(\text{Yb})_s$	δEu	δCe
GY01-S1		65.08	44.31	20.77	2.13	0.43	0.19	0.45	0.54	0.31	1.57	5.84
GY01-S2		51.15	32.79	18.35	1.79	0.51	0.20	0.44	0.50	0.29	1.67	5.04
GY01-S3		73.27	48.58	24.70	1.97	0.93	0.21	0.27	1.01	0.44	2.32	2.09
GY01-S4		58.06	40.92	17.14	2.39	0.85	0.19	0.43	0.65	0.47	2.53	2.85
GY56-S1		91.38	63.12	28.26	2.23	0.82	0.22	0.46	0.70	0.50	2.96	3.32
GY56-S2		165.55	115.64	49.91	2.32	0.40	0.21	0.33	0.67	0.34	1.63	5.52
GY56-S3		80.54	54.24	26.30	2.06	0.46	0.24	0.29	0.64	0.29	2.25	4.65
GY56-S4		76.30	53.56	22.74	2.35	0.53	0.23	0.33	0.62	0.35	1.77	4.38
GY56-S5-1		231.59	172.68	58.91	2.93	0.56	0.21	0.37	0.62	0.39	1.61	4.04
GY56-S5-2		281.24	213.52	67.71	3.15	0.58	0.21	0.34	0.81	0.45	1.43	3.72
GY56-S5-3		214.48	152.21	62.28	2.44	0.56	0.22	0.52	0.58	0.39	1.45	5.05
GY56-S5-4		217.51	161.47	56.03	2.88	0.42	0.20	0.39	0.53	0.32	1.34	5.57
GY68-S1		108.49	83.82	24.67	3.40	0.36	0.21	0.33	0.53	0.30	1.38	5.81
GY68-S2		211.52	165.31	46.20	3.58	0.61	0.21	0.41	0.72	0.55	1.13	4.03
GY750-S1		49.79	32.66	17.13	1.91	0.60	0.22	0.52	0.34	0.22	1.65	4.68
GY750-S2		72.84	53.14	19.70	2.70	0.64	0.22	0.40	0.51	0.38	2.28	3.65
GY750-S3-1		70.10	48.98	21.12	2.32	0.60	0.20	0.44	0.64	0.38	1.50	4.06
GY750-S3-2		122.65	93.25	29.39	3.17	0.54	0.19	0.42	0.82	0.56	1.71	4.38
GY750-S4		143.85	106.43	37.42	2.84	0.73	0.19	0.45	0.42	0.35	1.59	3.42
GY750-S5		122.31	90.49	31.82	2.84	0.50	0.22	0.38	0.86	0.44	1.34	4.87
GY750-S6		124.92	94.75	30.17	3.14	0.52	0.20	0.40	0.49	0.35	1.19	4.58
GY750-S7		137.64	100.62	37.02	2.72	0.46	0.20	0.36	0.68	0.33	1.33	4.96

注:量单位: $w_B/10^{-6}$ 。 $w(\text{L})/w(\text{H})=w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$; $w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$ 、 $w(\text{Gd})_s/w(\text{Yb})_s$ 、 $w(\text{La})_s/w(\text{Yb})_s$ 、 Ce_s 、 δEu 、 δCe 均为样品稀土元素与海水 REE 标准化之后的特征参数。

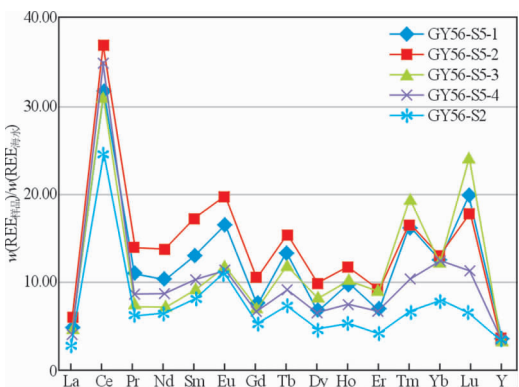


图 3 板相沟矿层底板泥质白云质页岩样品
稀土元素标准化配分型式图

Fig. 3 The REE standardized patterns of
argillaceous dolomitic shale samples from
foot wall of ore body at Banxianggou

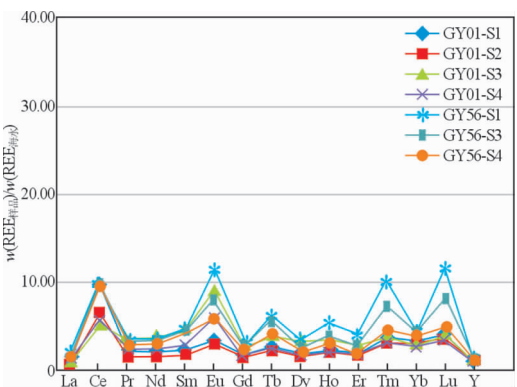


图 4 师家沟矿石堆与板相沟矿层底板富锰白云
质页岩样品稀土元素标准化配分型式图

Fig. 4 The REE standardized patterns of samples
from Shijiagou ore heap and the Mn-rich
dolomitic shale at Banxianggou

(2) 稀土元素地球化学参数分析

① LREE 与 HREE 的富集状态

LREE 表示 $\Sigma(\text{La}-\text{Eu})$, 轻稀土元素或铈组稀土元素含量; HREE 表示 $\Sigma(\text{Gd}-\text{Lu}+\text{Y})$, 重稀土元素或钇组稀土元素含量。在同类岩石中, 若 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值相对较大, 则表明 HREE

有亏损, 同时该岩石的形成过程中有富 HREE 的相^[18]。如表 4 所述, 本区的 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值范围在 1.79~3.58, 显然轻稀土元素较为富集, 但小于北美页岩中的 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值 7.5, 而与湘西、黔北地区的黑色岩系中的比值 (1.48~3.51)^[19] 相近, 表明这些区域的 REE 的富集存在相

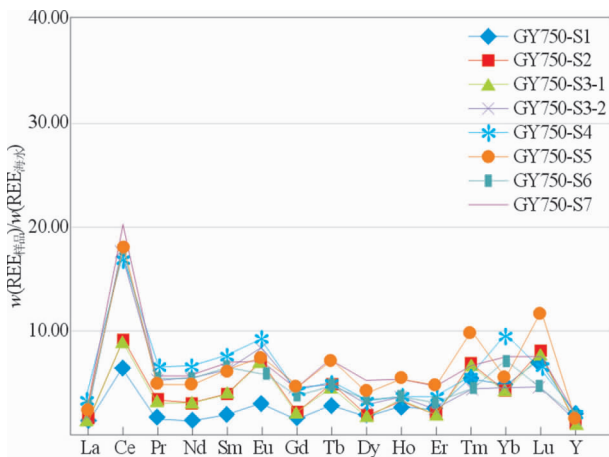


图5 750平硐矿体分层样品稀土元素
标准化配分型式图

Fig. 5 The REE standardized patterns of samples
collected from different horizons at adit 750

似之处。

② $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值特征

$w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值可确认岩石的氧化还原条件及相应的沉积环境, 即当海相沉积物中的 $w(\text{La})/w(\text{Ce}) < 1$ 时, 认为其沉积过程受到热水作用的影响^[20]。本研究区 $w(\text{La})/w(\text{Ce})$ 值范围为 0.36~0.93 (见表 4), 结合锰矿的沉积相, 可以证明在该套碳酸盐岩的沉积过程中有热水活动的参与 (图 6)。

③ $w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值特征

$w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值既可以反映 REE 分馏程度, 也可以反映物质来源。如地幔岩的 $w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值为 0.26~0.375, 大洋玄武岩的 $w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值为 0.234~0.425, 而源于壳层的花岗岩类以及各

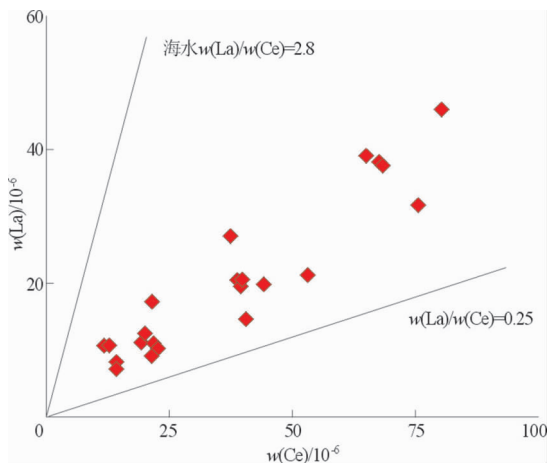


图6 含锰碳酸盐系岩石 $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ 关系图

Fig. 6 $w(\text{La})-w(\text{Ce})$ diagram of Mn-bearing
carbonate rock

类沉积岩的 $w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值一般均小于 0.3^[18]。本区稀土元素 $w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$ 值范围在 0.19~0.24 (见表 4), 均小于 0.3, 因此认为沉积岩类型为壳层源沉积。

④ δEu

δEu 计算公式为 $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_s / \text{Eu}^* = \text{Eu}_s / [0.5 \times (\text{Sm}_s + \text{Gd}_s)]$ 。式中, Eu_s 为数据标准化后的值; Eu^* 为理想值。 δEu 以 1 为分界线, 当 $\delta\text{Eu} = 1$ 时无异常; 当 $\delta\text{Eu} > 1$ 时为正 Eu 异常, 数值越大, 异常越强烈; 当 $\delta\text{Eu} < 1$ 时为负 Eu 异常, 数值越小, 负 Eu 异常越强。

沉积岩中的铕异常, 与成岩温度有关。当温度大于 250 °C 时, Eu 相对于其它稀土元素可能发生显著分馏, Eu 以二价态的络合物存在, 导致热流体 Eu 正异常; 当温度小于 250 °C 时, Eu^{2+} 只能存在于强还原碱性的环境下^[21]。本区 δEu 取值范围为 1.13~2.96 (见表 4), 呈现正铕异常, 平均为 1.71, 异常并非很强烈。说明成岩成矿的温度小于 250 °C, 且成岩成矿的环境当为强还原碱性环境^[18, 22]。

⑤ δCe

δCe 表示 Ce 异常的程度。由于 Ce 是变价元素, 除 Ce^{3+} 外, 在氧化条件下可变为 Ce^{4+} 。 Ce^{4+} 离子电位与 REE^{3+} 差别较大, 容易与其它 REE 发生分离、出现异常。Ce 异常计算方法 (与 δEu 相似): $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_s / \text{Ce}^* = \text{Ce}_s / [0.5 \times (\text{La}_s + \text{Pr}_s)]$ 。以 1 为分界线, 当 $\delta\text{Ce} = 1$ 时无异常; 当 $\delta\text{Ce} > 1$ 时为正 Ce 异常; 当 $\delta\text{Ce} < 1$ 时为负 Ce 异常^[18, 22]。

Ce 异常值越小, 说明水体越缺氧, 水体就越深; Ce 异常越大, 说明水体越富氧, 水体就越浅^[21]。本区 δCe 的取值范围为 2.09~5.84 (见表 4), 平均为 4.39, 呈现较为明显的正铈异常。其特征说明水体为富氧状态, 这就表明水体的深度较浅, 即为近岸的沉积环境; 可以推知水体中生物量较多, 且水体的搅动强烈。

⑥ $w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$ 值特征

$w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$ 值可反映轻稀土元素之间的分馏程度, 其值越大, 表明 LREE 越富集^[22]。同时, $w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$ 值还可确认海底岩石成岩物质来源: $w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s > 1$ 时, 认为成岩物质来源有地幔柱或异常物质加入^[21]。本研究区 $w(\text{La})_s/w(\text{Sm})_s$ 值范围为 0.27~0.52 (见表 4), 平均为 0.4, 表现为轻稀土元素之间的分馏程度较低, 同时该套含锰碳酸盐岩建造的成岩成矿过程中没有异常物质加入。

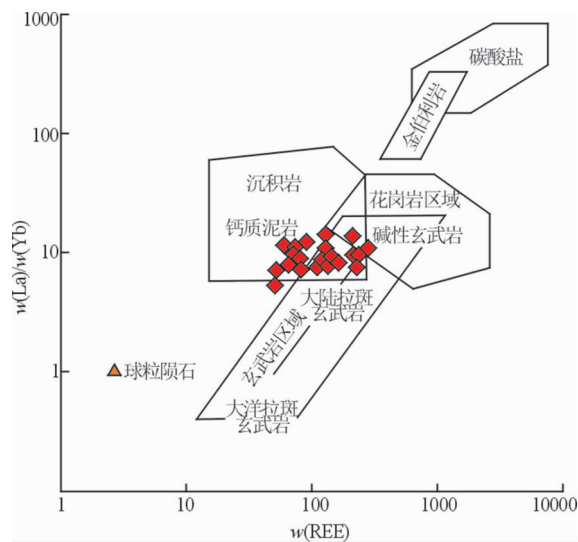


图 7 重庆高燕锰矿床含锰碳酸盐建造稀土元素 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ 图解

Fig. 7 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ plot of Mn-bearing carbonate rock formation in Gaoyan manganese deposits

⑦ $w(\text{Gd})_s/w(\text{Yb})_s$ 值特征

$w(\text{Gd})_s/w(\text{Yb})_s$ 值可反映重稀土元素之间的分馏程度,其比值越小,重稀土元素富集程度越高^[22]。本区的 $w(\text{Gd})_s/w(\text{Yb})_s$ 取值范围在 0.34~1.01(见表 4),平均为 0.63,重稀土元素之间的分馏程度相对较低。

⑧ $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ 图解

$w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ 图解可用于区分角闪岩与各种沉积岩,或区分不同类型的玄武岩、花岗岩和碳酸盐^[18]。如图 7 所示,将本次研究分析的 22 个稀土元素样品进行 $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ 图解投点,可以看出这些点主要落在钙质泥质成分(9 个)、大陆拉斑玄武岩(9 个)及碱性玄武岩(3 个)的范围内,可以认为该套含锰的碳酸盐岩建造的形成过程与钙质、泥质的沉积及陆相岩浆热液有着密切的关系。

4 结语

(1)对高燕锰矿师家沟、板相沟、750 平硐地区分层采样进行的稀土元素分析表明,其稀土元素中 LREE 较为富集,与湘西和黔北地区的黑色岩系中 LREE 的富集状态较为相近。REE 在矿层顶板及下伏泥质炭质页岩的含量中富集程度较高。LREE

之间的分馏程度要高于 HREE。

(2)稀土元素呈现强的铈正异常为锰矿的滨海沉积提供了可靠的证据;本文认为 Ce_s 值 <10 对于本区矿体的定位有指示性作用。同时,本区具有弱的正铈异常,可以认定锰矿的成矿过程受到热液的影响,但并没有异常的物质的加入,成岩成矿的温度应当低于 250°C ,为强还原碱性环境。

(3) $w(\text{La})/w(\text{Yb})-w(\text{REE})$ 图解表明,本区的岩石类型为钙质泥质岩类,且受到陆相火山作用的影响。但岩石构造类型及薄片的鉴定中,并没有呈现火山岩特有的构造类型与矿物组成(在震旦纪陡山沱组沉积时期,大巴山南部演化为边缘海环境,其海底火山喷发已经大为减少^[23]),所以推断本区复杂的断裂构造中存在地下热液的侵入,这对于锰的富集成矿有着重要的影响。

(4)矿区分层采样的稀土元素特征反映出锰矿的富集与岩性的关系,但更为突出的是对于锰矿富集的控制层位,即碳质页岩。因此,对于本区锰矿的深化勘察,应当注重页岩的控制作用(对于锰矿的富集,页岩层位的阻隔对于锰的溶解与淋滤形成良好的天然屏障,这在本区页岩中稀土元素的高度富集中也可以得到反映)。

参考文献:

- [1] 赵庆国,黄金水,朱作山.我国含锰沉积岩系地球化学分类及其特征[J].地质找矿论丛,1997,12(3):76-83.
- [2] 薛友智.中国锰矿地质特征与勘查评价[J].四川地质学报,2012,32(S):14-19.
- [3] 黄金水,朱凯军,王双彬,等.中国南方海相锰矿地质概论[J].地质找矿论丛,1996,11(3):9-17.
- [4] 陶洪祥,王全庆,李旭,等.扬子地台北缘裂谷系构造初析[J].中国区域地质,1985(3):95-104.
- [5] 朱俊亭.秦岭—巴山地区区域地质构造历史和特征[J].中国地质科学院地质矿产研究所所刊,1998,22:33-44.
- [6] 范德廉,叶杰,杨瑞英.扬子地台前寒武—寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用[J].沉积学报,1987,5(3):81-96.
- [7] 郑发模.城口震旦系岩石学特征及沉积环境分析[J].成都地质学院学报,1990,17(4):81-89.
- [8] 王尧,戴永定,陈孟莪.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.
- [9] 杨洪永,荣腾霞,杨辉艳.城口高燕锰矿床地质特征与找矿预测[J].西部探矿工程,2009(2):81-83.
- [10] 张自贤.重庆高燕锰矿床地质特征及外围远景预测评价[D].成都:成都理工大学,2011.
- [11] 李文达译.稀土元素在矿床研究中的应用[M].北京:地质出版社,1987:169.
- [12] 高长林.陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学意

- 义[J]. 地球化学, 1992(4): 383-390
- [13] 朱丽霞, 付修根, 谭富文, 等. 羌塘盆地那底岗日地区上侏罗纪一下白垩统碳酸盐岩稀土元素地球化学与古气候[J]. 沉积与特提斯地质, 2010, 30(4): 92-96
- [14] 刘宁, 樊德华, 郝运轻, 等. 稀土元素分析方法研究及应用——以渤海湾盆地东营凹陷永安地区物源分析为例[J]. 石油实验地质, 2009, 31(4): 427-432.
- [15] 张复新, 王立社, 侯俊富. 秦岭造山带黑色岩系与金属矿床类型及成矿系列[J]. 中国地质, 2009, 36(3): 694-704.
- [16] 胡文瑄, 陈琪, 王小林, 等. 白云岩储层形成演化过程中不同流体作用的稀土元素判别模式[J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(6): 810-818.
- [17] Kawabe I, Toriumi T, Ohta A, et al. Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect [J]. *Geochemical Journal*, 1998, 32: 213-230.
- [18] 陈德潜, 陈刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 135-144.
- [19] 杨剑. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[D]. 西安: 长安大学, 2009: 92-96.
- [20] Hogdahl O T, Melson S, Bowen V T. Eutron activation analysis of lanthanide elements in seawater [J]. *Advances in Chemistry*, 1968, 73: 308-325.
- [21] 侯东壮, 吴湘滨, 刘江龙, 等. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 546-552.
- [22] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 17-45.
- [23] 周茂成, 孙广林, 张德耀. 陕西省秦岭东段及大巴山震旦系至下寒武统沉积岩相与矿床分布规律的初步认识[J]. 陕西地质, 1983, 1(1): 57-64.

REE characteristics of Mn-bearing carbonate rocks in Gaoyan manganese deposit, Chongqing

CHEN Jia¹, ZHU Mingzhong², DONG Shuyi¹, ZHANG Zixian²,
CHENG Wenbin¹, ZENG Min¹, CHEN Rongbin¹

(1. The College of earth science in Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. The 205 geological team of Chongqing bureau of geology and mineral resources exploration,
Chongqing 404100, China)

Abstract: Gaoyan Mn deposit is a large carbonate rock type deposit. Previous results and ICP-MS analysis of samples systematically collected from Shijiagou, Banxianggou and adit 705 show that the total w (REE) is $49.79 \times 10^{-6} \sim 281.24 \times 10^{-6}$, the average 125.92×10^{-6} . $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ is $1.79 \sim 3.58$, light REE enrichment, and higher fractionation of LREE than HREE, $w(\text{La})/w(\text{Ce}) = 0.36 \sim 0.93$, $\delta\text{Eu} = 1.13 \sim 2.96$, weak Eu anomaly, δCe is $2.09 \sim 5.84$, strong positive cerium anomaly. We consider that manganese carbonate formed in strong reducing alkaline environment incorporated with hot water, the rock-forming and ore-forming temperature less than 250°C , the manganese enrichment under high-energy environment. $\text{Ce}_s < 10$ is indicator of ore in the district.

Key Words: characteristics of REE; Mn-bearing carbonate; ore-forming environment; Gaoyan manganese deposit; Chongqing