

广西大新县下雷锰矿床的地球化学特征及其意义

秦元奎, 张华成, 姚敬劬

中南冶金地质研究所, 湖北宜昌, 443003

内容提要: 下雷锰矿矿石和岩石的稀土元素分布形式、稀有元素和同位素组成特征的多样性, 反映了锰矿形成的区域构造背景应是被动大陆边缘裂谷环境, 锰矿成矿作用与区内同时代玄武岩有一定成因和物源上的联系, 同时又表明下雷锰矿的物源具多源性: 既有来自下地壳的物质, 又有陆源物质的混入和生物作用的产物的加入。代表一种在海相沉积条件下正常沉积的同时, 有地下热水注入的多源外生成矿环境。主要元素 Fe、Mn、MgO、SiO₂、Al₂O₃、CaO 的含量变化和稀有元素 V/(Ni+V)、V/Cr 和 Fe—Mn—(Ni+Co+Cu)×10 三角图解提示锰矿形成时的物理化学条件为: 氧化—弱氧化环境, 介质酸碱度在酸性和碱性间交替变化, 成矿温度属于中低温热水范围。

关键词: 地球化学; 锰矿床; 成矿作用; 下雷; 广西

广西大新县下雷锰矿是我国唯一一个锰矿资源储量超过亿吨的整装型锰矿床, 下雷锰矿的研究对于在我国寻找大型超大型锰矿具有重要意义。该锰矿的地质特征、成矿条件已有诸多的研究成果(茹廷铨, 1992; 韦灵敦等, 1985; 涂光炽等, 1988; 侯宗林等, 1997; 范德廉等, 2004), 在矿床地质、矿床物质成分、成矿构造沉积环境、控矿岩相古地理条件及矿床成因等方面取得了一系列有重要意义的认识。但是, 关于锰矿物质来源始终存在陆源和热水深源两种不同意见, 本文根据下雷锰矿床地球化学研究的新成果, 认为锰矿物源具多源性, 并对成矿过程中物理化学条件的变化作了进一步探讨。

1 区域地质和矿床地质概况

1.1 区域地质背景

下雷锰矿构造上位于华南褶皱系右江褶皱带下雷——灵马拗陷的西南部。区内分布有泥盆系、石炭系、二叠系和三叠系, 其中泥盆系最为发育, 分布面积最广。广西运动使华南造山带最终形成, 构造演化进入了板内活动阶段。该区海西早期, 由于古特提斯洋裂谷作用的影响, 造成了一系列板内张裂构造, 形成了右江大陆边缘裂谷盆地。盆地内部沿下雷——灵马同沉积断裂, 产生了次一级狭长拗陷槽沟, 发育了一套碎屑岩、硅质岩、泥质岩、碳酸盐组

成的槽沟相沉积。其中上泥盆统含锰泥质岩、硅质岩和碳酸盐组成了含锰沉积岩系, 下雷锰矿即赋存于这一岩系内。

下雷—灵马拗陷带泥盆系地层中分布有细碧岩, 邻区靖西安德和那坡坡荷五指山组底部硅质岩和碳酸盐相的过渡带内发育有具枕状构造的粗面斑岩和玄武岩。

1.2 矿床地质概况

矿区位于北西南东向的上映倒转向斜的西南端, 锰矿层围绕着向斜两翼出露(图 1)。南翼锰矿层产状呈陡倾斜, 倾角一般在 70°以上, 北翼锰矿层产状平缓, 倾角一般 25°。在当地最低侵蚀基准面以上为氧化矿石, 在侵蚀基准面以下为碳酸锰矿石。矿层总长度达 5km 以上, 平均厚度 1.94m, 延深 400m 以上。

矿层产于上泥盆统五指山组中, 共有三个分层, 自下而上分别称为 I、II、III 矿层, 其中夹石层分别称为夹一和夹二层。III 层矿为碳酸锰矿, 由菱锰矿、钙菱锰矿及石英、方解石等组成, I 层矿和 II 层矿为含硅酸锰的碳酸锰矿石, 矿石中除菱锰矿、钙菱锰矿外, 还出现蔷薇辉石、锰铁叶蛇纹石、锰帘石等硅酸锰矿物。碳酸锰矿石多具微细粒结晶结构, 块状构造、豆(鲕)状构造和条带(条纹)状构造。矿层顶底板和夹层的组成相似, 都为含泥质钙质硅质岩, 或是

注: 本文为国家“十一五”科技支撑计划桂西—滇东南大型锰矿勘查与评价研究课题(编号 2006BAB01A12-4)的成果。

收稿日期: 2009-10-11; 改回日期: 2010-07-07; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 秦元奎, 男, 1970 年生。高级工程师。主要从事矿产地质勘查与研究。通讯地址: 443003, 湖北宜昌胜利一路, 中南冶金地质研究所; Email: qyk710@126.com。

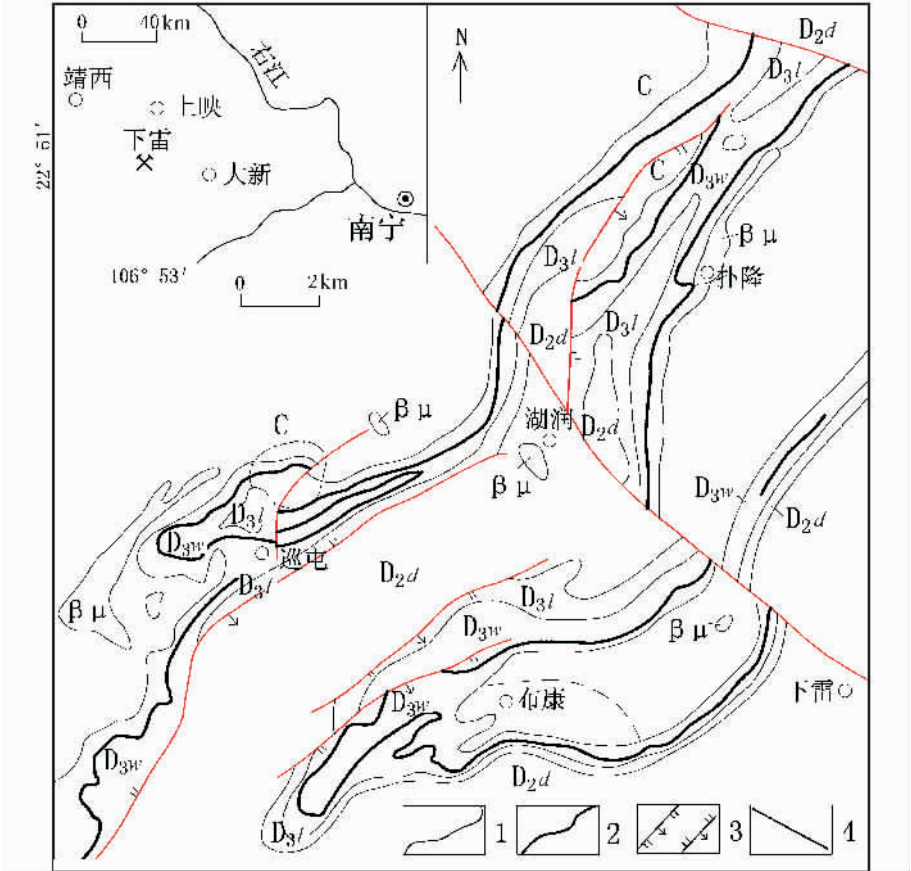


图 1 广西下雷锰矿床地质略图(据杨家谦,1985 修改)

Fig. 1 geological sketch map of Xialei manganese deposit, Daxin county

(Modified after Yang Jiaqian,1985)

C—石炭系;D_{3w}—上泥盆统五指山组;D_{3l}—上泥盆统榴江组;D_{2d}—中泥盆统东岗岭组;βμ—辉绿岩体;1—地质界线;2—锰矿层露头;3—正断层、逆断层;4—平推断层

C—Carboniferous; D_{3w}—Upper Devonian Wuzhishan Formation; D_{3l}—Upper Devonian Liujang Formation; D_{2d}—Middle Devonian Donggangling Formation; βμ—Diabase; 1—geological boundary line; 2—manganese orebed; 3—fault (normal and reverse); 4—strike-slip fault

薄层泥质岩和碳酸盐夹杂于硅质岩中。

2 主成分特征

各矿层、顶底板及夹层主元素成分如表 1,图 2 所示。主成分含量完全受岩性柱岩性的控制,各层截然变化,无过渡现象。矿层与顶底板、夹层的

Mn、TFe、MgO、SiO₂、Al₂O₃、CaO 含量差别明显,并存在一定的相关关系;K₂O 的含量较低,各层含量近似;Na₂O 含量也低,但矿层与顶底板及夹层含量差别明显,岩石中的含量无一例外地要低于矿层 2~3 倍。

2.1 Mn、Fe、MgO

三者呈现同步消长关系,在矿层中的含量明显高于顶底板和夹层。矿层的 Mn、Fe、MgO 含量分别为 19.20%~23.43%、5.32%~6.39%、2.80%~3.18%,相应地高出顶底板和夹层 11.15~75.58 倍、2.49~3.17 倍和 1.89~2.85 倍。根据矿床物质组成铁、锰、镁赋存状态的研究,锰主要以碳酸盐形式存在,铁和镁也有一部分以碳酸盐形式存在,说明在成矿过程中它们易同时以碳酸盐的状态发生沉淀,富集在矿层中。

2.2 SiO₂、Al₂O₃、CaO

这组元素相互呈同步消长关系,而与 Mn、Fe、MgO 为负相关关系。顶底板和夹层中 SiO₂、Al₂O₃、CaO 的含

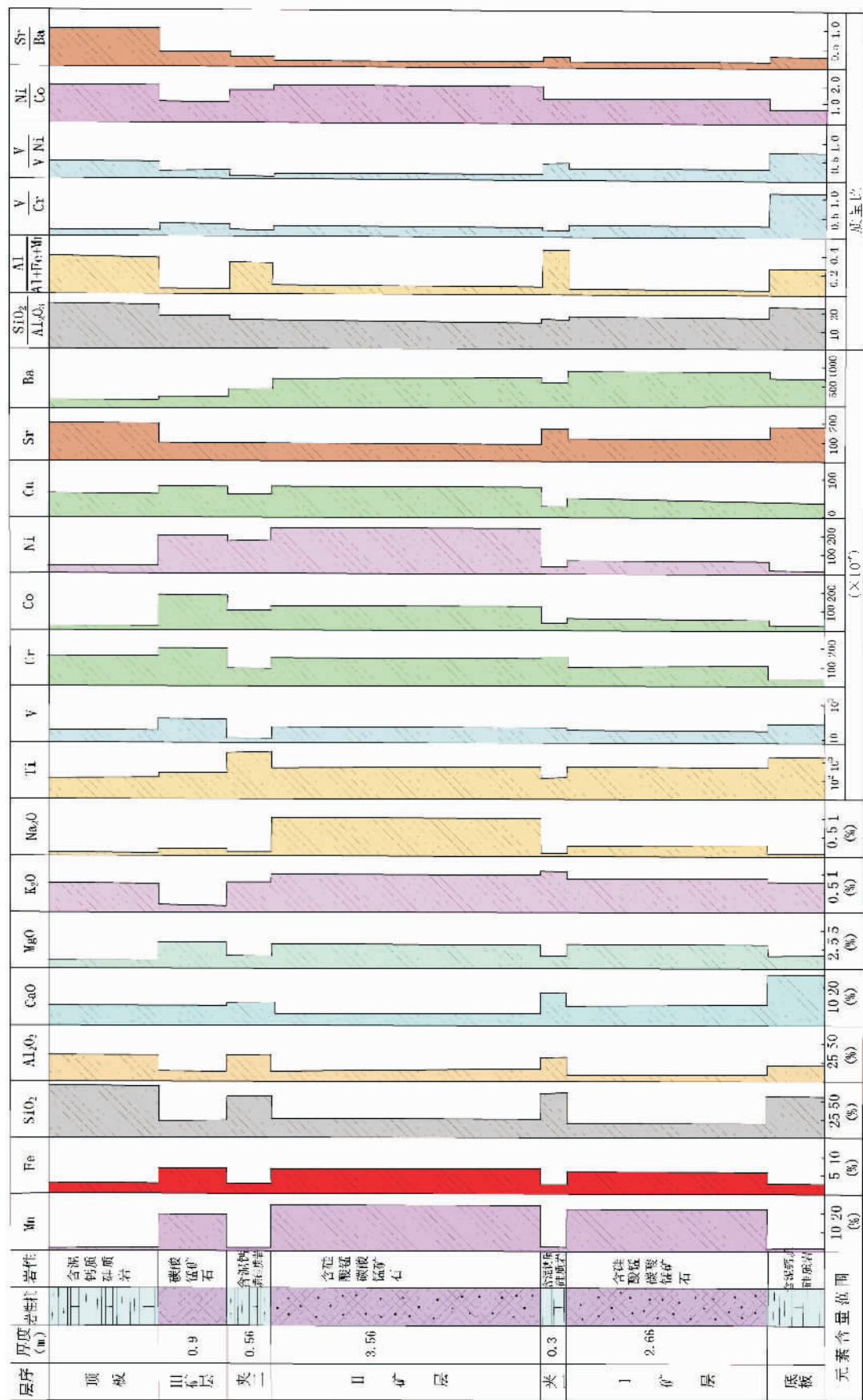
量分别为 54.98%~71.79%、2.45%~3.86%、10.11%~26.6%,相应为矿层的 2.83~3.45 倍、1.89~2.87 倍和 2.44~4.31 倍,说明它们在与矿层相间的岩层中富集。

造成两组元素在矿层和夹层中分别富集的原因

表 1 广西大新县下雷锰矿层中主要元素含量(%)

Table 1 Major elements contents of ores and rocks from the Xialei manganese deposit, Daxin County, Guangxi

序号	层序	名称	Mn	Fe	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al/(Al+Fe+Mn)
1	I 顶板	含泥钙质硅质岩	0.31	2.65	0.125	71.79	3.22	10.14	1.09	0.77	0.08	22.29	0.36
2	II 矿层	碳酸锰矿石	19.20	6.39	0.129	22.34	1.26	9.74	3.18	0.15	0.17	17.73	0.026
3	夹二	含泥钙质硅质岩	2.10	2.82		54.14	3.86	10.88	1.52	0.79	0.06	14.03	0.29
4	II 矿层	含硅酸锰碳酸锰矿石	23.43	6.76	0.116	25.35	1.91	6.17	2.80	0.975	0.934	13.27	0.033
5	夹一	含泥钙质硅质岩	0.40	2.13		59.09	3.62	17.08	1.55	1.05	0.06	16.32	0.43
6	I 矿层	碳酸锰矿石	22.81	5.32	0.110	20.81	1.27	10.32	3.11	0.80	0.22	16.39	0.023
7	底板	含泥钙质硅质岩	1.53	2.91	0.027	54.98	2.45	26.60	1.64	0.78	0.05	22.44	0.23



是由于组成两者的矿物沉淀时介质的酸碱度不同。同时根据热力学分析和实验研究(陈福,1979;姚敬劬,1995)证明, SiO_2 和菱锰矿发生沉淀时的 pH 条件分别为: SiO_2 (图 3 曲线 1、2)在酸性条件下沉淀,菱锰矿(图 3 曲线 3)则在碱性条件下沉淀,硅酸锰矿物是锰与弱酸性氧化物形成的盐,也应在碱性条件下沉淀;在曲线 3 和 2 之间则存在菱锰矿与硅质的共沉淀区。由于在成矿过程中介质酸碱性条件的交替变化,分别形成了以菱锰矿为主的矿层和以硅质岩为主的夹层。当然这种分异不是绝对的,存在着相互交叉的现象。

锰矿成矿作用过程中介质酸碱度的变化还反映在更大的时间层次中。该区晚泥盆世锰矿成矿期可分为早、晚两亚期:早期形成榴江组,沉积时介质条件总体上以酸性为主,形成以硅质岩为主的岩石组合,虽也含锰但含锰量低,未形成碳酸锰大量堆积,主要作为氧化锰矿的矿源层;晚期以碱性条件为主,形成以碳酸盐为主体、夹少量硅质岩的组合,同时发生大规模的碳酸锰沉积。

2.3 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$

Taylor 等(1985)提出: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值是区分沉积岩物源的重要标志。陆壳中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值为 3.6,与此比值接近的岩石其物源应以陆源为主,超过此值的则多是由于生物或热水作用的补充。下雷锰矿矿石和岩石的这一比值为 13.27~22.44,结合其他地质地球化学依据,应是有热水作用参与补充的结果。Jewell 等(1991)认为:沉积岩中 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 的值大于 0.5 时,物源应为陆源,而此比值 <0.35 时为有热水注入。下雷锰矿矿层中这一比值为 0.023~0.033,岩石中此比值为 0.23~0.43,平均为 0.33,由此可得出与前相同的结论,并且提

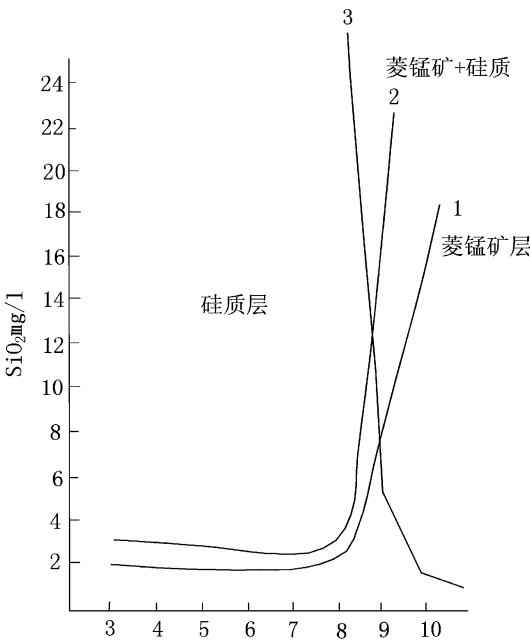


图 3 石英、菱锰矿溶解度与 pH 值的关系
(据陈福等,1979;姚敬劬, 1995)

Fig. 3 Relation of quartz and rhodochrosite solubility with pH (after Chen Fu et al. , 1979; Yao Jingqu, 1997)
1—石英溶解 15d;2—石英溶解 24d;3—菱锰矿
1—sotution of quartz in 15d; 2—solution of quartz in 24d; 3—rhodochrosite

示锰矿层形成时热水注入比岩石形成时更多。

3 微量元素特征

矿层和顶底板夹层中微量元素含量及分布见表 2,图 2、4。

3.1 微量元素含量

矿石和岩石中微量元素含量,除底板的岩石差

表 2 下雷锰矿矿层中微量元素含量($\times 10^{-6}$)
Table 2 Trace elements contents of ores and rocks from the Xialei manganese deposit

层序	名称	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Sr	Ba	V/Cr	V/(V+Ni)	Ni/Co	Sr/Ba
顶板	含泥钙质硅质岩	170	30	165	20	40	60	200	200	0.18	0.43	2.00	1.00
Ⅱ矿层	碳酸锰矿石	310	52	200	180	200	80	100	280	0.26	0.21	1.11	0.36
夹二	含泥钙质硅质岩	1750	10	95	100	170	60	100	420	0.11	0.056	1.70	0.24
Ⅱ矿层	含硅酸锰碳酸锰矿石	430	31	156	120	230	80	90	670	0.20	0.12	1.92	0.13
夹一	含泥钙质硅质岩	160	28	165	30	37	30	170	520	0.17	0.43	1.23	0.33
I矿层	碳酸锰矿石	340	22	102	45	59	50	123	840	0.22	0.27	1.31	0.15
底板	含泥钙质硅质岩	1220	35	30	22	16	40	180	680	1.17	0.68	0.72	0.26
那坡火山岩玄武岩①		7132	69.55	127.82	58.54	168.18	48.82	87.27	30	0.54	0.29	2.87	2.90
下陆壳元素丰度值②		6000	285	235	35	135	90	230	150	1.21	0.68	3.85	1.53
上陆壳元素丰度值③		3000	60	35	10	20	25	350	550	1.71	0.75	2.00	0.64

注:①据涂光炽(1988);②③据 Taylor R, Mclenan S M, (1985)。

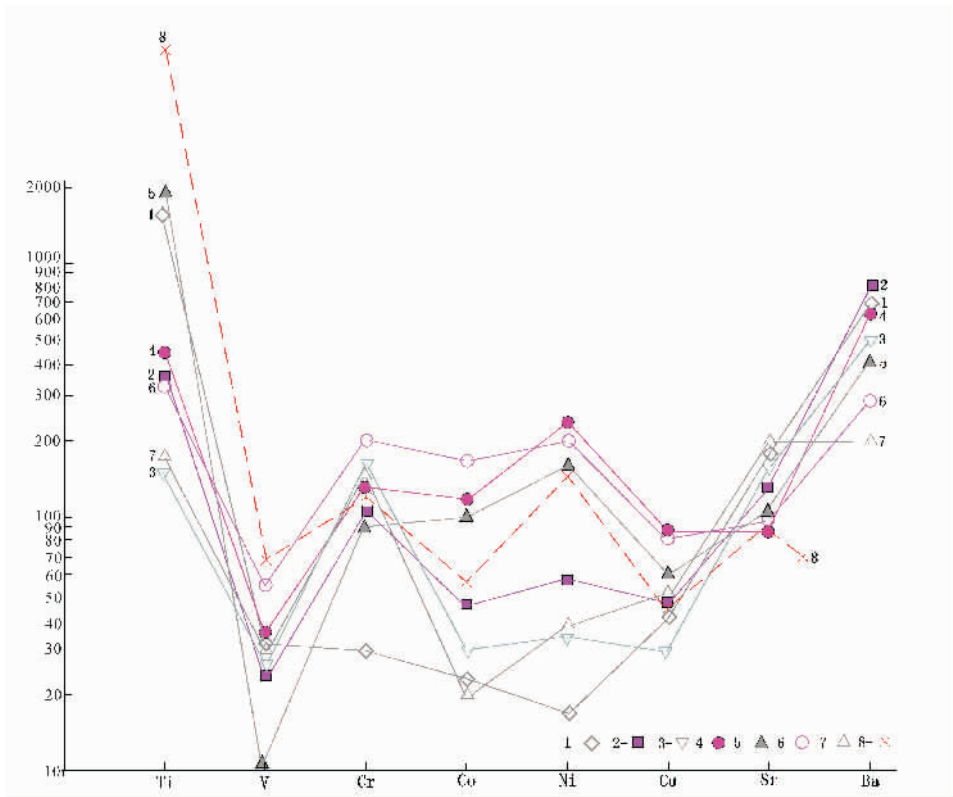


图 4 大新下雷锰矿微量元素蛛网图

Fig. 4 Diagrams of trace elements spidergrams of Xialei manganese deposit, Daxin County

1—矿层底板;2—I 矿层;3—夹层一;4—II 矿层;5—夹层二;6—III 矿层;7—矿层顶板;8—那坡玄武岩
1—base of ore bed; 2—ore bed I; 3—gangue bed 1; 4—ore bed II; 5—gangue bed 2; 6—ore bed III; 7—roof of ore bed; 8—the basalt from Napo county

别较大外,总体上是相似的,元素分布型式也基本近似,说明具有同源性。微量元素含量:Ti 最高,为 $160 \times 10^{-6} \sim 1750 \times 10^{-6}$,其次为 Ba $200 \times 10^{-6} \sim 840 \times 10^{-6}$,Sr $90 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,Cr $30 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,Ni $16 \times 10^{-6} \sim 230 \times 10^{-6}$,Co $20 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$;V 和 Cu 的含量较低,分别为 $10 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$ 和 $30 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ 。本区微量元素含量与地壳丰度值相比(Taylor et al., 1985),其中 Cr、Co、Ni、Cu、Sr 与下陆壳相当接近,V、Ba 则与上陆壳比较接近。如果与桂西南海西早期基性火山岩(玄武岩)的微量元素含量相比(图 4 折线 8),则 Co、Ni、Cu 含量接近,V、Cr 含量较低。根据陈骏等(2004)大陆地壳的组成模式,由此可推测下雷锰矿矿石和岩石的物源有一部分来自下陆壳,与同一地区的同一时代的玄武岩具有一定的同源性,同时又有陆源物质的混入,使其微量元素特征与上陆壳也有一定的相似性。

矿石和岩石中微量元素含量的差别:矿石中 V、Cr、Co、Ni、Ba 含量一般比岩石高,并更接近下陆壳的丰度值,Ti、Sr 则相反,表明矿石物质更多地来自下地壳。

3.2 微量元素比值

3.2.1 V/(V+Ni)

V/(V+Ni)值可反映沉积物形成时的氧化还

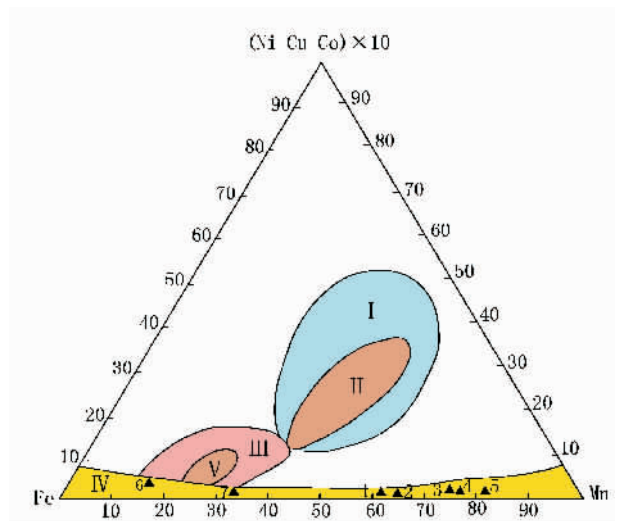


图 5 大新下雷锰矿 Fe—Mn—(Ni+Cu+Co) × 10 三角图解

Fig. 5 Triangle diagram of Fe—Mn—(Ni+Cu+Co) × 10 for Xialei manganese deposit, Daxin County

I—水成;II—结核;III—红海热卤水沉积区;IV—热水沉积;V—Fe—Mn 壳。下雷锰矿:1—夹层二;2—夹层一;3—III 矿层;4—II 矿层;5—I 矿层;6—锰矿层顶板;7—锰矿层底板
I—hydroolith; II—nodule; III—hot brine sediments of the Red Sea; IV—hydrothermal sediment; V—Fe—Mn crust. The Xialei deposit: 1—gangue bed 2; 2—gangue bed 1; 3—ore bed III; 4—ore bed II; 5—ore bed I; 6—roof of ore bed; 7—base of ore bed

原环境 (Tyson et al. , 1991; Jones et al. , 1994; Wignall et al. , 1994), 他们根据沉积盆地底水中溶解氧的含量, 将盆地水体分为氧化的、弱氧化的、微氧化的和缺氧的, 其溶解氧的含量分别为 (mL/L): >2 、 $2\sim0.2$ 、 $0.2\sim0$ 。当 $V/(V+Ni)$ 的值为 $1\sim0.83$ 时为静海环境, $0.83\sim0.57$ 时为缺氧环境, $0.57\sim0.46$ 为弱氧化环境, <0.46 为氧化环境。下雷锰矿这一值为 $0.056\sim0.68$, 其中矿层为 $0.12\sim0.27$, 顶底板和夹层为 $0.43\sim0.68$, 表明锰矿形成时处于氧化环境, 顶底板和夹石形成时为氧化环境至弱氧化环境。

3.2.2 V/Cr

Dill (1986) 提出 V/Cr 值可反映沉积环境氧化还原条件: V/Cr 的值 <2 时表示氧化环境, >2 时为缺氧环境。下雷锰矿 V/Cr 值为 $0.11\sim1.17$, 并且除底板以外均小于 1, 所得结论与根据 $V/(V+Ni)$ 值判断的结果一致。根据矿石和岩石 Eh 值的测定结果为 $240\sim287.5\text{ mV}$, 在矿层中又出现原生褐锰矿, 印证了上述结论。

3.2.3 Fe—Mn—(Ni+Cu+Co) × 10

Crerar 等 (1982) 测定了不同成因沉积物中 Fe、Mn 和微量元素 Ni、Cu、Co 的含量, 提出判别不同成因沉积物的一个三角图解 (图 5)。下雷锰矿矿石和岩石的三角成分投影点均落在该图解的热水沉积区范围内。其特点是靠近 Fe—Mn 端元, $(Ni+Cu+Co)\times10$ 端元成分在 10% 以下。顶底板和矿石投影点的分布表现出由 Fe 端元趋向 Mn 端元: 顶底板的投影点靠近铁端元, 矿石投影点靠近锰端元 (Mn 端元成分 $>70\%$); 矿层中的夹层与顶底板投影点相距较远, 靠近矿石投影点, 只是 Mn 端元成分较矿石低 ($60\%\sim70\%$)。本区锰矿中上述三元组分特征与陈大经等 (2004), 陶文 (2002) 对广西其他地区热水沉积硅质岩的研究结果相似。

4 稀土元素特征

4.1 稀土元素含量

下雷锰矿稀土元素含量见表 3。锰矿石所含稀土总量为 142.76×10^{-6} , 轻稀土含量高于重稀土含量, LREE/HREE 值为 9.18。岩石中稀土总量为 104.55×10^{-6} , 明显低于矿石, 轻重稀土比值为 8.21, 略

表 3 大新下雷锰矿矿石和岩石中稀土元素含量 ($\times10^{-6}$)
Table 3 Rare earth elements of ores and rocks from the Xialei manganese deposit, Daxin County

样品名称	下雷锰矿矿石 (5)	下雷锰矿岩石 (7)	茶屯锰矿矿石 (1)	缅甸景康锰矿矿石 (4)	缅甸景康锰矿岩石 (7)	那坡枕状玄武岩
La	29.46	22.69	27.13	26.25	20.93	25.55
Ce	61.97	42.72	59.04	50.50	39.14	53.94
Pr	5.53	4.79	4.82	5.85	5.94	7.01
Nd	26.47	18.48	16.91	19.75	19.50	29.05
Sm	4.29	3.69	3.11	4.60	4.53	6.77
Eu	1.02	0.83	0.50	1.28	1.45	2.94
Gd	4.15	3.57	2.54	5.50	5.41	8.53
Tb	0.66	0.59	0.38	0.84	0.85	1.19
Dy	3.92	3.02	2.58	5.20	5.23	6.61
Ho	0.82	0.61	0.59	1.11	1.17	1.17
Er	2.14	1.68	1.00	2.73	2.97	3.37
Tm	0.33	0.26	0.18	0.60	0.61	0.46
Yb	1.76	1.41	1.01	2.78	3.24	2.65
Lu	0.24	0.21	0.15	0.41	0.40	0.34
Y	20	19.72	16.85	37	35.29	30.55
ΣREE	142.76	104.55	120.59	127.40	111.37	180.46
①	9.18	8.21	12.28	5.65	4.60	2.27
δCe	1.09	0.94	1.15	0.94	0.83	0.95
δEu	0.66	0.62	0.47	0.71	0.82	1.08

注: 括号内数字表示样品数。① LREE/HREE。

表 4 大新下雷锰矿床矿石及岩石中的碳、氧同位素组成
Table 4 Carbon and oxygen isotopic composition of ores and rocks from the Xialei manganese deposit, Daxin county

标本	层位	矿石岩石名称	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	古温度 (°C)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)
1-X18	Ⅲ矿层上段	碳酸锰	-8.82	62.5	-2.83
2-X17	Ⅲ矿层下段	条带碳酸锰	-4.23	37.7	-7.27
3-X16	夹层Ⅱ底部	纹层一条带碳酸锰	-7.45	55.1	-7.37
4-X15	Ⅱ矿层顶部	豆状碳酸锰	-7.20	53.8	-8.32
5-X14	Ⅱ矿层上段	致密块状碳酸锰	-5.29	43.4	-10.89
6-X13	Ⅱ矿层上段	碳酸锰豆粒	-7.72	56.6	-9.50
7-X12	Ⅱ矿层上段	纹层—鲕状碳酸锰	-5.48	44.4	-14.29
8-X11	Ⅱ矿层中段	碳酸锰	-3.74	35.0	-5.13
9-X10	Ⅱ矿层下段	豆鲕状碳酸锰	-5.01	41.9	-7.78
10-X9b	Ⅱ矿层底部	纹层碳酸锰	-5.61	45.2	-7.97
11-X9a	Ⅱ矿层底部	碳酸锰豆粒	-5.41	44.1	-7.78
12-X8	夹层Ⅰ上部	硅质灰岩	-5.72	45.7	-3.59
13-X7	夹层Ⅰ下部	泥灰岩	-5.05	42.1	+0.03
14-X6	夹层Ⅰ底部	含锰灰岩	-8.18	59.1	-1.71
15-X5b	Ⅰ矿层上段	碳酸锰	-10.81	73.3	-3.41
16-X5a	Ⅰ矿层下段	菱锰矿结核	-9.31	65.2	-3.87
17-X4	Ⅰ矿层上段	碳酸锰豆粒	-10.48	71.5	-6.23
18-X3	Ⅰ矿层上段	鲕状碳酸锰	-6.98	37.8	-6.06
19-X2	Ⅰ矿层下段	条带碳酸锰	-5.31	43.5	-4.23
20-X1	矿层底板	砾屑泥质灰岩	-4.96	41.6	+0.12

低于矿石。矿石和岩石的 δEu 分别为 0.66、0.62, 与一般硅质岩这一数值相当; δCe 分别为 1.09 和 0.94, $(\text{La})_n/(\text{Ce})_n$ 相应为 1.24 和 1.38, 均落在 Murray (1990, 1994) 提出的大陆边缘硅质岩的范围 $((\text{La})_n/(\text{Ce})_n \approx 1.0, \delta\text{Ce} = 0.9 \sim 1.3)$ 内。

4.2 稀土元素分布形式

稀土元素球粒陨石标准化曲线如图 6。矿石和岩石的曲线形态和位置基本一致, 只不过岩石的曲线略在矿石曲线的下方。两者曲线都存在 δEu “亏损谷”。曲线所处的位置均略低于澳大利亚后太古宙页岩 (PAAS) (Taylor, 1985)、北美页岩 (NASC) 和欧洲页岩 (ES) (HasKin, 1966), 而落在北美弗朗西斯 (Franciscan) 组热水沉积的含锰燧石稀土元素的分布范围 (Crerar et al., 1982) 内。与取自缅甸中边缘缅甸景康沉积变质榴英岩型锰矿中稀土元素特征颇为相似, 只是本区重稀土含量偏低。为了寻求锰矿与区内上泥盆统五指山组中的火山岩 (枕状玄武岩) 的亲缘关系, 对两者的稀土元素特征进行对比: 两者分布形式基本相似, 主要差别在于枕状岩玄武岩不存在 Eu 亏损 (图 6, 曲线 6)。据赵振华 (1997) 对稀土元素与成矿物质来源关系的分析, 推测两者既有成因和物源上的联系, 又存在物源上的差别。因为锰矿与玄武岩虽与晚泥盆世热事件有关, 但形成过程不同: 玄武岩物质直接来自深部, 少有其他物质混入, 而锰矿在成矿过程中深源锰矿注入海底与大量正在沉积的陆源物质混合, 导致了 Eu 的亏损。

4.5。

5 稳定同位素特征

下雷锰矿氧、碳、硫同位素组成测定结果见表

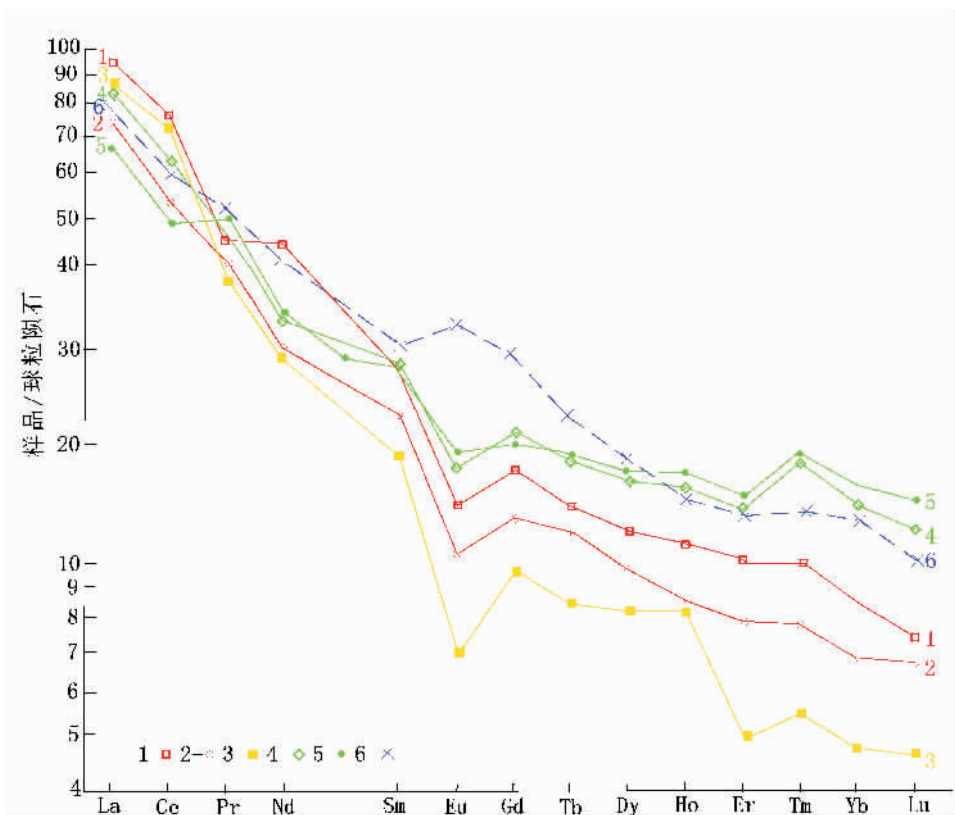


图 6 大新县下雷锰矿稀土元素球粒陨石
标准化配分曲线

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of the Xialei
manganese deposit, Daxin county

1—下雷锰矿矿石; 2—下雷锰矿岩石; 3—茶屯锰矿矿石; 4—缅甸景康锰矿矿石; 5—缅甸景康锰矿岩石; 6—那坡上泥盆统玄武岩
1—ore from the Xialei deposit; 2—rock from the Xialei deposit; 3—ore from the Chatun deposit; 4—ore from the Jingkang deposit, Burma; 5—rock from the Jingkang deposit, Burma; 6—basalt of in Upper Devonian, Napo county

5.1 氧同位素和氢同位素

矿石和岩石氧同位素均为负值, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值 $-3.74\text{‰} \sim -10.81\text{‰}$, 平均为 -6.64‰ 。矿石和底板、夹层氧同位素略有差别, 矿石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 范围为 $-3.74\text{‰} \sim -10.81\text{‰}$, 平均 -6.80‰ , 底板和夹层则为 $-4.97\text{‰} \sim -8.18\text{‰}$, 平均 -5.98‰ 。两者均落在海洋灰岩和燧石的范围内, 且与木圭上泥盆统热水沉积形成的硅质岩 (乳房状燧石、黑色碧玉、红色碧玉) 的同位素组成相似。根据氧同位素组成, 采用爱泼斯坦公式 (1965) 计算得出的古温度为 $37.7 \sim 73.3^\circ\text{C}$, 属于低温热水范围。矿化作用后期, 硅酸锰生成时, 温度可达 $146 \sim 215^\circ\text{C}$ 。下雷锰矿石英脉中氢同位素测定结果为 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}} = -65\text{‰}$, 与油田卤水和海相沉积岩中的共生水有可比之处, 说明本区硅质岩中的水主要来自当时的大气降水。

表 5 大新下雷锰矿床矿石及岩石中黄铁矿的硫同位素组成

Table 5 Sulfur isotopic composition of pyrites from the ores and rocks in the Dalei manganese deposit, Daxin county

标本	层位	矿石岩石名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)	$\frac{n(^{32}\text{S})}{n(^{34}\text{S})}$
1-LT1	Ⅲ矿层	碳酸锰	+1.73	22.182
2-LT2	Ⅲ矿层	碳酸锰	+2.28	22.169
3-LT16	Ⅲ矿层	碳酸锰	+9.58	22.099
4-LT18	Ⅲ矿层	碳酸锰	+3.48	22.143
5-LT4	夹层Ⅱ	锰质泥质岩	+0.64	22.205
6-LT9	夹层Ⅱ	黑云母—碳酸锰	+16.45	21.860
7-LT3	Ⅱ矿层	碳酸锰	+7.10	22.462
8-LT8	Ⅱ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+32.20	21.528
9-LT23	Ⅱ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+20.91	21.765
10-LT26	Ⅱ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+28.00	21.615
11-LT28	Ⅱ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+23.75	21.705
12-LT32	Ⅱ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+24.51	21.688
13-LT13	夹层Ⅰ	硅质灰岩	+6.96	22.066
14-LT10	Ⅰ矿层	碳酸锰	+7.94	22.045
15-LT12	Ⅰ矿层	碳酸锰	+4.24	22.126
16-LT22	Ⅰ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+31.60	21.539
17-LT31	Ⅰ矿层	硅酸锰—碳酸锰	+32.60	22.969
18-LT11	底板	泥质灰岩	+4.78	22.115

5.2 碳同位素

下雷锰矿碳酸锰矿石和底板、夹层灰岩的碳同位素有明显差别:底板和夹层灰岩碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $+0.03\text{‰} \sim -3.59\text{‰}$,平均 -1.29‰ ,代表了海水碳为主的碳源。碳酸锰矿石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为

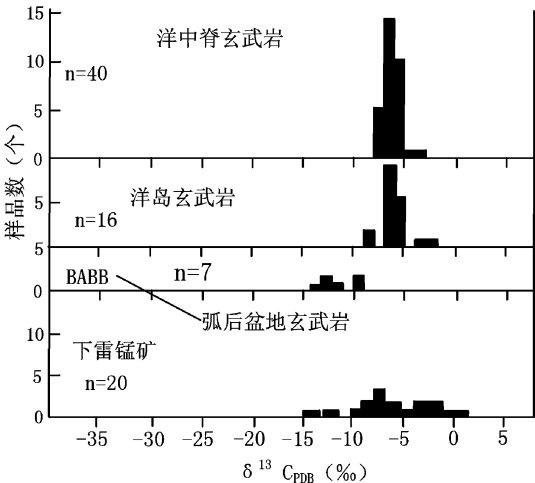


图 7 大新下雷锰矿碳同位素组成
(玄武岩同位素组成据 White, 2000)

Fig. 7 Carbon isotopic composition of the Xialei manganese deposit, Daxin County(Isotopic composition of basalt are from White, 2000)

$-2.83\text{‰} \sim -14.29\text{‰}$,平均 -7.06‰ ,则与洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩分布于同一区间(图 7)。

同时,在锰矿夹层中普遍见有牙形刺、介形类、珊瑚、头足类等生物碎屑,Ⅱ矿层上段出现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -10.89\text{‰} \sim -14.29\text{‰}$ 的样品,代表有机碳的同位素组成,提示有生物作用的产物加入到成矿物质中。

5.3 硫同位素

碳酸锰矿石中黄铁矿的硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 为 $+173\text{‰} \sim +9.58\text{‰}$,均值为 $+5.19\text{‰}$,夹层岩石中黄铁矿的硫同位素值为 $+0.6\text{‰} \sim +6.96\text{‰}$,平均 $+4.12\text{‰}$,可解释为海水硫源与生物硫源的混合。但是硅酸锰—碳酸锰矿石中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 比较特殊,在Ⅰ矿层内平均为 $+32.1\text{‰}$,Ⅱ矿层内为 $+25.87\text{‰}$,与密西西比河谷型低温热液铅锌矿床中晚期形成的黄铁矿的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ $20\text{‰} \sim 30\text{‰}$)接近,可能是海水硫源受热液硫源的影响所致。

5.4 硅同位素

下雷锰矿硅质岩硅同位素分析结果为: $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}} = 1.0\text{‰}$ (据 5 个样平均)。与本区硅质岩形成的有关动力分馏作用主要为溶解—沉淀和生物作用。与目前已公布的中国不同时代硅质岩的硅同位素研究结果(陈岳龙, 2005)对比,可认定本区硅质岩应为有生物作用参与的中低温热水沉积岩。

6 结论

(1)下雷锰矿主元素、微量元素、稀土元素、碳、氧、硫同位素的组成具有深源和陆源的双重特征,表明其物质来源是多源的,既有来自深部下地壳的物质,又有陆源物质的混入,还存在生物作用,代表一种多源外生的成矿环境:即在海相沉积条件下,发生正常沉积的同时有深部热液的注入和补充,同时存在着海洋生物作用。研究下雷锰矿地球化学特征时必须承认这种双重性。下雷锰矿是陆源与内源“你中有我,我中有你”的复合体,单一成因和单一物源的观点都无法对本区的复杂的成矿作用作出解释。

(2)下雷锰矿位于广西晚泥盆世下雷—灵马台沟相内,矿石和岩石主元素 Mn、Fe、 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO 含量变化、微量元素 V/(V+Ni)、V/Cr 的比值,提示其形成的物理化学条件为:处于氧化—还原界面附近水动力微弱的以氧化—弱氧化为主的环境;介质的酸碱度在酸性和碱性之间周期性交替变化造成 SiO_2 和碳酸锰矿的分层沉淀;成矿古温度及 Fe—Mn—(Ni+Co+Cu) $\times 10$ 的关系说明,矿床属

低温热水沉积成因。

参 考 文 献 / References

- 陈福,郁云妹. 1979. 前寒武纪条带状磁铁石英岩风化壳富铁矿形成过程中去硅条件的探讨. 见:成岩成矿实验研究——全国矿物中包裹体和成岩成矿实验学术会议论文选集之二. 北京:科学出版社,97~106.
- 陈骏,王鹤年. 2004. 地球化学. 北京:科学出版社. 41~53.
- 陈大经,谢世业. 2004. 广西热水沉积成矿作用的基本特征. 矿产与地质,18(总第 105 期),415~421.
- 陈岳龙,杨忠芳,赵志丹. 2005. 同位素地质年代学与地球化学. 北京:地质出版社,232~295.
- 范德康,张焘,叶杰. 2004. 中国的黑色岩系及其有关的矿床. 北京:科学出版社,246~251.
- 侯宗林,薛友智,黄金水,林有焕,刘红军,姚敬劬,朱恺军. 1997. 扬子地台周边锰矿. 北京:冶金工业出版社, 253~289.
- 茹廷锵,韦灵敦,树皋. 1992. 广西锰矿地质. 北京:地质出版社, 33~50.
- 陶文. 2002. 广西硅质岩建造与成矿作用. 广西地质,15(2):35~38.
- 涂光炽. 1988. 中国层控矿床地球化学(第三卷). 北京:科学出版社, 195~206.
- 姚敬劬. 1995. 沉积锰矿铁锰分离的热力学分析和实验研究. 中国锰业,13(3):3~9. 杨家谦. 1985. 中国锰矿地质文集. 北京:地质出版社, 66~79.
- 赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理. 北京:科学出版社, 84~85.
- Andrew D M. 1984. Principles of Sedimentary Basin analysis. New

- York: Springer-Verlag, 1~179.
- Crerar D A, Namson J, Michael S, Williams L, Feigenson M D, Chyi M S. 1982. Manganiferous chert of Franciscan assemblage: 1. General geology ancient and modern analogues and implications for hydrothermal conversion at oceanic spreading centers. Econ. Geol., 77(3):519~540.
- Dill H. 1986. Metallogenesis of Early Palaeozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria, Federal Republic of Germany. Econ. Geol., 81:889~903.
- Haskin M A, Haskin L A. 1966. Rare earth in European shales: a redetermination. Science, 154: 507~509.
- Jewell P W, Stallard R F. 1991. Geochemistry and paleoceanographic setting of central Nevada bedded barites. Jour. of Geology, 99:151~170.
- Jones B, Marning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in mudrocks. Chemical Geology, 111(1):111~129.
- Murray R W. 1994. Chemical Criteria to indentify the depositional environment of chert: general principles and applications. Sedimentary Geology, 90(3/4):213~232.
- Taylor R, Mclenan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. London:Black Well. 57~72.
- Wignall P B. 1994. Black Shale. Oxford: Clarendon Press, 1~127.
- White W M. 2000. Geochemistry. [2006-10-06]http://jpkc. cug. edu. cn/jpkc/dqhx2003/geoch/Chapter09. pdf, 401.

Geochemical Characteristics and Geological Implication of the Xialei Manganese Deposit, Daxin County, Guangxi

QIN Yuankui, ZHANG Huacheng, YAO Jingqu

Central—south Institute of Geology and Metallurgy, Yichang, Hubei, 443003

Abstract: Characteristics of REE patterns, trace element and isotopic composition of ores and rocks from the Xialei manganese deposit, and similarity to the basalt forming in the same region and period as manganese deposit, implicate that regional tectonic background of metallization is rift at passive continental margin, and there is intimate material and origin relation. Based on compositions of major element, trace element, C, O and S isotopes, it is indicated that material source of manganese is polygenetic: both from lower crust and terrienous deposit, also occurring biological action the normal marine deposit inputted by hydrothermal solution. Change of Mn, Fe, MgO, SiO₂, Al₂O₃, CaO contents and ratios of V/(Ni+V), V/Cr, triangle diagram of Fe—Mn—(Ni+Co+Cu)×10 in ore bed suggest that physicochemical condition of metallization: Oxidic-dysoxic environment, medium pH periodically varied between acidity and alkalinity, manganese deposit was produced by hydrothermal sedimentation.

Key words: geochemistry; manganese deposit; metallization; Xialei; Guangxi