

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.2018.0519

张自贤, 朱明忠, 冉瑞清, 等. 陕西镇巴—重庆城口锰矿沉积环境及成矿作用[J]. 地质科技情报, 2018, 37(5): 139-147.

陕西镇巴—重庆城口锰矿沉积环境及成矿作用

张自贤¹, 朱明忠¹, 冉瑞清¹, 李 建¹, 顾文帅¹, 付绍洪²

(1. 重庆地质矿产勘查开发局 205 地质队, 重庆 永川 402160;

2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘 要:系统采集陕西镇巴—重庆城口锰矿富集区典型锰矿床容矿岩石样品,采用元素地球化学方法研究该区域锰矿沉积环境和成矿作用。微量元素地球化学指标 Th/U、Ni/Co、Ce/La、V/Sc、Cd/Mo 分析显示:震旦系陡山沱期,自北西陕西镇巴至南东重庆城口沉积环境总体具有从氧化向还原变化的趋势。元素和氧化物富集效应的构造环境分析显示:镇巴至城口一带为大陆边缘向深海洋盆过渡带,其中镇巴地区为浅海或海陆过渡带,受气候及海平面升降影响明显,环境条件易发生变化,形成的锰矿物种类较多,并且多为氧化条件下形成;城口地区沉积水位较深,属于半深海至深海过渡带,沉积环境受海平面升降、气候、物源影响小,沉积环境稳定,形成的锰矿物较为单一,主要为菱锰矿。

关键词:镇巴;城口;锰矿;沉积环境;成矿作用

中图分类号:P618.32

文献标志码:A

文章编号:1000-7849(2018)05-0139-09

陕西镇巴—重庆城口为我国著名的锰成矿带,分布着大量锰矿床,已开采了大量锰矿资源。近年来,中国地质调查局和重庆国土资源局主导下的城口锰矿资源整装勘查,已取得了明显进展,有望大幅增加锰矿资源量,使其成为我国重要的锰矿后备资源区。

前人对该锰成矿带矿床地质特征、矿石类型、矿物组合、成矿条件、矿床成因等做了大量的工作,取得了不少认识^[1-2]。锰矿成矿环境一直是重要研究内容。关于城口地区,特别是高燕锰矿的研究较多^[3-5],认为在锰成矿的陡山沱期,城口一带沉积环境为潮坪—海湾环境,并且生物在锰富集中起到了重要作用;而关于镇巴地区锰成矿环境的研究较为薄弱,将镇巴—城口锰矿富集区作为一个整体加以研究较少。笔者拟以镇巴—城口锰成矿带典型锰矿床为研究对象,运用地球化学方法揭示该成矿带沉积环境特征及变化规律,进而探讨区域锰矿床成矿条件、富集特征和分布规律。

1 区域地质

研究区地处秦岭—大别造山带与扬子陆块结合处,主要受 NW—SE 向城巴深断裂控制,以城巴断

裂为界,构造单元北东为北大巴山—南大别山元古宙晚期—早古生代裂陷大陆边缘的大巴山推覆体,南西为南大巴山弧形逆冲带的城口拗陷带。总体上,研究区在各个地质历史时期经历了复杂多样的构造演化,体现出多期次的造山运动,断裂和褶皱发育。总体构造线呈 NW—SE 向。区域控制性构造——城巴断裂即为 NW—SE 向,锰矿床沿该构造线方向分布。地层的展布也呈现为 NW—SE 向,出露新元古代、震旦纪、古生代及中生代地层(图 1)。

震旦系包括陡山沱组和灯影组,锰矿床赋存于陡山沱组地层之中。镇巴地区陡山沱组可划分为 3 个岩性段^[2]:上段为灰绿色钙质页岩、钙质粉砂岩夹薄层状淡红色粉砂岩、钙质粉砂岩,为锰赋矿层位;中段为暗灰色、灰绿色薄层状泥质粉砂岩、钙质页岩;下段为灰黑色、浅灰色条带状页岩。城口地区陡山沱组划分为 2 个岩性段^[1]:上段为含锰矿层,岩性为黑色炭质页岩及黑色泥质页岩,底部常见一层黑色泥质石灰岩,局部炭质富集,下段上部为深灰色至黑色砂质页岩、粉砂岩、页岩,下部以粉砂质页岩为主,夹少量黑色页岩。

镇巴地区和城口地区灯影组岩性以中薄层状白云岩、微晶灰岩、燧石灰岩、硅质岩为主,夹薄层状页岩。

收稿日期:2017-11-17

编辑:杨 勇

基金项目:重庆市国土资源和房屋管理局科技计划项目(QGT-KJ-2014041)

作者简介:张自贤(1971—),男,高级工程师,从事矿床、找矿勘探研究工作。E-mail:407943276@qq.com

通信作者:付绍洪(1963—),男,副研究员,从事矿床学、地球化学研究工作。E-mail:fushaohong@mail.gyig.ac.cn

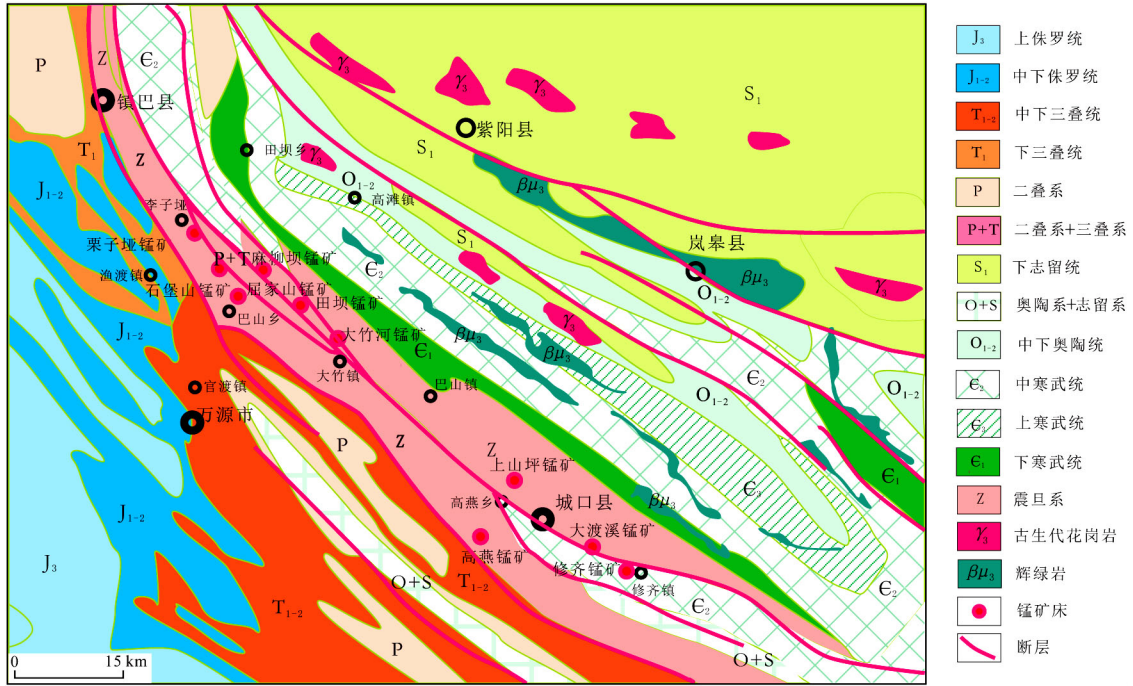


图1 陕西镇巴—重庆城口锰矿富集区地质图

Fig. 1 Geological map of Mn-rich region in from Zhenba, Shaanxi to Chengkou, Chongqing

2 典型矿床

镇巴—城口锰矿富集区已发现十多个锰矿床，如镇巴地区的屈家山锰矿床、栗子埡锰矿床、石堡山锰矿床、麻柳坝锰矿床、田坝锰矿床等，城口地区的高燕锰矿床、修齐锰矿床、大渡溪锰矿床、上山坪锰矿床等。笔者拟以镇巴地区的屈家山锰矿床、栗子埡锰矿、石堡山锰矿床和城口地区的高燕锰矿床及

修齐锰矿床作为典型矿床加以研究。

2.1 屈家山锰矿床

屈家山锰矿床产于镇巴锰矿区，位于陕西镇巴县东南约 35 km。矿区出露地层为震旦系灯影组、陡山沱组以及南华系南沱组，东北部为寒武系（图 2）。主要岩石类型为页岩、钙质页岩、粉砂质页岩、泥质粉砂岩、灰岩、泥质灰岩、白云质灰岩、泥晶—微晶白云岩、含粉砂白云岩等。矿体赋存于陡山沱组中，容矿岩石为钙质粉砂岩、钙质页岩和粉砂质页岩。

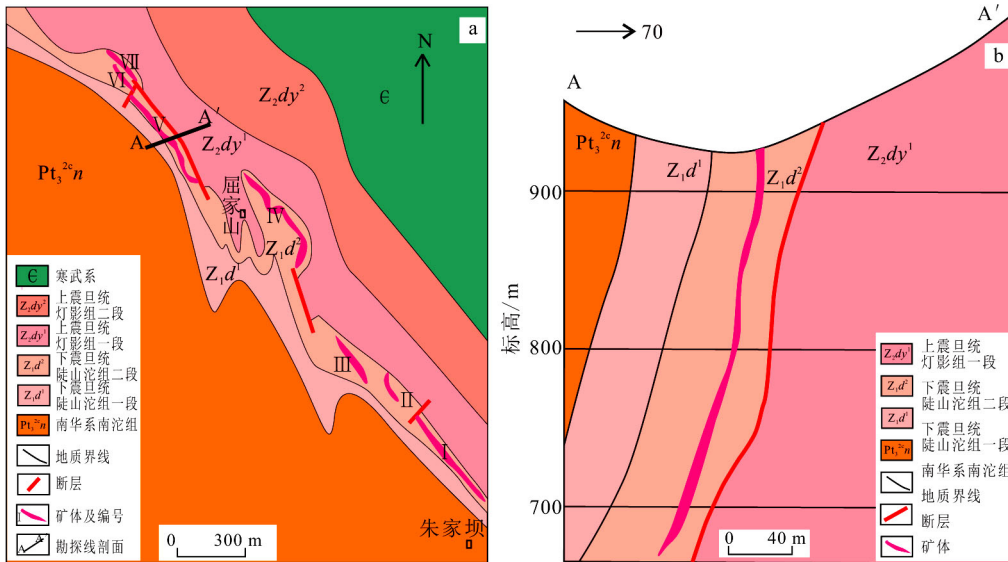


图2 屈家山锰矿床地质图及勘探线剖面图

Fig. 2 Geological sketch (a) and exploration cross-section (b) of Gaoyan manganese ore deposit

岩。矿体以层状、似层状产出, 矿体产状与赋矿层位一致。已勘探出 7 个锰矿体, 矿体长度多在 100~400 m 之间, 最大长度 876 m, 厚度为 0.5~6.23 m, 平均厚度 1.03~2.65 m。金属 Mn 品位在 15%~38% 之间。矿石矿物为蜡硅锰矿、褐锰矿、方锰矿、硬锰矿、菱锰矿。

2.2 高燕锰矿床

高燕锰矿床产于城口锰矿区, 距离城口县城西约 5 km。矿区出露地层主要为震旦系陡山沱组和灯影组, 北部和东部出露地层为南华系南沱组和寒

武系(图 3)。岩性主要为白云岩、石灰岩、炭质页岩、泥质粉砂岩等。锰矿体赋存于陡山沱组顶部黑色炭质页岩和黑色泥质页岩中。矿体以层状、似层状产出, 走向延伸约 4 000 m, 厚度 0.25~3.3 m。共划分为 4 个矿段。其中 I 矿段由多个矿体组成。单矿体走向长可达 1 500 m。工程控制的矿层厚度为 0.5~3 m, 平均厚度 1~2 m。金属 Mn 品位在 13%~40% 之间, 平均为 20%~25%。原生矿石矿物主要为菱锰矿。

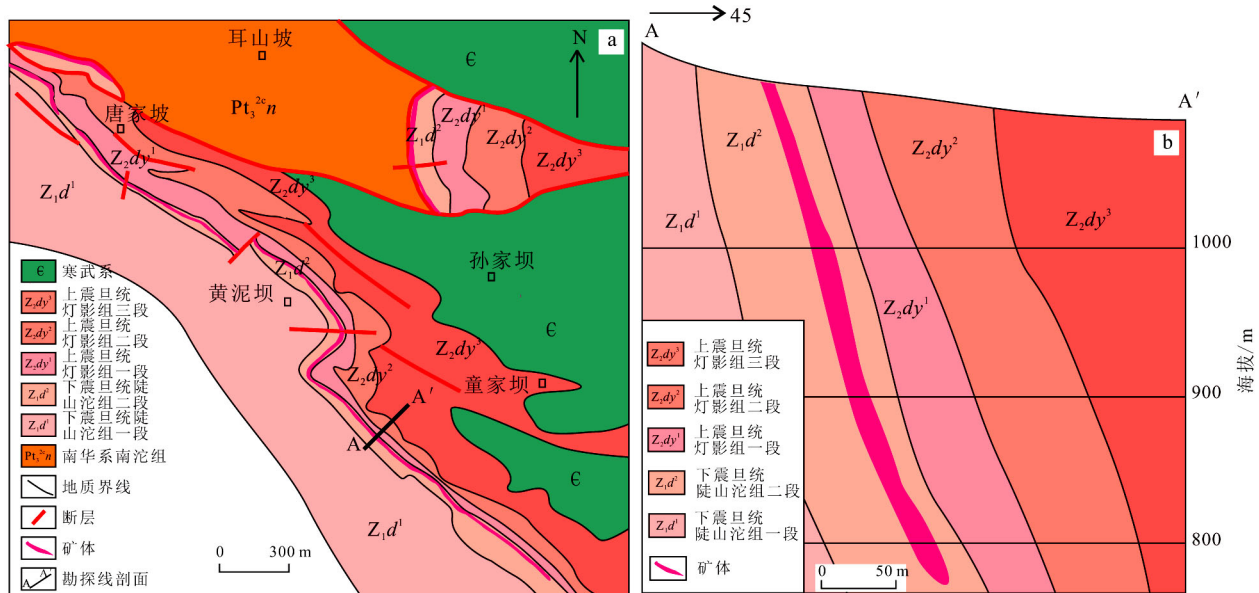


图 3 高燕锰矿床地质简图(a)及勘探线剖面图(b)

Fig. 3 Geological sketch (a) and exploration cross-section (b) of Gaoyan manganese ore deposit

3 采样及分析

3.1 样品采集

本次研究工作将镇巴地区的栗子垭锰矿床、石堡山锰矿床、屈家山锰矿床, 城口地区的高燕锰矿床、修齐锰矿床作为重点解剖对象, 系统采集了容矿地层岩石样品及锰矿化样品, 进行常量元素、微量元素分析, 从而研究区域容矿岩石及矿石的地球化学特征, 并通过地球化学分析探讨锰矿沉积环境和成矿作用。屈家山锰矿床采集了 8 件样品, 样品类型包括紫红色页岩、灰绿色页岩、紫红色钙质页岩、含锰钙质页岩等。石堡山锰矿床采集了 4 件样品, 样品类型包括紫色钙质页岩、灰绿色钙质页岩、含锰钙质页岩。栗子垭锰矿床采集了 4 件样品, 样品类型为紫红色页岩、灰绿色页岩、紫红色含锰页岩等。高燕锰矿床采集了 7 件岩心样品, 样品新鲜、层位标志特征明显, 样品类型包括泥质白云岩、炭质页岩、含锰白云岩等。修齐锰矿床采集了 4 件样品, 样品类型为含锰钙质炭质页岩、含锰钙质页岩等。

3.2 分析测试

微量元素和常量元素分析由澳实分析检测(广州)有限公司完成。

3.2.1 常量元素分析

采用硝酸锂熔融, X 荧光光谱仪(XRF)测试。在试样中加入偏硼酸锂—四硼酸锂助熔剂, 其中含有硝酸锂, 将其混合均匀, 高温熔融后倒入圆形铂金模子, 制成扁平玻璃片, 用 X 荧光光谱仪进行分析。烧失量单独测定, 测定温度为 1 000℃。将 X 荧光光谱分析仪测定的氧化物含量与烧失量相加, 即为总含量。

3.2.2 微量元素分析

样品前处理, 用 HNO₃—HClO₄—HF—HCl 消解, 测试仪器为等离子体发射光谱与等离子体质谱(ICP-AES & ICP-MS)。

具体方法为: 用高氯酸、硝酸、氢氟酸消解样品, 蒸至近干后的样品用稀盐酸溶解定容, 再用等离子体发射光谱与等离子体质谱进行分析。元素之间的光谱干扰得到校正后, 即是最后分析结果。

含量超低的元素,如稀土元素,以及 Ba、Cr、Nb、Rb、Sn、Ta、W 和 Zr 等元素,样品前处理采用硼酸锂(LiBO₂/Li₂B₄O₇)熔融法,将试样加入到偏硼酸锂/四硼酸锂熔剂中,混合均匀,在 1 025℃ 以上的熔炉中熔化。熔液冷却后,用硝酸、盐酸和氢氟酸定容,再用等离子体质谱仪分析。

3.2.3 测试结果

按照严格规程,分析了镇巴—城口锰矿富集区 5 个典型锰矿床中 27 件容矿岩石样品的微量元素(包括稀土元素)、氧化物含量,研究中所用微量元素和氧化物质量分数列于表 1。

4 讨论

4.1 微量元素地球化学

沉积岩石中微量元素的含量对沉积环境具有很好的判别指示作用。本次研究利用微量元素含量、

比值等指标对镇巴—城口一带的沉积环境进行判别,以揭示其沉积环境属性及锰矿床形成条件。

测制了镇巴地区屈家山锰矿床容矿地层的完整剖面,并分层连续采样;城口高燕锰矿床正在施工勘探钻孔,采集了新鲜的岩心样品。结合具有环境判别指标的元素含量及比值绘制出综合地层柱状图(图 4,5)。

(1)U、Th

还原状态下,Th 和 U 具有相似的地球化学性质,而在氧化条件下则呈现出不同的特性^[6]。在表生环境里,Th 仅呈现为 +4 价,且难溶于水体中。U 在强还原环境下为 +4 价,不易溶解,因此能富集在沉积物中。在氧化条件下,U 以 +6 价形式存在,并且容易溶解在水中,致使沉积物中 U 含量减少。U 和 Th 在不同的氧化还原环境中具有不同的元素地球化学性质,可用 Th/U 和 δU 作为判断沉积环境氧化还原状态的指标^[7-8]。其中 δU 计算公式为:

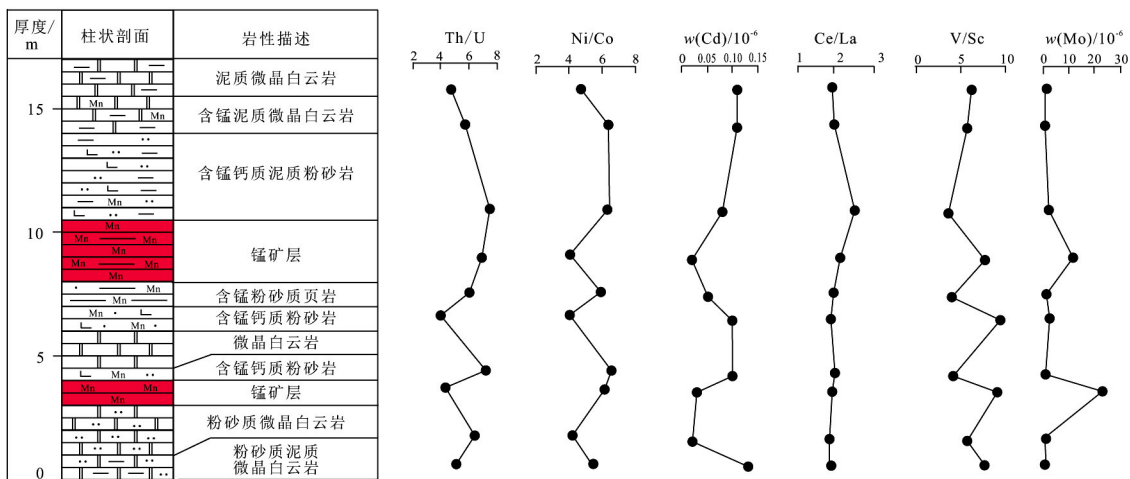


图 4 陕西镇巴地区屈家山锰矿容矿岩石微量元素质量分数及比值图

Fig. 4 Map of content of trace elements and ratio for ore-hosting rocks from Qujiashan manganese ore deposit

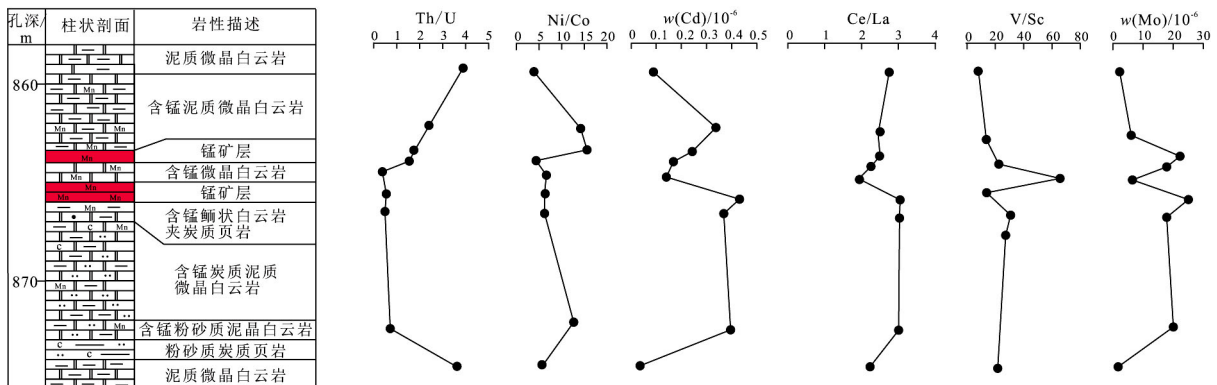


图 5 重庆城口地区高燕锰矿容矿岩石微量元素质量分数及比值图

Fig. 5 Map of content of trace elements and ratio for ore-hosting rocks from Gaoyan manganese ore deposit

表 1 镇巴—城口锰矿区域矿岩石微量元素及氧化物质量分数分析结果

Table 1 Contents of trace elements and oxide for ore-containing rocks in Zhenba-Chengkou manganese ore deposit area

矿床	样品编号	岩性	$\times 10^{-6}$										V/ Sc	La _N / Ce _N	Al ₂ O ₃ / Ce _N	Fe ₂ O ₃ / $\tau_{\text{B}}/\%$	Al ₂ O ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)					
			Th	U	Ni	Co	Ce	La	V	Sc	Cd	Mo						Th/ U	Ni/ Co	Ce/ La	C _{anom}	
屈家山	H66	紫红色页岩	3.07	0.6	59.8	11.1	51.1	27.6	47	6.2	0.13	0.71	5.12	5.4	1.9	0.86	0.70	1.23	6.54	3.40	0.66	
	H67	灰绿色页岩	6.47	1.0	57.4	13.2	54.8	29.4	85	15.4	0.02	1.03	6.47	4.3	1.9	0.92	0.75	1.22	13.08	8.71	0.60	
	H70	紫红色页岩夹黑色条带	6.53	0.9	105.5	16.0	53.5	27.2	56	14.2	0.10	0.94	7.26	6.6	2.0	0.85	0.73	1.16	14.72	6.90	0.68	
	H72	灰黑色含锰页岩	2.00	0.5	28.3	7.0	18.75	10.0	36	3.8	0.10	2.39	4.00	4.0	1.9	0.31	0.26	1.22	4.03	2.09	0.66	
	H73	灰褐色含锰页岩	6.67	1.1	70.0	11.8	34.7	17.6	54	13.8	0.05	0.80	6.06	5.9	2.0	0.55	0.48	1.16	14.18	4.67	0.75	
	H76	紫红色页岩	5.20	0.7	190.0	29.8	116.5	47.3	34	10.5	0.08	1.89	7.43	6.4	2.5	1.48	1.60	0.93	11.96	6.77	0.64	
	H78	紫红色页岩	3.38	0.6	71.3	11.1	45.3	22.6	43	7.7	0.11	0.61	5.63	6.4	2.0	0.71	0.62	1.14	6.43	3.62	0.64	
	H79	灰绿色页岩	2.87	0.6	47.6	10.0	54.1	28.1	37	6.0	0.11	1.10	4.78	4.8	1.9	0.88	0.74	1.18	6.71	4.47	0.60	
	H81	灰黑色菱锰矿	4.14	0.7	66.7	14.0	37.8	18.4	35	8.0	0.06	0.96	5.91	4.8	2.1	0.58	0.52	1.11	8.65	4.02	0.68	
石宝山	H83	紫红色页岩	6.27	0.9	53.9	12.9	55.6	28.2	75	13.7	<0.02	1.60	6.97	4.2	2.0	0.88	0.76	1.16	13.92	9.79	0.59	
	H84	灰绿色页岩	5.26	0.8	51.5	12.9	47.6	24.9	59	9.7	0.06	1.02	6.58	4.0	1.9	0.78	0.65	1.19	9.86	5.54	0.64	
	H88	灰黑色菱锰矿	4.48	0.8	74.5	15.0	40.7	25.4	35	9.1	0.05	1.42	5.60	5.0	1.6	0.79	0.56	1.42	9.56	5.73	0.63	
	H95	紫红色含锰页岩	5.45	1.1	46.5	16.8	107.0	44.8	58	12.3	0.04	1.09	4.95	2.8	2.4	0.66	0.66	0.99	12.88	5.05	0.72	
栗子垭	H96	紫红色页岩	6.33	0.8	58.6	17.1	48.5	21.0	75	12.9	0.03	0.74	7.91	3.4	2.3	0.66	0.66	0.99	12.88	5.05	0.72	
	H97	灰绿色页岩	6.06	1.1	77.6	10.0	63.3	26.2	62	12.3	0.11	0.62	5.51	7.8	2.4	0.82	0.87	0.94	12.01	3.87	0.76	
	H98	灰绿色页岩	0.71	0.4	5.8	2.3	13.80	8.8	10	2.1	1.46	0.72	1.78	2.5	1.6	0.28	0.19	1.45	1.62	1.22	0.57	
	H25	泥质白云岩	1.07	0.3	21.6	3.3	12.95	5.8	1	1.9	0.04	1.79	3.57	6.5	2.2	0.5	0.18	1.02	1.47	1.68	0.47	
高燕	H27	炭质页岩	5.32	7.7	374.0	30.0	93.6	31.2	221	9.9	0.39	20.4	0.69	12.5	3.0	0.12	22.3	0.98	9.75	8.01	0.55	
	H29	炭质页岩	2.27	4.7	145.5	22.6	33.2	10.9	132	4.8	0.37	18.40	0.48	6.4	3.0	0.12	27.5	0.34	4.67	4.29	0.52	
	H31	灰黑色薄层状含锰白云岩	1.83	4.9	71.0	10.7	73.7	37.5	63	4.1	0.14	6.92	0.37	6.6	2.0	0.02	15.4	1.17	3.11	2.05	0.60	
	H33	灰黑色含锰白云岩	1.21	0.7	108.0	7.0	26.4	10.5	62	2.7	0.24	22.9	1.73	15.4	2.5	0.05	23.0	0.33	0.36	0.91	2.52	0.59
修齐	H34	浅灰色薄层泥质白云岩	1.72	0.7	160.0	10.9	31.8	12.7	61	3.9	0.34	6.24	2.46	14.7	2.5	0.03	15.6	0.40	0.44	0.91	3.18	0.62
	H35	炭质页岩	1.16	0.3	24.4	6.0	18.25	6.6	19	2.2	0.09	2.28	3.87	4.1	2.8	0.06	8.6	0.21	0.25	0.83	1.96	0.46
	H41	含锰钙质炭质页岩	1.82	4.9	454.0	34.1	53.6	17.5	143	3.8	1.04	44.3	0.37	13.3	3.1	0.10	37.6	0.55	0.73	0.74	3.18	2.38
修齐	H42	含锰钙质页岩	0.70	5.1	44.2	11.1	34.3	17.9	37	1.6	0.31	4.75	0.14	4.0	1.9	0.04	23.1	0.56	0.47	1.19	0.98	2.52
	H43	含锰钙质炭质页岩	0.52	1.7	61.0	15.8	14.55	5.7	51	1.9	0.32	4.85	0.31	3.9	2.6	0.03	26.8	0.18	0.20	0.89	0.91	3.59
	H45	含锰钙质页岩	1.01	3.9	278.0	20.8	32.1	12.9	65	2.5	0.65	56.1	0.26	13.4	2.5	0.04	26.0	0.40	0.44	0.92	1.91	5.86

$\delta U = U/[0.5 \times (Th/3 + U)]$ 。当 Th/U 在 $0 \sim 2$ 之间时,代表缺氧环境, Th/U 大于 2 则代表氧化环境^[8]。 $\delta U > 1$,指示缺氧环境, $\delta U < 1$,代表正常水体环境^[9-11]。

镇巴一带屈家山、石堡山、栗子垭锰矿区 16 件沉积岩石样品的 Th/U 仅 1 个小于 2,为 1.78,其余均大于 4,最高达 7.91,16 个样品的平均值为 5.75,指示为氧化环境;而城口高燕锰矿区及修齐锰矿区沉积岩石 11 件样品的 Th/U 仅 3 个样品大于 2,最大值为 3.87,其余样品多小于 1,11 件样品的平均值为 1.29,指示为还原环境。修齐锰矿区位于高燕锰矿区东南部,为整个锰成矿带的最东南端,4 件样品的 Th/U 在 $0.14 \sim 0.37$ 之间,平均值为 0.27,在整个锰成矿带内最低,指示环境的还原性更强。

镇巴地区屈家山、石堡山、栗子垭锰矿区样品的 δU 值仅 1 个样品为 1.26,其余均小于 1,多在 $0.5 \sim 0.8$ 之间,平均为 0.71,说明为正常水体环境。城口高燕锰矿区钻孔岩心样 7 个样品的 δU 为 $0.87 \sim 1.78$,仅 2 个小于 1,为 0.89 和 0.91,7 件样品的平均值为 1.33。修齐锰矿区地层岩石的 δU 为 $1.78 \sim 1.91$,平均值为 1.84,明显大于 1,指示为缺氧环境。

镇巴地区和城口地区 Th/U 和 δU 差异明显,指示不同的沉积环境,镇巴地区为氧化环境,而城口地区为缺氧环境。城口地区的修齐锰矿区位于高燕东南方向约 20 km,修齐锰矿区的沉积环境具有更强的还原性,指示从北西向南东方向,环境的还原性逐渐增强。

(2) Ni、Co

Ni/Co 为沉积环境的判别指标,通常 Ni/Co 小于 5 为氧化环境, Ni/Co 大于 7 为还原环境^[12]。镇巴地区屈家山、石堡山、栗子垭锰矿区 16 个样品的 Ni/Co 为 $2.5 \sim 7.8$,其中 6 个样品大于 5,其余为 $2.5 \sim 5.0$,16 个样品的平均值为 4.89。城口地区高燕锰矿区 7 个样品的 Ni/Co 在 $4.1 \sim 15.4$ 之间,平均为 9.47;修齐锰矿床 4 个样品的 Ni/Co 为 $3.9 \sim 13.4$,平均为 8.63。由此可见,从北西部镇巴地区到东南部城口地区, Ni/Co 除少数样品有异常外,总体上呈现出逐渐增大的趋势,指示自北西镇巴向南东城口,沉积环境具有从氧化到还原的变化特征。

(3) Cd

Cd 只有一个化合价(+2 价),在含氧水体中 Cd 作为微营养物质游离在水体里^[13-15]。在硫化物还原环境中,Cd 形成硫化物不溶相硫化镉,富集于沉积物中。Cd 在还原环境中较氧化环境里具有更强的富集效应^[13,15-16]。镇巴一带屈家山、石堡山、栗子垭锰矿区,除栗子垭锰矿床一个灰绿色页岩样品

的 $w(Cd)$ 达 1.46×10^{-6} 外,其余样品的 $w(Cd)$ 均较低,多为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.10 \times 10^{-6}$,与地壳碳酸盐岩的平均 $w(Cd)$ (0.04×10^{-6});而在城口地区,高燕锰矿区 7 个样品的 $w(Cd)$ 在 $0.04 \times 10^{-6} \sim 0.39 \times 10^{-6}$ 之间,平均锰矿床为 0.23×10^{-6} ;修齐锰矿区 4 个样品的 $w(Cd)$ 为 $0.31 \times 10^{-6} \sim 1.04 \times 10^{-6}$,平均值为 0.58×10^{-6} 。城口一带较镇巴地区显著富集 Cd,表明城口地区锰矿形成于还原环境,并且修齐锰矿区的 $w(Cd)$ 高于高燕地区,说明修齐地区沉积环境的还原性更强。

栗子垭锰矿区 1 个灰绿色页岩样品的 $w(Cd)$ 异常高,指示其环境在某些时段发生了显著变化,在陡山沱期该区域的沉积环境受气候、海平面升降以及生物特别是微生物的影响而发生短时突变。

(4) Ce、La

稀土元素 Ce 和 La 是沉积环境判别的有效指标,当 $Ce/La > 2.0$ 时为还原环境,当 Ce/La 位于 $1.5 \sim 1.8$ 之间时为贫氧环境,当 $Ce/La < 1.5$ 时为富氧环境^[17]。镇巴地区 Ce/La 在 $1.5 \sim 2.0$ 之间,而城口地区 Ce/La 多在 $2 \sim 3$ 之间,反映城口地区为还原环境;而镇巴地区为贫氧环境。

通过 Ce 的富集和亏损效应,可指示沉积环境的氧化-还原属性,同时还可作为水体深度变化的指标。Ce 异常指标可反映稀土元素 La 和 Nd 的变化,Ce 异常计算公式为: $Ce_{anom} = \lg[3Ce_N / (2La_N + Nd_N)]$ ^[18] (N 指采用北美页岩标准化)。当 $Ce_{anom} > -0.1$ 时,表示 Ce 发生富集,指示为还原环境;当 $Ce_{anom} < -0.1$ 时,表明 Ce 发生负异常,指示为氧化环境。

镇巴地区几个锰矿床的容矿地层岩石的 Ce_{anom} 值接近 -0.1 ,而城口一带样品的 Ce_{anom} 明显较高,除 2 个样品为 -0.02 和 -0.04 外,其余均大于 0,平均为 0.04,表明城口地区岩石沉积于还原环境,而镇巴地区环境具有氧化性。

(5) V、Sc

沉积环境条件还可用微量元素含量的变化来加以判别。氧化环境中,V 通常以 +5 价的钒酸氢根 (HVO_4^{2-} 和 $H_2VO_4^-$) 的形式存在,且离子稳定,但容易被铁和锰的氢氧化物所吸附^[19]。在海洋环境里,V 以表面吸附的形式或以络合物结合的形式析出,并进入到沉积物中^[20]。在还原环境中,+5 价 V 还原为 +4 价,并形成以 VO^{2+} 或 V 的氢氧化物,发生沉淀,进入沉积物中。在缺氧或弱还原环境中,V 将优先富集在沉积物中^[21]。V 的富集程度可用 V/Sc 比值来表示^[8],当 V/Sc 大于 24 时为还原环境。镇巴地区各锰矿床容矿岩石的 V/Sc 在 $3 \sim 10$ 之间,平均值为 5.35;而城口高燕锰矿区 7 个样品中

除 1 个样品的 V 含量低, 导致 V/Sc 低外, 其余多大于 15。而修齐矿区 4 个容矿岩石样品的 V/Sc 在 23.1~37.6, 平均值为 28.40, 显示出从镇巴至城口, V/Sc 呈现出逐渐增大的特征, 在整个研究区最东南部的修齐锰矿区, 其平均值达到最高, 表明整个区域的环境变化具有从北西向南东还原性逐渐增强的趋势。

(6) Mo

Mo 的 +6 价氧化物 (MoO) 在含氧海水中处于稳定状态^[22], 而在缺氧环境中常与黄铁矿结合沉淀。随着海水的还原性增强, Mo 的沉淀量增加^[23]。海水中的 Mo 主要来自陆源碎屑, 约占 90%, 仅 10% 来自低温热液系统^[24]。研究表明, 还原沉积环境的沉积物中, $w(\text{Mo})$ 为 $5 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$ ^[25-26]。

镇巴地区屈家山、石堡山、栗子垭锰矿区的容矿岩石中 $w(\text{Mo})$ 均较低, 在 $0.5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 之间, 16 个样品平均值为 1.1×10^{-6} ; 而城口地区容矿岩石的 $w(\text{Mo})$ 均较高, 高燕锰矿区 7 个样品的平均值为 11.28×10^{-6} , 修齐锰矿区 Mo 更为富集, 4 个样品的平均值达 27.5×10^{-6} , 由此显示出城口地区锰矿形成时期的沉积环境具有还原特征。

4.2 沉积构造环境判别

岩石中微量元素及常量元素的含量及比值可判别沉积构造环境, $\text{La}_N/\text{Ce}_N - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 判别图即为常用图解之一^[27]。

镇巴—城口 $\text{La}_N/\text{Ce}_N - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 沉积构造环境判别图 (图 6) 显示, 样品更多集中于大陆边缘区, 少量在深海洋盆范围内。区域构造背景分析表明, 南秦岭—大巴属于扬子地块西北缘, 与北部华夏地块、西伯利亚地块相邻, 震旦纪时期, 有古陆风化剥蚀区, 也有海相沉积区。镇巴—城口锰矿带北西镇巴与古陆相邻, 陆地风化产物经搬运最先到达该区域沉淀, 沉积物以陆源碎屑组分为主。南东方向的城口一带, 为开阔海域, 海水深度逐渐增加, 沉积环境从滨海、浅海的氧化环境转变为还原环境, 沉积物中陆源组分含量降低, 微生物特别是藻类活动强烈, 自生矿物含量增加, 沉积物类型发生变化。

4.3 沉积环境与锰成矿作用

沉积锰矿床的沉积环境与锰成矿作用密切相关^[28], 并对锰矿床类型、矿石矿物类型及矿石组构起着控制作用。镇巴至城口锰成矿带延伸约 100 km, 各区段的沉积环境存在差异, 因而形成了具有不同产出特征和矿石类型的锰矿床。

元素地球化学研究表明, 镇巴和城口的沉积环境具有完全不同的属性, 镇巴为氧化环境, 城口为还原环境, 总体显示出从北西向南东沉积环境从氧化

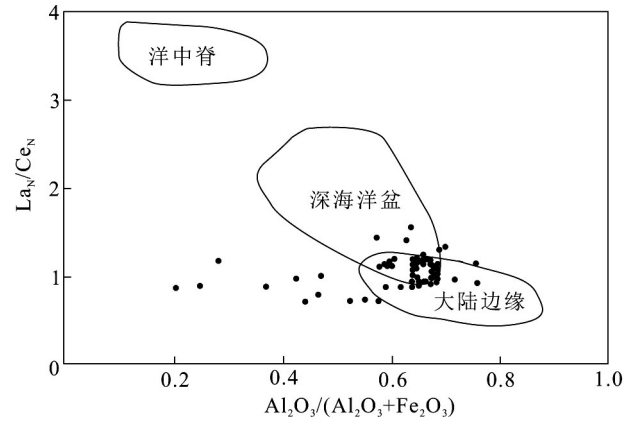


图 6 镇巴—城口锰矿床沉积环境 $\text{La}_N/\text{Ce}_N - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 判别图

Fig. 6 Discriminant diagram of $\text{La}_N/\text{Ce}_N - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ for sedimentary environment of Zhenba-Chengkou manganese ore deposits

向还原的变化。这种变化在容矿岩石类型和组合上也有所体现: 镇巴地区岩石类型有紫红色粉砂岩、灰绿色粉砂岩夹少量黑色页岩, 而城口地区为深灰色白云岩和黑色页岩。紫红色砂岩形成于氧化环境, 而黑色页岩形成于还原环境。区域地质构造分析表明, 镇巴—城口一带为被动大陆边缘, 从镇巴至城口方向, 海水逐渐变深, 即从近岸浅海向半深海过渡。陡山沱期, 全球构造、海洋事件、气候变化及海平面升降对大陆边缘浅海区沉积环境的影响直接且明显。镇巴地区陡山沱期地层的紫红色砂岩、灰绿色砂岩中所夹的薄层状黑色页岩正是海平面上升以及该区域沉积环境一度从氧化转换为还原的体现。而在整个陡山沱期, 城口地区海水相对较深, 海平面变动对沉积环境的影响不明显, 海平面下降时期仍处于还原状态。

镇巴和城口两地成矿环境差异致使其所形成的锰矿床具有不同的特征。镇巴地区锰矿床如屈家山锰矿床、栗子垭锰矿床、石堡山锰矿床, 其锰矿物为蜡硅锰矿、褐锰矿、方锰矿、硬锰矿、菱锰矿, 而城口地区高燕锰矿床、修齐锰矿床的矿石矿物为菱锰矿。镇巴地区的锰矿物多为氧化环境下形成的锰氧化物, 夹层菱锰矿形成于海侵时期。

镇巴地区在陡山沱期总体上处于大陆边缘, 沉积物主要来自陆地, 即古陆风化产物搬运至大陆边缘沉积区。区域构造、古气候等因素变化均影响大陆边缘的沉积作用, 因此镇巴地区形成了较为多样的容矿岩石组合。而城口地区处于还原环境, 沉积岩石类型为黑色页岩, 富含有机质, 有机质在锰矿床的形成中具有促进作用。

基于沉积环境和古构造环境分析, 建立了镇巴—城口锰矿床成矿模式图 (图 7)。

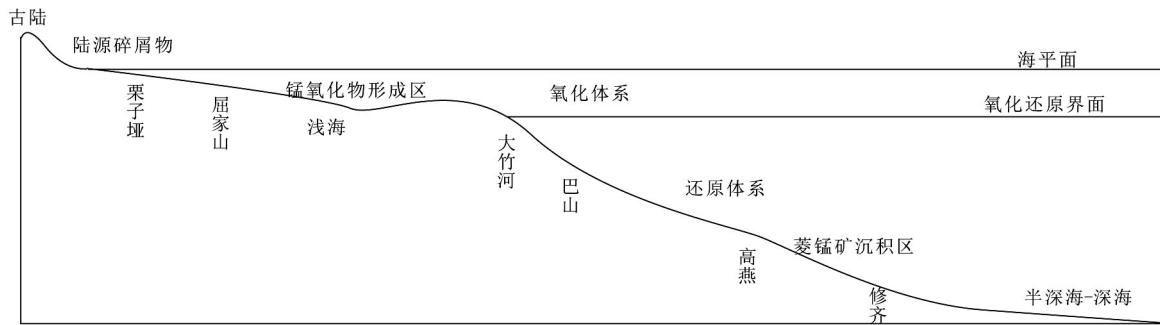


图7 镇巴—城口锰矿床成矿模式图

Fig. 7 Metallogenic model of Zhenba-Chengkou manganese ore deposits

5 结 论

(1)震旦系陡山沱期镇巴—城口一带为被动大陆边缘,自北西镇巴至南东城口沉积了一套由细碎屑岩、泥质粉砂岩、钙质页岩和炭质页岩组成的富锰岩系。

(2)镇巴至城口方向,沉积环境从滨海至浅海向半深海至深海过渡,沉积水体条件由氧化向还原转变。

(3)镇巴地区受气候变化和海平面升降以及物源的影响明显,形成的锰矿物种类多样,如蜡硅锰矿、方锰矿、硬锰矿、褐锰矿和菱锰矿,锰矿物多形成于氧化环境,仅少量矿物代表还原环境;城口地区沉积环境稳定,形成的锰矿物为指示还原环境的菱锰矿。

参考文献:

- [1] 万平益,罗锋.重庆市城口锰矿地质特征与成因及成矿远景分析[J].中国锰业,2000,18(3):5-8.
- [2] 王润锁.浅析陕西省镇巴屈家山锰矿VI号矿体赋存特征[J].中国锰业,2001,19(4):18-19.
- [3] 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.
- [4] 赵东旭.川北高燕锰矿的锰质岩类型和生物成矿作用[J].岩石学报,1994,10(2):171-183.
- [5] 付修根,朱利东,熊永柱,等.重庆城口高燕锰矿的生物标志物特征及意义[J].沉积学报,2004,22(4):614-620.
- [6] Rogers J J W, Adams J A S. Handbook of thorium and uranium geochemistry[M]. Beijing: Atomic Press, 1976.
- [7] Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. Science, 1996, 272: 1155-1158.
- [8] Kimura H, Watanabe Y. Ocean anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. Geology, 2001, 29: 995-998.
- [9] Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, et al. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossil: Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2001, 169: 165-191.
- [10] 腾格尔,刘文汇,徐永昌,等.缺氧环境及地球化学判别标志的

探讨:以鄂尔多斯盆地为例[J].沉积学报,2004,22(2):365-372.

- [11] 杨兴莲,朱茂炎,赵元龙,等.黔东前寒武纪—寒武纪转换时期微量元素地球化学特征研究[J].地质学报,2007,81(10):1391-1397.
- [12] Jones B, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(2): 111-129.
- [13] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [14] Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(19/20): 3373-3378.
- [15] Rosenthal Y, Lam P, Boyle E A, et al. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1995, 132(1/4): 99-111.
- [16] Huerta-Diaz M A, Morse J W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(7): 2681-2702.
- [17] 柏道远,周亮,王先辉,等.湘东南南华系—寒武系砂岩地球化学特征及对华南新元古代—早古生代构造背景的制约[J].地质学报,2007,81(6):755-771.
- [18] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. Nature, 1982, 296: 214-219.
- [19] Calvert S E, Piper D Z. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site a, Northern Equatorial Pacific: Multiple diagenetic metal sources in the deep sea [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(10): 1913-1928.
- [20] Emerson S R, Huested S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater [J]. Marine Chemistry, 1991, 34(3/4): 177-196.
- [21] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record [J]. Marine Geology, 1993, 113: 67-88.
- [22] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [23] Vorlicek T P, Helz G R. Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(21): 3679-3692.

- [24] McManus J, Nägler T F, Siebert C, et al. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3(12):1-9.
- [25] Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites, and other sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(1/2):95-114.
- [26] Crusius J, Calvert S, Pedersen T, et al. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and anoxic conditions of deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145(1):65-78.
- [27] Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3/4):213-232.
- [28] 凌云, 马志鑫, 杨弘忠, 等. 重庆秀山南华纪大塘坡期沉积相分析与锰矿成矿[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(6):150-156.

Sedimentary Environment and Mineralization for the Manganese Ore Deposits from Zhenba, Shaanxi to Chengkou, Chongqing

Zhang Zixian¹, Zhu Mingzhong¹, Ran Ruiqing¹, Li Jian¹, Gu Wenshuai¹, Fu Shaohong²

(1. 205 Geological Team, Chongqing Bureau of Geology and Mineral Exploration, Yongchuan Chongqing 402160, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The samples of ore bearing rocks of the typical manganese ore deposits have been collected from the metallogenic belt of Zhenba, Shaanxi to Chengkou, Chongqing. The method of element geochemistry is taken to study the sedimentary environment and mineralization. Based on the analysis of the element geochemistry index of Th/U, Ni/Co, Ce/La, V/Sc, Cd and Mo, it can be concluded that the sedimentary environment changes from oxidation in Zhenba region to reduction in Chengkou region in the Doushantuo Stage of Sinian Period. In the tectonic environment, the area of Zhenba to Chengkou belongs to the continental margin and deep ocean. The Zhenba area is shallow sea or land sea transition zone, influenced easily by the climate and sea-level change, where much of manganese minerals were formed under the oxidation condition. On the other hand, Chengkou is in the semi-deep sea to deep sea region, which have stable sedimentary environment, and form rhodochrosite.

Key words: Zhenba; Chengkou; manganese ore; sedimentary environment; mineralization