文章编号:1000-4734(2018)03-0321-08

陕西镇巴一重庆城口锰成矿带矿物特征及成因意义

朱明忠¹ 冉瑞清¹ 张自贤¹ 牟现军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 ,贵州 贵阳 550081)

摘 要:系统采集陕西镇巴一重庆城口锰成矿带典型矿床各类矿石样品 运用显微镜鉴定、扫描电镜分析和 X 粉晶衍射分析方法 研究锰矿床中的矿物组分。结果表明 城口锰矿区主要锰矿物为菱锰矿 伴生有黄铁矿、 镍黄铁矿、磷酸钙、闪锌矿和重晶石等矿物 旗巴锰矿区富锰矿物有蜡硅锰矿、褐锰矿、方锰矿、菱锰矿和硬锰 矿 伴生有重晶石、钠长石、白云石和斜绿泥石等矿物。两锰矿区矿物成分存在显著差异 反映其成矿条件不 同。从镇巴锰矿区至城口锰矿区 成矿环境具有从氧化条件逐渐向还原条件转变的趋势。 关键词:镇巴;城口;锰矿床;菱锰矿;蜡硅锰矿;褐锰矿 中图分类号: P575 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.035

作者简介: 朱明忠, 男, 1969 生 高级工程师, 主要从事矿床地质研究. E-mail: bgszmz@126.com

Mineralogical Characteristics of The Zhenba (Shaanxi) -Chengkou (Chongqing) Manganese Metallogenic Belt and Their Genetic Significances

ZHU Ming-zhong¹, RAN Rui-qing¹, ZHANG Zi-xian¹, MOU Xian-jun¹, FU Shao-hong^{2*}

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

Abstract: Various ore samples have been systematically collected from typical Mn deposits in the Zhenba (Shaanxi) – Chengkou (Chongqing) manganese (Mn) metallogenic belt. Microscope, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) are applied to study mineral components of those ore samples. The results show that rhodochrosite is the major Mn-rich mineral and is associated with pyrite, pentlandite, calcium orthophosphate, sphalerite, and barite in various deposits of the Chengkou Manganese orefield. In the Zhenba Mn orefield, Mn-rich minerals, including bementite, braunite, manganosite, rhodochrosite, and psilomelane, are associated with barite, albite, dolomite, and clinochlore. The obvious different mineral components between deposits of the Chengkou orefield and those of the Zhenba Mn orefield indicate that those Mn deposits of two orefields were formed in different environments. In addition, from the Zhenba orefield to the Chengkou orefield, the deposition environments of deposits are gradually changed from the oxidized to reduced environments.

Keywords: Zhenba; Chengkou; Mn deposit; rhodochrosite; bementite; braunite

陕西镇巴至重庆城口为我国重要的锰成矿 带,已发现多个锰矿床。自上世纪 50 年代以来, 许多矿山持续开采,为国家输送了大量优质锰矿 资源。前人对该地区的锰矿地质特征、矿床成因、 矿物类型做了大量研究工作^[1-5]。矿物研究作为 矿床研究的基础,一直受到广泛重视,取得了多方面的认识。但之前工作多局限于单个矿床的矿物 学和矿床成因方面,区域成矿带的综合研究较为缺乏。本次研究以陕西镇巴一重庆城口锰成矿带 为一个整体,选择高燕、修齐、屈家山、石堡山、栗

收稿日期:2017-08-24

基金项目:重庆市国土资源与房屋管理局科技计划项目"城巴磷锰矿带典型矿床对比研究"(编号:QGT-KJ2014041)

^{*}通讯作者 ,E-mail: fushaohong@ mail.gyig.ac.cn.

子垭等典型矿床,系统采集各类矿石样品,利用显 微镜鉴定、X射线粉晶衍射、扫描电镜等测试手段 进行系统的矿物学研究,目的是识别出镇巴锰矿 区和城口锰矿区主要矿物类型及其矿物特征,总 结其产出规律,进而探讨矿床形成的环境条件。

1 区域地质

研究区地处秦岭一大别造山带与扬子陆块结 合处,主要受北西-南东向城巴深断裂控制,以城 巴断裂为界,构造单元北东为大巴山元古代晚期 一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坳陷带。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,总体构造线呈北西-南东向,区域控制性构造 城巴断裂即为该走向。锰矿床也是沿该构造线方 向分布,地层的展布也呈现为北西-南东向,出露 有震旦纪、古生代及中时代地层(图1)。

锰矿分布区主要出露有震旦系和寒武系地 层 城口地区外围有奥陶系和志留系地层,含矿地 层为下震旦统陡山沱组。城口一带陡山沱组地层 上部为炭质页岩、钙质页岩、钙质粉砂岩,夹微晶 白云岩,下部为炭质页岩,夹钙质粉砂岩、微晶白 云岩,底部为泥质粉砂岩夹少量微晶白云岩。矿 体赋存于炭质页岩、钙质粉砂岩及微晶白云岩中, 矿层厚度约 0.5~2.5 m,矿体由多个矿层组成。 城口锰矿区陡山沱组厚度约为 40~60 m。

镇巴一带赋矿层位岩性为薄-中层状灰绿色 钙质粉砂岩、钙质页岩、硅质灰岩与紫红色钙质粉 砂岩、钙质页岩互层,夹少量炭质页岩,地层厚50 ~170 m。

2 典型矿床描述

野外地质调查和样品采集包括城口锰矿区高 燕锰矿床、修齐锰矿床,镇巴锰矿区屈家山锰矿 床、石堡山锰矿床、栗子垭锰矿床。高燕锰矿和修 齐锰矿的矿床地质特征相近,屈家山锰矿、石堡山 锰矿、栗子垭锰矿具有相近的产出特征,因此,分 别选取高燕锰矿床和屈家山锰矿床作为2个锰矿 区的典型矿床加以描述。

2.1 高燕锰矿床

高燕锰矿床位于城口锰矿区,距离城口县城 西约5km。矿区出露有震旦系陡山沱组、灯影 组,以及寒武系下统地层。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,层位稳定。锰矿露头见于



图 1 镇巴-城口锰矿区域地质及锰矿分布图(据文献[4]修改) Fig.1. Regional geological map with distribution of Mn deposits of the Zhenba-Chengkou manganese metallogenic belt(modified from ref. [4]).

孙家坝复向斜的两翼,南西翼露头长 4200 m,北 东翼露头长 3850 m,受后期断层作用影响,矿体 局部重复或间断。矿体厚度约 0.25~3.3 m,共划 分为 4 个矿段,其中 I 矿段由 4 个主矿体构成,矿 体总体走向北北西向,矿体倾角变化大,从 20°至 75°,单矿体走向长约可达 1500 m。工程控制的 矿层厚度多在 0.5~3 m,平均厚度约 1~2 m。Mn 品位在 13%~40%之间,平均为 20%~30%。原生 矿石矿物主要为菱锰矿,伴生矿物有黄铁矿、镍黄 铁矿、闪锌矿等。

2.2 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。矿区出露地层有震旦系灯影 组、陡山沱组以及南华系南沱组,主要岩石类型为 页岩、钙质页岩、粉砂质页岩、泥质粉砂岩、炭质页 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上段 中部 其下部为紫红色钙质页岩 厚2~30 m;中部 为锰矿层 ,呈薄层状 ,富含炭质 ,厚 0.5~2.7 m; 上 部为灰色或灰绿色钙质页岩 厚4~30m。矿体以 层状、似层状产出 矿体产状与赋矿层位一致。矿 体总体走向北北西,倾向南西,倾角约50°~80°。 已探明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。矿石矿物有蜡硅锰矿、褐锰矿、方锰矿、菱锰 矿。

3 样品及分析

本次工作研究范围涉及陕西镇巴至重庆城口 地区典型锰矿床,包括城口高燕、修齐,镇巴屈家 山、石堡山、栗子垭共5个矿床。在野外综合调查 的基础上采集原生矿石样品,并尽可能利用坑道 和钻孔岩芯采集样品,以保证样品未受风化作用 影响。根据矿段、矿体特征、矿石特征、矿石矿物 组成确定需要采集的样品,以保证各矿床采集的 样品矿物类型齐全。

本次研究以光片显微镜鉴定为基础,选择具 有代表性样品做扫描电镜能谱成分分析、二次电 子和背散射电子获取图像,用 X 射线粉晶衍射分 析确定矿物类型。实验在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和月球与行星 研究中心完成。 X 射线粉晶衍射测试仪器为 EMPYREAN 衍 射仪,测试条件为电压 40 kV,电流 40 mA。

扫描电镜实验仪器为德国 Bruker 公司生产 的 Multimode 8 型质谱仪: 分辨率 0.1 nm ,真空度 5.0×10⁻¹⁰mbar ,成像温度-35~250 ℃

共鉴定 27 件光片,17 件样品做 X 粉晶衍射 分析,扫描电镜分析样品 5 件,拍摄微区影像 40 幅,微区成分分析 123 点。

4 结果与讨论

4.1 测试结果

4.1.1 城口锰矿区

通过对高燕锰矿床和修齐锰矿床的综合研究 鉴定出如下矿物: 菱锰矿、铬绿、镍黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿、重晶石以及石英、炭质、钠长石、白云母、白云石、石膏等。

菱锰矿:为城口锰矿区最为常见的锰矿物, 呈豆状、鲕状,粒径0.02~2 mm,菱锰矿矿物颗粒 或是呈致密团块状,或是由钙质、泥质、炭质充填 胶结,菱锰矿在矿石中的质量分数约10%~45% (图2a、b、c图3a表1)。

白云石:为常见矿物,自形-半自形粒状,粒 径约0.02~0.1 mm,质量分数约10%~15%(图2 d)。

石英: 脉状、粒状产出,颗粒石英粒径约 0.01~0.02 mm,脉体石英宽约0.05~0.2 mm。部分石英矿物中富含有大量流体包裹 体,以线状或群状分布,包裹体形态为长椭圆 形、近圆形、负晶形以及不规则形。质量分数 约3%~5%(图2dxe)。

黄铁矿:呈稀疏浸染状或团块状分布,自形 ~半自形粒状,粒径约0.005~0.02 mm。质量分 数约1%~3%(图2f)。

镍黄铁矿: 自形~半自形粒状,与黄铁矿共 生,粒径约 0.005~0.01 mm,质量分数低于 1% (图 2f)。

铬绿:即氧化铬,自形~半自形粒状,与黄铁 矿共生,粒径约0.005~0.01 mm,质量分数小于 1%(图2f)。

磷酸钙:半自形粒状,粒径约0.005~0.01 mm,质量分数小于1%(图2f)。

重晶石: 自形~半自形粒状,粒径约0.005~0.02 mm,质量分数小于1%(图2g)。

闪锌矿: 自形~半自形粒状,粒径约0.01~ 0.02 mm,质量分数小于1%(图2h)。

炭质: 矿体及容矿地层中富含炭质 ,常呈纹

层状产出 质量分数约1%~3%。

X 射线粉晶衍射还发现有钠长石、白云母、石 膏等矿物。



 Rds-菱锰矿; Dol-白云石; Qtz-石英; Py-黄铁矿; Pet-镍黄铁矿; Chm-铬绿; Cor-磷酸钙; Bat-重晶石; Sph-闪锌矿

 图 2 城口锰矿区矿物显微镜及扫描电镜图片

Fig.2. Micrographs and SEM images of minerals in samples from deposits of the Chengkou Mn orefield.



图 3 镇巴-城口锰矿床矿物扫描电镜图谱

Fig.3. SEM EDS spectra patterns of minerals in samples from the Zhenba-Chengkou Mn metallogenic belt.

表1 镇巴-城口锰矿床矿物扫描电镜智能定量数据

Table 1. Analytical results of manganese minerals in samples from the Zhenba-Chengkou Mn metallogenic belt by using SEM

矿物	元素	$w_{\rm B}$ / %	原子/%	净强度	误差 /%	K	Z	R	А	F
菱锰矿	С	13.41	23.78	290.15	9.29	0.05	1.13	0.93	0.33	1
	0	42.05	55.97	2126.25	8.01	0.16	1.09	0.95	0.34	1
	Mg	4.54	3.98	414.76	8.77	0.02	1.01	0.99	0.36	1
	Ca	5.36	2.85	664.35	2.9	0.05	0.94	1.04	0.98	1.07
	Mn	34.64	13.43	2117.67	1.96	0.29	0.83	1.06	1.01	1
	С	7.1	18.2	38.6	14.6	0.0356	1.2926	0.8904	0.3882	1
方锰矿	0	21.8	42	330.1	7.3	0.1763	1.2269	0.9151	0.6588	1
	Mn	71.1	39.8	108.9	12	0.6454	0.8843	1.0143	1.003	1.0234
蜡硅锰矿	С	14	25.2	49.5	14.5	0.0475	1.1691	0.9347	0. 2895	1
	0	36.1	48.6	393.5	8.2	0.2186	1.1073	0.9571	0.5464	1
	Al	1.9	1.5	30.1	18.7	0.0142	0.9679	0.9976	0.7614	1.0083
	Si	15.7	12	250.2	6.8	0.1303	0.9864	1.0039	0.839	1.0049
	Mn	32.3	12.7	42.5	18.8	0.2621	0.7834	1.0265	1.0036	1.0327
褐锰矿	0	32.3	59.5	473.5	6.3	0.2793	1.2019	0.9242	0.7205	1
	Si	7.9	8.3	119.2	10.7	0.0659	1.0745	0.9769	0.7765	1.006
	Mn	59.9	32.2	81.1	12.5	0.5308	0.8622	1.0171	1.0024	1.0252

4.1.2 镇巴锰矿区

重点研究矿床为屈家山锰矿、石堡山锰矿、栗 子垭锰矿。显微镜、扫描电镜、X射线粉晶衍射鉴 定出如下矿物:蜡硅锰矿、褐锰矿、菱锰矿、方锰 矿、硬锰矿、重晶石、钛铁矿、氧化锰等,非金属矿 物:石英、钠长石、炭质、白云石、白云母、锐钛矿、 斜绿泥石等。

蜡硅锰矿 为镇巴锰矿区常见矿物,他形粒 状 粒径约 0.1~0.5 mm,与褐锰矿、方锰矿等共 生,质量分数约 15%~25%(图 3b,图 4 a、b、c、d, 表 1)。

褐锰矿:常见矿物 他形粒状 粒径约 0.05~ 0.2 mm 与蜡硅锰矿、菱锰矿等共生 质量分数约 10%~15%(图 3c 图 4 a、b 表 1)。

菱锰矿:见于该区域部分样品之中,呈他形 粒状、条带状产出(图 4e)。

方锰矿半自形~他形粒状,粒径0.03~0.1 mm 质量分数约1%~3%(图3d图4c、f表1)。

硬锰矿:他形粒状,粒径约0.05~0.2 mm。 质量分数约5%~10%(图4c)。

重晶石: 自形 ~ 半自形粒状、长条状,粒径 0.02~0.05 mm ,质量分数约 1%~2%(图 4e、f)。

石英:粒状或细脉状,颗粒状石英粒径约 0.01~0.03 mm,脉状石英宽约0.03~0.1 mm(图 4b、c)。

钠长石: 自形~半自形粒状,粒径约0.02~ 0.05 mm,质量分数约1%~3%(图4d、e、f、g)。

炭质:颗粒状,呈稀疏浸染状分布。颗粒粒

径约 0.01~0.03 mm ,质量分数约 1%~2%(图 4 axexh)。

白云石:半自形粒状,粒径约0.01~0.03 mm,质量分数约1%~3%(图4g)。

X 射线粉晶衍射发现有白云母、锐钛矿、斜绿 泥石等矿物。

4.2 讨论

通过显微镜、扫描电镜、X 射线粉晶衍射综合 鉴定,识别出城口锰矿区和镇巴锰矿区的主要矿 物类型(表2)。一些矿物是2个矿区均产出,如 菱锰矿和重晶石;2个锰矿区又各有其独特的矿 物种类,如城口锰矿区产出有黄铁矿、镍黄铁矿、 闪锌矿、铬绿等矿物,而镇巴锰矿区常见有蜡硅锰 矿、褐锰矿、方锰矿、硬锰矿。矿物总是形成于特 定的环境,因此不同的矿物类型及矿物组合对成 矿环境具有指示作用。本项目在矿物鉴定结果的 基础上,结合赋矿层位特征和区域构造背景分析 了城口地区和镇巴地区锰矿形成环境。

表2 镇巴-城口锰矿区矿物种类

Table 2. Mineral assemblages from the

Zhenba-Chengkou Manganese orefields

锰矿区	共有矿物	特殊矿物
城口	菱锰矿、重晶石	黄铁矿、镍黄铁矿、闪锌矿、铬绿
镇巴	菱锰矿、重晶石	蜡硅锰矿、方锰矿、硬锰矿、褐锰矿

城口地区高燕矿床和修齐矿床的原生锰矿物均为 菱锰矿 ,伴生矿物有黄铁矿、镍黄铁矿、闪锌矿等 ,



Bem-蜡硅锰矿; Brt-褐锰矿; Rds-菱锰矿; Mgt-方锰矿; Ps-硬锰矿; Bat-重晶石; Qtz-石英; Alb-钠长石; C-炭质; Dol-白云石 图 4 镇巴锰矿区矿物显微镜及扫描电镜图片

Fig.4. Micrographs and SEM images of minerals in samples from deposits from the Zhenba Mn orefield.

指示其形成于还原环境。高燕锰矿床和修齐锰矿 床均赋存于黑色页岩和炭质白云岩之中,容矿地 层为薄层状,层位稳定,表明在锰成矿期,该地区 沉积水体为还原环境。镇巴地区屈家山矿床、石 堡山矿床、栗子垭矿床矿物类型具有与城口地区 锰矿床相同的菱锰矿和重晶石,同时还产出有蜡 硅锰矿、方锰矿、硬锰矿、褐锰矿等矿物。容矿岩石 有富含炭质的黑色页岩、灰绿色钙质页岩以及紫红 色钙质页岩,显示多变的锰成矿环境。在还原环境 条件下 形成的锰矿物为菱锰矿,而在氧化条件下 形成方锰矿和硬锰矿。表明陡山沱锰成矿期,镇巴 锰矿区的沉积环境经历了还原和氧化的交替变化 过程。地层层序结构也反映出镇巴地区在陡山沱 期发生了多次沉积环境的转化,即氧化环境和还原 环境的交替呈现,并以氧化环境占主导。

前人对镇巴一城口区域锰成矿带的成矿地质 条件进行了研究,其中以城口高燕锰矿床的研究 较为详细^[4,6-12]。对锰矿成矿地质构造环境、物 质来源、成矿机制、有机质在锰迁移富集中的作用 等作了论述。基于该锰矿带不同锰矿床的容矿地 层岩石组合及锰矿物类型研究,认为城口地区陡 山沱期锰矿形成于还原环境,构造背景为浅海-半深海盆地,有机质在锰的迁移富集中起到了重 要作用。而镇巴地区处于大陆边缘滨海至浅海区 域,成矿环境受气候变化和海平面升降的影响明 显,致使锰矿床形成条件具有氧化和还原两种属 性,其中氧化环境占主导,形成的锰矿物类型多代 表氧化环境。

综上所述,城口锰矿区和镇巴锰矿区具有不同的矿物组成和赋矿岩石类型,表明其成矿环境的差异。从镇巴地区大陆边缘滨海-浅海环境至城口地区浅海-半深海环境,环境条件总体上从氧化向还原转变,因而在两地区形成了不同的锰矿物组合。处于大陆边缘的镇巴地区,沉积环境变化明显,形成的锰矿物类型多样,如蜡硅锰矿、方锰矿、硬锰矿、褐锰矿、菱锰矿,代表氧化环境和还原环境的锰矿物相间产出,但更多矿物形成于氧化环境;而城口地区在整个陡山沱期为还原环境,形成的锰矿物为菱锰矿,并伴生有黄铁矿、镍黄铁矿、闪锌矿等代表还原条件的矿物。

5 结论

运用显微镜鉴定、扫描电镜能谱分析、X 射线 粉晶衍射分析等方法,研究陕西镇巴一重庆城口 锰矿带典型矿床的矿物学特征,可得出以下结论:

(1)镇巴─城口锰矿带中锰矿物类型呈现出 显著差异。以高燕和修齐为代表的城口地区锰矿 物主要为菱锰矿,另发现有黄铁矿、镍黄铁矿、铬 绿、闪锌矿、重晶石等矿物。以屈家山、栗子垭为 代表的镇巴地区锰矿床中的锰矿物有蜡硅锰矿、 褐锰矿、方锰矿、菱锰矿,并伴生有重晶石、钠长 石、白云母、白云石和斜绿泥石等矿物。

(2)镇巴锰矿区矿床主要形成于氧化环境, 少时段为还原环境,城口锰矿区矿床则形成于还 原环境,由此显示了镇巴-城口锰成矿带锰成矿 环境的变化特征。

参考文献:

- [1]杨玉春,高飞,赵桂芳.三种锰硅酸盐矿物的鉴别及其研究意义[J].岩石矿物学杂志,1996,15(2):186-191.
- [2] 杨洪永,荣腾霞,杨辉艳.城口高燕锰矿矿床地质特征与 找矿预测[J].西部矿业工程,2009(2):81-83.
- [3] 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.
- [4] 谭其中,万平益. 巴山锰矿带成矿地质条件与勘查开发思考[J]. 地质与勘探,2006,42(3): 36-41.
- [5] 曾令熙,朱志敏.重庆城口锰矿的工艺矿物学特征[J].矿物学报,2014,34(3): 374-378.
- [6] 黄世坤. 我国原生锰矿床的沉积建造及形成环境[J]. 地质 与勘探, 1990, 26(9): 6-11, 20.
- [7] 付勇,徐志刚,裴浩翔,等.中国锰矿成矿规律初探[J].
 地质学报,2014,88(12): 2192-2207.
- [8] 赵东旭. 四川城口陡山沱组的 Epiphyton 锰质叠层石[J]. 科学通报, 1992, 37(20): 1873-1875.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 毛玲玲,唐本锋,朱正杰,等.重庆城口地区下寒武统黑色
 岩系有机地球化学特征及成因意义[J].矿物岩石,2015,35(3):89-100.