龙头碳酸锰矿床成因探讨

祝寿泉

（中南冶金地质研究所）

龙头锰矿床是一个受泻湖相控制、与海底潜丘有关的沉积碳酸锰矿床。锰质来源于江南古陆含锰灰岩和湖盆中残留锰质及生物。矿床经历了沉积、成岩及生物作用三个主要阶段。

关键词：龙头锰矿；物质多源；泻湖成矿

龙头锰矿位于广西山字形前弧西翼，地处宜山县西部龙头新圩，是产在下石炭统大塘阶中的碳酸锰矿床。50年代，由广西宜山地质队进行了比较深入的勘查工作。1988年，笔者对找矿意义最大的下含锰矿层的沉积特征作了进一步分析，初步认为它是一个受浅海陆棚相海底潜丘控制，并与海岸半封闭泻湖有关的沉积锰矿床。

下含锰层地质特征

下含锰层位于大塘阶中段（图1）。大塘阶（C_1d）在本区分为上中下三段。下段岩性组合比较简单，为灰至深灰色薄层状泥晶灰岩，与白色薄层硅质灰岩呈互层，层位稳定。产 *Phillipsia* sp.，*Chouletest*，*havavensis*等化石，是本区重要的区域地层对比的标志层。

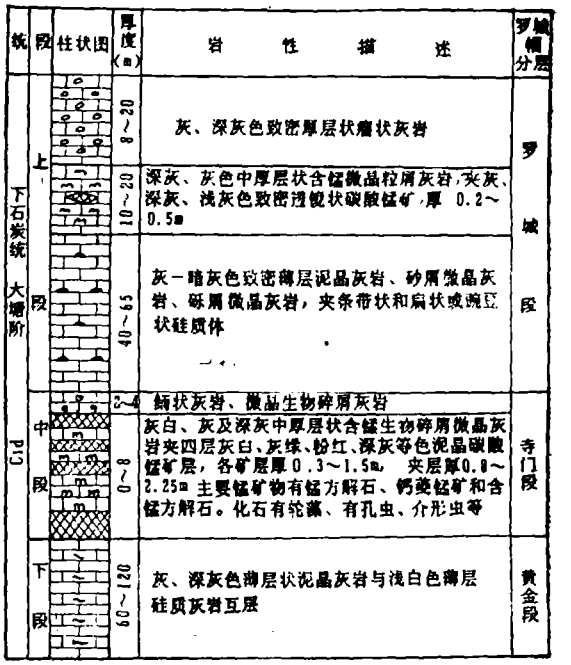

图 1　龙头锰矿地层柱状图

中段的下部，是本区主要含矿层，即下含锰层，为矿区开采对象。从下而上有Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ4个矿层，以及夹1、夹2、夹3三个夹层。其中，Ⅰ矿层又分$Ⅰ_1$、$Ⅰ_2$、$Ⅰ_3$、$Ⅰ_4$等4个小矿层和夹1、夹2、夹3等3个小夹层（表1）。Ⅰ矿层厚约1.5m，其中第$Ⅰ_1$、$Ⅰ_4$矿厚0.5～0.15m，$Ⅰ_2$、$Ⅰ_3$矿厚0.2～0.4m。Ⅱ矿层一般厚0.4m，个别厚0.5m，近矿体边缘厚仅几cm。Ⅲ矿层一般厚0.3m，个别厚0.4m，矿体边缘变薄尖灭。Ⅳ矿层厚0.6～0.8m，个别厚1.5m，东北部矿体边缘最薄（0.1～0.15m）。全区以Ⅰ、Ⅳ矿分布面积较大，厚度也大，层位稍稳定，锰品位略高为特征。夹层为碳酸盐岩。上部为生物碎屑灰岩和鲕状灰岩，是矿区勘探下含矿层的见矿标志层。

上段岩性大体可三分：下部岩性组合比

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

下含锰矿层及夹层Mn、Fe、P平均含量（%）及P/Mn比值表　　表 1

元素	I_1	夹I_1	I_2	夹I_2	I_3	夹I_3	I_4	夹1	Ⅱ	夹2	Ⅲ	夹3	Ⅳ
Mn	0.81	5.43	20.93	7.03	20.11	6.96	13.06	3.24	17.81	3.03	14.02	3.38	17.03
Fe	0.51	0.91	0.50	0.22	0.35	0.15	0.41	0.47	0.54	0.19	0.50	0.45	1.05
P	0.052	0.02	0.051	0.033	0.047	0.033	0.046	0.042	0.056	0.034	0.043	0.042	0.169
P/Mn	0.0059	0.0048	0.0024	0.0047	0.0023	0.0047	0.0035	0.0129	0.0031	0.0112	0.0031	0.0124	0.0099

较复杂，以厚层状含硅质团块微晶灰岩和含砾砂屑微晶灰岩为主，夹薄层泥晶灰岩及条带状和扁豆状硅质体。硅质体的风化面呈豆点状凸出，层位稳定，厚40～65m，可作为上、下旋回锰矿层的分界标志。中部以深灰至灰色藻屑微晶灰岩为主，夹透镜状碳酸锰矿体。上部为灰至深灰色瘤状灰岩，瘤体由微晶玉髓、石英及泥晶方解石组成。基质为砾屑、砂屑、生物碎屑和泥晶方解石，瘤体被基质分隔成孤立圆球状、串珠状、扁豆状，最大直径15～20cm，最小3～5cm，风化后表面为深褐色凸出于灰岩侵蚀面上。

值得指出的是，大塘阶中段地层在北区罗城幅区测地质图上是寺门段，岩性为一套碎屑岩夹煤层。通过编制矿区外围岩相古地理图得出，寺门时期古地理模式（图2）

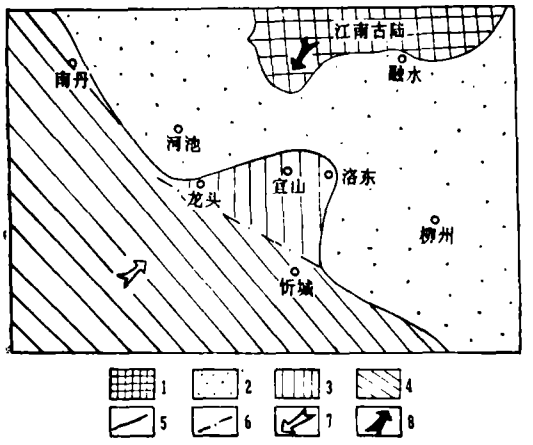

图 2　早石炭世大塘阶寺门时期岩相古地理略图

1—剥蚀区；2—滨海沼泽相；3—海岸泻湖相；4—浅海陆棚相；5—相区界线；6—海底潜丘；7—海侵方向；8—陆源碎屑搬运方向

是：从北江南古陆向南西依次为滨海沼泽相，海岸泻湖相至浅海陆棚相。说明本区沉积环境由北向南有一定坡度。大致在南丹至宜山至忻城一线以北及东，江南古陆边缘出现沼泽地带，小乔木状裸子植物 *Neuropteris Brongniart* 生长普遍，小片的沼泽森林为形成煤的物质基础。在西部德胜一带煤的沉积基本消失，东部中脉地区见有二层煤矿，暗示德胜—洛东—忻城一线为当时大致的滨岸沼泽地区边界。由晚泥盆世振荡运动在浅海陆棚相上形成的海底潜丘，至早石炭世继续发展扩大到龙头至忻城一带，成为海底障壁，形成了忻城—宜山—龙头海岸泻湖。它控制了该区下含锰层的沉积。浅海陆棚相分布于南丹至忻城一线以南地区，以单纯的碳酸盐沉积为特征，在纵向上岩性无明显变化。

碳酸盐岩微相特征

为了进一步探索下含锰层沉积环境，笔者用碳酸盐微相类型来解释本区夹层和矿层的形成环境。本文碳酸盐岩的结构分类采用刘宝珺建议的“石灰岩结构--成因分类”的命名方案。但是在命名时，对沉积环境有重大地质意义的化石提到命名前面，如“轮藻泥晶灰岩”。根据矿区实测14条剖面，168个岩石薄片、光片鉴定，将本区下含锰层的碳酸盐岩划分成5个微相类型，即：①介形虫泥晶灰岩，②轮藻泥晶灰岩，③有孔虫—藻团粒生物碎屑微晶灰岩，④含砾屑微晶生物碎屑灰岩、微晶生物碎屑灰岩，⑤纹层泥晶灰岩。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从碳酸盐岩微相特征及化石组合分析，典型的陆相淡水植物化石轮藻，与海相有孔虫及生活在淡水—半咸水中的介形虫共同产出，具有海相生物与陆相生物混生之特征，说明海水盐度不正常，有大陆淡水注入。见到较多正常海生物化石，磨圆度好，并含有砂屑和砾屑，表明海底潜丘隆起有限，封闭条件不大好，湖盆经常受风暴作用及潮汐影响。基质主要是泥晶方解石，常形成生物碎屑微晶灰岩和泥晶灰岩等，显示低能环境。蓝藻和绿藻特别发育，形成了大量藻团粒生物碎屑微晶灰岩和葡萄石。这种藻类大量繁殖的环境一般为50m以上的浅水、阳光充足和较安静的海盆。故该区沉积环境为靠近滨岸，海水较浅，比较开放的半局限泻湖相，与开阔台地相沉积物有明显不同。大致与威尔逊（J.L.Wilson，1975）把碳酸盐岩从盆地到台地划分出9个相中的“局限台地相”相当。

矿床相带和化学组份

1. 矿床相带特征

根据锰矿物的组成成分、结构构造及颜色，可将矿层分为二个相：氧化物—碳酸盐混合相和碳酸盐相。前者主要为I矿层，后者为Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ矿层。

氧化物—碳酸盐混合相：由锰的氧化物和碳酸锰矿物组成。在锰的碳酸盐中，锰的氧化物产出形式有二种：其一呈0.02～0.5mm极不规则的球粒状，具似筛状结构；另一种，呈纹层状与薄层碳酸盐互层，具致密块状。矿石颜色较杂，有土黄色、棕红色、肉红色、灰绿色、灰色、深灰色、黑色。夹层中偶见砾屑。说明这类锰矿石形成时离古海岸比较近。在此环境中，Eh值高，pH值小，易形成四价锰的氧化物。在I_2矿层中，见锰的氧化物被泥晶碳酸盐交代，使边缘极不规则，说明氧化锰矿物形成于碳酸盐之前。

碳酸盐相：矿物颗粒极细，他形，多集中成球粒或条带状产出，主要锰矿物有锰方解石、钙菱锰矿和菱锰矿，为低价锰的化合物。除锰的碳酸盐矿物外，还含有炭质、泥质、黄铁矿及少量生物化石，说明该相CO_2和H_2S含量丰富，是距古海岸较远的还原条件下的产物。

2. 原生锰矿石的主要化学组分

表1表明，锰、铁和磷不存在特定的关系。矿层中的锰有明显高低之分，以I_2和I_3矿层最高（在20%以上）；I_4、Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ矿层次之（13.06～17.81%）；I_1矿层含锰最低（8.81%），高低相差约2.4倍。磷有高中低，Ⅳ矿层含磷0.169%，P/Mn比值为0.0099，为高磷锰矿石；I_1矿层P/Mn比值为0.0059，为中磷锰矿石，其余各矿层P/Mn比值均小于0.0035，属低磷矿石。矿层含铁量都是低的。

成因探讨

1. 锰质来源

本区锰的来源有三种：一是来源于古风化壳，二是泻湖水盆中含有高浓度的锰元素，三是生物化学作用。对于锰质来源于风化剥蚀区含锰较高的母岩，一般争议不大。在江南古陆震旦纪地层中有含锰灰岩，长期风化溶蚀分解出来的锰质，在内陆河流及次要的地表潜流搬运过程中，经过滨海沼泽地带，在植物分解所产生的腐殖质胶体保护下，呈高价氧化物的溶胶状态迁移到泻湖，给矿床提供锰源。至于湖盆中高浓度锰质，可以从泻湖形成的含锰岩性及矿化上反映出来。在晚泥盆世，泻湖雏形已定，本区至拉利、怀远一带，榴江组上部浅灰色至灰色扁豆状灰岩下部硅质岩中普遍含锰，野外见到拉利附近的板里含锰硅质岩厚7～10m，另外在北牙地区岜马山也有5～7m厚的含锰硅质岩。在龙头、拉利、北山到忻城一线以北的地区，下石炭统岩关阶碎屑岩相中普遍见

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

到锰矿化，锰矿呈条带状，长1～2m，厚1～3cm，断续沿层理分布。晚泥盆世由于地壳升降活动频繁，湖水动荡不定，形成一套扁豆状灰岩与硅质岩相。在强酸性的介质环境中，不利于锰、而利于硅质析出。早石炭世岩关期，盆地中海水很浅，具有半闭塞性质，为弱还原环境，对锰质大量沉淀不利。一般认为形成锰的碳酸盐pH值大于8.5，当pH值为9时，最有利于锰元素沉积。浅水中pH值一般在7.5至8.5之间变化，所以本区从上泥盆统至下石炭统岩关阶，在泻湖范围内的广大地区，锰矿化普遍都有显示，而无矿床产出。说明在大塘阶以前，由江南古陆上分化搬运来的锰质，因沉积环境不适合而没有完全沉淀下来，大量的锰质残留于海岸泻湖中，形成“残留锰源”。产生“残留锰源”的另一个原因，是大量二氧化硅和碎屑物质掺和，使锰质分散，锰呈游离状态和胶体状态存在于水中。

根据米利曼收集蓝绿藻、有孔虫、棘皮动物、腕足类等90多种动植物中痕量元素统计表明，平均含锰为49.6ppm。本区从顶板厚0.5m的生物碎屑灰岩到夹层累计厚5.17m，从瓜瓢山到陈村在长约15km、宽3km的范围内，碳酸盐中含生物30～85%。假如按夹层中平均含生物碎屑45%计算，全区从顶板到夹层中生物含金属锰就有5193t。据统计，碳酸盐夹层中生物碎屑的含量与下伏锰矿层中锰品位呈正比关系，生物碎屑含量多，其下伏锰矿层中锰品位就高，夹l_2和夹l_3含生物碎屑60～85%，l_3和l_2矿层（见表1）锰品位为20.11～20.93%；夹2和顶板含生物碎屑40～55%，Ⅰ和Ⅳ矿层锰品位为17.03～17.81%。其他夹层含生物碎屑在30%左右。下伏锰矿层品位在8.81～14.02%之间。可见，生物中的锰也是锰的来源之一。

2. 成矿环境分析

（1）微量元素特征　一般认为，淡水相沉积物Sr/Ba比值小于1，其他海相中的该数值则大于1，局限台地相为1.5～5。原因有两个，从表2可知，夹层中Sr高于锰矿层，显然同生物有关。据文献报道，生物中含有丰富的Sr，说明海中生物在生长过程中，吸收了一定量的Sr；二是当淡水和海水混合时，淡水中的Ba^{2+}与海水中的SO_4^{2-}结合成$BaSO_4$而迅速沉淀，而Sr^{2+}与SO_4^{2-}结合成$SrSO_4$。因$SrSO_4$溶度积很大，可继续迁移到远海，通过生物途径沉积下来，因此从陆缘地区向广海Sr/Ba比值有增大趋向。本区碳酸锰矿Sr/Ba为2.00，夹层中为1.56，说明本区锰碳酸盐和夹层形成环境为海相生物比较丰富的局限台地。

微量元素特征表　　表 2

样品名称	分析结果（%）及比值		
	Sr	Ba	Sr/Ba
锰碳酸盐	0.016	0.008	2.00
夹层	0.042	0.027	1.56

（2）氧、碳同位素特征　碳、氧同位素分析表明矿区沉积环境为浅水泻湖相，推测夹层中生物碎屑来自开阔广海领域。作为研究沉积相的碳酸盐岩样品，在显微镜下观察，碳酸锰矿石为均匀泥晶结构，含少量微小化石碎片；夹层为生物碎屑微晶灰岩，生物化石在35%左右。经宜昌地质矿产研究所同位素室分析，其结果见表3。

氧、碳稳定同位素分析结果　　表 3

样品名称	$\delta^{13}C$ PDB（‰）	$\delta^{18}O$ PDB（‰）	据$\delta^{18}O$计算的古温度T（℃）
碳酸锰矿	−8.68	−6.31	48.1
夹层	4.61	−0.083	14.4

据J.D.米利曼的同位素资料（1974），现代海相“深海灰岩”（沉积时水深大于200m）$\delta^{18}O$在+1～+3‰，其中值约为+2‰，$\delta^{13}C$为0～+2‰，中值约为+1‰；“浅水灰岩”（沉积时水深小于20m）的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$\delta^{18}O$为－0.5～＋1.5‰，中值为＋0.5‰，$\delta^{13}C$为＋2～＋4.5‰，中值近＋3‰。本区碳酸锰矿石中$\delta^{13}C$为－8.68‰，$\delta^{18}O$为－6.31‰，碳同位素比现代的“浅水灰岩”和“深水灰岩”碳同位素值降低9～12‰，而氧同位素降低6.8～8.8‰，位于米利曼的现代“淡水灰岩”同位素区间（图3）。可能表明泻湖离海岸较近，大量淡水渗入或雨水淋滤，使碳、氧同位素值降低。因此，用碳酸锰矿中$\delta^{18}O$按爱泼斯坦公式计算的古温度（表3）也偏高，不符合本区接近于热带或亚热带海洋水体温度变化规律，事实上反映了碳酸锰矿成矿温度（指沉变阶段有低温硫锰矿产出）。碳酸盐夹层中碳、氧同位素值偏移较小，落入米利曼的现代“非骨骼组分”的同位素区间（图3），指示本区生物碎屑是由异地经风暴波浪作用或潮汐作用搬运而来，沉积在泻湖中的，不是原生地生存的。

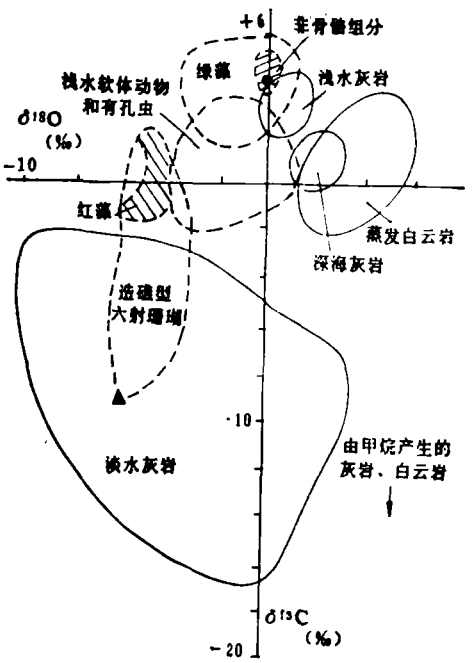

图3 不同类型海相碳酸盐中的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$的分布

▲为本区碳酸锰矿；●为本区夹层即生物碎屑微晶灰岩

（3）构造与成矿的关系　本区矿床沉积除特定的泻湖环境外，还与构造运动有关，表现在夹层和矿层、矿层之间沉积环境有差别。沉积夹层环境较浅，形成锰矿层环境较深。沉积Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ矿层时湖盆相对开放，而沉积Ⅳ矿层时，蓄水盆地相对封闭。

由于微弱的地壳振荡运动，对该区碳酸锰矿形成有明显的控制作用。夹层以生物碎屑结构为主，少量凝块、团粒和砾屑，并含有长石、石英等陆源碎屑，其特点是粒度较粗，岩性单一，基质为泥晶方解石，为海盆环境较浅的化学作用沉积。至矿层沉积时海水稍深，以泥晶结构为主，海水较平静。沉积夹层时又回复较浅。由于脉动振荡运动，使盆地凹陷有周期性地由浅→深→浅地缓慢上升和下降。当脉动幅度与锰质沉积环境一致时，就沉积了多层矿和夹层，脉动频率快慢，表现在矿层和夹层有厚薄之分。

构造运动使沉积环境变更，表现在锰矿石中含磷量有高有低。根据磷含量差别，可以推测本区各矿层形成的古地理环境。国内有关资料报道，同一大地构造单元的原生锰矿床，半封闭的弱盐化海盆环境锰矿与开阔浅海陆棚地带锰矿石中的含磷量的关系表明，前者含量是后者的2倍。本区Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ到Ⅳ矿层中磷的含量从下向上有增高趋向，分别为0.047%、0.056%、0.043%，0.169%。Ⅳ矿层中含磷量是其他矿层的3.5倍。造成这种原因主要是：在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ矿层形成过程中，泻湖与广海相对畅通，随后振荡运动频幅稍大，地壳相对上升。沉积Ⅳ矿层时，泻湖与广海相对封闭，形成了高磷锰矿石。

3．成矿机制

根据上述碳酸锰矿床的基本特征、产出条件及可能的物质来源，推测其成矿作用过程可分为3个阶段：胶体化学聚沉阶段、早期成岩富集阶段、生物作用再富集阶段。

锰在地壳的元素丰度中居第12位，由于

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

它有较大的活动性，在pH值较低的泻湖中锰不易聚沉，有利于大量Ca^{2+}和CO_3^{2-}结合，形成$CaCO_3$。由于上升洋流从海洋深层水中带来较多CO_2到泻湖里，因低能浅水环境，压力减小而使CO_2外逸，使pH值升高到9左右。此时锰的溶解度急剧降低，促使锰质胶体质点发生凝聚和沉淀；其次沉聚的锰胶体被埋藏后，因有机质或细菌作用，氧逸度减低，产生了NH_3、H_2、CO_2、H_2S等，使介质变为还原环境，大部分高价锰变成了低价锰。溶解的Mn^{2+}扩散进入上覆的水中，被搬到盆地较深部位，或在底层水中与氧作用而在分界面处沉淀。Mn^{2+}迁移到碳酸盐灰泥孔隙中，由于成岩早期的压实和脱水作用，间隙溶液中的锰质集中进入层间水，定向运移至成矿有利部位富集成层状锰矿石。被埋藏的锰胶体如果存在于局部高氧逸度的环境中，就形成锰的氧化物；最后是生物作用再富集阶段，锰矿层形成之后，沉淀了生物碎屑微晶灰岩，生物腐烂，释放出Mn^{2+}，在压力的作用下，锰元素向下伏矿层运移，因矿层结构较细，起了一个隔挡层作用，Mn^{2+}汇聚在矿层中，使矿体富集叠加，形成了锰矿层中锰品位有高低之分的矿床。说明生物对锰质的再富集起着重要的作用。

本文是在野外工作的基础上编写的，同时参考了我所“桂中锰矿专题组”的资料，谨致谢意。

参 考 文 献

[1] 武汉地质学院，«古生物学教程»，1979年。
[2] 刘宝珺主编，«沉积岩石学»，1979年。
[3] 刘宝珺、曾允孚主编，«岩相古地理基础和工作方法»，1985年.
[4] 米利曼，J. D. 著(中科院地质所译)，«现代沉积碳酸盐（第一卷)，海洋碳酸盐»，地质出版社，1978年。

On the Origin of the Longtou Manganese Carbonate Deposit

Zhu Shouquan

The Longtou Mn-deposit, being of sedimentary type with manganese carbonate as its main ore mineral, is controlled by lagoonal facies and related to submarine hills. Source materials were derived from Mn-bearing limestone of the Jiangnan old land-mass and from residual manganese substance and organism in lake basin. Tae deposit had undergone three main stages, including sedimentary, diagenesis and organogenic.

（上接第37页）

Experimental Studies of Oxygen Isotope Fractionation between Quartz-Cassiterite and Water

Zhang Ligang, Liu Jingxiu, Chou Huanbo, Chen Zhensheng

Experimental studies on isotope fractionation for oxygen between the mineral pair of quartz and cassiterite synthesized from silica gel or/and amorphous SnO_2 and the cassiterite synthesized from SnO_2 and water were conducted in water solution respectively at temperature ranges 400—500°C and250—370±—500°C, under a pressure range of 0.3—0.6 Kbar, with water salinty of 0—15 wt%. Temperature variations of the isotope fractionation factor for oxygen between quartz-cassiterite and water we obtained from our studies are expressed by following equations:

1. $1000 \ln \alpha_{QCs}=3.11(10^6T^{-2})+1.63$ (400°C—500°C)
2. $1000 \ln \alpha_{Cs-H_2O}=2.60(10^6T^{-2})-9.91$ (250°C—37°C±)
3. $1000 \ln \alpha_{Cs-H_2O}=0.20(10^6T^{-2})-4.34$ (370°C±—500°C)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net