

湖南桃江响涛源锰矿地球化学特征及其成因意义

刘 虎¹, 李庆宏², 陈 艳³, 吴继兵⁴, 黄 飞¹, 王 哲¹, 龚光林¹, 刘东升¹

(1. 中国冶金地质总局湖南地质勘查院, 湖南长沙 410016; 2. 中国冶金地质总局中南地质勘查院, 湖北武汉 430080; 3. 广西第四地质队, 广西南宁 530031; 4. 中国冶金地质总局中南局, 湖北武汉 430080)

[摘 要]湖南响涛源锰矿位于湘中桃江成锰盆地。盆地内发育一组 NNW 向同沉积断裂, 形成了一系列断陷槽, 控制了沉积岩相的分布, 其中黑色页岩、含锰灰岩、碳酸锰矿为成矿最佳岩性组合。矿石的化学组分多样, Co、Ni、Pb、Mo 和 Ba 等丰度较高, Co/Ni 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$ 、 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ 、 Fe/Ti 比值以及 $\text{Co/Zn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ 和 $\text{Fe} - \text{Mn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ 图解揭示锰矿成矿过程中有海底热水的参与; 稀土元素配分模式、Ce、Eu 异常表示锰矿形成于被动大陆边缘环境, 并具有热水沉积特征; 碳同位素结果显示富集碳的轻同位素特征, 反映了响涛源锰矿成矿过程中深部热水沉积及生物作用特征; 氧同位素计算古温度为湘中响涛源锰矿床的低温热水沉积成因提供了有利的佐证。

[关键词] 地球化学 奥陶纪 地质特征 锰矿 响涛源 桃江县 湖南省

[中图分类号] P618 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2019)03-11

Liu Hu, Li Qinghong, Chen Yan, Wu Jibing, Huang Fei, Wang Zhe, Gong Guanglin, Liu Dongsheng. Geochemical characteristics and genetic significance of the Xiangtaoyuan manganese deposit in Taojiang County, Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2019, 55(3): 0712-0722.

0 引言

位于湘中桃江县境内的响涛源锰矿是“桃江成锰盆地”内的一个大型优质锰矿床, 前人对湘中奥陶系磨刀溪组锰矿开展了一系列研究(潘汉军等, 1995; 蒋德和等, 1995; 姚敬劬等, 1998; 吴永胜, 2001; 吴永胜和曹景良, 2003; 彭三国等, 2008)。其中对锰矿成因的研究程度较高, 主流认识是, 锰质来源除了陆源还有后期深部热水的参与。近年来对桃江成锰盆地开展的国土资源部锰矿专项地质调查取得了许多新的进展, 本文通过大量实际地质调查以及对矿区地球化学元素变化特征的研究, 为进一步探讨成矿物质来源和锰矿成因提供新的依据。

1 区域地质概况

矿区位于扬子地台江南台背斜东南缘, 安化至宁乡东西构造带与雪峰山弧形隆断带北部转折端的交汇处。区域内褶皱构造从北往南由一系列东西向的次级背、向斜组成, 矿床位于安化-宁乡-浏阳东

西向大断裂北侧六通公-斗笠山向斜的中奥陶统地层中。断裂构造在区域上主要以北北东向为主, 北东及北西向次之。区域内出露地层由老至新依次有板溪群、南华系、震旦系、寒武系、奥陶系、志留系下统、泥盆系中、上统、石炭系等。

区域上北部出露桃江岩体, 为加里东期黑云母花岗闪长岩; 南部有沅山岩体, 属印支期黑云母花岗岩为主; 西部有芙蓉岩体, 为燕山晚期黑云母二长花岗岩为主。

2 矿区地质特征

响涛源锰矿区出露的主要地层由老至新有: 寒武系、奥陶系、志留系和泥盆系等, 其中奥陶系中统磨刀溪组黑色页岩为矿区赋矿层位。区内褶皱和断裂构造较为发育, 褶皱构造主要有轴向近 EW 的六通公向斜, 胡家仑背斜, 斗笠山向斜和砂子塘背斜(图1)。主要断裂构造有北东东、北北东、北北西三组, 倾角一般较陡, 多为张扭性的正断层。深部的小盲断层也较发育, 但对矿层没有大的破坏作用。

[收稿日期] 2018-10-18; [改回日期] 2018-12-31; [责任编辑] 郝情情。

[基金项目] 中国地质调查局“湘西-滇东地区矿产地质调查”项目(编号: DD20160032)资助。

[第一作者] 刘 虎(1986年-), 男, 工程师, 主要从事矿产地质调查与研究工作。E-mail: 61306299@qq.com。

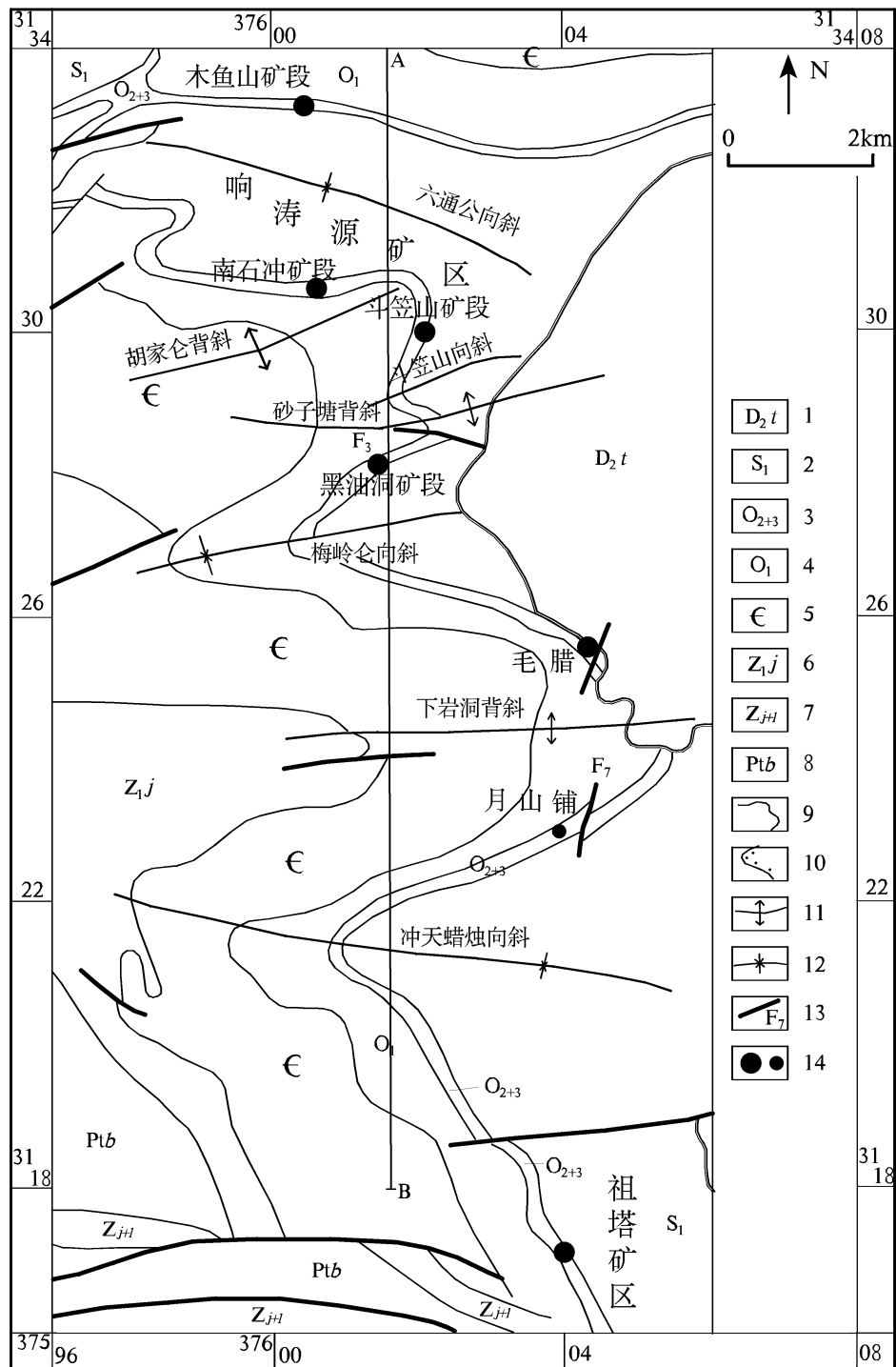


图1 响涛源锰矿区地质简图

Fig.1 Geological map of the Xiangtaoyuan manganese deposit in Hunan Province

1 - 泥盆系中统跳马涧组; 2 - 志留系下统; 3 - 奥陶系中上统; 4 - 奥陶系下统; 5 - 寒武系; 6 - 震旦系金家洞组; 7 - 震旦系金家洞和留茶坡组;
 8 - 元古界板溪群组; 9 - 地层界线; 10 - 不整合接触; 11 - 背斜; 12 - 向斜; 13 - 断层; 14 - 中型(小型)锰矿床
 1 - Middle Devonian Tiaomajian Formation; 2 - Lower Silurian; 3 - Middle - Upper Ordovician; 4 - Lower Ordovician; 5 - Cambrian; 6 - Sinian Jinjiadong
 Formation; 7 - Sinian Jinjiadong and Liuchapo Formations; 8 - Proterozoic Banxi Group; 9 - stratigraphic boundary; 10 - unconformity; 11 - anticline; 12 -
 syncline; 13 - fault; 14 - medium - sized (small - sized) manganese ore deposit

磨刀溪组下段(O_2m^1)为含矿地层,层位相对稳定。岩性为含炭质页岩夹碳酸锰矿层或含锰灰岩,中下部为黑色页岩和条带状黑色页岩,底部为黑色页岩,矿层赋存于磨刀溪组地层中下部,直接顶板为含

锰灰岩,间接顶板为粘土岩;直接底板为含锰灰岩,间接底板为黑色页岩。在矿区局部地段粘土岩底部夹1~3层薄层灰绿色或黄绿色页岩,并具暗绿色斑点,可作找矿标志。岩石以层内发育水平层理为特征(图2)。

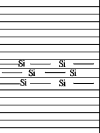
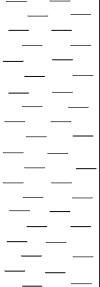
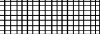
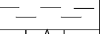
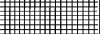
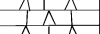
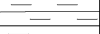
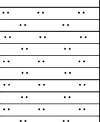
组	层次	柱状图	厚度(m)	岩性描述
龙马溪组 O_3l			10.0~25.0	黑色页岩: 黑色结构,薄层状构造,夹硅质页岩,见少量星点状黄铁矿。 与粘土岩界线处见一层5~10cm厚的同沉积断裂。
磨刀溪组上段 O_2m^2	10		14.2~22.3	粘土岩: 灰-灰黑色,泥质结构,厚层状、块状构造,具贝壳状断口,平均厚度19.5m。 碳酸锰矿(上层矿): 灰-灰白色、微晶-细晶结构、斑点状、条带状、状构造,平均厚0.5m,锰品位在16.05~17.99%之间。
磨刀溪组下段 O_2m^1	9		0.2~2.65	黑色页岩: 黑色结构,薄层状构造,平均厚度0.3m。
	8		0~0.5	
	7		0~0.85	粘土岩:
	6		0~1.32	深灰色,泥质结构,厚层状、块状构造,平均厚度0.7m。
	5		0.23~1.88	含锰灰岩:
	4		0~1.07	灰-灰黑色,隐晶质结构、块状构造,平均厚度0.5m。
	3		0~2.45	碳酸锰矿(下层矿): 深灰色、肉红色,鲕粒结构,微晶-细晶结构,块状、斑点状、条带状构造,平均厚度0.78m。锰品位在16.15~21.08%之间。
	2		0~3.33	含锰灰岩:
	1		2.5~6.7	灰-灰黑色,隐晶质细结构,块状构造,平均厚度0.6m。
				黑色页岩: 黑色,泥质结构,薄层状构造,平均厚度1.22m。
				条带状页岩: 由黑色泥炭质与灰白色粘土质页岩,相间组成宽条带状构造,泥质结构,具水平层理,平均厚度1.40m。
桥亭子组 O_1q			210~225	黑色页岩: 黑色、泥质结构,薄层状构造,页理发育,产笔石化石,平均厚度5.4m。 粉砂质页岩: 纹层清晰,浅灰、灰色,泥质结构,页片状构造,具密集弯曲状细条带,主要成分为泥质、粉砂质,含少量星点状黄铁矿,局部富集呈团块状。

图2 响涛源锰矿含锰岩性柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of manganese-bearing strata in the Xiangtaoyuan manganese deposit

响涛源锰矿区共分为4个矿段,木鱼山矿段位于六通公向斜北翼,南石冲矿段位于南石冲向斜以南,斗笠山矿段位于斗笠山向斜之内,黑油洞矿段位于砂子塘背斜南翼。响涛源矿区矿体总体受NNW向同生断陷槽控制,成矿后受褶皱构造影响,矿体总体呈NNW向展布。矿体呈层状、似层状产出,比较稳定且连续性好,主要有下矿层(主矿层)和上层矿。矿层产状与地层产状一致,受褶皱控制,随褶皱形态变化而变化(图1)。

响涛源锰矿石主要含锰矿物有菱锰矿、锰方解石矿、次要为钙菱锰矿、含锰方解石,此外有石英、白云石、绢云母、重晶石等。矿石结构以微细粒他形粒状结构为主,还有隐晶胶状结构、鲕粒结构、生物碎屑结构、凝胶团块结构、残余状结构等。矿石构造主要为块状、条带状,次为鲕粒状、砾状及角砾状构造等。砾状构造由碳酸锰矿物组成角砾状集合体,又被方解石胶结,砾石排列有序,具有同生沉积特点。

3 盆内构造对锰矿形成的控制

桃江成锰盆地位于断陷盆地中,性质为挤压环境下的局部拉张型断陷盆地,其长轴延伸方向与断陷盆地方向一致,呈NE-SW向,分布在桃江至安化一线以南地区,面积约1500km²。根据桃江成锰盆地的地层沉积等厚线分布特征显示,在早奥陶世,基底为从北往南的缓斜坡,受断裂拉张与沉积负荷的共同作用,在盆地中形成5组NNW向的同沉积断裂,由同沉积断裂演化而形成沉积断陷槽,即F₁南坝断陷槽、F₂万家洞断陷槽、F₃响涛源-祖塔断陷槽、F₄木瓜溪-枚子洞断陷槽、F₅泗里河-高明断陷槽(图3)。其特点是近于等距成列出现,由东向西有规模增大趋势,它们控制着锰矿的形成及空间分布。因此,盆地中的锰矿床(点)常呈北北西向的线状排列。

该盆地的主要成矿期为奥陶纪磨刀溪期,成矿期的沉积作用严格受上述同沉积断裂的控制,边沉降边沉积,形成了呈带状的相对低洼的断陷槽,控制了锰矿的形成。

盆内断陷槽对锰矿形成的控制作用表现为:

(1)含锰岩系的厚度及含矿段的厚度在断陷槽内、外发生明显变化,其中响涛源锰矿-祖塔锰矿一带厚度最大,两端较厚,中间部位偏薄,以南段祖塔锰矿区最大,变化范围为37.6~87.4m,厚度发生明显变化的位置为同沉积断裂所在部位,多再沉积凹陷的东侧,锰矿床(点)基本位于断陷槽内,主要集中

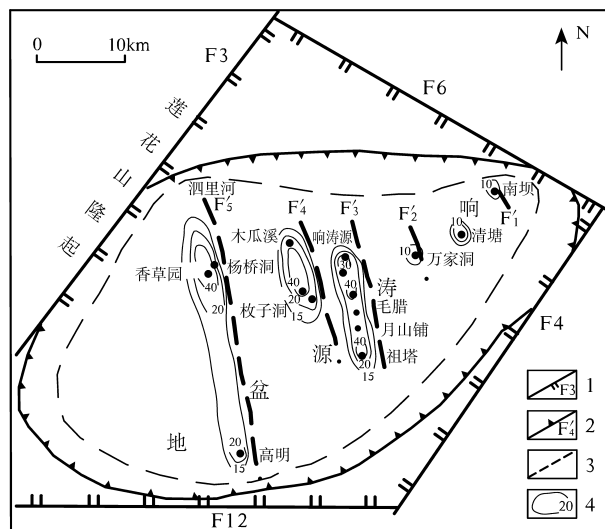


图3 湘中成锰盆地的盆内构造(据彭三国等,2008)

Fig.3 Structure within the Mn-bearing basin in Central Hunan Province (after Peng et al., 2008)

1 - 控盆区域断裂; 2 - 成锰盆地; 3 - 同沉积断裂; 4 - 含锰岩系等厚线(m)
1 - regional faults; 2 - Mn-bearing basin; 3 - syn-sedimentary fault;
4 - isopach of Mn-bearing horizon (m)

在断陷槽内的洼地及其附近。

(2)含锰岩系与锰矿层厚度具正相关关系,含锰岩系厚度大,矿层厚度亦大。一般含矿粘土岩和黑色页岩厚度在25~40m时成矿最有利,厚度越大其含锰岩系及锰矿层均有增厚可能,特别黑色页岩厚度越大其含锰岩系及锰矿层均有增厚可能,当锰岩系厚度大于20m时可能存在工业菱锰矿矿体的可能,厚度小于20m时一般无矿或仅为含锰灰岩。

(3)在断陷槽内部,又有相对的构造洼地和隆起,如响涛源-祖塔断陷槽南北各有一个洼地,凡是锰矿层发育好的地段均位于断陷槽内部的洼地,洼地内各含锰岩段厚度大,局部出现2~3层矿,含矿岩系具有一个完整韵律层的地段有一层矿,有两个韵律层的地段有两层矿,含锰岩系发育完整,其中黑色页岩、含锰灰岩、碳酸锰矿为见矿最佳岩性组合。

(4)锰矿床均呈现出“构造控盆,盆控岩相,岩相控矿”的特点,因此,盆地中的锰矿床(点)常呈北北西向的线状排列,位于同沉积断裂西侧,与同沉积断裂平行展布。

4 岩石地球化学特征

4.1 主量元素特征

响涛源锰矿区含锰岩系样品主量元素测试结果显示(表1): $w(\text{SiO}_2)$ 为11.72%~78.72%,平均值为40.78%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为2.82%~18.36%,平均值为

8.58% ; $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 0.170% ~ 4.95% , 平均值为 2.15% ; $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.09% ~ 0.97% , 平均值为 0.44% ; $w(\text{CaO})$ 为 1.17% ~ 23.82% , 平均值为 10.39% ; $w(\text{MgO})$ 为 1.17% ~ 4.20% , 平均值为 2.90% ; $w(\text{K}_2\text{O})$ 为 0.44% ~ 5.95% , 平均值为 2.34% ; $w(\text{Na}_2\text{O})$ 为 0.02% ~ 0.96% , 平均值为

0.35% ; $w(\text{MnO})$ 为 0.47% ~ 30.99% , 平均值为 10.34% ; $w(\text{FeO})$ 为 1.35% ~ 3.16% , 平均值为 2.16% ; $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.01% ~ 0.28% , 平均值为 0.09% ; $w(\text{Loss})$ 为 3.89% ~ 32.40% , 平均值为 18.31% 。锰矿石中 $\text{P}/\text{Mn} \leq 0.003$, $\text{Mn}/\text{Fe} \geq 6$, 为碱性、低磷、低铁的优质碳酸锰矿石。

表 1 响涛源锰矿床锰矿石和黑色页岩主量元素测试结果(%)

Table 1 Contents(%) of major elements of the Mn-carbonate ores and black shales from the Xiangtaoyuan Mn deposit

采样地点	响涛源锰矿南石冲矿段						响涛源锰矿斗笠山矿段东边深部 ZK8801、ZK8803				
样品编号	NSC-H1	NSC-H2	NSC-H3	NSC-H4	NSC-H5	NSC-H6	ZH4	ZH5	ZH6	ZH7	ZH8
样品名称	粘土	含锰灰岩	碳酸锰矿	黑色页岩	含锰灰岩	黑色页岩	碳酸锰矿	黑色页岩	黑色页岩	碳酸锰矿	黑色页岩
SiO_2	59.17	12.49	12.34	33.26	18.20	63.78	11.72	64.41	78.72	28.98	65.46
Al_2O_3	16.76	4.72	3.22	18.36	2.82	13.18	1.72	12.86	7.22	2.78	10.76
Fe_2O_3	2.44	2.75	0.64	4.95	0.87	3.80	0.17	2.99	1.94	0.81	2.30
TiO_2	0.85	0.31	0.17	0.98	0.16	0.68	0.09	0.58	0.30	0.15	0.52
CaO	1.95	23.68	20.35	7.20	23.82	1.17	14.24	1.88	1.63	15.70	2.72
MgO	3.20	3.87	3.29	4.20	3.48	2.35	3.76	2.00	1.11	2.70	2.00
K_2O	4.35	0.75	0.81	5.95	0.79	3.78	0.45	3.44	1.87	0.79	2.76
Na_2O	0.96	0.06	0.02	0.05	0.05	0.82	0.02	0.65	0.51	0.07	0.67
MnO	0.55	15.83	22.76	5.04	16.48	0.50	30.99	0.48	0.60	18.60	1.94
FeO	3.16	2.55	1.87	1.80	1.35	1.80	1.79	2.40	1.65	2.24	3.15
P_2O_5	0.01	0.09	0.12	0.10	0.28	0.07	0.05	0.08	0.05	0.06	0.11
Loss	5.77	30.98	32.40	16.84	30.84	7.47	31.71	7.66	3.89	26.16	7.66
$\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$	0.66	0.13	0.08	0.53	0.09	0.61	0.03	0.61	0.55	0.08	0.51
$(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$	8.99	87.98	186.46	14.97	147.97	10.87	466.62	12.45	17.27	190.47	17.87
Fe/Ti	8.16	21.27	20.01	8.31	16.99	9.93	27.68	11.39	14.69	26.36	13.04
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.53	2.65	3.83	1.81	6.45	4.84	6.80	5.01	10.90	10.44	6.08

测试单位:中国冶金地质总局中心实验室,测试时间:2017.04.20。

由图 4 可以清晰看出, Al_2O_3 与 TiO_2 、 K_2O 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 之间表现为正相关, Al_2O_3 与 CaO 、 MgO 、 MnO 之间呈负相关关系。 Al_2O_3 可作为陆源输入物质的替代指标,也可作为铁氧化物(活性铁矿物)输入沉积物多少的指标(张飞飞等,2013)。资料说明,响涛源锰矿陆源输入物质的多少直接影响锰矿石中化学沉积部分的比重,粘土矿物作为主要的陆源输入物质吸附了 Fe 的氧化物或氢氧化物进入沉淀物中。

Taylor et al. (1985) 提出: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值是区分沉积岩物质的重要标志,而黑色页岩中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值为 1.81 ~ 10.44, 平均为 5.85; 矿层中比值 3.83 ~ 10.44, 平均为 7.02, 都高于陆壳中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值 3.6, 超过此值则多为生物或热水作用的

补充。Bostrom et al. (1983) 认为典型热水沉积物的 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$ 、 Fe/Ti 、 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ 比值分别为 $>20 \pm 5$ 、 >20 和 <0.35 。响涛源锰矿黑色页岩中 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$ 值为 8.99 ~ 17.87, 而锰矿石和含锰灰岩 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$ 值为 87.98 ~ 466.62 ($>20 \pm 5$), 远远高于 20 ± 5 , 显示热水沉积的特征; 锰矿石 Fe/Ti 值为 20.01 ~ 27.68, 含锰灰岩 Fe/Ti 值为 16.99 和 21.27; 黑色页岩中 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ 比值为 0.51 ~ 0.66, 比值大于 0.5 时, 物源为陆源, 锰矿石和含锰灰岩中 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ 比值为 0.03 ~ 0.09, 由此可得出与前相同的结论, 并提示锰矿层形成时热水的注入比岩石形成时更多。

4.2 微量元素特征

对响涛源锰矿区含锰岩系微量元素分析测试

(表2),发现相对 PAAS (post Archean Australian shale, Taylor et al., 1985) 显示出较为明显的 Ba、Co、Ni、Sr、Pb、Mo、U 富集, Th、Cr、Zn、Nb、Zr 等元素相对于 PAAS 亏损(图5)。

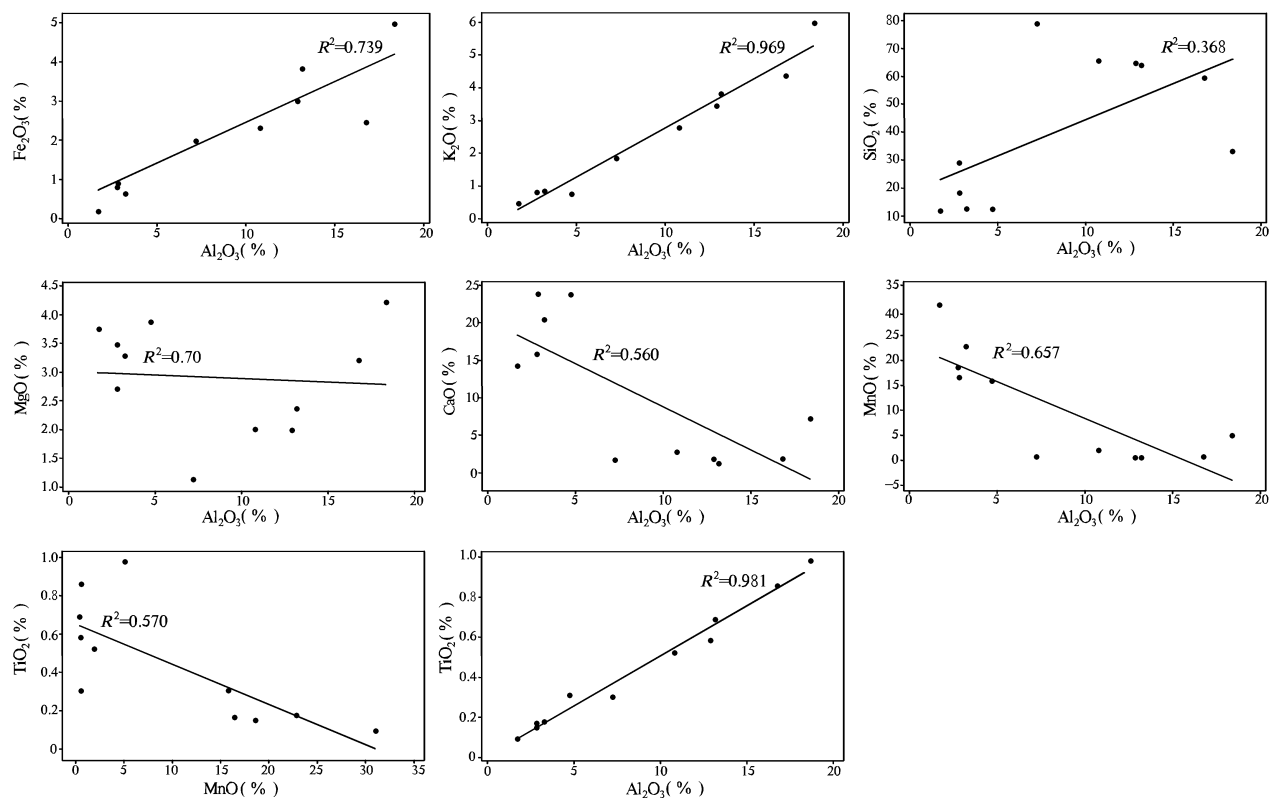


图4 响涛源锰矿床含锰岩系主量元素相关关系图

Fig.4 Correlation diagrams of major elements in manganese bearing rock series from the Xiangtaoyuan Mn deposit

表2 响涛源锰矿床锰矿石和黑色页岩微量元素测试结果($\times 10^{-6}$)

Table 2 Contents($\times 10^{-6}$) of major elements of the Mn – carbonate ores and black shales from the Xiangtaoyuan Mn deposit

样品编号	样品名称	Ag	Ba	Th	U	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb
NSC – H1	粘土	0.064	2895	23.8	1.99	71.3	46.5	421	214	121	0.730
NSC – H2	含锰灰岩	0.058	1052	36.0	3.06	19.0	64.5	1205	324	202	0.330
NSC – H3	碳酸锰矿	0.116	1829	6.62	1.92	23.1	62.8	700	355	191	1.90
NSC – H4	黑色页岩	0.336	1270	36.5	29.0	122	214	957	296	91.0	25.0
NSC – H5	含锰灰岩	0.056	776	4.22	3.44	22.8	37.2	414	71.6	69.9	3.30
NSC – H6	黑色页岩	0.303	2017	17.2	12.7	87.6	34.9	228	102	107	18.0
ZH4	碳酸锰矿	0.019	629	3.40	0.831	19.2	51.0	602	26.7	102	0.600
ZH5	黑色页岩	0.450	2519	16.7	10.7	87.5	36.3	163	108	93.5	8.70
ZH6	黑色页岩	0.122	1989	8.79	2.71	54.4	23.8	75.3	77.5	62.1	4.00
ZH7	碳酸锰矿	0.042	815	4.25	1.18	24.2	35.3	160	45.1	100	1.40
ZH8	黑色页岩	0.173	2594	15.8	10.0	79.1	85.1	678	166	353	7.10
样品编号	样品名称	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi	Nb	W	V	Mo
NSC – H1	粘土	2.80	197	119	311	14.7	0.610	52.9	6.05	106	0.471
NSC – H2	含锰灰岩	2.07	37.6	2590	159	57.2	4.31	19.1	3.41	124	0.512
NSC – H3	碳酸锰矿	27.2	40.0	1186	109	574	0.910	9.44	6.25	77.9	4.10
NSC – H4	黑色页岩	108	259	408	227	120	1.49	29.5	15.6	576	21.0

续表 2

Continued Table 2

样品编号	样品名称	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi	Nb	W	V	Mo
NSC-H5	含锰灰岩	62.0	38.5	1199	101	30.2	0.436	7.90	3.35	54.5	6.56
NSC-H6	黑色页岩	63.6	165	112	175	80.2	0.783	18.5	8.20	314	23.9
ZH4	碳酸锰矿	15.0	25.7	1084	98.4	14.8	0.307	7.58	8.18	47.7	0.856
ZH5	黑色页岩	54.0	175	154	161	98.6	0.781	18.9	4.89	317	22.4
ZH6	黑色页岩	26.0	88.7	174	131	27.4	0.406	14.1	26.4	181	5.68
ZH7	碳酸锰矿	30.0	41.8	540	115	23.4	0.320	11.1	11.0	56.4	3.20
ZH8	黑色页岩	53.0	134	160	171	68.4	0.860	21.7	13.6	283	5.22

测试单位:中国冶金地质总局中心实验室,测试时间:2017.04.20。

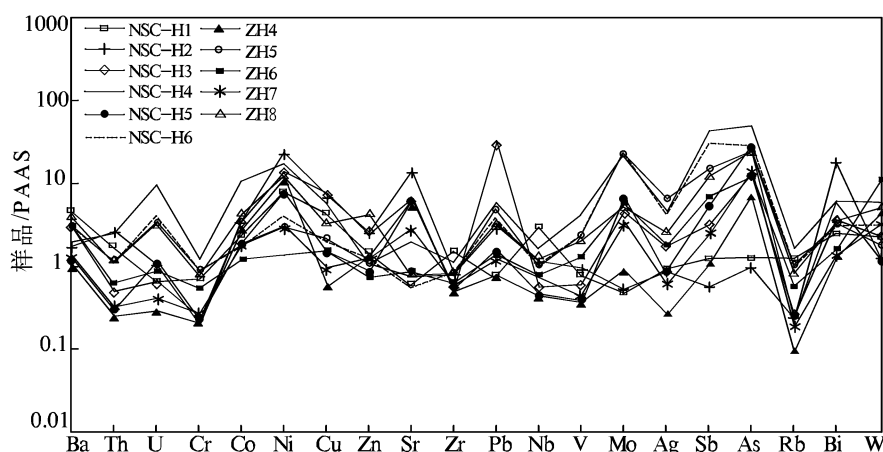


图 5 响涛源锰矿微量元素 PAAS 标准化配分模式图(底图据 Taylor and McLennan,1985)

Fig. 5 Normalized distribution patterns of trace elements PAAS for manganese deposits in Xiangtaoyuan (base diagram from Taylor and McLennan,1985)

热水活动对 Fe、Mn、Co、Cu、Zn、Ni、Ba 元素的迁移和富集有重要的作用。在热水沉积物中,Fe、Mn、Ba、Zn 元素相对较富集,而 Ni、Co、Cu 相对亏损,因此热水沉积物中 Co/Zn 比值较小,(Cu + Ni + Co)含量低,可以与海相水成锰矿相区分,特别是 Ba 的含量要高出几倍,海洋中的 Ba 是基底输入元素,主要来自深部热液,由此说明含矿岩系沉积成岩过程中深部热液的参与是非常明显的。将研究区含锰岩系样品的 Fe、Mn、Zn、Ni、Co、Cu 元素经过计算投影到 Co/Zn - (Cu + Ni + Co) 和 Fe - Mn - (Cu + Ni + Co) 关系图上可以看出(图 6),锰矿形成与热水作用有关。其中在 Fe - Mn - (Cu + Co + Ni) × 10 三角图上含锰岩系的三角成分投影点均落在该图解的热水沉积区范围内,主要分布于 Fe - Mn 底线附近,其特点是很靠近 Fe - Mn 端元,(Cu + Co + Ni) × 10 端元成分在 10% 以下,锰矿石靠近 Mn 端元,黑色页岩靠近 Fe 端元,本区锰矿石中上述三元组分特征与广西地区热水沉积硅质岩(陈大经等,2005)及湖南“桃江式”热水沉积锰矿(傅群和,2001)有相似的特征。

一般情况下 Co/Ni 值小于 1 是热水沉积的特征(谢建成等,2006),碳酸锰矿、含锰灰岩和黑色页岩 Co/Ni 值为 0.05 ~ 0.32,代表热水沉积的特征。

4.3 稀土元素特征

响涛源锰矿区含锰岩系稀土元素含量见(表 3),PAAS 标准化的稀土元素配分模式图具有以下几个明显的特点:ΣLREE/ΣHREE 值为 8.42 ~ 18.82,(La/Yb)_N 值为 1.36 ~ 2.74,显示研究区轻重稀土元素间发生较大的分异,轻稀土比较富集而重稀土相对亏损的特点。δEu 值为 0.54 ~ 0.83,显示弱的 Eu 负异常(图 7),出现一定的亏损,反映的是一种被动大陆边缘的特点。黑色页岩 δCe 值为 0.93 ~ 1.24,而锰矿石和含锰灰岩 δCe 值为 1.08 ~ 5.71,具有弱 Ce 正异常,属于热液沉积(沉淀)产物。推测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,导致的 Eu 亏损,这是由于现代热水沉积物都或多或少的表现出热液与海水对流混合后沉积的特征(Fleet,1983;李胜荣和高振敏,1995)。

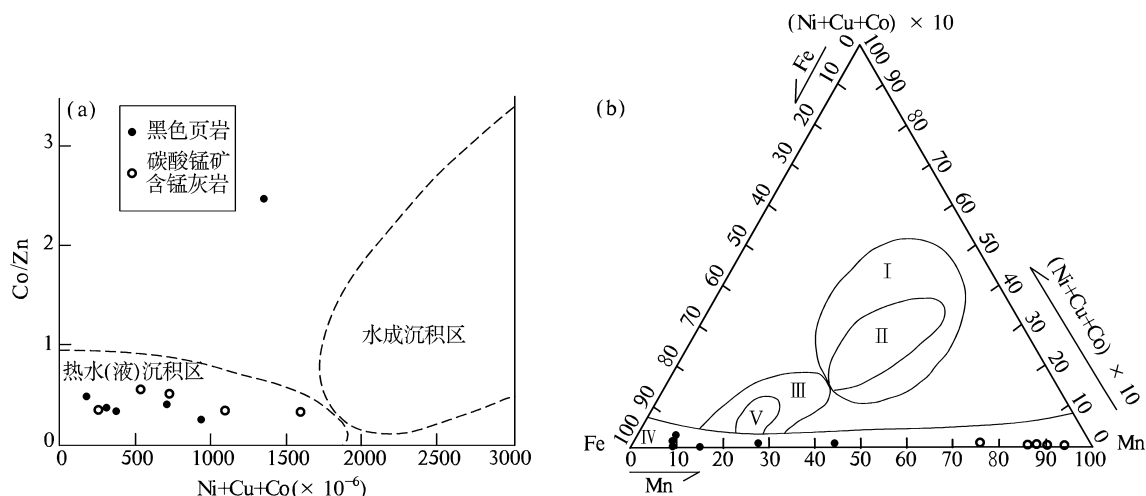


图6 响涛源锰矿含锰岩系 $\text{Co/Zn} - (\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Co})$ (a) 和 $\text{Fe} - \text{Mn} - (\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Co}) \times 10$ (b) 图解(据 Toth,1980;据杨振强等,1993)
Fig. 6 Diagrams of $\text{Co/Zn} - (\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Co})$ (a) and $\text{Fe} - \text{Mn} - (\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Co}) \times 10$ (b) for manganese deposits in Xiangtaoyuan (after Toth,1980;Yang et al.,1993)

I - 水成; II - 结核; III - 红海热卤水沉积区; IV - 热水沉积; V - Fe - Mn 壳

I - hydrolith; II - nodule; III - hot brine sediments of the Red Sea; IV - hydrothermal sediment; V - Fe - Mn crust

表3 响涛源锰矿稀土元素测试结果 ($\times 10^{-6}$)

Table 3 Rare earth elements content ($\times 10^{-6}$) of manganese rocks in Xiangtaoyuan

样品 编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE/ HREE	δCe	δEu
NSC-H1	47.7	108	9.56	32.6	5.69	1.35	5.18	0.879	4.04	0.932	2.67	0.576	2.99	0.561	222.71	11.49	1.21	0.77
NSC-H2	50.3	563	11.0	44.1	9.62	2.80	11.2	1.58	9.49	1.86	5.26	0.884	5.07	0.830	716.67	18.82	5.71	0.83
NSC-H3	30.1	95.4	6.05	21.1	4.97	1.18	5.13	0.878	4.93	1.02	2.83	0.460	2.74	0.397	177.23	8.64	1.68	0.72
NSC-H4	34.6	83.8	8.33	28.2	5.38	0.767	4.52	0.767	4.10	0.870	2.72	0.497	3.22	0.473	178.28	9.39	1.18	0.48
NSC-H5	25.5	66.9	5.17	16.6	3.67	0.978	3.99	0.681	3.32	0.635	1.79	0.287	1.52	0.222	131.29	9.56	1.39	0.79
NSC-H6	40.1	97.6	9.57	34.7	6.53	1.16	5.24	0.797	3.79	0.762	2.31	0.386	2.66	0.400	205.95	11.61	1.19	0.61
ZH4	26.0	50.2	4.69	13.6	3.08	0.701	3.37	0.576	2.62	0.538	1.55	0.238	1.37	0.201	108.71	9.39	1.08	0.67
ZH5	44.6	108	9.99	37.3	6.69	1.17	5.50	0.783	3.70	0.747	2.29	0.418	2.73	0.443	224.24	12.50	1.22	0.60
ZH6	29.2	51.7	6.00	19.0	3.56	0.672	3.30	0.524	2.14	0.436	1.30	0.220	1.46	0.225	119.72	11.47	0.93	0.61
ZH7	26.9	54.7	4.78	14.0	3.37	0.926	3.74	0.658	3.34	0.682	1.82	0.299	1.65	0.250	117.14	8.42	1.14	0.80
ZH8	43.7	105	9.29	34.1	6.17	1.00	5.25	0.783	3.78	0.741	2.34	0.407	2.54	0.376	215.17	12.28	1.24	0.54

测试单位:中国冶金地质总局中心实验室,测试时间:2017.04.20。

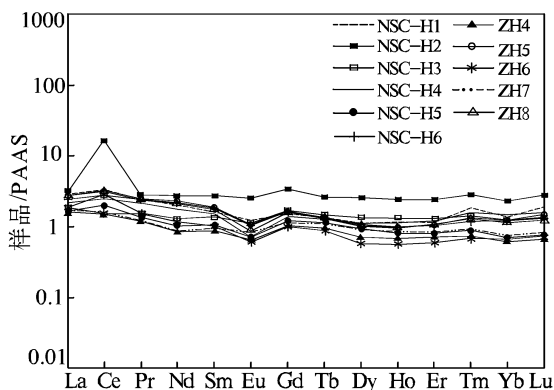


图7 响涛源锰矿稀土元素 PAAS 标准配分模式图(底图据 Taylor and McLennan,1985)

Fig. 7 PAAS-normalized rare earth elements patterns for manganese deposits in Xiangtaoyuan (base diagram from Taylor and McLennan,1985)

锰矿石和含锰灰岩中稀土含量(ΣREE)为 $108.71 \times 10^{-6} \sim 716.67 \times 10^{-6}$,黑色页岩和粘土岩总体稍微较高为 $119.72 \times 10^{-6} \sim 224.24 \times 10^{-6}$,这与热水沉积中稀土含量较低类似,但是相对于热液沉积中稀土总量偏高。有以下三点原因:(1)锰质能吸附介质中的稀土元素,使碳酸锰矿不显示碳酸盐岩类的特征,而出现相对较高的稀土总量;(2)Fe - Mn 型热液产物稀土含量总体相对偏高(曾志刚,2011);(3)沉积物中的粘土物质对稀土元素具有很强的吸附作用(杨守业和李先从,1999)。根据稀土元素分布模式、Ce、Eu 异常表示异常表示锰矿形成于被动大陆边缘环境,并具有热水沉积特征。

4.4 碳氧同位素特征

本次测试样品的碳酸盐岩碳(无机碳)同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 碳酸盐)为 $-7.8\text{‰} \sim -19.3\text{‰}$, 平均值为 -12.61‰ (表4)。从图8可以看出其变化规律: $\delta^{13}\text{C}$ 以轻碳和 $\delta^{18}\text{O}$ 以重氧开始,逐渐向轻碳和重氧的方向发展,这种趋势的特点是轻碳同位素变化大,而轻氧同位素变化不大,其中含锰岩系的碳同位素主要受海洋碳酸盐的影响,很少生物碳的参与;碳酸锰

矿(主要为核形石组成的斑点矿及经重结晶作用的块状矿石)经历了热解脱碳氧阶段,矿石重结晶作用过程中有生物碳的加入(吴永胜和曹景良,2003)。与正常沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($>0\text{‰}$)明显不同,与现代洋底热泉水中溶解的同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 碳酸盐为 $-5\text{‰} \sim -8\text{‰}$, Stake and O'Neil, 1982)和生物藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-12\text{‰} \sim -23\text{‰}$)相接近,反映了响涛源锰矿成矿过程中深部热水沉积及生物作用的特征。

表4 响涛源锰矿含锰岩系碳、氧同位素测试结果

Table 4 Carbon and oxygen isotopic results of the manganese bearing rocks from the Xiangtaoyuan Mn deposit

采样地点	岩性	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}(\text{PDB})$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}(\text{PDB})$	$T/^{\circ}\text{C} (^{18}\text{O} \text{ 法})$
响涛源锰矿南石冲矿段	粘土	-7.8	-14.0	99.3
	含锰灰岩	-12.8	-13.1	93.2
	碳酸锰矿	-15.6	-11.9	83.6
	黑色页岩	-15.6	-12.2	86.2
	含锰灰岩	-11.5	-12.7	90.5
	黑色页岩	-11.7	-14.1	99.4
响涛源锰矿斗笠山矿段 东部 ZK8801、ZK8803	碳酸锰矿	-19.3	-11.1	79.6
	黑色页岩	-8.3	-16.6	120.1
	黑色页岩	-11.5	-15.0	106.5
	碳酸锰矿	-12.5	-10.1	70.9
	黑色页岩	-12.1	-13.6	93.7
* 浅肉红色碳酸锰		-1.7	-12.81	90.4
* 锰方解石白云石		-16.83	-12.4	87.3
* 细晶锰方解石		-16.83	-11.67	82.0

测试单位:核工业北京地质研究院分析测试研究中心,测试时间:2017.03.23;;注:* 样品的数据引自姚敬勉等(1998)。

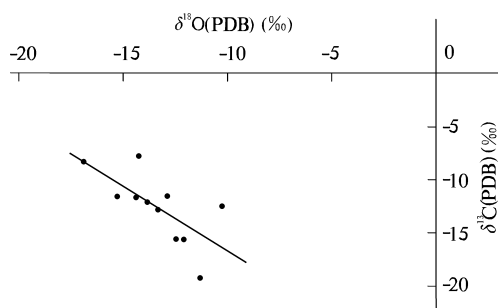


图8 响涛源锰矿 $\delta^{18}\text{O}(\text{PDB}) - \delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$ 关系图

Fig.8 $\delta^{18}\text{O}(\text{PDB}) - \delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$ relationship of manganese deposits in Xiangtaoyuan

对碳酸锰矿、含锰灰岩及黑色页岩中的氧同位素进行了测定, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-10.1\text{‰} \sim -16.6\text{‰}$, 平均值为 -13.13‰ (表4),并按 Epstein 的古温度计算公式(张理刚,1983;福尔,1983)分别计算出成矿古温度为 $70.9 \sim 120.1^{\circ}\text{C}$ 之间,平均 93°C ,表4 中的温度计算结果为湘中地区锰矿的低温热水沉积成因提供

了有利的佐证。

5 结论

(1) 锰矿层的 MnO 、 MgO 、 CaO 含量高, Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 的含量较低,锰矿石中 $\text{P}/\text{Mn} \leq 0.003$, $\text{Mn}/\text{Fe} \geq 6$,为碱性、低磷、低铁的优质碳酸锰矿石。其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$ 、 Fe/Ti 、 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ 的比值具有典型的热液沉积物特点。

(2) 微量元素显示出较为明显的 Ba、Co、Ni、Sr、Pb、Mo、U 富集,特别是 Ba 的含量比较高,海洋中的 Ba 是基底输入元素,主要来自深部热液, Th、Cr、Zn、Nb、Zr 等元素相对于 PAAS 亏损, Co/Ni 比值和 $\text{Co}/\text{Zn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ 和 $\text{Fe} - \text{Mn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ 图解都揭示锰矿成矿过程中有海底热水(液)的参与。

(3) 响涛源锰矿含锰岩系稀土分布特征与澳大利亚后太古宙页岩(PAAS)存在一定差别,显示出

其稀土总量偏高、且轻稀土富集、显示弱的 Eu 负异常、弱 Ce 正异常的特性。锰矿稀土元素特征、Eu 负异常和 Ce 弱正异常属于热液沉积(沉淀)产物,推测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。根据稀土元素分布模式、Ce、Eu 异常表示异常表示锰矿形成于被动大陆边缘环境,并具有热水沉积特征。

(4) 响涛源锰矿含锰岩系 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-7.8\text{‰} \sim -19.3\text{‰}$, 平均值为 -12.61‰ , 显示出富集碳的轻同位素的特征, 且与现代洋底热泉水中溶解的同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 碳酸盐为 $-5\text{‰} \sim -8\text{‰}$, Stake and O'Neil, 1982) 和生物藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-12\text{‰} \sim -23\text{‰}$) 相接近, 反映了响涛源锰矿成矿过程中深部热水沉积及生物作用的特征。用 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别计算了其温度, 样品的温度一般都在 $70.9 \sim 120.1^\circ\text{C}$ 之间, 平均 93°C , 为湘中响涛源锰矿床的低温热水沉积成因提供了有利的佐证。

[References]

- Bostrom K. 1983. Genesis of ferromanganese deposits – diagnostic criteria for recent and old deposits[M]. // Rona P A. Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. New York: Plenum Press; 473 – 489.
- Chen Dajing, Xie Shiye, Yin Yiqiu. 2005. Geological – geochemical characteristics of siliceous rocks in Gutian hydrothermal barite deposit, Guangxi[J]. Minerals and Geology, 111(19): 461 – 464 (in Chinese).
- Faure G. 1983. Principles of isotope geology [M]. Beijing: Science Press; 102 – 103, 270 (in Chinese).
- Fleet A J. 1983. Hydrothermal and hydrogeneous ferromanganese deposits [M]. // Rona P A. Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. New York: Plenum Press; 1 – 570.
- Fu Qunhe. 2001. Geological characteristics and geochemical characteristics of Taojiang – type manganese deposit [J]. Hunan Geology, 20(1): 15 – 20 (in Chinese).
- Jiang Dehe, Yang Zhenqiang, Zhao Shijie. 1995. Metallogenesis of the Middle Ordovician Taojiang – type manganese deposit in central Hunan geology[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 13(1): 59 – 68 (in Chinese).
- Li Shengrong, Gao Zhenmin. 1995. Rare earth characteristics of black rock series of Niutitang Formation in Hunan – Guizhou area – On rare earth model of marine hydrothermal sedimentary rocks[J]. Journal of Minerals, 15(2): 225 – 229 (in Chinese).
- Pan Hanjun, Hou Jingru, Zhang Tingxun. 1995. Quantitative study of manganese – bearing rock series of Taojiang manganese deposit in central Hunan and its significance for prospecting [J]. Geological Prospecting Cluster Theory, 10(2): 16 – 27 (in Chinese).
- Peng Sanguo, Fu Qunhe, Zhang Dianchun. 2008. Metallogenic characteristics and resource prospects of the Ordovician manganese ore belt in central Hunan[J]. Mineral Deposit, 27(5): 622 – 630 (in Chinese with English abstract).
- Stake D S, O'Neil J R. 1982. Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks[J]. Earth and Planetary Science Letters, 57: 285 – 304.
- Taylor R, Mclenan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[J]. London: Black Well; 57 – 72.
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine rich in manganese and iron[J]. America Bulletin of Geological Society, 91: 44 – 54.
- Wu Yongsheng, Cao Jingliang. 2003. Geochemical characteristics of Middle Ordovician high – quality manganese deposits in central Hunan [J]. Hunan Geology, 22(2): 101 – 106 (in Chinese).
- Wu Yongsheng. 2001. Main geological characteristics of the Middle Ordovician high – quality manganese deposits in central Hunan [J]. Hubei Geology and Minerals, 15(4): 32 – 37 (in Chinese).
- Xie Jiancheng, Du Jianguo, Xu Wei, Yang Xiaoyong. 2006. Geological and geochemical characteristics of manganese – bearing rock series in Anwei Guichi area[J]. Geological Review, 52(3): 398 – 408 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shouye, Li Xiancong. 1999. REE tracer sediment source research progress[J]. Progress in Geosciences, 14(2): 164 – 167 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhenqiang, Jiang Dehe, Zhao Shichang. 1993. New sedimentological interpretation of stable isotope composition in Ordovician manganese – bearing strata in central Hunan Province [J]. Lithofacies Palaeogeography, 13(2): 25 – 36 (in Chinese with English abstract).
- Yao Jingxun, Su Changguo, Peng Sanguo. 1998. Paleotectonic manganese – forming basin and manganese ore prospecting in central Hunan and southern Hunan[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press; 1 – 121 (in Chinese).
- Zeng Zhigang. 2011. Submarine hydrothermal geology[M]. Beijing: Science Press; 352 – 426 (in Chinese).
- Zhang Feifei, Yan Bin, Guo Yueling, Zhu Jingkun, Zhou Qi, Yang Dezhi. 2013. Sedimentation forms and paleoenvironmental significance of Gucheng manganese deposit in Hubei Province[J]. Journal of Geology, 87(2): 245 – 258 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ligang. 1983. The application of the stable isotope of geology [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press; 24 – 27 (in Chinese).

[附中文参考文献]

- 曾志刚. 2011. 海底热液地质学[M]. 北京: 科学出版社; 352 – 426.
- 陈大经, 谢世业, 尹意求. 2005. 广西古潭热水沉积重晶石矿床中硅质岩的地质 – 地球化学特征[J]. 矿产与地质, 111(19): 461 – 464.
- 福尔 G. 1983. 同位素地质学原理[M]. 北京: 科学出版社; 102 – 103, 270.
- 傅群和. 2001. “桃江式”锰矿床地质特征及其地球化学特征[J]. 湖南地质, 20(1): 15 – 20.
- 蒋德和, 杨振强, 赵时久. 1995. 湘中地质中奥陶统“桃江式”锰矿的成矿作用研究[J]. 沉积学报, 13(1): 59 – 68.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征 – 兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报, 15(2): 225 – 229.
- 潘汉军, 侯景儒, 张廷勋. 1995. 湘中“桃江式”锰矿含锰岩系的定量研究及其找矿意义[J]. 地质找矿丛论, 10(2): 16 – 27.

彭三国,付群和,张殿春. 2008. 湘中奥陶纪锰矿带成矿特征及资源前景[J]. 矿床地质, 27(5): 622-630.

吴永胜,曹景良. 2003. 湘中中奥陶世优质锰矿地球化学特征[J]. 湖南地质, 22(2): 101-106.

吴永胜. 2001. 湘中中奥陶世优质锰矿主要地质特征[J]. 湖北地矿, 15(4): 32-37.

谢建成,杜建国,许卫,杨晓勇. 2006. 安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征[J]. 地质论评, 52(3): 398-408.

杨守业,李先从. 1999. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球科学

进展, 14(2): 164-167.

杨振强,蒋德和,赵时久. 1993. 湘中地区奥陶系含锰层中稳定同位素组成的沉积学新解释[J]. 岩相古地理, 13(2): 25-36.

姚敬劬,苏长国,彭三国. 1998. 湘中湘南古构造成锰盆地及锰矿找矿[M]. 北京:冶金工业出版社: 1-121.

张飞飞,闫斌,郭跃玲,朱详坤,周琦,杨德智. 2013. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. 地质学报, 87(2): 245-258.

张理刚. 1983. 稳定同位素在地质科学中的应用[M]. 西安:陕西科学技术出版社: 24-27.

Geochemical Characteristics and Genetic Significance of the Xiangtaoyuan Manganese Deposit in Taojiang County, Hunan Province

LIU Hu, LI Qinghong, CHEN Yan, WU Jibing, HUANG Fei, WANG Zhe, GONG Guanglin, LIU Dongsheng

(1. Hunan Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Changsha, Hunan 410016; 2. Central South Geo-Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan, Hubei 430080; 3. Guangxi Fourth Geological Team, Nanning, Guangxi 530031; 4. Central South Bureau of China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan, Hubei 430080)

Abstract: The Xiangtaoyuan manganese deposit is located in the Taojiang manganese-forming basin in central Hunan Province. A group of NNW-trending syndimentary faults developed in the basin, forming a series of fault troughs, which control the distribution of sedimentary facies. Black shale, manganese-bearing limestone and manganese carbonate are the best lithologic assemblages. The chemical compositions of ores are various, and the abundance of Co, Ni, Pb, Mo and Ba is relatively high. Co/Ni , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$, $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al})$ ratios and $\text{Co/Zn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ and $\text{Fe} - \text{Mn} - (\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co})$ diagrams reveal the participation of seafloor hot water in the mineralization process of manganese deposits. Rare earth element distribution patterns, Ce and Eu anomalies indicate that manganese deposits were formed in a passive continental margin environment and have the characteristics of hydrothermal deposition. It shows the characteristics of light isotope enriched with carbon and reflects the characteristics of deep hydrothermal deposition and biological processes during the mineralization of the Xiangtaoyuan manganese deposit. The calculation of paleotemperature by oxygen isotope provides favorable evidence for the genesis of low-temperature hydrothermal deposition of the Xiangtaoyuan manganese deposit in central Hunan.

Key words: geochemistry, Ordovician, geological characteristics, manganese mine, Xiangtaoyuan, Taojiang county, Hunan Province

