

贵州遵义锰矿成矿环境分析

崔忠强, 刘志臣, 张远国, 魏泽权, 陈登, 骆红星, 钟月丽

(贵州省地矿局 102 地质大队, 贵州 遵义 563003)

摘要: 贵州省遵义锰矿为国家级整装勘查区, 近年来, 通过不断的勘查和综合研究, 利用理论指导勘查实践, 研究区取得了重大的找矿突破, 并发现大型锰矿床数个. 在前人研究的基础上, 拟从遵义锰矿的岩相古地理特征、成矿环境、成岩期改造的角度进行分析、探讨. 认为遵义锰矿区分布在中二叠世茅口晚期台沟相带内, 总体呈一同心圆状, 由外向内分别是粘土岩硫铁矿相-台沟边缘相-台沟中心相, 其中, 台沟中心相锰矿集中、富集、价值大; 该区锰矿形成于弱碱性、弱氧化还原、较封闭的成矿环境中, 成矿过程所需的热能, 主要来源于岩浆活动, 其次可能还与该区处于古地热异常高值区有关; 成岩期的改造也是遵义锰矿成矿的重要因素. 拟为进一步研究锰矿的成矿机制提供理论依据.

关键词: 锰矿; 成矿环境; 遵义; 贵州

中图分类号: P618.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)02-0059-06

A metallogenic environmental analysis of the Zunyi manganese ore in Guizhou Province

CUI Zhongqiang, LIU Zhichen, ZHENG Yuanguo,

WEI Zequan, CHEN Deng, LUO Hongxing, ZHONG Yueli

(No. 102 Geological Team, Guizhou Provincial Bureau of Exploration and Development of Geology and Mineral Resources, Zunyi 563003, China)

Abstract: The Zunyi manganese ore is the national self-contained manganese exploration area. In recent years, the Zunyi manganese ore is national ready exploration area of Guizhou Province. Through continuous exploration and comprehensive study, this paper uses the theory to guide exploration practice, has major prospecting breakthroughs in the study area, and finds several large manganese ore bed. On the basis of previous studies, this paper makes an analysis from Zunyi manganese ore, lithofacies palaeogeographic characteristics, metallogenic environment and diagenetic phase transformation. This paper holds that Zunyi manganese ore zone is distributed in the late Permian in brussel mouth sets trench facies belt, generally showing a concentric circle. Outside-in respectively is pyrite phase-clay rock gully edge phase-taigou groove center, among which the taigou groove center is in manganese concentration, and has the big value. Manganese ore in the area is formed in weak alkaline, REDOX, and relatively closed metallogenic environments. Firstly, the heat needed for the ore-forming process is mainly derived from magma activity; secondly, it is probably related to the area in the ancient geothermal anomaly high value area. Diagenetic stage of transformation is also an important factor of Zunyi manganese mineralization. This paper provides the theoretical basis for further research of manganese ore and metallogenic mechanism.

Key words: manganese; metallogenic environment; Zunyi; Guizhou Province

收稿日期: 2013-12-26

基金项目: 遵义锰矿国家级整装勘查基金资助项目[2013]; 中央地质勘查基金资助项目[2011520030]; 贵州省地质矿产勘查开发局地质科学研究资助项目[黔地矿科合(2011)3号]

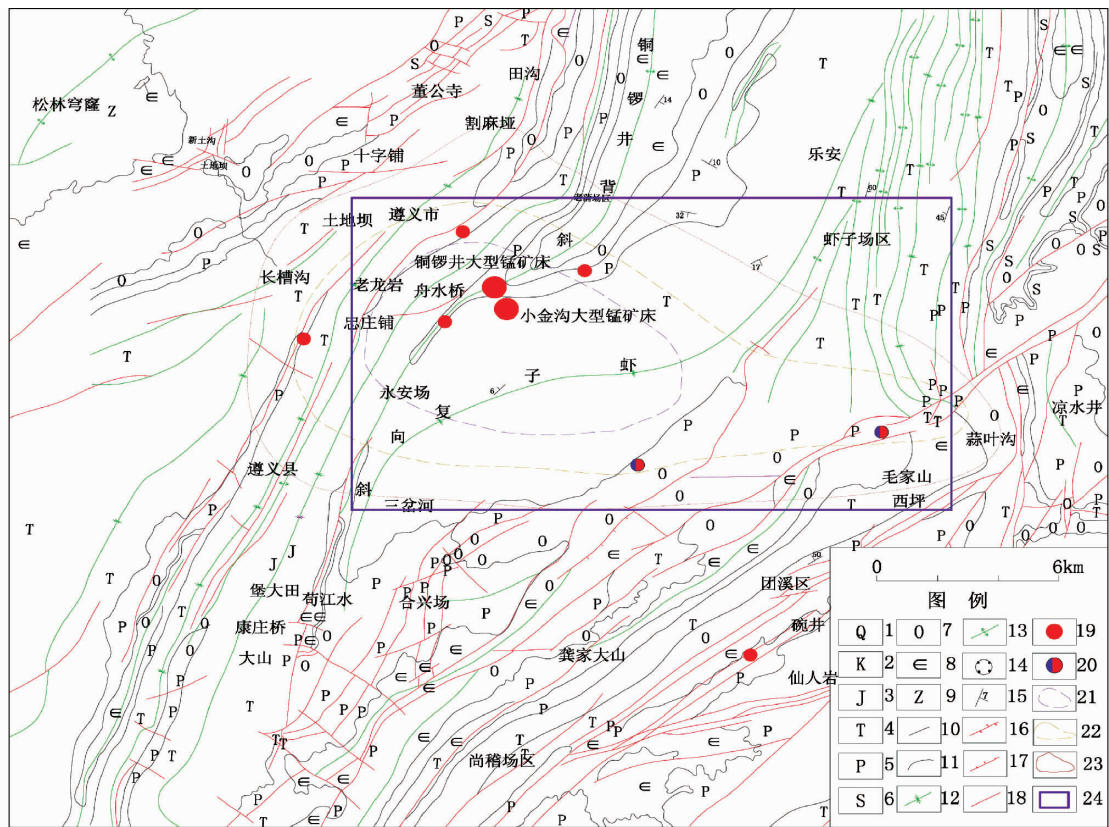
通信作者: 崔忠强(1968-), 男, 贵州遵义人, 工程师, 研究方向: 地质矿产勘查. E-mail: 642384636@qq.com

遵义锰矿于 1941 年发现,是贵州首次发现具有工业价值的大型-超大型锰矿床,在 20 纪 50 ~ 80 年代曾掀起了勘查的热潮,提交了锰矿大中型报告数个,从矿床特征、矿床成因,成矿物质来源、地球化学特征、成矿模式等方面较详细地论述了遵义锰矿,同时提出了“遵义锰矿”矿床模式^[1-7]。以往研究中,对成矿环境分析研究较少,本文针对性的对遵义锰矿成矿环境进行分析,对进一步揭示矿床成因起作重要的作用。

1 地质概况

研究区大地构造位于上扬子古陆块南部被动边缘的褶冲带上,区域上断裂较发育,主要以北东

向、北北东向断裂为主,北西向断裂次之。出露地层主要为寒武系、二叠系、三叠系地层,区域内无岩浆岩和变质岩出露^[8]。本区含锰岩系位于二叠系龙潭组底部,一般厚 1.09 ~ 5.17 m,平均厚 3.29 m,主要为浅灰、灰绿、暗灰至灰黑色的含黄铁矿的粘土岩、碳酸盐锰矿及粉砂质泥岩。研究区断裂较发育,一是沿褶曲轴部发育的走向断层;二是北东及北西向延伸的平移断层。研究区位于铜锣井背斜南东翼,虾子复向斜两翼,西部位于铜锣井背斜南东翼的产状较陡,局部倒转,倒转地层倾向为 285° ~ 320°,倾角为 50° ~ 86°,中部和北部位于虾子复向斜两翼产状较缓,倾角为 5° ~ 45°,南部和东部地层产状总体较缓,局部较陡(见图 1)。



1. 第四系 2. 白垩系 3. 侏罗系 4. 三叠系 5. 二叠系 6. 志留系 7. 奥陶系 8. 寒武系 9. 震旦系 10. 地层界线 11. 不整合地层界线
12. 背斜 13. 向斜 14. 弯曲构造及盆地构造 15. 倾斜及倒转地层产状 16. 逆断层及其产状 17. 正断层及其产状
18. 性质不明断层 19. 锰矿床 20. 铁锰矿床 21. 遵义台沟中心锰矿相 22. 台沟边缘含锰粘土岩相 23. 锰异常内带 24. 研究区

图 1 贵州遵义锰矿区域地质纲要及矿产分布

本区锰矿层产于含矿岩系底部,赋存在二叠系中统茅口组第二段(P₂m²)硅质岩之上,矿体严格受层位控制,呈层状、似层状顺层产出,矿层厚 0.5 ~ 3.5 m,平均 1.9 m。矿石类型主要为碳酸锰矿石,少量水褐锰矿,地表氧化为硬锰矿、软锰矿。锰矿石平均有益、有害组份含量: Mn 20.02%, Fe 9.40%, P 0.045%, S 4.19%, SiO₂ 12.79%,

Al₂O₃ 7.34%, CaO 6.23%, MgO 2.48%, 烧失量 24.38%。矿石结构为碎屑状结构、生物碎屑结构、鲕粒结构等;矿石构造为层理构造、搅动构造等,矿石类型属低磷、高铁、高硫贫锰矿石^[9]。

2 岩相古地理特征

遵义地区中二叠世沉积的以碳酸盐岩为主的

地层,由于较强烈的东吴运动影响,使其遭受较长期的剥蚀,形成较为广阔的准平原,也形成岩溶洼地.晚二叠世初期,海水同时从北(川中)、南西(桂西北、黔南)浸入,整个黔北、川南地区处于川滇古陆东侧边缘碳酸盐台地,在台地中出现台沟相^[10].在此环境中,广泛而有规律地分布着硫铁矿粘土岩相,粘土质硫铁矿-锰矿相(边缘相),锰矿相等.其中粘土质硫铁矿-锰矿相(边缘相)、锰矿相分布于海水相对较深的台沟中,面积约900 km²(见图2).

本次研究区就分布在中二叠世茅口晚期的这一台沟相带内:(1)粘土岩硫铁矿相,呈环状或半环状分布于台沟的周围,厚度明显较两侧粘土岩为大;砂质为细至中粒,分选较好,胶结物中见有明亮的微含锰质的菱铁矿;此相带中有植物化石和煤层

(线)相间产出.当时为温暖潮湿、动植物生长繁盛、化学风化作用强烈的气候环境^[11].(2)台沟边缘相,为茅口组第二段,主要为块状、角砾状硅质岩单一组合,或者为硅质岩夹泥灰岩、泥质灰岩组合,岩石色调为灰黑色,薄一中厚层,具水平纹层和水平层理,以腕足类、双壳类、海百合茎、腹足类等化石为主,少量菊石.(3)台沟中心相:含矿地层为茅口组第二段,为含锰灰岩夹菱锰矿层,“含矿岩系”从台沟中心(指形成单一锰矿床的成锰盆地)向台沟边缘,锰矿体厚度逐渐从厚变薄至尖灭.该相区水体较深,水动力弱,为弱还原环境,主要为菱锰矿、泥质灰岩、含锰页岩、硅质岩组合,岩石色调较深(深灰—灰黑色),薄层夹中厚层,具水平层理.主要为放射虫、菊石、腕足类、双壳类、腹足类、头足类等化石组合(见表1).

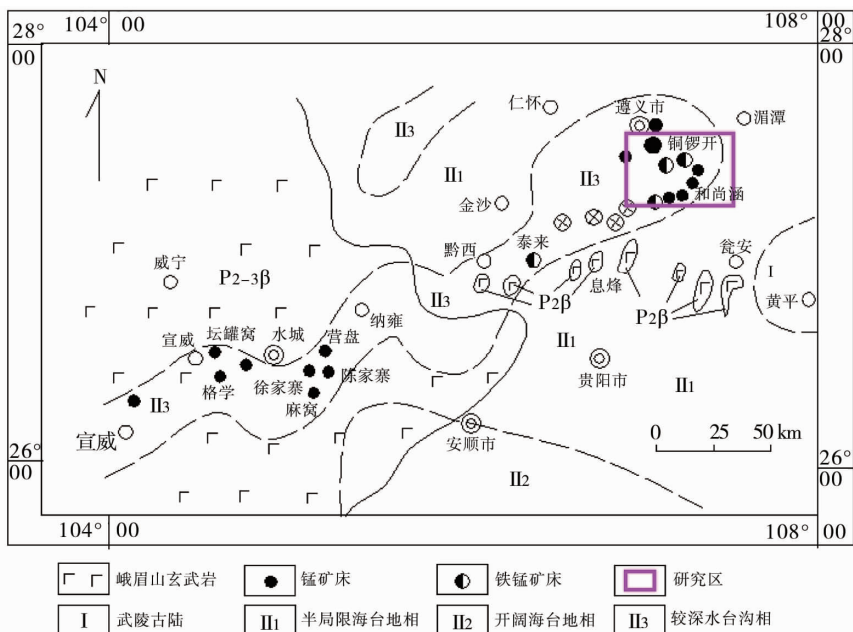


图2 贵州中西部中二叠世茅口晚期岩相古地理、玄武岩及锰矿床分布^[3]

表1 遵义锰矿研究区中二叠世茅口晚期岩相分区表

岩相	岩组	主要特征	含矿性
粘土岩 硫铁矿相	1) 粘土岩组合; 2) 硫铁矿组合.	1) 以粘土岩为主,少含硫铁质; 2) 含粘土质硫铁矿组合,不连续.	与台沟边缘相过渡处,局部产铁锰矿透镜体
台沟边缘相	1) 粘土岩) 灰岩组合;2) 含炭质) 煤层) 粘土岩组合;3) 含透镜状锰矿体粘土岩组合;4) 灰绿) 绿色含锰粘土岩组合.	1) 硅质岩、含锰、铁质灰岩与硅质泥岩组合;2) 台沟边缘相中局部泥沼化沉积组合;3) 含锰粘土岩,厚度相对较小,锰矿体呈扁豆状分布,两者都有尖灭;4) 处于台沟边缘相斜坡上微凹下处,沉积该层,分布较局限.	个别地方具小的工业锰矿透镜体
台沟中心相	1) 粘土岩、灰岩组合;2) 菱铁矿粘土岩组合;3) 层状、似层状锰矿组合;4) 灰绿、绿色含锰水云母粘土岩组合.	1) 硅质灰岩,含锰铁质灰岩与硅质泥岩组合;2) 含锰透镜体、黄铁矿粘土岩组合;3) 具粒状、微层状、块状三层结构,菱锰矿层,与底板微起伏相关;4) 火山灰沉积、沉积厚度与海底微起伏相关.	工业锰矿体,含粘土质较多,局部为含锰粘土质代替,并呈“波浪”或“相间”产出展布.

从空间分布位置看,台沟中心相遵义锰矿集中、富集、价值大;远离台沟中心相到台沟边缘相,

虽也有锰矿形成,其价值相对较小,仍不失为找矿有希望的古地理环境(见图3和图4)。

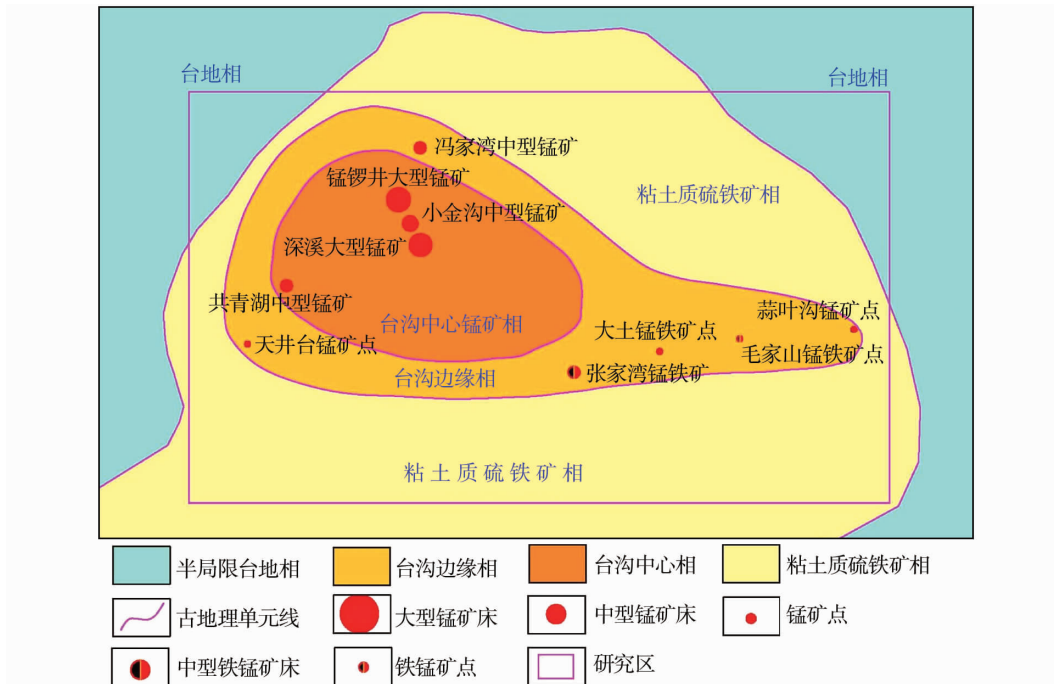
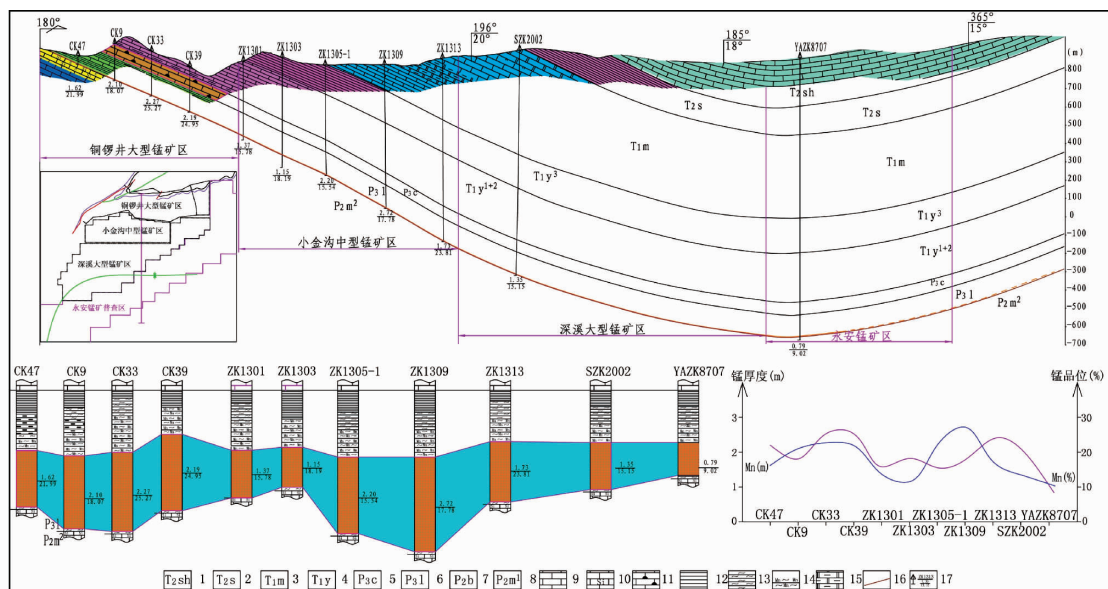


图3 遵义锰矿岩相古地理图



- 1. 三叠系中统狮子山组 2. 三叠系中统松子坎组 3. 三叠系下统茅草铺组 4. 三叠系下统夜郎组 5. 二叠系上统长兴组
- 6. 二叠系上统龙潭组 7. 二叠系中统茅口组白泥塘层 8. 二叠系中统茅口组 9. 灰岩 10. 硅质灰岩
- 11. 燧石灰岩 12. 泥岩 13. 粘土岩 14. 锰质粘土岩 15. 泥质白云岩 16. 锰矿层 17. 钻探工程/锰矿层厚度、品位

图4 研究区锰矿体勘查剖面、含锰岩系对比及锰矿体变化特征

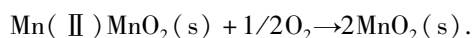
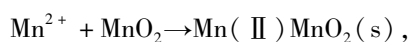
3 成矿环境分析

锰矿床位于台沟区,由于地壳的升降运动,海水时而进入台沟、时而退出台沟,并且与峨眉山玄

武岩喷发活动中的幔壳相互作用阶段和喷发一消退阶段关系密切^[4]。在海水的影响、玄武岩风化物质的海解和海底喷流的作用下,水介质成为弱碱性,因而有利于含锰灰岩、蒙脱石、水云母和氧化锰

的沉淀. 台沟西部进入海水中的玄武岩熔岩释放出酸性气体. 酸性介质有利于低价铁、锰质的搬运, 其中的 H_2S 又可使介质变为强还原环境, 因而形成了大片楔状分布的硫铁矿-高岭石粘土岩. 锰矿层中含较多海绵骨针、海胆、蓝藻、介形虫、有孔虫等, 并残留有泥晶结构, 钙质含量较高, 钙菱锰矿与生物活动是密切相关的. 根据贵州各地煤层镜质体反射率, 计算了晚二叠世至侏罗纪的古地温梯度, 遵义一带锰矿均分布在古地温梯度为 $4.0 \sim 4.5$ $^{\circ}C/(100\text{ m})$ 的高值范围内^[11]. 成矿过程所需的热能, 除来源于岩浆活动外, 可能还与该区处于古地热异常高值区有关.

Mn 在沉积环境中有较强的地球化学活动性, 在正常的沉积作用中较难浓集, 但在热水沉积环境下, 因有大量的热水补给, 充足的物质来源使 Mn 以氧化物或碳酸盐形式富集形成含锰岩石或锰矿床, 其成分和结构构造均很特殊^[12-14]. 海水中 Mn^{2+} 的氧化作用也十分缓慢, 先沉积的氧化铁(包括氢氧化铁)对 Mn^{2+} 有着较强的吸附氧化能力, 从而产生新生氧化锰(MnO_2)的沉淀. 新生氧化锰对 Mn^{2+} 的吸附能力异常之高, 一旦 MnO_2 开始沉淀, 就会通过自催化反应自动迅速地持续下去:



岩相古地理特征表明, 锰矿床形成后四周均为粘土岩所包围, 基本上属于较封闭的状态, 经对锰矿石作 Eh, pH 值分析, Eh 值一般为 $-0.244 \sim +0.249$ (V), pH 值一般为 $6.89 \sim 8.15$, 说明碳酸盐锰矿形成于弱碱性、弱氧化还原环境中.

4 成岩期的变化与改造

在含锰物质沉积堆积并埋于水界面以下之后, 沉积物中的生物开始腐烂分解, 分解时将吸收存水内的氧气形成 CO_2 , 使溶液向还原环境转变, 同时也产生 NH_3 , 增高溶液的 pH 值: $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$, 虽然 CO_2 能降低溶液的 pH 值: $CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$, 但由于被封存的初始溶液本来就是弱碱性, 加上溶液中的氧气为生物分解时所消耗, 所产生的 NH_3 大于

CO_2 . 这样 NH_3 (与 H_2O 作用) 所产生的 OH^- 和 CO_2 与 H_2O 作用产生的 H^+ 中和后, 使溶液中 CO_3^{2-} 增高促成 MnO_2 转化为 $MnCO_3$: $2MnO_2 + H_2CO_3 \rightarrow 2MnCO_3 + 2H_2O + O_2 \uparrow$, 随着碳酸锰的生成, 也形成一些菱铁矿, 当氧气进一步耗损使溶液变为还原状况时, 可能有部分黄铁矿产出. 碳酸锰生成后, 区内地壳局部受到颤动的影响, 曾先后数次被抬升进入渗流带, 使当时沉积物的上部受到风化淋滤, 粘土质受到剥蚀^[1]. 天水为含氧的弱酸性介质, 使含 Fe^{2+} 的矿物遭到氧化, 形成了氢氧化铁胶体沉淀或呈粉尘状氧化物, 污染碳酸锰及在颗粒外围形成薄的氧化壳; Mn^{2+} 由于有比较稳定的 $3d_5$ 电子层不易氧化, 而在弱酸性介质中发生部分溶解: $MnCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mn(HCO_3)_2$, 同时, 在弱酸性介质中还产生了少量石英和玉髓. 上部较分散的锰质被溶解成 $Mn(HCO_3)_2$ 后大量向下渗透, 在沉积物又返回潜流带变为弱碱性环境时, 一部分 $Mn(HCO_3)_2$ 就沿被溶解的孔穴充填及向粘土质胶结的碎屑层中扩散、交代, 形成栉壳状及似角砾状构造等; 另一部分渗透到矿层下部, 与含锰的 $CaCO_3$ 进行交代和置换, 生成含钙高的菱锰矿——钙菱锰矿: $Mn(HCO_3)_2 + CaCO_3 \rightarrow MnCO_3 + Ca(HCO_3)_2$, 此时, 矿层上部部分氧化铁也转变为菱铁矿. 随着矿层的埋深和生物大量分解, NH_3 促使 H_2S 产生 S^{2-} , 在矿层内大量黄铁矿生成时也生成了少量硫锰矿: $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$, $H_2S + OH^- \rightarrow 2H_2O + S^{2-}$, $Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS$.

以后, 矿层内的各种矿物便进入了正常的成岩后期及以后的发展变化阶段. 其中水褐锰矿可能是在表生成岩期形成的, 因为它们结晶皆较粗大, 是表生含氧水局部下渗的产物. 矿层顶部的放射状、波状同心圆鲕粒和团粒, 则是成岩后期形成的, 它们多以黄铁矿为核心, 与成岩结核形成的机理相似. 在成岩和以后整个变化时期中, 由于黄铁矿的存在抑制了锰质的再次溶解, 同时由于粘土岩的良好封闭, 得以在层内保存的锰在不断的改造集中而成今日的锰矿床.

5 结论

1) 在遵义台沟环境中, 广泛而有规律地分布

着粘土岩硫铁矿相、台沟边缘相、台沟中心相。

2) 本区锰矿形成于弱碱性、弱氧化还原环境中,属于较封闭的成矿环境。

3) 成岩期的改造为研究区锰矿成矿的重要因素。

致谢:感谢贵州省地矿局 102 地质大队王聪大队长、王劲松总工程师,以及大队勘查一院及遵义锰矿整装勘查项目部的所有同仁的悉心指导与帮助。

参考文献:

- [1] 刘巽锋,王庆生,高兴基. 贵州锰矿地质[M]. 贵阳:贵州人民出版社,1989.
- [2] 林贵生,李赞. 遵义锰矿地质特征及找矿潜力分析[J]. 中国锰业,2006,24(3):26-29.
- [3] 刘平,廖友常,殷科华,等. 与火山活动有关的热水沉积锰矿-以贵州二叠纪锰矿为例[J]. 中国地质,2008,35(5):992-1006.
- [4] 刘志臣,陈登,铁永洪,等. 贵州遵义锰矿成矿物质来源探讨[J]. 地质论评,2013,56(s):307-308.
- [5] 刘志臣,张远国,陈登,等. 贵州遵义锰矿区“白泥塘层”硅质岩地球化学特征及其地质意义[J]. 矿物学报,2013,33(4):265-270.
- [6] 铁永洪,刘志臣,张远国,等. 贵州遵义锰矿地质特征及富集规律探讨[J]. 矿业工程研究,2013,28(3):63-67.
- [7] 魏泽权,熊敏. 遵义地区锰矿成矿模式及找矿前景分析[J]. 贵州地质,2011,28(2):104-107.
- [8] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社,1987.
- [9] 魏泽权,刘志臣,何开寿,陈登. 贵州省遵义锰矿整装勘查报告[R]. 贵州省地矿局一〇二地质大队,2013.
- [10] 陈文一,王立亭,叶念曾,等. 贵州早二叠世岩相古地理特征[J]. 贵州地质,1984,1(1).
- [11] 金晓华. 贵州煤的变质规律与古生界油气远景[J]. 石油与天然气地质,1982,4(2):141-149.
- [12] 郜兆典. 海相热水沉积矿床问题探讨[J]. 广西地质,2000,13(2):23-29.
- [13] Crerar D A, Namson J, Chyi M S, et al. Manganiferous chert of the Franciscan assemblage: I General geology ancient and modern analogues and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers[J]. Econ Geol, 1982, 77(3):519-540.
- [14] Bostrom K, Rydell H, Joensuu O. Langbank: An exhalative sedimentary deposit[J]. Econ Geol, 1979, 74(5):1002-1011.