

文章编号: 1009-6248(2009)04-0037-09

陕西勉县后沟-大坪山矿区磷、锰 分层成矿地质地球化学特征

乔耿彪¹, 杨钟堂¹, 李智明¹, 杨晓勇²

(1. 西安地质矿产研究所, 陕西 西安 710054;
2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 后沟-大坪山矿区位于南秦岭磷、锰成矿带的中东段, 近年来在下寒武统塔南坡组中发现了3条含磷、锰矿化带, 并圈定出多个锰矿体和磷矿体。磷、锰矿体具有多层性, 常表现为磷、锰的分层成矿, 多呈上锰下磷的空间分布特征。通过分析矿化带内地表和深部样品的常量元素、微量元素和稀土元素的地球化学特征, 发现磷、锰矿其物质来源具有一定的相似性, 但是磷、锰矿石沉积的氧化-还原条件、沉积区域以及沉积水体条件都存在差别, 这可能是引起磷、锰分离单独成矿的主要原因。

关键词: 后沟-大坪山矿区; 磷锰矿; 分层成矿; 地球化学

中图分类号: P618.32 **文献标识码:** A

后沟-大坪山矿区地处秦巴山地西部, 行政区划属陕西省勉县武侯镇管辖。该地区通过20世纪60年代和80年代后期冶金地质系统的地质找矿, 先后在后沟矿区以东及以西地区发现了天台山大型磷锰矿、胡家湾小型锰矿、茶店磷矿和小碛河锰矿(点)等(李会民等, 2005)。2006年以来, 通过地表调查、槽探揭露, 并配合少量钻探, 在该区发现了3条含磷、锰矿(化)带, 并初步圈出规模不等的多个锰矿体和磷矿体, 锰、磷具有独立分层成矿特征, 并表现为上锰下磷的空间分布特征。笔者以磷、锰矿化带为解剖对象, 对该区磷、锰分层成矿的地质、地球化学特征进行分析讨论。

1 矿区地质特征

后沟-大坪山矿区构造上位于扬子地块北缘与南秦岭加里东褶皱带相毗邻地区(杨钟堂等, 2008)(图1)。该区形成一个磷、锰矿成矿带, 其成矿构造背景为晚震旦世—早寒武世时期扬子地台北缘被动陆缘裂陷带中由略阳-文县地堑发展起来的裂陷盆地(Yang Zhongtang et al, 2008)。

区内出露地层有前寒武系、寒武系以及第四系。除矿区南部分布有前寒武系变质岩系外, 区内主要为早寒武系(图2)。

寒武系下统塔南坡组为矿区主要的含锰地层, 层位相对稳定。其主要岩性为: 绢云母石英片岩类、碳质板岩、中厚—薄层灰岩、薄层硅质岩、含锰灰岩。根据岩石组合及矿物成分判断, 其原岩应为一套陆缘浅海相沉积的泥质细碎屑岩-碳酸盐岩建造。按岩性组合特征划分为3个岩性段, 自下而上依次为:

收稿日期: 2009-04-13; 修回日期: 2009-09-20

基金项目: 国土资源部资源补偿项目和中央地质勘查基金试点项目(编号: 2007611007)。

作者简介: 乔耿彪(1979-), 男, 陕西合阳人, 助理研究员, 中国地质大学(北京)硕士, 主要从事固体矿产勘查和岩石地球化研究。通讯地址: 710054, 西安市友谊东路438号, 西安地质矿产研究所。E-mail: qgb408@163.com。

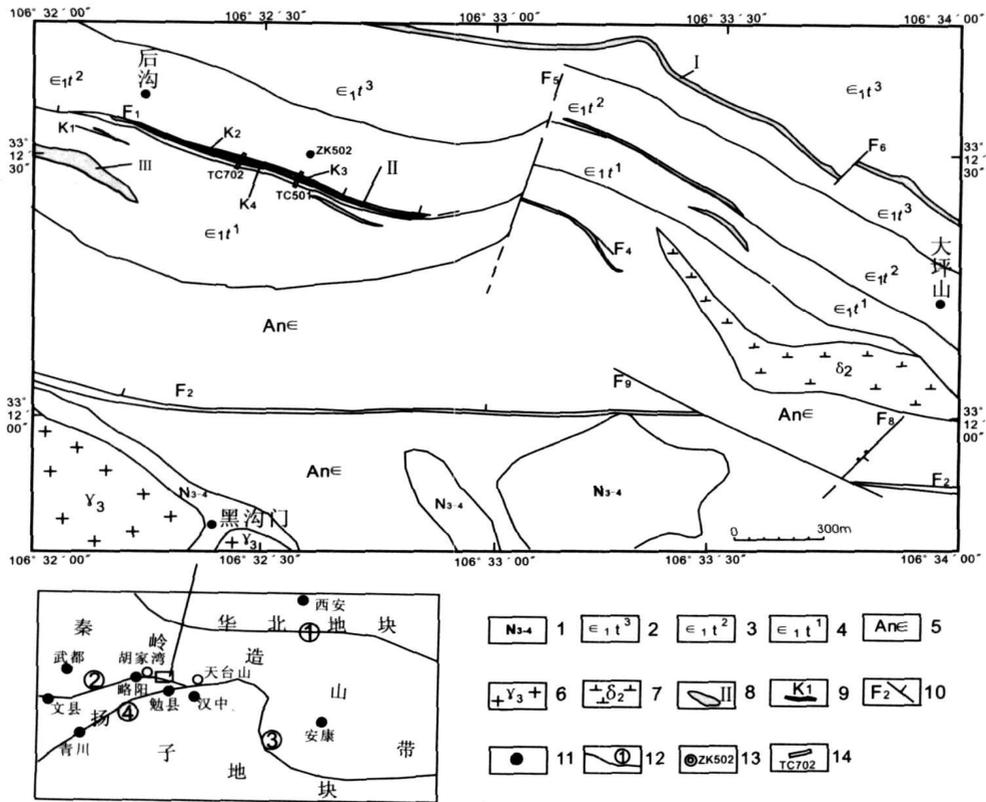


图1 后沟-大坪山矿区地质及矿带分布略图

Fig.1 Sketch map of geology and metallogenic belt of Hougou-Dapingshan area

1. 更新-全新统; 2. 下寒武统塔南坡组上段; 3. 下寒武统塔南坡组中段; 4. 下寒武统塔南坡组下段; 5. 前寒武纪变质岩系; 6. 加里东期花岗岩; 7. 晋宁期闪长岩脉; 8. 矿化带及其编号; 9. 锰矿体及其编号; 10. 断裂构造; 11. 村镇; 12. 区域性大断裂; ①. 华北地块南缘; ②. 文县-略阳-汉中; ③. 扬子地块北缘; ④. 龙门山; 13. 钻孔位置及编号; 14. 探槽位置及编号

(1) t^1 : 绢云石英片岩为主, 夹绢云斜长石英片岩, 绿泥绢云石英片岩以及磷质灰岩、锰灰岩及碳质片岩等。岩组下部局部可见到小的呈椭圆形薄饼状产出的含磷含锰泥质碳酸盐岩结核, 该岩性段为 号磷锰矿(化)带的赋存层位。

(2) t^2 : 下部为薄—中厚状灰岩, 泥灰岩、白云质灰岩、碳质板岩、含锰灰岩以及绢云母石英片岩、钙质片岩、硅质岩等, 为 号磷锰矿(化)带产出层位, 现已在该矿化带圈出4个锰矿体; 上部为绢云石英片岩、绿泥石英片岩、绿泥绢云石英片岩以及硅质岩等。

(3) t^3 : 中下部为中厚层—薄层状泥质灰岩、硅质灰岩、白云质灰岩、含锰灰岩、磷块岩及绢云母石英片岩和碳质板岩, 见氧化锰矿石和胶磷矿石, 为 号磷锰矿化带产出层位。上部钙质绢云片岩、含磷锰钙质绢云片岩等。

地层主要呈单斜产出, 岩层总体走向北西西, 倾向北北东, 倾角 $55^{\circ} \sim 70^{\circ}$; 断裂构造主要为北西西—近东西向的走向断层(图1), 其次为北东向断裂。主要的北西西—近东西向断层有 F_1 和 F_2 。 F_1 规模相对较大但成生时期相对较晚, 地表宽度几米到数十米不等, 最宽处达40 m, 断裂带内糜棱岩、碎裂岩发育, 具有挤压逆冲性质。 F_2 为走向断层, 与矿带相伴产出, 矿带含矿岩石受断裂影响而呈碎裂块状, 局部成为断层泥。北东向断裂规模小, 且多具剪切性质, 属于走向断层的低序次配套成分。从目前掌握的资料分析, 断裂构造对锰矿成矿作用无明显控制, 但对矿化带的空间展布和锰矿体的定位有明显的影 响, 北东向断裂切割矿带并发生一定位移。

矿区内岩浆岩体出露少, 仅在工作区南部黑沟门一带出露有二长花岗岩体, 其生成年龄为467.1Ma (锆石U-Pb), 为加里东期岩浆活动产物,

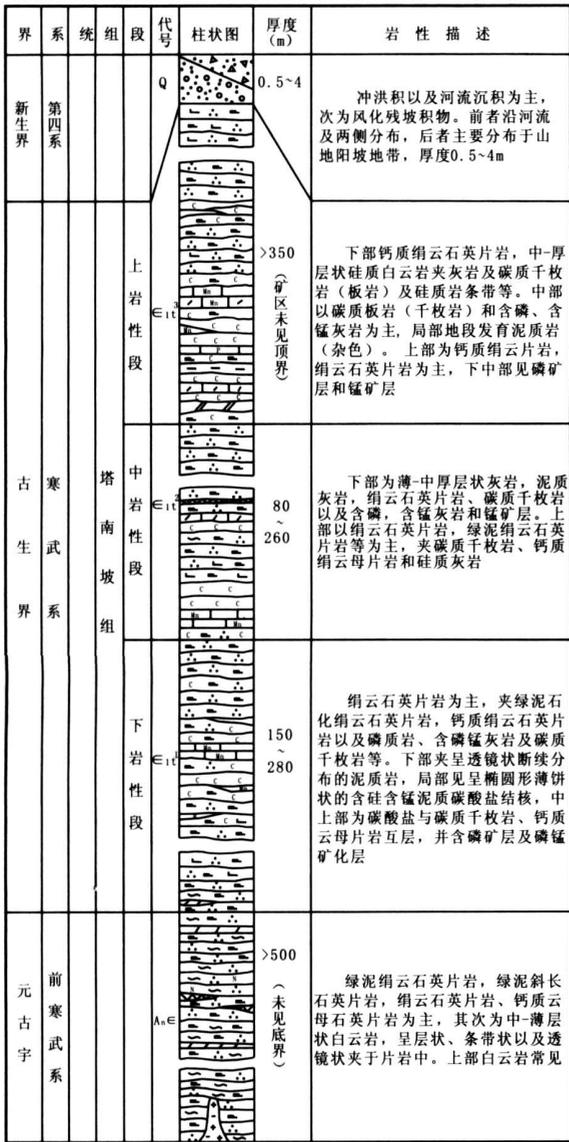


图2 后沟-大坪山矿区地质及矿带分布略图

Fig. 2 Stratigraphic column of Hougou-Dapingshan area

张二朋等人 (1993) 通过对该岩体的主量、稀土及微量岩石化学的研究分析认为, 其具有陆壳改造深成型特点。

矿带呈100~120°方向延伸, 断续出露, 地表控制长度1800m, 宽度1~6m, 产状5°~20°~60°~80°; 矿带赋存于下寒武统塔南坡组中岩性段 (Et²) 下部层位 (图1), 主要由含碳绢云母片岩、碳质片岩及薄层含锰灰岩等组成, 矿带内岩石较为破碎。矿体呈扁豆状、透镜状、似层状产出, 其产状与片理产状一致。

2 锰、磷分层成矿地质特征

地表槽探和深部钻探资料显示, 本区各磷、锰矿化带的矿(化)体具有多层性, 且往往表现为锰、磷的独立成层成矿富集特征, 图3反映出矿化带内ZK502孔所揭示的锰矿层和磷矿层的空间分布关系。类似该磷锰独立成层成矿的现象不仅在本区的探槽和其他钻孔中常见, 在摩天岭成矿带的磷、锰矿体中也见到 (郑崔勇等, 2007)。

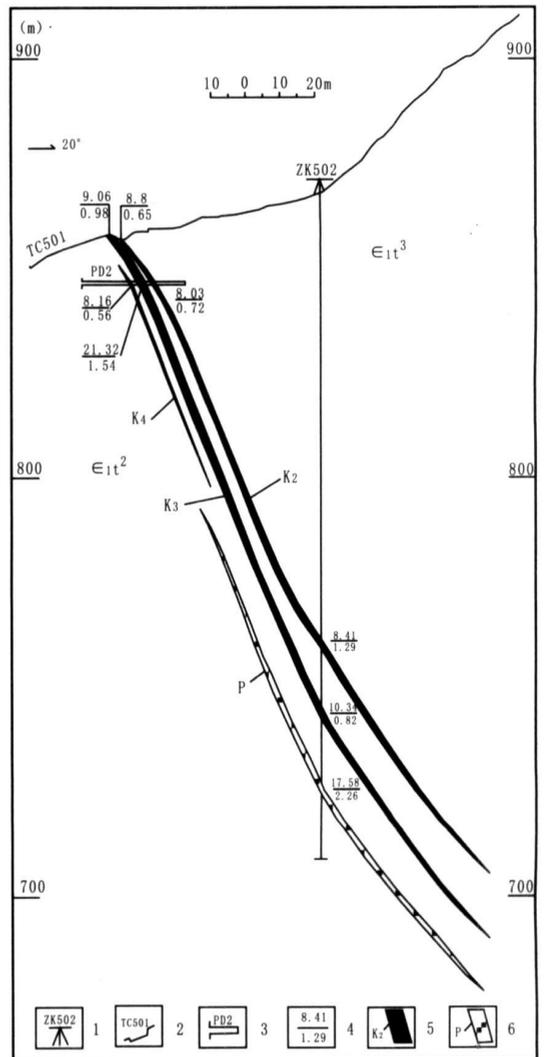


图3 后沟-大坪山矿区5号勘探线剖面图

Fig. 3 Section of exploration line 5 of Hougou-Dapingshan area

1. 钻孔位置及编号;
2. 探槽位置及编号;
3. 平硐投影位置及编号;
4. 矿体平均品位 (%) / 真厚度 (m);
5. 锰矿体及编号;
6. 磷矿体

2.1 锰矿层

在本区 号含磷锰矿(化)带中所圈出的K2 锰矿体与K3 锰矿体, 空间上二者为上下层关系(图3), K2 矿体位于K3 矿体之上, 二者之间间隔0.5~5 m 不等, 向深部间隔逐渐加大, 在钻孔ZK502 中可见其间隔超过10 m。锰矿体地表控制长度460 m, K2 锰矿体见矿孔深105.94~108.27 m, 平均厚度1.13 m, 锰品位8.03%~16.55%, P/Mn 值在0.009~0.015; K3 锰矿体见矿孔深123.09~124.85 m, 平均厚度1.40 m, 锰品位8.50%~36.77%, P/Mn 值在0.002~0.024。锰矿体地表呈似层状、透镜状产出, 产状与围岩一致, 倾向10~30°, 倾角47~75°。

锰矿的主要赋矿岩石为灰岩。锰矿石地表为氧

化-半氧化的碳酸锰矿石, 矿石颜色多呈深棕色, 在距地表约30 m 内以半氧化碳酸锰矿石为主, 钻孔深部见到原生的碳酸锰矿石。

矿石矿物主要为软锰矿、硬锰矿、菱锰矿等; 脉石矿物主要为方解石、石英、云母以及(铁)白云石等。矿石结构主要为自形-半自形粒状结构, 其次晶粒状和球粒状结构。矿石构造主要有块状、土状、条带状和环带状构造。

K2 锰矿体顶板岩性主要为碎裂的碳质片岩, 局部为含碳石英绢云母片岩和钙质绢云母片岩等, 底板为碎裂的含碳石英绢云母片岩和钙质绢云母片岩等; K3 锰矿体顶板岩性为断层泥(原岩成分主要为碳质片岩及含碳石英绢云母片岩), 底板为含锰灰岩, 其下仍为断层泥(图4)。

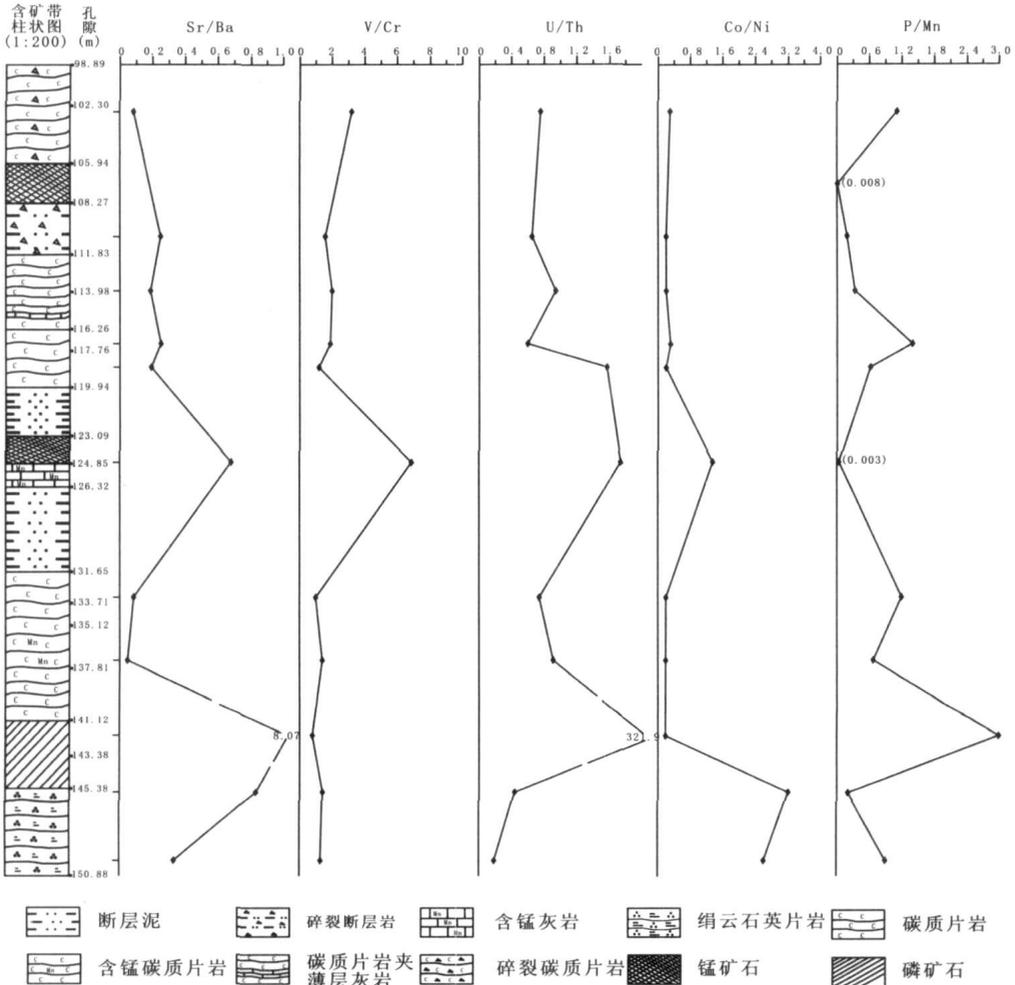


图4 ZK502 钻孔地层特征元素含量比值曲线图

Fig. 4 Diagram showing stratigraphic elements ratio curve of borehole ZK502

2.2 磷矿层

在本区 号含磷、锰矿(化)带中圈出了一个磷矿体,其在地表没有显示,是在ZK502钻孔的两层锰矿体之下发育的一层磷矿体,为隐伏矿。该磷矿体见矿孔深141.12~143.38 m, P_2O_5 平均品位17.58%, 矿体厚度2.26 m。

磷的主要赋矿岩类为含硅不纯灰岩及碳质片岩。磷矿石主要为磷块岩,呈黑色,隐晶结构,块状构造。

磷矿层顶板岩性为碳质片岩,其中黄铁矿等硫化金属矿物含量较高(一般大于3%,局部含量达10%以上),底板岩性为含磷灰岩,向下过渡为绢云石英片岩。

磷矿体与K-3锰矿体间隔15 m左右,其间的主要岩性为含锰灰岩、断层泥、碳质片岩和含碳石英绢云母片岩。

3 地球化学特征与讨论

3.1 常量元素特征

主要以本区 号含磷锰矿带为研究对象,选取该带的ZK502钻孔及TC702探槽部分锰磷矿石及有关岩石样品进行分析测试,研究其地球化学特征(常量元素分析结果见表1)。

样品中MnO含量为10.75%~34.20%, P_2O_5 含量19.94%。从表1我们可以看出锰矿石与围岩相比CaO、MgO含量明显变高,而其他常量元素均较围岩低;磷矿石与其类似。

围岩 Mn/Fe 值均 < 1 ,而锰磷矿石均较高,且地表氧化锰矿石该值为5.27~7.23,而地下深部原生矿石达22.04,这反映了铁在氧化过程中同锰一样具有一定程度的富集;磷矿石该值最高,达209.30。 MnO/TiO_2 值在围岩中明显偏低(< 1.95),在锰矿石中为69.06~94.61,这是因为岩石中的低价锰(Mn^{2+})形成了易溶而稳定的化合物转入溶液,而Ti是比较稳定的元素,一般不形成可溶化合物转入溶液,因而在风化、搬运过程中,Mn可随着海流作用带到海水中富集起来,Ti则在此过程中被遗留在原地使溶液中的含量相对较低,从而使 MnO/TiO_2 值显著增高(江纳言等,1994;谢建成等,2006;杜小伟等,2009);磷矿石该值也较高,为58.88。

从本区含锰岩系岩石分析结果看, MnO/Al_2O_3 的相关性比较明显:围岩的 MnO/Al_2O_3 值均0.11,而锰磷矿石均较高,地表锰矿石其值在3.98~4.82,深部略低为4.12,这可能与矿石类型以及本区的锰矿主要赋存于碳酸盐岩中有关。磷矿石其值在1.52。

磷锰矿石的 SiO_2/MgO 值均较围岩低,锰矿石在4.28~19.24,磷矿石为0.26,这可能与它们之间的地球化学性质不同有关。 $SiO_2/(K_2O+Na_2O)$ 值变化规律不明显,但是锰矿石的值相对较高为10.43~24.63,磷矿石为10.42。

Keith Nicholson (1992a, 1992b)根据常量元素的化学性质,提出判别地球上锰氧化物的沉积环境、热水作用以及非热水作用成因的方法。在Keith Nicholson (1992a)设计的判别锰沉积环境的 $Na(wB\%) - Mg(wB\%)$ 图解中,本区锰矿石投点大都投到浅海—海洋范围内,磷矿石投在海洋范围(杨钟堂等,2009)。依此推论,本区锰磷物质的沉积区域主要分布在浅海到海洋范围,锰磷物质的沉积可能在位于距离海盆边缘相对较远,深度较深的海洋范围。

3.2 微量元素特征

本区 号含磷、锰矿带的ZK502钻孔及TC702探槽部分锰磷矿石及有关岩石的微量元素分析结果见表2。

从表2可以看出,地表锰矿石微量元素的含量均高于地下深部锰矿石微量元素的含量,而锰矿石微量元素的含量均高于磷矿石的对应值。锰矿石中的 Sr 、 Ba 明显富集。其中, Sr 含量在 275.70×10^{-6} ~ 291.30×10^{-6} , Ba 含量地表在 3550.00×10^{-6} ~ 2083.00×10^{-6} ,深部为 404.10×10^{-6} ,其他元素含量均较围岩偏低。磷矿石中的 Sr 、 U 明显富集, Sr 含量为 673.10×10^{-6} , U 含量 13.84×10^{-6} ,其他元素含量均较围岩偏低。

笔者对ZK502钻孔的地层与其相对应样品的微量元素比值进行了相关性对比,绘制了图4,从图中可以看出:锰矿层的 Sr/Ba 、 V/Cr 、 U/Th 及 Co/Ni 值均随着锰含量的增加而变大;磷矿层的 Sr/Ba 、 Co/Ni 、 U/Th 值随磷含量的增加而变大,特别是 U/Th 值异常高(321.9),而 V/Cr 值变小。

Sr 元素常随海水盐度的变化而改变含量,因而常作为海水含盐度的标志(范德廉等,1994;江纳

言等, 1994)。Sr/Ba 值的变化特征与Sr 元素异常相似, 可以反映深水和高盐度的海相沉积环境 (范德廉等, 1994; 赵振华等, 1997)。本区磷、锰矿石及

部分围岩的Sr、Ba 值投点见图5, 锰矿石投点分布半咸水偏咸水区域, 而磷矿石投点则分布在咸水偏高咸水区域。

表1 后沟-大坪山矿区含锰岩系岩石常量元素测试结果 (%)

Tab. 1 Major element contents of manganese rock series of Hougou-Dapingshan area (%)

样号	样品性质	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO
ZK502-1	绢云石英片岩	5.19	0.13	0.51	12.37	1.49	49.59	9.47	2.06	5.32
ZK502-2	绢云石英片岩	1.32	0.19	0.11	37.67	0.16	24.39	2.32	0.93	1.16
ZK502-3	绢云石英片岩	4.94	0.08	0.90	5.51	1.08	59.04	11.30	3.30	5.40
ZK502-4	碳质片岩	7.29	0.37	0.86	4.98	3.80	54.04	12.18	0.37	2.76
ZK502-5	断层碎裂岩	9.21	0.19	1.08	1.57	3.19	59.53	12.19	0.37	1.90
ZK502-6	碳质片岩	4.61	0.17	0.99	2.25	3.42	61.69	12.23	0.34	2.11
ZK502-7	碳质片岩	7.18	0.10	0.85	1.49	3.31	63.53	12.79	0.51	1.58
ZK502-8	碳质片岩	4.50	1.22	0.63	8.86	2.51	49.26	10.70	0.75	3.64
ZK502-9	碳酸锰矿石	0.54	10.75	0.11	22.87	0.49	13.58	2.61	0.16	11.57
ZK502-10	碳质片岩	4.60	0.10	0.90	1.49	3.19	66.46	13.14	0.35	1.59
ZK502-11	碳质片岩	1.83	0.09	0.85	0.57	3.08	73.58	12.51	0.34	1.28
ZK502-12	磷灰岩矿石	0.01	1.89	0.03	41.89	0.10	2.49	1.24	0.14	9.52
ZK502-13	绢云石英片岩	3.70	0.21	0.41	17.35	1.12	48.32	8.04	1.78	2.91
ZK502-14	绢云石英片岩	6.78	0.05	0.87	1.43	2.70	62.02	14.89	2.00	3.20
ZK502-15	绢云石英片岩	8.33	0.04	0.78	1.76	2.66	57.72	14.05	1.95	6.19
TC702-17	氧化锰矿石	7.18	34.20	0.50	3.63	0.95	28.67	8.60	0.21	1.49
TC702-18	氧化锰矿石	4.86	31.75	0.34	8.80	1.55	17.89	6.59	0.17	4.18
样号	样品性质	SO ₃	P ₂ O ₅	Mn/Fe	MnO/ TiO ₂	MnO/ Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / MgO	SiO ₂ / (Na ₂ O+ K ₂ O)	
ZK502-1	绢云石英片岩	1.96	0.14	0.03	0.26	0.01	5.24	9.32	13.97	
ZK502-2	绢云石英片岩	0.04	0.04	0.16	1.69	0.08	10.51	21.03	22.38	
ZK502-3	绢云石英片岩	2.02	0.13	0.02	0.09	0.01	5.22	10.93	13.48	
ZK502-4	碳质片岩	6.70	1.46	0.06	0.43	0.03	4.44	19.58	12.96	
ZK502-5	断层碎裂岩	3.73	0.16	0.02	0.18	0.02	4.88	31.33	16.72	
ZK502-6	碳质片岩	2.95	0.20	0.04	0.17	0.01	5.04	29.24	16.41	
ZK502-7	碳质片岩	6.06	0.48	0.01	0.11	0.01	4.97	40.21	16.62	
ZK502-8	碳质片岩	7.25	2.68	0.30	1.95	0.11	4.60	13.53	15.12	
ZK502-9	碳酸锰矿石	2.51	0.10	22.04	94.61	4.12	5.20	1.17	21.02	
ZK502-10	碳质片岩	4.09	0.46	0.03	0.12	0.01	5.06	41.80	18.76	
ZK502-11	碳质片岩	2.60	0.22	0.06	0.11	0.01	5.88	57.48	21.51	
ZK502-12	磷灰岩矿石	0.60	19.94	209.30	58.88	1.52	2.01	0.26	10.42	
ZK502-13	绢云石英片岩	0.56	0.15	0.06	0.51	0.03	6.01	16.60	16.66	
ZK502-14	绢云石英片岩	3.16	0.15	0.01	0.05	0.00	4.17	19.38	13.20	
ZK502-15	绢云石英片岩	2.75	0.18	0.01	0.06	0.00	4.11	9.32	12.52	
TC702-17	氧化锰矿石	0.23	0.79	5.27	69.06	3.98	3.33	19.24	24.63	
TC702-18	氧化锰矿石	0.23	0.35	7.23	92.36	4.82	2.71	4.28	10.43	

注: 样品由中国科学技术大学理化科学实验中心应用日本SHIMADZU公司的XRF-1800仪器测定。

表2 后沟-大坪山矿区含锰岩系岩石微量元素测试结果 ($\times 10^{-6}$)Tab. 2 Trace element contents of manganese rock series of Hougou-Dapingshan area ($\times 10^{-6}$)

样号	样品性质	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
ZK502-1	绢云石英片岩	16.54	54.43	66.8	96.33	36.7	47.51	206.7	5.16
ZK502-3	绢云石英片岩	16.94	201.8	95.26	92.71	23.1	55.32	53.61	7.08
ZK502-4	碳质片岩	13	360.3	111.1	29.06	112.2	305.1	127.9	8.27
ZK502-5	断层碎裂岩	14.72	166.7	99.69	50.06	207	105	116.2	10.43
ZK502-6	碳质片岩	11.73	360.7	180.7	24.84	109.4	65.54	47.41	8.26
ZK502-7	碳质片岩	19.06	257.4	138.5	40.71	150.7	100.7	286.6	10.61
ZK502-8	碳质片岩	10.4	264.7	219.6	27.54	110.8	317	91.78	8.12
ZK502-9	碳酸锰矿石	2.18	163.2	23.59	49.18	34.59	23.22	9.1	5.29
ZK502-10	碳质片岩	14.84	195.1	199.6	20.92	103.6	78.01	61.73	9.51
ZK502-11	碳质片岩	14.3	306.5	216.2	6.65	38	37.25	29.32	7.54
ZK502-12	磷灰岩矿石	0.68	16.74	17.64	46.4	30.28	5.66	6.79	2.19
ZK502-13	绢云石英片岩	14.58	87.43	63.46	79.55	25.07	29.74	147.8	4.03
ZK502-14	绢云石英片岩	19.67	282	211.3	150	58.15	30.1	71.36	14.18
ZK502-15	绢云石英片岩	34.15	204.7	103.7	66.22	53.3	61.73	628.7	11.68
TC702-17	氧化锰矿石	7.32	197.2	108.5	78.49	191.4	356	289.2	20.68
TC702-18	氧化锰矿石	24.71	467.4	129.2	27.41	13.21	21.21	159.2	17.81

样号	样品性质	Rb	Sr	Ba	Th	U	Sr/Ba	V/Cr	U/Th	Co/Ni
ZK502-1	绢云石英片岩	35.94	157.7	152.7	3.81	1.46	1.03	0.81	0.38	2.62
ZK502-3	绢云石英片岩	20.22	58.11	103.5	2.58	1.53	0.56	2.12	0.59	4.01
ZK502-4	碳质片岩	70.13	80.16	839.1	15.38	12	0.1	3.24	0.78	0.26
ZK502-5	断层碎裂岩	54.72	68.84	279.1	9.14	5.92	0.25	1.67	0.65	0.24
ZK502-6	碳质片岩	56.95	75.81	404.2	8.35	7.97	0.19	2	0.95	0.23
ZK502-7	碳质片岩	58.92	103.1	414.4	12.05	7.18	0.25	1.86	0.6	0.27
ZK502-8	碳质片岩	46.15	151.8	815.9	9.12	14.34	0.19	1.21	1.57	0.25
ZK502-9	碳酸锰矿石	8.61	275.7	404.1	1.12	2.12	0.68	6.92	1.89	1.42
ZK502-10	碳质片岩	54.23	82.99	907.5	7.98	5.93	0.09	0.98	0.74	0.2
ZK502-11	碳质片岩	51.02	68.55	1494	5.41	4.93	0.05	1.42	0.91	0.18
ZK502-12	磷灰岩矿石	1.67	673.1	83.43	0.04	13.84	8.07	0.95	321.86	1.53
ZK502-13	绢云石英片岩	22.89	273.5	331.7	2.52	1.05	0.82	1.38	0.42	3.17
ZK502-14	绢云石英片岩	68.08	98.91	303.5	7.22	1.39	0.33	1.33	0.19	2.58
ZK502-15	绢云石英片岩	61.5	61.05	2060	5.46	2.12	0.03	1.97	0.39	1.24
TC702-17	氧化锰矿石	31.22	291.3	3550	7.13	8.09	0.08	1.82	1.14	0.41
TC702-18	氧化锰矿石	64.96	269.1	2083	8.82	11.48	0.13	3.62	1.3	2.07

注: 样品由中国科学技术大学理化科学实验中心应用 Plasma Quad3 及 Thermo V G Elemental 型 ICP-MS 质谱仪测定。

锰矿石样品中, 一些微量元素如 Ni、Zn 等的含量与 Mn 成正相关关系, 它们都是随着锰含量的增加而逐渐增高, 这取决于元素本身的性质。Ni²⁺、Zn²⁺ 与 Mn²⁺ 呈类质同像化合物 (Burns et al., 1983), 当这些类质同像化合物从原生带进入到氧化带时, 随着氧化还原电位的升高, 锰会从低价态的 Mn²⁺ 向高价态的 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 转变; 与此同时, Ni 和 Zn 也会受氧化环境的影响而发生改变, 与 Mn 一起形成氧化物。如 Zn₂Mn₃O₃、Ni₂Mn₃O₈ 等 (Piper et al., 1984; Liakoponlos et al., 2001), 这些氧化物的形成有利于锰的进一步氧化富集。由此可见, 随着锰元素的不断富集, Ni 和 Zn 也相应地富集。

样品中 Co 的变化特征总体与 Ni 近似。锰矿石样品的 Co/Ni 值为 0.41 ~ 2.07, 磷矿石为 1.53。Co/Ni 值的变化说明了当时沉积水深的变化 (谢建成等, 2006)。

3.3 稀土元素特征

杨钟堂等 (2009) 对本区稀土元素的地球化学特征进行了研究, 认为其主要特征为原生碳酸锰矿石总体表现为稀土总量高, 正 Ce 异常 (δCe 1.47), 无重稀土富集, 而磷块岩则具有稀土总量低、负 Ce 异常 (δCe 0.58), 但无重稀土富集现象, 进一步反映二者之间地球化学特征的差异, 但是它们均具有明显的 Dy 正异常, 反映了其物质来源的相似性。

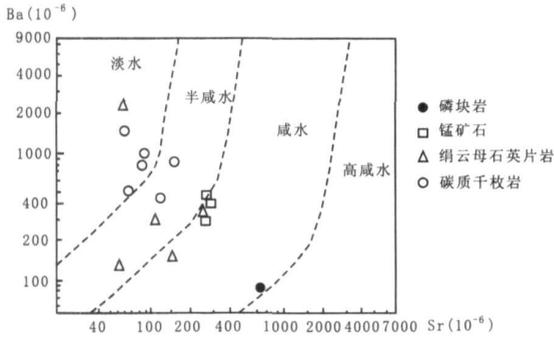


图5 后沟-大坪山矿区含锰岩系的Ba-Sr判别图
(据麦列日克和普列多夫斯, 1982)

Fig. 5 Ba vs. Sr plots of manganese rock series of
Hougou-Dapingshan area

4 结论

通过对后沟-大坪山矿区磷、锰分层成矿的地质、地球化学特征的研究, 可以得出以下结论:

(1) 本区磷、锰矿石的主要赋矿岩石不同: 磷矿为含硅不纯灰岩及含黄铁矿碳质片岩、锰矿为锰质灰岩, 反映了二者是在不同的氧化-还原沉积环境中发生分离而单独沉积的: 锰是相对弱氧化条件下的沉积层成矿, 磷是相对弱还原条件下的沉积层成矿; 同时二者的矿石颜色各异, 锰矿石多呈深棕色而磷矿石为黑色, 也印证了这一点。

(2) 磷、锰矿石均具有较高的 Mn/Fe 、 MnO/TiO_2 及 MnO/Al_2O_3 比, 较低的 SiO_2/MgO 值, 反映了磷、锰矿物质来源具有一定的相似性, 但是磷、锰矿石的沉积区域不同, 锰矿物质沉积在浅海至深海范围, 磷矿物质沉积在深海范围。

(3) 锰矿石 Sr 、 Ba 明显富集, 同时随着锰元素的不断富集 Ni 和 Zn 也相应富集。磷矿石中的 Sr 、 U 明显富集。 Sr 、 Ba 值的投点图反映二者的沉积水体条件不同, 锰矿石分布在偏咸水区域, 而磷矿石则分布在偏高咸水区域。

参考文献 (References):

李会民, 李智明. 扬子地台北缘锰矿成矿地质特征及找矿方向研究 [J]. 地质与勘探, 2005, 41 (1): 18-21.

杨钟堂, 李智明, 乔耿彪, 等. 陕西省勉县后沟锰矿成矿特征、成矿模式及找矿标志 [J]. 地质与勘探, 2008, 44 (2): 38-44.

张二朋, 牛道福, 霍有光, 等. 秦巴及邻区地质-构造特征概论 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 202-203.

郑崔勇, 王启, 李福让, 等. 摩天岭锰成矿带地质特征及找矿方向 [J]. 西北地质, 2007, 40 (增刊): 88-93.

江纳言, 贾蓉芬, 王子玉. 下扬子区二叠纪古地理和地球化学环境 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1994: 65-90.

谢建成, 杜建国, 许卫, 等. 安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征 [J]. 地质论评, 2006, 52 (3): 396-408.

杜小伟, 杨晓勇, 杨钟堂, 等. 印度次大陆中央构造带沉积-变质型锰矿的矿物学和地球化学 [J]. 地质科学, 2009, 44 (1): 103-117.

杨钟堂, 乔耿彪, 李智明, 等. 陕西省勉县后沟-大坪山锰矿床地质-地球化学特征及控矿因素 [J]. 地质科学, 2009, 44 (1): 88-102.

范德廉. 锰矿床地质地球化学研究 [M]. 北京: 气象出版社, 1994.

赵振华. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

YANG Zhongtang, YANG Xiaoyong, LI Zhiming, QIAO Gengbiao, HUANG Hongping, SONG Zhongbao. Metallogenic controlling factors for metamorphic-sedimentary Mn deposits in Hougou-Dapingshan area, South Qinling Orogenic Belt [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (12): A1059-A1059.

Keith Nichlson. Constrasting Mineralogical-Geochemical Signatures Of Manganese Guides to Metallogenesis [J]. *Econ. Geol.*, 1992a, 87: 1253-1264.

Keith Nicholson. Genetic types of Manganese Oxide Deposits In Scotland: Indicators of Paleo-Ocean-Spreading Rate and a Devonian Geochemical Mobility Boundary [J]. *Econ. Geol.*, 1992b, 87: 1301-1309.

Burns R G, Burns V M, Stockman H W. A review of the to do rokite-buserite problem: Implications to the mineralogy of marine manganese nodule [J]. *Amer Mineral*, 1983, 68: 972-980.

Piper D Z, Basler J R, Biscoff J L. Oxidation state of marine manganese nodules [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2347-2355.

Liakopoulos A, Glasby G P, Papavassiliou C T, et al. Nature and origin of the V an manganese deposit, Misos, Greece: an overview [J]. *Ore Geology Reviews*, 2001, 18: 181-209.

LI Huimin, LI Zhiming. Research on metallogenic geology

characteristics and exploration indications of manganese, North edge of Yangzi platform [J]. *Geology and Prospecting*, 2005, 41 (1): 18-21.

YANG Zhongtang, LI Zhiming, QIAO Gengbiao, et al. Geologic characteristic, model and prospecting indications of Hougou manganese deposit in Mianxian, Shaanxi province [J]. *Geology and Prospecting*, 2008, 44 (2): 38-44.

ZHANG Erpeng, NIU Daoyun, HUO Youguang, et al. Geologic-Tectonic Features of Qinling-Dabashan Mountains and adjacent regions [M]. Geological Publishing House, Beijing, 1993: 202-203.

ZHENG Cuiyong, WANG Qi, LI Furang, et al. Geological Characteristics and Prospecting Direction of the Motianling Manganese Metallogenic Zone [J]. *Northwestern Geology*, 2007, 40 (Suppl): 88-93.

JIANG Nayan, JIA Rongfen, WANG Ziyu. Permian Palaeogeography and Geochemical Environment in Lower Yangtze Region [M]. Petroleum Industry Press, Beijing, 1994: 65-90.

XIE Jianchen, DU Jianguo, XU Wei, et al. The Geological and Geochemical Characteristics of Manganese-bearing Sequences of Guichi, Anhui Province, East China [J]. *Geological Review*, 2006, 52 (3): 396-408.

DU Xiaowei, YANG Xiaoyong, YANG Zhongtang, et al. Mineralogy and Geochemistry of Meta-Sedimentary Manganese Deposits in the Central Indian Tectonic Zone [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2009, 44 (1): 103-117.

YANG Zhongtang, QIAO Gengbiao, LI Zhiming, et al. Metallogenic Geologic-Geochemical Conditions and Metallogenic Controlling for High Quality Mn-ore in Hougou-Dapingshan District, Mianxian, Shaanxi Province [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2009, 44 (1): 88-102.

FAN Delian. Research on Geology and Geochemistry of Manganese Deposits [M]. China Meteorological Press, Beijing, 1994.

ZHAO Zhenhua. Trace Element Geochemistry Principle [M]. Science Press, Beijing, 1997.

Geological and Geochemical Characteristics of P and Mn Layering Mineralization of Hougou-Dapingshan Area in Mianxian, Shaanxi Province

QIAO Geng-biao¹, YANG Zhong-tang¹, LI Zhi-ming¹, YANG Xiao-yong²

(1. Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 7100541, China; 2. School of Earth and Space Sciences, University of Sciences and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Hougou-Dapingshan area, where three manganese (Mn)-phosphor (P) metallogenic belts were discovered recently in Lower Cambrian Tananpo Formation, located in the middle-eastern segment of the South Qinling Mn-P Metallogenic Zone. There were four Mn orebodies and one P orebody in the metallogenic belts. It is often that Mn-P orebodies were separated with a texture of upper Mn seam and lower P seam. The geochemical characteristics of the surface and deep rocks samples of major trace elements from the metallogenic belts were analyzed. The results show that the material source of Mn-P orebodies is similar, but both sedimentary environment including the sedimentary redox conditions, sedimentary area and water body condition is different. These are possible major reasons for P and Mn separate layering mineralization.

Key words: Hougou-Dapingshan area; P and Mn deposits; layering mineralization; geochemistry