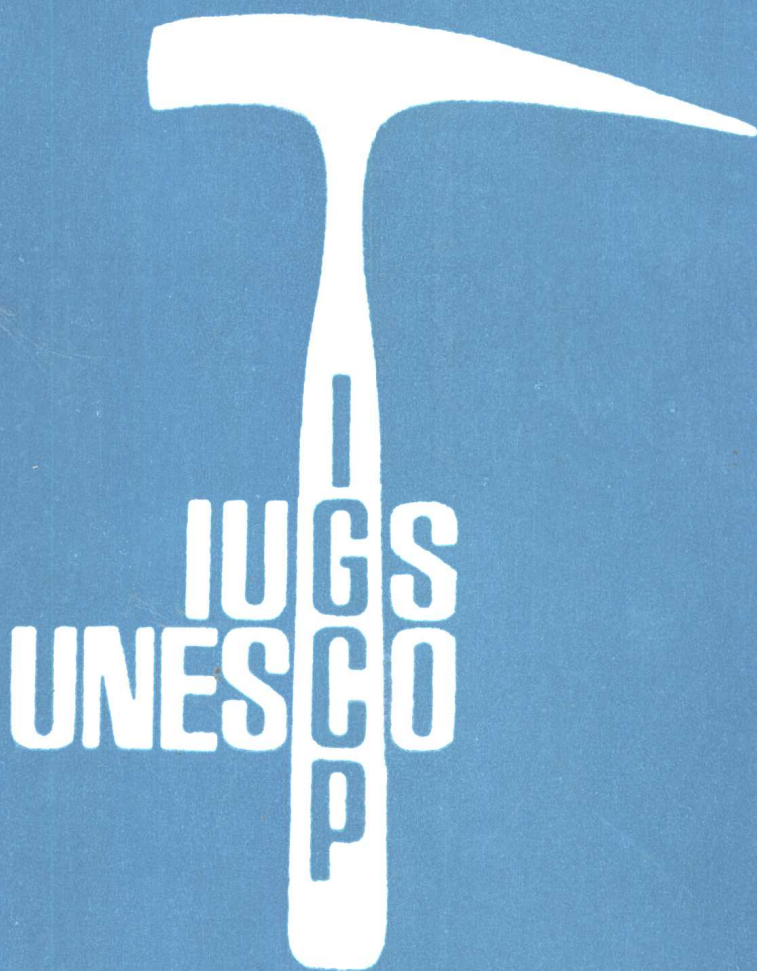


范德廉 主编

锰矿床地质 地球化学研究



地质出版社

锰矿床地质 地球化学研究



111111

锰矿床地质地球化学研究

范德廉 主编

地质出版社

(京) 新登字046号

内 容 简 介

《锰矿床地质地球化学研究》一书，是一部反映近年来我国锰矿床研究的最新成果的专著。本书由四部分组成：第一部分涉及到中国不同时代各种类型重要锰矿床的地质地球化学的研究，其中包括了世界上罕见的硼锰矿床，矿石类型和组成复杂的锰矿床，超大型锰矿床及典型的沉积、火山、热水成因锰矿床的系统研究。第二部分重点为锰矿床沉积成矿的地质背景，沉积学特征研究，从基础理论方面提高了对矿床成因的认识。第三部分揭示了生物作用在锰矿床形成过程中占有的重要地位。第四部分涉及到锰矿重要的潜在资源——大洋锰结核的研究。本书涉及内容广，立论新，内容充实，可供地质科研、教学和生产部门有关的专业人员参考。

锰矿床地质地球化学研究

范德廉 主编

责任编辑：徐昭 终审：周诗健

封面设计：严瑜仲 责任技编：席大光 责任校对：启科

*

气象出版社

(北京西郊白石桥路46号)

北京昌平环球印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 全国各地新华书店经销

*

开本：787×1092 1/16 印张：9.125 字数：214千字

1994年7月第一版 1994年7月第一次印刷

印数：1—1100

ISBN 7-5029-1745-4/P·0690

定价：9.10元

序

《锰矿床地质地球化学研究》是长期从事中国锰矿床的研究者和地质勘探工作者的最新研究进展，也是国际地质对比计划226项和318项（IGCP226和IGCP318）中国工作组成员们的最新成果，是在中国工作组积极推动和组织下完成的。

中国锰矿资源具有重要经济价值，中国锰矿床颇具特色。其成因类型多样，成矿作用复杂，矿物组成和元素组合独特，并具有世界上独一无二的矿床类型。在成矿时代、成矿大地构造背景和矿石类型、元素组合等方面更与世界著名的锰矿床有所不同。

本书汇集了世界上罕见的中元古代蓟县式锰方硼石-菱锰矿矿床，中国最大的并具冷水沉积与热水沉积相的晚泥盆世下雷锰矿床，具原生沉积水锰矿和菱锰矿矿石相变并遭受接触变质的瓦房子铁锰矿床，云南三叠纪富锰矿床（斗南、鹤庆），陕南优质锰矿床（屈家山、黎家营）以及茶店式（磷-锰）、湘潭式等黑色岩系型矿床的研究成果。其中涉及到成矿物质的来源、成矿的大地构造背景和环境、变质作用、成矿模式，特别是富矿和优质矿的形成条件和成矿预测研究。还专门讨论了微生物成矿作用和热水成矿作用。此外，书中还包括对中太平洋锰结核的矿物、元素、大地构造背景系列研究成果。综观全书可以看出中国锰矿床的基本特色。

本书富有创新性，它包含许多重要新事实，提出若干独特见解，并以研究的综合性，学术思想和思维方法的新颖性，以及多种先进技术和手段的应用为特点。本书对于矿床成因和成矿作用的理论研究及矿床预测是一个很重要的贡献。

叶连俊

1994年3月

前言

锰是重要的战略资源，锰矿床的研究一直受到国际地质学界的重视。在国际矿床成因协会中成立了锰委员会。近20年来，经联合国教科文组织批准，先后建立了三个与锰矿床研究有关的国际地质对比计划（IGCP）：IGCP111——锰矿床的成因（1975—1985，S.Roy负责），IGCP226——锰的沉积与古环境的关系（1986—1990，S.Roy及B.Bolton负责），IGCP318——海相多金属氧化物的成因和对比（1991—1995，J.Hein及S.Dasgupta负责）。

自1986年以来，我国锰矿工作者先后参加了IGCP226及IGCP318，成立了国家工作组，推动、促进了我国锰矿床的研究，并积极参与国内外的学术交流活动。例如，1988年为在北京召开的矿床沉积学国际讨论会（IAS ISOSRMD）组织了锰沉积物的讨论及锰矿床野外考察，1990年在我国最大的下雷锰矿区召开了热水沉积成矿作用的研讨会。此外，有的成员还参加了12届国际沉积学家协会会议（IAS），28届、29届国际地质大会（IGC），8届国际矿床成因协会科学讨论会（IAGOD）等有关锰矿床的讨论会。

中国组成员多是长期从事我国锰矿床及大洋锰结核的研究、勘探工作，承担国家和部门重点任务的第一线地质科技人员。他们的辛勤劳动不仅为祖国的找矿事业作出了突出贡献，而且提交了高水平理论研究成果。

1992年9月21日在北京召开的IGCP318中国工作组京、津地区成员会上，与会同志一致认为，为了迎接9届国际矿床成因协会科学讨论会在北京的召开，中国工作组应将成员们对锰矿床及大洋锰结核研究的最新成果汇集成册，提交大会，并与国内外同行进行交流。这一意见得到与会的IGCP318领导J.Hein博士和IGCP中国委员会陶惠亮秘书长的赞同和支持。现在，呈现在读者面前的《锰矿床地质地球化学研究》专著就是中国组成员的硕果。本书共分四部分：1.地质地球化学；2.沉积学；3.生物成矿作用；4.大洋锰结核。

面对着复杂的地质、地球化学过程和漫长而曲折的演化历史，人们对地质现象的认识和矿床成因有不同的看法是正常的。本书中不同观点和看法的文章并存，也是很自然的。我们采取百家争鸣的方针，同时又坚持以事实服人和文责自负的原则。

本书由范德廉、黄金水、许东禹、刘铁兵、黄世坤组成编委员，对所有稿件进行集体审改，由范德廉统编全书，刘铁兵统编英文摘要。借此机会，编委会向全体作者的热情供稿和密切合作表示谢意。

老一辈的锰矿专家叶连俊教授，IGCP中国委员会程裕淇主席、陶惠亮秘书长，IGCP318领导J.Hein博士及冶金工业部地质局刘益康总工等对中国工作组的建立和业务工作、学术活动十分关心并给予指导；在组稿和出版过程中还得到中国科学院有关单位，冶金工业部天津地质研究院及西南冶金地质科研所，地质矿产部海洋研究所、广州海洋地质调查局及矿床地质研究所等单位的领导和个人的赞助和支持；本书作者在成文过程中也得到有关单位领导和个人的指导和协助；在此，均一并致以衷心的感谢。

范德廉

1994年3月8日

作者（按姓氏拼音顺序排列） 单位地址

中国科学院地质研究所，北京9825信箱，100029

范德廉，李家驹，刘铁兵，王 尧，杨培基，叶 杰，

中国科学院南京古生物研究所，江苏省南京市北京东路39号，210008

尹磊明

冶金工业部天津地质研究院，天津市河西区友谊路42号，300061

陈丙林，刘仁福

冶金工业部西南冶金地质科研所，四川省成都市二仙桥，610051

刘红军，薛友智

冶金工业部西北地质勘探公司6队，陕西省汉中市青龙路，723000

李廷栋，张恭勤，张立勋

冶金工业部地勘一局地质矿产研究所，北京市东燕郊，101601

黄世坤

地质矿产部矿床地质研究所，北京市百万庄26号，100037

孙文泓，萧绪琦

地质矿产部海洋研究所，山东省青岛市18号信箱，266071

梁宏锋，许东禹，姚德

地质矿产部广州海洋地质调查局，广州环市东路477号，510075

梁德华

地质矿产部湖南地矿局405队，湖南省吉首市小溪桥2号，441607

唐世瑜

广西壮族自治区矿产储量委员会，广西南宁市建政路1号，530023

曾友寅

中国大洋矿产资源研究开发协会，北京复兴门外1号，100860

郭世勤

目 录

序	(I)
前言	(II)
作者单位地址	(III)
1 地质地球化学	(1)
1.1 辽宁瓦房子铁锰矿床地球化学研究	范德廉 叶 杰 李家驹 (1)
1.2 陕南优质锰矿床赋存规律及找矿方向	刘仁福 陈丙林 张立勋 李廷栋 (13)
1.3 陕西茶店磷锰矿床岩石学,地球化学特征及成因	刘铁兵 范德廉 叶 杰 (19)
1.4 陕西屈家山锰矿床成矿作用及地球化学特征	张恭勤 (26)
1.5 蓟县东水厂锰方硼石墨矿床的特征及成因	范德廉 叶 杰 杨培基 王 尧 (33)
1.6 论我国沉积锰矿床的热水成矿作用	黄世坤 (46)
2 沉积学	(53)
2.1 扬子地块西缘斗南式锰矿盆地背景及沉积机理分析	薛友智 刘红军 (53)
2.2 云南鹤庆锰矿床沉积地质特征及矿床成因模式	刘红军 (62)
2.3 广西下雷锰矿床沉积学研究	曾友寅 (69)
3 生物成矿作用	(76)
3.1 湖南民乐锰矿床生物成矿模式	唐世瑜 (76)
3.2 微生物在黑色岩系型碳酸锰矿床形成过程中的作用	范德廉 尹磊明 叶 杰 张汝凡 刘铁兵 (83)
4 大洋锰结核	(89)
4.1 太平洋中部多金属结核中的自生锰铁矿物	萧绪琦 孙文泓 郭世勤 (89)
4.2 太平洋中部铁锰结核(壳)的元素组合特征	梁宏锋 姚 德 许东禹 (97)
4.3 试论多金属结核与构造的关系	梁德华 (108)
英文目录	(114)
英文摘要	(116)

1 地质地球化学

1.1 辽宁瓦房子铁锰矿床地球化学研究

范德廉 叶 杰 李家驹

1.1.1 矿床地质概况

瓦房子铁锰矿床赋存于中元古代铁岭组中部,是我国北方最大的矿床并以复杂多样的矿物组合而闻名于世。

矿床位于辽宁省朝阳市西南60km,面积约80km²,属于瓦房子复背斜的东南翼。牛粪洞子大断层将矿区一分为二,小凌河水系又将之分割为11个矿段。东南矿区由团山子、鸡冠山、雹神庙等6个矿段组成,西北矿区由窝瓜沟、东沟、牛粪洞子等5个矿段组成(图1.1.1)。

区内发育中元古代、寒武纪、侏罗-白垩纪和第四纪地层。中元古代雾迷山组地层由叠层藻白云岩、砂屑白云岩、硅岩等组成;洪水庄组以黑色页岩为主;铁岭组下部为纹层状白云岩(顶部夹正石英岩),中部为含矿系,上部为硅质灰岩。寒武系由底砾岩、泥灰岩、页岩、白云岩组成。侏罗-白垩系为凝灰质砂、页岩,粗面岩及流纹岩等。

侵入岩以中、基性为主,角闪玢岩、安山玢岩侵入于东南矿区的雹神庙等地,西北矿区见少量辉绿岩床及岩墙,矿石因之遭受变质。

1.1.2 含矿系及矿石类型

含矿系厚0—42m,由泥质岩及锰矿层组成,其最大特点是具有两种矿石相(水锰矿、菱锰矿)和相应的围岩变化,前者呈棕红、暗棕色,后者呈黑色,反映了原生沉积分带的情况。含矿系内赋存三层锰矿(厚0.5—6m),其中Ⅰ、Ⅱ矿层具工业意义,它们由似层状、透镜状矿体及围岩组成。

矿石属酸性铁锰矿石, Mn/Fe为1-2, P与S均较低,可做冶炼Ⅰ、Ⅱ级镜铁或生铁的辅助原料。

按成因矿石可分为:1)沉积(含成岩)水锰矿及菱锰矿矿石;2)受变质方铁锰矿-褐锰矿及硅酸锰-氧化锰和热臭石-菱锰矿矿石;3)表生氧化的软锰矿及硬锰矿-水羟锰矿-针铁矿-水针铁矿矿石。它们的分布如图1.1.1所示,它们的矿物组合见表1.1.1。

瓦房子矿床的矿石为铁锰矿石,其矿物组成十分复杂(表1.1.1)。尤其是在受变质矿石内,由于锰、铁、镁的积极参与,而使尖晶石组矿物变的更为复杂,除典型的锰铁矿外,还发现了富镁高锰及富锰的变种,虽已进行了研究并发表论文^{[1][2][3]},但还值得更进一步研究。

水锰矿矿石分布于东南矿区,呈“鲕状”(照片1.1.1)、条带状、致密状、偶见砾状。菱锰矿矿石分布于西北矿区,呈砾状、球粒状(照片1.1.2)、“鲕状”(照片1.1.3)、粗晶放射球粒状等(照片1.1.4),后者呈粉红色或白色散布于黑色基质中十分醒目,它们

续表

表1.1.1 瓦房子矿床铁锰矿石主要矿物组合

沉积-成岩过程中形成的		接触变质过程中形成的		表生氧化过程中形成的	
氧化矿石相	碳酸矿石相	由氧化矿石变质的	由碳酸矿石变质的	由氧化矿表生形成	由碳酸矿表生形成
水锰矿 ^{1,2,3}	菱锰矿 ^{1,2,3}	褐锰矿 ^{1,2,3}	热臭石 ^{1,2}	软锰矿 ^{1,2,3}	硬锰矿
赤铁矿 ^{1,3}	铁菱锰矿 ^{1,2,3}	方铁锰矿 ^{1,2}	粗晶菱锰矿 ²	石英	水羟锰矿 ^{1,3}
褐锰矿 ^{1,2,3}	含钙菱锰矿 ²	锰铁矿 I ^{1,2,3}	粗晶含钙菱锰矿 ²	方解石	针铁矿 ^{1,3}
石英 ^{1,3}	锰方解石 ²	锰铁矿 II ^{1,2,3}	锰铝榴石 ²	白云石	含水针铁矿
方解石	白云石	磁铁矿	钙铁榴石 ²		石英
玉髓	石英	赤铁矿	磁铁矿		方解石
粘土矿物	黄铁矿	锰橄榄石 ²	绿泥石		白云石
	白铁矿	三斜锰辉石 ²	石墨		
	黄铜矿	锰硅灰石 ²	锰方解石		
		锰铝榴石 ²	硫铜钴矿 ^{1,2}		
		钙铁榴石 ²	含钴黄铁矿 ^{1,2}		
		含锰透辉石 ²	黄铜矿		
		透辉石 ²	磁黄铁矿		
			白铁矿		
			闪锌矿		
			方铅矿		

1—曾作x射线衍射或粉末照像，2—曾作电子探针分析，3—曾作化学分析，=为主要矿物，—为常见矿物
 锰铁矿 I 即原定的黑镁铁锰矿，锰铁矿 II 即原定的斜方多镁黑镁铁锰矿（范德廉，1964）^[2]

多属纯菱锰矿（CaO及FeO含量均<5%）；另外还有含钙菱锰矿（CaO含量5—11%），铁菱锰矿（FeO含量11—20%）和锰方解石（表1.1.2）。

上述两类矿石在雷神庙及牛粪洞子等地经受了变质作用。受变质的氧化锰及硅酸锰-氧化锰矿石多具致密块状（照片1.1.5），偶有原生条带、鲕粒残余构造。受变质的碳酸锰矿石仍保留原有沉积构造，只是大量热臭石、绿泥石的出现使之呈现黄绿或绿灰色。

表生氧化矿分布于全区地表氧化带内，以致密、条带及格子状构造为主。

各主要成因类型矿石的化学全分析列入表1.1.3，从中可以清楚地地区分出氧化锰(铁)矿石相和碳酸锰矿石相。SiO₂的最高含量(20%)见于硅酸锰-氧化锰矿石内，多呈锰、镁、钙、铁的硅酸盐矿物产出（表1.1.1）。水锰矿矿石中的SiO₂及Fe₂O₃主要为分布于水锰矿中的点状石英和赤铁矿。碳酸锰矿石中的FeO、CaO、MgO主要呈类质同象加入到菱锰矿结晶格架中，部分二价铁呈黄铁矿、黄铜矿产出于碳酸锰矿石内。

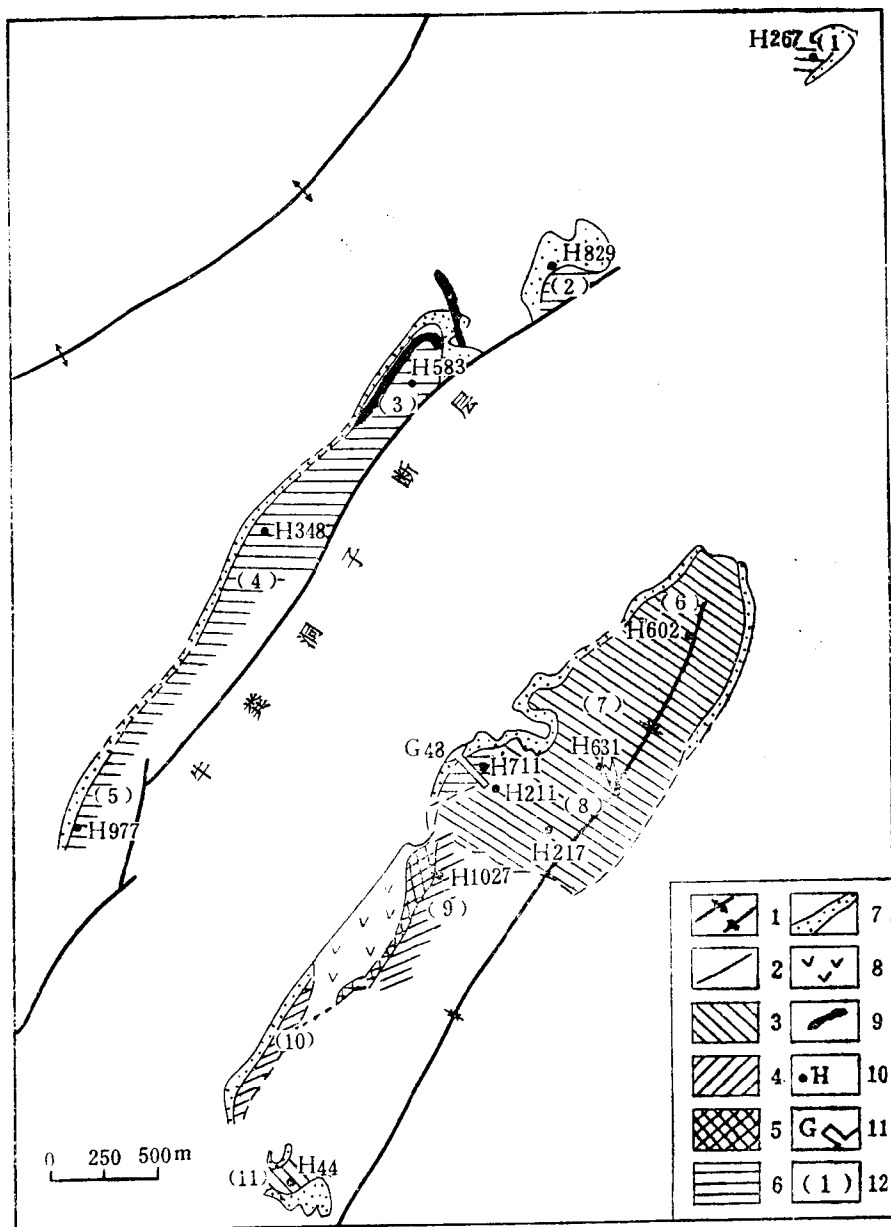


图1.1.1 瓦房子矿床矿石成因类型分布图

1—背斜和向斜；2—断层；3—水锰矿矿石；4—方铁锰矿—褐锰矿矿石；5—硅酸锰—氧化锰矿石；6—菱锰矿矿石；7—矿层露头及表生氧化矿石；8—安山玢岩、角闪玢岩；9—辉绿岩；10—钻孔；11—坑道；12—矿段编号及名称：(1) 窝瓜沟，(2) 东沟，(3) 牛粪洞子，(4) 杨家杖子，(5) 双庙，(6) 团山子，(7) 屈家沟，(8) 鸡冠山，(9) 雹神庙，(10) 松树底下，(11) 小杨树沟

表1.1.2 瓦房子矿床碳酸锰矿物电子探针分析 (%)

样品号	序号	MnO	FeO	CaO	MgO	总量
BS-1-2②C	1	57.07	0.28	2.62	0.38	60.35
Fw7-A	2	55.75	0.74	3.73	2.08	62.30
Fw7-C	3	54.33	0.80	4.52	2.02	61.67
BS-1-2②a	4	53.79	2.45	2.01	0.89	59.14
BS-2-C	5	48.04	2.82	2.78	1.65	55.29
Y-8A	6	47.18	3.64	2.83	1.15	54.80
Fw7-D	7	48.16	2.39	5.85	1.84	58.24
BS-2-d	8	41.44	1.09	4.73	0.52	47.78
F-5	9	46.05	0.39	9.30	0.53	56.49
F-3	10	45.07	0.39	10.33	0.38	53.72
D-2	11	44.83	0.14	8.46	0.29	53.72
G-12	12	44.01	0.69	10.82	0.45	55.97
C-5	13	44.01	1.05	8.20	0.11	54.02
C-4	14	43.67	0.65	8.97	0.02	53.31
Fw7-B	15	43.71	3.10	8.14	2.76	57.71
BS-2-d	16	38.49	1.11	8.86	0.56	49.02
BS-1-2③a	17	34.81	11.36	1.31	0	47.48
BS-1-2②b	18	32.31	13.09	0	0.82	46.22
BS-1-2②d	19	31.73	13.48	0.08	0.73	46.12
BS-1-2②d	20	31.77	20.31	0.18	0.99	53.25
G-6	21	24.28	0.82	29.05	0.19	54.34
D-1	22	22.43	0.20	34.04	0.51	57.18
F-2	23	20.04	0.57	33.59	0.62	55.18
G-7	24	17.05	0.46	36.44	0.88	54.38
H-4	25	14.82	0.62	36.38	0.93	52.75

1—6: 菱锰矿, 7—16: 含钙菱锰矿, 17—20: 铁菱锰矿, 21—25: 锰方解石

分析者: 1—8及15—20: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室李得忍

9—14及21—25: 日本爱媛大学地球科学系桃井 齐等

表1.1.3 瓦房子矿床各成因类型锰矿石化学组成 (%)

样品号	序号	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	烧失量	总量
BS-40	1	37.40	14.56	29.47	0.46	2.27	1.08	2.72	1.44	0.05	0.09	0.02	10.79	100.35
BS-43	2	26.06	12.46	17.50	0.44	8.39	2.82	14.61	2.04	0.11	0.10	0.08	16.04	100.65
BS-44	3	26.52	15.27	20.96	0.30	3.25	3.53	15.74	2.27	0.03	0.16	0.03	11.38	99.17
Bo-10	4	20.00	38.94	11.15	0.22	1.77	0.72	19.80	1.62	0.29	0.91	0.05	5.46	100.93
Bo-11	5	9.92	24.41	34.51	0.21	1.40	2.87	20.30	2.63	0.10	0.28	0.06	3.52	100.21
Y-1①	6	2.64	3.23	40.75	6.56	2.56	2.68	6.16	1.66	0.03	0.10	0.06	32.80	99.32
Y-1③	7	2.73	2.57	41.70	6.28	2.11	2.80	6.27	1.85	0.02	0.08	0.04	31.84	98.29
BS-5②	8	2.02	1.74	36.52	10.18	2.21	3.51	15.62	2.09	0.02	0.13	0.03	25.13	99.20
BS-5①	9	2.47	0.81	40.61	9.03	2.07	2.33	13.66	1.47	0.02	0.07	0.02	25.70	98.26
BS-2	10	3.50	0.26	37.57	7.46	3.11	3.57	13.72	2.75	0.01	0.05	0.02	26.58	98.60
Fw15a	11	2.90	1.30	38.19	5.09	5.30	4.14	6.87	3.06	0.07	0.03	0.04	31.67	98.66
Fw7	12	3.11	0.45	30.22	5.14	5.17	3.24	20.76	2.29	0.03	0.05	0.01	29.49	99.96
BS-22	13	1.94	0.24	37.27	10.58	3.02	3.84	11.03	1.74	0.02	0.04	0.04	27.97	97.73

1—3: 水锰矿矿石, 4—5: 硅酸锰—氧化锰矿石, 6—13: 碳酸锰矿石

分析者: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室漆亮

1.1.3 元素地球化学

1.1.3.1 微量元素

瓦房子矿床各类型矿石中22个微量元素的含量(直读光谱法测定)列入表1.1.4,同时也列入各类矿石中这些元素的平均含量,从中可以看出,铁族微量元素Ti、V、Cr、Co、Ni和亲铜元素Pb、Zn在碳酸锰矿石内具有较高含量,尤其是Co和Ni、Zn,其含量竟分别为水锰矿矿石和硅酸锰-氧化锰矿石中的3—4倍或接近2倍。与此相反,Sr、Ba含量却突出的表现为在碳酸锰矿石中很低,在水锰矿矿石中分别为碳酸锰矿石的16和27倍;在硅酸锰-氧化锰矿石中分别为碳酸锰矿石的10及15倍。

在沉积岩中,Sr常作为亲碳酸盐元素而在灰岩或白云岩中有较高含量,并与Ca有正相关关系[4]。在碳酸锰矿石中,由于 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的离子半径较小(分别为0.91和0.83),故 Sr^{2+} (1.27)更易与 Ba^{2+} (1.43)接合而进入重晶石格架中,致使瓦房子碳酸锰矿石中Sr、Ba的含量仅为12—14ppm。在水锰矿矿石和硅酸锰-氧化锰矿石中,Ba的最高含量为860ppm和250ppm。遗憾的是这不足0.3%的重晶石在上述矿石内尚未被发现。但是,桃井齐等[5]在水锰矿矿石中发现了冰长石,证实热水溶液对此类矿石的影响。据之推测上述矿石内有少量分散的重晶石存在是完全可能的。

其余元素如Ga、Zr、Sc、Be、Li、Ta在硅酸锰-氧化锰矿石中有较高含量。对瓦房子矿石中的微量元素研究还将另文专述[6]。

1.1.3.2 稀土元素

瓦房子各类型矿石稀土元素含量(用等离子光谱法测定)列入表1.1.5内。稀土元素总量平均为129ppm。球粒陨石标准化的稀土元素分布模式图(图1.1.2)显示了轻稀土富集的特点,均为右倾斜、中等Eu负异常,有时具Ce微弱负异常(?)。

水锰矿矿石、硅酸锰-氧化锰矿石和部分碳酸锰矿石的稀土分布模式几乎完全一致,均具Eu的中等负异常和一直向右下倾的特点(图1.1.2a、b、c)。这种曲线与Maine志留纪条带状铁-锰化学沉积物的稀土分布模式曲线比较一致[7]。

另外4块碳酸锰矿石的稀土分布模式与上述略有不同,虽然也具Eu中等负异常和微弱Ce负异常,但曲线右下倾至Eu后,自Gd开始就基本沿水平方向向右移动(图1.1.2d)。

总之,瓦房子矿床各类矿石的稀土元素分布模式图与现代大洋底部的深海水生锰结核和东太平洋海隆热液铁锰矿床[8]的稀土分布模式图毫无相似之处,也与大洋玄武岩的稀土分布模式图毫无共同之点[9],而更接近于陆壳上的条带状铁-锰化学沉积物[7]。

从稀土元素的地球化学参数来看,瓦房子各类矿石的轻、重稀土比($\Sigma Ce/\Sigma Y$),Eu/Sm,Sm/Nd及 δEu 的平均值与俄罗斯地台[10]、大陆及半大陆地壳[11]的平均值接近,甚至相等,而与洋壳的平均值相差较远[11](表1.1.5)。

综上所述可以认为瓦房子各类矿石的主要物源应当来自陆壳,而与洋壳无关。

1.1.4 有机地球化学

瓦房子的菱锰矿矿石相赋存于黑色岩系中,为了解其有机质的含量情况,我们选择不同结构的菱锰矿矿石——黑色致密矿、粉色球粒矿及灰白色鲕粒矿(后二者的基质均为黑色)及两块黑色页岩送交分析。其结果表明,矿石中 C_{org} 含量比黑色页岩中稍高(表1.1.6)。

然后又将致密矿和球粒矿送交干酪根抽提和组分分析,其结果见表1.1.7。根据H/C、O/C原子比值作图,证实窝瓜沟矿段的球粒矿(Fw5)中有机质已演化达后生阶段,而尹杖

表1.1.4 瓦房子矿床各成因类型锰矿石微量元素含量(ppm)

样品号	序号	Ti	V	Cr	Co	Ni	Sn	Mo	Cu	Pb	Zn	Sr	Ba	Ga	Zr	Sc	P	Th	Be	Li	Nb	Ta	Rb
BS-40	1	25.3	14.13	67.36	21.27	17.65	0.73	0.22	29.62	35.16	41.65	185.8	859.3	21.69	6.21	8.29	186.2	2.168	4.08	5.77	~0	2.48	7.13
BS-43	2	103.0	23.38	101.00	63.44	24.61	1.03	0.31	37.45	49.51	56.42	212.6	186.2	27.72	16.99	11.23	217.5	3.56	4.22	14.13	6.72	3.12	5.60
BS-44	3	73.21	37.95	172.00	141.1	46.18	1.56	0.46	32.84	85.56	64.90	166.3	107.6	42.85	13.07	13.82	378.5	4.59	6.45	51.32	~0	4.44	—
Bo-10	4	45.74	21.45	116.70	54.88	21.55	1.79	0.51	30.89	67.82	65.63	167.0	174.6	68.16	20.91	26.25	229.1	5.58	10.95	21.05	~0	8.504	—
Bo-11	5	34.12	12.55	69.66	53.02	23.05	1.23	0.37	50.77	37.58	80.88	59.02	249.6	41.32	20.91	13.82	144.4	4.65	6.995	59.54	~0	5.613	2.7
Y1-①	6	119.80	46.14	202.80	264.6	57.08	1.49	0.45	10.71	102.4	85.73	7.88	21.83	37.45	28.42	13.82	424.3	3.855	3.77	4.04	3.15	3.24	—
Y1-③	7	67.29	42.45	186.50	330.0	56.12	1.387	0.42	28.28	97.15	205.1	8.63	18.47	32.66	7.51	11.75	395.3	3.563	4.63	26.38	3.04	2.75	—
BS-5②	8	184.00	46.98	195.20	278.5	79.73	1.55	0.47	9.66	115.1	174.5	10.35	18.35	39.5	17.97	13.82	587.7	4.365	8.42	5.77	2.43	3.74	—
BS-5①	9	45.95	28.22	125.50	170.4	49.49	1.009	0.31	35.72	72.45	248.5	7.61	25.5	25.69	12.09	9.67	306.1	2.941	5.84	7.50	2.59	2.48	—
BS-2	10	132.90	45.22	200.40	184.4	51.01	1.58	0.47	49.54	103.6	63.45	10.18	1.06	39.15	12.74	13.82	495.7	4.44	5.08	7.93	3.78	3.67	—
Fw15a	11	61.90	19.28	79.79	77.44	18.84	0.63	0.19	7.29	39.88	62.24	10.51	3.28	12.66	7.51	4.66	207.5	1.88	2.26	4.61	6.15	1.08	11.47
Fw7	12	27.89	34.86	147.20	323.0	51.41	1.07	0.34	10.71	74.92	71.56	23.59	1.93	23.45	7.51	9.16	340.8	3.18	3.58	8.51	9.82	1.93	1.407
BS-22	13	200.50	49.78	210.80	145.4	50.23	1.53	0.46	15.46	104.7	149.2	17.26	20.47	34.68	17.97	12.44	720.1	4.02	5.09	9.08	8.58	2.82	—
算术平均值	1-3	67.17	25.15	113.45	75.27	29.48	1.11	0.33	33.30	56.74	54.32	188.24	384.37	30.75	12.09	11.11	260.73	3.44	4.92	23.74	2.24	3.35	—
平均值	4-5	39.93	17.00	93.18	53.95	22.30	1.51	0.44	40.83	52.70	73.26	113.01	212.10	54.74	20.91	20.03	186.75	5.12	8.97	40.30	—	7.06	—
	6-13	105.03	39.12	168.52	221.72	51.74	1.28	0.39	20.92	88.78	132.54	12.00	13.86	30.66	13.97	11.14	434.69	3.53	4.83	9.23	4.94	2.71	—

1—3：水锰矿石，4—5：硅酸锰-氧化锰矿石，6—13：碳酸锰矿石 分析者：中国科学院地质研究所顾佳枝

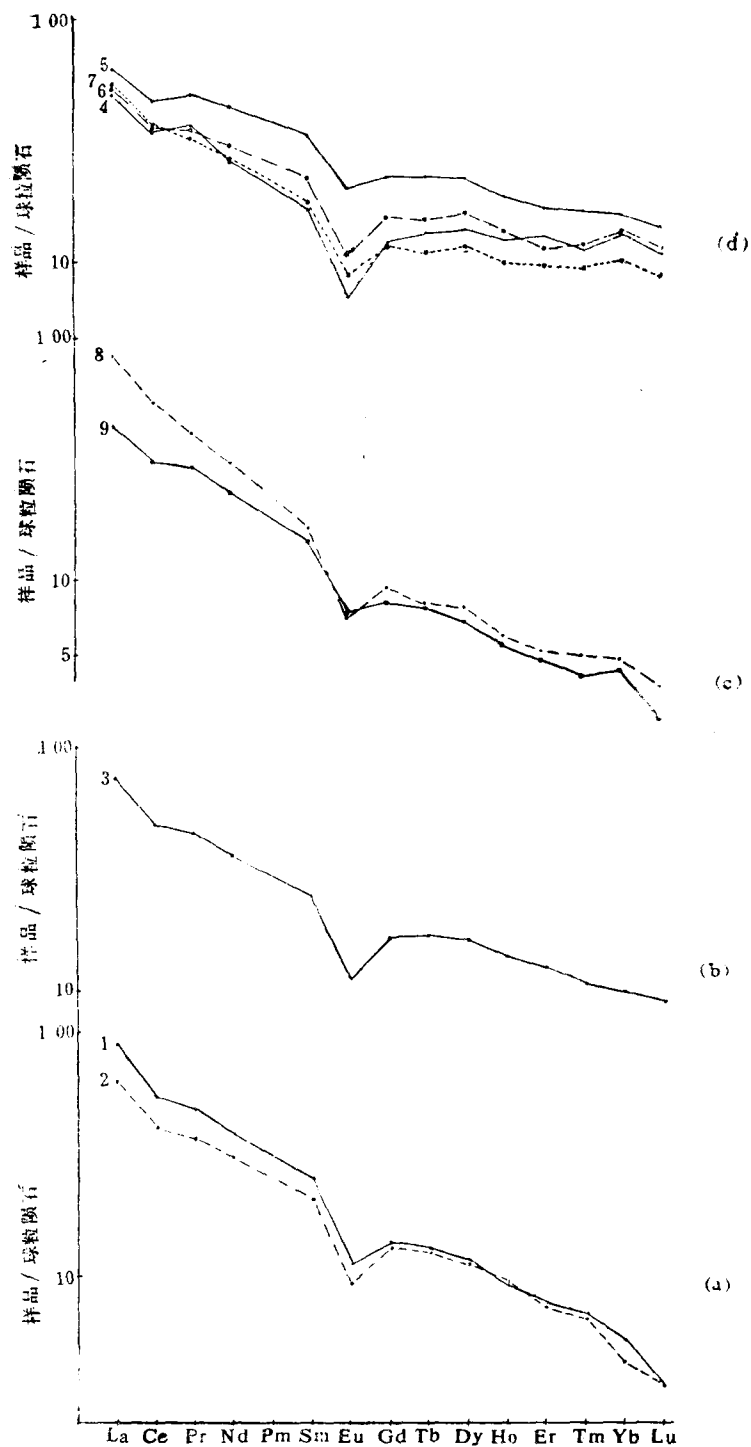


图1.1.2 瓦房子各类矿石的稀土元素分布模式
(图中序号同表5)

表1.1.5 瓦房子矿床各类型磁石稀土元素含量(ppm)及与有关资料对比

序号	样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	$\Sigma Ce/$ ΣY^*	$\frac{\Sigma LREE}{\Sigma HREE}$	$(Ce/$ $La)_N$	$(La/$ $Yb)_N$	$La/$ Yb	Eu/ ΣSm	Sm/ Nd	δEu
1	BS-40	29.04	50.96	5.88	22.99	5.09	0.82	4.29	0.66	3.64	0.68	1.62	0.23	1.02	0.11	16.44	143.47	4.00	9.37	0.60	16.90	28.47	0.16	0.22	0.57
2	BS-43	20.29	37.96	4.40	18.54	4.15	0.68	4.14	0.64	3.54	0.69	1.61	0.22	0.84	0.11	23.75	121.56	2.42	7.30	0.64	14.35	24.15	0.16	0.22	0.55
3	Bs-10	24.07	44.97	5.27	21.20	4.77	0.80	4.83	0.79	4.74	0.96	2.47	0.33	1.78	0.26	38.51	155.75	1.85	6.25	0.64	8.03	13.52	0.17	0.22	0.55
4	Y1-③	15.35	31.01	4.19	15.10	3.17	0.52	3.66	0.63	4.02	0.86	2.52	0.35	2.31	0.31	27.50	111.50	1.64	4.73	0.68	3.94	6.65	0.16	0.21	0.51
5	BS5-②	19.47	42.75	5.71	25.69	6.35	1.42	6.62	1.05	6.35	1.28	3.31	0.50	2.78	0.40	51.05	174.73	1.54	4.55	0.75	4.16	7.00	0.22	0.25	0.73
6	Bs5-①	16.04	31.24	4.08	17.47	4.25	0.76	4.56	0.71	4.66	0.93	2.27	0.37	2.34	0.33	31.41	121.42	1.55	4.57	0.66	4.07	6.85	0.18	0.24	0.58
7	Fw15a	16.45	31.81	3.82	15.16	3.35	0.62	3.43	0.52	3.35	0.68	1.90	0.29	1.76	0.25	20.97	104.36	2.15	5.85	0.66	5.55	9.34	0.19	0.22	0.61
8	Fw5	27.10	50.71	4.83	18.13	3.32	0.53	2.98	0.41	2.50	0.45	1.11	0.17	0.95	0.12	15.21	128.52	4.38	12.04	0.64	16.94	28.52	0.16	0.18	0.55
9	Fw7	13.92	28.97	3.48	13.90	2.99	0.54	2.56	0.40	2.17	0.41	1.04	0.14	0.86	0.09	28.26	99.73	1.78	8.32	0.71	9.60	16.19	0.18	0.21	0.64
1—9 平均		20.19	38.93	4.63	18.69	4.16	0.74	4.12	0.65	4.22	0.77	1.98	0.29	1.63	0.22	28.12	129.0	2.37	7.00	0.66	9.28	15.63	0.18	0.22	0.59
俄罗斯地台平均		21.0	39.0	4.90	19.00	4.30	0.80	3.60	0.60	2.70	—	1.80	—	1.40	—	16.0	117.0	3.34	8.80	—	8.90	11.80	0.18	0.23	0.66
大陆, 半大陆② 地壳平均		19.0	38.0	4.90	19.00	4.60	1.00	4.20	0.70	3.30	—	2.00	—	1.60	—	20.0	117.0	2.75	—	—	—	—	0.22	—	—
洋壳平均②		16.0	28.0	4.70	21.0	5.30	1.40	5.90	0.90	4.90	—	3.10	—	2.70	—	29.0	123.0	1.66	—	—	—	—	0.26	—	—

* ΣY 中包括Y, * $\Sigma HREE$ 中不包括Y, ①—Ронов, А.Б., Геохимия, 12, 1972, 1483—1514 ②—Ронов, А.Б. et al., Sedimentology, 1974, 21, 171—193
1—2:水锰矿石, 3:硅酸锰-氧化锰矿石; 4—9:碳酸锰矿石。分析者: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室蒋亮

子*的致密矿(Y7)中有机质已达变生阶段(见本书图3.2.1)。对有机质热演化已达如此程度的矿石,看来是没有必要再作进一步的有机分析了(如色谱或色质联用分析等)。

表1.1.6 瓦房子碳酸锰矿石及黑色页岩中C_{有机}含量

样 号	Fw5	Y7	Fw15a	Y3	BS-32
C _{有机} (%)	1.57	1.18	1.77	0.58	0.88
岩 性	球粒矿 ¹⁾	致 密 矿	鲕粒矿 ¹⁾	黑色页岩	黑色页岩

1) 球粒矿及鲕粒矿的基质为黑色

分析者: 石油勘探开发科学研究院实验中心周光鑫

表1.1.7 碳酸锰矿石中干酪根组分

样号 \ %	C	H	O	N	原 子 比	
					H/C	O/C
Fw5	86.79	4.51	1.89	0.26	0.624	0.026
Y7	88.68	3.06	2.14	1.08	0.414	0.018

分析者: 石油勘探开发科学研究院实验中心李力

1.1.5 碳、氧同位素

对10种不同结构(粗球粒、细球粒、“鲕粒”及微细粒)的菱锰矿进行了碳、氧同位素测定。样品用100%磷酸法制样,用MAT-251型质谱计测定其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值,精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。其结果(表1.1.8)表明,C、O同位素值与菱锰矿的结构无明显相关关系,且它们的均值比较接近($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 -6.5‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 均值为 -7.2‰)。而在10块标本中C、O同位素的变化幅度不大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 一般变化于 $-4 \rightarrow -10.5\text{‰}$ 之间, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 变化于 $-5 \rightarrow -9.5\text{‰}$ 之间。对本区菱锰矿矿石中C、O同位素分析结果,将结合下节微生物成矿作用的研究一并讨论。

1.1.6 微生物成矿作用

菱锰矿矿石和其围岩中C_{有机}含量较高(0.58—1.77%),给我们提供了研究有机质参与菱锰矿形成作用的基本条件。首先,我们在矿石及围岩中寻找微生物(菌、藻)的遗体。但是,在如此古老的矿床(1050Ma),且有机质演化程度很高(后生晚期—变生)的矿石内寻找微生物遗体,犹如大海捞针,难度是很大的。

尹磊明(1988)[12]用氢氟酸腐蚀碳酸锰矿块(牛粪洞子矿段),在扫描电镜下发现类似细菌的形态体及降解的、破碎的似球状细胞微生物化石,按形态与现生蓝藻的石囊科(Entophysalidacea)相似。在矿层的围岩中发现如下微体化石: Asperatopsophosphaera, Trachysphaeridium, Protosphaeridium, Leiominuscula。

对窝瓜沟矿段粉色球粒矿(Fw5)的黑色基质的自然剖面进行扫描电镜观察,发现少量类似蓝藻细胞或菌类球体。用氢氟酸腐蚀后制备的样品(Fw5),经扫描电镜观察,检测到类似细菌的形体(照片1.1.6),经过两次研究,虽未发现保存完好的蓝藻细胞或其群体,但在矿石及围岩中菌藻类的存在是毋庸置疑的。

* 尹杖子属杨家杖子矿段