天津蓟县东水厂锰方硼石矿床成因新认识

王富良¹⁾, 付勇^{1,2)}, 徐志刚²⁾, 裴浩翔²⁾, 江冉¹⁾, 周文喜¹⁾

1) 贵州大学资源与环境工程学院,贵阳,550025;2) 中国地质科学院矿产资源研究所,北京,100037

内容提要:天津蓟县东水厂锰方硼石矿床是世界上唯一一个具有经济开发价值的锰方硼石矿床,锰方硼石赋 存与中元古代高于庄组二段泥晶白云岩中。本文通过微量元素分析探讨了锰方硼石的成矿环境,测定结果显示 Sr/Ba=0.125~0.128;V/(Ni+V)=0.230~0.320;Th/U=4.356~4.898;V/Cr=0.018~0.026,各微量元素对 比值范围变化不大;LREE总量为66.12×10⁻⁶~67.90×10⁻⁶,HREE总量(包含 Y)为18.88×10⁻⁶~19.56× 10⁻⁶,LREE/HREE值为3.38~3.60,Y/Ho值介于28.25~29.14之间,&Ce介于0.829~0.854之间,显示为弱 的负 Ce异常, dEu值介于0.831~0.846之间,显示为弱的负 Eu异常。地球化学数据指示其成矿环境属海相沉积 环境,海水环境为相对氧化的状态,成矿过程中有陆源物质的加入。Sm/Nd-Eu/Sm 图解表明研究区与柴达木盆地 第三系蒸发岩较为相似,反应锰方硼石成矿时具有类似的蒸发成因。通过对硼同位素(d¹¹B的数值范围为1.4‰~ 10.7‰)的解译进一步探讨了锰方硼石在原生成矿阶段的具体成因(海相蒸发沉积)。结合前人所做的锰方硼石地 球化学数据,对东水厂锰方硼石矿床的成因做出了新的解释,即锰方硼石成矿时应属海相蒸发成因,而热液活动的 过程则可能是发生于锰方硼石成矿之后,属后期热液改造作用,从而形成了锰方硼石复杂的地球化学特征。

关键词:锰方硼石;微量元素;硼同位素;海相蒸发;热液改造;天津蓟县

锰方硼石是一种罕见的锰氯硼酸盐矿物,1957 年首次发现于美国德克萨斯州钱伯斯县,Honea (1962)将其化学式定为 Mn₃B₇O₁₃Cl,并以产地命名 为 Chambersite,它主要见于 Barber's Hill 盐丘储 油井回收的卤水中,其伴生矿物主要为石盐、硬石膏 和石膏(Bevier,1925),经济开发价值小。20世纪 70年代初,河北省第十地质大队在我国天津蓟县东 水厂村发现了锰方硼石矿床。锰方硼石常呈粒状集 合体或星点状分布于泥晶白云岩中,其主要的伴生 矿物为菱锰矿、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿、铁白云石、 石英、粘土矿物等,是世界上唯一一个具有经济开采 价值的锰方硼石矿床。相比于前者,从产出环境、矿 物组合类型,可以判断二者锰方硼石成因具有较大 差异。

近年来,围绕东水厂锰方硼石矿床成因的探讨 存在一些争议。有学者认为东水厂锰方硼石矿床应 为海相蒸发成因,从而构成含硼地层下部是火山岩 沉积,上部是蒸发岩沉积的二元结构(Wang Peijun et al.,1996);也有学者认为锰方硼石形成于高硼、 锰浓度,高盐度、微碱性且相对滞留封闭的环境,前 期由化学沉积的方式形成均匀的泥状物,后期重结 晶形成锰方硼石集合体(范德廉,1994b);部分学者 则认为该矿床应属海底热水沉积型硼矿床(Zeng Yishan,1983; Xiao Rongge et al.,2002; Wang Qiushu et al.,2013)。鉴于东水厂锰方硼石的独特 性以及近年来围绕其产生的争议,对其做进一步的 研究显得尤为必要,不仅能够丰富我们对锰方硼石 这一稀有矿物的认识,而且在全球锰方硼石成因类 型的划分上具有十分重要的意义。

1 矿区地质概况

矿区出露地层较单一,主要为高于庄组二段,部 分为高于庄组一段、三段和第四系地层。如图1,高 于庄组第一段(Jxg1)未全部出露,主要岩性为燧石 条带白云岩,夹粉砂白云岩和薄层砂岩。第二段 (Jxg2)按岩性可细分为4个岩性带:第1带(Jxg²⁻¹)

注:本文为中国地质大调查"我国重要矿产和区域成矿规律研究"(编号 1212010633903)和"中国地质大调查项目中国矿产地质与区域成 矿规律综合研究(中国矿产地质志)"编号(12120114039701、12120114039601)等项目资助的成果。

收稿日期:2015-07-15;改回日期:2016-01-11;责任编辑:黄敏。

作者简介:王富良,男,1991年生。在读硕士研究生,矿产普查与勘探专业,Email:520144820@qq.com。通讯作者:付勇,男,1980年生。 博士后,副教授,硕士生导师。主要从事沉积学、沉积地球化学、沉积矿床学研究工作,Email:byez1225@126.com。通讯地址:550025,贵 州贵阳,贵州大学资源与环境工程学院。





Fig. 1 Rigional geological map of Dongshuichang chambersite deposit in Jixian, Tianjing(after Yao Peihui et al., 1995) Q-第四系; Jxg³⁻¹一高于庄组第3段第1带; Jxg²⁻⁴一高于庄组第2段第4带; Jxg²⁻³一高于庄组第2段第3带; Jxg²⁻²一高于庄组第2段第2 带; Jxg²⁻¹一高于庄组第2段第1带; Jxg¹⁻²一高于庄组第1段第2带; δ-闪长岩; 1-锰方硼石矿层; 2-平移断层; 3-正断层

Q-Quaternary; Jxg^{3-1} —the first belt of third stage of Gaoyuzhuang Formation; Jxg^{2-2} —the fourth belt of second stage of Gaoyuzhuang Formation; Jxg^{2-2} —the second belt of second stage of Gaoyuzhuang Formation; Jxg^{2-1} —the first belt of second stage of Gaoyuzhuang Formation; Jxg^{2-1} —the second belt of first stage of Gaoyuzhuang Formation; ∂ -diorite; Jxg^{1-2} —the second belt of first stage of Gaoyuzhuang Formation; ∂ -diorite; 1—chambersite; 2—parallel displacement fault; 3—normal fault

为含矿岩带,主要岩性为白云质粉砂岩、页岩和白云 岩,第2带(Jxg²⁻²)主要岩性为白云岩夹白云质页岩 和燧石条带,第3带(Jxg²⁻³)主要岩性为薄至中厚层 微粒白云岩,夹钙质白云岩、白云质钙质页岩和燧石 条带,第4带(Jxg²⁻⁴)主要岩性为白云岩,夹砂质页 岩和燧石条带;第三段(Jxg₃)仅出露底部,主要岩性 为钙质页岩、白云质页岩,夹泥质白云岩、钙质白云 岩和少量粉砂岩,上部为石灰岩、白云质灰岩夹少量 钙质页岩及白云岩。

从大地构造上看,蓟县位于阴山东西向构造带 东部,马兰峪复式背斜西端南翼。黄崖关一下营大 断层将含矿地层错断近 7km(范德廉等,1994b)。 东水厂矿区整体表现为一单斜构造,褶皱不发育。 区内主要发育有 3 条断裂构造(F_1 、 F_2 、 F_3)且均切断 锰矿层。其中, F_1 断裂规模最大,破碎带宽 40m,走 向 10°~15°,倾向 SE 或 NW,倾角 50°~85°; F_2 断 裂由 4 条平移断裂构成,每条宽约 0.5~1m,走向 35°,倾向 SE,倾角 60°~80°; F_3 断裂走向 345°,倾向 NE,倾角 80°,属正断层(图 1)。

2 矿床地质特征

含矿岩系属黑色岩系,主要岩性为粉砂岩、页岩

和白云岩,整体可视为由两个泥质岩至白云岩的沉 积韵律组成,含碳、硫、黄铁矿较多。下韵律层岩性 由下至上依次为灰黑色-纹层状粉砂岩夹白云质页 岩、白云质页岩及泥晶白云岩、灰黑色薄-中厚层泥 晶白云岩(底部夹数层硅质页岩)。锰方硼石矿层就 赋存于顶部的泥晶白云岩中。该层粉砂含量由下至 上逐渐减少,黄铁矿含量增多。上韵律层岩性由下 至上依次为黑色硅质页岩夹白云岩、白云质页岩与 白云岩互层、泥质白云岩夹白云质页岩,该层泥质含 量较多,黄铁矿向上逐渐递减。

矿区内锰方硼石矿体成透镜状断续成层分布, 东西延长达 30km(图 1)。菱锰矿与锰方硼石共生 或单独产出,单个矿体形态复杂。东部矿段以锰方 硼石为主,向西部则逐渐变为菱锰矿。矿区主要见 2个矿层,均赋存于高于庄组第 2 段下部的含锰粉 砂泥晶白云岩中。矿层中致密块状富矿体呈扁豆 状、饼状、串珠状、筒状、散点状等断续排列,矿体走 向 280°~310°,倾向 SW,倾角 40°~60°。

矿石的矿石矿物成分主要为菱锰矿、锰方硼石、 黄铁矿、磁铁矿和黄铜矿,次生矿物有硬锰矿、软锰 矿和褐铁矿,脉石矿物为铁白云石、石英、长石、粘土 矿物等。矿石结构主要为自形一自形粒状结构、他 形粒状变晶结构、隐晶质结构等;矿石构造主要有变 豆状构造、变鲕状构造、致密块状构造、条带状构造、 侵染状构造等。





Fig. 2 The Photographs of Dongshuichang deposit in field

exploration and corresponding sketch in Jixian, Tianjing (a)一东水厂采矿坑剖面图;(b)一含锰硼方石矿白云岩;(c)一薄层 状含锰硼方石泥岩;(d)一薄层状白云岩;(e)一剖面素描;1一泥质 白云岩;2一含锰方硼石白云岩;3一薄层白云岩

(a)—Profile of Domgshuichang mining pit; (b)—dolomite containing chambeisite; (c)—flaggy shale of containing chambeisite;(d)—flaggy dolomite;(e)—profile sketch;1—muddy dolomite;2—dolomite containing chambeisite;3—flaggy dolomite

3 分析方法

将野外采集的样品经手标本和镜下观测后,选 取较为新鲜的样品用水清洗、干燥、破碎,置于玛瑙 研钵中磨至 200 目的粉末,送由国家地质实验测试 中心进行分析测试。其中,微量元素、稀土元素采用 等离子质谱仪(ICP-MS)进行测定;硼同位素则采用 LA-MC-ICP-MS 微区原位测试技术,这是因为硼同 位素微区原位分析方法不仅避免了热电离质谱法繁 杂的化学分离纯化流程,提高了工作效率,而且可以 对矿物的环带和微层等进行原位分析,揭示矿物形 成的精细过程和条件,是硼同位素分析技术的最新 发展趋势(Hou Kejun et al.,2010)。分析质量监控 结果表明样品分析质量满足研究要求,测定结果见表1、表2、表3。

表 1 天津蓟县东水厂锰方硼石微量元素成分(×10⁻⁶)

Table 1 Trace element compositions ($\times 10^{-6}$) of chambersite from Dongshuichang in Jixian, Tianjing

样品号	JXP-1	JXP-2	JXP-3
Li	32.982	33.040	31.728
Be	1.238	1.260	1.283
Sc	3.869	3.862	3.940
Ti	642.865	581.755	507.625
V	6.963	4.397	4.779
Cr	262.600	250.400	246.000
Со	6.489	6.752	6.562
Ni	14.810	14.740	15.660
Cu	14.856	14.185	14.165
Zn	13.977	12.999	12.810
Ga	22.700	20.980	20.760
Ge	0.929	0.887	0.914
As	0.269	0.008	-0.164
Rb	63.330	63.260	63.760
Sr	27.842	28.264	28.253
Zr	115.540	91.202	117.236
Nb	1.450	1.413	1.050
Mo	0.820	0.764	0.784
Cd	0.018	0.019	0.029
In	0.027	0.024	0.025
Sn	0.379	0.35	0.271
Sb	0.077	0.101	0.053
Cs	2.013	2.061	2.085
Ba	222.400	220.900	221.400
Hf	3.762	2.857	3.570
Ta	0.050	0.064	0.044
W	0.024	0.017	0.003
Tl	0.129	0.054	0.054
Pb	11.410	6.290	11.080
Bi	0.013	0.033	0.005
Th	5.728	5.657	5.606
U	1.315	1.155	1.265
Sr/Ba	0.125	0.128	0.127
V/(Ni+V)	0.320	0.230	0.234
Th/U	4.356	4.898	4.432
V/Cr	0.026	0.018	0.019

4 测试结果

4.1 微量元素特征

通过实测所得东水厂村锰方硼石的微量元素数据,计算得到:Sr/Ba 值介于 0.125~0.128 之间,均 值 0.127;V/(Ni+V)比值为 0.230~0.320,均值 0.261;Th/U 值介于 4.356~4.898 之间,均值为 4.562;V/Cr 值介于 0.018~0.026 之间,均值为 0.021。各微量元素与地壳元素丰度值(Taylor, 1964)对比后发现,东水厂锰方硼石中,元素 Li、Cr、

表 2 天津蓟县东水厂锰方硼石稀土元素含量 (×10⁻⁶)及其特征值

Table 2	REE com	positions	(×10 ⁻⁶):	and o	charact	eristic
alues of c	chambeisite f	from Don	gshuichang	, in J	[ixian ,]	Fianjing

样品号	JXP-1	JXP-2	JXP-3
La	17.100	17.582	17.018
Ce	30.913	30.697	29.678
Pr	3.635	3.695	3.513
Nd	13.154	12.927	13.000
Sm	2.390	2.545	2.441
Eu	0.452	0.461	0.462
Gd	2.381	2.266	2.357
Tb	0.370	0.362	0.384
Dy	2.002	2.070	2.188
Ho	0.396	0.403	0.398
Er	1.187	1.107	1.21
Tm	0.167	0.160	0.165
Yb	1.011	0.969	1.099
Lu	0.153	0.161	0.158
Y	11.530	11.380	11.600
Σ LREE	67.640	67.900	66.120
Σ HREE	19.200	18.880	19.560
Σ LREE / Σ HREE	3.523	3.597	3.38
Ce/Ce*	0.854	0.829	0.836
Eu/Eu*	0.831	0.842	0.846
Y/Ho	29.094	28.252	29.138

表 3 天津蓟县东水厂锰方硼石硼同位素测试结果

 Table 3
 Boron isotope compositions of chambeisite

samples from Dongshuichang in Jixian, Tianjing

矿物相名	样晶号	$^{11}{ m B}/^{10}{ m B}$	$\delta^{11}\mathrm{B}(\%_0)$
锰方硼石	JX2-1	4.62895	2.54386
	JX10-1	4.64148	2.10797
	JX10-2	4.63839	1.43506
	JX12-2	4.65378	3.80376
	JX12-3	4.64277	1.40849
	JX15-3	4.64342	1.54971
	JX16-3	4.65672	4.44514
	JX18-2	4.64335	1.53552
	JX19-1	4.65231	3.48425
	JX19-2	4.65588	4.26122
	JX19-3	4.68569	10.74782
	JX20-1	4.68282	10.12297
	JX20-2	4.68374	10.32267
	JX20-3	4.68551	10.70677
	JX21-3	4.64530	1.95933
	JX23-3	4.64847	2.64982
	JX24-3	4.64586	2.08058

Ga、Hf较富集,而与朝阳瓦房子锰矿床相比(图3), 可以看出前者锰方硼石 Ti、Sr、Cr、Ba、Zr、Li 相对富 集,但后者碳酸锰矿石中 Pb、Be、V、Co、Ni、Zn 则要 更为富集,且差别较大。

4.2 稀土元素特征

如表 2,东水厂锰方硼石中的 LREE 总量为

66.12×10⁻⁶~67.90×10⁻⁶, HREE 总量(包含 Y) 为 18.88×10⁻⁶~19.56×10⁻⁶, LREE/HREE 值为 3.38~3.60, Y/Ho 值介于 28.25~29.14 之间。 而在范德廉等(1994b)所做的锰方硼石稀土元素数 据中,LREE 总量为 14.63×10⁻⁶~23.82×10⁻⁶, HREE 总量(包含 Y)为 7.49×10⁻⁶~11.17× 10⁻⁶, LREE/HREE 值介于 1.60~2.17 之间, Y/ Ho 值介于 24.28~25.38 之间。采用公式 Ce/Ce* = $Ce_N/\sqrt{(La_N \times Pr_N)}$, Eu/Eu^* Eu_N/ $\sqrt{(Sm_N \times Gd_N)}$ 计算得到 δ Ce 介于 0.829~0.854 之间,显示为弱的负 Ce 异常, dEu 值介于 0.831~ 0.846 之间,显示为弱的负 Eu 异常。将本文所做稀 土元素数据与范等相比(图 4),轻稀土都略为富集, Y/Ho 值都较为接近,但是 δEu 值较本文要稍高些 (1.006~1.076)。而与砖庙硼矿区、高台沟硼矿区、 后仙峪硼矿区以及大义硼矿区对比后发现(图 4): 稀土元素整体上在 Eu 处均发生不同程度的负异 常,东水厂硼矿石(包括范等)的稀土配分曲线趋势 与高台沟、砖庙矿区较为相似,而后仙峪矿区则与大 义矿区较为相似。

4.3 硼同位素特征

由原位分析测试法测定东水厂锰方硼石硼同位 素得到: δ^{11} B值介于 1.4‰~10.7‰之间,平均值为 4.4‰,¹¹B/¹⁰B值较为均一,介于 4.6290~4.6857 之间,均值为 4.655。Xiao Rongge et al. (2002)测 定的东水厂锰方硼石矿硼同位素结果显示: δ^{11} B含 量介于 6.7‰~14.9‰之间,平均值为 10.1‰, ¹¹B/¹⁰B为 4.0708~4.0738。对比于本文测定值, 其结果要较大些,而相比于辽东砖庙硼矿床和瓮泉 沟硼镁铁矿床的 δ^{11} B含量 化 Hu Guyue et al., 2014),几者的 δ^{11} B含量都相接近(砖庙矿区为 8.8‰~13.9‰,翁泉沟矿区为 6.9‰~9.4‰)。

5 讨论

5.1 微量元素对古环境的指示意义

由于 U、Mo、V 通常在缺氧沉积中发生富集,因 此岩石中的这些元素可作为古海洋环境判别的有用 指标(Anderson et al.,1989; Arthur et al.,1994; Morford et al.,1999)。如前所诉,锰方硼石内 U、 Mo、V 元素都未发生富集现象,这反过来也暗示了 锰方硼石的形成环境可能并非缺氧,而应属于氧化 环境。

V/(V + Ni)比值可用于反应沉积物形成时的 氧化还原环境(Jones et al., 1994; Wignall et al.,





样品 1,2,3—锰方硼石(本文);4,5—锰方硼石(after Xiao Rongge et al.,2002);6,7—瓦房子菱锰矿(据范德廉等,1994a) Sample 1,2,3—chambeisite(according to this paper),4,5—chambersite(after Xiao Rongge et al.,2002),

6,7—rhodochrosite from Wafangzi(after Fan Delian et al. ,1991)





Fig. 4 The North American shale normalized REE patterns of Dongshuichang chambersite and rhodochrosite in Jixian, Tianjin 样品 1,2,3—东水厂锰方硼石(本文);4,5—高台沟硼矿石(after Feng Xiaozhen et al.,2008);样品 6—后仙峪硼矿石(after Wang Cuizhi et al.,2006);样品 7—砖庙富镁大理岩(after Zhang Yanfei et al.,2010);样品 8—大义赋矿岩体(after Zhang Lianghua et al.,1997);样品 9,10—东水 厂锰方硼石,11 —东水厂菱锰矿(据范德廉等,1994a,1994b)

Sample 1,2,3—chambersite(according to this paper); Sample 4,5—boron ore from Gaotaogou(after Feng Xiaozhen et al.,2008); Sample 6 boron ore from Houxianyu(after Wang Cuizhi et al.,2006); Sample 7—magnesium rich marble from Zhuanmiao(after Zhang Yanfei et al., 2010); Sample 8—ore-bearing rock-body from Dayi(after Zhang Lianghua et al.,1997); Sample 9,10—chambersite from Dongshuicahng,11 rhodochrosite from Dongshuichang(after Fan Delian et al.,1994a,1994b)

1994),这是因为在氧化环境里,V以可溶的钒酸氢 根离子 HVO²⁻₄、H₂VO⁴⁻形式游离于水体,或被 Fe、Mn 的氢氧化物颗粒吸附,在弱还原的条件下, V(+5 价)转变 VO²⁺、羟基基团 VO(OH)³⁻,或者 形成不溶于水的氢氧化物 VO(OH)₂,并易于固存 于沉积物,而在更为还原(如硫化的)环境里,V可 以还原为三价,并被卟啉所捕获,或以难溶氧化物 V₂O₃或氢氧化物 V(OH)₃形式沉淀(Tribovillard et al.,2006)。与此相对应,当 V/(V + Ni) <0.45 时为氧化环境,介于 0.45~0.6时为弱氧化环境,介 于 0.6~0.85 为缺氧环境(Rimmer,2004)。东水 厂锰方硼石 V/(Ni+V)比值为 0.2298~0.3198,表

明其形成环境应为氧化环境。

V/Cr亦可作为反应沉积环境氧化还原性的指标之一(Dill,1986;Jones et al.,1994),V/Cr < 2时,指示氧化环境,V/Cr > 2时,指示了缺氧的环境,代表了沉积物表面存在含 H₂S 水柱(Jones et al.,1994)。东水厂锰方硼石 V/Cr 值介于 0.01756 ~0.02652 之间,均值为 0.02117,均小于 2,同样指示了成矿环境属氧化环境。此外,在典型的底层水体缺氧环境里,Th/U 比值介于 0 至 2 之间(Wignall and Twitchett,1996),本文测定 Th/U 值介于 4.356~4.898 之间,也说明了沉积时的水体环境可能为氧化环境。

Xiao Rongge et al. (2002)曾对东水厂锰方硼 石矿床的成因进行过研究,我们将其所做锰方硼石 微量元素与本文数据对比后发现(图 3):其微量元 素中Au、Ag、F、Ba、Sn等元素较为富集,Au、Ag、Ba 的富集系数最高分别达到了 1250、600、3.96。其 中,F、Ba、Sn等元素为常在热液中富集的元素,而 Ag、Ba则可作为判别热水沉积的标志元素(Rona, 1978;Fleet,1983;Hekinian et al.,1985;Adachi et al.,1986),Xiao Rongge et al. 将其与大洋铁锰结 核的形成环境对比后,认为锰方硼石的成因应为海 底热水沉积成因。而在本文中,这些元素均未发生 明显的富集现象,与前者存在较大差别。

5.2 稀土元素对古环境的指示意义

稀土元素在成岩过程中具有较好的稳定性,稀 土配分模式,Ce和Eu异常可用于解译古环境信息 (Murray et al.,1992;Owen et al.,1999)。Y/Ho 比值可以评估陆源碎屑的影响情况。通常,沉积物 总的Y/Ho比值接近PAAS值,则认为受到了陆源 碎屑的影响;Y/Ho比值显著偏离PAAS值时则认 为主要源于海水特征(Bau and Dulski,1996)。稀土 元素特征表明Y/Ho值介于24.28~25.38之间,与 球粒陨石或平均页岩值(约为27)相近,说明成矿时 受到了陆源碎屑物质的影响。

海洋自生沉淀矿物(碳酸盐、磷酸盐、燧石)可以 捕获海水 REE 及相应的 Ce 异常信号。这是因为氧 化条件下 Ce³⁺ 易被氧化成 Ce⁴⁺ 而为 Fe 和 Mn 等氧 化物胶体吸附而沉淀,造成海水中 Ce 的强烈亏损 和铁锰结核中 Ce 的高度富集;而在还原环境下,铁 锰氧化物溶解,Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺释放出来,造成 水体中 Ce 的富集。因此,Ce 异常可用来指示海洋 环境 的氧化还原状态(Fryer,1977;German and Elderfield,1990),而广泛的用于地质历史时期各种 化学沉积岩(硅质岩、碳酸盐岩、磷块岩等)(Kamber and Webb,2001;Bolhar and Van Kranendonk, 2007;Ling Hongfei et al.,2013)。本文数据与范等 所做数据均显示为弱的 Ce 负异常,表明当时的沉 积环境可能是处于一种弱氧化的状态。

Ю·A·Baлаш O B 曾对地壳中不同岩石的 Eu/Sm 比值进行了分析对比,其研究发现:不同成 因或来源的岩石,Eu/Sm 比值存在一定差异。我们 将收集到的地球化学数据(Zhang Lianghua et al., 1997;Jin Qiang,2003; Wang Cuizhi et al.,2006; Feng Xiaozhen et al,2008; Zhang Yanfei et al., 2010;Cai Jianhui et al.,2011; Xu Su,2013; Wang Xinzhe,2013)整合,作出了 Sm/Nd-Eu/Sm 关系图 (图 5)。

从该 Sm/Nd-Eu/Sm 关系图中,我们可以看出, 东水厂锰方硼石 Sm/Nd-Eu/Sm 值范围与柴达木盆 地西部第三系蒸发岩十分接近,且存在部分重叠区 域。虽然稀土元素主要来自于母岩,而两个地区的 母岩也存在一定差异,但在相同的成因条件下,稀土 元素的配分是相似的,即 Sm/Nd-Eu/Sm 所圈定的



图 5 不同类型岩体、矿石的 Sm/Nd-Eu/Sm 关系图 Fig. 5 The Sm/Nd-Eu/Sm relation diagram in different rock body and ores

范围是相近的。研究区与柴达木盆地蒸发岩 Sm/ Nd-Eu/Sm 比值范围的接近可能说明了锰方硼石成 矿时具有类似的蒸发成因。

5.3 硼同位素对古环境的指示意义

硼是易溶元素,主要赋存于海水(39.5‰)、海相 沉积物(13.9‰~25.2‰)及海水交代的岩石 (4.51‰~10.85‰)中,大陆水、陆相沉积物硼丰度 值及硼的同位素组成变化较大,以负值为主;¹¹B的 地球化学性质比¹⁰B要活跃,变质脱水反应会使硼 大量排出,且优先排出重硼同位素进入流体相(Xiao Rongge et al.,1999)。

东水厂锰方硼石 δ^{11} B 的数值范围为 1.4‰~ 10.7‰,该数值处于非海相蒸发岩和海相蒸发岩之 间(图 6)。结合硼同位素的地球化学特征,我们发 现,变质作用能够使矿物中的 δ^{11} B 值降低。 Vengosh et al. (1992)通过实验证实了蒸发环境下 的矿物的结晶可导致硼同位素在流体一晶体相之间 的分馏达到 20‰~30‰。此外, δ^{11} B 对环境的变化 极为敏感,例如构造活动的变化也能使得 δ^{11} B 值降 低(Xiao Rongge et al.,1999)。Chaussidon et al. (1992)曾对太古代海水的 δ^{11} B_{NIST SRM 951} 进行了估 算,估算值为(27±11)‰,低于现代海水的对应值 (39.5‰),由于目前尚无法推断确切的前寒武纪海 水的硼同位素组成,参照 Chaussidon et al. 的估算 值,推测元古代时期海水蒸发沉积形成的硼酸盐矿 物的 δ^{11} B值可能要比现代海相蒸发沉积硼酸盐的 δ^{11} B值可能要比现代海相蒸发沉积硼酸盐的 δ^{11} B值要低。综合以上几方面的证据,我们有理由 相信:在锰方硼石成矿后的漫长时间里,环境条件、 变质作用、构造演化等等因素都会使得 δ^{11} B值降 低,因此锰方硼石成矿时的 δ^{11} B值是要比现代所测 的 δ^{11} B高的,这就暗示了东水厂锰方硼石原生成矿 阶段可能为海相蒸发成因,而非热水成因。

与此同时,我们通过蓟县剖面、宽城剖面及十三 陵剖面高于庄期碳酸盐岩的碳、氧同位素数据计算 了对应地区的盐度及古温度(Zhao Zhen et al., 1995;赵澄林等,1997;Luo Shunshe et al.,2010)。 三个区域的Z值基本上都>120,古海水温度也较 为接近,古海水温度均值分别为44.1℃,54.03℃和 38.73℃。较高的海水盐度及水温也指示了当时这 些区域可能处于一个干旱且蒸发作用较为强烈的 环境。

5.4 成矿模式探讨

中元古代时期蓟县正处于裂陷槽内且被海水覆



图 6 不同 δ¹¹ B 值分布图(after Hu Guyue et al., 2014)

Fig. 6 The differente distribution diagram of δ^{11} B(after Hu Guyue et al. ,2014)

MORR—mid-ocean ridge basalt; OIB—oceanic island basalt; BABB-back—arc basinal basalt; IAV-island arc volcanic rock; $1 - \delta^{11}$ B of chambersite accords to this paper; 2—the date of δ^{11} B from Xiao Dongge et al. , $3 - \delta^{11}$ B of ludwigite from Wengquangou(after Hu Guyue et al. , 2014b); δ^{11} B of borate ore from Zhuanmiao(after Hu Guyue et al. , 2014a)

盖,周围有火山活动的作用,裂陷槽形成的静水环境 则为矿质的沉积提供了良好的场所(天津地质矿产 局,1992)。华北地质研究所光谱分析资料显示,串 岭沟期火山岩中锰的含量为 0.3%,为其陆壳的 2 倍;大红峪期火山岩中锰最高含量为0.5%,硼最高 为 0.1%, 分别为其陆壳值的 3.6 倍和 100 倍。因 此,来自串岭沟组、大红峪组的古陆风化物在裂陷槽 内得到了沉积。此外,在火山作用时期,含硼气液在 海水中富集,加之后期海水淋滤火山岩使矿质进入 海水中,促使高于庄期的海水中富含硼质。海水蒸 发过程中,矿质与碳酸盐岩同期沉积,在海水较浅, 接受风化物质较充足的区域(矿区西段)富集菱锰 矿,而在水体较深的裂陷周围(矿区东段)则形成了 一定规模的锰方硼石矿体。后期裂陷加剧引发热液 活动,借鉴 Xiao Rongge et al. (2002)的认识,认为 可能在后期热液改造的过程中,热泉中心形成于东 部矿段附近,向西热液活动则逐渐减弱。热液流体 沿断裂侵入白云岩体中,并通过层间裂隙侵入锰方 硼石矿体,对矿体进行了改造活动,形成了锰方硼石 复杂的地球化学特征。

6 结论

(1)微量元素数据反应锰方硼石中 Li、Cr、Ga、 Hf 较富集,V/(Ni+V),Th/U,V/Cr 等元素比值 指示出锰方硼石成矿时可能为氧化一弱氧化环境, Au、Ag、F、Ba、Sn 等元素与前人所做存在较大差 别,且未见到与热水活动相关的元素异常现象。

(2)稀土元素数据显示轻稀土较重稀土略为富 集,Y/Ho值介于 28.25~29.14 之间,反应锰方硼 石成矿时受到了陆源碎屑物质的影响。δCe介于 0.8293~0.8538 之间,显示为弱的负 Ce异常,表明 当时的沉积环境应处于弱氧化状态,δEu值介于 0.8309~0.8458 之间,显示为弱的负 Eu异常。研 究区与柴达木盆地第三系蒸发岩 Sm/Nd-Eu/Sm 比 值范围的接近可能说明了锰方硼石成矿时具有类似 的蒸发成因。

(3)硼同位素反应出锰方硼石成矿时应属海相 蒸发成因,而非热液成因。热液活动的过程可能是 发生于锰方硼石成矿之后,属后期热液改造作用。 由于热液活动的地区差异性,导致某些地区热液作 用特征明显,而另一些地区则相对不明显,样品地球 化学特征的差异可能是由于取样位置的不同所造 成的。

致谢:感谢中国地质科学院矿床资源研究所李

延河研究员、侯可军副研究员、范昌福副研究员以及 国家实验测试中心屈文俊研究员在野外样品采集和 实验数据处理中提供的指导与帮助。同时天津市地 质调查中心李怀坤研究员及其他审稿人指出本文中 所存在的问题,并提出了宝贵的修改意见,在此一并 感谢。

References

- Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. 1986. Hydothermal chert and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: their geological significance as indication of ocean ridge activity. Sedimentary Geology,47(1/2):125~148.
- Anderson R F, Fleisher M Q, Lehuray A P. 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. Geochimica Et Cosmochimica Acta,53,2215~2224.
- Arthur M A, Sageman B B. 1994. Marine black shales: depositional mechanism and environments of ancient deposits. Annual Review of Earth and Planetary Science, 22:499~551.
- Bevier G M. 1925. The Barber's Hill oil field, Chambers County, Texa. Bulletin of American Association Petroleum, (9): 958 ~973.
- Bau M.Koschinsky A.Dulski P.Hein J R. 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 60(10): 1709 \sim 1725.
- Bolhar R, Van Kranendonk M J. 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. Precambrian Research, 155(3):229~250.
- Chaussidon M and Albarede F. 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: An ion microprobe study. Earth and Planetary Science Letters, 108:229~241.
- Cai Jianhui, Yan Guohan, Mu Baolei, Reng Kangxu, Li Fengtang, Yang Bin. 2011. Geochronology and geochemistry of Sungezhuang alkaline complex in Jixian county, Tianjin. Journal of Jilin University(Earth Science Edition),41(6):1901~1913. in Chinese with English abstract.
- Dill H. 1986. Metallogenesis of Early Palaeozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst(northern Bavaria,Federal Republic of Germany). Economic Geology, 81:889~903.
- Fryer B J. 1977. Rare earth evidence in iron formations for changing Precambrian oxidation states. Geochimica Et Cosmochimica Acta,41:361~367.
- Fleet A J. 1983. Hydrothermal and hydrogeneous ferromanganes deposits. In: Rona P A, et al., eds. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Rlenum Press, 537 \sim 570.
- Feng Xiaozhen, Xiao Ye, Liu Changxue. 2008. Geology and geochemistry of the Gaotaigou boron deposit in southern Jilin, China. Geology of Chemical Minerals, 30 (4): 207 ~ 217. in

Chinese with English abstract.

- German C R,Elderfield H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. Paleoceanography,5(5): 823~833.
- Honea R M and Beck F R. 1962. Chambersite, a new mineral. Amer. Miner, 47:665~671.
- Hekinian R,Fouquet Y. 1985. Volcanism and metallogenesis of axial and off-axial stracture on the East Pacific Rise near 13° N. Economic Geology,80:221~249.
- Hou Kejun, Li Yanhe, Xiao Yingkai, LiuFeng, Tian Yourong. 2010. In situ boron isotope measurements of natrural geological materials by LA-MC-ICP-MS. Chinese Science Bulletin, 55 (29):3305~3311.
- Hu Guyue, Fan Changfu, Li Yanhe, Hou Kejun, Liu Yi, Chen Xian. 2014a. Marine evaporative genesis of Mg-borate deposits in the Zhuanmiao ore district, eastern Liaoning Province: Evidence from B,S isotopes. Acta Geoscientia Sinica, 35(4):445~453, in Chinese with English abstract.
- Hu Guyue, Li Yanhe, Fan Changfu, Hou Kejun, Wang Chengyu, Xie Guiqing. 2014b. Marine evaporative genesis of Wengquangou ludwigite deposit in eastern Liaoning Province; Evidences from stable isotopic compositions. Mineral Deposits, 33 (4): 821 ~ 832. in Chinese with English abstract.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chemical Geology,111(1):111~129.
- Jin Qiang. 2003. The trace element composition and geochemical characteristics of the Tertiary evaporite from the western Qaidam Basin. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 27(2): 1~5. in Chinese without English abstract.
- Kamber B S, Webb G E. 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. GeochimicaEt Cosmochimica Acta, 65(15):2509~2525.
- Luo Shunshe, Wang Kaiming. 2010. Carbon and oxygen isotope composition of carbonatic rock from the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in the Kuancheng area, Hebei Province. Acta Geologica Sinica, 84(4): 492~499. in Chinese with English abstract.
- Ling Hongfei, Chen Xi, Li Da, Wang Dan, Shields-Zhou G A, Zhu Maoyan. 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China:implications for oxygenation of coeval shallow seawater. Precambrian Research, 225:110~127.
- Murray R W, Ten Brink M R B, Gerlach D C, et al. 1992. Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment. Assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 56(7):2657~2671.
- Morford J I, Emerson S. 1999. The Geochemistry of redox sensitive trace metals in sedments. Geochimica Et Cosmochimica Acta,

63:1735~1750.

- Owen A W, Armstrong H A, Floyd J D. 1999. Rare earth element geochemistry of upper Ordovician cherts from the Southern Uplands of Scotland. Journal of the Geological Society, 156(1): 191~204.
- Rona P A. 1978. Criteria for recognition of hydrothemal mineral deposits in ocean crust. Economic Geology, 73(2):135~160.
- Rimmer J H, Riley B, Wang E, et al. 2004. Physical activity participation among persons with disabilities: barriers and facilitators. American Journal of Preventive Medicine, 26(5): 419~425.
- Taylor S R. 1964. The abundance of chemical elements in the continental crust-a new table. Geochimica Et Cosmochimica Acta,28:1273~1285.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. Chemical Geology,232(1):12~32.
- Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, Chivas A R and Raab M. 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. Geology, 20:799~802.
- Wignall P B. 1994. Black Shale. Oxford: Claredon Press, 1~127.
- Wignall P B, Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. Science, 272(5265):1155~1158.
- Wang Peijun. 1996. Binary association of borate-bearing sequences in borate deposits. Geology of Chemical Minerals, 18(3): 201 ~ 206. in Chinese with English abstract.
- Wang Cuizhi, Xiao Rongge, Liu Jingdang, Fei Hongcai, Wang Wenwu, Zhou Hongchun, Liu Jingqing. 2006. Ore-control role of ultra-magnesium peridotite in Houxianyu boron ore district, Yingkou, Liaoning Province. Mineral Deposits, 25(6): 684 ~ 692. in Chinese with English abstract.
- Wang Qiushu, Xu Hong, Gao Shen, Yang Lijun, Wu Dexin, Tian Zhu, Sun Yi. 2013. Synthesis of the rare mineral chambersite and its ore deposit geological significance. Earth Science Frontiers, 20(3):123~130. in Chinese with English abstract.
- Wang Xinzhe. 2013. The geochemical study on the mafic-ultramafic subvolcanic in Heqing, western Yunnan. Beijing, A dissertation submitted to China University of Geosciences for Master Degree, 1~53. in Chinese with English abstract.
- Xiao Rongge, TaKao Oi, Hou Wanrong, An Guoying, Fei Hongcai.
 2002. Boron isotopic composition of Dongshuichang chambersite deposit, Jixian County, Tianjin, China. Geoscience, 16(3):270~274. in Chinese with English abstract.
- Xiao Rongge, Takao Oi, Cai Keqin, Youshikazu Kikawada. 1999. Application of boron and boron isotopic geochemistry in the study of geological process. Earth Science Frontiers, 6(2):360 ~366. in Chinese with English abstract.
- Xu Su. 2013. Geological characteristics and genesis of basic-ultrabasic rocks in the middle of the Longmen Mountain. A dissertation submitted to Chengdu University of Technology for Master Degree, 1~96. in Chinese with English abstract.

- Zeng Yishan. 1983. Synthesis of chambersite and its geochemical implication. Acta Geologica Sinica, (4): 401 ~ 409. in Chinese with English abstract.
- Zhao Zhen. 1995. Characteristics of Proterozoic carbonate rocks in Jixian by means of the oxygen and carbon isotope composition. Acta Sedimentologica Sinica, 13(3): 46 ~ 52. in Chinese with English abstract.
- Zhang Lianghua, Huang Liangqi. 1997. Geochemical feature of boron ore and its prospecting direction. Hunan Geology, 16(4):239~ 244. in Chinese with English abstract.
- Zhang Yanfei, Liu Jingdang, Yang Zirong. 2010. Geochemical characteristics and genesis of Mg-rich marbles of the Zhuanmiao borate ore district in eastern Liaoning. Geoscience, 24(1):166~ 174. in Chinese with English abstract.

参考文献

- 蔡剑辉,阎国翰,牟保磊,任康绪,李凤棠,杨斌.2011.天津蓟县孙各 庄碱性杂岩体年代学和岩石地球化学特征.吉林大学学报(地 球科学版),41(6):1901~1913.
- 范德廉,叶杰,杨家驹. 1994a. 辽宁瓦房子铁锰矿床地球化学研究. 见:锰矿床地质地球化学研究.北京:气象出版社,1~12.
- 范德廉,叶杰,杨培基,王尧. 1994b. 蓟县东水厂锰方硼石矿床的特 征及成因.见:锰矿床地质地球化学研究.北京:气象出版社,33 ~46.
- 冯小珍,肖哗,刘长学.2008.高台沟硼矿地质地球化学及成因分析. 化工矿产地质,30(4):207~216.
- 胡古月,范昌福,李延河,侯可军,刘燚,陈贤.2014a.辽东砖庙矿区硼 矿床的海相蒸发成因一来自硼、硫、碳同位素的证据.地球学报,35(4):445~453.
- 胡古月,李延河,范昌福,侯可军,王成玉,谢桂青.2014b.辽东翁泉 沟硼镁铁矿矿床海相蒸发成因:来自稳定同位素地球化学证 据.矿床地质,33(4):821~832.
- 金强.2003.柴达木盆地西部第三系蒸发岩微量元素组成及其地球 化学特征.石油大学学报(自然科学版),27(2):1~5.

- 罗顺社,汪凯明. 2010.河北宽城地区中元古代高于庄组碳酸盐岩碳 氧同位素特征.地质学报,84(4):492~499.
- 天津市地质矿产局.1992.天津市区域地质志.北京:地质出版社, 220~230.
- 姚培慧主编. 1995.中国锰矿志.北京:冶金工业出版社,174~178.
- 王培君.1996. 硼矿床含硼地层的二元结构模式.化工矿产地质,18 (3):201~206.
- 王秋舒,许虹,高燊,杨利军,吴德新,田竹,孙逸. 2013. 稀有矿物锰 方硼石的合成及其矿床地质意义. 地学前缘,20(3):123~130.
- 王翠芝,肖荣阁,刘敬党,费红彩,王文武,周红春,刘敬青.2006. 辽 宁营口后仙峪硼矿区超镁橄榄岩的控矿作用.矿床地质,25 (6):684~692.
- 汪新哲.2013. 滇西鹤庆地区基性一超基性次火山岩的地球化学特征. 北京:中国地质大学硕士学位论文,1~53.
- 肖荣阁,大井隆夫,侯万荣,安国英,费红彩. 2002.天津蓟县硼矿床 锰方硼石矿物的硼同位素研究.现代地质,16(3):270~274.
- 肖荣阁,大井隆夫,蔡克勤,木川田喜一.1999. 硼及硼同位素地球化 学在地质研究中的应用.地学前缘,6(2):360~366.
- 徐速.2013.龙门山中段基性-超基性岩类地质特征及成因探讨.成 都:成都理工大学硕士学位论文,1~96.
- 曾贻善. 1983. 锰方硼石的合成及其地球化学意义. 地质学报, (4): 401~409.
- 赵震. 1995. 从氧、碳同位素组成看蓟县元古宙碳酸盐岩特征. 沉积 学报,13(3):46~52.
- 赵澄林,李儒峰,周劲松. 1997.华北中新元古界油气地质与沉积学. 北京:地质出版社,29~172.
- 朱祥坤,彭乾云,张仁彪,安正泽,张飞飞,闫斌,李津,高兆富,覃英, 潘文.2013.贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特 征.地质学报,87(9):1335~1348.
- 张良华,黄良模.1997.大义山地区硼矿地球化学特征及找矿方向. 湖南地质,16(4):239~244.
- 张艳飞,刘敬党,杨子荣.2010.辽东砖庙硼矿含硼岩系富镁大理岩 地球化学特征及其成因.现代地质,24(1):166~174.

The New Understanding of the Cause of Dongshuichang Chambersite Deposit in Jixian, Tianjin

WANG Fuliang¹⁾, FU Yong^{1,2)}, XU Zhigang²⁾, PEI Haoxiang²⁾, JIANG Ran¹⁾, ZHOU Wenxi¹⁾

College of Resource and Environmental Engineering, Guiyang, 550025;
 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

Abstract

The chambersite deposit in Jixian, Tianjin is the only one around the world with its economic development value, it occurred in putty crystal dolomites of the second segment of Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation. In view of the speciality of the deposit, this paper discussesed the metallogenic environment of chambeisite through the analysis of the trace elements. The results showed that Sr/Ba= $0.125 \sim 0.1284$, V/(V+Ni) = $0.230 \sim 0.320$, Th/U= $4.356 \sim 4.898$, V/Cr= $0.018 \sim 0.026$, and revealed the little change of the trace elements; the amount of LREE was 66. $12 \times 10^{-6} \sim 67.90 \times 10^{-6}$, the total HREE(including Y) was 18. $88 \times 10^{-6} \sim 19.56 \times 10^{-6}$, LREE/HREE value ranged from 3. 38 to 3. 60, Y/Ho =28. $25 \sim 29.14$, δCe was between 0. 829 and 0. 854, shown as a slightly Ce negative anomaly, δEu ranged from 0.831~0.846, which reflected the slightly Eu negative anomaly. Geochemical data indicated that the metallogenic environment belong to marine facies sedimentary environment, the seawater may in the state of relative oxidation, some terrigenous material added in the metallogenic process of chambeisite. The diagram of Sm/Nd-Eu/Sm show that the study area is close to the evaporite from Qaidam Basin in Tertiary, relfecting the chambersite has the similar cause . We further discussesed the specific causes (marine evaporation) of the chambersite formed in the original stage by the interpretation of the boron isotope(δ^{11} B ranged from 1.4 % to 10.7%). Combined with previous chambersite geochemical data, we made a new explanation about the cause of Dongshuishang chambersite deposit. The deposite should be explained as the cause of marine evaporation, while the process of hydrothermal activity may occur after the formation of chambersite, belonging to the late hydrothermal alteration, and finally resulted the complex geochemical characteristics of chambersite.

Key words: chambersite; trace element; boron isotope; marine evaporation; hydrothermal alteration; Jixian, Tianjin