

文章编号: 0258-7106(2014)04-0870-15

贵州省松桃县道坨超大型锰矿床的发现 及其成因探讨*

安正泽¹, 张仁彪¹, 陈甲才¹, 覃英¹, 潘文¹, 吴桂武¹, 彭乾云¹, 郑超¹,
张飞飞^{2**}, 朱祥坤², 王海宾³

(1 贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队, 贵州 铜仁 554300; 2 中国地质科学院地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037; 3 鹰泰集团有限公司, 广东 广州 510613)

摘 要 贵州省松桃县道坨锰矿床是新发现的一个超大型全隐伏锰碳酸盐矿床。文章阐述了该矿床的发现概况及基本的地质和地球化学特征, 并应用锰矿石和含锰黑色页岩的元素和碳同位素地球化学特征对菱锰矿的形成机制提出了制约。道坨超大型锰矿床的发现是填图及对区域地质资料综合分析的结果。该矿床具有品位高、厚度大、呈层性好及展布广等特点。其锰矿石的主量元素特征为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 含量较低, P_2O_5 中等程度富集, MnO 、 MgO 含量相对较高, Fe/Mn 比值低。在微量元素方面, 锰矿石显示出较为明显的 Co 富集, 含锰黑色页岩则显示出较为明显的 Co、Mo 富集; 在稀土元素方面, 锰矿石具有较高的稀土元素总量, 轻微的“帽式”稀土元素 PAAS 标准化配分模式及明显的 Ce 正异常, 含锰黑色页岩的稀土元素总量与 PAAS 接近, 其稀土元素 PAAS 标准化配分模式较为平坦, 无 Ce 异常。碳同位素测试结果显示菱锰矿富集碳的轻同位素, 表明在菱锰矿形成过程中存在有机碳的参与。文章表明, 道坨锰矿床内的锰是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀, 菱锰矿是在缺氧且富含有机物质的成岩环境中转化而成。

关键词 地球化学; 南华纪; 大塘坡式锰矿床; 地质特征; 稀土元素; 碳同位素; 形成机制; 贵州道坨

中图分类号 P618.32

文献标志码 A

Geological and geochemical characteristics of Daotuo superlarge manganese ore deposit in Songtao County of Guizhou Province: Constraint on formation mechanism of Mn-carbonate ores

AN ZhengZe¹, ZHANG RenBiao¹, CHEN JiaCai¹, QIN Ying¹, PAN Wen¹, WU GuiWu¹, PENG QianYun¹,
ZHENG Chao¹, ZHANG FeiFei², ZHU XiangKun² and WANG HaiBin³

(1 No. 103 Geological Party, Guizhou Bureau of Exploration and Development of Geology and Mineral Resources, Tongren 554300, Guizhou, China; 2 Laboratory of Isotope Geology, MLR, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Yingtai Group Co., Ltd., Guangzhou 510613, Guangdong, China)

Abstract

The Daotuo manganese ore deposit in Songtao County of Guizhou Province is a newly discovered superlarge and completely concealed Mn-carbonate ore deposit. This paper has reported the discovery history and basic geo-

* 本文得到国土资源公益性行业科研专项经费项目(编号: 201011027)和地质调查项目(编号: 1212011121069)的资助

第一作者简介 安正泽, 男, 1967年生, 高级工程师, 主要从事矿产调查工作。Email: anzhengze@163.com

** 通讯作者 张飞飞, 男, 1988年生, 博士研究生, 地球化学专业。Email: zhff414@hotmail.com

收稿日期 2013-05-31; 改回日期 2014-05-08。许德煊编辑。

logical and geochemical characteristics of this ore deposit with the purpose of understanding the formation mechanism of rhodochrosite ores. The Daotuo ore deposit should owe its discovery to field mapping and comprehensive analysis of existing regional geological data. This deposit is characterized by high grade Mn, large thickness, and good succession and expansion. The major elements show low Al_2O_3 , TiO_2 , and Fe_2O_3 content, moderate P_2O_5 content, relatively high MnO and MgO content, and low Fe/Mn ratios. The trace elements of rhodochrosite ores show enrichment of Co, and the Mn-bearing black shale series show enrichment of Co and Mo. The REE values of rhodochrosite ores are characterized by relatively high total REE content, relatively moderate extent of REE enrichment compared with light REE and heavy REE, and obvious positive Ce anomalies, while the REE values of Mn-bearing black shale series show similar total REE content to PAAS, flat PAAS-normalized REE distribution patterns and no obvious Ce anomalies. The carbon isotopes of rhodochrosite ores display depletion of heavier isotopes, suggesting that organic carbon was involved in the formation of rhodochrosite. By analyzing the elemental and isotopic fingerprints preserved in rhodochrosite ores and Mn-bearing black shales, the authors hold that, although now preserved as Mn-carbonate minerals, these deposits were initially precipitated as oxides or hydroxides, which were reduced and converted to Mn carbonates in a diagenetic environment coupled with oxidation of organic matter.

Key words: geochemistry, Nanhua Period, Datangpo-type manganese ore deposit, geological characteristics, rare earth elements, carbon isotopes, formation mechanism, Daotuo area of Guizhou Province

自20世纪60年代初贵州省地质矿产局103地质大队在松桃县发现了“大塘坡式”锰矿床以来,运用“沿层找矿”先后发现和探明了松桃县杨立掌、举贤、大屋、黑水溪、西溪堡、杨家湾及万山长行坡、盆架山等锰矿床,但在松桃县道坨一带,多年来锰矿找矿工作无甚进展。为了延续矿权,2010年6月鹰泰集团有限公司出资,委托贵州省地质矿产局103地质大队在道坨地区开展地质工作。笔者带领的项目组通过1:10 000地质填图及区域地质资料综合分析后认为,道坨锰矿区应位于北侧将军山与南侧笔架山之间(其间隔约6 km)的内圈成锰盆地内。据此预测道坨矿区的深部赋存有蛭型隐伏聚锰盆地,并建议开展深部锰矿钻探。经出资方鹰泰集团有限公司认可后,于2010年9月初开钻(ZK001钻孔),12月14日终孔(孔深773.15 m),在全隐伏的南华系大塘坡组第一段内发现了锰矿体。该矿床明显表现出“构造控盆,盆控岩相,岩相控矿”的格局,具有品位高、厚度大、呈层性好、展布广的特点,资源潜力巨大,目前,其探明储量已达超大型锰矿床规模。对该矿床的研究和总结对于在中国寻找隐伏型超大型锰矿床具有重要意义。本文详述了道坨锰矿床的地质和地球化学特征,并对菱锰矿的形成机制进行了探讨,以期有助于该区及邻区锰矿地质找矿工作的新突破。

1 地质背景及矿床地质特征

1.1 矿区大地构造位置

道坨隐伏超大型锰矿床地处贵州省松桃县冷水乡道坨村及其外围一带,位于杨立掌锰矿床东北约12 km、黑水溪锰矿床南侧约5 km、大屋锰矿床北侧约9 km之处。该矿区的大地构造位置处于扬子陆块东南边缘(图1)。

新元古代期间,Rodinia超级大陆可能在地幔柱或超级地幔柱的作用下,通过大陆裂谷作用最终在825 Ma左右开始裂解(Li X H et al., 2003; Li Z X et al., 2003),形成了中国南方震旦系与晋宁-四堡造山不整合面之间的一套侧向延伸不连续、地层厚度和相变极大、底界面不等时的“楔状地层”。该“楔状地层”剖面序列从下至上由3个大的构造-地层单元,即裂谷基、裂谷体及裂谷盖组成:晋宁-四堡不整合面及其下伏变质杂岩地层为裂谷基;“楔状地层”构成了裂谷体;广泛分布于南华盆地的震旦系(陡山沱组)构成了裂谷盖(王剑等,2009)。松桃及毗邻的锰矿区属于扬子陆块东南缘西段湘桂次级盆地,在这些盆地的内部及周缘发生了大规模拉张裂陷作用,这些古裂陷成为锰质的聚集空间,恰好与现今

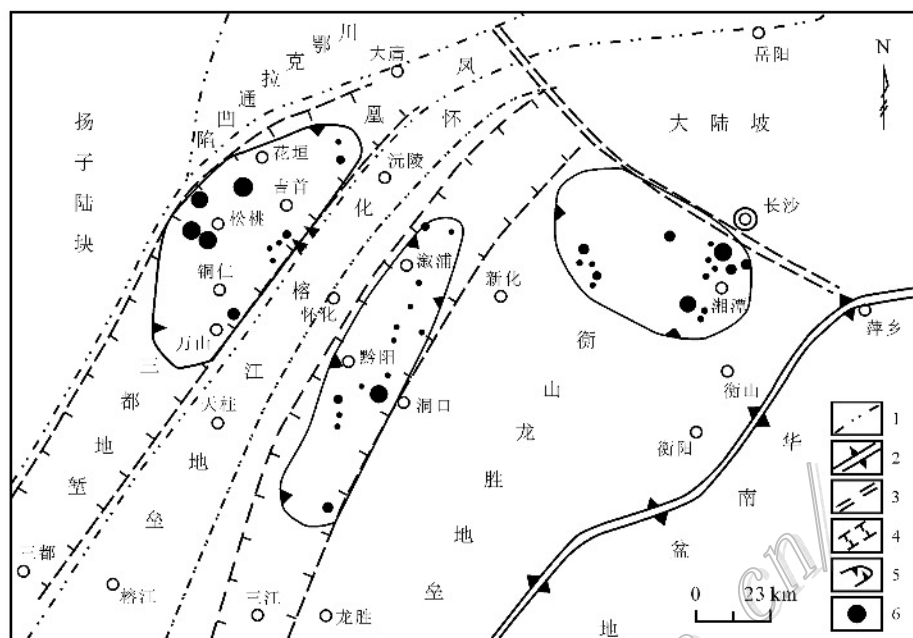


图1 南华纪早期湘黔桂沉积盆地构造位置略图(据周琦等, 2012)

1—构造单元界线; 2—碰撞边界; 3—诱发复活的基底断裂; 4—地堑; 5—成锰沉积盆地; 6—锰矿床(点)

Fig. 1 Sketch tectonic map of Hunan-Guizhou-Guangxi sedimentary basin at the early stage of Nanhua Period (after Zhou et al., 2012)

1—Tectonic unit boundary; 2—Collision boundary; 3—Induced basal fault; 4—Graben; 5—Sedimentary manganese basin; 6—Manganese ore deposit (spot)

黔东及湘、桂区域内众多锰矿床的分布相对应(图1)。

1.2 控矿因素

道坨矿区内的锰矿床表现出“构造控盆, 盆控岩相, 岩相控矿”的特点。锰矿床的产出受地层、构造、岩相的控制。

1.2.1 地层

区域内出露的地层有新元古界梵净山群及板溪群, 南华系铁丝坨组、大塘坡组、南沱组, 震旦系陡山沱组、留茶坡组, 寒武系九门冲组、变马冲组、杷榔组、清虚洞组及奥陶系等。南华系铁丝坨组和南沱组为2套冰川沉积物, 分别与国际上的 Marinoan 冰期和 Sturtian 冰期相对应(Zhang et al., 2003; Condon et al., 2005; Zhang et al., 2005; Macdonald et al., 2010)。南华系大塘坡组为南沱冰期与铁丝坨冰期之间的间冰期沉积物, 主要由灰色粉砂岩、灰色粉砂质页岩、黑色碳质页岩和块状、条带、气泡状菱锰矿以及少量凝灰质板岩、白云岩组成。黑色碳质页岩和块状、条带、气泡状菱锰矿中, 线状、星散状和结核状黄铁矿十分发育。锰矿床产于南华系大塘坡组第一段(Nh_1d^1), 俗称“含锰岩系”, 是区内菱锰矿

的赋矿层位。大塘坡组与其上、下2套冰碛岩之间都呈现出明显的渐变过度关系, 为整合接触。

含锰岩系在道坨矿区的地表未见出露, 根据钻孔资料, 该岩系由碳质页岩和菱锰矿等组成, 厚度为12.51~53.61 m, 由北至南有变厚的趋势, 锰矿体赋存于该含锰岩系的中-下部。ZK001 钻孔内的含锰岩系厚23.70 m(图2), 由上至下其岩性特征为:

上覆大塘坡组第二段(Nh_1d^2), 为灰色、深灰色层纹状粉砂质页岩。

⑦ 黑色碳质页岩, 厚16.91 m。

⑥ 黑色块状菱锰矿夹黑色厚0.27 m 碳质页岩, 见星点状黄铁矿, 厚1.70 m。

⑤ 黑色含锰碳质页岩, 见少量线状黄铁矿顺层分布, 厚0.98 m。

④ 黑色块状菱锰矿夹黑色厚0.27 m 碳质页岩, 见星点状黄铁矿, 厚2.75 m

③ 层间破碎带, 由黑色碳质页岩、泥岩、硅质岩组成, 见方解石细脉而呈花斑状, 表面具光滑碳质镜面, 厚0.15 m。

② 黑色、钢灰色条带状菱锰矿, 具金属光泽, 见



图2 道坨矿区 ZK001 钻孔含锰岩系岩(矿)芯分层简图

Fig. 2 Sketch image showing the division of Mn-bearing series for drill hole ZK001 in the Daotuo ore district

星点状黄铁矿, 厚 1.02 m。

① 黑色碳质页岩, 见星点状黄铁矿(少部分钻孔为黑色条带状菱锰矿与下伏岩性直接接触), 厚 0.19 m。

下伏铁丝垭组(Nh_1t), 为灰色薄-中层状含砾砂岩, 砾石较细小, 呈细粒状, 主要成分为石英、板岩等, 厚度大于 2.95 m。

在 ZK303 和 ZK005 钻孔的剖面中, 在⑥与⑦层之间见有浅灰色凝灰质板岩, 厚度分别为 0.34 m 及 1.46 m。

1.2.2 构造

道坨锰矿区位于梵净山变质核杂岩构造(穹状背斜)的东北侧, 区内的断裂构造及褶皱均较简单。

研究表明, 该矿区主要受冷水断裂及木耳断裂带的控制; 主要构造线呈 NE 向、NNE 向及 NEE 向展布。褶皱主要有道坨向斜, 其轴向为 EW 向转 NE 向, 北西翼地层倾向 SW, 倾角 3~15°, 南东翼地层倾向 NW, 倾角 5~19°, 局部略有变化, 属宽缓的较对称的向斜。

1.2.3 成锰盆地沉积相带特征

松桃及毗邻区域内的锰矿床均呈现出“构造控盆, 盆控岩相, 岩相控矿”的特点。道坨隐伏成锰盆地受冷水断裂带及木耳断裂带的控制。成锰盆地内的岩相及其组合具明显的分带性, 中心相由气泡状及块状构造的菱锰矿组成, 过渡相则变为块状、条带状菱锰矿, 边缘相为碳质页岩、含锰白云岩及含锰碳质页岩(图 3)。各相带的特征如下:

中心相 是成矿的中心区域, 位于 ZK310 一带, 相带长约 800~1200 m, 宽 200~600 m, 主要产出气泡状菱锰矿(俗称鱼眼睛矿)和块状菱锰矿及少量条带状菱锰矿, 具有品位高、矿层厚度大的特点。如 ZK310 钻孔, 矿层厚 12.52 m, 基本无夹石, $w(\text{Mn})$ 平均为 20.16%。研究表明, 该相带内层间断裂构造最为发育。因而, 周琦等(2008; 2012)认为, 这些气泡状锰矿石(图 4)可能是成锰期喷气作用及古天然气渗漏作用的产物; 笔者认为, 这些气泡内的暗色物质可能是残余的有机物质, 而气泡则可能是有机质降解过程中释放出气体的结果。这些问题都有待

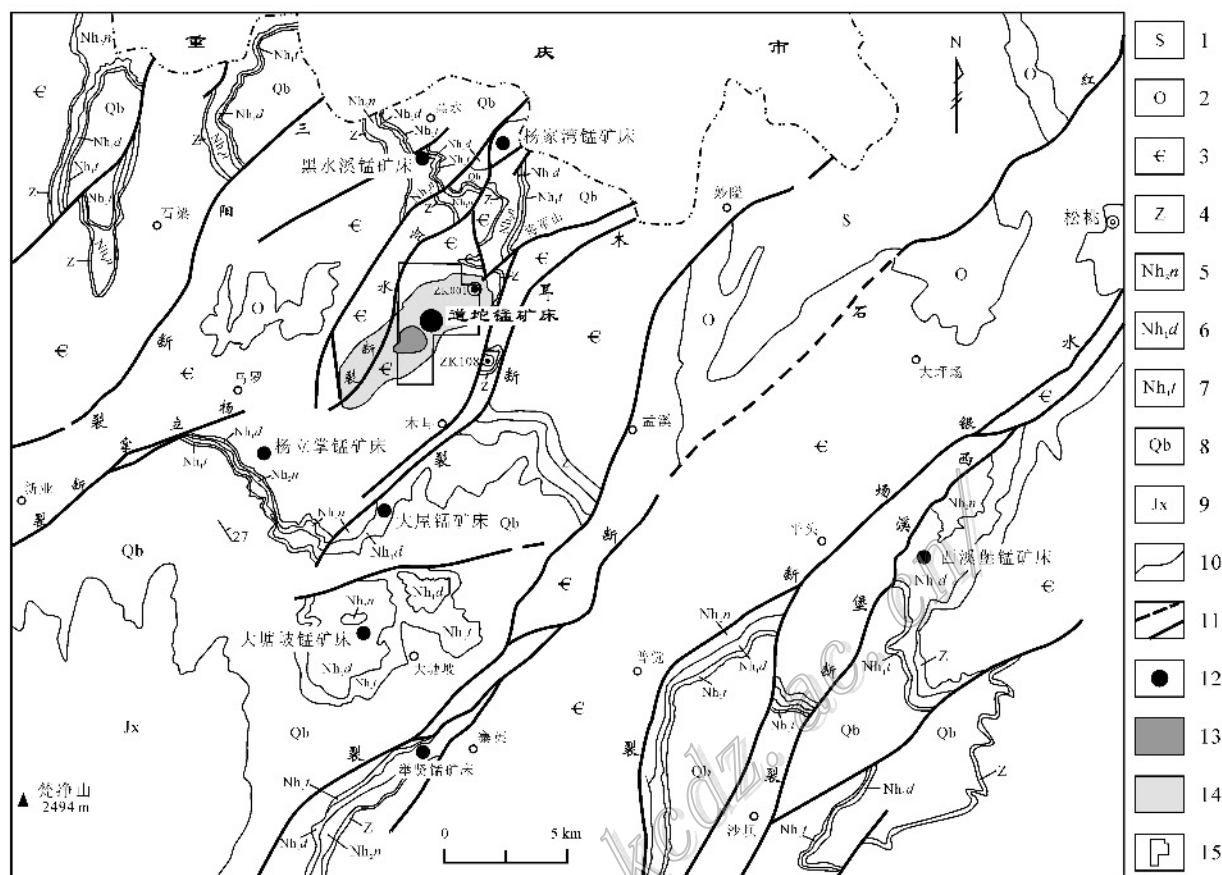


图3 道垵锰矿区区域地质简图及相带分布示意图

1—志留系; 2—奥陶系; 3—寒武系; 4—震旦系; 5—南华系(成冰系)南沱组; 6—南华系(成冰系)大塘坡组; 7—南华系(成冰系)铁丝垌组; 8—青白口系; 9—蓟县系; 10—地层界线; 11—断裂; 12—锰矿床; 13—中心相; 14—过渡相; 15—勘探区

Fig. 3 Sketch map showing regional geology of Deotuo area and sedimentary facies distribution in the ore district

1—Silurian; 2—Ordovician; 3—Cambrian; 4—Sinian; 5—Nantuo Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 6—Datangpo Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 7—Tieshaao Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 8—Qingbaikou System; 9—Jixian System; 10—Stratigraphic boundary; 11—Fault; 12—Manganese ore deposit; 13—Center facies; 14—Transitional facies; 15—Exploration area

进一步的研究予以验证。

过渡相 是成锰盆地内除喷气中心以外的主要成矿区域,其锰矿资源储量占成锰盆地总量的85%以上。该相带呈NE向展布,初步控制长约5000 m,宽约3000 m,是产出块状及条带状菱锰矿的相带。矿体具有从盆地边部往中心逐渐变厚、变好的特点,如边部的ZK903钻孔,矿体厚度仅为0.60 m, $w(\text{Mn})$ 为11.42%;向东1000 m的ZK303钻孔,矿体厚度增至5.65 m, $w(\text{Mn})$ 为17.03%。

边缘相 是成锰盆地的边缘地带,其含锰岩系的厚度为0~12.53 m(ZK501钻孔),岩性组合为含锰碳质页岩、含锰白云岩、碳质页岩,仅产出少量条带状菱锰矿,不具工业价值。

1.2.4 矿体形态

道垵锰矿床产于南华系大塘坡组第一段。矿体

呈层状、似层状、透镜状产出,长轴方向长约5500 m,宽约1300~3500 m,厚度为0.60~12.52 m,平均厚度4.56 m, $w(\text{Mn})$ 为10.00%~31.27%,平均为20.64%,矿体底板标高-170~-850 m,距地表最浅埋深约600 m。该矿床具有品位高、呈层性好、厚度大、展布广、岩性简单的特点。

已有的钻探资料表明,道垵向斜北西翼的锰矿体为NW走向,SW倾向,倾角3~15°,南东翼的地层为NE走向,NW倾向,倾角5~19°(图5)。

2 样品测试方法

本文对道垵锰矿区含锰层位中5件锰矿石样品和12件含锰黑色页岩样品进行了元素分析,并对其5件锰矿石样品的有机碳同位素和碳酸盐碳

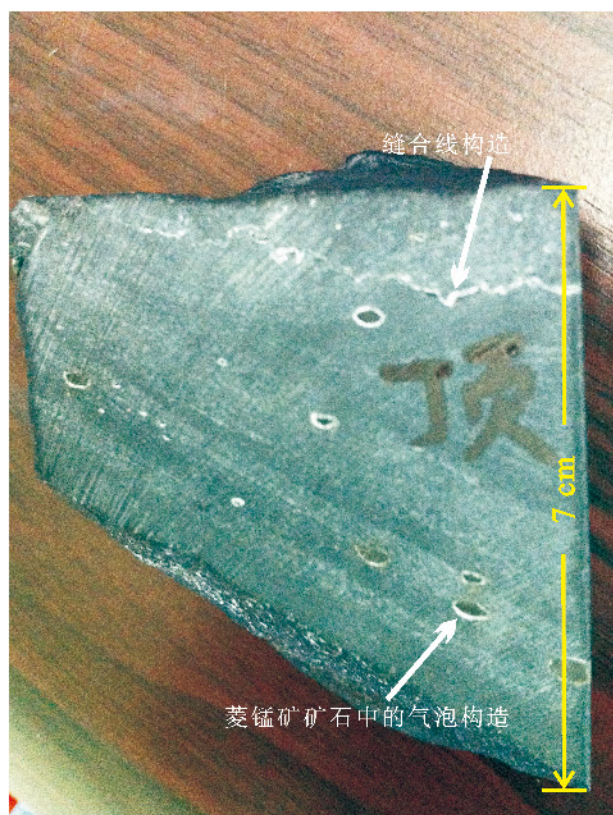


图4 道坨矿区 ZK310 钻孔孔深 1491 m 处气泡状菱锰矿及缝合线构造示意图

Fig. 4 Bubble-bearing rhodochrosite and suture structure in a Mn-carbonate ore sample from the depth of 1491 m of drill hole ZK310 at the Daotuo ore district

(无机碳)同位素进行了测试。这些测试样品与朱祥坤等(2013)报道的元素测试样品来自同一个钻孔(ZK105),因此,在描述主、微量元素特征及运用主、微量元素特征进行讨论时,将该文献内5件锰矿石样品的主、微量元素测试结果引入本文一并参与讨论。

2.1 主、微量元素测定

主、微量元素测定在国家地质实验测试中心完成。

主量元素测定 准确称取 30 mg 粉末样品置于 10 ml 石墨坩埚中,加入 130 mg(比例约为 1:4)无水偏硼酸锂,混匀。将坩埚置于 1000℃ 高温炉中熔融 15 min;取出坩埚,将熔融物倒入 5% 的王水中超声提取至完全溶解;将溶液移入 25 ml 比色管中,准确加入 1 mg/ml 的镉标准溶液 25 μ l,用 5% 的王水稀释至刻度,摇匀备用;应用 ICP-AES 进行测定。方法精密度 RSD 为 <2%~8%。

S 的测定 定量称取 0.100 g 样品,于高频感应炉的 O_2 流中加热燃烧,生成的 SO_2 由 O_2 载至红外线分析器中的测量室进行测定。

微量元素测定 定量称取 0.025 g 样品,置于封闭溶样器的 Teflon 内罐中,加入 HF 、 HNO_3 后装入钢套中,于 190℃ 条件下保温 48 h,取出冷却后,在电热板上蒸干,加入 HCl 再次封闭溶样 3 h,溶液转入洁净塑料瓶中,溶液使用 ICP-MS 测定,方法精密度 RSD 为 <10%。

2.2 碳同位素测试

碳酸盐碳(无机碳)同位素测试在中国科技大学地球和空间科学学院同位素实验室完成;有机碳同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成。

碳酸盐碳(无机碳)同位素测试 首先,碳酸盐岩样品用玛瑙研钵研磨至 200 目以下,在反应管中加入无水磷酸,于 50℃ 下反应 24 h;再利用真空系统收集反应释放的 CO_2 ;最后,运用 MAT 253 型气体同位素比值质谱仪测定所制备的 CO_2 的碳同位素组成。测试精度优于 $\pm 0.1\%$ 。

有机碳同位素测试 将样品磨碎至 200 目,用盐酸和氢氟酸(体积比 1:1)煮沸 30 min,除去样品中的碳酸盐和硅酸盐等无机矿物,然后用去离子水清洗 6 遍;重复以上步骤直至无机矿物完全除去。然后烘干样品,包装好待用。从上述经处理的样品中,称取适量(保证碳的含量为 1~2 mg)样品;将样品和氧化铜按照 1:30 的质量比放入反应管中,在 900℃、真空条件下加热 25~30 min,再利用真空系统收集反应释放的 CO_2 。最后,运用 MAT 253 型气体同位素比值质谱仪测定所制备的 CO_2 的碳同位素组成。测试精度优于 $\pm 0.2\%$ 。

3 测试结果

3.1 主、微量和稀土元素

道坨锰矿床锰矿石和含锰黑色页岩样品的主量元素、微量元素和稀土元素测试结果分别列于表 1、表 2 和表 3,微量元素和稀土元素的 PAAS 标准化配分模式图分别见图 6 和图 7。按照 $La/La^* = La_N / (3Pr - 2Nd)_N$ 、 $Ce/Ce^* = Ce_N / (2Pr - Nd)_N$ 、 $Eu/Eu^* = Eu_N / (0.67Sm_N + 0.33Tb_N)$ 、 $Y/Y^* = 2Y_N / (Dy + Ho)_N$ 来计算 La/La^* 、 Ce/Ce^* 、 Eu/Eu^* 、 Y/Y^* 参数,公式内下标的 N 是指后太古代澳大利亚平均页岩

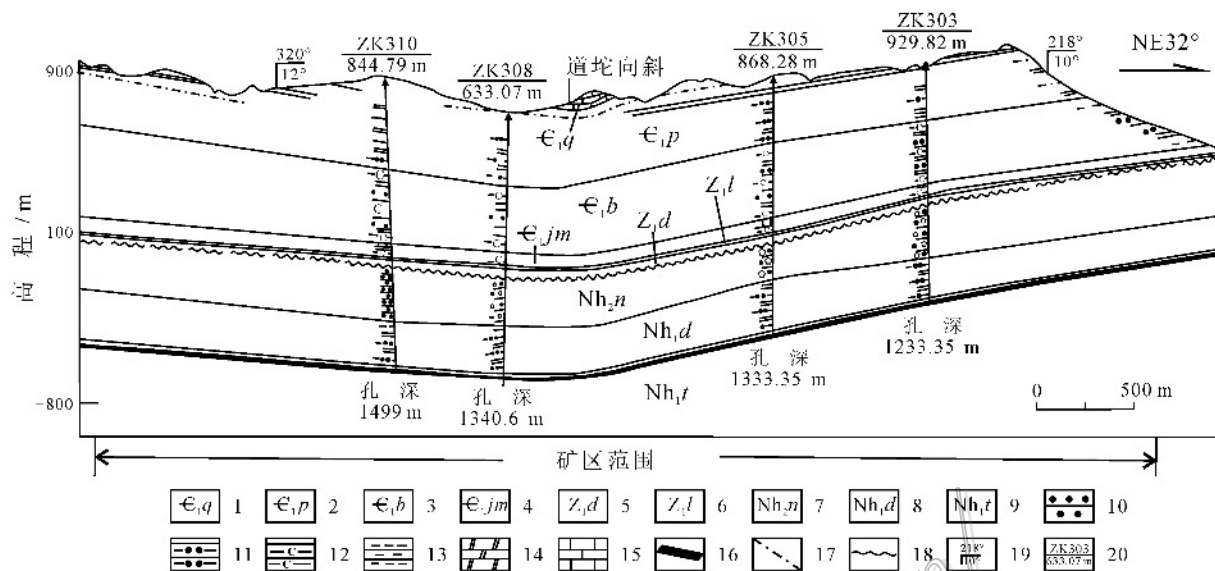


图5 道坨锰矿床3号勘探线剖面简图

1—下寒武统清虚洞组；2—下寒武统杷榔组；3—下寒武统变马冲组；4—下寒武统九门冲组；5—震旦系留茶坡组；6—震旦系陡山沱组；7—南华系(成冰系)南沱组；8—南华系(成冰系)大清坡组；9—南华系(成冰系)铁丝垅组；10—砂岩；11—粉砂质页岩；12—碳质页岩；13—黏土岩；14—白云岩；15—灰岩；16—粉砂岩；17—含锰层；18—不整合界线；19—地层产状；20—钻孔编号及标高

Fig. 5 Sketch geological section along No. 3 exploration line of the Datuo Mn deposit

1—Qingxudong Formation of Lower Cambrian; 2—Palang Formation of Lower Cambrian; 3—Bianmachong Formation of Lower Cambrian; 4—Jiumenchong Formation of Lower Cambrian; 5—Liuchapo Formation of Sinian; 6—Doushantuo Formation of Sinian; 7—Nantuo Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 8—Datangpo Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 9—Tiesi'ao Formation of Nanhua System (Cyrogenian); 10—Sandstone; 11—Silty shale; 12—Carbonaceous shale; 13—Claystone; 14—Dolomite; 15—Limestone; 16—Siltstone; 17—Mn-bearing layer; 18—Unconformity; 19—Attitude of stratum; 20—Serial number and elevation of drillhole

表1 道坨锰矿床锰矿石和黑色页岩的主量元素测试结果

Table 1 Major elements content of Mn-carbonate ores and black shales from the Datuo Mn deposit

样品号	测试对象	w(B)/%											
		SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TF ₂ O ₃	S	LOI
ZK105-1	含锰黑色页岩	61.15	0.58	2.03	4.15	1.25	0.69	0.09	17.36	0.60	5.02	2.80	7.38
ZK105-2	含锰黑色页岩	60.90	0.64	2.11	3.68	1.08	1.82	0.11	15.50	0.59	4.79	2.73	8.66
ZK105-3	含锰黑色页岩	61.80	0.33	2.21	4.08	1.05	0.42	0.11	17.14	0.57	4.56	2.61	7.10
ZK105-4	含锰黑色页岩	60.50	0.49	1.99	4.23	1.17	0.67	0.11	17.40	0.60	5.29	2.90	7.56
ZK105-5	含锰黑色页岩	60.30	0.37	2.51	3.45	0.95	0.55	0.10	15.50	0.59	5.72	3.79	8.33
ZK105-6	含锰黑色页岩	62.30	0.39	2.34	3.74	0.99	0.71	0.10	16.10	0.59	4.29	2.65	8.00
ZK105-7	锰矿石	26.10	7.78	0.69	1.65	3.65	23.30	0.28	6.63	0.19	2.50	0.67	24.50
ZK105-8	凝灰质页岩	61.40	0.33	0.98	6.90	1.19	0.12	0.12	24.30	0.27	0.73	0.26	3.82
ZK105-9	富锰黑色页岩	49.50	7.40	0.63	2.50	2.33	11.50	0.14	8.72	0.17	1.80	0.57	15.60
ZK105-10	含锰黑色页岩	59.60	0.30	2.10	4.18	1.16	0.37	0.08	17.40	0.59	4.55	2.41	6.98
ZK105-11	含锰黑色页岩	65.90	0.34	2.02	3.38	0.83	0.34	0.08	14.10	0.57	3.98	2.42	7.02
ZK105-12	锰矿石	13.60	13.70	0.20	0.59	4.71	26.40	0.47	2.08	0.12	2.19	0.83	32.00
ZK105-13	锰矿石	9.70	6.69	0.36	0.24	4.44	36.70	0.20	1.16	0.08	1.80	0.32	35.10
ZK105-14	锰矿石	15.30	11.00	0.37	1.47	2.86	27.90	0.54	5.11	0.25	3.25	1.68	29.50
ZK105-15	锰矿石	15.80	7.19	0.42	0.51	4.07	32.30	0.28	2.08	0.15	2.27	0.66	32.20
ZK105-16	锰矿石	9.12	7.49	0.42	0.45	4.36	36.20	0.28	1.84	0.17	1.92	0.29	34.90
ZK105-17	锰矿石	8.76	8.27	0.25	1.15	3.52	30.80	0.25	3.85	0.28	5.97	3.75	31.10
ZK105-18	含锰黑色页岩	62.40	0.89	2.14	3.53	0.96	1.19	0.13	14.89	0.59	4.69	2.89	7.93
ZK105-19	锰矿石	19.30	8.51	0.53	1.38	2.63	27.80	0.38	5.01	0.32	3.65	1.62	28.10
ZK105-20	锰矿石	16.70	8.89	0.49	1.70	2.75	26.10	0.40	5.96	0.42	5.32	3.09	27.80
ZK105-21	含锰黑色页岩	59.70	0.72	1.88	3.78	1.14	0.24	0.10	15.20	0.58	6.65	4.59	9.14

注: ZK105-7、ZK105-12、ZK105-13、ZK105-15、ZK105-16 号样品的数据引自朱祥坤等(2013)。

表2 道坨锰矿床锰矿石和黑色页岩的微量元素测试结果

Table 2 Trace elements content of Mn-carbonate ores and black shales from the Datuo Mn deposit

样品号	测试对象	$w(B)/10^{-6}$													
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Ba	Pb	Th	U	Zr
ZK105-1	含锰黑色页岩	110	42.9	20.7	40.4	62.2	105	162	99.1	7.76	726	31.4	18.9	3.09	197
ZK105-2	含锰黑色页岩	117	45.2	24.5	49.3	73.1	118	137	93	10	616	28.4	14.9	3.21	210
ZK105-3	含锰黑色页岩	124	43.2	21.5	44.1	64.8	118	174	98.5	9.51	739	27.5	19.2	3.09	214
ZK105-4	含锰黑色页岩	103	44	19.7	38	57.7	99.5	164	102	6.58	731	33.7	18.5	3.06	211
ZK105-5	含锰黑色页岩	140	42.6	39	64	101	110	149	99.9	21.7	641	36.1	16.3	2.98	203
ZK105-6	含锰黑色页岩	142	42.4	38.7	63	90.4	111	158	99.7	29.5	651	29.2	17.3	3.5	211
ZK105-7	锰矿石	39.3	19.6	21.5	16.8	10.2	89.5	64.4	230	0.72	457	3.36	6.54	1.87	83
ZK105-8	凝灰质页岩	19.5	0.31	2.07	3.17	3.4	34	253	62.5	1.37	1281	3.54	23	4.41	291
ZK105-9	富锰黑色页岩	26.2	6.33	14.5	8.81	11.1	32.5	99.9	168	0.64	563	9.72	9.84	2.11	114
ZK105-10	含锰黑色页岩	126	42.3	19.8	40.1	60.8	108	173	100	10.3	750	28.3	20.1	3.34	205
ZK105-11	含锰黑色页岩	130	40.2	39.1	64.5	82.8	65.9	143	86.8	33.5	690	34.5	14.8	3.06	196
ZK105-12	锰矿石	20.7	8.14	16.3	8.73	21.1	33.5	24.7	419	0.47	198	2.22	2.89	0.67	146
ZK105-13	锰矿石	3.99	3.85	15.5	9.48	5.33	60.7	7.97	266	0.18	182	0.12	1.12	0.29	21.1
ZK105-14	锰矿石	36.4	15.1	35.3	14.1	25.4	58.7	56.4	337	0.08	440	6.78	5.92	1.17	95.3
ZK105-15	锰矿石	10.3	4.3	24.3	10.5	10.6	17.5	18.2	256	0.09	214	1.01	2.2	0.48	34.4
ZK105-16	锰矿石	8.96	3.96	11.8	6.35	5.67	35.5	16.4	299	-	211	0.14	1.99	0.49	30.6
ZK105-17	锰矿石	41.4	25.8	71.1	70.1	82.3	50.7	42.8	286	0.12	386	11.8	3.82	0.98	59.7
ZK105-18	含锰黑色页岩	182	40.5	38.8	69.8	92.3	126	142	100	22.1	860	17.8	13.4	2.88	204
ZK105-19	锰矿石	54.6	19.1	83.3	30.4	40.7	46.3	52.6	278	0.35	431	7.33	5.92	1.11	82.4
ZK105-20	锰矿石	68.3	19.4	80	39.7	69.6	48	67.3	287	0.17	500	18.9	6.02	1.3	95.5
ZK105-21	含锰黑色页岩	173	44.8	46.9	100	115	111	146	84.2	36.2	906	32	14.8	2.84	192

注: ZK105-7、ZK105-12、ZK105-13、ZK105-15、ZK105-16 号样品的数据引自朱祥坤等(2013)。

表3 道坨锰矿床锰矿石和黑色页岩的稀土元素测试结果

Table 3 Rare earth elements content of Mn-carbonate ores and black shales from the Datuo Mn deposit

样品号	$w(B)/10^{-6}$																La/La*	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Y/Y*
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE				
ZK105-1	45.4	92.9	10.3	40.2	7.13	1.33	5.57	0.99	5.91	32.1	1.27	3.53	0.61	3.88	0.57	251.69	1.05	1.02	0.96	0.93
ZK105-2	35.5	75.4	7.52	27.4	5.04	0.9	4.15	0.75	4.56	28.1	1.05	2.93	0.5	2.94	0.46	197.20	0.99	1.06	0.90	1.02
ZK105-3	48.6	95.4	11	42.6	7.95	1.36	6.2	1.06	5.88	35	1.29	3.76	0.64	4	0.6	265.34	1.04	0.97	0.89	1.01
ZK105-4	48	97.5	10.3	38.8	7.18	1.45	5.52	0.95	5.54	31.4	1.2	3.41	0.58	3.57	0.54	255.94	1.04	1.03	1.06	0.97
ZK105-5	35.9	76.3	8.68	33.1	6.4	1.08	5.06	0.88	5.06	29.9	1.12	3.2	0.54	3.33	0.53	211.08	0.94	0.97	0.87	1.00
ZK105-6	41.4	88.2	9.3	34.3	6.49	1.16	5.11	0.89	5.15	31.1	1.18	3.53	0.58	3.7	0.59	232.68	0.95	1.01	0.92	1.01
ZK105-7	43.6	106	10.1	38	8.84	1.84	8.69	1.44	7.45	37.4	1.45	3.84	0.59	3.58	0.55	273.37	0.96	1.14	1.01	0.91
ZK105-8	40.5	68.6	8.38	29.9	5.61	0.71	4.09	0.68	4.03	22.8	0.91	2.69	0.48	3.14	0.49	193.01	0.98	0.85	0.68	0.95
ZK105-9	38.5	79.7	8.15	30.3	5.99	1.17	6.1	1.06	5.9	31.9	1.18	3.35	0.55	3.24	0.49	217.58	1.03	1.05	0.92	0.96
ZK105-10	49.2	95.9	10.9	41	7.66	1.4	6.16	1.07	6.07	34.7	1.31	3.79	0.64	3.93	0.6	264.33	1.00	0.96	0.94	0.98
ZK105-11	34.8	72.3	8.18	32.7	5.83	0.75	4.53	0.84	5.15	32	1.17	3.5	0.59	3.5	0.51	206.35	1.07	1.02	0.65	1.04
ZK105-12	20.2	58.2	5.69	25	5.31	1.67	5.63	0.92	5.28	36.2	1.19	3.37	0.56	3.13	0.43	172.78	1.15	1.33	1.50	1.15
ZK105-13	18.2	49	4.36	18.1	4.05	0.92	4.31	0.75	4.3	23.3	0.91	2.44	0.4	2.12	0.29	133.45	1.15	1.36	1.05	0.94
ZK105-14	38	88.2	9.16	39	7.88	1.85	7.66	1.19	6.77	40.9	1.45	4.04	0.64	3.68	0.52	230.94	1.23	1.20	1.17	1.04
ZK105-15	18.2	53.4	4.61	19.7	4	0.98	3.98	0.67	3.71	20.1	0.8	2.34	0.36	2.02	0.27	135.14	1.18	1.45	1.18	0.93
ZK105-16	21.6	59	5.09	21.1	4.39	1.24	4.49	0.76	4.29	22.5	0.88	2.51	0.41	2.28	0.31	150.85	1.17	1.40	1.34	0.92
ZK105-17	38.6	96.9	9.06	36.7	9.24	1.84	9.6	1.71	9.23	47	1.85	4.99	0.79	4.54	0.67	272.72	1.11	1.26	0.92	0.91
ZK105-18	29.6	66.1	7.19	27.9	5.16	0.76	4.09	0.7	4.07	24.1	0.92	2.83	0.48	3.11	0.49	177.50	0.97	1.03	0.76	0.99
ZK105-19	41.3	101	9.18	36.8	6.94	1.77	6.58	1.04	5.89	30.6	1.17	3.36	0.54	3.04	0.42	249.63	1.14	1.28	1.28	0.93
ZK105-20	41.8	103	9.57	38.8	7.53	1.95	7.46	1.18	6.6	34.7	1.35	3.91	0.65	3.59	0.53	262.62	1.14	1.26	1.28	0.93
ZK105-21	40.6	79	8.97	35.4	7.01	1.06	6.19	1.02	5.97	32.1	1.21	3.56	0.59	3.62	0.56	226.86	1.11	1.01	0.77	0.95

注: ZK105-7、ZK105-12、ZK105-13、ZK105-15、ZK105-16 号样品的数据引自朱祥坤等(2013)。样品岩性参见表2。

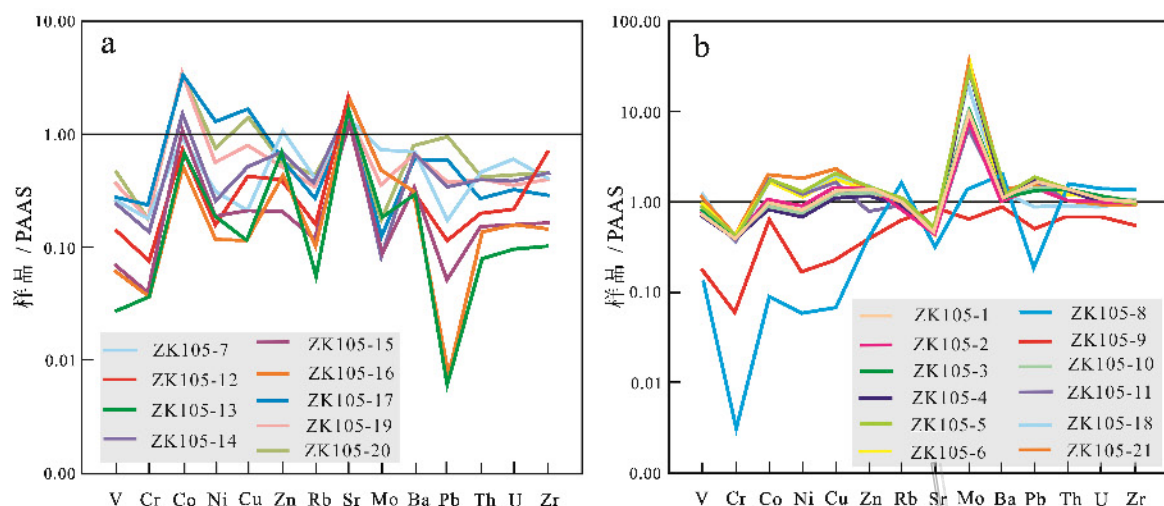


图 6 道坨锰矿床锰矿石(a)和黑色页岩(b)微量元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 6 PAAS-normalized trace elements patterns of Mn-carbonate ores (a) and Mn-bearing black shales (b) from the Datuo Mn deposit

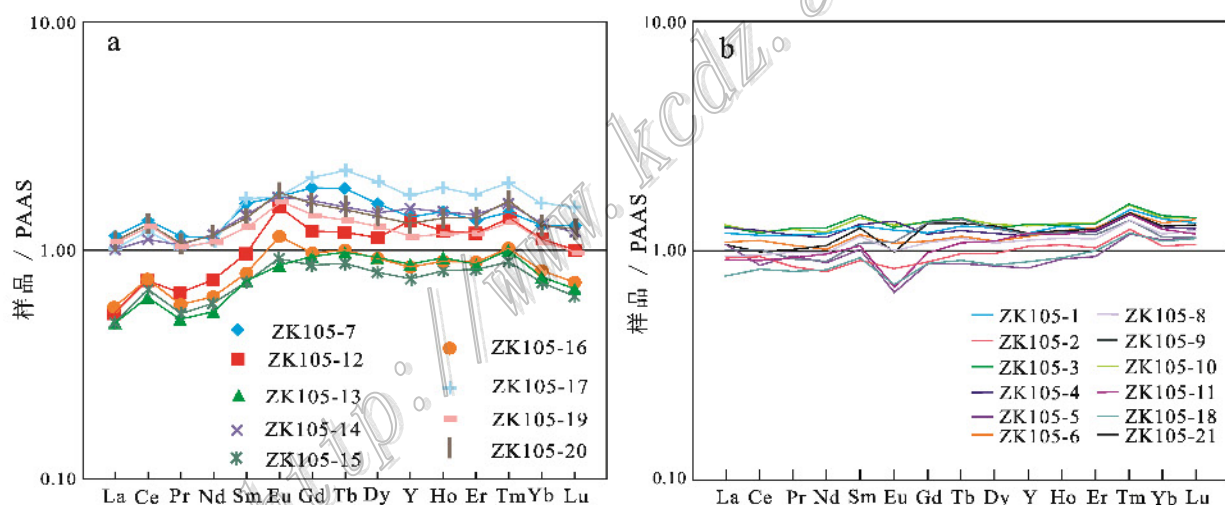


图 7 道坨锰矿床锰矿石(a)和黑色页岩(b)稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 7 PAAS-normalized rare earth elements patterns of Mn-carbonate ores (a) and Mn-bearing black shales (b) from the Datuo Mn deposit

(PAAS)标准化后的值。

锰矿石样品主量元素测试结果显示: $w(\text{MnO})$ 为 23.30%~36.70%, 平均值为 29.70%; $w(\text{SiO}_2)$ 为 8.76%~26.10%, 平均值为 14.90%; $w(\text{CaO})$ 为 6.69%~13.70%, 平均值为 8.83%; $w(\text{Na}_2\text{O})$ 为 0.20%~0.69%, 平均值为 0.41%; $w(\text{K}_2\text{O})$ 为 0.24%~1.70%, 平均值为 1.02%; $w(\text{MgO})$ 为 2.63%~4.71%, 平均值为 3.75%; $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.20%~0.54%, 平均值为 0.34%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为

1.16%~6.63%, 平均值为 3.75%; $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.08%~0.42%, 平均值为 0.22%; $w(\text{TF}_2\text{O}_3)$ 为 1.80%~5.97%, 平均值为 3.21%; $w(\text{S})$ 为 0.29%~3.75%, 平均值为 1.43%; LOI 值为 24.50%~35.10%, 平均值为 30.60%; Fe/Mn 比值为 0.07~0.15, 平均值为 0.09。

含锰建造中含锰黑色页岩主量元素测试结果显示: $w(\text{MnO})$ 为 0.12%~11.50%, 平均值为 1.55%; $w(\text{SiO}_2)$ 为 49.5%~65.90%, 平均值为

60.50%; $w(\text{CaO})$ 为 0.30% ~ 7.40%, 平均值为 1.07%; $w(\text{Na}_2\text{O})$ 为 0.63% ~ 2.51%, 平均值为 1.91%; $w(\text{K}_2\text{O})$ 为 2.50% ~ 6.90%, 平均值为 3.97%; $w(\text{MgO})$ 为 0.83% ~ 2.33%, 平均值为 1.18%; $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.08% ~ 0.14%, 平均值为 0.11%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 8.72% ~ 24.30%, 平均值为 16.10%; $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.17% ~ 0.60%, 平均值为 0.53%; $w(\text{TF}_2\text{O}_3)$ 为 0.73% ~ 6.65%, 平均值为 4.34%; $w(\text{S})$ 为 0.26% ~ 4.59%, 平均值为 2.55%; LOI 值为 3.82% ~ 15.60%, 平均值为 8.13%。

锰矿石样品微量元素测试结果显示: $w(\text{V})$ 为 $(3.99 \sim 68.3) \times 10^{-6}$, 平均值为 31.6×10^{-6} ; $w(\text{Cr})$ 为 $(3.85 \sim 25.8) \times 10^{-6}$, 平均值为 13.3×10^{-6} ; $w(\text{Co})$ 为 $(11.8 \sim 83.3) \times 10^{-6}$, 平均值为 39.9×10^{-6} ; $w(\text{Ni})$ 为 $(6.35 \sim 70.1) \times 10^{-6}$, 平均值为 22.9×10^{-6} ; $w(\text{Sr})$ 为 $(230 \sim 419) \times 10^{-6}$, 平均值为 295×10^{-6} ; $w(\text{Mo})$ 为 $(0.08 \sim 0.72) \times 10^{-6}$, 平均值为 0.27×10^{-6} ; $w(\text{Th})$ 为 $(1.12 \sim 6.54) \times 10^{-6}$, 平均值为 4.05×10^{-6} ; $w(\text{U})$ 为 $(0.29 \sim 1.87) \times 10^{-6}$, 平均值为 0.93×10^{-6} 。

含锰黑色页岩样品微量元素测试结果显示: $w(\text{V})$ 为 $(19.5 \sim 182) \times 10^{-6}$, 平均值为 116×10^{-6} ; $w(\text{Cr})$ 为 $(0.31 \sim 45.2) \times 10^{-6}$, 平均值为 36.2×10^{-6} ; $w(\text{Co})$ 为 $(2.07 \sim 46.9) \times 10^{-6}$, 平均值为 27.1×10^{-6} ; $w(\text{Ni})$ 为 $(3.17 \sim 100) \times 10^{-6}$, 平均值为 48.8×10^{-6} ; $w(\text{Sr})$ 为 $(62.5 \sim 168) \times 10^{-6}$, 平均值为 99.5×10^{-6} ; $w(\text{Mo})$ 为 $(0.64 \sim 36.2) \times 10^{-6}$, 平均值为 15.8×10^{-6} ; $w(\text{Th})$ 为 $(9.84 \sim 23.0) \times 10^{-6}$, 平均值为 16.8×10^{-6} ; $w(\text{U})$ 为 $(2.11 \sim 4.41) \times 10^{-6}$, 平均值为 3.13×10^{-6} 。

锰矿石样品的 Th/U 比值为 3.50 ~ 5.33, 平均值为 4.36, 接近大陆地壳的平均值(3.8); V/Cr 比值为 1.04 ~ 3.52, 平均值为 2.29; $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ 比值为 0.30 ~ 0.72, 平均值为 0.57。含锰黑色页岩样品的 Th/U 比值为 4.64 ~ 6.21, 平均值为 5.34; V/Cr 比值为 2.34 ~ 4.49, 平均值为 3.25; $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ 比值为 0.63 ~ 0.86, 平均值为 0.72。

锰矿石样品的微量元素相对于 PAAS 表现出明显的 Co 富集, 而 V、Cr、Ni、Mo、Cu、Zn、Rb、Sr、Ba、Pb、Th、U、Zr 等元素则相对亏损(图 6a)。含锰黑色页岩样品的微量元素相对于 PAAS 表现出明显的 Co、Mo

富集, 除 2 个含凝灰质页岩样品(ZK105-8 和 ZK105-9)之外, 其余样品则具有与 PAAS 相近的 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Ba、Pb、Th、U、Zr 含量(图 6b)。

道坨矿区锰矿石样品的稀土元素总量为 $(133.45 \sim 273.37) \times 10^{-6}$, 平均值为 211.23×10^{-6} ; 含锰黑色页岩样品的稀土元素总量为 $(177.5 \sim 265.34) \times 10^{-6}$, 平均值为 224.96×10^{-6} 。锰矿石样品的 PAAS 标准化稀土元素配分模式图具有以下 3 个明显的特征(图 7a): ① 稀土元素总量大, 接近或者高于 PAAS, 明显高于南非元古代 Kalahari 锰矿田的锰碳酸盐(图 8a)和华南新元古代晚期的盖帽碳酸盐(图 8b); ② 中稀土元素相对于轻、重稀土元素呈现出一定程度的富集, 其配分模式明显有别于现代海水(图 8c); ③ 其配分模式与现代海底铁锰结壳相似(图 8d), 具有明显的 Ce 正异常而无明显的 Y 异常。含锰黑色页岩样品的稀土元素配分模式呈现出以下特点: ① 稀土元素总量与 PAAS 接近; ② 其配分曲线较为平坦, 且较为一致; ③ 与锰矿石样品不同的是, 其所有样品均无 Ce 正异常, 但具有明显的 Eu 负异常(图 7b)。

3.2 碳同位素

本次测试样品的有机碳碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$)为 $-33.5\text{‰} \sim -31.7\text{‰}$, 平均值为 -32.9‰ ; 碳酸盐碳(无机碳)同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}$)为 $-9.16\text{‰} \sim -7.05\text{‰}$, 平均值为 -8.53‰ (表 4), 与前人测试的华南扬子地区其他一些典型大塘坡式锰矿床中锰矿石的无机碳碳同位素数据(Tang et al., 1999; Fan et al., 1999; 周琦, 2008)相一致, 显示出富集碳的轻同位素的特征。

由图 9 可见, 道坨矿区锰矿石的有机碳碳同位素组成与已报导的有机物质的碳同位素组成相一致, 其碳酸盐碳(无机碳)同位素组成相对于大气或海水中的 CO_2 、海相沉积碳酸盐、海水中的 HCO_3^- 以及大理岩等常见的无机碳储库的碳同位素组成, 明显富集碳的轻同位素, 但是, 相对于有机物质, 则富集碳的重同位素。

4 成因探讨

锰碳酸盐有 2 种形成机制: ① 在较还原性水体中, 由 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合而沉淀形成锰碳酸盐矿物; ② 在氧化-还原分层的水体中, Mn^{2+} 在表层氧

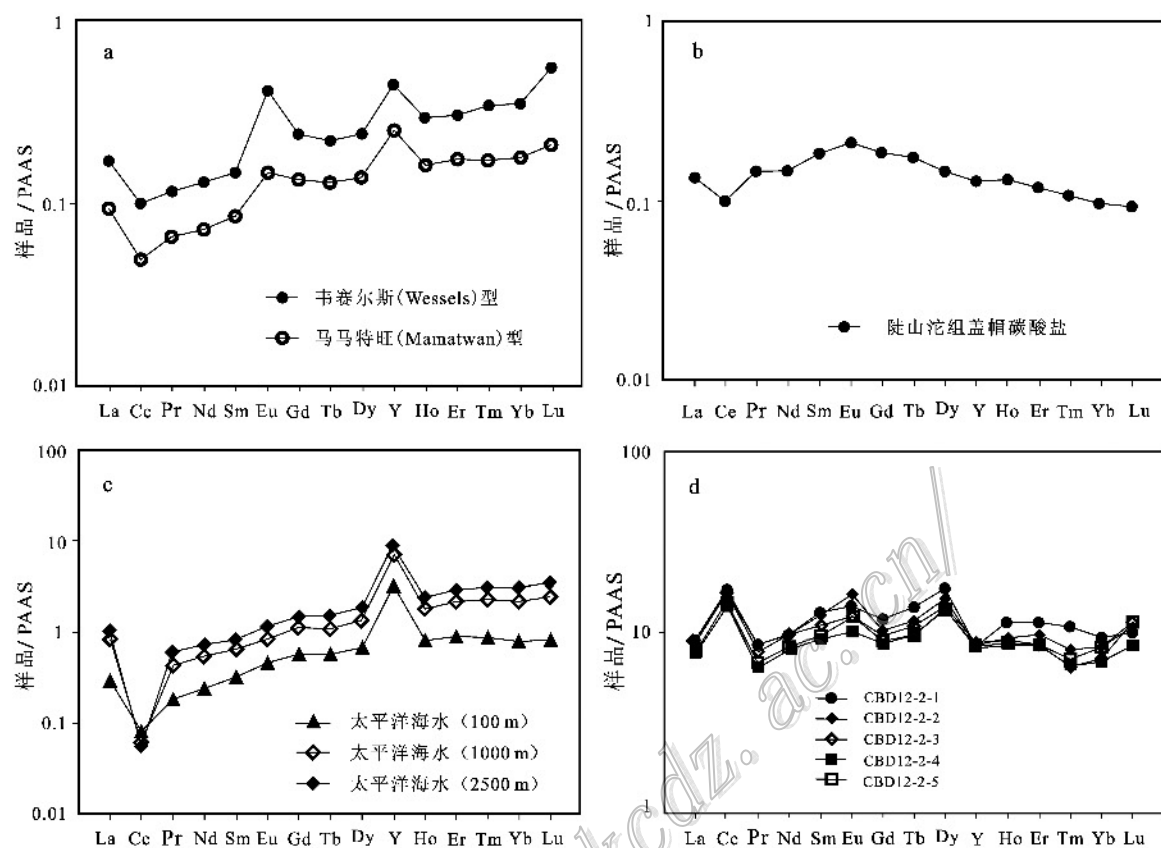


图 8 部分参考物质的稀土元素 PAAS 标准化分配模式图

a. 南非元古代 Kalahari 锰矿田的锰碳酸盐(据 Chetty et al., 2011); b. 中国华南震旦纪陡山沱组盖帽碳酸盐(据闫斌, 2011); c. 太平洋不同深度的海水(据 Albio et al., 1998); d. 太平洋底富钴铁锰结壳(据蔡毅华, 2002)

Fig. 8 PAAS-normalized REE patterns of some reference materials

a. Manganese carbonate of Paleoproterozoic Kalahari manganese ore field, South Africa (after Chetty et al., 2011); b. Cap carbonate of Sinian Doushantuo Formation, South China (after Yan, 2011); c. Pacific seawater at different water depth (after Albio et al., 1998); d. Co-rich crusts in the Pacific seafloor (after Cai, 2002)

表 4 道坨矿床锰矿石样品有机碳碳同位素和碳酸盐碳同位素测试结果

Table 4 Organic carbon isotope and carbonate carbon isotope analytical results for Mn-carbonate ores from the Datuo Mn deposit

样品号	岩性	$\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}/\text{‰}$
ZK105-7	锰矿石	-31.7	-7.05
ZK105-13	锰矿石	-33.2	-8.99
ZK105-14	锰矿石	-32.6	-8.38
ZK105-16	锰矿石	-33.3	-9.14
ZK105-16*	锰矿石	-33.3	-9.16
ZK105-18	富锰黑色页岩	-33.5	-8.46

注: ZK105-16* 为 ZK105-16 号样品的重复测试结果。

化性水体中以氧化物或氢氧化物的形式沉淀, 沉淀后被埋在富含有机物质的沉积物中, 在成岩过程中

锰的氧化物或氢氧化物可与有机物质相互作用, 锰的氧化物或氢氧化物被还原而释放的 Mn^{2+} 与有机物质被氧化而释放的 CO_3^{2-} 相结合, 形成了锰碳酸盐 (Calvert et al., 1993; 1996; Huckriede et al., 1996; Roy, 2006; 张飞飞等, 2013a; 2013b; 2013c; 朱祥坤等, 2013)。这 2 种不同成因的锰碳酸盐在微量元素和碳同位素特征方面存在着明显的差异, 同时, 也代表了 2 种不同的沉积环境。张飞飞等 (2013a; 2013b; 2013c) 和朱祥坤等 (2013) 在对华南南华纪大塘坡式锰矿床的沉淀形式进行研究时指出, “大塘坡式” 锰矿床中的锰是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀的, 现今所见到的锰碳酸盐是缺氧成岩环境中矿物相转化的结果。

一般而言, 碳酸盐在沉淀过程中继承了沉积水

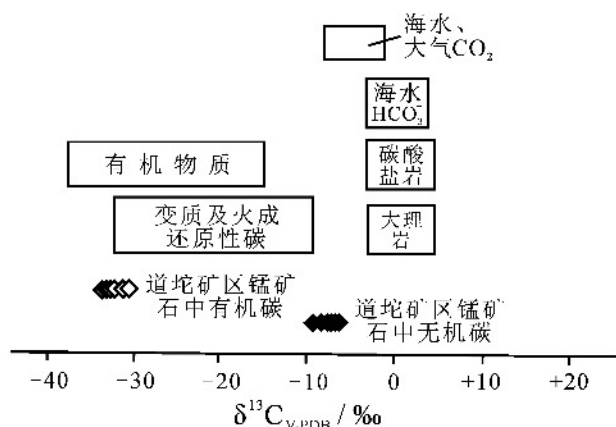


图9 自然界中几种主要碳库(陈骏等, 2004; 韩吟文等, 2008)及道坨矿区锰矿石有机碳和无机碳同位素组成的分布特征

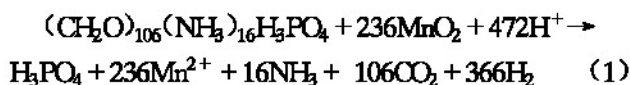
Fig. 9 Carbon isotope distributions of some major carbon reservoirs (after Chen et al., 2004; Han et al., 2008) and organic and inorganic carbon isotope compositions for Mn-carbonate ores from the Datuo Mn deposit

体的元素地球化学特征,尤其是微量元素和稀土元素特征(Bolhar et al., 2004; 2007; Frimmel, 2009; Zhao et al., 2009; Sawaki et al., 2010a; 2010b)。因此,碳酸盐矿物具有与沉积水体相似的微量元素和稀土元素特征;但是,通过锰的氧化物或氢氧化物在成岩过程中转化而形成的锰碳酸盐,则有着与典型海相沉积碳酸盐截然不同的微量元素特征。研究表明,锰的氧化物和氢氧化物对微量元素具有强烈的吸附作用,导致其含有较高的微量元素(例如Co和Mo)和稀土元素总量,通常比碳酸盐高出1~2个数量级(Surya Prakash et al., 2012)。此外,与典型的海相沉积碳酸盐具有Ce负异常不同的是,锰的氧化物或氢氧化物具有明显的Ce正异常。Ce是变价元素,有+3和+4两种价态,通常在氧化条件下,Ce³⁺氧化成Ce⁴⁺而发生沉淀或被水体中的颗粒物吸附,导致水体具有明显的Ce负异常。锰的氧化物或氢氧化物具有很强的催化Ce³⁺氧化成Ce⁴⁺的能力,并且,锰的氧化物或氢氧化物表面的特殊结构使其对Ce⁴⁺具有强烈的吸附能力,导致锰的氧化物或氢氧化物具有明显的Ce正异常(Koppi et al., 1996; Takahashi et al., 2007; Ohnuki et al., 2008; Feng, 2010; Surya Prakash et al., 2012)。

除了微量元素地球化学特征之外,上述2种不同成因的锰碳酸盐矿物在碳同位素组成方面也存在

着显著差异。在较还原环境下,Mn²⁺与CO₃²⁻直接结合而沉淀形成的锰碳酸盐矿物,继承了海水中无机碳库的同位素组成;而通过沉淀和转化机制形成的锰碳酸盐矿物,其碳同位素组成则同时受无机碳库和有机碳库的同位素组成的影响。下文将应用锰矿石和含锰黑色页岩样品的微量元素、稀土元素和碳同位素地球化学特征对锰矿石的形成机制进行制约。

朱祥坤等(2013)在研究了道坨矿区锰矿石样品的微量元素和稀土元素特征后指出,该矿床中的锰是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀的,现今所见到的锰碳酸盐是在缺氧成岩环境中转化而成。本文所示的微量元素和稀土元素地球化学特征可进一步为这一观点提供支撑。首先,锰矿石样品的稀土元素总量较高,高于或接近于PAAS,明显高于相近时代的海相沉积碳酸盐(震旦纪陡山沱组盖帽碳酸盐)(图8b)(闫斌, 2011),以及在较还原条件下由Mn²⁺与CO₃²⁻结合直接形成的菱锰矿(如Kalahari锰矿田)(图8a)(Chetty et al., 2011);含锰黑色页岩样品的稀土元素总量整体上与PAAS接近。其次,锰矿石样品的稀土元素配分模式明显有别于现代海水(图8c)和典型的海相沉积碳酸盐(图8b),类似于现代海底锰结核或结壳(图8d),呈现出轻微的轻、重稀土元素亏损而中稀土元素富集的“帽式”配分模式;含锰黑色页岩样品的稀土元素PAAS标准化配分模式比较平坦(图7b),表明锰矿石样品稀土元素配分模式的“不平坦”是由含锰矿物造成的。此外,在锰矿石样品的稀土元素PAAS标准化配分模式图上呈现出明显的Ce正异常,而含锰黑色页岩样品则无明显的Ce正异常,说明Ce正异常是由含锰矿物引起的,而具有Ce正异常是锰的氧化物或氢氧化物最典型的特征之一。因此,锰矿石样品和含锰黑色页岩样品的稀土元素特征表明,锰矿石中的锰应该是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀的,锰的氧化物或氢氧化物沉淀之后被掩埋在缺氧带之下,在缺氧的成岩环境中与有机物质相互作用,锰的氧化物或氢氧化物被还原释放出Mn²⁺,而有机物质被氧化释放出大量CO₃²⁻,Mn²⁺与CO₃²⁻在深部沉淀物表面结合而沉淀形成了菱锰矿并被保存下来。锰的氧化物或氢氧化物氧化有机物质的过程(Tribovillard et al., 2006)可简示为:



由反应方程(1)所产生的 CO_2 与原始有机物质具有相似的碳同位素组成。由反应方程(1)所产生的 Mn^{2+} 与 CO_2 之间的物质质量比为 236:106, 而菱锰矿(MnCO_3)中 Mn^{2+} 与 CO_2 之间的物质质量比为 1:1, 那么, 必须有额外的途径来提供 CO_2 。通常, 沉积物中除 O_2 之外的氧化剂按照与有机物质发生作用的先后顺序, 可包括硝酸盐、锰的氧化物或氢氧化物、铁的氧化物或氢氧化物以及硫酸盐等(Tribouillard et al., 2006)。已有的研究表明, 在元古宙海洋中, 硝酸盐含量较低(Blumenberg et al., 2012), 因此, 可忽略通过硝酸盐氧化有机物质而产生的 CO_2 的量。Tribouillard 等(2006)指出, 铁的氧化物或氢氧化物氧化有机质过程中所产生的 Fe^{2+} 和 CO_2 之间的物质质量比为 424:106, 硫酸盐氧化有机物质所产生的 S^{2-} 和 CO_2 之间的物质质量比为 53:106。本文主量元素测试结果表明, 道坨矿区锰矿石的 Fe 和 S 含量均较低, 这 2 个途径可以提供部分 CO_2 , 但不足以提供可形成大规模菱锰矿所需要的 CO_2 。因此, 应该还有其他途径提供的 CO_2 。前人研究表明, 当沉积物中上述氧化剂消耗殆尽时, 在细菌(如产甲烷细菌)的作用下, 有机物质可发生发酵作用(Irwin et al., 1977):



此过程中可产生较为明显的碳同位素分馏, 导致 CH_4 中富集碳的轻同位素(可达 -75‰), 而 CO_2 中则富集碳的重同位素(可达 $+15\text{‰}$)。本文对道坨矿区锰矿石中有机碳碳同位素和碳酸盐碳同位素的研究显示, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$ 值为 $-33.5\text{‰} \sim -31.7\text{‰}$, 平均值为 -32.9‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}$ 值为 $-9.16\text{‰} \sim -7.05\text{‰}$, 平均值为 -8.53‰ , 明显低于当时有机碳储库的碳同位素组成, 但又高于常见的无机碳储库的碳同位素组成(图 9)。通过反应方程(1)所产生的 CO_2 与有机碳储库具有相似的碳同位素组成, 因此, 必须有额外的富集碳的重同位素的 CO_2 加入, 反应方程(2)才能提供这些重的碳同位素。

因此, 笔者认为, 道坨矿区菱锰矿中的 Mn^{2+} 主要来自锰的氧化物或氢氧化物被有机物质还原的过程; 而 CO_2 的来源则包括 2 部分, ① 有机物质被锰的氧化物或氢氧化物、铁的氧化物或氢氧化物以及硫酸盐氧化所产生的 CO_2 , 这些 CO_2 具有与沉积物中有机碳储库相似的碳同位素组成, 富集碳的轻同位素, ② 在细菌作用下有机物质发生发酵反应所产

生的 CO_2 , 这些 CO_2 富集碳的重同位素。这 2 部分碳的混合可很好地解释本文所观察到的菱锰矿的碳同位素组成。此外, 海水中溶解的无机 CO_2 通过沉积物中孔隙水的下渗, 也可能为菱锰矿的形成提供了部分 CO_2 。

综上所述, 本文认为道坨矿区菱锰矿的形成机制是: 在盆地边缘或表层较为氧化性的水体条件下, Mn^{2+} 以锰的氧化物或氢氧化物形式沉淀, 锰的氧化物或氢氧化物淀沉之后被掩埋在缺氧带之下, 在成岩过程中与有机物质相互作用, 锰的氧化物或氢氧化物被还原而释放出 Mn^{2+} , 有机物质被氧化而释放出大量 CO_3^{2-} ; 同时, 有机物质被铁的氧化物或氢氧化物和硫酸盐氧化, 以及在细菌的参与下发生发酵作用也可产生部分 CO_3^{2-} ; Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合, 沉淀形成了菱锰矿并被保存下来。

5 结 论

(1) R. 伍德尔于 1996 年在总结经验勘查战略和理论勘查战略时曾指出, 对于成矿过程认识的发展及合理勘查战略的形成来说, 没有哪一种地质研究比细致的地表填图、矿山填图和岩心编录更具关键意义(施俊法等, 2005)。道坨隐伏锰矿床的发现是填图以及对区域地质资料进行综合分析的结果, 是贵州 103 地质队多年勘查工作的积淀, 对在松桃和邻区寻找深部隐伏锰矿床, 以及对中国大型隐伏锰矿床的找矿突破具有重要意义。

同时, 道坨锰矿区的钻孔较深, 大多在寒武系把榔组下部开孔, 穿过寒武系变马冲组及南华系铁丝垭组, 孔深一般为 586~1499 m, 为研究地球元古代向寒武纪转变时期的环境、生命演化等提供了有利条件。

(2) 道坨锰矿区锰矿石样品的微量元素显示出明显的 Co 富集, 含锰黑色页岩样品具有明显的 Co、Mo 富集。在稀土元素方面呈现出: ① 锰矿石样品的稀土元素总量高于或接近 PAAS, 含锰黑色页岩样品的稀土元素总量与 PAAS 十分接近; ② 锰矿石样品的稀土元素 PAAS 标准化配分模式图显示出轻、重稀土元素相对亏损、中稀土元素轻微富集的“帽式”配分模式, 含锰黑色页岩样品的稀土元素 PAAS 标准化配分模式较为平坦, 表明这 2 类样品稀土元素配分模式的差异可能是由含锰矿物引起的; ③ 锰矿石样品的稀土元素 PAAS 标准化配分模式图显示

出明显的 Ce 正异常, 而含锰黑色页岩样品则无 Ce 异常, 表明 Ce 正异常由含锰矿物造成。稀土元素和微量元素特征指示出, 道坨锰矿床中的锰是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀的。

(3) 道坨锰矿区测试样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$ 值为 $-33.5\text{‰} \sim -31.7\text{‰}$, 平均值为 -32.9‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}$ 为 $-9.175\text{‰} \sim -7.051\text{‰}$, 平均值为 -8.534‰ , 表明在菱锰矿形成过程中同时有无机碳和有机碳的参与。笔者认为, 菱锰矿中的碳主要包含 2 种来源: ① 锰的氧化物或氢氧化物、铁的氧化物或氢氧化物及硫酸盐氧化有机物质所产生的 CO_2 , 这些 CO_2 与有机碳储库具有相似的碳同位素组成; ② 细菌作用下的有机物质发酵过程所产生的 CO_2 , 这些 CO_2 富集碳的重同位素。此外, 海水中溶解的无机 CO_2 通过沉积物中孔隙水的下渗也可能为菱锰矿的形成提供了部分 CO_2 。

(4) 道坨矿区菱锰矿的形成机制是: 在盆地边缘或表层较为氧化性的水体中, 锰发生氧化并沉淀后, 被掩埋在富含有机物质的缺氧沉积物中, 在成岩过程中, 锰的氧化物或氢氧化物与有机物质相互作用而形成了菱锰矿。

(5) 今后, 在对“大塘坡式”锰矿床的勘查工作中, 应重视对岩相古地理及沉积环境的氧化-还原状态的分析, 扬子地区南华纪古海洋的氧化-还原界线附近在理论上可能是成锰较为有利的地带。

参考文献/References

蔡毅华. 2002. 太平洋富钴结壳的生长与元素富集机理(博士论文)[D]. 厦门: 厦门大学.

陈 骏, 王鹤年. 2004. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 124-127.

韩吟文, 马振东. 2008. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 259-267.

施俊法, 姚华军, 李友枝, 等. 2005. 信息找矿战略与勘查百例[R]. 中国地质调查局发展研究中心.

王 剑, 潘桂棠. 2009. 中国南方古大陆研究进展与问题评述[J]. 沉积学报, 27(5): 818-823.

闫 斌. 2011. 华南埃迪卡拉系陡山沱组碳酸盐岩和黑色页岩的地球化学特征(博士论文)[D]. 北京: 中国地质大学.

张飞飞, 闫 斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周 琦, 杨德智. 2013a. 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.

张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 程 龙, 彭乾云, 杨德智. 2013b. 黔东南西

溪堡锰矿的沉淀形式与含锰层位中黄铁矿异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的成因[J]. 地质论评, (2): 274-286.

张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 闫 斌, 李 津, 程 龙, 斯小华. 2013c. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. 地质学报, 87(9): 1411-1418.

周 琦. 2008. 黔东南元古代南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征及其对锰矿的控矿意义(博士论文)[D]. 武汉: 中国地质大学.

周 琦, 杜远生. 2012. 古天然气渗漏与锰矿成矿: 以黔东南地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[M]. 北京: 地质出版社.

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[J]. 地质学报, 87(9): 1335-1348.

Alibo D S and Nozaki Y. 1998. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 363-372.

Blumenberg M, Thiel V, Riegel W, Kah L and Reitner J. 2012. Biomarkers of black shales formed by microbial mats, Late Mesoproterozoic (1.1 Ga) Taoudeni Basin, Mauritania[J]. *Precambrian Research*, (196-197): 113-127.

Bolhar R, Kambara B S, Moorbatth S, et al. 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 222: 43-60.

Bolhar R and Kranendonk M J V. 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates[J]. *Precambrian Res.*, 155: 229-250.

Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediment: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113: 67-88.

Calvert S E and Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for environment of formation of manganiferous black shales[J]. *Econ. Geol.*, 91: 36-47.

Chetty D and Gutzmer J. 2011. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari manganese deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 47: 126-135.

Condon D, Zhu M Y, Bowring S, Wang W, Yang A H and Jin Y G. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doubantuo Formation, China[J]. *Science*, 308: 95-98.

Fan D and Yang P. 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 1-13.

Feng J L. 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering [J]. *Chemical Geology*, 271: 112-132.

- Frimmel H E. 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator[J]. *Chemical Geology*, 258: 338-353.
- Huckriede H and Meischner D. 1996. Origin and environment of manganese-rich sediments within black shale basins[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1399-1413.
- Irwin H, Curtis C and Coleman M. 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments[J]. *Nature*, 269: 209-213.
- Koppi A J, Edis R, Field D J, Geering H R, Klessa D A and Cockayne D J H. 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1695-1707.
- Li X H, Li Z X, Ge W C, Zhou H W, Li W X, Liu Y and Wingate M T D. 2003. Neoproterozoic granitoids in South China: Crustal melting above a mantle plume at ca. 825 Ma? [J]. *Precambrian Research*, 122: 45-83.
- Li Z X, Li X, Kinny X, Wang J, Zhang S and Zhou H. 2003. Geochronology of Neoproterozoic syn-rift magmatism in the Yangtze Craton, South China and correlations with other continents: Evidence for a mantle superplume that broke up Rodinia[J]. *Precambrian Research*, 122 (1-4): 85-109.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnston D T and Schrag D P. 2010. Calibrating the Cryogenian[J]. *Science*, 327: 1241-1243.
- Ohnuki T, Ozaki T, Kozai N, Nankawa T, Sakamoto F, Sakai T, Suzuki Y and Francis A J. 2008. Concurrent transformation of Ce (III) and formation of biogenic manganese oxides[J]. *Chemical Geology*, 253: 23-29.
- Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 77: 273-305.
- Sawaki Y, Ohno T, Tahata M, Komiya T, Hirata T, Maruyama S, Windley B F, Han J, Shu D G and Li Y. 2010a. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China[J]. *Precambrian Research*, 176: 46-64.
- Sawaki Y, Kawai T, Shibuya T, Tahata M, Omori S, Komiya T, Yoshida N, Hirata T and Ohno T. 2010b. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian carbonates below the Port Askaig Glaciogenic Formation, Scotland[J]. *Precambrian Research*, 179: 150-164.
- Surya Prakash L, Raya D, Paropkaria A L, Mudholkar A V, Satyanarayana M, Sreenivas B, Chandrasekharan D, Kotaa D, Kamesh Raju K A, Kaisarya S, Balaramb V and Gurav T. 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits[J]. *Chemical Geology*, (312-313): 127-137.
- Takahashi Y, Manceau A, Geoffroy N, Marcus M A and Usui A. 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce and Pb in marine ferromanganese oxides[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 984-1008.
- Tang S and Liu T. 1999. Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 71-78.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232: 12-32.
- Zhang Q R, Chu X L, Bahlburg H, Feng L J, Dobrzinski N and Zhang T G. 2003. Stratigraphic architecture of the Neoproterozoic glacial rocks in the 'Xiang-Qian-Gui' region of the central Yangtze Block, South China[J]. *Prog. Nat. Sci.*, 13(10): 783-787.
- Zhang S H, Jiang G Q, Zhang J M, et al. 2005. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on late Neoproterozoic glaciations[J]. *Geology*, 33(6): 473-476.
- Zhao Y Y, Zheng Y and Chen F. 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. *Chemical Geology*, 265: 345-362.