

贵州东部及邻区南华纪锰矿床 地球化学特征及成因研究

吴承泉^{1,2}, 张正伟¹, 肖加飞¹, 符亚洲¹, 邵树勋¹, 郑超飞^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

贵州东部及邻区南华纪锰矿是赋存在南华系大塘坡组(Nh_{1d})底部黑色岩系中的海相沉积型碳酸锰矿床^[1], 又称“大塘坡式锰矿”^[2]。已发现的矿床包括贵州松桃杨立掌锰矿、大屋锰矿、大塘坡锰矿、道坨锰矿、西溪堡锰矿, 重庆秀山锰矿, 湖南民乐锰矿、湘潭锰矿、古丈锰矿, 湖北古城锰矿等。近年来在贵州东部实施的整装勘查取得了重大突破, 新发现了道坨超大型锰矿、西溪堡大型锰矿等, 使该区锰资源量达到近 4 亿 t。贵州东部及邻区成为我国最重要和最具资源潜力的锰矿产出地^[2]。

研究区含锰岩系为南华系大塘坡组第一段(Nh_{1d}¹)的黑色岩系, 主要由菱锰矿层、黑色碳质页岩、含锰碳质页岩和凝灰岩夹层组成, 厚度不均, 多为 14~30m, 小于 10m 的地段一般无矿体产出^[3]。含锰岩系厚度与锰矿层厚度呈正相关关系^[3]。矿体呈层状、似层状和透镜状产出, 顺层产出, 产状与围岩一致。矿体厚度变化大, 一般为 0~5m。矿层底板为黑色碳质页岩或杂砾岩, 顶板为黑色碳质页岩。矿石矿物主要为菱锰矿和钙菱锰矿, 脉石矿物以石英、长石、白云母、黄铁矿、黏土矿物和碳质为主, 可见少量磷灰石和氟碳铈矿。菱锰矿主要呈泥晶、微晶结构, 颗粒大小一般为 2~6 μ m, 菱锰矿颗粒间的胶结物为钙菱锰矿、泥质和碳质。矿石主要呈块状构造、条带状构造、气孔构造和碎裂状构造。矿石含锰 12%~30%, 平均为 21%, Mn/Fe 比值为 1.9~26.4, 平均为 8.9, P/Mn 比值为 0.003~0.064, 平均为 0.011, 属低锰低铁高磷型矿石^[4]。

样品主量元素测试结果显示: Mn 含量与 CaO 和 MgO 含量呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.689 和 0.564, 而与 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、TiO₂ 含量呈高度负相关关系, 相关系数分别为 -0.967、-0.960、-0.873、-0.882。主量元素之间的相互关系受矿物组成的控制, Mn、Ca 和 Mg 主要以碳酸盐的形式存在, 并且相互之间发生类质同象替代, 从而形成了正相关关系; 而脉石矿物主要为石英和黏土矿物, 因而使得 Mn 与 Si、Al、K、Ti 呈负相关关系。P 在矿石和围岩中的含量接近, 平均值分别为 0.221% 和 0.189%。含矿岩系中的高含量 P 主要是由于该区 P 的高背景值所致。

样品相对于 PAAS 富集 Co、Mo、Sr, 而亏损 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Th、U 等。V/(V+Ni) 值为 0.55~0.86, 平均值为 0.72, V/Cr 值为 1.29~5.72, 平均值为 3.07, Th/U 值为 1.67~5.43, 平均值为 3.42, 指示弱氧化-缺氧的沉积环境。稀土元素含量较高, \sum REE 为 (69.77~257.81) $\times 10^{-6}$, 平均为 167.92 $\times 10^{-6}$; LREE/HREE 为 5.73~13.01, 平均为 7.20, δ Ce 值为 0.93~1.39, 平均为 1.22; δ Eu 值为 0.81~1.66, 平均为 1.17。

样品中有机碳含量为 1.37%~3.43%, 平均为 2.21%。有机碳同位素值非常均一, 介于 -32.07‰ ~ -33.97‰ 之间, 平均为 -33.44‰。无机碳同位素在古城锰矿和其它锰矿床存在明显差异, 古城锰矿无机碳同位素为 -2.41‰~ -4.02‰, 平均为 -3.07‰; 而在大屋、大塘坡、溶溪和湘潭锰矿中, 无机碳同位素为 -6.33‰~ -10.84‰, 平均为 -8.35‰。氧同位素在矿床间无明显差别, 介于 -3.59‰ ~ -16.78‰ 之间, 平均为 -7.72‰。根据无机碳氧同位素值推算的碳酸盐岩形成温度为 33.7~124.0℃, 平均为 57.5℃。

样品中黄铁矿的 δ^{34} S 值具有以下特征^[4]: 含锰岩系中黄铁矿的 δ^{34} S 值具有异常高值的特征, 菱锰矿石、

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群(编号 SKLODG-ZY125-08); 国家自然科学基金项目(编号 41173064)资助。

联系方式: 吴承泉, E-mail: 617852792@qq.com。

碳质页岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值没有明显区别, $\delta^{34}\text{S}$ 介于+37.9‰~+62.6‰之间, 平均为 52.7‰; 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈塔式分布, 峰值在+46‰~+59‰; 同一矿层下部到上部, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐较小; 4) 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值在不同矿床的差异较大, 就平均值进行比较发现, 大塘坡 (61.8‰) > 民乐 (58.1‰) > 杨立掌 (52.2‰) > 大屋 (47.3‰); 5) 部分矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围小, 如 6 件大塘坡锰矿样品的变化范围为 61.3‰~62.6‰, 极差为 1.3‰, 9 件大屋锰矿样品的变化范围为 43.7‰~50.9‰, 极差为 7.3‰, 10 件道坨锰矿样品的变化范围为 56.2‰~63.3‰, 极差为 7.1‰。

研究区矿床产于被动大陆边缘的拉张背景下, 同生沉积断裂不仅为成锰盆地提供了沉积空间, 也为锰质来源提供了通道。含矿岩系中普遍含有凝灰岩夹层, 这表明火山活动提供了一定的锰质。但含矿岩系中凝灰岩夹层厚度小, 火山活动直接提供的锰质不足以提供矿床的全部锰源, 但拉张背景下的岩浆活动为成矿提供了充足的热源^[5]。根据无机碳氧同位素换算的成矿温度为 57.5℃, 高于一般海水温度, 可能来源于加热的海水。黄铁矿异常高硫同位素值显示成矿环境为封闭的局限浅海环境^[4, 6], 这种局限环境不仅阻隔了外来碎屑物质的加入, 也使海底热水提供的锰质不被分散, 而大量有机质的沉淀为 Mn^{2+} 的富集提供了还原环境。新元古代冰期之后大气中 CO_2 浓度升高, 同时表层水体具有氧化性质, 有机质被氧化为 CO_2 , 二者同时为菱锰矿的沉淀提供 CO_3^{2-} 。随着拉张的继续进行, 封闭环境逐渐被打破, 锰质被分散, 沉积的物质逐渐变为黑色碳质页岩和粉砂质页岩。

参考文献:

- [1] 刘巽峰, 王庆生, 高兴基. 贵州锰矿地质 [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1989.
- [2] 周琦, 杜远生, 覃英. 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式:以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例 [J]. 矿床地质, 2013, 32 (3): 457-466.
- [3] 谢小峰, 覃英, 温官国, 谢兴友. 浅论贵州铜仁松桃锰矿区大塘坡组地层与锰矿成矿的关系 [J]. 贵州地质, 2014, 1 (31): 32-37.
- [4] 吴承泉, 程远, 张正伟, 肖加飞, 符亚洲, 邵树勋, 郑超飞, 姚俊华. 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素高异常及地质意义 [J]. 地球化学, 2015, 44 (3): 213-224.
- [5] 吴承泉, 张正伟, 肖加飞, 符亚洲, 李玉娇. 贵州省东部南华纪锰矿地质特征及其成因初探 [J]. 高校地质学报, 2013, 19 (增刊): 342.
- [6] Wu C, Zhang Z, Zheng C, Yao J. Implication of Ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ Values in Pyrite from Manganese Deposits of the Datangpo Stage, Yangtze Platform, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88 (Sup. 2): 266-267.