

文章编号: 1000-4734(2023)01-0049-19

西昆仑晚古生代恰尔隆弧后盆地 演化与锰成矿作用

王琼¹, 李溪遥^{2,3*}, 赵德怀^{4,5}, 华北^{4,5}, 吴承泉²,
张正伟², 徐进鸿^{2,3}, 靳子茹^{2,3}

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 2. 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, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国冶金总局 新疆地质勘查院, 新疆 乌鲁木齐 830063; 5. 中国冶金地质总局 矿产资源研究院, 北京 100131)

摘要: 晚古生代, 康西瓦洋壳指向西昆仑地块俯冲, 在恰尔隆盆地内沉积了石炭统—二叠统的一套以海进—海退为特征的旋回序列。新发现的主乌鲁克碳酸锰矿床位于恰尔隆盆地北部, 含锰层位为下石炭统他龙群中段细碎屑岩夹碳酸盐岩, 锰矿层为黑色泥质碳质页岩夹铁锰微晶灰岩, 显示明显韵律。锰矿石的 Mn 品位为 8.00%~16.59%, Mn/Fe 比值为 0.36~1.46, 铁锰分异不明显。矿石矿物主要为锰碳酸盐矿物, 具有典型生物结构。碳酸锰矿石的正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 3.46 \pm 2.00$) 显示成矿物质主要为海底热水来源。碳酸锰矿石以及围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 偏向于大陆地壳组成 (0.711925 ± 0.000601), 表明成矿物质主要来自西昆仑古老陆壳基底。锰矿石中不明显的 Ce 异常 ($\delta\text{Ce} = 0.96 \pm 0.14$) 和低的 $(\text{Mo}/\text{U})_{\text{auth}}$ (自生矿物的 Mo/U 摩尔浓度比值, 5.36 ± 4.41) 显示其主要沉积于局部快速氧化环境; 而明显的 Mo 富集 (平均 $\text{Mo}_{\text{auth}} = 99.14 \pm 97.04$) 和纹层状自形黄铁矿表明围岩主要形成于还原环境。碳酸锰矿石的有机碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org-PDB}} = -24.65\text{‰} \pm 2.12\text{‰}$)、无机碳同位素的组成和变化趋势 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-PDB}} = -12.67\text{‰} \pm 3.86\text{‰}$) 以及总有机碳含量 (TOC) 与锰品位成负相关, 表明锰可能最初以 (氢) 氧化物形式沉淀, 而后在成岩埋藏过程中被有机质还原。总之, 在早石炭世的恰尔隆盆地内, 海侵过程带来丰富的自由氧和有机质, 沉积了一套黑色泥质碳质页岩夹铁锰微晶灰岩。同生断层活动带来富 Mn^{2+} 热水; Mn^{2+} 在短暂的氧化条件下被氧化为 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的 (氢) 氧化物。由于含氧量不足, 铁和锰未完全分离。随着沉积作用进行, 这些 (氢) 氧化物被表层沉积物覆盖而埋藏。随后在缺氧孔隙水中, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的 (氢) 氧化物被有机质还原为 Mn^{2+} 碳酸盐矿物。晚石炭世, 海平面上升, Mn^{2+} 的氧化作用逐渐减弱, 使得上覆地层缺乏含锰层位。

关键词: 晚古生代; 西昆仑山; 弧后盆地; 恰尔隆盆地; 锰碳酸盐矿床

中图分类号: P61

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.088

第一作者: 王琼, 男, 1985 年生, 硕士研究生, 研究方向为地质矿产勘查。E-mail: gzkywq@163.com

The evolution and manganese mineralization of the Late Paleozoic Qiaerlong back-arc basin in the Western Kunlun Mountains, China

WANG Qiong¹, LI Xi-yao^{2,3*}, ZHAO De-huai^{4,5}, HUA Bei^{4,5}, WU Cheng-quan², ZHANG
Zheng-Wei², XU Jin-hong^{2,3}, JIN Zi-ru^{2,3}

(1. Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Xinjiang Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Urumqi 830063, China; 5. Institute of Mineral Resources, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing 100131, China)

收稿日期: 2021-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: U1603245; 41503051; U181240004); 中国科学院西部之光项目; 贵州省科学技术基金 (编号: [2018] 1171); 中国冶金地质总局山东局青年科技基金项目 (编号: SDYJ-QNKY202005); 贵州省地质勘查基金项目 (编号: MCHC-ZG20212206-2)

* 通讯作者, E-mail: lixiyao@mail.gyg.ac.cn

Abstract: In the Western Kunlun Mountains, due to the subduction of the Kangxiwa oceanic crust towards the Western Kunlun Block in the Late Paleozoic, a series of Lower Carboniferous to Upper Permian sedimentary sequences characterized with a single transgression-regression cycle were deposited in the Qiaerlong Basin. The newly discovered Zhuwuluke Mn ore deposit is located in the northern part of the Qiaerlong Basin. Its orebodies are hosted in fine clastic rocks with carbonates in the middle part of the Lower Carboniferous Talong Group. The ore-hosting layer, consisting of black argillaceous carbonaceous shale interlayered with ferric manganese microcrystalline limestone, has obvious rhythmic layering structure. The ores have Mn grades varying from 8.00% to 16.59% and Mn/Fe ratios varying from 0.36 to 1.46, with no obvious differentiation between iron and manganese. Manganese carbonate minerals including Ca-rhodochrosite, Fe-rhodochrosite, Mn-siderite, and kutnahorite, are main ore minerals with typical oolitic and biological textures. The positive Eu anomalies ($\delta\text{Eu} = 3.46 \pm 2.00$) of manganese carbonate ores indicate that the ore-forming materials were mainly sourced from the hydrothermal fluid. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the manganese carbonate ores and wall rocks are relatively close to the value of continental crust (0.711925 ± 0.000601), indicating that the ore-forming materials could be taken from the ancient Western Kunlun basement by the hydrothermal fluid. The indistinctive Ce anomalies ($\delta\text{Ce} = 0.96 \pm 0.14$) and low $(\text{Mo}/\text{U})_{\text{auth}}$ ratios (Mo/U molar concentration ratios of authigenic minerals, with the average of 5.36 ± 4.41) suggest that the manganese carbonate ores were mainly formed in a local water column with rapid oxidation environment. However, the obvious enrichment of Mo (average Mo_{auth} value of 99.14 ± 97.04) and the existence of laminated euhedral pyrite aggregates in wall rocks suggest that the wall rocks were mainly formed under a reduction condition. The C isotope compositions of organic carbons ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org-PDB}} = -24.65\% \pm 2.12\%$) and inorganic carbons ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-PDB}} = -12.67\% \pm 3.86\%$) and their variation trends, and the negative relationship between the total organic carbon contents (TOC) and Mn grades of manganese carbonate ores suggest that the initial Mn could be precipitated in the form of Mn-oxyhydroxides which were then reduced by organic matters in the diagenetic burial process. Thus, we have suggested that the transgression during the Early Carboniferous period had brought abundant organic matters into the Qiaerlong Basin and then resulted in the sedimentation of a suite of black argillaceous carbonaceous shale intercalated with ferromanganese-bearing microcrystalline limestone in the Qiaerlong basin. The Mn^{2+} -enriched hydrothermal fluid was brought into the basin through the active syngenetic fault structures. Then the Mn^{2+} was oxidized to Mn-oxyhydroxides ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) under the transient oxidizing condition. The relatively high contents of Fe in samples including manganese carbonate minerals and some wall rocks could be attributed to the insufficiency of oxygen. The Mn-oxyhydroxides were covered and then buried by surficial sediments at that time with the development of the sedimentary process, and then were reduced by organic matters in anoxic pore water to have formed manganese carbonate minerals. Whereafter, in the Late Carboniferous, due to the rise of the sea-level, the oxidation of Mn^{2+} was gradually weakened. This resulted in the absence of the Mn-enriched layer in the overlying strata.

Keywords: Paleozoic; Western Kunlun Mountains; back-arc basin; Qiaerlong Basin; manganese carbonate deposit

沉积碳酸锰矿床是我国工业锰的主要来源。在中-新元古代、晚古生代和早中生代,中国集中形成了一些锰矿床(主要是沉积和表生型锰矿床),这些锰矿主要分布于华南扬子地块^[1-2],有些达到世界规模。通常认为,沉积碳酸锰矿床的形成是地史时期大地构造活动和气候变化等的响应^[3-4]。地球化学数据进一步表明,不同时代沉积物中Mn的沉淀受氧化还原控制^[4-5]。由于石炭纪锰成矿作用在我国并不突出,故相关研究较少^[6]。但是西昆仑玛尔坎苏地区奥尔托哇纳什碳酸锰矿床的发现和研究使我国西昆仑地区石炭纪锰矿得到关注^[7]。

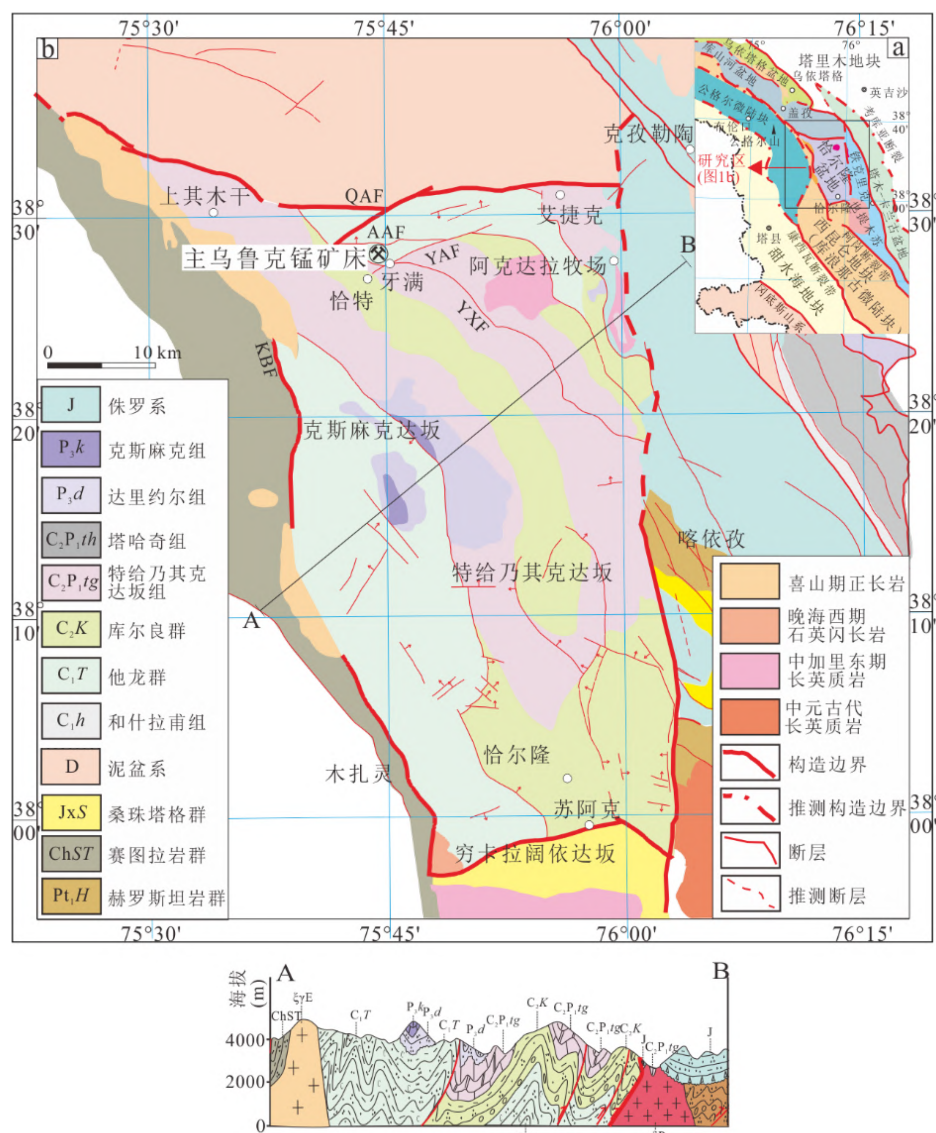
在古特提斯洋从伸展到闭合的演化过程中,不同的构造运动导致了区域成矿的多样性^[8],但对其中锰矿床的研究相对较少。同样,恰尔隆盆地新发现的赋存于下石炭统他龙群的主鸟鲁克锰矿床^[9]为进一步认识西昆仑石炭纪弧后盆地演化与锰富集的关系提供了有利条件,但目前对主鸟鲁克锰矿的研究相对薄弱,仅开展了初步的勘查和地质特征研究工作,其成矿物质来源、成矿机制等尚不明确。因此,本文进行了详细的岩相学研究和地球化学研究,包括对薄片进行光学显微镜和扫描电镜下的观察、主

微量元素含量、电子探针、碳氧同位素和有机碳含量及同位素等地质学和地球化学研究, 目的是对主乌鲁克锰矿的矿质来源、成矿环境、成矿过程等有更为深入的认识, 进而推测成矿和弧后盆地演化之间的关系。

1 区域地质背景

西昆仑造山带位于青藏高原西北部, 是青藏高原的重要组成部分, 也是中国大陆中央造山带的西向延伸部分^[10-12]。其西延与帕米尔构造域相连, 东接阿尔金造山带, 是一个长期演化的复杂增生造山带, 由原特提斯洋板块从奥陶纪至三叠纪连续向北侧塔里木板块之下俯冲、塔里木板块向南增生产生, 历时超过 500 Ma^[13], 是目前研究古亚洲洋和特提斯构造域关系的关键地区。在研究区, 地质构造格架大体上由西昆仑地块和塔里木地块南缘构造带组成 (图 1a)。

西昆仑地块夹持于康西瓦断裂带与柯岗断裂带之间, 次级构造单元包括库浪那古、公格尔微陆块 (图 1a)、桑株塔格和赛图拉微陆块, 其中库浪那古微陆块以柯岗蛇绿岩带为界与塔里木地块南缘相接。这些微陆块在早古生代聚合在一起^[14], 然后构造转换为加里东期造山带^[15]。塔里木



KBF-空贝利-木扎兰断裂, QAF-且木干-艾捷克断裂, AAF-艾捷克达坂-阿黑买尔泰断裂, YXF-牙满-昔力必里断裂, YAF-牙满-艾捷克达坂断裂

a. 西昆仑晚古生代沉积盆地大地构造简图 (改绘自文献[16]); b. 西昆仑晚古生代哈尔隆盆地地质图 (改绘自文献[17])

图 1 主乌鲁克锰矿床构造位置图

Fig. 1. Maps showing tectonic location and regional geology of the Zhuwuluke Mn deposit from the Qiaerlong Basin.

地块南缘构造带的南部边界是柯岗断裂带，北部边界是考库亚断层（推覆构造前缘断裂）。次级构造单元可细分为铁克里克断隆带和塔木—卡兰古盆地。在铁克里克断隆带（图 1b），地块基底为古元古界赫罗斯坦岩群和埃连卡特岩群，分别代表陆核演化和边缘增生的物质组成。中元古界长城系塞拉加兹塔格岩群碎屑岩-火山岩建造以及蓟县系博查特塔格组和苏玛兰组碳酸盐岩-碎屑岩建造，为盖层沉积阶段产物。

在早古生代早期，西昆仑还处于多岛洋环境，而早古生代晚期，西昆仑地块和塔里木地块南缘已经融合并连接在一起，构成加里东造山带^[14-15]。到了晚古生代早期，继承于早古生代的晚古生代古特提斯洋继续向北俯冲，伸展构造环境阶段开始，发育了一套海侵层序，包括中-晚泥盆世碎屑岩-碳酸盐岩建造，以及玄武岩和火山碎屑岩层，其岩石化学特征和沉积组合一致显示拉张环境^[17]。

晚古生代，康西瓦洋壳指向西昆仑地块俯冲，引起弧后伸展构造环境并发育一系列沉积盆地^[18]，即奥依塔格—库尔良弧后盆地，恰尔隆盆地位于其中。

2 恰尔隆沉积盆地沉积建造

恰尔隆盆地位于西昆仑地区腹部，呈近长方形南北向展布，出露面积约 1800 km²。盆地北部以且木干—艾捷克断裂为界与库山河陆缘盆地相接，西部以空贝利—木扎令断裂为界与南侧西昆仑中间地块相接，东部以阿黑买尔泰断裂与晚古生代裂陷槽内的也提木苏断隆相邻。基底是早古生代末相对稳定的陆内环境^[19]。区域出露地层主要为石炭系—二叠系一套深水沉积碎屑岩（图 1），主要岩石组合为灰黑色石英砂岩、粉砂岩、含碳质泥岩夹砾石英砂岩及灰岩，厚度近 4000 m，为深海-半深海沉积环境产物^[17]。

底部下石炭统他龙群在恰尔隆盆地出露面积约 600 km²，岩石颜色较深，岩层较薄，在克斯麻克达坂一带见微体化石（孢粉），群内还包括芦木类茎秆化石和四射珊瑚^[20]。主要为灰黑色中厚层细粒石英砂岩与灰黑色薄层-薄板状含碳质粉砂质泥（板）岩互层，夹灰黑色

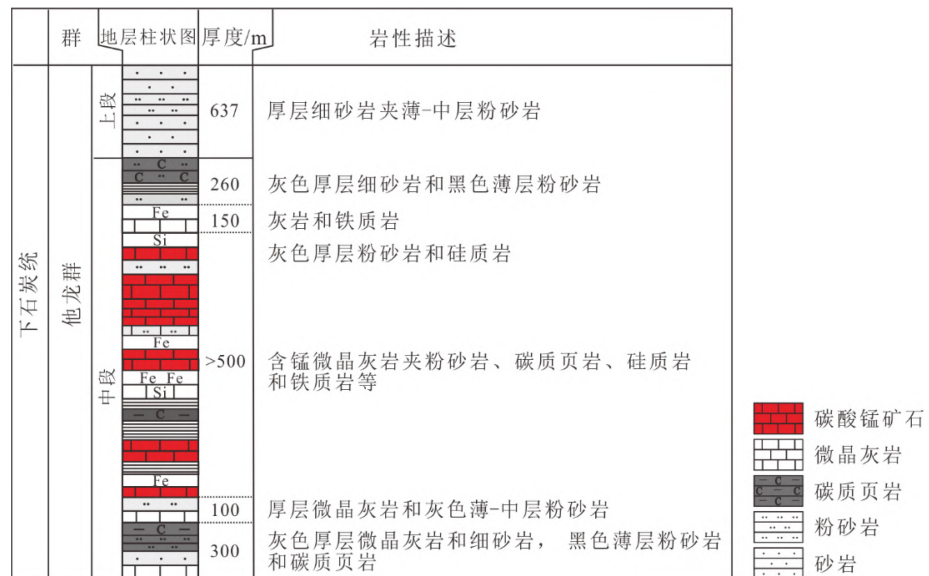


图 2 恰尔隆盆地下石炭统他龙群地层

Fig. 2. Stratigraphic column for the Lower Carboniferous Talong Group from the Qiaerlong Basin.

含碳质粉砂岩、灰黑色粉砂质泥板岩，属于海相细碎屑岩夹少量碳酸盐岩和粗碎屑岩沉积。区域上岩石组合基本一致，向南逐渐变厚。与上覆库尔良群呈断层接触，与区域上下伏奇孜拉夫组不整合接触，为半深海沉积环境（图 2）。

上石炭统库尔良群呈北西向带状展布，出露面积约 500 km²，以含砾为特征，灰黑色，岩层较薄。底部为一层灰色钙质细砾岩，与下伏他龙群分界，总厚约 1138 m；下部为砾屑砂屑生物屑灰岩和薄层

含砾泥质石英粉砂岩, 少量灰色粉砂质泥岩和细粒石英砂岩, 含少量蜓类化石, 厚约 188 m。中上部主要为灰黑色薄层(含砾)石英粉砂岩、炭质粉砂质泥岩、细粒石英砂岩、少量厚层砾岩, 含碳质泥, 厚约 950 m。为深海-浅海陆棚沉积环境, 部分为浊流沉积环境。

上石炭统一下二叠统特给乃奇克达板组出露于上其木干一羊大库勒及艾捷克达坂一带, 呈北西向条带状展布, 出露面积约 700 km²。该组未见底, 其上被上二叠统达里约尔组不整合覆盖。颜色较深, 岩石以中-薄层为主, 粒度较细, 灰岩较多, 含蜓、珊瑚等化石。主要岩性为灰黑色炭质泥岩、厚层钙质粉砂岩、薄层(粉砂质)泥晶灰岩和灰石中-薄层细粒石英砂岩, 少量粉砂质泥岩、细晶灰岩等, 为浅海陆棚沉积环境。

上二叠统达里约尔组底部为砾岩, 主要岩性为紫红色泥岩、紫红色中-厚层细粒长石石英砂岩、紫红色厚-薄层细粒岩屑长石砂岩、灰、灰绿色中厚层中-细粒石英砂岩, 少量钙质石英粉砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质泥岩及暗紫色含铁质粉砂质微晶灰岩。其上的上二叠统顶部克斯麻克组主要岩性为灰色厚层泥晶生物碎屑灰岩、灰、灰黑色厚层生物碎屑泥晶灰岩、灰白色厚-巨厚层亮晶含生物碎屑砂岩, 少量细晶灰岩、亮晶团粒生物屑灰岩、(钙质)泥岩, 极少量长石砂岩和粉砂岩。

西昆仑地区深大断裂非常发育, 控制了该区的构造格局, 轴线多为北西向-北北西向, 与区域主构造线基本一致。各主要构造单元均以深大断裂为分界线, 且控制了次级断裂的发育, 制约了区内岩浆活动和沉积建造。区域古生代岩浆活动不甚发育, 目前仅发现有盆地东北部的早古生代阿克达拉弧岩浆岩^[21]。

3 矿区地质特征

3.1 地层和构造

主乌鲁克锰矿位于西昆仑恰尔隆-艾捷克达坂成矿亚带, 恰尔隆盆地北部边缘, 处于塔里木-华北板块的微昆仑板块。矿区四周均为断裂包围, 出露地层为下石炭统他龙群中段(图 2), 地层呈 NW 走向, 倾向 30°~40°, 倾角 55°~73°(图 3)。岩性为灰色石英砂岩、灰褐色细砂岩、灰黑色泥质粉砂岩及紫黑色泥晶灰岩、灰色生物碎屑灰岩等, 风化后多呈黄褐色。该段可划分为 4 个岩性层^[9]:

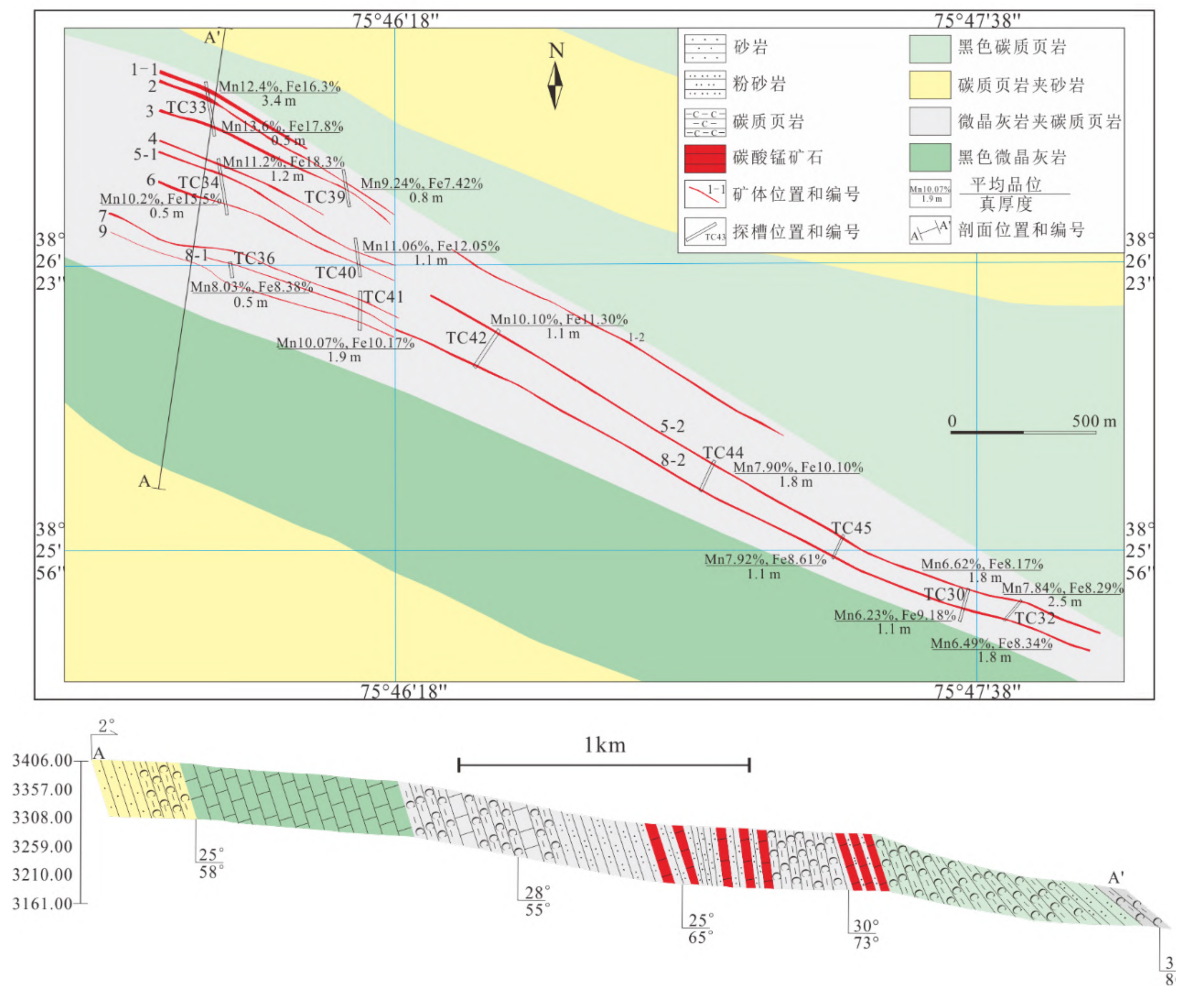
第 1 层, 灰色厚层状泥晶灰岩、灰-灰褐色中厚层状细砂岩、黑色薄层粉砂岩及碳质页岩等。

第 2 层, 锰矿的赋矿层位。下部为紫黑色厚层状泥晶灰岩及灰色中薄层粉砂岩, 可见褐铁矿化; 中部为紫黑色锰矿体, 泥晶-微晶结构, 致密块状、结核状、团块状构造, 白云石呈粒状、团粒状混杂分布在菱锰矿集合体中, 方解石呈他形细粒状在裂隙中呈脉状、透镜状产出, 含矿地层显示清晰的沉积韵律: 微晶灰岩为含锰矿层, 具明显水平层理, 其间夹有粉砂岩及碳质页岩(图 4a、b), 矿层以韵律层形式反复出现多次, 每个矿层厚数米至数十米不等, 整个含锰岩系厚度达 500 m 以上; 上部为灰色厚层泥晶灰岩及黑色碳质页岩, 多见褐铁矿化和孔雀石化。

第 3 层, 黑色薄层粉砂岩及碳质页岩。

第 4 层, 灰-灰褐色厚层细砂岩及黑色薄层粉砂岩等。从他龙群中部到上部, 赋矿碎屑岩的粒度有明显变细的趋势(图 4c、d)。

矿区内褶皱和断裂构造发育。本区处于晚古生代恰尔隆复背斜北端, 石炭系各群组地层均被卷入其中, 海西晚期的断裂活动复背斜的完整性遭到破坏。断裂可分为 3 组, 分别为近 EW 向、NW 向和 NE 向。牙满-艾捷克达坂断裂从主乌鲁克矿区北侧穿过, 倾角近直立, 具左行平移性质。矿区内多见小型褶皱(曲)构造(图 4a), 多由区域褶皱和断裂活动派生; 断裂活动使锰矿体形态产生弧形弯曲, 局部地段矿体发生倒转; 次级小型断裂对矿体有错断现象, 但断距不大; 地层中节理较为发育, 矿体附近多发育 X 型节理, 沿节理面发育有石英细脉。围岩中发育的梳状石英脉指示弧后拉伸环境(图 4e)。



A-A'剖面显示矿区向斜南翼构造, 图示地层均为他龙群中段, 改绘自中国冶金地质局新疆地质勘察院勘探报告

图3 西昆仑恰尔隆盆地主乌鲁克锰矿床地质图

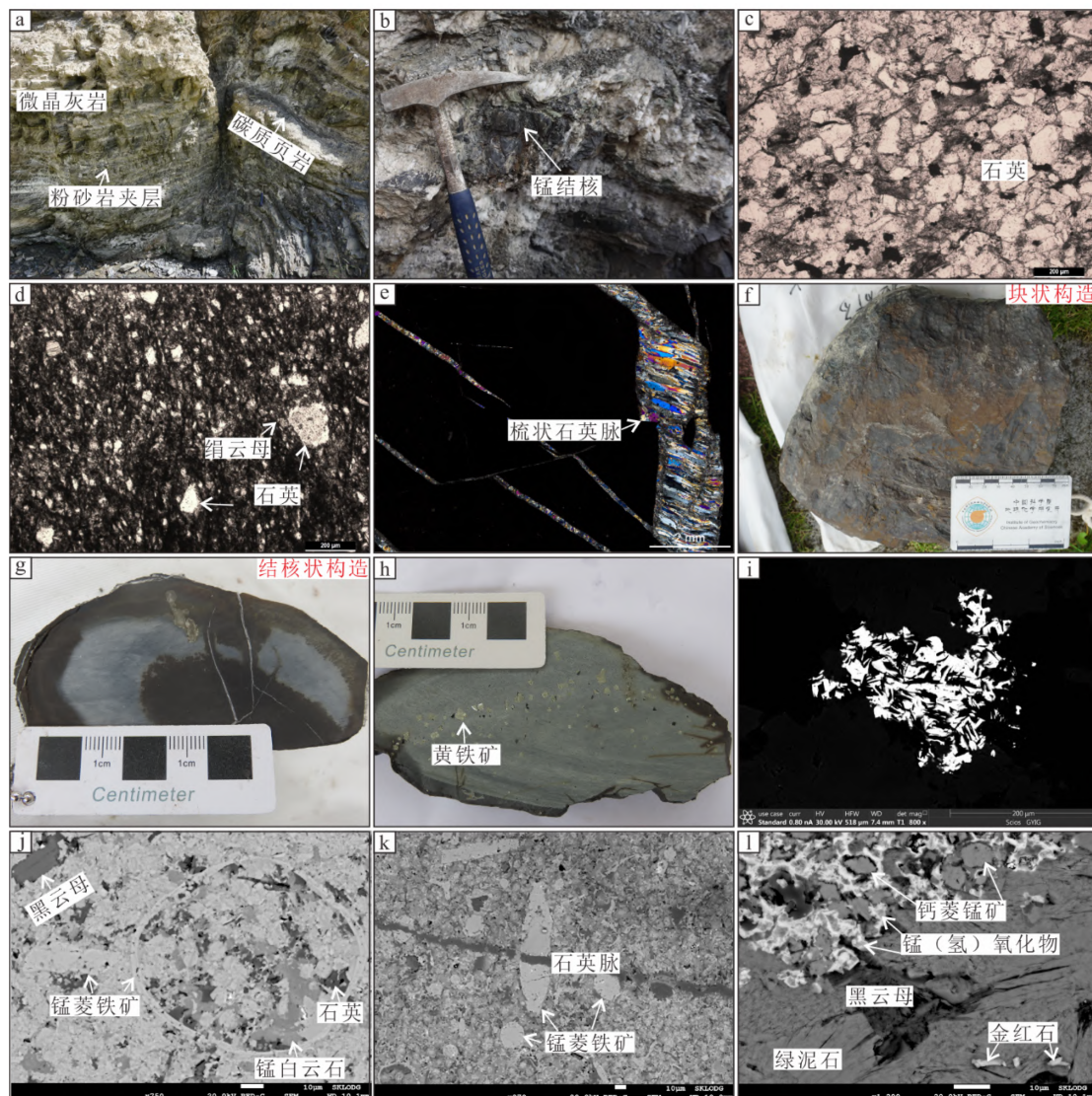
Fig. 3. Geological map for the Zhuwuluke manganese deposit from the Qiaerlong Basin, West Kunlun Mountains.

3.2 矿体特征

主乌鲁克锰矿区已发现 13 条铁锰矿化体, 其中 9 条矿体具有一定规模 (图 3), I 号、II 号和 III 号锰矿体规模较大, 为主矿体。矿体严格受地层层位控制, 呈层状、似层状展布, 与围岩界限清楚。走向和倾向变化较小, 走向东南。矿体的顶底板均为微晶灰岩^[9]。主矿体简介见表 1。

矿石主要为原生碳酸锰矿石, 主要呈块状构造 (图 4f) 和结核状构造 (图 4g), 地表有少量氧化锰矿石。主要的矿石矿物为 Mn-Fe-Mg-Ca 的碳酸盐混合相, 包括钙菱锰矿 $[(\text{Mn}_{0.55}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.06})(\text{CO}_3)_{0.98}]$ 、铁菱锰矿 $[(\text{Fe}_{0.44}\text{Mn}_{0.37}\text{Mg}_{0.11}\text{Ca}_{0.08})\text{CO}_3]$ 、锰菱铁矿 $[(\text{Mn}_{0.41}\text{Fe}_{0.37}\text{Ca}_{0.14}\text{Mg}_{0.08})\text{CO}_3]$ 和锰白云石 $[\text{Ca}_{0.60}(\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.18}\text{Fe}_{0.14})(\text{CO}_3)_{1.18}]$ 等 (表 2)。近地表碳酸盐矿物遭受风化氧化, 发育土状构造。锰氧化物并未大量出现, 矿床整体保存了原生-沉积成岩成矿的状态。见后期石英脉或少量方解石脉贯穿截切矿石, 脉宽约 0.01~5 mm。脉石矿物主要为纹层状自形晶黄铁矿 (图 4h)、白云石、方解石、石英、铁镁绿泥石、蠕绿泥石和粘土矿物等, 部分围岩样品中见重晶石颗粒 (图 4i)。

原生矿石矿物中, 锰菱铁矿以微结核状球粒或古生物体 (如放射虫) 形式产出 (图 4k), 粒径大多为 0.01~0.16 mm; 锰白云石以自形晶形式存在于鲕状外壳的内部钙菱锰矿呈球粒状, 被铁锰 (氢) 氧化物胶结 (图 4l)。



a. 含锰微晶灰岩夹碳质页岩和粉砂岩; b. 锰结核; c. 含锰层下部石英砂岩(单偏光照片); d. 含锰层上部杂砂岩(单偏光照片); e. 碳酸锰矿石中的梳状石英脉(正交偏光照片); f. 块状碳酸锰矿石; g. 结核状碳酸锰矿石; h. 围岩硅质灰岩显示纹层状自形黄铁矿; i. 围岩中的重晶石(背散射电子图像); j-k. 显示生物结构的锰菱铁矿和锰白云石; l. 粒状钙菱锰矿以及后期风化作用形成的锰氢氧化物(背散射电子图像)

图 4 主乌鲁木齐锰矿床野外露头、手标本和显微镜下照片

Fig. 4. Photos for field outcrops and hand specimens and micrographs of samples of the Zhuwuluke Mn deposit.

4 采样和分析

样品采自主乌鲁木齐矿区一条典型剖面, 主要包括新鲜无蚀变碳酸锰矿石及围岩样品(据行业标准 DZ/T 0200-2002, $w(\text{Mn}) \geq 8\%$ 的样品为碳酸锰矿

石)。挑选样品磨制成薄片和 200 目粉末, 分别对其进行光学显微镜和扫描电子显微镜下观察、元素地球化学和同位素地球化学分析, 以探讨锰沉积时水体环境条件和碳酸锰成矿机制。所有实验都在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室完成。

表 1 锰矿体概况

Table 1. Overview of Mn ore bodies

编号	揭露长度/m	宽度/m	倾向	倾角	平均真厚度/m	平均锰品位/%
3	630	1.5~8.5	35°~40°	65°~73°	2.8	14.32
5-1	630	1.5~5	40°~45°	65°~78°	2.38	15.38
9	1200	1~3	35°~40°	55°~72°	1.07	10.07

表 2 主乌鲁木齐碳酸锰矿床中锰白云石、铁菱锰矿、锰菱铁矿和钙菱锰矿的电子探针分析结果 ($w_B/\%$)

Table 2. EMPA analytical results of kutnahorite, Fe-rhodochrosite, Mn-siderite, and Ca-rhodochrosite from samples of the Zhuwuluke Mn carbonate deposit

锰白云石									
样品	MnO	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
ZWLK-18-3	11.62	9.58	29.02	5.70	0.00	0.00	0.21	40.37	96.50
ZWLK-18-4	16.66	9.52	26.93	3.64	0.00	0.01	0.00	40.17	96.93
ZWLK-18-5	15.72	9.06	28.62	3.07	0.00	0.04	0.05	40.21	96.77
ZWLK-18-6	16.90	8.42	27.67	3.18	0.00	0.00	0.05	39.87	96.09
ZWLK-18-7	15.68	9.17	27.37	4.22	0.00	0.01	0.01	40.15	96.61
ZWLK-18-8	16.58	9.10	27.78	3.34	0.00	0.00	0.00	40.29	97.09
铁菱锰矿									
样品	MnO	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
ZWLK-8-12	24.86	23.07	6.95	3.20	0.00	0.21	0.00	40.91	99.21
ZWLK-8-13	25.76	23.81	7.01	2.96	0.00	0.00	0.00	40.46	100.00
ZWLK-8-14	25.70	23.53	7.17	3.29	0.00	0.00	0.00	40.88	100.58
ZWLK-8-15	27.48	26.87	3.24	2.51	0.00	0.00	0.00	39.76	99.86
ZWLK-8-16	25.43	24.03	6.88	2.78	0.00	0.00	0.00	40.01	99.13
ZWLK-8-17	25.74	24.45	6.87	2.65	0.00	0.00	0.00	40.26	99.96
ZWLK-8-18	25.80	23.47	7.11	3.01	0.00	0.09	0.00	40.93	100.42
ZWLK-8-19	25.44	25.29	6.73	2.68	0.00	0.00	0.00	40.53	100.67
ZWLK-8-20	25.90	25.73	5.52	2.81	0.00	0.00	0.00	40.33	100.29
ZWLK-8-21	25.89	24.91	6.38	2.66	0.00	0.08	0.00	40.69	100.61
ZWLK-8-22	25.71	24.50	6.72	2.60	0.00	0.00	0.00	40.08	99.60
ZWLK-8-23	25.70	24.50	6.74	2.69	0.00	0.00	0.00	40.22	99.84
锰菱铁矿									
样品	MnO	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
ZWLK-8-24	21.03	33.53	2.91	2.37	1.27	0.00	0.00	38.15	99.26
ZWLK-8-25	22.61	29.47	4.34	3.90	0.00	0.00	0.00	41.28	101.59
ZWLK-8-28	21.97	32.54	3.49	2.61	0.38	0.00	0.00	39.77	100.77
ZWLK-8-30	22.90	31.53	2.87	2.92	0.32	0.00	0.00	39.78	100.33
ZWLK-8-32	24.23	28.86	3.81	3.98	0.33	0.07	0.28	38.52	100.08
ZWLK-8-33	21.86	34.50	2.66	2.97	0.60	0.01	0.00	38.46	101.06
ZWLK-8-35	19.23	33.01	2.14	6.26	0.10	0.00	0.00	0.00	99.31
钙菱锰矿									
样品	MnO	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
ZWLK-18-12	32.17	8.68	14.28	3.86	2.38	0.11	1.98	37.41	100.86

注: CO₂ 含量通过 Mn, Fe, Ca 和 Mg 的物质的量计算。

对 31 件样品 (包括 8 件碳酸锰矿石和 23 件赋矿围岩样品) 进行了主量元素和微量元素含量分析。主量元素分析首先取 0.4 g 样品与 8 g Li₂B₄O₇ 充分混合, 用 DY501 型电熔仪熔化。然后, 用 X 射线荧光 (XRF) 分析主要元素 (仪器为 Thermo Fisher ARL Perform X 4200, 该方法由^[23]记录)。所有主要氧化物的检出限为 0.01%。分析误差小于 3%。微量元素分析使用氢氟酸和硝酸溶液混合使样品 (50 mg) 完全消解, 然后使用电感耦合等离子体质谱法 (ICP) (仪器是 analytikjena PlasmaQuant MS Elite) 分析微量元素 (包括稀土元素, 以下简称 REEs), 方法见文献[24]。检出限: Tb、Ho、Lu、Cs、Tm 为 0.01×10^{-6} ; Er、Eu、Sm、Pr、Yb 为 0.03×10^{-6} ; Ba、Ce、Co、Th、Gd、Dy、U 为 0.05×10^{-6} ; Rb、Cu、Ni、Nb、Hf 为 0.2×10^{-6} ; Ta、Nd、Ga 和 Sr 为 0.1×10^{-6} ; Y、Tl、Pb、La 为 0.5×10^{-6} ; Zr 和 Mo 为 2×10^{-6} ; W 和 Sn 为 1×10^{-6} ; V 为 5×10^{-6} ; Cr 为 10×10^{-6} 。分析误差小于 10%。

电子探针原位微区分析采用 JXA-8230 Hyper 探针进行, 探针直径为 10 μm , 加速电压为 25 kV, 探针电流为 10 nA。采用蔷薇辉石作标准矿物, 用 ZAF 校正法对数据进行处理。

对 10 件碳酸锰矿石和赋矿围岩样品进行全岩 Sr 同位素分析。简要分析流程如下：根据样品的 Sr 含量称取一定量（110~130 mg）的样品粉末加入 Teflon 杯中，缓慢加入 6% HCl 溶液以避免有机质溶出。经过 7 d 消解，蒸干样品溶液后用纯化的 HCl 溶解样品，经专用的阳离子交换树脂交换柱分离后上机测试，测试仪器为 Neptune plus 多接收杯电感耦合等离子体质谱（MC-ICPMS），使用 COQ-1 作标样（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703259 \sim 0.703319$ ）， $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值依据 ICP-MS 测试所得 Rb 和 Sr 含量进行计算。

选择了 3 件碳酸锰矿石和 6 件赋矿围岩样品分析有机碳同位素（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ），无机碳同位素（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ）和无机氧同位素（ $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ）组成。取 3.0 g 样品，称量后放入 50 mL 离心管中。为了去除无机碳酸盐以避免其干扰有机碳，首先使样品与 6 mol/L 盐酸反应，至少每 2 h 振荡一次。然后，用去离子水洗涤残余样品，直到达到中性条件。然后将放有残余样品的离心管在 60 °C 烘箱内烘干，用有机元素分析仪（vario MACRO cube）分析有机碳含量。利用 MAT251EM 质谱仪进行有机碳同位素分析。无机碳同位素用 MAT253 质谱仪分析。碳同位素数据采用国际标准 V-PDB（Vienna Pee Dee Belemnite）值表示： $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$ 。

5 分析结果

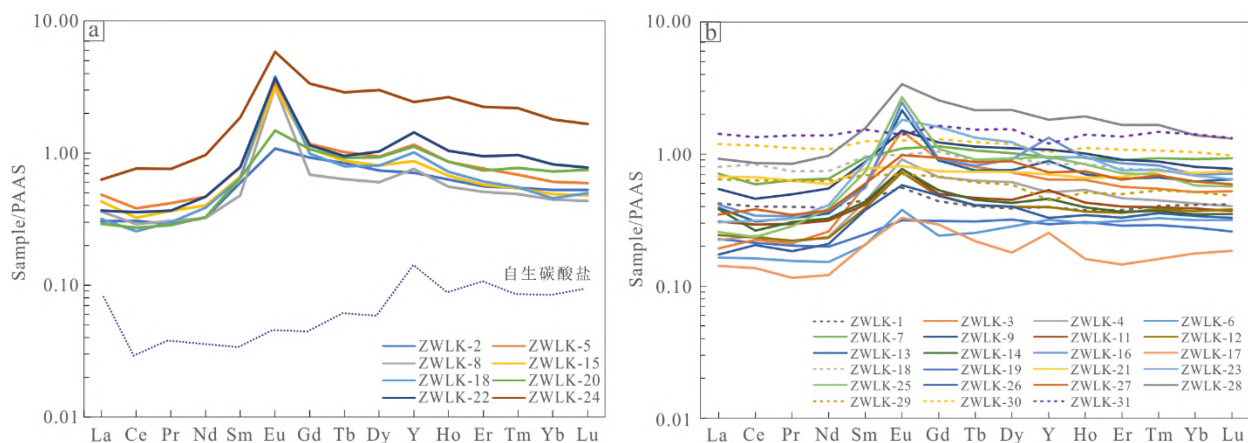
5.1 主量元素

对主乌鲁克碳酸锰矿床的碳酸锰矿石和赋矿围岩样品的主量元素含量分析结果表明（表 3）。8 个碳酸锰矿石样品的 Mn、Fe 和 P 含量均较高（ $w(\text{Mn})$ 为 8.00%~16.59%， $w(\text{Fe})$ 为 8.86%~24.60%， $w(\text{P})$ 为 0.09%~2.62%）。锰富集指数（ Mn_{EF} ）较高，为 991~4878，平均值为 2261， Fe_{EF} 值相对较小（28~80，平均值为 54）。碳酸锰矿石中其他主要氧化物平均含量较低，包括 SiO_2 （18.07%）、 Al_2O_3 （2.55%）、 CaO （13.05%）和 MgO （2.79%）； Na_2O 、 K_2O 和 TiO_2 的含量一般小于 0.2%。Fe 和 P 含量较高，为锰铁（ $\text{Mn}/\text{Fe} \leq 1$ ）和高铁碳酸锰矿（ $\text{Mn}/\text{Fe} \leq 3$ ）。赋矿围岩样品的 Mn、Fe 和 P 含量均较低（0.04%~7.68%，1.60%~38.21%和 $\leq 2.03\%$ ）。 Mn_{EF} 值为 1~1829，平均值为 2261。相反， Fe_{EF} 值相对较小（2~113，平均值 48）。赋矿围岩中其他主要氧化物的平均含量与碳酸锰矿石中不同，包括 SiO_2 （40.03%）， Al_2O_3 （6.27%）， CaO （6.84%）和 MgO （2.92%）； Na_2O 、 K_2O 和 TiO_2 的含量一般小于 0.7%。

5.2 微量元素

大部分围岩样品中，过渡族金属含量和不相容元素比碳酸锰矿石高，包括 Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Ba、Ce、Y 和 Pb 等，而其他大多数微量元素含量较低（ $< 20 \times 10^{-6}$ ，表 3）。其中不相容元素 Hf、Th 和 Sc 在二者中的平均含量分别为 0.61×10^{-6} 、 2.30×10^{-6} 、 4.50×10^{-6} 和 1.76×10^{-6} 、 5.87×10^{-6} 、 6.53×10^{-6} ，Zr 在二者中的含量均较高，平均值分别为 21.48×10^{-6} 和 60.91×10^{-6} 。在碳酸锰矿石中，Zr 与 Al_2O_3 存在正相关关系（ $R^2 = 0.64$ ）。

碳酸锰矿石和赋矿围岩表现出不同的 REE + Y 含量和后太古代平均澳大利亚页岩（PAAS）配分模式（图 5）。碳酸锰矿石的 REE + Y 含量相较于赋矿围岩稍有富集（分别为 $85.56 \times 10^{-6} \sim 253.67 \times 10^{-6}$ ， $23.31 \times 10^{-6} \sim 289.29 \times 10^{-6}$ ，平均值分别为 121.53×10^{-6} 和 113.20×10^{-6} ）。碳酸锰矿石与 PAAS 的 REE+Y 配分曲线有一定差异，表现为弱的负 Ce 异常（ $\delta\text{Ce} = 0.96 \pm 0.14$ ）和正 Y 异常（ $\delta\text{Y} = 1.12 \pm 0.26$ ）。碳酸锰矿石的轻、重稀土元素分馏相对不明显（ $\text{Nd}/\text{Yb}_{\text{PAAS}}$ 分别为 0.65 ± 0.20 ）。较于围岩样品弱的正 Eu 异常（ $\delta\text{Eu} = 2.17 \pm 1.29$ ），所有碳酸锰矿石均存在明显的正 Eu 异常（ δEu 分别为 3.46 ± 2.00 ）。围岩中灰岩的 REE+Y 配分模式同样显示弱的负 Ce 异常（ $\delta\text{Ce} = 0.96 \pm 0.19$ ）和弱的正 Y 异常（ $\delta\text{Y} = 1.15 \pm 0.34$ ），而碎屑岩则不显示明显的元素异常。碳酸锰矿石和赋矿围岩的 Y/Ho 比值分别为 25.00~38.34 和 23.31~43.02，总体介于锰氧化物和海水（25~36）之间。



PAAS 数据引自文献[34]; 图 a 虚线指示自生碳酸盐的稀土元素配分模式^[31-32]

a. 经后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化的主乌鲁克碳酸锰矿石稀土元素配分模式图; b. PAAS 标准化的围岩稀土元素配分模式图

图5 PAAS 标准化的主乌鲁克碳酸锰矿石和围岩稀土元素配分模式图

Fig. 5. PAAS-normalized REE+Y distribution patterns for Mn-carbonate ores and associated wall-rocks from the Zhuwuluke deposit.

表3 碳酸锰矿石和围岩的主量和微量元素含量

Table 3. Contents of major and trace elements of Mn-carbonate ores, Mn-bearing limestones and wall rocks

样品编号	岩性	$w_B/\%$											Mn/Fe	Mn_{EF}	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Mn	P	TiO ₂	SO ₃			LOI
ZWLK-1	砂岩	81.44	4.53	1.77	0.45	4.72	0.85	0.57	0.08	0.01	0.44	0.04	4.69	0.05	8.20
ZWLK-2	锰矿石	12.66	3.78	24.60	3.80	5.29	-	0.20	8.82	0.09	0.34	-	26.89	0.36	1036.15
ZWLK-3	微晶灰岩	21.92	3.51	18.07	3.68	12.81	0.16	-	4.49	0.14	0.60	4.26	20.56	0.25	567.23
ZWLK-4	泥质页岩	39.39	4.22	9.78	3.56	13.29	0.48	0.28	3.61	0.03	0.20	0.70	18.88	0.37	379.72
ZWLK-5	锰矿石	18.41	1.66	8.86	2.92	18.59	-	0.16	11.90	1.20	0.21	-	24.39	1.34	3181.79
ZWLK-6	铁质岩	11.39	2.35	35.41	3.02	1.07	-	-	5.76	0.02	0.25	0.22	23.55	0.16	1088.66
ZWLK-7	泥质页岩	44.25	9.12	6.78	3.05	9.92	0.25	1.27	4.14	0.01	0.54	-	16.29	0.61	201.72
ZWLK-8	锰矿石	7.90	1.51	11.37	2.70	16.03	0.18	0.22	16.59	1.19	0.06	-	27.97	1.46	4877.88
ZWLK-9	泥质页岩	35.78	4.40	11.61	3.01	13.29	-	0.23	5.02	0.11	0.15	0.69	18.62	0.43	506.42
ZWLK-10	粉砂岩	70.06	15.58	4.04	1.47	0.19	1.19	2.00	0.07	0.02	0.57	0.12	3.78	0.02	1.96
ZWLK-11	泥质页岩	45.09	2.51	9.94	4.04	12.82	-	-	1.12	0.03	0.17	1.26	18.12	0.11	197.28
ZWLK-12	硅质灰岩	16.27	3.93	26.25	4.50	4.91	0.05	-	5.47	0.08	0.14	5.10	26.21	0.21	618.49
ZWLK-13	硅质灰岩	17.80	3.18	19.22	3.47	12.18	0.04	0.02	5.78	1.33	0.12	9.95	24.09	0.30	806.58
ZWLK-14	铁质岩	15.13	2.84	25.81	4.77	4.39	0.05	0.01	6.74	0.19	0.08	0.15	27.10	0.26	1052.48
ZWLK-15	锰矿石	17.15	2.18	10.81	2.97	18.22	0.04	0.07	10.11	2.10	0.06	1.93	25.27	0.94	2056.09
ZWLK-16	磷质岩	21.00	1.66	18.94	3.09	12.06	0.04	-	5.39	2.03	0.06	1.51	23.63	0.28	1439.49
ZWLK-17	砂岩	19.22	3.73	29.60	4.10	1.24	0.06	-	5.35	0.14	0.12	0.17	23.90	0.18	637.70
ZWLK-18	锰矿石	36.83	2.42	18.33	1.19	5.95	0.05	0.11	10.09	1.25	0.06	0.26	10.30	0.55	1849.73
ZWLK-19	砂岩	90.67	2.37	1.60	0.55	1.43	0.11	0.28	0.20	0.01	0.14	-	2.18	0.12	36.56
ZWLK-20	锰矿石	12.85	3.99	14.84	4.76	15.02	0.04	0.13	8.92	0.46	0.11	0.25	28.55	0.60	991.26
ZWLK-21	粉砂岩	59.63	11.88	13.39	3.19	0.27	0.35	0.35	0.75	0.02	0.56	0.31	5.18	0.06	27.85
ZWLK-22	锰矿石	7.62	1.82	19.36	2.28	12.84	0.06	0.09	12.04	2.62	0.08	0.38	24.68	0.62	2937.05
ZWLK-23	硅质灰岩	21.60	4.99	26.34	3.73	7.27	0.08	0.09	3.30	0.22	0.17	12.43	22.98	0.13	293.63
ZWLK-24	锰矿石	31.17	3.07	14.95	1.67	12.50	0.04	0.11	8.00	1.89	0.10	0.14	14.49	0.54	1156.93
ZWLK-25	硅质灰岩	35.53	1.86	14.58	1.39	11.07	0.04	0.03	7.68	1.28	0.05	0.63	14.98	0.53	1829.37
ZWLK-26	铁质岩	18.19	3.29	38.21	2.19	2.13	0.06	0.03	3.38	0.06	0.12	11.88	20.19	0.09	455.49
ZWLK-27	硅质灰岩	26.14	4.51	11.46	4.79	15.75	0.03	-	5.11	0.04	0.14	0.41	25.05	0.45	503.50
ZWLK-28	微晶灰岩	26.55	7.19	12.75	3.80	14.82	0.01	0.11	4.83	1.36	0.24	1.83	19.39	0.38	298.20
ZWLK-29	砂岩	74.54	10.94	3.03	1.50	1.20	2.19	1.73	0.04	0.02	0.56	0.29	3.67	0.01	1.73
ZWLK-30	页岩	67.25	16.27	4.38	1.73	0.16	1.76	2.44	0.09	0.02	0.69	-	3.48	0.02	2.39
ZWLK-31	砂岩	61.87	19.40	4.44	2.11	0.25	1.82	3.29	0.06	0.02	0.94	0.04	4.61	0.01	1.31

续表 3

样品编号	P/Mn	$w_B/10^{-6}$												
		Li	Be	Sc	Ni	U	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As
ZWLK-1	0.15	13.2	0.50	4.05	15.5	1.19	44.3	314.0	5.22	9.79	22.6	5.41	0.89	1.31
ZWLK-2	0.01	45.8	1.83	4.92	24.8	1.47	54.2	38.3	26.9	27.2	162	9.42	0.76	0.87
ZWLK-3	0.03	57.6	0.51	4.84	32.0	1.59	42.8	35.1	29.6	277	124	8.19	0.86	18.60
ZWLK-4	0.01	46.5	0.537	7.16	39.0	1.09	46.3	48.6	20.6	392	70.9	8.59	0.91	4.02
ZWLK-5	0.1	18.7	2.01	3.29	25.2	9.09	41.1	42.6	32.8	39.9	83.5	8.64	0.50	11.40
ZWLK-6	-	29.0	1.08	3.21	8.6	0.82	27.2	24.2	3.46	24.0	79.4	6.73	0.72	1.77
ZWLK-7	-	55.7	2.42	10.80	92.5	2.18	97.9	71.2	21.8	257	87.1	14.2	1.18	7.38
ZWLK-8	0.07	9.72	2.78	2.55	24.5	6.18	48.7	17.3	41.7	31.4	117	10.1	0.33	12.00
ZWLK-9	0.02	64.7	0.79	6.54	35.7	2.60	55.8	50.0	28.1	134	89.2	9.22	1.12	5.74
ZWLK-10	0.27	77.2	1.90	25.20	74.3	2.36	160	186	11.2	36.1	65.3	18.7	1.53	24.3
ZWLK-11	0.03	37.1	0.19	4.69	13.3	0.96	27.1	119	5.36	7.14	38.0	3.95	0.98	4.14
ZWLK-12	0.02	49.1	1.01	4.60	47.6	0.45	31.2	42.8	20.1	214	106	16.8	1.37	22.80
ZWLK-13	0.23	43.1	1.08	3.50	50.3	5.73	38.1	46.9	38.5	294	95.0	16.5	1.01	60.60
ZWLK-14	0.03	53.1	1.26	3.79	19.0	2.76	29.9	25.5	6.90	57.9	72.9	17.7	1.39	1.85
ZWLK-15	0.21	44.8	1.55	3.04	41.3	10.7	37.0	33.3	41.7	98.7	80.7	22.7	0.70	35.50
ZWLK-16	0.38	48.4	0.99	2.10	25.8	3.68	28.9	41.3	9.88	119	50.0	14.5	1.03	8.95
ZWLK-17	0.03	232	1.44	13.50	32.5	0.73	75.9	80.9	11.3	299	117	89.0	5.13	2.02
ZWLK-18	0.12	93.1	1.03	6.45	61.6	3.15	36.8	151	49.0	233	466	36.7	1.39	15.30
ZWLK-19	0.04	122	0.38	2.36	21.1	1.22	38.5	312	8.09	39.2	45.2	2.91	1.09	2.17
ZWLK-20	0.05	52.5	1.05	10.60	75.6	1.95	73.4	46.7	74.3	457	93.2	40.2	1.70	38.90
ZWLK-21	0.02	143	0.69	9.13	102	4.87	125	247	22.2	895	175	20.0	2.34	2.96
ZWLK-22	0.22	49.7	1.77	2.48	39.5	7.40	28.0	31.7	29.0	43.4	140	33.9	1.00	8.53
ZWLK-23	0.07	64.4	0.85	3.21	47.9	1.32	48.8	58.9	34.8	410	118	14.6	1.45	44.70
ZWLK-24	0.24	41.6	1.06	2.63	50.6	3.63	44.6	25.7	39.6	95.7	109	20.1	1.01	48.20
ZWLK-25	0.17	134	1.30	1.94	49.0	1.85	18.6	74.7	36.2	88.7	69.1	16.3	0.94	42.10
ZWLK-26	0.02	57.7	2.05	1.98	14.8	0.56	28.6	72.7	10.5	193	86.1	10.9	1.61	37.80
ZWLK-27	0.01	70.7	0.86	2.34	54.8	0.87	27.6	33.7	35.9	878	98.0	14.8	1.24	52.90
ZWLK-28	0.28	149	1.06	3.57	65.5	6.44	86.0	63.5	47.2	607	223	19.2	1.67	21.20
ZWLK-29	0.46	26.3	2.25	5.80	37.0	1.89	62.8	188	11.3	18.3	61.9	12.1	1.07	10.1
ZWLK-30	0.22	66.5	2.74	15.70	58.0	3.79	159	120	10.7	55.8	79.1	21.5	1.53	15.7
ZWLK-31	0.43	88.9	4.86	10.20	48.5	4.73	155	147	11.8	431	108	23.7	1.76	14.1
样品编号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	
ZWLK-1	28.6	105	10.7	166	7.77	22.1	0.20	0.10	0.02	0.98	0.40	0.99	99.1	
ZWLK-2	14.8	76.0	19.1	33.1	3.57	1.45	0.33	0.58	0.16	1.06	0.18	0.83	79.0	
ZWLK-3	1.59	183	17.3	20.9	2.01	5.49	0.13	0.50	0.15	0.76	0.45	0.23	101	
ZWLK-4	20.1	212	13.8	28.7	2.84	7.01	0.15	0.28	0.07	1.04	0.63	1.13	66.6	
ZWLK-5	12.3	291	31.2	19.3	1.69	4.16	0.09	0.62	0.04	0.94	0.37	0.55	44.7	
ZWLK-6	0.65	42.1	8.56	20.3	2.11	0.841	0.07	0.10	0.02	0.78	0.11	0.34	9.91	
ZWLK-7	89.1	240	25.7	85.0	8.34	1.01	0.17	0.38	0.06	2.15	0.21	4.25	369	
ZWLK-8	15.8	276	20.5	17.4	1.70	2.40	0.11	0.92	0.03	0.83	0.27	0.74	58.0	
ZWLK-9	17.5	241	29.1	36.5	3.44	2.69	0.25	0.37	0.05	1.13	0.43	1.55	50.5	
ZWLK-10	94.6	157	22.6	97.3	11.7	2.89	0.41	0.09	0.06	2.69	1.05	6.80	361	
ZWLK-11	0.42	112	14.4	58.9	3.33	7.35	0.09	0.29	0.39	0.41	0.34	0.09	665	
ZWLK-12	1.00	62.1	10.7	28.4	3.52	2.05	0.11	0.27	0.04	0.40	0.42	0.18	16.2	
ZWLK-13	1.97	191	23.9	29.1	3.33	3.64	0.11	0.29	0.04	0.38	1.00	0.15	14.1	
ZWLK-14	0.18	58.5	12.4	18.9	2.04	2.16	0.05	0.10	0.05	0.41	0.31	0.07	7.36	
ZWLK-15	4.77	281	23.4	18.9	1.80	4.08	0.09	0.37	0.04	0.44	0.40	0.34	25.6	
ZWLK-16	0.83	219	35.8	17.5	1.89	4.06	0.06	0.18	0.03	0.26	0.48	0.15	11.2	
ZWLK-17	0.71	38.8	6.84	25.5	3.30	2.04	0.16	0.14	0.03	0.33	0.19	0.08	9.17	
ZWLK-18	5.18	231	27.3	13.1	1.49	12.4	0.05	3.96	0.33	0.35	0.61	1.01	1544	
ZWLK-19	18.6	37.4	7.92	52.7	2.96	24.6	0.07	0.35	0.04	0.60	0.40	1.87	78.2	
ZWLK-20	7.52	197	30.1	26.4	3.01	2.97	0.34	0.29	0.24	0.65	0.61	0.47	32.5	

续表 3

样品编号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	
ZWLK-21	19.1	36.3	18.9	94.6	13.1	13.0	0.442	0.20	0.07	1.72	1.70	1.56	76.6	
ZWLK-22	5.83	231	38.6	18.2	2.12	2.98	0.13	0.53	0.11	0.54	0.80	0.46	157	
ZWLK-23	3.92	97.4	24.8	27.0	3.54	3.49	0.16	0.35	0.05	0.50	1.06	0.36	108	
ZWLK-24	7.24	216	65.5	25.4	2.76	2.67	0.10	0.27	0.07	0.67	0.50	0.55	43.9	
ZWLK-25	2.99	204	25.7	11.5	1.39	8.44	0.07	0.32	0.18	0.50	0.92	0.45	32.3	
ZWLK-26	0.96	51.7	8.87	17.8	2.12	6.20	0.13	0.19	0.04	0.33	1.37	0.27	35.0	
ZWLK-27	1.11	168	19.6	35.4	3.98	1.30	0.18	0.37	0.04	0.74	0.34	0.10	15.4	
ZWLK-28	6.10	294	49.0	47.0	5.66	8.06	0.27	0.67	0.06	0.95	1.06	0.49	165	
ZWLK-29	68.0	77.9	12.1	120	10.7	9.33	0.29	0.16	0.04	1.74	0.88	3.50	395	
ZWLK-30	155	128	27.9	155	15.4	2.25	0.30	0.17	0.07	2.86	0.47	7.84	641	
ZWLK-31	150	156	32.4	207	21.00	4.14	0.56	0.34	0.07	3.69	0.75	11.40	811	
样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ZWLK-1	16.1	31.9	3.51	13.3	2.49	0.6	2.04	0.31	1.81	0.37	1.07	0.16	1.16	0.18
ZWLK-2	11.6	24.3	2.56	11.0	3.31	1.17	4.29	0.65	3.44	0.62	1.59	0.22	1.48	0.23
ZWLK-3	7.37	17.8	1.86	8.79	3.24	1.61	4.25	0.62	3.39	0.63	1.61	0.22	1.45	0.23
ZWLK-4	8.54	19.1	1.90	7.99	2.43	0.98	3.11	0.49	2.86	0.53	1.32	0.18	1.19	0.17
ZWLK-5	18.4	30.3	3.68	15.8	4.30	3.70	5.44	0.79	4.40	0.85	2.17	0.28	1.71	0.26
ZWLK-6	6.29	12.9	1.37	5.16	1.14	0.41	1.12	0.20	1.32	0.30	0.89	0.13	0.89	0.14
ZWLK-7	27.0	47.0	5.59	22	5.22	1.19	5.33	0.82	4.75	0.93	2.56	0.38	2.58	0.40
ZWLK-8	13.8	23.0	2.70	10.9	2.65	3.38	3.20	0.49	2.82	0.55	1.45	0.20	1.25	0.19
ZWLK-9	20.7	36.4	4.38	18.6	4.87	1.63	5.71	0.88	5.17	1.00	2.58	0.35	2.25	0.33
ZWLK-10	30.6	66.4	6.53	25.2	5.32	1.07	4.86	0.68	4.38	0.83	2.21	0.31	2.04	0.31
ZWLK-11	11.8	23.3	2.6	10.6	2.30	0.83	2.33	0.36	2.10	0.43	1.14	0.16	1.09	0.16
ZWLK-12	9.30	18.5	1.95	7.87	2.17	0.78	2.24	0.32	1.86	0.37	1.02	0.16	1.04	0.17
ZWLK-13	14.9	24.5	2.88	12.0	3.19	2.32	4.16	0.58	3.53	0.70	1.85	0.27	1.74	0.28
ZWLK-14	14.6	20.9	2.70	11.0	2.42	0.83	2.48	0.35	1.99	0.39	1.04	0.15	0.99	0.15
ZWLK-15	16.4	25.8	3.22	13.6	3.68	3.37	5.01	0.68	3.77	0.67	1.64	0.22	1.38	0.21
ZWLK-16	15.7	27.1	2.98	12.5	3.08	2.67	4.29	0.63	4.27	0.92	2.43	0.33	1.97	0.31
ZWLK-17	5.43	10.9	1.02	4.10	1.15	0.354	1.36	0.17	0.84	0.16	0.41	0.07	0.50	0.08
ZWLK-18	12.1	20.3	2.64	13.1	3.57	4.10	4.6	0.62	3.75	0.71	1.73	0.22	1.28	0.22
ZWLK-19	8.69	16.9	1.79	6.74	1.37	0.34	1.45	0.24	1.49	0.30	0.82	0.12	0.78	0.11
ZWLK-20	11.1	21.7	2.51	11.1	3.60	1.60	4.97	0.71	4.34	0.85	2.10	0.31	2.04	0.32
ZWLK-21	25.8	53.2	5.53	20.1	4.28	0.88	3.44	0.57	3.43	0.65	1.91	0.30	2.03	0.32
ZWLK-22	14.0	28.4	3.24	15.8	4.35	3.99	5.34	0.73	4.81	1.03	2.69	0.39	2.31	0.34
ZWLK-23	11.6	24.9	2.85	13.9	4.78	1.96	7.47	1.03	5.75	0.95	2.14	0.31	1.93	0.28
ZWLK-24	24.0	60.7	6.69	32.7	10.3	6.30	15.6	2.23	14.0	2.62	6.38	0.88	5.05	0.72
ZWLK-25	9.79	18.7	2.51	13.1	4.08	2.91	5.10	0.70	4.32	0.83	2.04	0.28	1.63	0.25
ZWLK-26	6.61	16.3	1.62	7.05	2.10	0.63	2.26	0.32	1.87	0.34	0.94	0.14	0.96	0.14
ZWLK-27	13.3	30.4	3.05	12.7	3.32	1.06	4.36	0.67	4.12	0.73	1.82	0.28	1.74	0.26
ZWLK-28	35.2	68.1	7.44	32.9	8.73	3.65	11.9	1.66	10.1	1.91	4.74	0.67	3.92	0.57
ZWLK-29	24.6	50.1	5.55	21.3	3.83	0.753	3.16	0.47	2.74	0.51	1.42	0.22	1.45	0.21
ZWLK-30	45.4	92.4	9.81	36.8	6.92	1.37	6.05	0.95	5.55	1.10	3.08	0.43	2.91	0.42
ZWLK-31	54.4	107	12.2	46.9	8.48	1.51	7.61	1.18	7.23	1.39	3.85	0.60	3.97	0.57
样品编号	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	ΣREE	δEu	δCe	δY	ΣREE+Y	Y/Ho	
ZWLK-1	4.20	0.60	1.63	0.12	9.86	0.06	4.69	75.00	1.25	0.98	1.04	85.70	28.84	
ZWLK-2	0.95	0.29	0.75	0.06	120	0.36	4.01	66.46	1.46	1.03	1.04	85.56	30.66	
ZWLK-3	0.64	0.19	0.89	0.01	72.9	1.18	2.71	53.07	2.04	1.11	0.94	70.37	27.37	
ZWLK-4	0.83	0.24	0.92	0.08	43.0	0.85	3.45	50.79	1.68	1.09	0.89	64.59	26.09	
ZWLK-5	0.48	0.14	0.59	0.05	154	0.36	1.79	92.07	3.60	0.85	1.29	123.27	36.79	
ZWLK-6	0.59	0.19	0.50	0.01	3.61	0.09	2.44	32.25	1.70	1.01	1.09	40.81	28.82	
ZWLK-7	2.48	0.62	1.87	0.35	5.28	0.15	9.79	125.76	1.06	0.88	0.97	151.46	27.52	
ZWLK-8	0.48	0.16	0.59	0.06	92.3	0.41	1.82	66.58	5.47	0.87	1.31	87.08	37.14	
ZWLK-9	1.05	0.28	0.84	0.07	104	0.77	4.09	104.86	1.46	0.88	1.02	133.96	29.13	

续表 3

样品编号	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	ΣREE	δEu	δCe	δY	ΣREE+Y	Y/Ho
ZWLK-10	2.57	0.74	2.02	0.46	19.5	0.65	11.9	150.75	0.99	1.08	0.94	173.35	27.2
ZWLK-11	1.52	0.27	0.93	0.01	5.41	0.05	2.56	59.2	1.70	0.97	1.22	73.60	33.88
ZWLK-12	0.81	0.27	0.60	0.01	86.9	0.33	3.10	47.73	1.67	1.00	1.04	58.43	29.48
ZWLK-13	0.75	0.23	0.70	0.01	73.0	0.95	2.67	72.90	3.00	0.86	1.22	96.80	34.34
ZWLK-14	0.49	0.16	1.09	-	4.45	0.10	1.67	59.99	1.59	0.77	1.12	72.39	31.79
ZWLK-15	0.43	0.14	0.49	0.03	62.3	0.91	1.46	79.64	3.70	0.82	1.17	103.04	35.08
ZWLK-16	0.48	0.13	0.54	-	24.5	0.29	1.49	79.18	3.46	0.91	1.44	114.98	38.74
ZWLK-17	0.41	0.12	0.37	0.01	43.3	0.05	2.12	26.54	1.33	1.07	1.49	33.38	43.02
ZWLK-18	0.40	0.12	0.77	0.03	149	0.21	2.08	68.94	4.76	0.83	1.33	96.24	38.34
ZWLK-19	1.64	0.25	2.32	0.09	15.7	0.05	3.33	41.14	1.13	0.99	0.94	49.06	26.14
ZWLK-20	0.67	0.19	2.59	0.03	161	1.06	2.21	67.25	1.78	0.95	1.25	97.35	35.45
ZWLK-21	2.72	0.79	2.48	0.10	45.4	0.38	12.50	122.44	1.08	1.03	1.01	141.34	28.99
ZWLK-22	0.57	0.17	0.83	0.03	35	0.29	2.19	87.42	3.90	0.97	1.38	126.02	37.48
ZWLK-23	0.93	0.28	1.13	0.03	100	0.74	3.61	79.85	1.54	1.00	0.84	104.65	26.11
ZWLK-24	0.92	0.24	0.66	0.04	26	0.11	2.87	188.17	2.34	1.11	0.86	253.67	25.0
ZWLK-25	0.41	0.12	0.81	0.05	78.7	0.12	1.62	66.24	3.00	0.87	1.08	91.94	31.0
ZWLK-26	0.54	0.17	0.84	0.01	60.4	0.36	2.44	41.29	1.36	1.15	0.88	50.16	25.94
ZWLK-27	1.25	0.38	0.80	0.01	22.1	1.14	5.20	77.81	1.31	1.10	0.90	97.41	26.78
ZWLK-28	1.56	0.48	1.26	0.05	153	4.22	6.47	191.49	1.69	0.97	0.89	240.49	25.65
ZWLK-29	3.72	0.90	1.94	0.38	14.8	0.19	9.28	116.31	1.02	0.99	0.82	128.41	23.91
ZWLK-30	4.56	1.14	2.87	0.64	19.8	1.70	16.50	213.20	1.00	1.01	0.90	241.10	25.36
ZWLK-31	6.38	1.55	3.45	0.87	16.7	1.11	21.40	256.89	0.89	0.96	0.81	289.29	23.31

注: $\delta\text{Ce} = [\text{Ce}/\sqrt{(2/\text{La}*\text{Pr})}]_{\text{PAAS}}$; $\delta\text{Eu} = [\text{Eu}/\sqrt{(\text{Sm}*\text{Gd})}]_{\text{PAAS}}$; $\delta\text{Y} = [2\text{Y}/(\text{Dy}+\text{Ho})]_{\text{PAAS}}$; “-”表示低于检出限; Mn_{DEF} 表示 Mn 富集指数.

5.3 Sr 同位素组成

样品的 Sr 同位素组成见表 4。碳酸锰矿石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.711693~0.712854, 平均值为 0.7119210; 赋矿围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.711808~0.712429, 平均值为 0.7119846, 显示同位素富集特征。

表 4 恰尔隆盆地主乌鲁木齐锰矿床样品的 Sr 同位素组成

Table 4. Sr isotopic compositions of samples from the Zhuwuluke manganese deposit in the Qiaerlong Basin

样品编号	岩性	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error(2σ)	数据来源
ZWLK-5	锰矿石	0.712287	0.000009	
ZWLK-8	锰矿石	0.712393	0.000011	
ZWLK-13	硅质灰岩	0.712429	0.000013	
ZWLK-14	铁质岩	0.711969	0.000009	
ZWLK-15	锰矿石	0.712467	0.000009	
ZWLK-16	磷质岩	0.711808	0.000009	本文
ZWLK-18	锰矿石	0.712854	0.000009	
ZWLK-20	锰矿石	0.712648	0.000010	
ZWLK-22	锰矿石	0.711693	0.000010	
ZWLK-24	锰矿石	0.712556	0.000009	
地壳		0.711900		文献[37]
地幔		0.703500		文献[37]

5.4 有机碳、无机碳和氧同位素组成

碳酸锰矿石及围岩的总有机碳和部分样品有机碳同位素比值如表 5 所示。碳酸锰矿石的 TOC 普遍较低, 变化范围为 0.15%~0.31%, 平均值为 0.21%; 围岩样品的 TOC 稍低, $w(\text{TOC})$ 平均值为 0.19%。碳酸锰矿石的有机碳同位素组成比较均匀, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -24.35\% \pm 1.82\%$; 无机碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} =$

$-10.54‰ \pm 1.73‰$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -7.80‰ \pm 0.80‰$ 。而围岩样品的三种同位素组成变化稍大, 分别为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -25.41‰ \pm 1.37‰$; 无机碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = -12.78‰ \pm 3.75‰$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -8.62‰ \pm 3.98‰$ 。

表 5 恰尔隆盆地主乌鲁克锰矿床样品有机碳含量及有机碳、无机碳和氧同位素组成

Table 5. Total organic carbon contents (TOC) and carbon and oxygen isotopic compositions for organic carbon and inorganic carbon in samples from the Zhuwuluke Mn deposit in the Qiaerlong Basin

样品	岩性	w(TOC)/%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org-PDB}}/‰$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb-PDB}}/‰$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}/‰$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/‰$
ZWLK-2	锰矿石	0.18	-25.38	-12.26	-7.00	23.70
ZWLK-3	微晶灰岩	0.14	-25.76	-13.15	-9.37	21.26
ZWLK-4	泥质页岩	0.15	-26.77	-10.14	-10.83	19.75
ZWLK-5	锰矿石	0.28	-26.18	-8.81	-8.60	22.05
ZWLK-6	铁质岩	0.31	-24.04	-16.53	-4.65	26.13
ZWLK-7	泥质页岩	0.14	-25.06	-9.72	-12.60	17.93
ZWLK-8	锰矿石	0.21	-22.53	-9.42	-7.05	23.65
ZWLK-9	泥质页岩	0.16	-24.51	-9.23	-9.10	21.54
ZWLK-11	泥质页岩	0.12	-25.01	-9.03	-11.70	18.86

注: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/‰ = 1.03092\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.92$ 。

6 讨论

6.1 沉积环境和海洋氧化还原条件

中泥盆世, 奥依塔格—库尔良古生界裂谷北部和库山河陆缘盆地北部出现新的伸展环境, 形成一个海侵序列单元^[19]。他龙群主要为深灰色、水平层理发育的碎屑岩及碳酸盐岩建造, 表明其沉积环境相对稳定。而稳定的、沉积速率较低海洋环境有利于形成大型锰矿床^[24]。早石炭世, 恰尔隆盆地北部的库山河盆地已由弧后盆地转变为大陆。因此, 在早石炭世, 主乌鲁克地区的锰富集于盆地边缘。

沉积黄铁矿一般在缺氧环境中形成, 除 HS^- 外, Fe^{2+} 的可获得性决定了黄铁矿的粒度分布和形态。因此, 沉积岩中的黄铁矿被广泛应用于推断古氧化还原条件^[25]。由于在沉积物内有较长的生长时间, 早期成岩黄铁矿通常较大^[26]。主乌鲁克围岩中的黄铁矿一般呈自形纹层状分布 (图 4c), 与微生物硫酸盐还原 (BSR) 驱动的早期成岩成因相一致^[26]。孔隙水内的缺氧环境可能是成岩作用的驱动因素。

海相碳酸盐岩的 REE + Y 配分型式是古海水地球化学和氧化还原条件的典型代表。虽然陆源污染可能会影响 Ce 异常, 但样品中 δCe 与 Al_2O_3 之间没有明显的相关性 ($R^2 = 0.05$, 图 6), 因此这种影响相对较弱。他龙群大部分围岩样品的稀土 PAAS 归一化模式与现代海水样品不同 (LREE 亏损和明显的 Ce 负异常), 而轻微的负 Ce 异常和正 Y 异常则与自生碳酸盐^[27]类似。有机物降解过程 (如铁还原、硫酸盐还原和甲烷生成等) 可促使自生碳酸盐 (包括方解石、白云石和菱铁矿等) 在缺氧的孔隙水中沉淀。碳酸锰矿石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 均为负值 (表 5), 表明矿石中的无机碳来自沉积物中的有机碳形成的碳酸根, 并且有一定程度的海洋无机碳输入^[28-30]。

通常, 可溶的 Ce^{3+} 倾向于吸附在铁锰 (氢) 氧化物上, 并被氧化为 Ce^{4+} ^[31]。在还原条件下, 海水具有较小的正或负 Ce 异常^[32]。此外, 稀土元素的异常程度与沉积速度有关^[33]: 对 Fe-Mn 结壳而言, 低速形成通常表现出正 Ce 异常, 而快速形成则表现出负 Ce 异常。此外, 较低的氧含量会限制 Ce^{4+} 化合物的大规模迁移。轻微的负 Ce 异常也可能与局部的氧化还原条件有关, 和/或沉积后发生的一些反应。因此, 碳酸锰矿石和部分围岩的 REE + Y 配分模式显示出的轻微负 Ce 异常和正 Y 异常可能表明其形成于缺氧的孔隙水环境, 而短暂的氧化事件使得非常有限的 Ce^{4+} 化合物吸附于铁锰 (氢) 氧化物, 导致主乌鲁克的碳酸锰矿石样品相较于奥尔托喀讷什锰矿样品没有明显的正 Ce 异常。

一般来说, 具有地壳中含量低、海水居留时间长等特征的元素可以作为古海洋环境的判别标志, 比如自生钼 (Mo_{auth}) 和铀 (U_{auth}) 的富集程度^[35-37]。自生 Mo 的富集可能表明在地层水有硫化物存在,

或者较低的底层水氧浓度和高的碳通量结合^[38]。因此, 在 Mo-U 协变图中 (图 7), 大部分围岩落于海水的 (Mo/U)_{auth} 比值线之上, 以及部分样品中出现的纹层状自形晶黄铁矿表明其主要沉积于低氧浓度的底层水中; 而大部分碳酸锰矿石的 (Mo/U)_{auth} 比值低于海水, 即相对于海水, 显示出 U 的富集。在海洋底部的次氧化水体中, U_{auth} 从 Fe²⁺-Fe³⁺ 氧化还原界面开始富集^[39]。此外, 部分样品落在颗粒传输区, 表明 Mo 的富集与下沉颗粒的吸附作用有关^[39]。

碳酸锰矿石中, 较高品位的样品 U_{EF} 较高, 说明其形成环境较于围岩样品还原性减弱、氧化性增强。然而, 由于氧化事件持续时间短, 导致 U 未被完全氧化而迁移, 最后保存在沉积物中。因此, 碳酸锰矿石总体上是在局部快速氧化的条件下沉积的, 而围岩则是在还原条件下形成的。

6.2 成矿物质来源

与 PAAS 相比 (图 5), 所有锰矿石和部分围岩样品均显示明显的正 Eu 异常。一般认为, 在沉积碳酸锰矿床中, 有 2 个因素可能导致正 Eu 异常: ICP-MS 中 Ba 的干扰^[41]和热液活动^[42]。第 1 个因素可以被我们的微量元素分析测试方法排除^[23]。此外, 根据 Mn 和 δEu 的正相关关系以及与代表碎屑物质的 Al 含

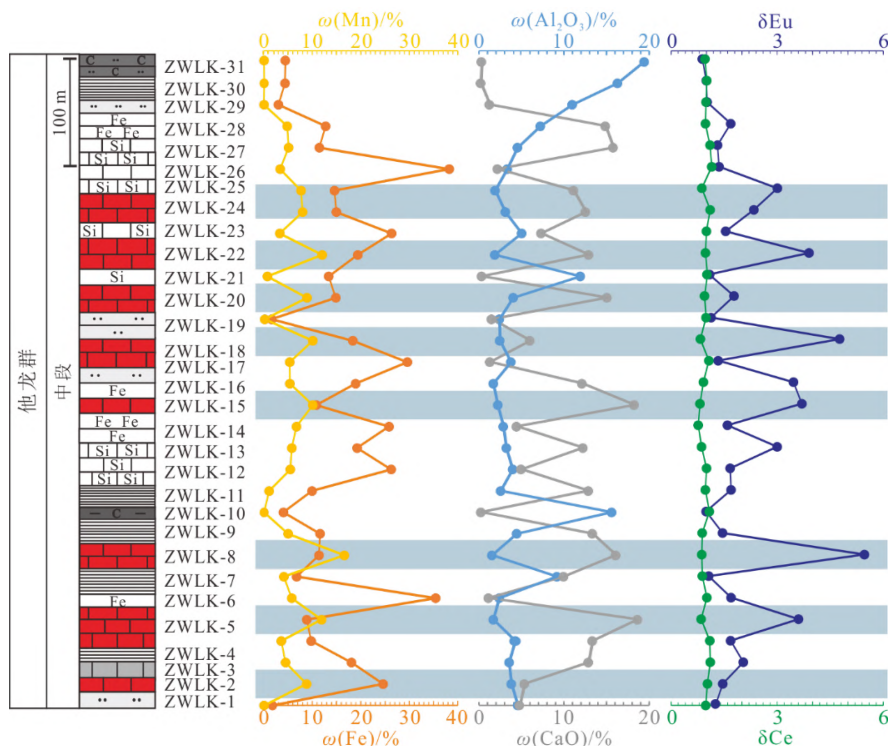
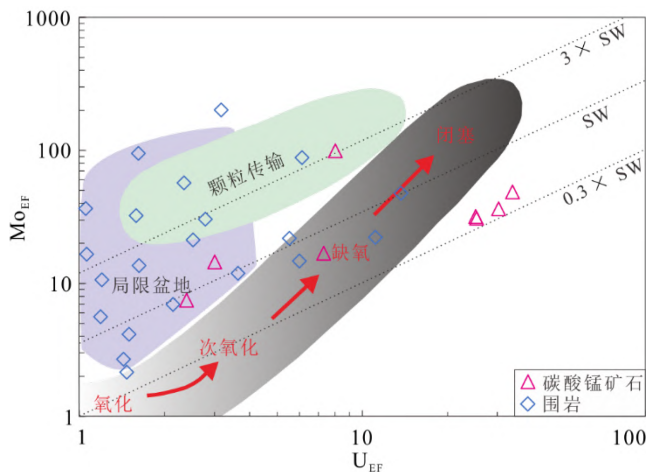


图 6 下石炭统他龙群中段主要元素及微量元素分布
Fig. 6. Distributions of selected major elements and trace elements for the stratigraphic column of the 2nd Member of the Lower Carboniferous Talong Group.



$X_{EF} = [(X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}]$; 虚线显示海洋 Mo/U 摩尔比^[39], 数据来自表 3; 局限盆地的数据来源为文献[1]

图 7 主乌鲁木齐锰矿床中锰矿石和围岩的 Mo_{EF}-U_{EF} 协变图 (底图据文献[55])

Fig. 7. Diagram of Mo_{EF} versus U_{EF} for samples from the Zhuwuluke Mn deposit.

量呈反向增长(图6),我们认为Mn是由热液活动提供,并通过弧后盆地拉张过程中的同生沉积断层释放。

碳酸盐矿物沉积时不发生可检测的Sr同位素分馏,世界各地海洋Sr同位素组成非常均一,其总体变化具有广泛的对比研究意义^[37]。落于古老地壳范围内、较高的Sr同位素组成(表3,图8)与恰尔隆盆地附近穷不斯萨伊岩体的受地壳影响的花岗岩⁸⁷Sr/⁸⁶Sr范围一致^[21],表明矿质来源与盆地基底——古老的西昆

仑地块密切相关。此外,矿区四周发育的区域性断层是富锰、富铁热液的理想通道(图1b)。

6.3 碳酸锰的矿化过程

主乌鲁克锰矿床与大多数沉积锰矿床相似,以微晶碳酸锰为主要矿石矿物。古海水中的 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 通常难以直接沉淀而成碳酸锰矿床^[24,45],但也有少数研究支持 Mn^{2+} 的直接沉淀^[47-48],包括最近的陆源沉积环境中氧化还原分层水柱中锰碳酸盐直接沉淀的模型。

当与分子氧共存时, Mn^{2+} 会被氧化成不溶于水的 Mn^{3+} 或 Mn^{4+} (氢)氧化物。而在缺氧还原和弱碱-酸性条件下,Mn以 Mn^{2+} 的形式存在^[49]。

碳酸锰矿石和围岩中负的有机碳同位素组成 $\delta^{13}C_{org-PDB}$ 表明其碳源是生物有机体。此外,与奥尔托喀纳什锰矿相比(图9),二者的无机碳同位素组成和碳酸锰矿石的品位显示出一定的负相关性($R^2=0.48$)。因此,可以认为锰(氢)氧化物的还原与有机质氧化作用相关^[28-30]。只有当氧化锰被耗尽,才会产生

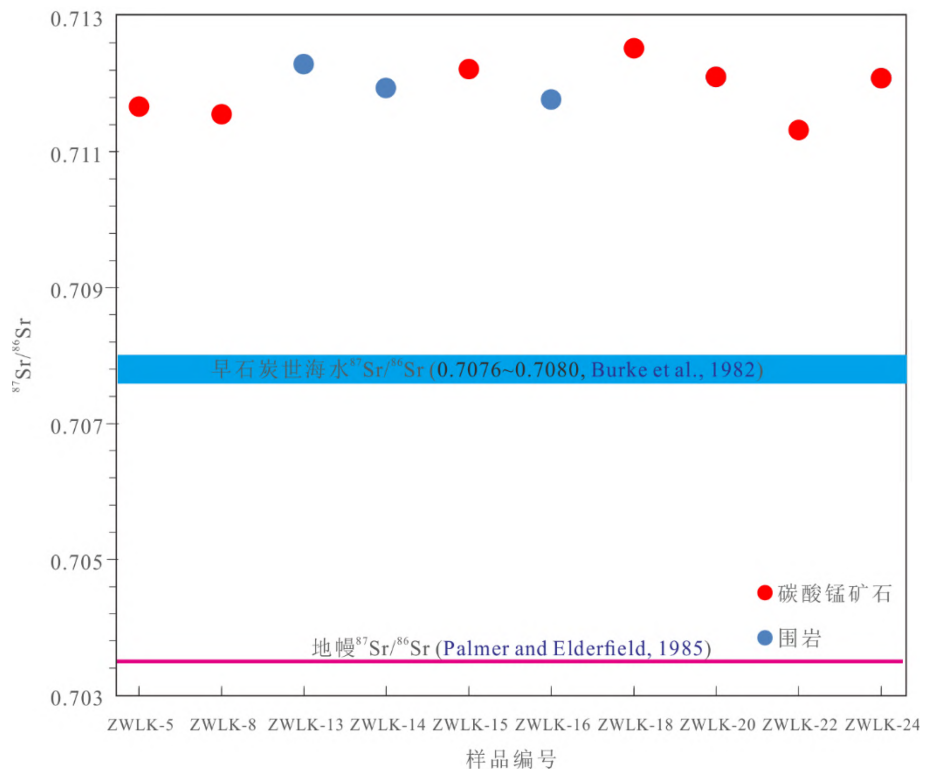


图8 锰矿石和围岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr组成

Fig. 8. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr compositions of the Mn-carbonate ores and Mn-bearing limestones.

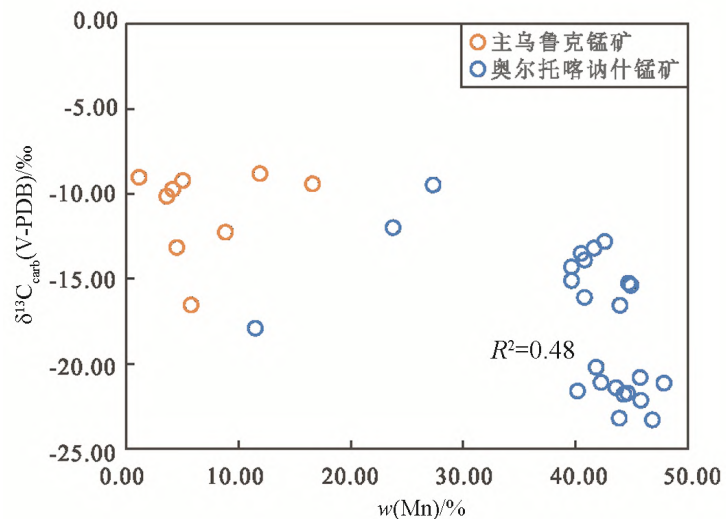


图9 主乌鲁克锰矿和奥尔托喀纳什锰矿的 $\delta^{13}C_{carb}$ -Mn散点图

Fig. 9. Scatter plot of $\delta^{13}C_{carb}$ values versus Mn contents for samples of the Zhuwuluke and Aoertuokaneshi Mn deposits.

锰-钙碳酸盐沉淀。因此, 在样品中很难找到原始的锰氧化物。由生物体提供的有机质氧化可以使相应的锰铁(氢)氧化物还原可能增加了孔隙水中 Mn^{2+} 的浓度^[50]。频繁的氧化还原反应循环能够使 Mn^{2+} 在氧化-缺氧/静水界面明显富集^[51]。

此外, 主乌鲁克碳酸锰矿床的样品中矿石和部分围岩的铁含量都相对较高, 说明沉积时 Fe 和 Mn 并没有完全分离。随着氧逸度的逐渐增加, Fe 的沉积通常早于 Mn^[51]。因此, 在适当的氧化还原条件下, 二者可以被完全分离^[49]。在大型碳酸锰矿床的形成过程中, 2 个阶段的铁锰分离可能发挥了重要作用^[52]。首先, 还原性海水逐渐被氧化, Fe^{2+} 先沉淀, 然后 Mn^{2+} 和剩余的富锰贫铁海水流入局限盆地。随后, 在成岩作用早期, 有机质被氧化, (氢) 氧化锰被还原, 形成碳酸锰。对于华南新元古代大塘坡式锰矿中的大屋锰矿床而言, 因为其硫酸盐含量极低, 导致 H_2S 不足, Fe^{2+} 被释放。而主乌鲁克锰矿床部分围岩中自形黄铁矿以及重晶石的出现说明硫酸盐供应充足, 阻止了 Fe^{2+} 的迁移, 导致锰碳酸盐中 Fe 含量较高。与西昆仑山石炭系奥尔托喀纳什锰矿床^[8]相比, 虽然热液活动在 2 种锰成矿作用中都发挥了重要作用, 但主乌鲁克锰矿床沉积于更深(半深海)的环境下, 而奥尔托喀纳什锰矿床在氧化条件下沉积, 使铁锰分离更加彻底, 锰矿石品位更高。

据此, 我们推断的成矿过程和机制如下(图 10): 晚古生代, 在哈尔隆盆地为局限盆地, 在其边缘的半深海还原条件下, 热液来源的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 富集。随后, 周期性和暂时性的氧化-还原界面下降, 使 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 以锰和铁(氢)氧化物的形式在次氧化区富集。随着沉积作用进行, 它们被表层沉积物埋藏。在成岩过程中, 有机质与锰和铁(氢)氧化物在缺氧孔隙水中发生氧化还原反应, 释放出 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} ^[53], 导致碱性条件产生^[54]。因此, 沉积孔隙水中富集的无机和有机碳酸氢盐以及 Mn^{4+} 氧化物的还原直接促进了锰的沉积^[30]。

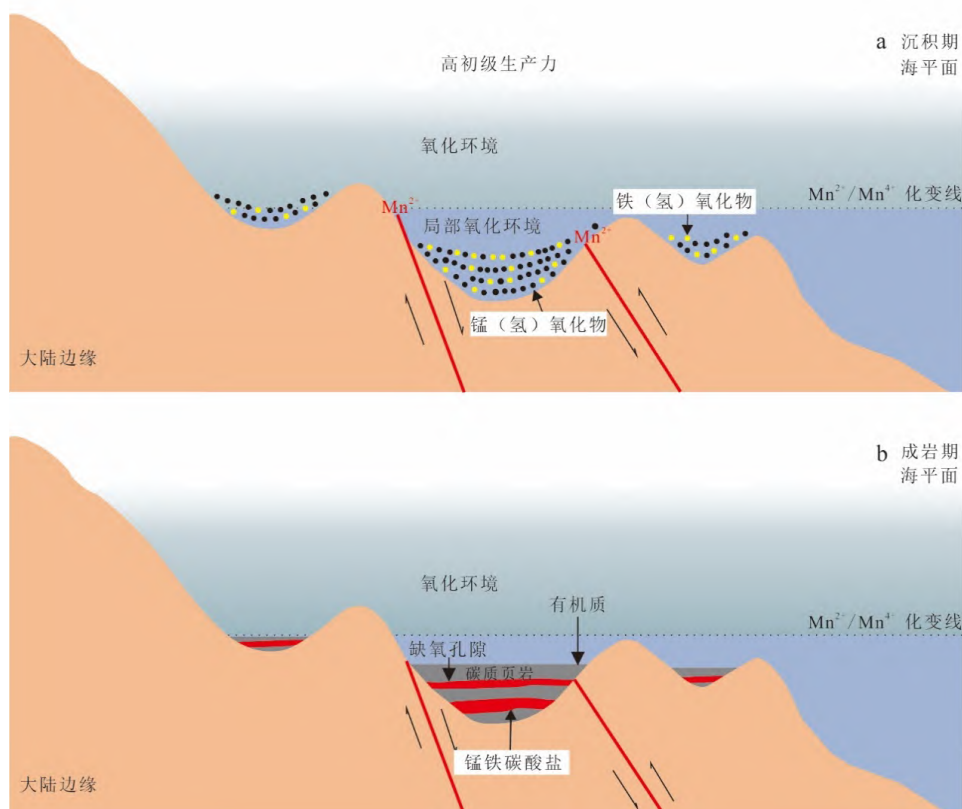


图 10 主乌鲁克碳酸锰矿床成矿模式图(改编自文献^[51])

Fig. 10. Metallogenic model for the Zhuwuluke Mn-carbonate deposit in Xinjiang Autonomous Region, China.

7 结论

下石炭统他龙群代表了弧后盆地边缘的半深海层序。他龙群的稀土元素表明碳酸锰矿是在次氧化条件下沉积。最初,热液来源的 Mn^{2+} 在缺氧条件下富集,并因氧化-缺氧界面的周期性下降而快速氧化。在缺氧孔隙水中,有机物的还原作用将锰(氢)氧化物转化为锰碳酸盐,包括菱锰矿和锰白云石等。由于沉积初期的快速氧化和硫酸盐供应充足,铁和锰的分离不完全。因此,碳酸锰矿石总体上是在局部快速氧化的条件下沉积,而围岩在还原条件下形成。因此,早石炭世氧化还原条件的变化和稳定的沉积环境共同促进了沉积碳酸锰的形成。而晚石炭世,随着海平面上升, Mn^{2+} 的氧化反应逐渐减弱,使得锰(氢)氧化物逐渐停止沉积。

参 考 文 献:

- [1] Wu C, Zhang Z, Xiao J, et al. Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 75: 76-99.
- [2] Xu H, Gao J, Yang R, et al. Metallogenic mechanism of large manganese deposits from Permian manganese ore belt in western South China Block: New mineralogical and geochemical evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021: 103993.
- [3] Frakes L A, Bolton B R. Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history[J]. *Geology*, 1984, 12(2): 83-86.
- [4] Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth Science Reviews*, 2006, 77(4): 273-305.
- [5] Elderfield H, Bertram C J, Erez, J A. Biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 142(3): 409-423.
- [6] Ye L, Fan D, Yang P. Characteristics of manganese ore deposits in China[J]. *Ore Geology Reviews*, 1988, 4(1-2): 99-113.
- [7] Zhang B-L, Wang C-L, Robbins L J, et al. Petrography and Geochemistry of the Carboniferous Ortokarnash Manganese Deposit in the Western Kunlun Mountains, Xinjiang Province, China: Implications for the Depositional Environment and the Origin of Mineralization[J]. *Economic Geology*, 2020, 115(7): 1559-1588.
- [8] 张正伟, 贾群子, 周灵洁, 等. 西昆仑“古特提斯”构造与成矿作用[J]. *矿物学报*, 2011, 31(S1): 953.
- [9] 毛红伟. 西昆仑北缘主乌鲁克锰矿床地质特征及成因探讨[J]. *地质找矿论丛*, 2019, 34 (1): 72-77.
- [10] Dewey J F, Shackleton R M, Chang C F, et al. The Tectonic Evolution of the Tibetan Plateau[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical Physical & Engineering sciences*, 1988, 327(1594): 379-413.
- [11] Jiang C F, Wang Z Q, Li J Y. Opening-closing tectonics in the Central Orogenic Belt [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000.
- [12] 韩芳林. 西昆仑增生造山带演化及成矿背景[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006.
- [13] 崔建堂, 边小卫, 王根宝, 等. 西昆仑地质组成与演化[J]. *陕西地质*, 2006, 24(1): 1-11.
- [14] 许志琴, 李思田, 张建新, 等. 塔里木地块与古亚洲/特提斯构造体系的对接[J]. *岩石学报*, 2011 (1): 1-22.
- [15] Zhang C-L, Zou H-B, Ye X-T, et al. Tectonic evolution of the West Kunlun Orogenic Belt along the northern margin of the Tibetan Plateau: Implications for the assembly of the Tarim terrane to Gondwana[J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(3): 973-988.
- [16] Zhang Z, Yang X, Zhang L, et al. Sedimentation and mineralization of the Late Paleozoic extensional basin in the western Kunlun Mountains, China[J]. *Solid Earth Sciences*, 2021.
- [17] 柳坤峰, 王永和, 姜高磊, 等. 西昆仑新元古代-中生代沉积盆地演化[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2014 (8): 13.
- [18] 陈守建, 李荣社, 计文化, 等. 昆仑造山带二叠纪岩相古地理特征及盆地转换探讨[J]. *中国地质*, 2010, 37(2): 374-393.
- [19] 卢书炜, 杜凤军, 任建德. 中华人民共和国艾提开尔丁萨依福. 英吉沙县幅 1 : 25 万区域地质调查报告[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2013.
- [20] 蔡士赐. 新疆昆仑山、喀喇昆仑山中泥盆世及石炭纪一些四射珊瑚[J]. *新疆地质*, 1992, 10(1): 51-56.
- [21] Xu J, Zhang Z, Wu C, et al. Petrogenesis and tectonic implications of Early Paleozoic granitoids in the Qiaerlong district of the West Kunlun orogenic belt: constraints from petrology, geochronology, and Sr-Nd-Hf isotope geochemistry[J/OL]. *International Geology Review*, 2021: 1-22. <https://doi.org/10.1080/00206814.2021.1882888>
- [22] 胡晓燕. X 射线荧光光谱法测定碳酸盐岩样品中的主量元素[J]. *矿物学报*, 2009, 29(s1): 597-598.
- [23] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [24] 张连昌, 张帮禄, 董志国等. 西昆仑玛尔坎苏石炭纪大型锰矿带构造背景与成矿条件[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*. 2020, 50(5): 1340-1357.
- [25] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3897-3912.

- [26] Wilkin R T, Arthur M A, Dean, W E. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 1997, 148(3): 517-525.
- [27] Tostevin R, Shields G A, Tarbuck G M, et al. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings[J]. *Chemical Geology*, 2016, 438: 146-162.
- [28] Okita P M, Maynard J B, Spiker E C, et al. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52(11): 2679-2685.
- [29] Beukes N J, Swindell E P W, Wabo H. Manganese Deposits of Africa[J]. *Episodes*, 2016, 39(2): 285-317.
- [30] Johnson J E, Webb S M, Ma C, et al. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 173: 210-231.
- [31] Bau M, Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(1): 37-47.
- [32] Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(6): 1567-1579.
- [33] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [34] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200.
- [35] Bau M, Dulski P J P R. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. 1996, 79(1/2): 37-55.
- [36] 卢武长, 崔秉荃. 石炭纪海相碳酸盐岩的锶同位素演化及其意义[J]. *矿物岩石*, 1992, 12(2): 86-93.
- [37] Palmer M, Elderfield H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 1985, 314(6011): 526-528.
- [38] Zheng Y, Anderson R F, van Geen A, et al. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(24): 4165-4178.
- [39] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of palaeoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [40] Maynard J B. The Chemistry of Manganese Ores through Time: A Signal of Increasing Diversity of Earth-Surface Environments[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(3): 535-552.
- [41] Nyame F. Petrography and geochemistry of intraclastic manganese carbonates from the ~2.2 Ga Nsuta deposit of Ghana: Significance for manganese sedimentation in the Palaeoproterozoic of West Africa[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2008, 50: 133-147.
- [42] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67(1): 70-78.
- [43] Michard A, Albarède F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N)[J]. *Nature*, 1983, 303(5920): 795-797.
- [44] Faure G. Principles of isotope geology[J]. *Earth Science Reviews*, 1978, 14(2): 190-191.
- [45] 董志国, 张连昌, 王长乐等. 沉积碳酸锰矿床研究进展及有待深入探讨的若干问题[J]. *矿床地质*, 2020, 39(2): 237-255.
- [46] Cappellen P V, Viollier E, Roychoudhury A, et al. Biogeochemical Cycles of Manganese and Iron at the Oxidic-Anoxic Transition of a Stratified Marine Basin (Orca Basin, Gulf of Mexico)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2931-2939.
- [47] Herndon E M, Havig J R, Singer D M, et al. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 50-63.
- [48] Gao Z, Zhu X, Wang D, et al. Insights into hydrothermal controls and processes leading to the formation of the Late Ediacaran Gaoyan stratiform manganese-carbonate deposit, Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139.
- [49] Maynard J B. Manganiferous Sediments, Rocks, and Ores[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 9: 327-349.
- [50] Calvert S E, Pedersen T F. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales[J]. *Economic Geology*, 1996, 91(1): 36-47.
- [51] Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 77(4): 273-305.
- [52] Xu H, Gao J, Yang R, et al. Metallogenic mechanism of large manganese deposits from Permian manganese ore belt in western South China Block: New mineralogical and geochemical evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 132.
- [53] Aller R C, Rude P D. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(3): 751-765.
- [54] Aller R C. The deep sea bed: its physics, chemistry and biology - Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1990, 331(1616): 51-68.
- [55] Tribovillard N, Algeo T J, Baudin F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324/325: 46-58.