

# 湘西民乐锰矿区含锰岩系沉积环境特征

肖加飞<sup>1</sup>, 何洪茜<sup>1</sup>, 杨海英<sup>2</sup>

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 云南大学 地球科学学院, 云南 昆明 650500)

新元古代中期成冰纪(720~635Ma)是以两个地球历史上最广泛的冰川记录为特征,较老的为 Sturtian 冰期(ca.720~660Ma),较年轻的为 Marinoan 冰期(ca.650~635Ma)。两个冰期之间的间冰期沉积具有正常海相沉积的特点,特别是广泛分布的黑色页岩沉积,表明气候是温暖的。在湘黔渝交界区,因菱锰矿层夹于黑色页岩段底部而受到关注。

南华系大塘坡组底部含锰岩系(主要由黑色页岩夹菱锰矿组成)作为成冰纪间冰期沉积的一个特殊部分保存在湘黔渝交界区。锰矿的分布受成锰盆地的控制,而成锰盆地的形成可能与新元古代 Rodinia 超大陆的裂解作用有关,区域上矿床多分布在由北东-北东东向同沉积断裂控制的次级地堑或半地堑盆地中,表现出较明显的等距性和方向性。

民乐锰矿区位于湘黔渝“锰三角”矿集区东部,大地构造位置为扬子陆块与江南造山带接壤区。民乐成锰盆地为一受限制的局限盆地(或海湾),其南东侧为吉首古岛。盆地区保存了较好的含锰岩系,其赋存于南华系(成冰系)大塘坡组底部。大塘坡组通常分为两段,第一段主要为黑色炭质页岩、粉砂质页岩,一般厚 20~30m,锰矿层即夹于下部的黑色页岩层中,含藻类化石;第二段为较单一的灰绿色页岩,一般厚 150~200m。大塘坡组已被认为是 Sturtian 冰期和 Marinoan 冰期之间的间冰期沉积之一,其沉积时限约为 660Ma~650Ma。

含锰岩系相关微量元素含量和富集系数及特征元素比值如下。总体上,黑色页岩的微量元素含量高于锰矿石。例如 Mo 和 U 在黑色页岩中的含量范围分别为 5.29ppm~21.2ppm(平均 13.77ppm),1.76ppm~3.59ppm(平均 2.49ppm);而在锰矿石中含量范围则分别为 3.01ppm~7.01ppm(平均 4.62ppm),0.6ppm~1.21ppm(平均 0.85ppm)。微量营养元素 Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, P 在页岩中的富集系数范围分别为 0.5~1.4(平均 0.86),0.27~1.05(平均 0.6),0.49~3.01(平均 1.74),4.48~14.55(平均 10.28),1.33~15.98(平均 4.14),1.65~4.55(平均 2.98);在锰矿中的富集系数范围分别为 0.97~4.52(平均 2.21),0.53~3.17(平均 1.61),2.5~7.95(平均 4.35),17.6~45.74(平均 25.94),1.6~5.43(平均 2.95),8.12~72(平均 24.59)。Mo/TOC 在页岩中为 4.08ppm/%~12.76 ppm/%,在锰矿中为 1.07ppm/%~4.01 ppm/%。Mo/TS 在页岩中为 3.38~11.25ppm/%,在锰矿石中为 2.29~7.56ppm。TS/TOC 比值在黑色泥岩为 0.75~1.37(平均为 1.18),在锰矿石中 0.48~1.15(平均为 0.71)。

Mo 和 U 是氧化还原敏感元素,在缺氧海水柱中它们的含量通常低于含氧海水,因为它们优先被吸附到缺氧的沉积物中。黑色页岩中的 Mo、U 含量明显高于锰矿石。当以 PAAS 为标准时,黑色页岩 Mo、U 的富集程度明显高于锰矿石。黑色页岩的 Mo/TS 和 Mo/TOC 比值比锰矿石高,并且它们之间显示了一定的相关性,这可能表明 TS 和 TOC 对 Mo 的沉淀有一定的限制作用。这些特征都表明黑色页岩与锰矿石的形成条件存在差异。考虑到含锰岩系中 Mn 的含量,黑色页岩中 TS 含量高于锰矿石,且黑色页岩中含丰富的草莓状黄铁矿细粒,而锰矿石中不含或含极少量的草莓状黄铁矿颗粒。说明黑色页岩形成于缺氧闭塞的环境,而锰矿石则可能在贫氧-氧化环境中形成锰的氧化物或氢氧化物。

海洋氧化还原条件影响着环境中 C 和 S 的循环,TOC 含量又影响着 TS 含量的变化。虽然黑色页岩的 TS/TOC 比值(1.18)和锰矿石的 TS/TOC 比值(0.71)都高于普通海洋沉积物的 TS/TOC 比值(~0.3),但黑色页岩的 TS/TOC 比值明显比锰矿石高,这表明黑色页岩形成于缺氧闭塞的还原环境,而锰矿石则可能形成于亚氧化条件下,这与沉积期间 OM 的快速埋藏和细菌硫酸盐的还原有关。

基金项目:国家自然科学基金项目(41972095);贵州省后补助项目(GZ2019SIG)

第一作者简介:肖加飞,男,1961年生,研究员,主要从事沉积矿产研究。

含锰岩系的 Hg 含量范围在 312.5ppb~2536.76ppb 之间,显著高出页岩的平均值(46.2ppb)(Grasby et al., 2019); 同样 Hg/TOC 值在 231ppb/wt%~2293ppb/wt%之间,极大地高出了所建议平均值(71.9ppb/wt%)(Grasby et al., 2019), 并且黑色页岩的 Hg 含量(平均值 2064.95ppb)明显高于锰矿石的 Hg 含量(平均值 940.18ppb)。Hg 在沉积中赋存的相是有机质、硫酸盐和粘土矿物,而这些相的特征又受到沉积环境的制约。Hg 丰度在沉积中的变化,也能反映沉积环境的差异。海相沉积岩中 Hg 指标可以提供追踪沉积层序中局部氧化还原变化的一种路径(Pruss et al., 2019), Hg 指标对氧化还原条件很敏感。氧化还原条件影响着沉积物-水界面的 Hg 循环, Hg 通量在缺氧条件比氧化阶段高。沉积物中总 Hg 含量随着上覆水柱中溶解氧的减少和沉积物的细粒及 C<sub>org</sub> 含量增加而逐渐增加。先前的研究表明沉积在闭塞环境条件下的沉积物能够通过在没有外部 Hg 输入的情况下在水柱中形成 Hg-S 的复体而产生 Hg 异常。含锰岩系中黑色页岩的 Hg/Ts 比值明显高于锰矿石,表明黑色页岩是在缺氧闭塞的条件下通过形成 Hg-S 复体而产生的高比值。在缺氧环境中 Hg 和还原性 S 的相互作用也有所增加。沉积物中沉积速率的变化也会影响 Hg 含量,沉积速率的增加能够减少 Hg 的含量。在最近的研究中,锰矿的沉积速率较黑色页岩高,这与在含锰岩系中观察到的 Hg 含量变化一致,锰矿石的 Hg 含量明显低于黑色页岩。

古海洋的初级生产力,海洋表层生物通过光合作用吸收太阳光能量,以水、CO<sub>2</sub>(包括 N、P 等营养盐类)为原料,把无机碳还原成植物有机碳。通常使用一些相关元素(例如 P、Ba、Ni 和 Cu 等)的含量来表征古生产力(Tribovillard et al., 2006)。在这里使用 P、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Ba 来作为古生产力的代用指标。总体上,锰矿石的相关元素的富集系数明显高于黑色页岩的富集系数,表明锰沉积时的初级生产力高于黑色页岩沉积时的初级生产力。

含锰岩系形成时的气候条件,含锰岩系沉积时期发生的气候变化信息保留在黑色页岩中,源区的化学风化强度影响着碎屑的矿物和元素化学特征。化学蚀变指数(CIA)被作为判断源区化学风化程度的指标,并被引申为气候变化的判别指标。通常 CIA 高于 70,展现了温暖潮湿的热带气候的粘土矿物组成。含锰岩系黑色页岩的 CIA 在 70.22~82.68 之间,平均 77.73,这就表明含锰岩系形成于温暖潮湿的气候条件下。

综上,湘西民乐锰矿区含锰岩系形成于温暖潮湿气候条件下的局限盆地中;其黑色页岩和锰矿石沉积环境的氧化还原条件存在差异,前者反映的是缺氧闭塞的还原条件,而后者则显示亚氧化-氧化条件;黑色页岩的生物产力低于锰矿石的生物产力。

### 参考文献:

- Grasby S, Them IIT, Chen Z, et al. 2019. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record. *Earth Sci Rev*, 196: 102880.
- Pruss S, Jones S, Fike D, et al. 2019. Marine anoxia and sedimentary mercury enrichments during the Late Cambrian SPICE event in northern Scotland. *Geology*, 47: 475-478.
- Tribovillard N, Algeo T, Lyons T, et al. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem Geol*, 232: 12-32.