

黔湘渝交界区大塘坡式锰矿的成锰作用

肖加飞, 杨海英, 许建斌, 吴承泉

(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)

南华纪沉积锰矿是我国重要的锰矿资源之一, 主要分布在贵州东部、湖南中西部、重庆东南部及湖北长阳等地区。在黔东北及邻区, 锰矿又被称为“大塘坡式”锰矿, 是赋存在南华系大塘坡组第一段黑色炭质泥岩中的碳酸锰矿床。目前已发现大塘坡、杨立掌、大屋、道坨、桃子坪、西溪堡、民乐、溶溪等一批大中型矿床, 显示出良好的成矿潜力。然而, 由于其成矿作用较复杂, 矿床成因长期存在争论, 主要有生物成因、热水成因、重力流沉积成因、多源及生物-浊流沉积成因、盖帽碳酸盐岩成因、海底火山喷发-沉积成因、冷泉碳酸盐岩成因、早期成岩阶段转化成因等等。

在国内外也存在许多海相沉积锰矿床, 产自于不同的地质时代, 从中元古代至古近纪都有分布, 在现今的波罗的海中正在发生着锰碳酸盐的沉积作用。

1 区域及锰矿地质特征

黔湘渝锰三角位于扬子地块和江南造山带的结合部, 区内出露的最老地层为中-新元古界梵净山群, 其与上覆地层呈角度不整合接触; 新元古代早期, 随着 Rodinia 超大陆的裂解, 在扬子地块东南缘形成了一系列地堑地垒式的次级盆地, 研究区属湘桂次级盆地。南华纪时, 研究区以较稳定的盖层沉积为主。南华大冰期全球性的冰川活动, 在扬子地块的沉积系列中发育两个冰期和一个间冰期沉积, 第一个冰期为长安冰期(相当于 Sturtian 冰期), 第二个冰期为南沱冰期(相当于 Marinoan 冰期), 间冰期沉积以富禄组-大塘坡组为代表。进入震旦纪后, 扬子地块形成广阔的碳酸盐台地, 东南缘为深水盆地。

南华系大塘坡组常划分为两个岩性段, 第一段为黑色炭质页岩段, 水平层理发育, 厚 2~50 m, 岩性主要为黑色炭质页岩、含锰炭质页岩, 又称为“含锰岩系”, 局部夹透镜状白云岩、凝灰岩, 含有藻类、菌类和凝源类化石, 富含有机碳和星点状黄铁矿; 第二段岩性主要为灰-深灰色粉砂质泥岩、粉砂岩, 不含或少含炭质, 纹层构造发育, 一般厚 30~320 m。

大塘坡式锰矿主要赋存在大塘坡组第一段的底部, 通常由 1-3 层菱锰矿矿体组成, 矿体呈层状、似层状和透镜状。矿体厚度变化较大, 一般为 0.5~12 m, 在盆地中心往往厚度最大, 向盆地两侧厚度逐渐变薄。矿石矿物主要为菱锰矿和钙菱锰矿, 矿石类型主要为纹层状矿石和块状矿石; 矿石品位为 12%~30%, 平均为 21%, 属低锰高磷低铁型矿石。

2 地球化学特征及地质意义

黑色页岩具有相对较高的 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 含量, 以及相对较低的 CaO 、 MgO 、 MnO 含量, 而锰矿石则完全相反。TFe 在黑色页岩中的含量平均为 4.09%, 稍高于锰矿石 (3.23%), 且锰矿石中 MnO/TFe 比值较大, 介于 2.5~20.4, 平均为 10.1, 表现出较为明显的锰铁分离程度。 P_2O_5 在黑色页岩中的含量平均为 0.207%, 则明显低于锰矿石 (0.564%), 这说明在锰的沉淀过程中可能具有比黑色页岩更高的有机质生产率或有机质埋藏量。

微量元素 Th、Zr 属高场强元素, 主要受陆源碎屑控制, 因此在黑色页岩和锰矿石中 Th、Zr 均与 Al_2O_3 表现出密切的正相关性, 主要代表了陆源碎屑组分。在锰矿石中 U、Mo、V 的含量较低, 可能指示了一种较为氧化的沉积环境条件, 同时较高的 MnO 含量也说明沉积环境可能较为氧化。黑色页岩中 U、Mo、V 的含量均较高, 总体上指示了一种较为还原的沉积环境。相比于黑色页岩锰矿石更加明显富集 Cu、Ni、Zn, 这可能与锰矿石中含有较高的 P_2O_5 有关。锰矿石中, Ba、Rb 与 K_2O 、 Al_2O_3 相关性极其显著, 这可能反映了沉积后的伊利石化作用。

基金项目: 国家 973 项目 (2014CB440906); 矿床地球化学国家重点室“十二五”项目 (SKLOGD-ZY-08)

作者简介: 肖加飞, 男, 1961 生, 研究员, 主要从事沉积矿产研究. xiaojiafei@vip.gyig.ac.cn

黑色页岩的稀土元素总量较大, 普遍高于 PAAS, PAAS 标准化后的 REE 配分模式呈平坦型, 无明显的 Ce 异常, 可见有较弱的负 Eu 异常, 表明黑色页岩中的 REE 主要来源于陆源碎屑物质。锰矿石的稀土元素总量分布范围较广, 高于或低于 PAAS 均有, PAAS 标准化后的 REE 配分模式表现为中稀土较为富集的“帽状”特征, 具有明显的正 Ce 异常和正 Eu 异常, 表明 REE 的来源既有陆源, 也有生物源和铁锰氢氧化物的吸附。

黑色页岩中碳酸盐的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{car-PDB}}$ 介于 -10.9‰ ~ -5.4‰ , 平均值为 -7.8‰ ; 锰矿石中碳酸盐的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{car-PDB}}$ 介于 -10.38‰ ~ -6.9‰ , 平均值为 -8.6‰ ; 两者均表现出富集碳的轻同位素特征, 且分布较为集中。有机碳的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org-PDB}}$ 介于 -33.5‰ ~ -31.4‰ , 平均值为 -32.5‰ 。因此, 大塘坡式锰矿中锰碳酸盐矿物的碳同位素组成介于海水和有机碳之间。黑色页岩和锰矿石中黄铁矿的硫同位素均显示高度富集重硫的特征, $\delta^{34}\text{S}_{\text{-VCDT}}$ 介于 31.7‰ ~ 69‰ , 均为特高正值, 平均值为 53.81‰ , 这可能与局限沉积环境中硫酸盐的供给率远小于磷酸盐的消耗速率有关。

3 锰的成矿机制

锰是一种变价元素, 主要价态有 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等。在氧化还原分层海水中, 锰在上层含氧海水中被氧化为锰的氢氧化合物颗粒, 当向下运移到缺氧海水后, 将逐渐被还原为 Mn^{2+} 而溶解于海水中。所以在还原条件下, Mn^{2+} 的高度可溶性将使得锰在沉积物或沉积岩中通常难以富集甚至表现为亏损。

新元古代初期, 全球进入 Rodinia 超大陆裂解阶段。区内发育一系列的北东向大断裂, 其活动期间可能释放出富含锰、铁的热水, 在近岸的氧化地带形成锰的低品位矿胚层, 在深部还原水体中则以可溶形式稳定存在。进入南华大冰期后, 雪峰运动使得研究区经历了长期的不均匀沉降, 沿古断裂方向继承发育了一系列凹陷盆地, 同时长安冰期的冰层阻断了大气和海水之间 O_2 的交换, 使得锰、铁以可溶形式保存在冰盖之下缺氧海水中。富禄期随着冰川的逐渐消融及藻菌类微生物的开始繁殖, 海水中的 O_2 含量逐渐升高, 由于 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 易被氧化沉淀, 因而在富禄组底部形成紫红色含铁页岩, 锰继续溶解在海水中。进入大塘坡间冰期后, 气候变得温暖湿润, 一方面藻菌类等微生物开始大量繁殖, 海水中溶解氧含量逐渐升高, 另一方面构造的不均匀沉降使得凹陷盆地的局限性更加显著, 海平面逐渐上升, 氧化还原界面逐渐向上进入到上覆水体中使盆地出现氧化还原分层。冰川的消融也使得海侵开始间歇性发生, 在海侵间歇期, 锰主要以可溶的 Mn^{2+} 形式保存在局限沉积盆地的氧化还原界面之下的水体中, 陆源碎屑的不断供应、透光带较高的有机质生产率以及相对较浅的水体使盆地内沉积富含有机质的黑色页岩; 当海侵发生时, 盆地内的上下水体发生交换作用, 上部透光带富含 O_2 的海水进入到盆地底部, 形成较为短暂的氧化环境, 使得溶解的 Mn^{2+} 被氧化为锰的氢氧化合物而沉淀, 同时海侵活动也使得大量藻类死亡并和锰的氢氧化合物一起被快速埋藏; 海侵活动减弱后, 盆地重新出现氧化还原分层, 继续沉积富含有机质的黑色页岩。即每一次海侵活动将形成一层锰矿层, 但随着海平面的逐渐升高, 海侵活动不能再使表层富氧海水波及到盆地底部水体, 使得含锰沉积逐渐减弱直至消失。

锰的氢氧化合物进入沉积物后随着埋深的增加及水体水动力条件的减弱, 沉积物中的孔隙水将逐渐变得缺氧还原。在较高的孔隙水压力下 CO_2 部分溶解形成重碳酸根离子 HCO_3^- 。随着孔隙水中离子浓度的逐渐增高, Mn^{2+} 与 HCO_3^- 结合形成锰碳酸盐岩。