

贵州东部及邻区南华纪锰矿铁锰分离机制

吴承泉^{1,2}, 张正伟^{1*}, 郑超飞^{1,2}, 姚俊华^{1,2}, 肖朝益^{1,2}, 徐进鸿^{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, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

贵州东部及邻区南华纪锰矿赋存在南华系大塘坡组(Nh_{1d})底部的黑色岩系中, 属海相沉积型锰矿床(刘巽峰等, 1989)。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、古丈锰矿和湖北古城锰矿等。研究区锰资源量近4亿吨, 是我国重要的锰矿产出地。

含锰岩系为南华系大塘坡组第一段(Nh_{1d1})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。矿体呈层状、似层状和透镜状产出, 产状与围岩一致。矿体厚度变化大, 一般为0~5 m。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、蒙脱石、伊利石为主, 可见少量磷灰石和氟碳铈矿。菱锰矿主要呈泥晶、微晶结构。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21%。

研究区矿床的锰来源存在争议, 主要包括: 陆源物质风化来源(Tang et al., 1999); 海底热水来源(陈多福等, 1992; 何志威等, 2014); 岩浆来源(周琦等, 2013); 多来源, 以海底火山活动来源为主(匡文龙等, 2014)。无论何种来源, 由于锰和铁的化学性质相近, 且铁一般比锰更为富集, 因而一般情况下, 在锰富集的沉积盆地内, 铁也相对富集。但在南华纪锰矿中发现, Fe的含量仅为1.15%~7.18%, 平均为2.80%, Mn/Fe比值介于1.9~26.4之间, 平均8.9, 表现出低铁的特征。表明锰矿形成过程中存在强烈的锰、铁分异。

对于沉积型锰矿中的锰、铁分异, 一般认为与表生作用下锰的活动性比铁大有关(黎彤, 1992)。因而在同一沉积盆地中常见铁沉积较早, 而锰沉积较晚。这是南华纪锰矿在早期成矿作用, 即氧化富集阶段, 主要的铁、锰分离机制。但我们的研究表明, 南华纪锰矿在还原形成锰碳酸盐过程中还存在铁、锰二次分离。对锰矿中黄铁矿的硫同位素的研究显示, 含锰岩系中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有异常高的特征, 峰值在+46‰~+59‰之间(图1A), 并且黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值和铁平均含量呈强负相关关系, 相关系数达-0.83(图1B)。

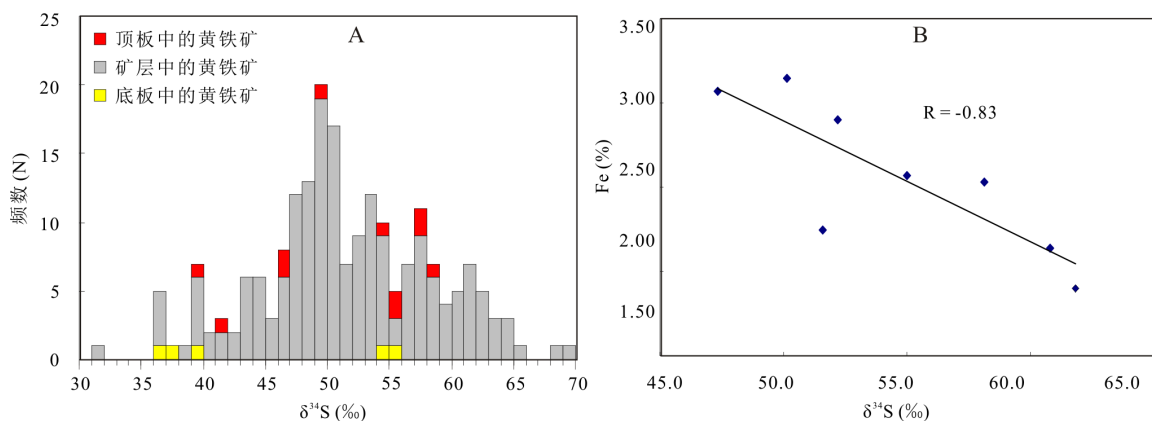


图1 A-南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素直方图; B-黄铁矿硫同位素平均值与Fe含量平均值相关性图

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群(SKLOGD-ZY125-08); 国家自然科学基金项目(批准号: 41573039)

作者简介: 吴承泉, 1987年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学研究. E-mail: wuchengquan@mail.gyig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: zhangzhengw@hotmail.com

局限沉积盆地中硫酸盐的输入被限制, 硫酸盐还原细菌不断还原硫酸盐, 使得海水中硫酸盐含量急剧降低并富集重硫同位素, 最终使黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 达到异常高值 (Wu et al., 2014; 吴承泉等., 2015)。这一过程也使得锰矿中锰、铁发生二次分离。

锰矿中 Fe 主要以黄铁矿和碳酸盐形式存在, 而 Fe 以类质同象存在于碳酸盐中的量相对恒定。因而 Fe 在矿石中存在的量主要取决于黄铁矿的量。沉积盆地中硫酸盐含量极低, 这使得水体中还原生成的 H_2S 的量也非常低。于是成岩过程中还原生成的 Fe^{2+} 由于缺少 H_2S 而重新释放到上层水体中, 从而使得 Mn、Fe 发生分离。锰矿中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值和铁的平均含量呈强负相关关系 (图 1B), 也进一步表明, 锰矿的 Mn、Fe 分离是由于水体中硫酸盐含量极低造成的。海水硫酸盐浓度越低, SO_4^{2-} 和 H_2S 之间的硫同位素分馏越小, 黄铁矿中 $\delta^{34}\text{S}$ 值就越高, 而还原生成的 H_2S 就越少, 锰矿中 Fe 含量就越低。

参 考 文 献:

- Tang S, Liu T. 1999. Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 15: 71-78.
- Wu C, Zhang Z, Zheng C, Yao J. 2014. Implication of Ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ Values in Pyrite from Manganese Deposits of the Datangpo Stage, Yangtze Platform, China. *Acta Geologica Sinica*, 88(Supp.2): 266-267.
- 陈多福, 陈先沛. 1992. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球化学特征. *沉积学报*, 10(4): 35-43.
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 刘帅, 张峰玮. 2014. 贵州松桃道坨锰矿含锰岩系地球化学特征和沉积环境分析. *地质论评*, 60(5): 1061-1075.
- 匡文龙, 李雪宇, 杨绍祥. 2014. 湘西北地区民乐式锰矿成矿地质特征及矿床成因. *地质科学*, 49(1): 305-323.
- 黎彤. 1992. 锰的成矿地球化学特征及其资源预测. *矿床地质*, 11(4): 301-306.
- 刘巽峰, 王庆生, 高兴基. 1989. 贵州锰矿地质. 贵阳: 贵州人民出版社, 1-191.
- 吴承泉, 程远, 张正伟, 肖加飞, 符亚洲, 邵树勋, 郑超飞, 姚俊华. 2015. 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. *地球化学*, 44(3): 213-224.
- 周琦, 杜远生, 覃英. 2013. 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. *矿床地质*, 32(3): 457-466.