

二叠纪茅口晚期锰矿成矿作用的地球化学约束 ——以遵义市南茶锰矿为例

江冉¹ 付勇^{1,2} 徐志刚² 裴浩翔² 王富良¹ 周文喜¹

(1.贵州大学资源与环境工程学院 贵阳 550000;2.中国地质科学院矿产资源研究所 北京 100037)

摘要 遵义锰矿是我国二叠纪时期一种重要的锰矿类型。南茶锰矿床是近年来在遵义锰矿区发现的又一中型隐伏锰矿床,是遵义锰矿的典型代表。南茶锰矿含锰岩系的微量元素、稀土元素、碳同位素研究表明:南茶锰矿成矿期前样品 $V/(V+Ni)$ 值在 0.6 与 0.65 之间或与 0.60 接近, V/Cr 值在 0.71~2.05 之间,均值为 1.34, Ce 呈中等程度的负异常,说明该期沉积环境属贫氧环境;成矿期样品 $V/(V+Ni)$ 值接近 0.45, V/Cr 值为 0.28、1.30, Ce 呈轻微的正异常,反映此时属氧化—贫氧的沉积环境;成矿期后样品中, $V/(V+Ni)$ 值则介于 0.65~0.88, 均值为 0.76, 大部分样品 V/Cr 值 >4.18 , Ce 呈轻微的正异常,说明成矿期后可能处于缺氧环境;含锰岩系 δEu 值均显示为弱的正 Eu 异常(成矿期前、成矿期以及成矿期后 Eu/Eu^* 均值分别为 0.88、1、0.85), 反应含锰岩系沉积时期受到热水作用的影响较弱;锰碳酸盐岩地层的碳同位素具有一次明显的负偏,至锰矿层达最低(-12.5‰ V-PDB), 显示与有机质的降解有关。综上所述,南茶锰矿的形成经历了前期氧化锰沉淀和之后氧化锰沉淀被还原形成碳酸锰的过程。

关键词 南茶锰矿 地球化学 氧化还原 成矿过程

第一作者简介 江冉男 1989年出生 硕士研究生 矿物学、岩石学、矿床学专业 E-mail: jiangran8128@163.com

通讯作者 付勇男 副教授 E-mail: byez1225@163.com

中图分类号 P618.32 **文献标识码** A

0 引言

锰矿的形成主要受氧化—还原条件控制,在不同的氧化还原环境中,锰具有不同的沉淀形态:氧化条件下, Mn^{2+} 先被氧化成 Mn^{4+} , 以锰的氧化(氢氧化)物的形式沉淀;在还原条件下, Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成 $MnCO_3$ 而沉淀^[1]。与锰的两种不同沉淀形式对应,相应地锰矿也具有两种形成机制:一种是通过锰的氧化物转化而形成氧化(氢氧化)锰矿^[1], 另一种是 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿^[2]。因此,锰的这两种不同赋存形态反映了截然不同的古海洋学意义,也是深入认识锰矿成矿机制的基础。

遵义锰矿是指产于二叠系中统茅口组顶部以碳酸盐锰矿石为主的沉积型锰矿,主要分布在遵义及其周边地区,由铜锣井、共青湖、团溪等矿区组成,截止2012年底遵义地区已探明锰矿3 635.43万吨,是贵州重要的锰矿石生产基地。前人对遵义锰矿做了较多的研究,但不难发现,前人对遵义锰矿的研究主要

集中在锰质来源^[3]、是否属于热水成因^[4-6]方面的探讨上,缺少运用地球化学特征方法对含锰岩系沉积时古海洋环境和锰的沉淀形式的认识。本文所研究的南茶锰矿是近年来在遵义地区新发现的又一中型矿床,从南茶锰矿含锰岩系的微量元素、稀土元素、碳氧同位素的地球化学特征入手,分析锰矿沉积时的古海洋环境和锰的沉淀形式,在此基础上探讨南茶锰矿的成矿机制。

1 区域地质背景

遵义锰矿大地构造位置处于扬子准地台黔北台隆的六盘水断裂带和遵义断拱内^[7]。六盘水断裂带以北西向的威宁—关岭断裂带为界,与东北侧的遵义断拱相分割^[8]。二叠世中、晚期,由于峨眉山地幔柱活动的加剧,促使扬子西缘(滇、黔、渝、川交界区)地壳普遍上隆、拉张与地裂,并引发了大规模玄武岩喷溢活动^[9]。与此同时,在地幔柱热隆升过程中,地幔柱周缘地壳的拉张作用造成了地表的差异性沉降与

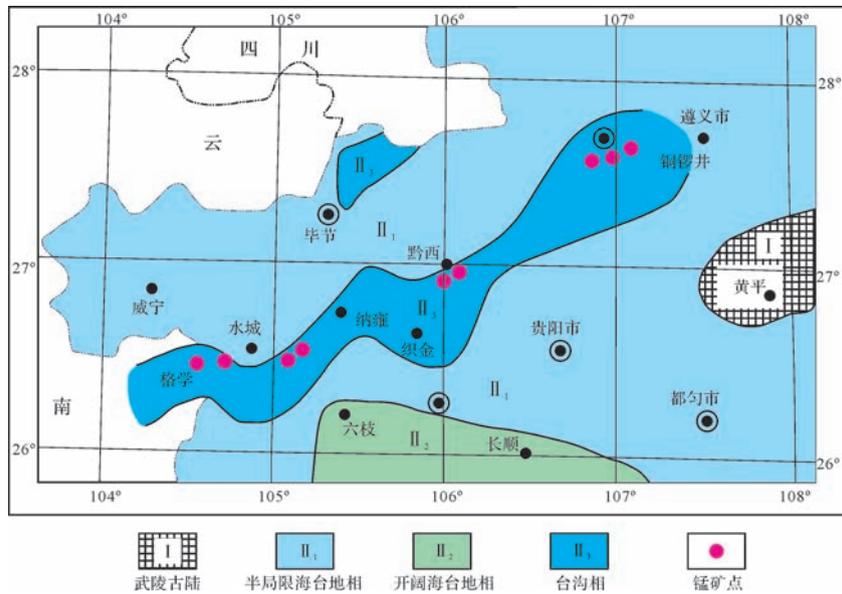


图1 二叠纪茅口期黔中台沟古地理图(据文献[11]修改)

Fig.1 Paleogeographic map of the Permian Maokou times in central Guizhou (modified from reference[11])

抬升^[10],促使碳酸盐台地发生分异,形成了一条自云南宣威,并经贵州水城、纳雍、黔西至遵义的北东向较深水台沟—黔中台沟^[11](图1)。刘平等^[12]认为峨眉山玄武岩的喷发可大致分为前后两个“喷溢时代”,前期的喷发玄武岩主要位于中二叠统茅口组内,后期的喷发玄武岩则主要呈岩被状假整合于茅口组与龙潭组之间。这些喷溢的玄武岩富含铁、锰、铜、铅、锌、铋、砷、汞、金、银、氟、磷以及一些稀散和放射性元素,其为遵义锰矿的形成提供了丰富的锰质来源,而其喷发的间期则为锰矿的富集提供了时间^[9]。遵义锰矿正是在茅口晚期,于黔中台沟内所形成的^[8]。

2 矿区地质特征

矿区主体构造为铜锣井背斜,背斜轴向呈北东至近东西向,北西翼陡立,南翼平缓并向南西倾没。南茶锰矿区位于铜锣井背斜西南倾伏段。轴部出露上寒武统娄山关群,两翼分别出露奥陶系、二叠系、三叠系;锰矿赋存于二叠系茅口组第三段地层中(图2)。

本次选取南茶锰矿钻孔 ZK401 含锰岩系为研究对象,该钻孔岩芯长度约为 8.4 m,岩性组合及取样点如图 3,由上至下岩性组合依次为:

龙潭组

a.含生物碎屑灰岩,底部到顶部由灰黑色逐渐到灰白色,有机碳含量逐渐降低,陆源碎屑含量较多,2.6 m(图 3a、图 4a)。

b.煤层,黑色,0.6 m(图 3b)。

c.高岭土黏土岩层,灰白色,含大量黄铁矿,顶部含植物化石,1.2 m(图 3c)。

-----茅口组-----
d.含锰泥岩,紫红色,缝隙内锰矿主要呈灰黑色,泥岩角砾发育,常见黄铁矿环绕角砾成栉壳状分布,1 m(图 3d、图 4b)。

e.碳酸锰矿,灰褐色,从底部往顶部颜色逐渐变浅,内部含有海绿石,黄铁矿向上逐渐增多,顶部为锰矿与黄铁矿互层,1.2 m(图 3e、图 4c、d)。

f.海绿石层,暗绿色,薄片状,0.15 m(图 3f)。

g.硅质含锰灰岩,灰色,岩性较脆,方解石脉发育,锰含量未达到工业品位,1.2 m(图 3g)。

h.硅质灰岩,黑色,夹有条带状黄铁矿层,0.6 m(图 3h)。

i.硅质灰岩,灰褐色,含生物碎屑,有较高有机质含量,0.8 m(图 3i)。

3 分析方法与研究思路

本文用于测量微量元素、稀土元素及碳、氧同位素的样品采自遵义南茶锰矿 ZK401 钻孔。选取较为新鲜的样品用水清洗、干燥、破碎,后置于未经污染的玛瑙研钵中磨至 200 目,其中 ZK401-1~ZK401-23 有 15 件样品在国家地质实验测试中心进行微量元素、稀土元素测试;ZK401-1~ZK401-23 有 19 件样品,于中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室进行碳氧同位素分析。测试微量元素、稀土元素时,取

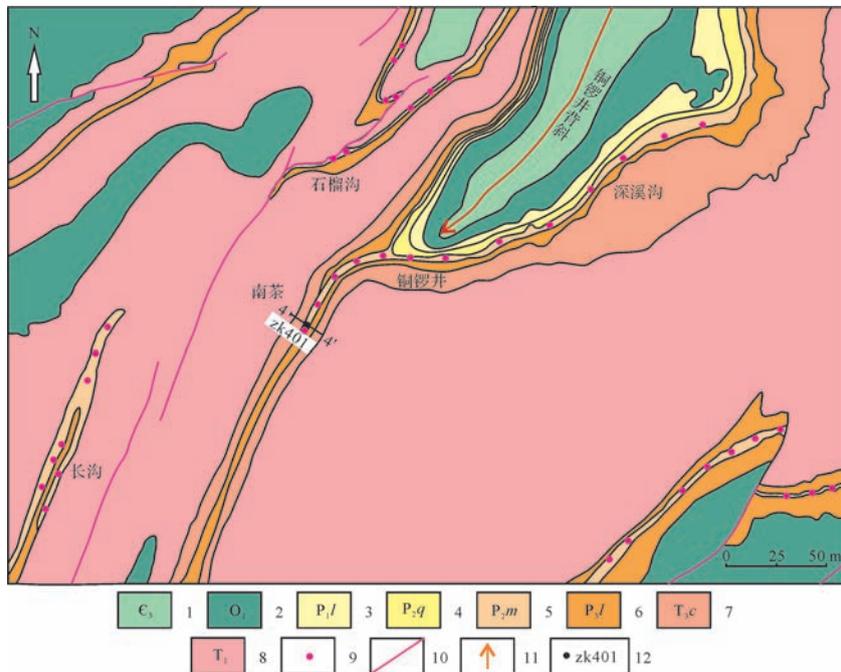


图2 贵州遵义南茶锰矿地质图

- 1.寒武纪上统;2.奥陶纪下统;3.二叠纪上统梁山组;4.二叠纪中统栖霞组;5.二叠纪中统茅口组;6.二叠纪下统龙潭组;
- 7.三叠纪下统长兴组;8.三叠纪上统;9.锰矿;10.断层线;11.背斜线;12.钻孔及编号

Fig.2 Geological map of Nancha manganese deposit in Zunyi, northern Guizhou

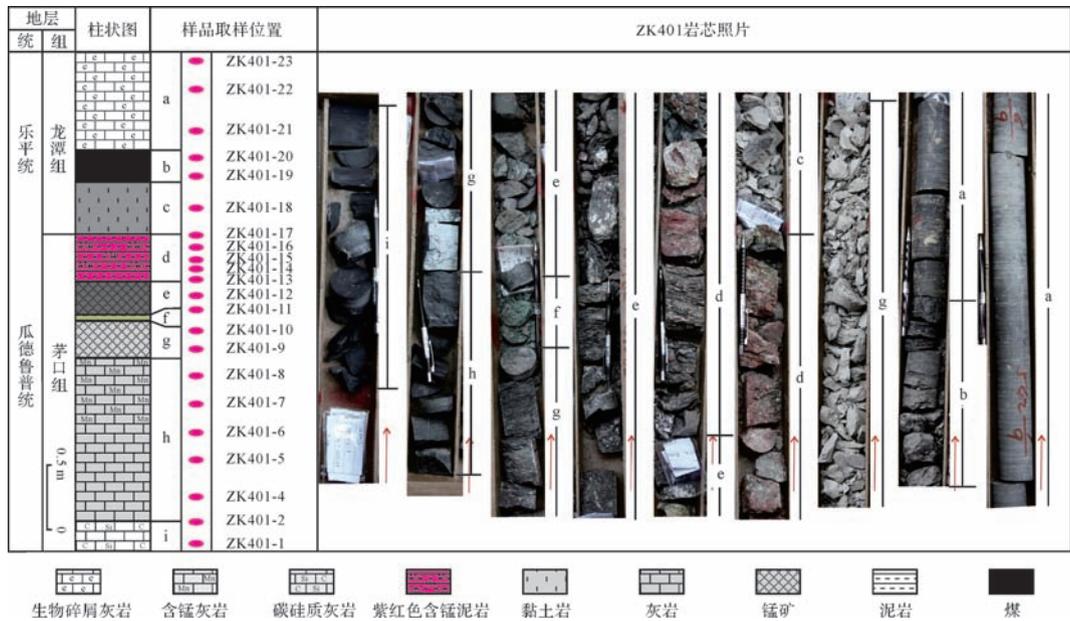


图3 南茶锰矿 ZK401 地层柱状图及岩芯照片

Fig.3 Stratigraphic column and core photos of the Nancha manganese deposit in ZK401

0.10 g 矿石样品于 25 mL 闷罐中,加 1 mL HNO₃+1.5 mL HF, 于 190℃ 下密闭溶样 24 h, 之后取出, 在 160℃ 电热板上蒸干, 然后加入 10 mL (1+1) HCl (保证酸度在 10%) 密闭, 再于 150℃ 下闷罐溶样 5 h, 最后取出冷却并定容至 50 mL (稀释 500 倍) 后得到待测液, 运用电感耦合等离子体质谱仪测量微量元素、稀土

元素浓度。实验过程中以国家标准参考物质 (GSR3) 为标样进行质量监控, 精密度和准确度分别为 5% 和小于 5%。碳同位素测定由 MAT-252 质谱仪完成, 碳氧同位素所得数值的千分差 (‰) 以 V-PDB 标准计算。

为了叙述方便, 将样品分成锰期前样品 (ZK401-1~ZK401-8)、成锰期样品 (ZK401-9~ZK401-12)、成

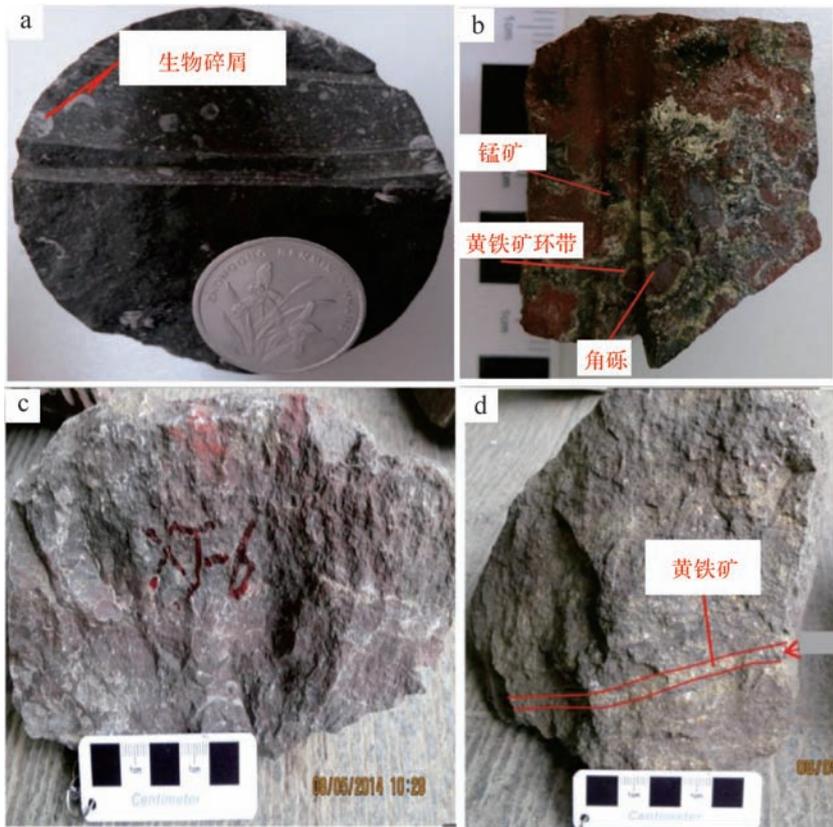


图4 南茶锰矿含锰岩石矿石照片

a.含生物碎屑灰岩;b.紫红色含锰矿泥岩;c.菱锰矿石;d.锰矿夹层状黄铁矿

Fig.4 Core photos showing typical Mn-bearing lithofacies in the Nancha manganese deposit in ZK401

锰期后样品(ZK401-13~ZK401-23)分别进行讨论。针对微量元素,Cr、V、Ni等元素是氧化还原敏感元素,因此沉积物中这些元素的含量(或丰度)或元素间比值能够较好反映水体的氧化还原状态^[13]。基于本研究的数据基础,本文运用V/Cr值^[14]、V/(V+Ni)值^[15]来判断南茶锰矿含锰岩系沉积时期的氧化还原状况。针对稀土元素,将采用北美复合页岩值(NASC)^[16]对稀土元素进行标准化,再进行环境解释。Ce异常及Eu异常分别采用公式 $\delta Ce = Ce/Ce^* = 2Ce_n / (La_n + Pr_n)$, $\delta Eu = Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$ 计算得到,n为北美页岩标准化^[17]。

4 结果及讨论

4.1 沉积水介质的氧化还原状态

4.1.1 微量元素约束

微量元素测试结果见表1。从表1和图5中可以看出,成锰期前样品V/Cr值在0.71~2.05之间,均值为1.34,V/(V+Ni)比值介于0.45~0.65,均值为0.54。成锰期样品V/Cr值为0.28、1.30,V/(V+Ni)

比值为0.26、0.40(接近0.45);成锰期结束后的样品V/Cr值介于1.51~26.82,均值为8.53,大部分样品V/Cr值>4.18,而V/(V+Ni)值则介于0.65~0.88,均值为0.76。

前人的研究表明:当沉积物中V/Cr<1.2时,反映水体为氧化环境;当沉积物中V/Cr>1.2时,反映水体为贫氧至缺氧环境^[13],且V/Cr值越大,水体越还原^[18]。而沉积物中V/(V+Ni)<0.45、介于0.45~0.6、介于0.6~0.85、>0.85则分别反应了当时沉积水柱为氧化、贫氧、缺氧以及硫化环境^[15]。由此可以判断南茶锰矿成锰前的海水可能是贫氧的,而锰矿沉积时期的海水是氧化—贫氧的,成锰期结束后的海水可能是缺氧的。

4.1.2 稀土元素约束

稀土元素测试结果见表2。研究区碳酸盐岩的总稀土含量(ΣREE)一般较低($\ll 200 \mu g/g$),个别含量较高的样品为成锰期后的黏土、煤或含有黏土杂质的灰岩(表2)。各样品总体比较一致,具体到每一段含锰岩系稍有差别:成锰期前和成锰期的样品显示

表1 南茶锰矿 ZK401 主要微量元素含量(μg/g)及元素间比值

Table 1 Main trace element contents(μg/g) and inter-element ratios of Nancha manganese-bearing successions in ZK401

| 取样岩石 | 样品号 | Mn | Ni | Sr | Mo | Ba | Cr | V | V/(V+Ni) | V/Cr | |
|------|-------------|----------|---------|------|-------|------|------|------|----------|------|-------|
| 成锰期前 | 含硅质灰岩 | ZK401-1 | 2 622 | 67.2 | 1 102 | 11.7 | 37.3 | 178 | 126 | 0.65 | 0.71 |
| | 含硅质灰岩(黄铁矿层) | ZK401-2 | 1 667 | 425 | 252 | 119 | 36.3 | 325 | 452 | 0.52 | 1.4 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-4 | 131 800 | 90.1 | 1 505 | 5.94 | 33.8 | 49.4 | 74.7 | 0.45 | 1.51 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-6 | 111 000 | 37.3 | 1 745 | 3.86 | 30.4 | 27.5 | 56.5 | 0.6 | 2.05 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-7 | 172 900 | 113 | 783 | 5.94 | 46.5 | 99.7 | 107 | 0.49 | 1.05 |
| 成锰期 | 菱锰矿 | ZK401-11 | 240 400 | 309 | 878 | 7.81 | 55.7 | 386 | 107 | 0.26 | 0.28 |
| | 菱锰矿 | ZK401-12 | 286 100 | 87.5 | 806 | 6.99 | 56.6 | 56.3 | 73.2 | 0.4 | 1.3 |
| 成锰期后 | 紫红色含锰泥岩 | ZK401-15 | 16 340 | 45.9 | 386 | 15.4 | 11.9 | 17.1 | 350 | 0.88 | 20.47 |
| | 紫红色含锰泥岩 | ZK401-17 | 12 800 | 244 | 124 | 19 | 18.1 | 17 | 456 | 0.65 | 26.82 |
| | 高岭土黏土岩 | ZK401-18 | 145 | 140 | 422 | 9.97 | 234 | 74.2 | 343 | 0.71 | 4.62 |
| | 煤 | ZK401-19 | 666 | 87.1 | 333 | 33.9 | 69 | 67.2 | 352 | 0.8 | 5.24 |
| | 炭质灰岩 | ZK401-20 | 940 | 82.7 | 291 | 158 | 92.5 | 135 | 431 | 0.84 | 3.19 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-21 | 9 098 | 29.5 | 1857 | 2.61 | 68.6 | 22.1 | 180 | 0.86 | 1.51 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-22 | 6 188 | 25.8 | 2157 | 5.96 | 26 | 52.5 | 54.4 | 0.68 | 2.23 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-23 | 3 614 | 30.4 | 1450 | 2.24 | 217 | 5.99 | 117 | 0.79 | 4.18 |

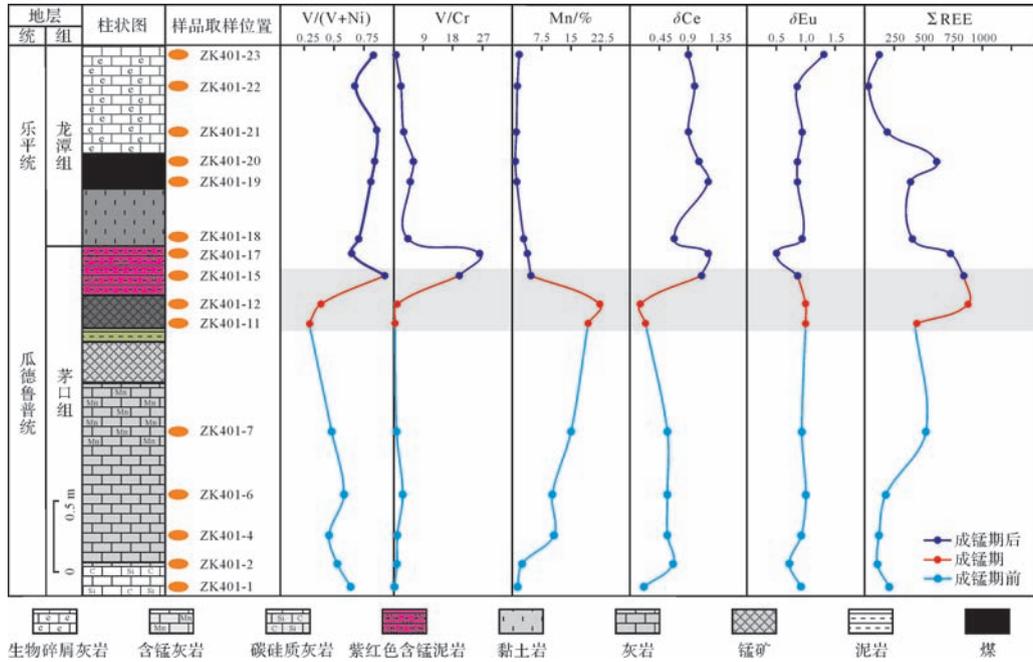


图5 南茶锰矿 ZK401 含锰岩系微量元素与稀土元素垂向变化

Fig.5 Vertical variations of some trace elements and their ratios as well as REE variations in the Nancha manganese-bearing succession from ZK401

轻微的轻稀土亏损,而成锰期后的样品,特别是黏土岩和煤层轻稀土亏损不明显,甚至显示一定的轻稀土富集。成锰期前样品 Ce/Ce^* 值介于 0.3~0.7, 均值 0.56, Eu/Eu^* 值为 0.7~1, 均值 0.88, 多数样品呈现为中等—轻微程度的 Ce 负异常及弱的 Eu 正异常; 成锰期样品 Ce/Ce^* 值介于 0.2~0.3 之间, Eu/Eu^* 值为 1, 表现为显著的 Ce 负异常和 Eu 正异常; 成锰期后的样品 Ce/Ce^* 值介于 0.7~1.3 之间, 均值为 1.06,

Eu/Eu^* 值介于 0.5~1.3 之间, 均值 0.85, 多数样品呈现轻微的 Ce 正异常和 Eu 正异常(图 5,6)。

稀土元素(REE)在成岩过程中具有稳定性的特点,因此稀土配分模式、Ce 和 Eu 异常等,可用于解译古环境信息^[19-21]。需要注意的是,由于样品中的 REE 可能来源于陆源碎屑和海水,而陆源碎屑的 REE 含量要显著高于海水值,当含锰岩系中存在少量陆源碎屑物质混入时,便可能影响其 REE 特

表 2 南茶锰矿 ZK401 钻孔含锰层系稀土元素含量(μg/g)

Table 2 Rare earth element contents(μg/g) of the Nancha manganese-bearing successions in ZK401

| 取样岩石 | 样品号 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Y | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ΣREE | δCe | δEu | |
|------|-------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-----|-----|
| 成锰期前 | 含硅质灰岩 | ZK401-1 | 26.5 | 15.2 | 4.17 | 16.6 | 3.2 | 0.65 | 3.46 | 0.47 | 2.8 | 26 | 0.61 | 1.74 | 0.21 | 1.37 | 0.2 | 103.2 | 0.3 | 0.9 |
| | 含硅质灰岩(黄铁矿层) | ZK401-2 | 9.07 | 11.2 | 1.53 | 6.43 | 1.4 | 0.26 | 1.86 | 0.26 | 1.53 | 13.9 | 0.33 | 1 | 0.12 | 0.74 | 0.12 | 49.8 | 0.7 | 0.7 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-4 | 11.8 | 11.8 | 1.72 | 6.87 | 1.24 | 0.26 | 1.48 | 0.22 | 1.42 | 12.4 | 0.3 | 0.91 | 0.1 | 0.71 | 0.11 | 51.3 | 0.6 | 0.9 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-6 | 6.78 | 6.86 | 0.94 | 3.63 | 0.68 | 0.17 | 0.93 | 0.15 | 0.94 | 9.7 | 0.21 | 0.73 | 0.09 | 0.53 | 0.08 | 32.4 | 0.6 | 1 |
| | 含锰灰岩 | ZK401-7 | 24 | 24.9 | 3.2 | 12.1 | 2.28 | 0.51 | 2.73 | 0.38 | 2.43 | 22.2 | 0.57 | 1.67 | 0.2 | 1.15 | 0.17 | 98.5 | 0.6 | 0.9 |
| 成锰期 | 菱锰矿 | ZK401-11 | 134 | 77.6 | 24.8 | 105 | 19.3 | 4.28 | 20.7 | 2.68 | 16.3 | 87.7 | 3.3 | 9.78 | 1.16 | 7.65 | 1.03 | 515.3 | 0.3 | 1 |
| | 菱锰矿 | ZK401-12 | 119 | 50.5 | 24.7 | 96.1 | 21.3 | 4.53 | 20 | 3.2 | 19.1 | 83.8 | 3.73 | 10.8 | 1.43 | 9.5 | 1.37 | 469.1 | 0.2 | 1 |
| 成锰期后 | 紫红色含锰泥岩 | ZK401-15 | 104 | 316 | 35 | 155 | 35.4 | 5.29 | 28.7 | 3.52 | 17.7 | 74.9 | 3.07 | 7.91 | 0.84 | 4.94 | 0.66 | 792.9 | 1.2 | 0.8 |
| | 紫红色含锰泥岩 | ZK401-17 | 56.8 | 299 | 36.4 | 195 | 44.3 | 3.46 | 25.9 | 2.52 | 10.6 | 38.5 | 1.72 | 4.7 | 0.51 | 3.29 | 0.43 | 723.1 | 1.3 | 0.5 |
| | 高岭土黏土岩 | ZK401-18 | 146 | 166 | 16.6 | 41.4 | 6.78 | 1.25 | 5.86 | 1.09 | 6.2 | 29.5 | 1.18 | 3.39 | 0.45 | 3.16 | 0.43 | 429.3 | 0.7 | 0.9 |
| | 煤 | ZK401-19 | 67.2 | 196 | 17.6 | 64 | 11.6 | 1.62 | 8.62 | 1.13 | 6.03 | 29.3 | 1.23 | 3.72 | 0.52 | 3.72 | 0.57 | 412.9 | 1.3 | 0.8 |
| | 炭质灰岩 | ZK401-20 | 102 | 251 | 24.9 | 91.8 | 16.4 | 2.34 | 13 | 1.88 | 11.4 | 68.6 | 2.47 | 8.29 | 1.19 | 8.54 | 1.34 | 605.2 | 1.1 | 0.8 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-21 | 38 | 71.8 | 8.33 | 30.1 | 5.34 | 0.99 | 5.32 | 0.75 | 4.57 | 29.7 | 0.97 | 2.9 | 0.39 | 2.58 | 0.39 | 202.1 | 0.9 | 0.9 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-22 | 6.02 | 12.9 | 1.38 | 4.84 | 0.94 | 0.15 | 0.83 | 0.12 | 0.69 | 4.66 | 0.13 | 0.42 | 0.06 | 0.4 | 0.06 | 33.6 | 1 | 0.8 |
| | 生物碎屑灰岩 | ZK401-23 | 26.3 | 48.8 | 5.69 | 21.8 | 4.53 | 1.15 | 3.9 | 0.57 | 3.32 | 16.7 | 0.63 | 1.88 | 0.24 | 1.62 | 0.24 | 137.4 | 0.9 | 1.3 |

注:δCe=Ce/Ce*, δEu=Eu/Eu*

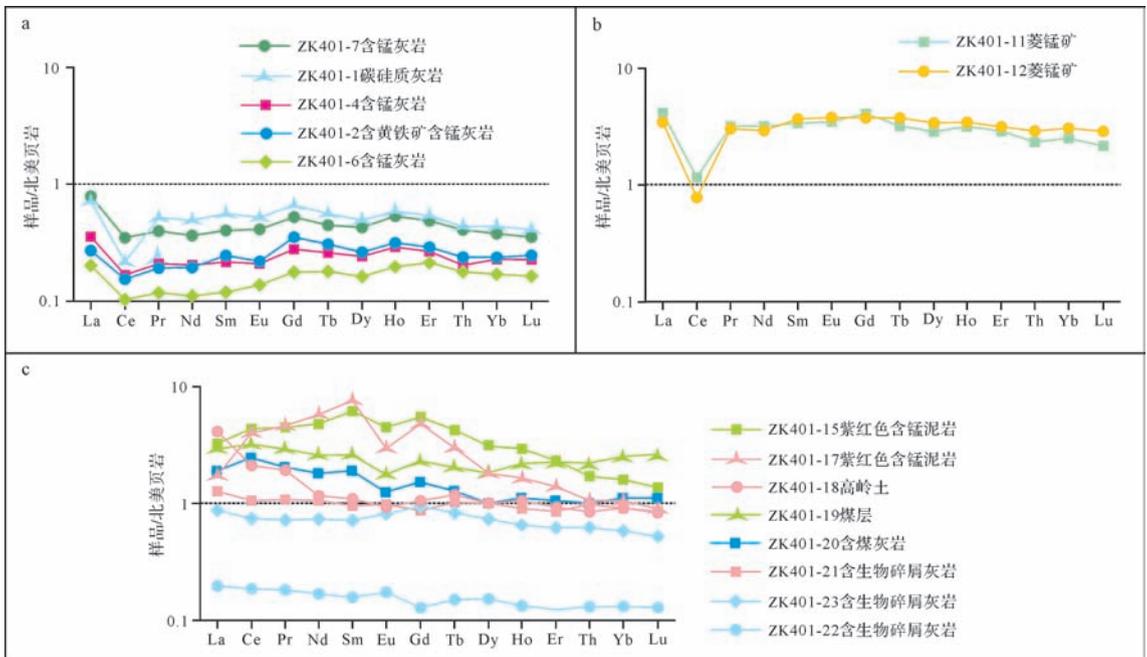


图 6 南茶锰矿 ZK401 含锰岩系稀土元素北美页岩标准化模式图

a.成锰期前;b.成锰期;c.成锰期后

Fig.6 North American shale composite(NASC) normalized REE patterns of the Nancha manganese-bearing succession in ZK401

征^[22]。因此,在采用稀土元素反演古环境时,需要对沉积物中是否混入陆源碎屑的情况作出评定。在此,我们采取陆源碎屑指标(Th)与含锰岩系ΣREE的相关性协变图来进行判断:较好的相关性说明陆源碎屑对总稀土具有显著影响;反之亦然^[23]。从图7可以看出,研究区内样品的Th与ΣREE含量相关性较差,表明陆源碎屑输入对它们总稀土含量的影响较

小,所以其中的稀土元素总体继承了当时古海水的信号。但成锰期后的的样品,特别是非碳酸盐岩样品(如煤、黏土岩),二者之间的相关性比较明显,说明它们的稀土元素含量受到了陆源输入的影响。

前人研究结果表明,现代海水常显示出一定的轻稀土亏损的配分模式^[24]。在本文中,碳酸盐岩(包括菱锰矿)也显示了一定程度的轻稀土亏损现象,暗示

南茶锰矿可能主要是海水环境中形成的。在缺氧海水环境中, Ce 易于从 Fe、Mn 氧化物和氢氧化物颗粒等载体里释放出来, 导致海水显示弱的 Ce 负异常至正异常^[22-23]。成锰期前样品中 Ce/Ce* 值介于 0.3~0.7, 多数样品呈现中等程度—轻微的 Ce 负异常(图 5, 6), 这种现象显示锰矿沉积前的海水环境可能为氧化的。但在贫氧海水环境中, 由于沉积物里的 Ce 异常特征叠加有早成岩过程而显得更为复杂: 形成于氧化至贫氧水柱的沉积物, 如果捕获的信号以海水为主(如碳酸盐岩), Ce 异常则能够很好的反应当时海水的氧化还原情况; 而如果沉积物捕获的海水中含有大量的锰, 则会对 Ce 异常的示踪效果产生干扰, 这主要是因为早成岩时期, 处于沉积物—水界面之下缺氧孔隙水中的富 Mn 氧化物颗粒在溶解过程中会释放 Ce⁴⁺, 导致沉积物呈现显著的负异常^[23]。本文所测成锰期样品 Ce/Ce* 值为 0.2、0.3, 均呈现为显著的 Ce 负异常(图 5, 6)。借鉴前人的认识, 这可能是锰矿沉积期间, 成岩早期 Mn 氧化物颗粒溶解释放 Ce⁴⁺ 至孔隙水所造成的 Ce 负异常, 因此成锰期时的古海洋环境可能为氧化—贫氧环境。成锰期后的(特别是非碳酸盐岩)样品中, Ce/Ce* 值介于 0.7~1.3 之间, 均值为 1.06, 多数样品呈现轻微的 Ce 正异常(图 5, 6), 这种现象显示锰矿沉积结束后的海水可能是贫氧—缺氧的, 而与当时的沼泽发育有关。

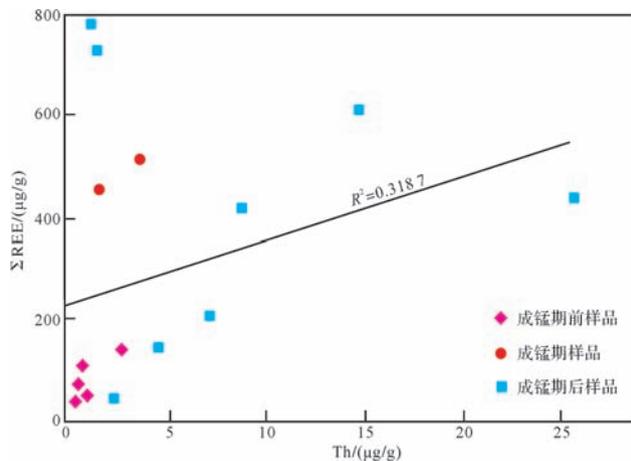


图 7 Th 与 Σ REE 相关性图

Fig.7 Covariance between Th and Σ REE contents in the studied samples

Eu/Eu* 值大小是反映热水沉积重要标志, Murray 对洋中脊 75 km 范围内的硅质岩进行 Eu/Eu* 值研究发现, Eu/Eu* 值逐渐减小, 由 1.35 降低到 1.02^[19]。因此, Eu/Eu* 值可以指示与热水沉积的关

系。但沉积物中 Ba 含量可能会对 Eu/Eu* 大小造成干扰, 为了排除此影响, 可以根据 Ba 和 Eu/Eu* 相关性进行判别: Ba 与 Eu/Eu* 呈正相关性, 表明存在 Ba 的叠加干扰, Eu 正异常不可靠; 反之则相对可信^[25]。从图 8 可以看出 Ba 与 Eu/Eu* 无明显相关性, 进而说明 Eu/Eu* 可靠。南茶锰矿含锰岩系 Eu/Eu* 值均显示为弱的正 Eu 异常(成锰期前、成锰期以及成锰期后 Eu/Eu* 均值分别为 0.88、1、0.85), 反映含锰岩系沉积时期受到热水作用的影响较弱, 而成锰期后个别生物碎屑灰岩出现弱的正 Eu 异常(图 8), 这可能是受到其他因素(如碎屑长石的混入)的影响。

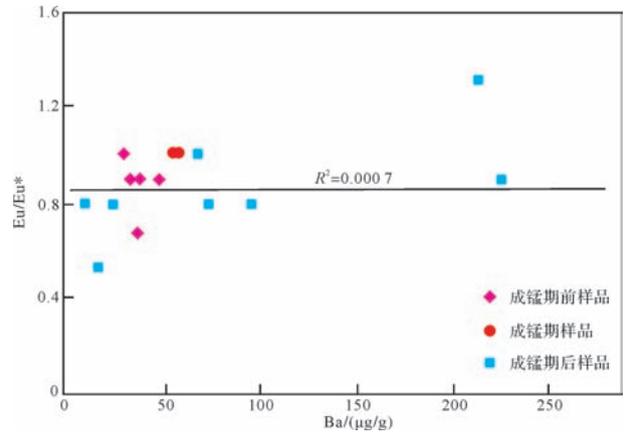


图 8 南茶锰矿 ZK401 井的 Ba 与 Eu/Eu* 相关性图

Fig.8 Covariations between Ba contents and Eu/Eu* values of samples from Nancha manganese-bearing succession in ZK401

4.1.3 碳同位素变化对古海洋环境的约束

碳同位素测试结果见表 3。南茶锰矿含锰岩系 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化呈现如下特征(表 3、图 9): 在锰矿前期即沉积炭质灰岩阶段, 沉积物样品中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 2‰ 附近, 之后 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本呈现先下降, 在锰矿层位达最低 -12.5‰, 尔后再震荡性升高, 在沉积生物碎屑灰岩时期, $\delta^{13}\text{C}$ 值又回到 2‰ 附近。

在古代沉积记录中, 由于后期成岩作用的影响, 保存于碳酸盐岩内的碳氧同位素原始信息很可能发生变化, 因此需要对所得数据的可靠性进行检验。通常认为, 碳酸盐岩样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值以 -10‰ 为临界值: 样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 -10‰, 认为其 $\delta^{13}\text{C}$ 基本保存了碳酸盐岩沉积时的信息; 如果样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值小于 -10‰, 认为其 $\delta^{13}\text{C}$ 可能受到成岩作用改造, 不能代表碳酸盐沉积时的初始值^[26]。本次测量数据可以看出 ZK401 岩芯中 $\delta^{18}\text{O}$ 值均大于 -10‰, 说明其 $\delta^{13}\text{C}$

初始值均得到了较好的保存。

表3 南茶锰矿 ZK401 含锰层系碳、氧同位素值

Table 3 Carbon and oxygen isotopic values of the Nancha manganese-bearing successions in ZK401

| 取样岩石 | 样品号 | $\delta^{13}C_{V-PDB}/\text{‰}$ | $\delta^{18}O_{V-PDB}/\text{‰}$ | |
|------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|------|
| 成锰期前 | 含碳硅质灰岩 | ZK401-1 | 1.3 | -7.5 |
| | 含碳黄铁矿灰岩 | ZK401-2 | 1.6 | -7.9 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-3 | -2.4 | -4.3 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-4 | -0.8 | -4.8 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-5 | -10 | 0.8 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-6 | 0.4 | -4.5 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-7 | -2.1 | -3.7 |
| | 含菱锰矿灰岩 | ZK401-8 | -0.5 | -4.2 |
| 成锰期 | 菱锰矿 | ZK401-10 | -6.7 | -3 |
| | 菱锰矿 | ZK401-11 | -11.5 | -3 |
| | 菱锰矿 | ZK401-12 | -6.1 | -4.7 |
| 成锰期后 | 含黄铁矿菱锰矿灰岩 | ZK401-13 | -12.5 | -6.4 |
| | 含黄铁矿菱锰矿灰岩 | ZK401-14 | -2.2 | -5.5 |
| | 含黄铁矿菱锰矿灰岩 | ZK401-15 | -0.8 | -7.4 |
| | 含黄铁矿菱锰矿灰岩 | ZK401-16 | -5.6 | -6.2 |
| | 含黄铁矿菱锰矿灰岩 | ZK401-17 | -8.3 | -5.3 |
| | 含生物碎屑灰岩 | ZK401-21 | 1.4 | -5.1 |
| | 含生物碎屑灰岩 | ZK401-22 | 1.4 | -7.4 |
| | 含生物碎屑灰岩 | ZK401-23 | 1.3 | -7.5 |

在自然界中,碳存在 ^{12}C 和 ^{13}C 两种稳定同位素^[27]。生物圈中 ^{12}C 相对富集,相应的海水则富集 ^{13}C ,海洋表层浮游生物繁盛时,生物从自然界中偏向摄取 ^{12}C ,造成海洋无机碳库 ^{13}C 的富集,此时海水中所沉积的碳酸盐矿物 $\delta^{13}C$ 出现富集;而如果存在富 ^{12}C 碳源的大量加入(如甲烷释放与氧化、火山活动放气、超量有机质的输入与氧化,则会造成海洋碳库 ^{12}C 的富集,引起海相碳酸盐沉淀物 $\delta^{13}C$ 偏负^[28-29]。从图9可以看出,南茶锰矿成锰期间 $\delta^{13}C$ 出现负漂移现象(幅度达12.5‰),对比广西蓬莱滩剖面、广西铁桥剖面、贵州乐康剖面茅口末期的 $\delta^{13}C$ 变化特征可发现:蓬莱滩剖面在茅口末期 $\delta^{13}C$ 降低程度为1‰左右^[30];广西铁桥剖面在茅口末期 $\delta^{13}C$ 降低程度在3.7‰左右^[28];贵州乐康剖面茅口末期的 $\delta^{13}C$ 降低程度接近4.8‰^[27],这些剖面在茅口末期均存在 $\delta^{13}C$ 负漂移现象。Wang *et al.*^[30]认为这种负漂现象与有机质降解和氧化作用的增强、海平面下降引起的生物量的逐渐减少、原始生产率的降低和其他外来有机碳的输入等因素有关。此外,南茶锰矿成锰期间 $\delta^{13}C$ 为-11.6‰, $\delta^{13}C$ 负漂程度接近12‰,沉锰期结束后, $\delta^{13}C$ 为-0.5‰,接近海水 $\delta^{13}C$ 值,造成这种现象的原因可

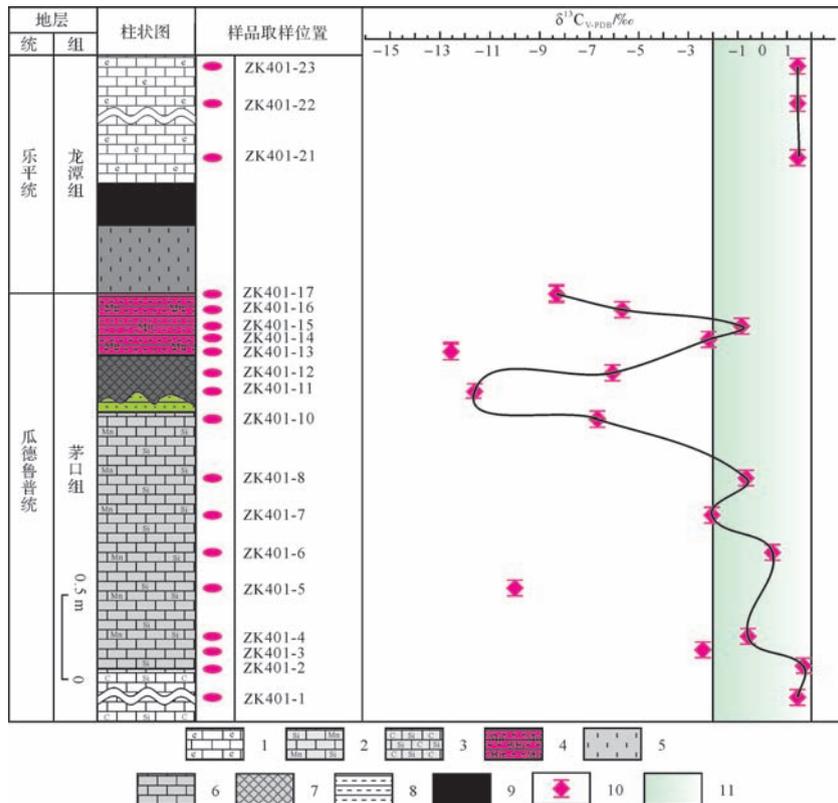


图9 南茶锰矿 ZK401 碳同位素变化曲线

1.生物碎屑灰岩;2.硅质灰岩;3.碳硅质灰岩;4.紫红色含锰泥岩;5.黏土岩;6.灰岩;7.锰矿;8.泥岩;9.煤;10.碳同位素变化曲线;11.海水

Fig.9 Carbon isotopic changes along the Nancha manganese-bearing succession in ZK401

能是成锰期时,当含锰氧化物(或氢氧化物)沉积物处于水—沉积物界面之下时(如海平面上升),有机质被氧化($\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)和硫酸盐细菌还原($\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$),形成富含 ^{12}C 的 HCO_3^- ,孔隙水中的锰氧化物(或氢氧化物)被还原,并与 CO_3^{2-} 结合形成 MnCO_3 (菱锰矿),从而造成南茶锰矿成锰期出现的极大的 $\delta^{13}\text{C}$ 的负漂移现象。

4.2 锰的沉淀形式

锰的物理化学性质决定锰的沉淀过程受到海洋水体氧化还原环境的限制:在氧化环境中, Mn^{2+} 先被氧化为 Mn^{4+} ,以锰的氧化物的形式沉淀;在还原环境中, Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成 MnCO_3 。因此,两种Mn沉淀方式反映沉积时不同的氧化还原环境^[2]。南茶锰矿的主要含锰矿层由菱锰矿组成,但这些菱锰矿究竟是 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成的,还是以锰的氧化物方式先沉淀,之后由锰的氧化物转变而来的呢?

形成于缺氧环境的元古代Kalahari菱锰矿是由 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合沉淀形成的,其菱锰矿稀土元素总量的平均值为 $18.87 \mu\text{g/g}$ ^[31];而形成于氧化环境的现代海底铁锰结核则是以锰的氧化物形式沉淀的,其稀土总量普遍大于 $700 \mu\text{g/g}$ ^[32-33],这主要是因为锰结核(壳)的主要成分为锰的氧化物,其对稀土元素有强烈的吸附作用^[2]。南茶锰矿菱锰矿稀土总量(平均值为 $492.2 \mu\text{g/g}$)明显高于古元古代Kalahari菱锰矿中的稀土元素总量,而略低于现代海底铁锰结核(壳)的稀土总量。前已诉及,南茶锰矿含锰岩系沉积时受到的陆源碎屑输入影响较小,而主要继承的是海水的REE特征(图5)。因此南茶锰矿的菱锰矿可能是以锰的氧化物方式沉淀,后由锰的氧化物转变形成的,这样才能解释其菱锰矿稀土元素总量为何会明显高于Kalahari菱锰矿的稀土元素总量。但由于现代海水处于完全氧化环境,且其海底锰结核(壳)中 MnO_2 含量要明显高于南茶锰矿中 MnO_2 含量,因此南茶锰矿稀土元素总量低于现代海底锰结核(壳)中稀土元素总量。

5 南茶锰矿成矿机制

通过对含锰岩系微量元素、稀土元素及碳同位素的分析,结合南茶锰矿沉积时的岩相古地理条件,可将其大致的成矿过程(图10)概括为:在茅口晚期,受峨眉山地幔柱隆升(或东吴运动)的影响,沿早已存在的深大断裂带发生了间期性的玄武岩喷发^[12],喷

发再沉积的玄武岩在遵义附近逐渐形成一个封闭的海底障壁^[34]。玄武岩的喷发为遵义锰矿的形成提供了锰质来源,其喷发的间歇期又为锰矿的富集提供了机遇^[9]。峨眉山大火成岩省地幔柱隆升造成周缘地壳拉张应力背景和次生的台盆,引起差异性沉降使得台盆周缘抬升暴露^[10],海水渐渐退去,玄武岩露出水面遭受风化剥蚀,析出的铁、锰等物质随地表径流被带入台沟内。由于Mn、Fe性质差异,在锰尚未大量沉淀以前,海水中的部分 Fe^{2+} 就以氧化铁的方式与海水中的悬浮质点、黏土胶体沉淀下来,成为矿层底板的含锰黄铁矿黏土岩;被带入到台沟中的锰质被缓慢氧化,形成 MnO_2 沉淀,由于 MnO_2 的催化作用,发生自催化反应生成较多的二氧化锰^[3,35],并于台沟边缘的陆架上开始沉积(图10a)。随后发生的海侵(或海平面上升),使得 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原界面抬升至沉积—水界面或之上,堆积的藻、菌类等有机质开始腐烂分解,而氧化锰的存在加速了有机质降解的过程,并释放出 CO_2 。有机质的降解消耗了孔隙水中的氧气,使得 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{2+} , Mn^{2+} 与溶液中 CO_3^{2-} 结合生成 MnCO_3 (图10b)。随着 MnCO_3 的形成及 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原界面之下溶液中氧气的进一步消耗, MnCO_3 的再次溶解受到抑制。此外,早期形成的黏土岩具有良好的密封性,致使在层内保存的锰不断的改造集中而成今日的锰矿床^[35]。

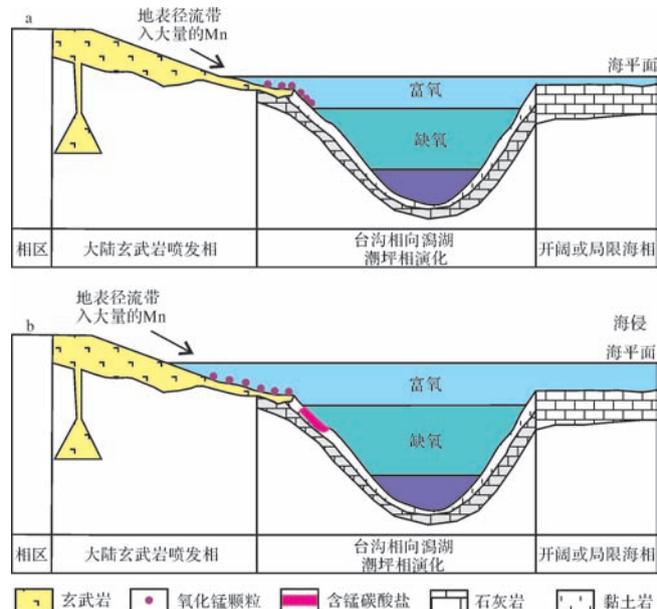


图10 南茶锰矿成矿机制图(据文献[1]修改)

a. 氧化锰形成阶段; b. 碳酸锰形成阶段

Fig.10 Mineralization mechanism of the Nancha manganese ore deposits (modified after [1])

6 结论

(1) 微量元素中的氧化还原敏感元素 $V/(V+Ni)$ 、 V/Cr 比值及 Ce 异常特征指示:南茶锰矿成矿期前的古海洋环境可能为贫氧环境;成矿期的古海洋环境可能为贫氧—氧化环境;成矿期后的古海洋环境为缺氧环境。

(2) 南茶锰矿地球化征表明 Mn 是在次氧化环境中以锰的氧化物形式沉淀,而不是 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿。

(3) 综合认为南茶锰矿成矿机制包括沉淀和转化两个方面:被带入到台沟中的 Mn^{2+} 在亚氧化环境中被氧化为 Mn^{4+} , 以锰的氧化物形式在台沟边缘的陆架上沉淀下来;之后随着海侵增强,氧化—还原界面抬升,沉积物中存在的 Mn 的氧化物加速了有机质的降解,释放出 CO_2 , 锰的氧化物被还原生成 Mn^{2+} , Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 结合沉淀形成菱锰矿。

参考文献 (References)

- Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 77(4): 273-305.
- 张飞飞,闫斌,郭跃玲,等. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. *地质学报*, 2013, 87(2): 245-258. [Zhang Feifei, Yan Bin, Guo Yueling, et al. Precipitation form of manganese ore deposits in Gucheng, Hubei province, and its paleoenvironment implication[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(2): 245-258.]
- 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: 110-122. [Liu Xunfeng, Wang Qingsheng, Gao Xingji. *Manganese Deposits of Guizhou*[M]. Guiyang: Guizhou People Publishing House, 1989: 110-122.]
- 杨瑞东,程玛莉,魏怀瑞. 贵州水城二叠系茅口组含锰岩系地质地球化学特征与锰矿成因分析[J]. *大地构造与成矿学*, 2009, 32(4): 613-619. [Yang Ruidong, Chen Mali, Wei Huairui. Geochemical characteristics and origin of a manganese deposit in the middle Permian Maokou Formation in Shuicheng, Guizhou, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2009, 32(4): 613-619.]
- 刘志臣,张远国,陈登,等. 贵州遵义锰矿区“白泥塘层”硅质岩地球化学特征及其地质意义[J]. *矿物学报*, 2013, 33(4): 665-670. [Liu Zhicheng, Zhang Yuanguo, Chen Deng, et al. Geochemical characteristics and geological significance of “Bainitangceng” siliceous rocks in Zunyi manganese ore fields, Guizhou province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(4): 665-670.]
- 向文勤. 遵义地区二叠系锰矿成矿物质来源及成矿模式探讨[J]. *化工矿产地质*, 2013, 35(2): 72-78. [Xiang Wenqin. Discussion on the substance genesis and metallogenic modes for Permian manganese deposits from Zunyi of Guizhou province[J]. *Geology of Chemical Min-*

- erals, 2013, 35(2): 72-78.]
- 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1987: 227. [Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province. *Regional Geology of Guizhou Province*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 227.]
- 刘平,廖友常,殷科华,等. 与火山活动有关的热液沉积锰矿——以贵州二叠纪锰矿为例[J]. *中国地质*, 2008, 35(5): 992-1006. [Liu Ping, Liao Youchang, Yin Kehua, et al. Hydrothermal sedimentary manganese deposits associated to volcanic activities—Permian Manganese deposit in Guizhou[J]. *Geology in China*, 2008, 35(5): 992-1006.]
- 陈文一,刘家仁,王中刚,等. 贵州峨眉山玄武岩喷发期的岩相古地理研究[J]. *古地理学报*, 2003, 5(1): 17-28. [Chen Wenyi, Liu Jiaren, Wang Zhonggang, et al. Study on lithofacies palaeogeography during the Permian Emeishan basalt explosion in Guizhou province[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2003, 5(1): 17-28.]
- He Bin, Xu Yigang, Chung S L, et al. Sedimentary evidence for a rapid, kilometer-scale crustal doming prior to the eruption of the Emeishan flood basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(3/4): 391-405.
- 陈文一,王立亭,叶念曾,等. 贵州早二叠世岩相古地理研究[J]. *贵州地质*, 1984, 1(1): 9-64. [Chen Wenyi, Wang Liting, Ye Nianzeng, et al. A study on the Early Permian lithofacies and paleogeographical map of Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1984, 1(1): 9-64.]
- 刘平,廖友常,韩忠华,等. 茅口晚期黔中台沟相锰矿地质特征及控矿条件[J]. *贵州地质*, 2005, 22(1): 31-38. [Liu Ping, Liao Youchang, Han Zhonghua, et al. Geologic features and ore - dominating terms on the manganese ores of the upper Maokou Formation within platform and trench face in the central part of Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 2005, 22(1): 31-38.]
- 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标—元素地球化学综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012, 32(2): 76-88. [Wei Hengye. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: an overview of elementary geochemistry[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2012, 32(2): 76-88.]
- Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. *Science*, 1996, 272(5265): 1155-1158.
- Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 373-391.
- Slack J F, Grenne T, Bekker A, et al. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 255(1/2): 243-256.
- Sholkovitz E R, Elderfield H. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, 2(2): 157-176.
- Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones[J].

- Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- 19 Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. Sedimentary Geology, 1994, 90(3/4): 213-232.
- 20 Chen Daizhao, Qing Hairuo, Yan Xin, et al. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): constraints from rare earth element geochemistry of chert[J]. Sedimentary Geology, 2006, 183(3/4): 203-216.
- 21 Wang Jianguo, Chen Daizhao, Wang Dan, et al. Petrology and geochemistry of chert on the marginal zone of Yangtze Platform, western Hunan, South China, during the Ediacaran-Cambrian transition[J]. Sedimentology, 2012, 59(3): 809-829.
- 22 Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(9): 1557-1565.
- 23 Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1997, 132(1/2/3/4): 309-323.
- 24 Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1/2): 29-48.
- 25 Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Fresenius' journal of analytical chemistry, 1994, 350(4/5): 194-203.
- 26 Kaufman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. Precambrian Research, 1995, 73(1/2/3/4): 27-49.
- 27 彭冰霞, 范蔚茗, 王岳军, 等. 贵州永康 P/T 界线无机碳同位素特征及其意义[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(2): 248-255. [Peng Bingxia, Fan Weiming, Wang Yuejun, et al. The carbon isotopic composition at the P/T boundary for the Lekang section and its environmental signatures[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2006, 30(2): 248-255.]
- 28 Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/2/3): 181-198.
- 29 金玉玕, 沈树忠, Henderson C M, 等. 瓜德鲁普统(Guadalupian)-乐平统(Lopingian)全球界线层型剖面 and 点(GSSP)[J]. 地层学杂志, 2007, 31(1): 1-13. [Jin Yugan, Shen Shuzhong, Henderson C M, et al. The Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the boundary between the Guadalupian and Lopingian Series (Permian)[J]. Journal of Stratigraphy, 2007, 31(1): 1-13.]
- 30 Wang Wei, Cao Changqun, Wang Yue. The carbon isotope excursion on GSSP candidate section of Lopingian-Guadalupian boundary[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 220(1/2): 57-67.
- 31 Chetty D, Gutzmer J. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposit[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 47: 126-135.
- 32 崔迎春. 中太平洋海区富钴结壳地球化学特征及成因机制[D]. 北京: 中国科学院海洋研究所, 2008: 71-83. [Cui Yingchun. Geochemical characteristics and origin of cobalt-rich crusts from central Pacific Ocean[D]. Beijing: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2008: 71-83.]
- 33 任向文. 西太平洋富钴结壳成矿系统[D]. 北京: 中国科学院海洋研究所, 2005: 61-69. [Ren Xiangwen. The metallogenic system of cobalt-rich manganese crusts in Western Pacific[D]. Beijing: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005: 61-69.]
- 34 魏泽权, 熊敏. 遵义地区锰矿成矿模式及找矿前景分析[J]. 贵州地质, 2011, 28(2): 104-107, 121. [Wei Zequan, Xiong Min. Metallogenic mode and prospecting prospect of manganese deposit in Zunyi area[J]. Guizhou Geology, 2011, 28(2): 104-107, 121.]
- 35 崔志强, 刘志臣, 张远国, 等. 贵州遵义锰矿成矿环境分析[J]. 矿业工程研究, 2014, 29(2): 59-64. [Cui Zhiqiang, Liu Zhichen, Zhang Yuanguo, et al. A metallogenic environmental analysis of the Zunyi manganese ore in Guizhou province[J]. Mineral Engineering Research, 2014, 29(2): 59-64.]

Geochemical Constraints on the Manganese Mineralization during the Latest Maokou Epoch of Permian— Example from the Nancha manganese ore deposit in Zunyi city, northern Guizhou

JIANG Ran¹ FU Yong^{1,2} XU ZhiGang² PEI HaoXiang² WANG FuLiang¹ ZHOU WenXi¹

(1. College of Resource and Environmental Engineering of Guizhou University, Guiyang 550000, China;

2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China)

Abstract: The manganese ore deposit in Zunyi is one of the important types of manganese ore deposits in the Permian in China. The Nancha manganese ore deposit is a medium-scale subtle one found in the manganese ore zone of Zunyi area in recent years, and is the representative of the Zunyi-type manganese ore deposits. Trace element, rare earth element, and carbon isotope geochemical studies on manganese-bearing rock in Nancha manganese ore deposit show that samples predating Mn-ore deposition have V/(V+Ni) ratios between 0.6 and 0.65 (close to 0.60), and V/Cr ratios from 0.71 to 2.05 (avg. 1.34), as well as moderate Ce negative anomalies, indicating a dysoxic water condition under which they were deposited. The samples of Mn-ore deposits yield V/(V+Ni) ratios close to 0.45, and V/Cr ratios between 0.71 and 2.05, as well as weak Ce negative anomalies, pointing to an oxic to dysoxic condition. Those samples postdating the Mn-ore deposition have V/(V+Ni) ratios between 0.65 and 0.85 (avg. 0.76), and V/Cr ratios of > 4.18 mostly, as well as slightly Ce positive anomalies, suggesting an anoxic to dysoxic condition. The δEu values range mostly between 0.50 and 1.00, indicative of a weak influence of hydrothermal activity. Carbon isotope data reveal an obvious negative excursion across the Mn-bearing succession, reaching the nadir in the manganese ore horizon (-12.5 ‰ V-PDB), indicative of organic involvement likely associated with organic decaying. Therefore, the Nancha manganese ore deposit was initially precipitated as manganese (hydro-)oxides in the oxic water condition, which were reduced to Mn^{2+} and subsequently combined with CO_3^{2-} to form the carbonate manganese ore deposit (MnCO_3) below the sediment-water interface while the redox interface was gotten rising due to the sea-level rise (or transgression).

Key words: Nancha manganese ore deposit; geochemistry; oxic to dysoxic; mineralization; Permian; Guizhou