

贵州省松桃县道坨超大型锰矿床 地质地球化学特征

朱祥坤¹⁾, 彭乾云²⁾, 张仁彪²⁾, 安正泽²⁾, 张飞飞¹⁾, 闫斌¹⁾, 李津¹⁾, 高兆富¹⁾, 覃英²⁾, 潘文²⁾

1) 中国地质科学院地质研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京, 100037; 2) 贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队, 贵州铜仁, 554300

内容提要: 本文报导了贵州省松桃县新发现的一个全隐伏的超大型锰矿床——道坨锰矿床的地质地球化学基本特征, 为进一步开展科学研究奠定基础。矿床赋存在新元古代成冰系(南华系)大塘坡组底部的含锰碳质页岩中, 主要由条带状、块状、气泡状菱锰矿矿石组成。主量元素特征为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 含量较低, 中等程度的 P_2O_5 富集, MnO 、 MgO 含量相对较高, Fe/Mn 比值低。微量元素特征为 Rb 、 Nb 和 Pb 亏损, Co 、 Zn 、 Sr 、 Mo 相对富集。稀土元素总稀土含量高、中稀土轻微富集、 Ce 的正异常明显为特征。道坨锰矿含锰层位中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值异常高, 并且变化范围小, 所测试黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值介于 $56.2\text{‰} \sim 63.3\text{‰}$, 平均 60.8‰ 。新发现的道坨超大型锰矿床属于典型的大塘坡式锰矿床, 其发现不仅为研究新元古代大规模成锰作用提供了新机遇, 同时也为研究成冰系环境演化及其资源、生物效应提供了新契机。

关键词: 大塘坡式锰矿; 道坨锰矿; 新元古代; 硫同位素; 贵州松桃

道坨锰矿是最近发现的一个全隐伏的超大型锰碳酸岩矿床。它的发现改写了广西大新县下雷锰矿是我国唯一一个锰矿资源储量超过亿吨的锰矿床的历史, 并且道坨锰矿的锰矿资源储量有望超过下雷锰矿床成为我国最大的超大型锰矿床。道坨全隐伏锰矿床的发现是锰矿勘查上的一个重大突破, 被誉为破解了锰矿的深部找矿难题, 并入选中国地质学会 2012 年度十大地质科技进展。道坨锰矿的研究对于在我国寻找隐伏型超大型锰矿床具有重要意义。本文首先介绍道坨锰矿床的基本地质特征, 在此基础上报导其矿物学和地球化学基本特征, 并与扬子地区的其他典型大塘坡式锰矿床的地球化学特征进行了初步对比, 旨在让大家初步认识这一新发现的锰矿床, 以期更多人关注并研究这一新发现的全隐伏超大型锰矿床。

1 矿床地质特征

道坨超大型锰矿床位于贵州省松桃县冷水乡道坨村一带。矿区中心道坨村地理坐标为 $\text{N}: 28^\circ 07' 36''$, $\text{E}: 108^\circ 52' 25.86''$ 。矿床发现于 2010 年, 为一

个全隐伏超大型锰碳酸岩矿床, 目前仍处于详查阶段。矿区地处扬子陆块东南缘, 区域内断裂构造复杂, 褶曲较简单, 主要构造线呈 NE、NNE 及 NEE 向展布。道坨隐伏锰盆地主要受木耳断裂及冷水断裂带控制(图 1)。

道坨锰矿矿区内广泛发育连续沉积的成冰系(南华系)铁丝坳组、大塘坡组和南沱组, 伊迪卡拉系陡山沱组和留茶坡组, 以及寒武系九门冲组、变马冲组和杷榔组地层。成冰系铁丝坳组和南沱组主要为两套冰期沉积物, 分别与国际上成冰系的 Marinoan 冰期和 Sturtian 冰期对应(Zhang Q R et al., 2003; Condon et al., 2005; Zhang S H et al., 2005; Macdonald et al., 2010)。成冰系的上下两套冰碛岩被间冰期的大塘坡组分隔开。大塘坡组与铁丝坳组和南沱组两套冰碛岩之间为整合接触。因此, 大塘坡组代表了一个完整的间冰期沉积序列。大塘坡组下部和顶部的火山凝灰岩的锆石 U-Pb 年龄分别为 $662.9 \pm 4.3 \text{ Ma}$ (Zhou C M et al., 2004) 和 $654.5 \pm 3.8 \text{ Ma}$ (Zhang S H et al., 2008), 对大塘坡组的沉积年限进行了基本限定。

注: 本文为国土资源公益性行业科研专项经费项目(编号 201011027), 地质调查项目(编号 1212011121069)和国家自然科学基金项目(编号 41273024)资助的成果。

收稿日期: 2013-05-30; 改回日期: 2013-08-19; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 朱祥坤, 男, 1961 年生。研究员, 主要从事同位素地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号中国地质科学院地质研究所; Email: xiangkun@cags.ac.cn。

质和黄铁矿。
5~7:黑色条带状菱锰矿(5 和 7),夹一薄层(厚约数十厘米)黑色含锰碳质页岩(6),总厚度大约 7 m,富含有机物质和黄铁矿。

4:黑色气泡状(类似鱼眼睛)菱锰矿(图 3b),厚度约 2 m,该段气泡较发育,气泡由一圈白色物质包裹豆状大小暗色物质组成(图 3b),白边和包裹物成分尚不清楚,有待进一步研究,但有关研究认为气泡状锰矿石可能是古天然气渗漏的产物(周琦,2008;周琦等,2012)。

3:黑色条带状、块状菱锰矿,厚度约 4 m,显金属光泽,富含有机物质和结核状、星点状黄铁矿(图 3a)。

2:黑色碳质页岩,厚度约 1m,富含有机物质和结核状、层状黄铁矿,为矿体直接底板,与下伏铁丝坳组之间为整合接触关系。

——整合——

铁丝坳组

1:铁丝坳组冰碛岩,深灰色薄层至中层含砾砂岩,砾石大小介于 0.1 cm×0.2 cm~1 cm×3cm 之间,自形黄铁矿颗粒较为发育,向上颜色逐渐加深,砾石变少,至与大塘坡组接触处过渡为黑色含细砾粉砂岩、粉砂质页岩。

上述 2~9 单元通常称为含锰层位或含锰岩系。下面将对道坨锰矿的矿物学基本特征和地球化学基本特征进行介绍。

2 矿物学特征

从道坨锰矿区内的一个代表性钻孔(ZK105)岩芯的含锰层位中选取 9 个无脉充填的菱锰矿样品和 5 个含锰黑色页岩样品,用玛瑙研钵研碎至 300 目,进行 X 衍射分析初步确定矿石和围岩的矿物种类, X 衍射分析由中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成。首先将磨好的粉末样品固定在铜靶上,使用 BRUKER 公司生产的 D-8 型粉末 X 射线衍射仪进行测量。加速电流 40mA, 锂漂移硅固体探测器,狭缝 DS=SS=1 mm,RS=0.1 mm,连续扫描方式,扫描速度 3°/min,采样间隔 0.02°。测试结果列于表 1。

X 衍射结果显示,道坨锰矿的矿石矿物以菱锰矿为主,脉石矿物主要为石英、钠长石、白云母、黄铁矿和白云石等。含锰黑色页岩的主要矿物组成为石英、钠长石、白云母、黄铁矿等。需要注意的是,X 衍射所检测出的仅仅是样品中结晶矿物的种类和相对含量,显微隐晶质的矿物难以检出。对道坨锰矿菱锰矿矿石显微结构研究表明,含锰矿物主要呈现显微隐晶质形式(图 4a, 4b),从道坨锰矿的矿物分析

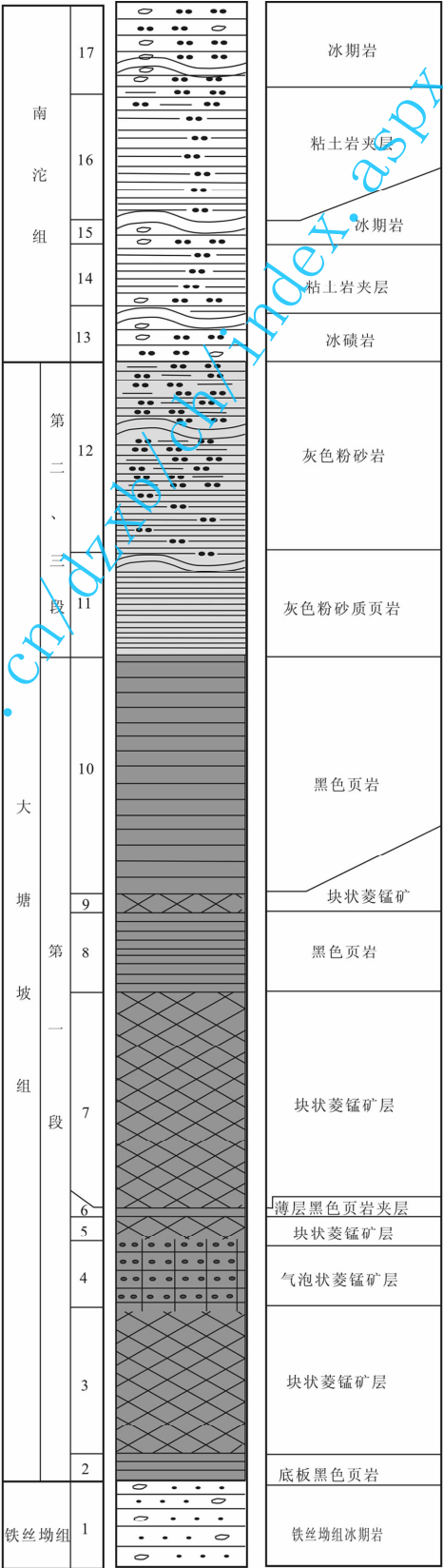


图 2 贵州省松桃县道坨锰矿区成冰系地层柱状图
Fig. 2 Sketch stratigraphic column show the stratum of Nanhua System in the Daotuo manganese ore field at Songtao Country in Guizhou Province

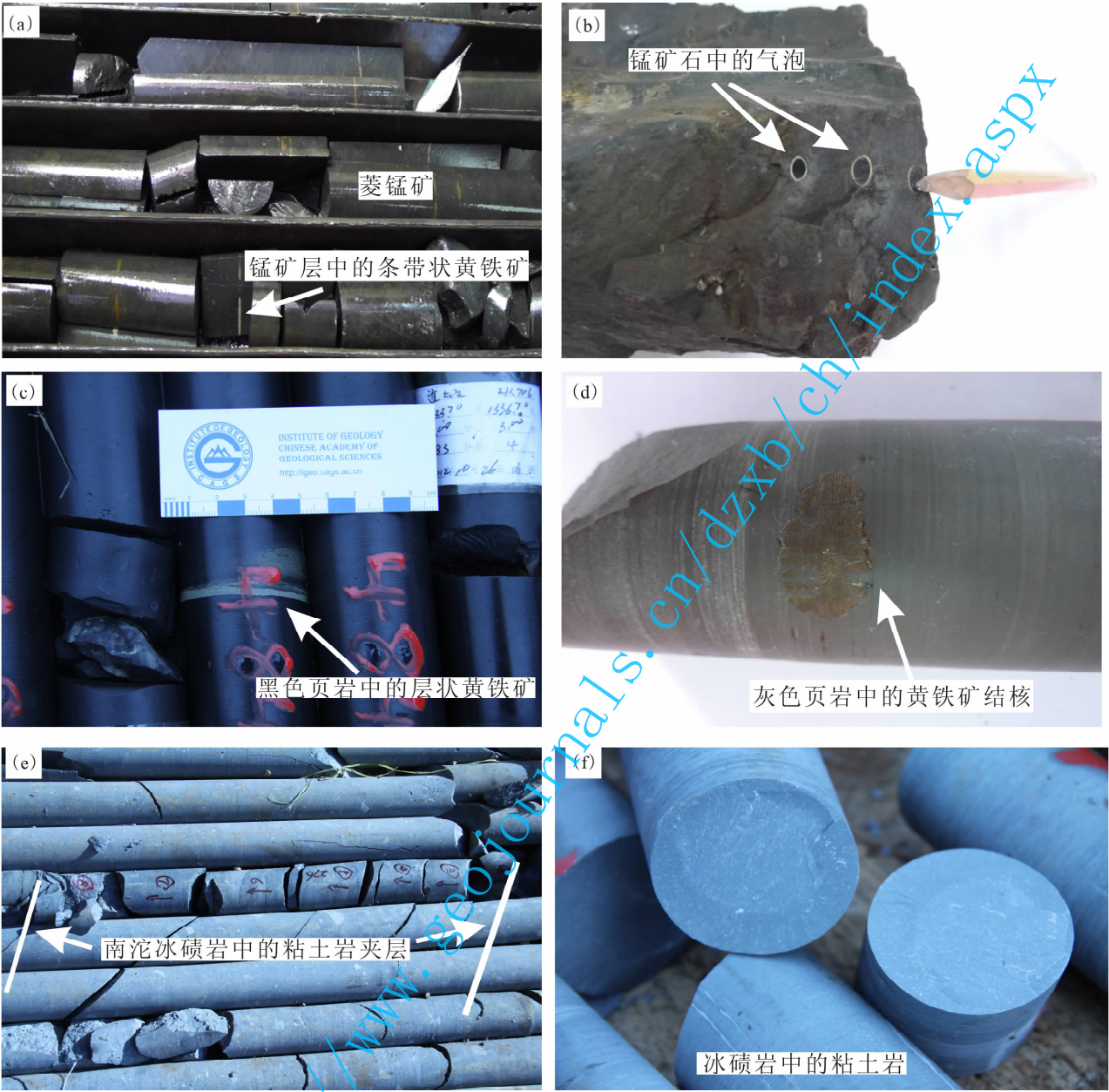


图 3 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床野外照片
Fig. 3 Photographs showing typical features of Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao Country in Guizhou Province

(a) —菱锰矿和菱锰矿中的黄铁矿条带;(b) —气泡状锰矿石;(c) —大塘坡组底部黑色页岩中的层状黄铁矿;(d) —大塘坡组中部灰色页岩中的黄铁矿结核;(e) —南沱组冰碛岩下部的粘土岩夹层;(f) —南沱组冰碛岩上部的灰色粘土岩夹层
(a) —Rhodochrosite and banded pyrite in rhodochrosite ores; (b) —bubble-bearing Mn-carbonate ores; (c) —layered pyrite in black shales of the basal of the Datangpo Formation; (d) —pyrite nodules in gray shales of the middle Datangpo Formation; (e) —gray to dark gray claystone layers in the lower part of the Nantuo diamictite; (f) —gray claystone layers in the upper part of the Nantuo diamictite

结果和主量元素测试结果对比也可以发现这一特点,如 ZK105-15 中 MnO 含量达 32.3%,但 X 衍射检测出菱锰矿含量只有 18.4%;ZK105-13 主量元素中 SiO₂ 含量为 9.70%,这些 SiO₂ 不仅包括石英中的 Si,还包括其他硅酸盐矿物中的 Si,但矿物分析结果却显示石英含量高达 20.1%。道坨锰矿样

品中黄铁矿主要呈现出草莓状、环状和自形一半自形结构(图 4c, 4d)。总而言之,需要更多手段对新发现的道坨锰矿床的矿物学特征进行深入研究。

3 地球化学特征

在矿物学分析的基础上,选取 5 个菱锰矿样品

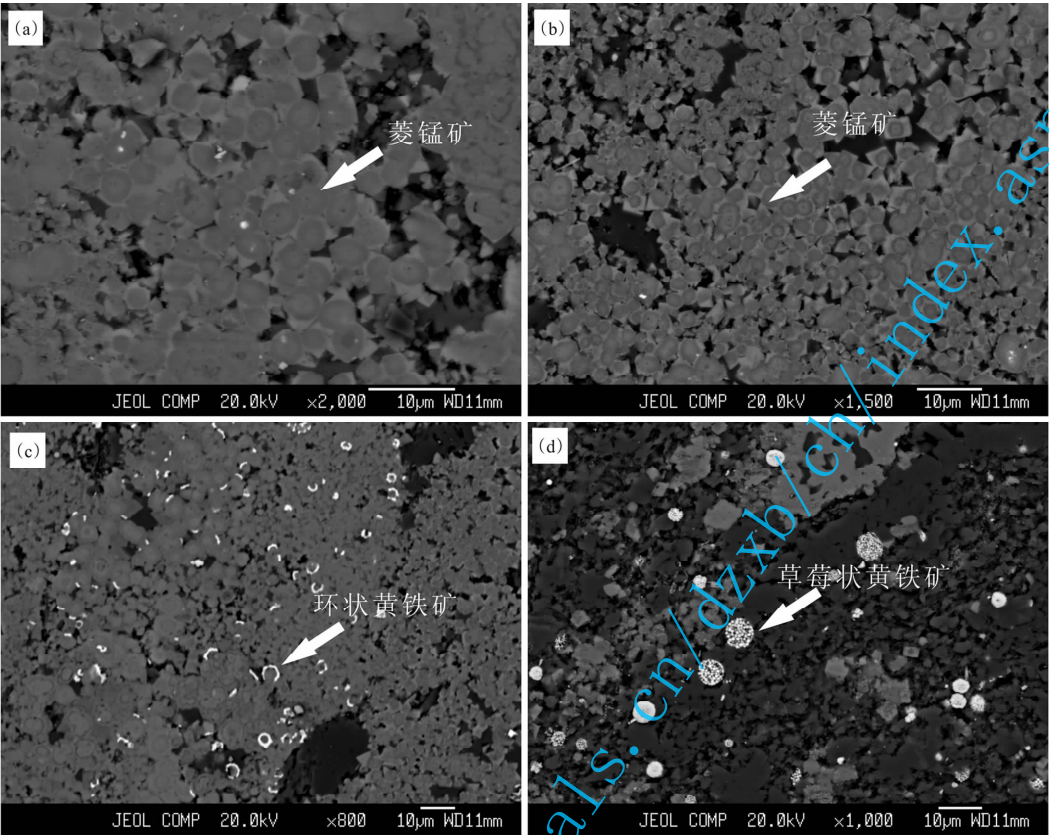


图 4 贵州省松桃县道坨锰矿床菱锰矿样品背散射电子图像

Fig. 4 BSE images showing microstructure for rodochrosite samples of Daotuo manganese ore deposit at Songtao Country in Guizhou Province

(a, b)—菱锰矿显微照片;(c)—环状黄铁矿;(d)—草莓状黄铁矿,莓粒平均直径小于 5µm

(a, b)—Two BSE images show microstructures of rhodochrosite;(c)—a BSE image show ring-shaped pyrite;

(d)—a BES image show pyrite framboids with a mean diameter of less than 5µm

表 1 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床 X 衍射测试结果

Fig. 1 Results of X-ray powder diffraction of rhodochrosite ores and Mn-bearing black shales at Songtao Country in Guizhou Province

样品编号	岩性	矿物种类
ZK105-6	含锰黑色页岩	石英(46.2%)、钠长石(22.7%)、白云母(27.8%)、黄铁矿(3.4)
ZK105-7	菱锰矿	石英(26.4%)、钠长石(6.1%)、白云母(18.7%)、黄铁矿(1.5%)、菱锰矿(15.5%)、白云石(22.1%)、斜绿泥石(9.7%)
ZK105-9	含锰黑色页岩	石英(60.3%)、钠长石(8.3%)、白云母(23.7%)、黄铁矿、(0.8%)、白云石(6.9%)
ZK105-10	含锰黑色页岩	石英(47.0%)、钠长石(22.4%)、白云母(27.4%)、黄铁矿、(3.2%)
ZK105-11	含锰黑色页岩	石英(59.3%)、钠长石(15.9%)、白云母(21.6%)、黄铁矿、(3.3%)
ZK105-12	菱锰矿	石英(29.2%)、钠长石(5.2%)、白云母(18.8%)、黄铁矿(1.8%)、菱锰矿(14.2%)、白云石(30.8%)
ZK105-13	菱锰矿	石英(20.1%)、钠长石(6.4%)、白云母(4.9%)、黄铁矿(1.5%)、菱锰矿(34.7%)、白云石(32.5%)
ZK105-14	菱锰矿	石英(19.7%)、钠长石(6.6%)、白云母(14.5%)、黄铁矿(6.7%)、菱锰矿(16.3%)、白云石(36.1%)
ZK105-15	菱锰矿	石英(35.9%)、钠长石(5.1%)、白云母(10.5%)、黄铁矿(1.1%)、菱锰矿(18.4%)、白云石(28.9%)
ZK105-16	菱锰矿	石英(18.5%)、钠长石(4.9%)、白云母(11.9%)、菱锰矿(33.2%)、白云石(31.6%)
ZK105-17	菱锰矿	石英(7.7%)、钠长石(7.3%)、白云母(17.8%)、黄铁矿(9.8%)、菱锰矿(20.8%)、白云石(36.6%)
ZK105-18	含锰黑色页岩	石英(49.9%)、钠长石(20.1%)、白云母(25.5%)、黄铁矿(4.5%)
ZK105-19	菱锰矿	石英(24.6%)、钠长石(4.6%)、白云母(20.5%)、黄铁矿(4.7%)、菱锰矿(14.6%)、白云石(31.0%)
ZK105-20	菱锰矿	石英(20.7%)、钠长石(4.5%)、白云母(19.9%)、黄铁矿(5.1%)、菱锰矿(14.2%)、白云石(35.6%)

注:石英,quartz,SiO₂;钠长石,albite,Na(AlSi₃O₈);黄铁矿,pyrite,FeS₂;白云母,muscovite,(Na_{0.07}K_{0.90}Ba_{0.01})(Al_{1.84}Ti_{0.04}Fe_{0.07}Mg_{0.04})(Si_{3.02}Al_{0.98})O₁₀;菱锰矿,rhodochrosite,Mn(CO₃);白云石,dolomite,CaMg(CO₃)₂;斜绿泥石,clinocllore,Mg_{4.54}Al_{0.97}Fe_{0.46}Mn_{0.03}(Si_{2.85}Al_{1.15}O₁₀)(OH)₈。X衍射所测定的仅仅是样品中结晶矿物的种类及其相对含量。

表 2 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床主量元素测试结果(%)

Table 2 The contents (%) of major elements of the Mn-carbonate ores at the Daotuo super-large Mn-carbonate deposit, Songtao Country, Guizhou Province

样品编号	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TFe ₂ O ₃	S	LOI	Fe/Mn
ZK105-7	26.1	7.78	0.69	1.65	3.65	23.3	0.28	6.63	0.19	2.50	0.67	24.5	0.10
ZK105-12	13.6	13.7	0.20	0.59	4.71	26.4	0.47	2.08	0.12	2.19	0.83	32.0	0.07
ZK105-13	9.70	6.69	0.36	0.24	4.44	36.7	0.20	1.16	0.08	1.80	0.32	35.1	0.04
ZK105-15	15.8	7.19	0.42	0.51	4.07	32.3	0.28	2.08	0.15	2.27	0.66	32.2	0.06
ZK105-16	9.12	7.49	0.42	0.45	4.36	36.2	0.28	1.84	0.17	1.92	0.29	34.9	0.05
平均值	14.9	8.57	0.42	0.69	4.25	31.0	0.30	2.76	0.14	2.14	0.55	31.7	0.06
湖北古城锰矿	17.0	8.65	0.31	1.03	2.77	29.0	2.36	3.65	0.20	2.32	1.45	—	0.08
湖南民乐锰矿	13.8	3.33	0.34	0.57	3.45	37.7	0.24	1.72	0.10	1.67	—	—	0.04
黔东西溪堡锰矿	27.2	5.32	0.62	2.50	2.91	22.1	0.67	9.27	0.32	4.14	1.85	—	0.17
黔东杨立掌锰矿	14.3	6.50	0.32	1.22	3.56	31.1	0.36	4.36	0.24	3.31	—	29.4	0.10

注:古城锰矿数据引自张飞飞等(2013a),西溪堡锰矿数据引自张飞飞等(2013b),湖南民乐锰矿、黔东杨立掌锰矿数据引自周琦(2008);—表示原文中未给出的数据项。

进行元素分析,元素测定由国家地质实验测试中心完成。此外,选取含锰层位中富含黄铁矿的 10 个样品,从中挑选出黄铁矿单矿物进行 S 同位素分析,S 同位素测定由中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成。

3.1 主量元素特征

主量元素测定:准确称取 30mg 粉末样品置于 10mL 石墨坩中,加入 130mg(比例约为 1 : 4)无水偏硼酸锂,混匀。将坩坩置于 1000℃ 高温炉中熔融 15min。取出坩坩,将熔融物倒入 5%的王水中超声提取至完全溶解,将溶液移入 25mL 比色管中,准确加入 25μL 1 mg/mL 的镉标准溶液,用 5%的王水稀释至刻度,摇匀备用,用 ICP-AES 测量。方法精密度 RSD<2%~8%。测试结果列于表 2。

S 含量测定:定量称取 0.100g 样品,于高频感应炉的氧气流中加热燃烧,生成的二氧化硫由氧气载至红外线分析器中的测量室测定。测试结果列于表 2。

锰矿石主量元素测试结果显示 MnO 含量介于 23.3%~36.7%,平均值为 31.0%;SiO₂ 含量介于 9.70%~26.1%,平均值为 14.9%;CaO 含量介于 6.69%~13.7%,平均值为 8.57%;Na₂O 的含量介于 0.20%~0.68%,平均值为 0.42%;K₂O 的含量介于 0.24%~1.65%,平均值为 0.69%;MgO 的含量介于 3.65%~4.71%,平均值为 4.25%;P₂O₅ 含量介于 0.20%~0.47%,平均值为 0.30%;Al₂O₃ 含量介于 1.16%~6.63%,平均值为 2.76%;TiO₂ 含量介于 0.08%~0.19%,平均值为 0.14%;TFe₂O₃ 含量介于 1.80%~2.50%,平均值为

2.14%;S 的含量介于 0.32%~0.83%,平均值为 0.55%。道坨锰矿 Fe/Mn 比值介于 0.04~0.10,平均值为 0.06。

道坨锰矿的 Al₂O₃ 含量和 TiO₂ 含量明显低于古城锰矿、古丈锰矿、杨立掌锰矿和西溪堡锰矿,略高于民乐锰矿(表 2)。Al 和 Ti 通常被用来指示化学沉积物中陆源碎屑部分的多少。一般而言,较高的 Al 和 Ti 含量表示碎屑部分所占比例较大,指示沉积水体深度相对较浅或者距离物源较近。所以,相对古城锰矿、古丈锰矿、杨立掌锰矿和西溪堡锰矿,道坨锰矿沉积水体较深或者距物源较远;相对民乐锰矿,道坨锰矿的沉积水体可能略浅或距物源略远。

道坨锰矿床的 P₂O₅ 含量低于古城、杨立掌和西溪堡锰矿,略高于民乐锰矿;S 的含量也明显低于古城和西溪堡锰矿。道坨锰矿 Fe/Mn 比值(Fe/Mn 平均值为 0.06)低于古城锰矿(Fe/Mn 平均值为 0.08,Zhang F F et al., 2013a)、杨立掌锰矿(Fe/Mn 平均值为 0.10,周琦等,2008)和西溪堡锰矿(Fe/Mn 平均值为 0.17,Zhang F F 等 2013b),略高于民乐锰矿(Fe/Mn 平均值为 0.04,周琦等,2008)。Fe/Mn 比值的高低是 Fe 和 Mn 在沉积过程中分离程度的表现,Fe 的氧化还原电位比 Mn 低,因此 Fe 相对 Mn 对环境的氧化还原条件更加敏感,随着水体氧逸度的增加,Fe 趋向于优先沉淀。所以,Fe/Mn 比值的高低是沉积环境氧化还原状态的反映:在极度氧化和极度还原的条件下,Fe 和 Mn 都趋向于共同沉淀,难以分开;在适度氧化环境下,Fe 和 Mn 可以彼此分开。整体而言,道坨锰矿与其他 4

表 3 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床微量元素和稀土元素测试结果($\times 10^{-6}$)

Table 3 The contents ($\times 10^{-6}$) of trace and rare earth elements of the Mn-carbonate ores at the Daotuo super-large Mn-carbonate deposit, Songtao Country, Guizhou Province

样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Ku	Cr
ZK105-7	43.6	106	10.1	38	8.84	1.84	8.69	1.44	7.45	37.4	1.45	3.84	0.59	3.58	0.55	19.6
ZK105-12	20.2	58.2	5.69	25	5.31	1.67	5.63	0.92	5.28	36.2	1.19	3.37	0.56	3.13	0.43	8.14
ZK105-13	18.2	49	4.36	18.1	4.05	0.92	4.31	0.75	4.3	23.3	0.91	2.44	0.4	2.12	0.29	3.85
ZK105-15	18.2	53.4	4.61	19.7	4	0.98	3.98	0.67	3.71	20.1	0.8	2.34	0.36	2.02	0.27	4.3
ZK105-16	21.6	59	5.09	21.1	4.39	1.24	4.49	0.76	4.29	22.5	0.88	2.51	0.41	2.28	0.31	3.96
样品编号	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Ba	Pb	Bi	Th	U	Nb	Ta	Zr	V
ZK105-7	21.5	16.8	10.2	89.5	64.4	230	0.72	457	3.36	<0.05	6.54	1.87	2.64	0.11	83	39.3
ZK105-12	16.3	8.73	21.1	33.5	24.7	419	0.47	198	2.22	<0.05	2.89	0.67	0.52	<0.05	146	20.7
ZK105-13	15.5	9.48	5.33	60.7	7.97	266	0.18	182	0.12	<0.05	1.12	0.29	0.09	<0.05	21.1	3.99
ZK105-15	24.3	10.5	10.6	17.5	18.2	256	0.09	214	1.01	<0.05	2.2	0.48	0.57	<0.05	34.4	10.3
ZK105-16	11.8	6.35	5.67	35.5	16.4	299	<0.05	211	0.14	<0.05	1.99	0.49	0.35	<0.05	30.6	8.96

个典型大塘坡式锰矿床(古城、杨立掌、民乐、和西溪堡)的 Fe/Mn 比值都比较低,表明沉积过程中 Fe 和 Mn 分离十分彻底,反映这些矿床沉积时环境可能为弱氧化状态;相对而言,道坨锰矿的沉积环境没有古城锰矿、杨立掌锰矿和西溪堡锰矿氧化,略微比民乐锰矿氧化。

3.2 微量元素特征

微量元素测定:定量称取 0.0250g 粉末样品于封闭溶样器的 Teflon 内罐中,加入 HF、HNO₃ 装入钢套中,于 190℃ 保温 48h,取出冷却后,在电热板上蒸干,加入 HCl 再次封闭溶样 3h,溶液转入洁净塑料瓶中,溶液使用 ICP-MS 测定,方法精密度 RSD<10%。道坨锰矿样品微量元素测试结果列于表 3。

道坨锰矿样品相对 PAAS 表现出明显的 Co、Zn、Sr、Mo 相对富集,Rb、Nb 和 Pb 亏损(图 5a)。

道坨锰矿微量元素的富集与亏损特征与古城锰矿(张飞飞,2013a)和西溪堡锰矿(张飞飞,2013b)相似,表明不同地区的大塘坡式锰矿床在微量元素亏损与富集方面具有一些共同特征。为了消除沉积岩物质成分变化对元素富集或亏损的影响,通常采用 Al 标准化后的富集系数 $EF_{\text{元素X}} = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$ 来表示元素 X 的富集与亏损程度,如果富集系数大于 1 则表明该元素富集,反之则亏损(Brumsack,1989;Calvert et al.,1993;Morford et al.,1999;Piper et al.,2004)。对道坨锰矿样品 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Zr、Nb、Mo、Ba、Pb、Th、U 等元素的计算结果列于表 4。元素的富集系数配分图(图 5b)与 PAAS 标准化后的元素配分模式图(图 5a)具有相似的形状,但更清楚地表达了微量元素相对富集和亏算程度。

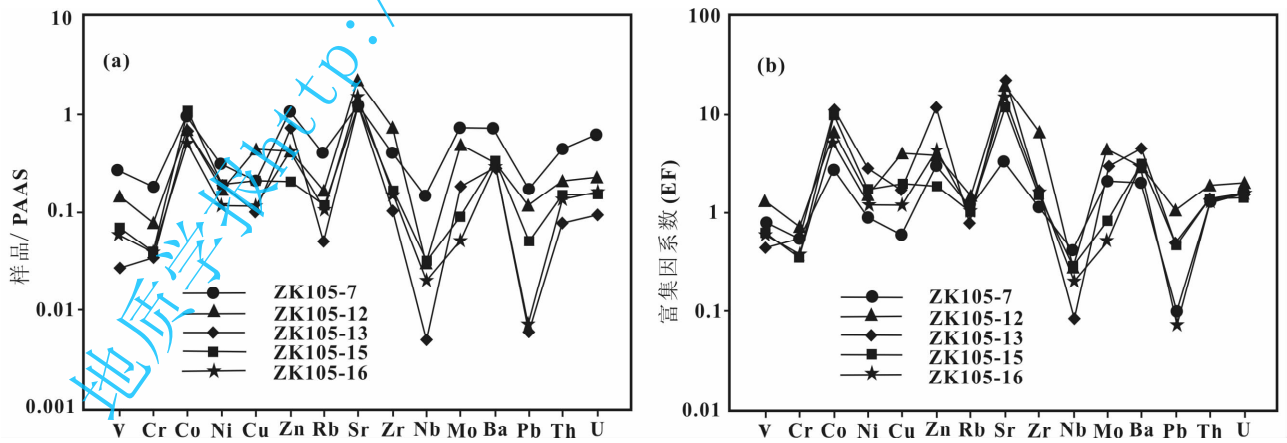


图 5 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床微量元素 PAAS 标准化配分模式图(a)和富集系数配分图(b)

Fig. 5 PAAAS-normalized trace elements distribution patterns (a) and enrichment factors (EF) distribution patterns (b) of Mn-carbonate ores from Daotuo super-large manganese ore deposits, Songtao Country, Guizhou Province

表 4 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床微量元素富集系数表
Table 4 the trace elements Enrichment Factor (EF_x) of the Mn-carbonate ores at the Daotuo super-large Mn-carbonate deposit, Songtao Country, Guizhou Province

样品原号	ZK105-7	ZK105-12	ZK105-13	ZK105-15	ZK105-16
V	0.75	1.25	0.43	0.62	0.61
Cr	0.51	0.67	0.57	0.36	0.37
Co	2.67	6.44	10.98	9.60	5.27
Ni	0.87	1.44	2.81	1.74	1.19
Cu	0.58	3.84	1.74	1.93	1.17
Zn	3.00	3.58	11.64	1.87	4.29
Rb	1.15	1.40	0.81	1.03	1.05
Sr	3.28	19.04	21.68	11.64	15.36
Zr	1.13	6.32	1.64	1.49	1.50
Nb	0.40	0.26	0.08	0.29	0.20
Mo	2.05	4.27	2.93	0.82	0.51
Ba	2.01	2.77	4.56	2.99	3.34
Pb	0.48	1.01	0.10	0.46	0.07
Th	1.28	1.80	1.25	1.37	1.40
U	1.72	1.96	1.52	1.41	1.62

道坨锰矿微量元素中 Th/U 比值为 3.50~4.58, 平均值 4.06; V/Cr 比值 1.04~2.54, 平均为 2.05; V/(V+Ni) 比值 0.30~0.70, 平均值 0.56。Th/U、V/Cr 和 V/(V+Ni) 比值是反映沉积环境的氧化—还原条件的重要参数(Adams et al., 1958; Jones et al., 1994; Tribovillard et al., 2006)。通常, Th/U 比值介于 0~2 之间指示一种缺氧的底部水体环境, Th/U 比值大于大陆地壳的平均值 3.8 则指示一种氧化的环境条件(Wignall et al., 1996; Kimura et al., 2001); V/Cr<2.00 代表富氧环境, 2.00<V/Cr<4.25 指示次富氧环境, V/Cr>4.25 代表厌氧和缺氧环境(Jones et al., 1994); 0.84<V/(V+Ni)<0.89 表明在高度分层的水体中有溶解 H₂S 的存在, 0.54<V/(V+Ni)<0.82 表示水柱分层程度稍差的缺氧环境, 0.46<V/(V+Ni)<0.60 表示了弱分层贫氧环境(Hatch et al., 1992)。道坨锰矿的 Th/U 比值、V/Cr 比值和 V/(V+Ni) 比值等氧化还原敏感元素指标均指示底部水体为次氧化环境。

3.3 稀土元素特征

道坨锰矿样品稀土元素测试结果列于表 3。道坨锰矿稀土元素总量介于 133.45×10⁻⁶~273.37×10⁻⁶之间, 平均值为 173.12×10⁻⁶。PAAS 标准化的稀土元素配分模式图具有以下 3 个明显的特征(图 6a): ①稀土元素总量大, 接近或者高于 PAAS, 明显高于南非古元古代 kalahari 锰碳酸岩(图 7a,

Chetty et al., 2011)和新元古代晚期的盖帽碳酸岩(图 7b, 闫斌, 2011); ②PAAS 标准化稀土元素配分模式图上呈现出一定程度的中稀土富集, 稀土元素的配分模式明显有别于现代海水(图 7c, Albio et al., 1998); ③与现代海底铁锰结壳(图 7d, 蔡毅华, 2002)相似, 具有明显的 Ce 的正异常, 没有明显的 Y 异常。道坨锰矿与湖北古城锰矿(图 6b)、湖南古丈锰矿(图 6c, 本文未发表数据)和黔东南溪堡锰矿(图 6d, 张飞飞等, 2013b)稀土元素特征的相似性, 都呈现出上述 3 个明显的特征, 表明道坨锰矿锰的沉淀形式与其他几个锰矿床相似: 锰也应该是以氧化物或氢氧化物形式沉淀, 锰碳酸岩石在成岩过程中转化而成(张飞飞, 2013a, 2013b)。这进一步表明大塘坡式锰矿的沉淀形式具有普遍性。

3.4 硫同位素特征

硫同位素比值的分析采用 SO₂ 方法。硫化物单矿物样品与氧化亚铜放在一个与真空系统连接的磁舟反应器中, 在指定温度条件下反应转化为 SO₂。SO₂ 经过 3 次液氮冷阱冷冻并用丙酮—干冰混合物在低温蒸发纯化与反应物和杂质分离, 进而以 30 mL/min 的高纯 He 为载气通过一直径为 6 mm, 长度为 2.2 m, 填充 0.5 nm 分子筛的色谱柱纯化。用液氮冷冻抽走 He 气后, 将 SO₂ 转移到待测试的样品管中, 利用 Finnigan MAT 253 型质谱仪进行硫同位素比值测定。同位素组成用 δ 值来表示: δ³⁴S = [(δ³⁴S/δ³²S)_{sample}/(δ³⁴S/δ³²S)_{VCDT} - 1] × 1000, δ³⁴S 的精度为 ±0.20‰。S 同位素测试结果列于表 5。

表 5 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床大塘坡组底部锰矿床中黄铁矿单矿物 S 同位素测试结果

Table 5 S-isotope results for pyrites in the Mn-carbonate ores of the basal Datangpo Formation, Cryogenian, at the Daotuo super-large Mn-carbonate deposit, Songtao Country, Guizhou Province

样品编号	采样深度(m)	样品名称	δ ³⁴ S _{VCDT} (‰)
H20	1299.29	黄铁矿 ⁺	63.0
H18	1297.97	黄铁矿 ⁺	63.3
H14	1295.42	黄铁矿 ⁺	62.5
H13	1294.11	黄铁矿 ⁺	62.1
H11	1292.22	黄铁矿 ⁺	61.5
H10	1289.88	黄铁矿 ⁺	61.0
H7	1286.53	黄铁矿 ⁺	60.6
H4	1283.55	黄铁矿 ⁺	59.8
H3	1283.05	黄铁矿 ⁺	57.6
H2	1280.57	黄铁矿 ⁺	56.2

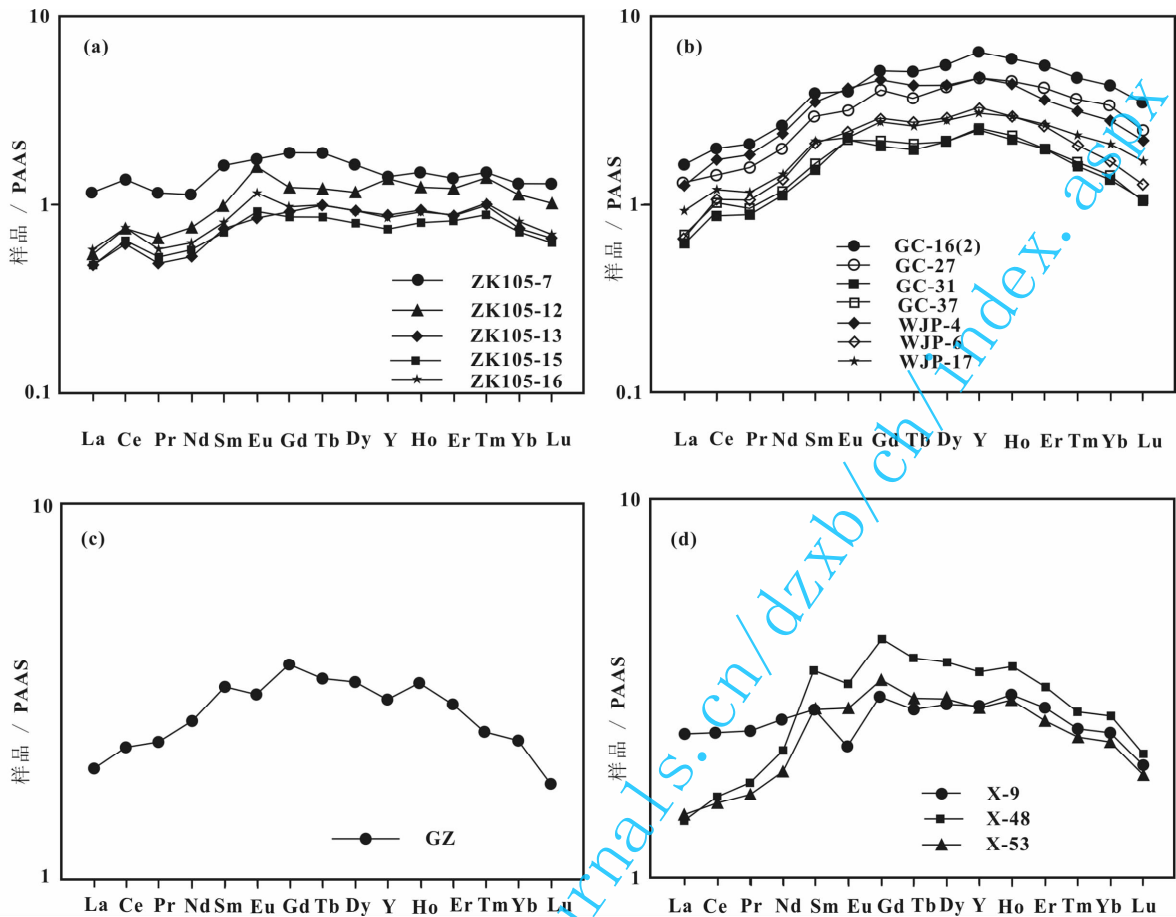


图 6 扬子地区的几个典型大塘坡式锰矿菱锰矿石稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 6 PAAS-normalized rare earth elements distribution patterns for Mn-carbonate ores of some typical Datangpo-type manganese ore deposits in Yangtze Block

(a)—贵州松桃道坨锰矿;(b)—湖北古城锰矿(张飞飞等,2013a);(c)—湖南古丈锰矿;(d)—黔东南溪堡锰矿(张飞飞等,2013b)
(a)—Daotuo manganese ore deposits, Songtao Country, Guizhou Province; (b)—Gucheng manganese ore deposit, Hubei Province;
(c)—Guzhang manganese ore deposit, Hunan Province; (d)—Xixibao manganese ore deposits, east Guizhou Province

道坨锰矿床含锰层位中黄铁矿硫同位素组成呈现出两个十分明显的特点:①黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值异常高,所测试黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值介于 56.2‰~63.3‰,平均值为 60.8‰,与其他已发表的大塘组底部锰矿石和含锰层位中的黑色页岩中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值一致(唐世喻,1990;李任伟等,1996;Li R et al., 1999;储雪蕾等,2001;Chu Xuelei et al., 2003;Chen Xi et al., 2008;Feng Lianjun et al., 2010;Li Chao et al., 2012;张飞飞等,2013b),明显高于新元古代晚期海洋中硫酸盐和元古代其他地质时段内硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值(Hayes et al., 1992; Canfield et al., 2009);②相对其他大塘坡式锰矿,道坨锰矿含锰层位中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值变化范围较小(图 8),平均值更高。

具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值的黄铁矿是所有大塘

坡式锰矿在同位素地球化学方面的一个典型特征,但目前对这种异常高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值的成因仍不清楚。比较普遍的认识是当时海洋中具有极低的硫酸盐浓度,并且硫酸盐异常富集 ^{34}S (Chen Xi et al., 2008; Li Chao et al., 2012; 张飞飞等,2013b)。已发表的元古代沉积岩中的硫酸盐和硫化物的硫同位素数据(Hayes et al., 1992; Canfield et al., 1996)表明,新元古代成冰纪间冰期的沉积黄铁矿具有元古代沉积岩中最高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值的现象不仅出现在我国华南大塘坡组底部的含锰层位中,也出现在澳大利亚中部 Amadeus 盆地中的 Aralka 组(Hayes et al., 1992)、纳米比亚南部的 Nama 组(Ries et al., 2009)和加拿大 Twitya 组(Hurtgen et al., 2002)地质单元,表明成冰系(南华系间冰期)沉积黄铁矿具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值是全球性现象。

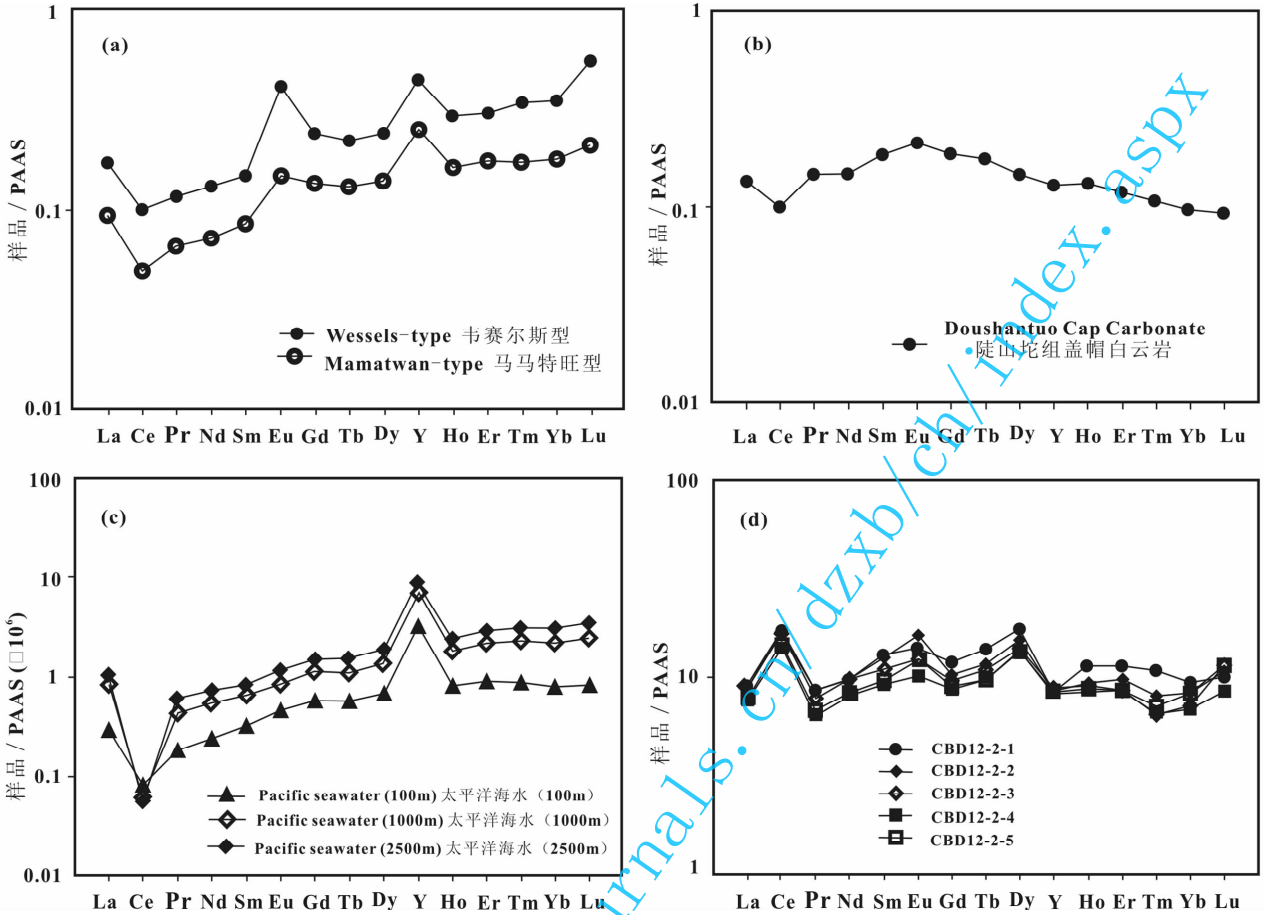


图 7 世界各地稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 7 PAAS-normalized REE distribution patterns in the world

(a) —南非元古代 Kalahari 锰碳酸盐 (Chetty et al., 2011); (b) —中国华南伊迪卡拉纪陡山沱组盖帽碳酸盐 (闫斌, 2011);
(c) —太平洋不同深度海水 (Albio et al., 1998); (d) —太平洋底富钴铁锰结壳 (蔡毅华, 2002)
(a) —Manganese carbonate of Paleoproterozoic Kalahari manganese ore field, South Africa (Chetty et al., 2011); (b) —cap carbonate of Ediacaran Doushantuo Formation, South China (Yan B., 2011); (c) —Pacific seawater with different water depth (Albio et al., 1998);
(d) —Co-rich crusts in the Pacific seafloor (Cai Y. H., 2002)

4 讨论

道坨锰矿和湘黔渝三角地区其他成冰系(南华系)锰矿床(包括花垣民乐锰矿、古丈烂泥田锰矿、秀山锰矿、松桃杨立掌锰矿、大塘坡锰矿和西溪堡锰矿等)一样,都产出在大塘坡组底部含锰碳质页岩中,属于典型的大塘坡式锰矿床。道坨锰矿主要由块状、条带状、气泡状菱锰矿矿石组成;矿石矿物成分较为简单,主要为菱锰矿;脉石矿物主要为石英、钠长石、白云母、黄铁矿、白云石及黏土矿物等。绝大多数含锰矿物可能呈显微隐晶质形式。

道坨锰矿主量元素和其他典型大塘坡式锰矿相似,都具有相对高 P 低 Fe 的特点,但是产出在不同区域位置的锰矿其主量元素,包括 Al_2O_3 含量、 TiO_2 含量、 P_2O_5 含量、S 的含量、MgO 含量等,都存

在一些差别。这些差别可能是距离物源的远近、水体深浅、水体性质、成锰盆地性质等因素综合影响的结果。

道坨锰矿微量元素与其他典型大塘坡式锰矿一致,表现出较为明显的 Co、Mo 等元素的相对富集。在氧化性海水中,Co 主要呈可溶的 Co^{2+} (Byrne, 2002),但 Co^{2+} 极易被锰的氧化物氧化为 Co^{3+} 并被锰的氧化物吸附造成锰的氧化物中 Co 富集 (Murray et al., 1979; Crerar et al., 1980; Bau, 1999; Kawabe et al., 1999)。Mo 在氧化条件下主要呈稳定的溶解态 MoO_4^{2-} 形式存在,极易被 Mn 氢氧化物的表面俘获 (Crusius et al., 1996)。在还原条件下,Co 和 Mo 都容易和 H_2S 结合以固溶体形式进入黄铁矿中富集 (Huerta-Diaz et al., 1992; Algeo et al., 2004)。对古城锰矿和西溪堡锰矿两

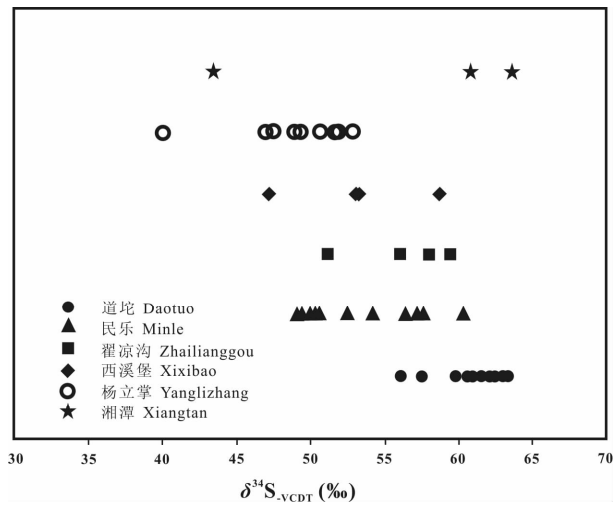


图 8 扬子地区典型大塘坡式锰矿矿石中黄铁矿 S 同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$)分布图,其中道坨为本文测试数据,其余数据引自唐世喻(1990),李任伟等(1996),Li R et al. (1999),储雪蕾等(2001),Chu Xuelei et al. (2003),Chen Xi et al. (2008),周琦(2008),张飞飞等(2013b)

Fig. 8 Sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$) for pyrite form Mn-carbonate ores of some typical Datangpo-type manganese ore deposits in Yangtze Block. Data are compiled from Tang Shiyu (1990), Li Renwei et al. (1996), Li R et al. (1999), Chu Xuelei et al. (2001, 2003),Chen Xi et al. (2008),Zhou Qi (2008), Zhang Feifei et al. (2013b) and this study.

个典型大塘坡式锰矿锰的沉淀形式的研究表明,锰是以氧化物或氢氧化物形式沉淀,菱锰矿是在成岩过程中转化而成的(张飞飞等,2013a, 2013b);对古城锰矿含锰层位中黄铁矿研究表明,黄铁矿是通过铁的氧化物转化而成(张飞飞等,2013c,待刊)。所以,道坨锰矿和其他典型大塘坡式锰矿中 Co、Mo 的富集可能都是因为锰(铁)以氧化物或氢氧化物形式发生沉淀过程中被吸附带入沉淀物并富集。

道坨锰矿稀土元素特征与扬子地区的其他几个典型大塘坡式锰矿(古城锰矿、古丈锰矿和西溪堡锰矿)相似,都具有以下 5 个明显的特征:①稀土元素总量高,接近或者高于 PAAS (图 6 a, b, c, d),比新元古代晚期的海相沉积碳酸岩高出一个数量级(图 7b);②PAAS 标准化稀土元素配分模式图上呈现出一定程度的中稀土富集,稀土元素的配分模式明显有别于现代海水(图 7c);③与现代海底铁锰结壳相似(图 7d),具有明显的 Ce 的正异常,没有明显的 Y 异常。锰是氧化还原敏感元素,还原条件下,可溶的 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成菱锰矿而沉淀;氧化条件下,难溶的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 以氧化物或氢氧化物

物的形式沉淀,当这些氧化物或氢氧化物被掩埋在缺氧、富含有机物质的沉淀物之中后,锰的氧化物或氢氧化物可以与有机物质等相互作用转化形成菱锰矿(张飞飞,2013a, 2013b)。菱锰矿的这两种不同的沉淀形式会造成菱锰矿矿石中 REE 元素和微量元素特征的截然不同。还原条件下由可溶的 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合直接形成菱锰矿,其稀土元素特征应该和典型海相沉积碳酸盐以及海水相似:稀土总量较小,呈现负的 Ce 异常,PAAS 标准化的稀土元素配分模式图具有和海水相似的形状,如南非古元古代的 Kalahari 锰矿(图 6a;Chetty et al., 2011)。然而,如果菱锰矿是通过锰的氧化物或氢氧化物转化而来,则具有和现代海底锰结核相似的稀土元素特征:锰的氧化物或氢氧化物对稀土元素具有强烈的吸附作用(Surya Prakash et al., 2012),并且锰的氧化物或氢氧化物可以加快 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并被锰的氧化物或氢氧化物吸附(Koppi et al., 1996; Ohnuki et al., 2008; Feng Jinliang, 2010),造成锰的氧化物或氢氧化物具有高的 REE 总量和明显的 Ce 正异常。通过这些氧化物或氢氧化物转化形成的菱锰矿则继承了锰的氧化物或氢氧化物的稀土元素特征。道坨锰矿与其他几个典型的大塘坡式锰矿的稀土元素特征都倾向于支持“锰以氧化物或氢氧化物的形式沉淀,在成岩过程中转化成菱锰矿”的成因模式。

道坨锰矿含锰层位中黄铁矿与其他所有大塘坡式锰矿含锰层位中的黄铁矿一样,具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值。硫化物的硫同位素组成是海水中硫酸盐的硫同位素组成和硫还原过程中同位素分馏的函数。海水的硫同位素组成主要受到海洋储库中硫酸盐的输入量和输出量的控制(Strauss, 1999),前者主要指地表硫酸盐或硫化物风化后输入海洋中的量,后者主要指硫酸盐通过 BSR 产生的 H_2S 被活性铁等固定在沉淀物中或以硫酸盐矿物沉淀而从海水中输出的量。对一个封闭体系或者输入量远远小于输出量的体系而言,随着硫酸不断以黄铁矿的形式输出,硫酸盐逐渐变得富集重同位素。硫酸盐和硫化物之间的硫同位素分馏也受到硫酸盐浓度控制,微生物实验表明,当水体中 SO_4^{2-} 浓度小于 2 mM 时,BSR 引起的硫酸盐和硫化物之间硫同位素分馏随着硫酸盐浓度的降低而减小(Harrison et al., 1958; Canfield, 2001; Habicht et al., 2002, 2005)。所以,含锰层位中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值反映了当时海水中硫酸盐的浓度低,并且高度富

集³⁴S。目前,争论的焦点在于大塘坡早期阶段海水中硫酸盐的硫同位素组成到底有多高,轻的同位素沉淀到哪里去了?含锰层位中的草莓状黄铁矿(通常认为直接从水柱中沉淀形成)和我们目前研究中所分析的黄铁矿结核(通常被认为形成于成岩过程中)的硫同位素组成是否相同?此外,受锰和铁的沉淀形式启示,这些黄铁矿的S是否有可能通过硫酸盐在成岩过程中转化而来?这些都是亟待解决的几个重要科学问题。

5 结论

本文对新发现的道坨锰矿床的基本地质地球化学特征进行了初步研究,旨在通过这一报导吸引更多的人关注并研究这一矿床。矿体赋存在成冰系大塘坡组底部黑色碳质页岩中,其地球化学特征与扬子地区已知的典型大塘坡式锰矿整体上显示出较为一致的特征,但也存在一些差异,可能是距离物源的远近、水体深浅、水体性质、成锰盆地性质等因素综合影响的结果,这些因素也是今后对扬子地区大塘坡式锰矿进行研究需要重点关注的方面。总而言之,新发现的道坨超大型锰矿床是又一个典型的大塘坡式锰矿床,其发现不仅为我们研究新元古代大规模成锰作用提供了新机遇,同时也为研究成冰系环境演化及其资源、生物效应提供了新契机。

致谢:感谢中国地质科学院矿产资源研究所韩景仪研究员和王成玉研究员分别在矿物分析和同位素测试方面给予的帮助。

参 考 文 献

- 蔡毅华. 2002. 太平洋富钴结壳的生长与元素富集机理. 厦门: 厦门大学博士学位论文.
- 储雪蕾, 李任伟, 张同钢, 张启锐. 2001. 大塘坡期锰矿层中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的意义. 矿物岩石地球化学通报, 20(4): 320~322.
- 李任伟, 张淑坤, 雷加锦, 沈延安, 陈锦石, 储雪蕾. 1996. 震旦纪地层黄铁矿硫同位素组成时空变化特征及扬子地块与晚元古超大陆关系的论证. 地质科学, 31(3): 209~217.
- 唐世瑜. 1990. 湖南花垣民乐震旦系锰矿床同位素地质研究. 沉积学报, 4: 77~86.
- 闫斌. 2011. 华南埃迪卡拉系陡山沱组碳酸盐岩和黑色页岩的地球化学特征. 北京: 中国地质大学(北京)博士学位论文.
- 周琦. 2008. 黔东南新元古代南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征及其对锰矿的控矿意义. 武汉: 中国地质大学(武汉)博士学位论文.
- 周琦, 杜远生. 2012. 古天然气渗漏与锰矿成矿—以黔东南地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. 北京: 地质出版社.
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周琦, 杨德智. 2013a. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义. 地质学报, 87(2): 245~258

- 张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 程龙, 彭乾云, 杨德智. 2013b. 黔东南西溪堡锰矿的沉淀形式与含锰层位中黄铁矿异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的成因. 地质论评, 57(2): 274~286.
- 张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 闫斌, 李津, 程龙. 2013c. 湖北古城锰矿Fe同位素特征及其地质意义. 地质学报, 待刊.
- Adams J A S, Weaver C E. 1958. Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes; example of concept of geochemical facies. AAPG Bulletin, 42 (2): 387.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chem. Geol., 206: 289~318.
- Alibo D S, Nozaki Y. 1998. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63: 363~372.
- Bau M. 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. Geochim. Cosmochim. Acta, 63: 67~77.
- Brumsack H J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. Geol. Rundsch., 78: 851~882.
- Byrne R H. 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. Geochim. Trans., 3: 11~16.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. Marine Geology, 113 (1-2): 67~88.
- Canfield D E, Teske A. 1996. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. Nature, 382: 127~132.
- Canfield D E. 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. In Stable Isotope Geochemistry, Reviews in Mineralogy, 43: 607~636.
- Canfield D E, Farquhar J. 2009. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 106: 8123~8127.
- Chen Xi, Li Da, Ling Hongfei, Jiang Shaoyong. 2008. Carbon and sulfur isotopic compositions of basal Datangpo Formation, northeastern Guizhou, South China: Implications for depositional environment. Progress in Natural Science, 18: 421~429.
- Chetty D, Gutzmer J. 2011. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposit. Ore Geology Reviews, 47: 126~135.
- Chu Xuelei, Zhang Qirui, Zhang Tonggang, Feng Lianjun. 2003. Sulfur and carbon isotopic variations in Neoproterozoic sedimentary rocks from southern China. Prog. Nat. Sci., 13: 875~880.
- Condon D, Zhu M Y, Bowring S, Wang W, Yang A H, Jin Y G. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 308: 95~98.
- Crerar D A, Cormick R K, Barnes H L. 1980. Geochemistry of manganese: an overview. In: Varentsov I (Ed). Geology and Geochemistry of Manganese. Hungarian Academy of Sciences, 293~334.
- Crusius J, Calvert S, Pedersen T, Sage D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. Earth Planet. Sci. Lett., 145: 65~78.

- Feng Lianjun, Chu Xuelei, Huang Jing, Zhang Qirui, Chang, Huajin. 2010. Reconstruction of paleo-redox conditions and early sulfur cycling during deposition of the Cryogenian Datangpo Formation in South China. *Gondwana Res.*, 18:632~637.
- Feng Jinliang. 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chem. Geol.*, 271:112~132.
- Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield D E. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean. *Science*, 298: 2372~2374.
- Habicht K S, Salling L, Thamdrup B, Canfield D E. 2005. Effect of low sulfate concentrations on lactate oxidation and isotope fractionation during sulfate reduction by *Archaeoglobus fulgidus* strain Z. *Applied and Environmental Microbiology*, 71: 3770~3777.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. *Chemical Geology*, 99: 65~82.
- Harrison A G, Thode H G. 1958. Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies. *Faraday Soc. Trans.*, 54:84~92.
- Hayes J M, Lambert I B, Strauss H. 1992. The sulfur isotopic record. In: Schopf J W, Klein C (Eds). *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 129~131.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1992. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681~2702.
- Hurtgen M, Arthur M, Suits N, Kaufman A. 2002. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for snowball Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 203:413~429.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1-4):111~129.
- Kawabe I, Ohta A, Ishii S, Tokumura M, Miyauchi K. 1999. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. *Geochem. J.*, 33:167~179.
- Takahashi Y, Manceau A, Geoffroy N, Marcus M A, Usui A. 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 984~1008.
- Kimura H, Watanabe Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 29(11):995~998.
- Koppi A J, Edis R, Field D J, Geering H R, Klessa D A, Cockayne D J H. 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1695~1707.
- Li Chao, Gordon D L, Timothy W Lyons, Clinton T Scott, Feng Lianjun, Huang Jing, Chang Huajin, Zhang Qirui, Chu Xuelei. 2012. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine basin, Datangpo Formation, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 331-332:246~256.
- Li R, Chen J, Zhang S, Lei J, Shen Y, Chen X. 1999. Spatial and temporal variations in carbon and sulfur isotopic compositions of Sinian sedimentary rocks in the Yangtze platform, South China. *Precambrian Research*, 97: 59~75.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnston D T, Schrag D P. 2010. Calibrating the Cryogenian. *Science*, 327: 1241~1243.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (11-12):1735~1750.
- Murray J W, Dillard J G. 1979. The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:781~787.
- Ohnuki T, Ozaki T, Kozai N, Nankawa T, Sakamoto F, Sakai T, Suzuki Y, Francis A J. 2008. Concurrent transformation of Ce (III) and formation of biogenic manganese oxides. *Chem. Geol.*, 253: 23~29.
- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shale: the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology*, 206:177~197.
- Pies J B, Fike D A, Pratt L M, Lyons T W, Grotzinger J P. 2009. Superheavy pyrite ($\delta^{34}S_{pyr} > \delta^{34}S_{SCAS}$) in the terminal Proterozoic Nama Group, southern Namibia: a consequence of low seawater sulfate at the dawn of animal life. *Geology*, 37: 743~746.
- Strauss H. 1999. Geological evolution from isotope proxy signals-sulfur. *Chemical Geology*, 161(1-3):89~101.
- Surya Prakasha L, Raya D, Paropkaria A L, Mudholkara A V, Satyanarayananb M, Sreenivasb B, Chandrasekharamc D, Kotaa D, Kamesh Rajua K A, Kaisarya S, Balaramb V, Guravc T. 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides; Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology*, 312-313: 127~137.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232:12~32.
- Wignall P B, Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the End Permian mass extinction. *Science*, 272 (5265):1155~1158.
- Zhang Q R, Chu X L, Bahlburg H, Feng L J, Dobrzinski N. 2003. Stratigraphic architecture of the Neoproterozoic glacial rocks in the 'Xiang-Qian-Gui' region of the central Yangtze Block, South China. *Prog Nat Sci*, 13(10):783~787.
- Zhang S H, Jiang G Q, Zhang J M, Song B, Kennedy M J. 2005. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo formation in south China: constraints on late Neoproterozoic glaciations. *Geology*, 33(6):473~476.
- Zhang S H, Jiang G, Han Y G. 2008. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China. *Terra Nova*, 20: 289~294.
- Zhou C M, Tucker R, Xiao S H, Peng Z X, Yuan X L, Chen Z. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32:437~440.

Geological and Geochemical Characteristics of the Daotuo Super-Large Manganese Ore Deposit at Songtao Country in Guizhou Province

ZHU Xiangkun¹⁾, PENG Qianyun²⁾, ZHANG Renbiao²⁾, AN Zhengze²⁾, ZHANG Feifei¹⁾,
YAN Bin¹⁾, LI Jin¹⁾, GAO Zhaofu¹⁾, QIN Ying²⁾, PAN Wen²⁾

1) Institute of Geology, CAGS, Laboratory of Isotope Geology, MLR, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Beijing, 100037; 2) 103 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Tongren, Guizhou, 554300

Abstract

Daotuo manganese ore deposits at Songtao County in Guizhou province is a newly explored super-large and concealed Mn-carbonate ore deposit. In this paper, we pioneered to report basic geological and geochemical characteristics of the deposit. The ores are hosted in the basal of the Cryogenican Datangpo Formation, comprising primarily of banded, massive and bubble Mn-carbonate ores. The major elements show low Al₂O₃, TiO₂, and Fe₂O₃ contents, moderate P₂O₅ contents, relative high MnO and MgO contents, and low Fe/Mn ratios. The trace elements show depletion in Rb, Nb and Pb, relative enrichment in Co, Zn, Sr, and Mo. The REEs are characterized by high total REE contents, relative middle REE enrichment compared to light REE and heavy REE, and obvious positive Ce anomalies. The pyrites in the Mn-bearing series of Daotuo manganese ore deposits have extremely high $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ values, with $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ values range from 56.2‰ to 63.3‰ with a mean of 60.8‰. in summary, the Daotuo manganese ore deposit is a typical Datnagpo-type manganese ore deposit, which provide us a unique opportunity to study Neoproterozoic manganese mineralization and its well-characterized Cryogenian-to-Middle Precambrian stratigraphic framework also provides a unique opportunity to rack the co-evolution of coupled tectonics, the Snowball Earth event, sedimentary manganese metallogensis, marine chemistry and rise of earth's early animals.

Key words: Daotuo manganese deposit; Datangpo-Type manganese deposit; Neoproterozoic; S isotopes; Songtao, Guizhou