

黔东北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

张飞飞¹⁾, 朱祥坤¹⁾, 高兆富^{1, 2)}, 程龙³⁾, 彭乾云⁴⁾, 杨德智⁴⁾

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) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083; 3) 中南冶金地质研究所, 湖北宜昌, 443003;

4) 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:笔者等对黔东北松桃县的西溪堡锰矿床中锰矿石进行了元素含量分析,对含锰层位中黄铁矿进行了 S 同位素和微量元素分析。锰矿石稀土元素和微量元素特征表明, Mn 是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀, 锰碳酸岩是在成岩过程中转化而成。黄铁矿形态学、微量元素和稀土元素特征指示黄铁矿形成于强还原、偏碱性的成岩环境。黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值反映了新元古代间冰期海洋深部低硫酸盐浓度和高的硫酸盐细菌还原速率, 表明南华纪(成冰纪)大塘坡早期阶段深部海洋并没有被完全氧化。含锰层位中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在两种可能的形成机制: ① 在极低 SO_4^{2-} 浓度下, 通过 BSR 即可产生 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 高达 58.7‰ 的黄铁矿; ② 海洋深部硫酸盐虽然具有很高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 但却并没有高达 58.7‰, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 高达 58.7‰ 的黄铁矿的形成是 BSR 和 H_2S 与 MnO_2 之间发生厌氧歧化氧化反应两个过程综合作用的结果, 即在水中 SO_4^{2-} 浓度极低的情况下, 硫酸盐和还原产物 H_2S 之间硫同位素分馏达到最小, H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近母体硫酸盐, BSR 产生的 H_2S 被活性铁矿物固定形成的 FeS 与 MnO_2 之间发生歧化氧化反应所产生的同位素动力学分馏效应使 FeS 相对硫酸盐富集 ^{34}S 。

关键词:西溪堡锰矿; 锰的沉淀形式; 黄铁矿; 硫同位素; 新元古代; 贵州

新元古代地球系统发生了重大变化, 出现了两次全球性的冰期事件 (Hoffman et al., 1998)。冰期结束之后, 海水的性质发生了显著的变化, 明显制约着铁锰磷的成矿作用和外生动物的演化 (Fike et al., 2006; Canfield et al., 2007; McFadden et al., 2008; Scott et al., 2008; Frei et al., 2009; Dahl et al., 2010; Planavsky et al., 2010)。我国扬子地区南沱冰期和古城冰期间的大塘坡南华系(成冰系)大塘坡组中产出的锰碳酸岩矿床, 广泛分布在扬子地台及其周缘, 俗称为“大塘坡”式锰矿, 是我国重要的优质锰矿资源。大塘坡式锰矿作为新元古代间冰期特有的化学沉积产物, 记录了这一重要地质时段的丰富的古海洋和古环境信息。

大塘坡式锰矿的主要含锰矿物是菱锰矿。表生环境中, 锰的沉淀形式是沉积环境氧化还原状态的

反映: 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^{4+} 以氧化物 ($\delta\text{-MnO}_2$) 或氢氧化物的形式沉淀。与锰的两种不同沉淀形式对应, 菱锰矿也存在两种形成机制: Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿和通过锰的氧化物、氢氧化物转化而形成菱锰矿, 菱锰矿的这两种不同沉淀成矿形式具有截然不同的古环境意义, 也是深入认识锰矿的成因机制的基础。鉴于大塘坡期锰矿是我国重要的优质锰矿资源, 是钢铁工业和能源工业的重要原材料, 从矿床地质特征到矿床的成因, 前人对这一时期的锰矿做过大量研究 (袁景国等, 2008; 陈多福等, 1992; 赵东旭, 1990; 李任伟, 1996; 黄金水等, 1996; 彭加强等, 2009; 覃英等, 2005; 刘爱民等, 2007; 余沛然, 2008; 何明华, 2001; 付胜云等, 2010)。但不难发现, 前人对大塘坡式锰矿的研究主要集中

注: 本文为国土资源公益性行业科研专项经费项目 (编号 201011027) 和地质调查项目 (编号 1212011121069) 的成果。

收稿日期: 2012-09-27; 改回日期: 2012-12-29; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 张飞飞, 男, 1988 年生。硕士研究生, 地球化学专业。Email: zhff414@hotmail.com。通讯作者: 朱祥坤, 男, 研究员, 1961 年生。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。

在对大塘坡式锰矿控矿因素、锰的来源和是否属于热水成因的探讨上,缺少对锰的沉淀形式和沉积环境背景的认识,最近对扬子地台北缘的湖北古城锰矿的沉淀形式和成矿环境的研究认为古城锰矿是以氧化物或氢氧化物形式沉淀(张飞飞等,2013)。

早期成岩过程中形成的黄铁矿记录了重要的沉积环境信息,包括:① 硫酸盐细菌还原作用产生的 S 同位素分馏大小;② 海水的化学性质,如硫酸盐浓度和氧气含量等;③ 黄铁矿形成的时间(McKay et al., 2003)。沉积黄铁矿 S 同位素组成也有效记录了沉积环境信息(比如沉积速率和水柱含氧量等信息)。因此,沉积黄铁矿和其 S 同位素特征在古海洋和古环境重建方面具有重要意义。

黔东松桃县西溪堡锰矿是扬子地台南缘的一个典型大塘坡式锰矿,主要含锰矿物是菱锰矿。西溪堡含锰层位中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值平均为 48.8‰,最高达 58.7‰,与扬子地区其他大塘坡式锰矿一致(唐

世喻,1990;李任伟等,1996;Li 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),显示含锰层位中黄铁矿具有地质历史时期最高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(Hayes et al., 1992)。

本研究从西溪堡含锰层位中锰矿石和黄铁矿的地质地球化学特征入手,综合运用地球化学特征对西溪堡锰矿的沉淀形式和含锰层位中黄铁矿的成因及其异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值成因与意义等重要科学问题进行探讨。

1 矿床地质特征

西溪堡锰位于贵州省松桃县平头乡冷水溪一带,矿床产出在 Rodina 超大陆裂解之后在华南形成的众多新元古代大陆边缘裂谷盆地之一的西溪堡盆地内,盆地沿着扬子地块南缘发育(图 1)。盆地内广泛发育着两套冰川沉积系列,分别为代表古城冰

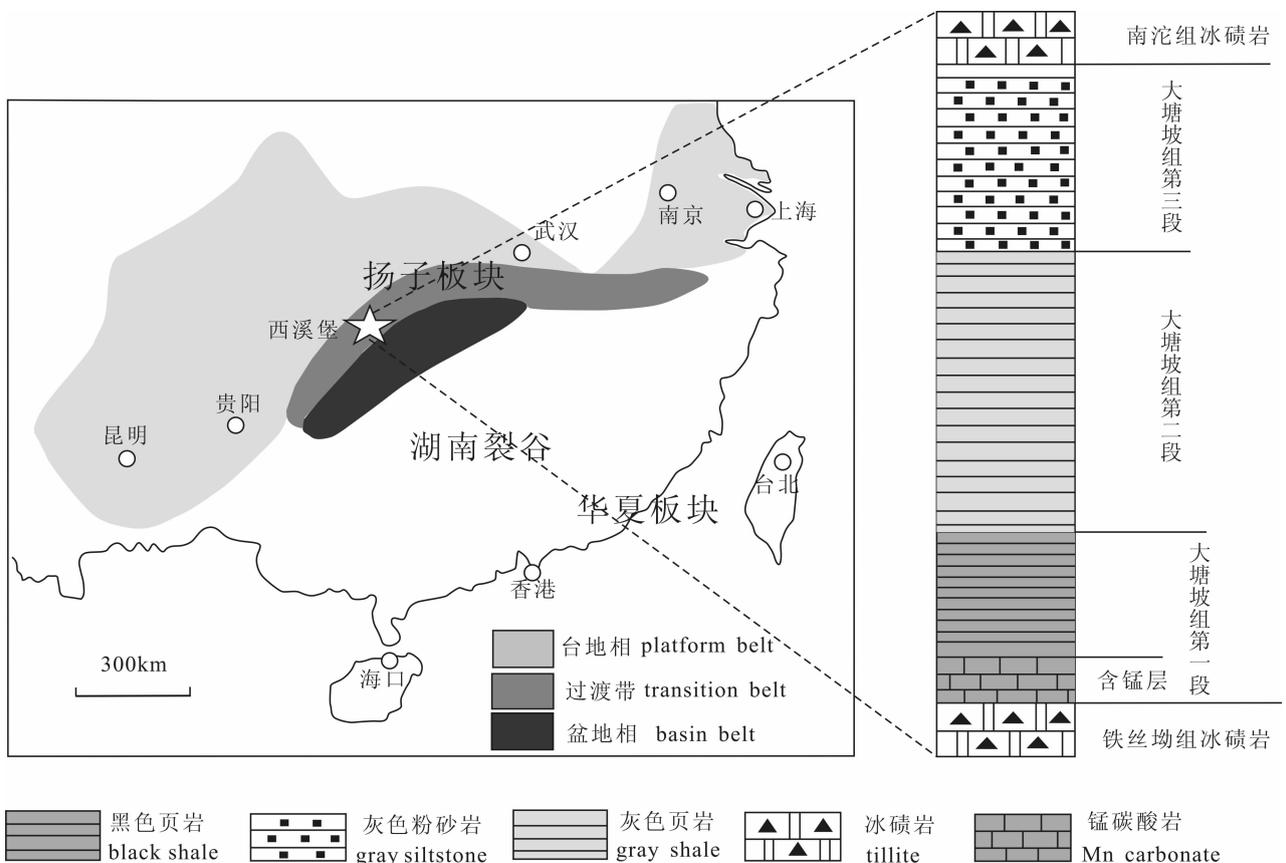


图 1 黔东北松桃县西溪堡锰矿床大地构造位置和地层柱状简图(据 Jiang Ganqing et al., 2003; Zhou Chuanming et al., 2004; Chen Xi et al., 2008)

Fig. 1 Sketch map for geological setting of the Xixibao Mn ore deposit (After Jiang Ganqing et al., 2003; Zhou Chuanming et al., 2004; Chen Xi et al., 2008) and stratigraphic column of the interglacial Datangpo Formation, Nanhuan (Cryogenian) System, at the Xixibao Mn ore deposit, Songtao County, northeastern Guizhou Province

期的铁丝坳组和代表晚期冰期的南沱组,两套冰碛岩被间冰期南华系(成冰系)大塘坡组的锰碳酸盐、含锰黑色页岩、灰色页岩和粉砂岩分隔开(图1)。南沱冰碛岩之上为埃迪卡拉纪(震旦纪)陡山沱组,主要由碳酸岩和页岩组成。大塘坡组底部和冰期之前沉积物中获得的 U-Pb 年龄分别为 663 ± 4 Ma (Zhou et al., 2004) 和 720 ± 10 Ma (Zhang et al., 2008), 可以把大塘坡组下部的铁丝坳冰期年龄限定在 Sturtian 冰期 (Macdonald et al., 2010)。大塘坡组顶部和陡山沱组底部获得的一组锆石 U-Pb 年龄数据分别为 654.5 ± 3.8 Ma (Zhang et al., 2008) 和 635 ± 0.6 Ma (Condon et al., 2005), 这一年龄界限可以把南沱冰期限定在 Marinoan 冰期。

大塘坡组自下而上可分为三段,第一段下部为黑色含锰炭质页岩,中上部为灰黑色、黑色炭质页岩,黄铁矿结核发育;第二段主要为灰色页岩、粉砂质页岩,向上炭质、泥质逐渐减少,砂质含量逐渐增多;第三段主要为粉砂质页岩、粉砂岩。锰矿体赋存在大塘坡组第一段含锰黑色页岩下部,含锰层位中富含黄铁矿和有机物质。

西溪堡锰矿矿石矿物以菱锰矿为主,次为锰的氧化物,脉石矿物主要为黄铁矿、钠长石,少量方解石、菱铁矿。菱锰矿主要呈现泥晶结构、碎裂结构,块状、条带状构造,菱锰矿矿物赋存形式主要呈现显微隐晶质形式(图2a)。

西溪堡含锰层中黄铁矿主要呈现条带状、浸染状、结核状和晶簇状构造,显微结构以草莓状(图2b)、自形一半自形(图2c)、包含状结构和条带状结构(图2d)为主。

西溪堡含锰层位中主要结构类型包括:

(1) 泥晶、微晶结构:是西溪堡锰矿的主要结构类型之一。其特征是小于 $6\mu\text{m}$ 的菱锰矿相互嵌接,虽常混有炭质有机质,但结构比较均一(图2a)。

(2) 碎裂结构:由泥晶菱锰矿构成。受构造应力影响形成棱角状、尖棱状等大小不等、形态各异的碎块,无明显位移,裂隙间多被铁白云石、石英、玉髓、炭质有机质充填。

(3) 草莓状结构:是西溪堡含锰层位中黄铁矿的主要结构类型,黄铁矿呈现出大小不一的草莓状集合体,每一个草莓状颗粒由大小和数量不等的小黄铁矿颗粒组成(图2b),单个草莓直径多小于 $7\mu\text{m}$,样品中的草莓状黄铁矿集合体直径平均值都落在 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 之内。

(4) 自形一半自形结构:黄铁矿呈现出较好的

近正方形、近六边形结构,具有较好的自形一半自形晶体形态(图2c),这些自晶型的黄铁矿形成于成岩过程中。

(5) 包含结构:自形一半自形黄铁矿周围包围着一圈 SiO_2 (图2c),在 SiO_2 周围又发育着一圈细小的黄铁矿晶体。

(6) 条带状结构:黄铁矿呈条带状穿插在粘土矿物中或者呈网脉状穿插在含锰矿物中(图2d)。

2 样品测试方法和结果

2.1 样品处理和测试方法

除编号为 X-30 的样品采自含锰层位之上白云岩中之外,本文研究的其余样品均采自大塘坡组第一段中一下部含锰层位中,在坑道内新鲜开采剖面上采取。在岩矿鉴定的基础之上,选取新鲜无脉充填的3个块状锰矿石用玛瑙钵碎样机研磨至200目进行元素分析,元素测定在国家地质实验测试中心完成。选取富含黄铁矿的锰矿石或黑色页岩样品碎至20-80目不等,从中挑选出黄铁矿单矿物,进行 S 同位素和微量元素分析,测定在核工业北京地质研究院分析测试所完成。

西溪堡含锰层位中黄铁矿主要呈现出两种不同的晶体形态,一种为草莓状黄铁矿,另一种为自型晶(或团块状)黄铁矿。因草莓状黄铁矿粒径普遍小于 $7\mu\text{m}$,手标本上肉眼无法分辨,本文研究的黄铁矿主要选自肉眼可见的晶簇状、结核状、星点状和条带状黄铁矿,镜下主要表现为自形晶(或团块状)结构(图2c、d)。

块状锰矿石主量元素测定方法: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。将坩埚置于 1000°C 高温炉中熔融15min。取出坩埚,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 $25\mu\text{L}$ 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 介于 $2\% \sim 8\%$ 。S 的测定是定量称取 100 mg 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。结果列于表1。

块状锰矿石微量元素测定方法:定量称取25mg于封闭溶样器的 Teflon 内罐中,加入 HF、 HNO_3 装入钢套中,于 190°C 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%。测试结果列于表2。

黄铁矿微量元素分析:定量称取100mg黄铁矿样品于封闭溶样器的Teflon内罐中,加入 HNO_3 装入钢套中,于 190°C 保温24h,取出冷却后,在电热板上蒸干,加入 HCl 再次封闭溶样6h,溶液转入洁净塑料瓶中,溶液使用ICP-MS测定,方法精密度 $\text{RSD}<10\%$ 。测试结果列于表2。

黄铁矿S同位素分析:硫同位素采用同位素质谱仪CF-IRMS测定(EA-IsoPrime, EA: Euro3000, IRMs: GV instruments),测定数据采用相对国际硫同

位标准CDT(Canyon Diablo Troilite)的 δ 值表示,硫同位素标准物GBW04414(Ag_2S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -0.07\text{‰} \pm 0.13\text{‰}$)、GBW 04415(Ag_2S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 22.15\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$),测试误差小于 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ)。测试结果列于表3。

2.2 块状锰矿石元素特征

西溪堡锰矿MnO含量介于16.59%~26.06%,平均值为22.11%,低于同时代同类型扬子地台北缘的古城锰矿(表1)。锰矿石具有较高的 CaO 、 P_2O_5 和S含量,具有较低的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 TiO_2

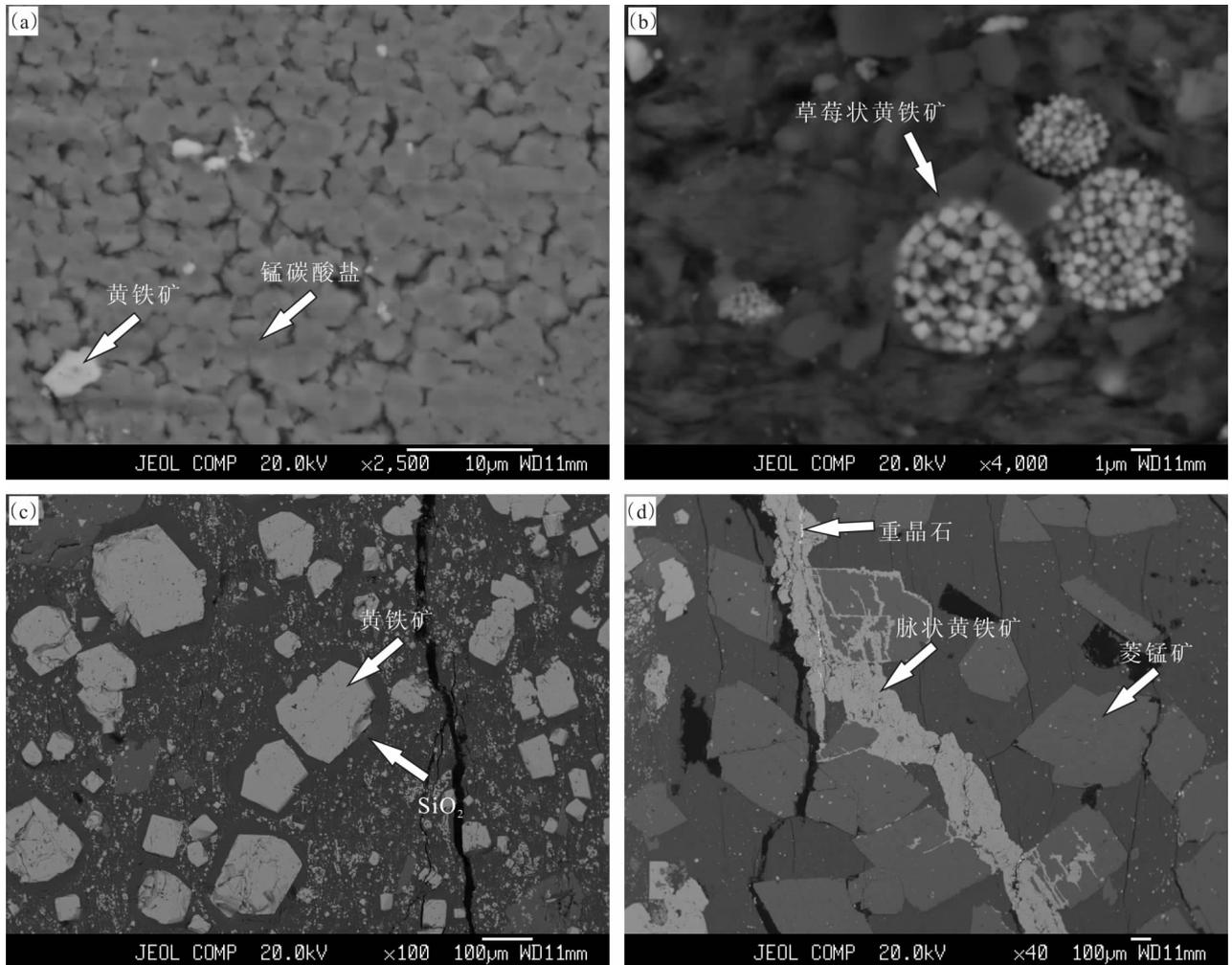


图2 黔东北松桃县西溪堡锰矿含锰层位中主要结构类型照片

Fig. 2 Typical structures of the Xixibao Mn deposit, Songtao County, northeastern Guizhou

(a) 泥晶、微晶结构,灰到灰白色者为含锰矿物,以锰碳酸岩为主;(b) 草莓状结构,照片中亮白色者为黄铁矿,呈现典型的草莓状结构,直径在 $2\sim 6\mu\text{m}$ 之间;(c) 自形—半自形结构,白色者为黄铁矿,黄铁矿周围包裹的一圈黑色物质为 SiO_2 , SiO_2 周围散布着一圈细粒黄铁矿;(d) 条带状结构,白色条带状和脉状者为黄铁矿,灰白色者为菱锰矿,灰黑色者为粘土矿物,黄铁矿呈条带状或脉状穿插在粘土矿物和含锰矿物中

(a) a BSE image showing micritic and microcrystalline structure of Mn ore; dark grey grains are Mn-bearing minerals mainly rhodochrosite; (b) a BSE image showing pyrite framboids (light grey clusters); (c) a BSE image showing euhedral—subeuhedral texture pyrite; the pyrite is surrounded by SiO_2 , which is surrounded by fine pyrite again; (d) a BSE image showing banded structure of pyrite, the gray-white parts are rhodochrosite, the dark parts are clay minerals

表1 黔东南松桃县西溪堡锰矿床南华系大塘坡组中块状锰矿石主量元素测试结果(%)

Table 1 The contents (%) of major elements of the Mn-carbonate in the Datangpo Formation, Nanhuan (Cryogenian) System, at the Xixibao manganese ore deposit, Songtao County, northeastern Guizhou Province

样品号	时代	样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	TFe ₂ O ₃	有机碳
XXB-9	新元古代	锰矿石	30.05	13.81	3.9	2.36	3.84	0.68	0.51	16.59	0.51	4.2	6.61	1.462
XXB-48	新元古代	锰矿石	28.01	6.36	6.83	2.92	1.65	0.61	0.25	23.69	1	0.48	2.4	2.122
XXB-53	新元古代	锰矿石	23.42	7.64	5.24	3.46	2.01	0.57	0.2	26.06	0.51	0.88	3.42	1.85
古城*	新元古代	锰矿石	17.04	3.65	8.65	2.77	1.03	0.31	0.20	29.03	2.36	1.45	2.32	--

注:古城*数据引自张飞飞等(2013),--表示原文中未给出的元素。

表2 黔东南松桃县西溪堡锰矿床南华系大塘坡组底部块状锰矿石和黄铁矿微量元素测试结果($\times 10^{-6}$)Table 2 The contents ($\times 10^{-6}$) of trace elements of the Mn-carbonate and pyrite in the basal Datangpo Formation, Nanhuan System, at the Xixibao manganese ore deposit, Songtao County, northeastern Guizhou Province

样品编号	样品名称	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Mo	Pb	Th	U	La	Ce
XXB-9	锰矿石	76.4	36.3	81.7	49.4	56.4	37.8	117	4.71	29.2	13.3	3.7	90.9	191
XXB-48	锰矿石	33.2	29.9	28.8	18.9	11.6	29.4	138	5.8	64.8	5.38	2.28	54	130
XXB-53	锰矿石	27.9	25	36.2	19.3	22.8	84	131	3.24	11.9	6.36	1.95	55.4	124
X-21	黄铁矿	0.446	4.46	59.2	152	41.6	1977	6.25	1.7	3.61	0.057	0.023	0.243	1.05
X-11	黄铁矿	1.1	2.12	44.3	41.8	77.3	363	14.4	14.7	8.28	0.289	0.101	0.758	2.09
X-73	黄铁矿	1.78	6.7	38.5	23.2	69.5	60.1	7.51	12.6	8.82	0.495	0.141	1.77	3.82

样品编号	样品名称	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
XXB-9	锰矿石	21.4	88	15.4	2.39	13.9	2.14	13.4	76.2	3	7.97	0.99	6.79	0.85
XXB-48	锰矿石	15.7	73.6	19.6	3.51	20	2.94	17.3	94.1	3.56	9.08	1.11	7.55	0.92
XXB-53	锰矿石	14.4	63.8	15.2	2.98	15.3	2.27	13.8	74.5	2.86	7.39	0.94	6.36	0.8
X-21	黄铁矿	0.195	1.21	0.435	0.121	0.312	0.028	0.109	0.412	0.013	0.03	0.004	0.025	0.003
X-11	黄铁矿	0.361	1.83	0.554	0.201	0.642	0.122	0.534	2.97	0.107	0.219	0.039	0.192	0.019
X-73	黄铁矿	0.426	1.92	0.422	0.093	0.39	0.059	0.281	1.64	0.061	0.136	0.018	0.109	0.017

表3 黔东南松桃县西溪堡锰矿大塘坡组底部含锰层位中黄铁矿单矿物S同位素测试结果

Table 3 S-isotopes of pyrites in the Mn-bearing series of the basal Datangpo Formation, Nanhuan (Cryogenian)

System, at the Xixibao manganese ore deposit, Songtao County, northeastern Guizhou Province

样品编号	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)	样品编号	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)
X-11	黄铁矿	47.2	X-72	黄铁矿	53.1
X-21	黄铁矿	58.7	X-30	黄铁矿	32.2
X-73	黄铁矿	53.2			

含量,具有中等程度的MgO和K₂O含量。与同时代扬子地台北缘的古城锰矿相比,西溪堡锰矿具有较高的SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Na₂O和TiO₂含量,具有较低的CaO、MnO和P₂O₅含量,具有相近的MgO含量。总的来看,新元古代间冰期含锰层位中锰矿石具有较高的S含量,扬子地台北缘的古城锰矿S含量平均值为1.45%,西溪堡锰矿S含量介于0.48%~4.2%,平均值为1.85%。

在微量元素方面,锰矿石相对Post Archean Australian Shale (PAAS; McLennan, 1989)表现出明显的Co、Mo、Pb富集,V、Cr、Ni、Cu、Zn、Th、U等元素相对于PAAS亏损(图3a)。

西溪堡锰矿石稀土元素具有以下三个明显的特征(图4a):①稀土元素总量大,REE含量为 $400 \times 10^{-6} \sim 534.33 \times 10^{-6}$,平均值为 462.43×10^{-6} ,明显高于PAAS和南非古元古代kalahari锰碳酸岩(图4b);②PAAS标准化稀土元素配分模式呈现明显的轻、重稀土亏损,中稀土富集,与现代海底铁锰结核有相似之处,呈“帽式”配分特征;③具有弱的Ce正异常,十分明显的Eu的负异常,没有明显Y的异常。

2.3 黄铁矿单矿物微量元素与稀土元素特征

从表2和图3可以看出,相对于PAAS,西溪堡含锰层位中黄铁矿明显富集Co、Cu、Zn、Mo,轻微富集Ni和Pb,亏损V、Cr、Th、U。黄铁矿的微量元素中,明显富集Co、Ni、Cu、Zn和Mo(图3b)。与含锰层位中块状锰矿石微量元素特征(图3a)相比,二

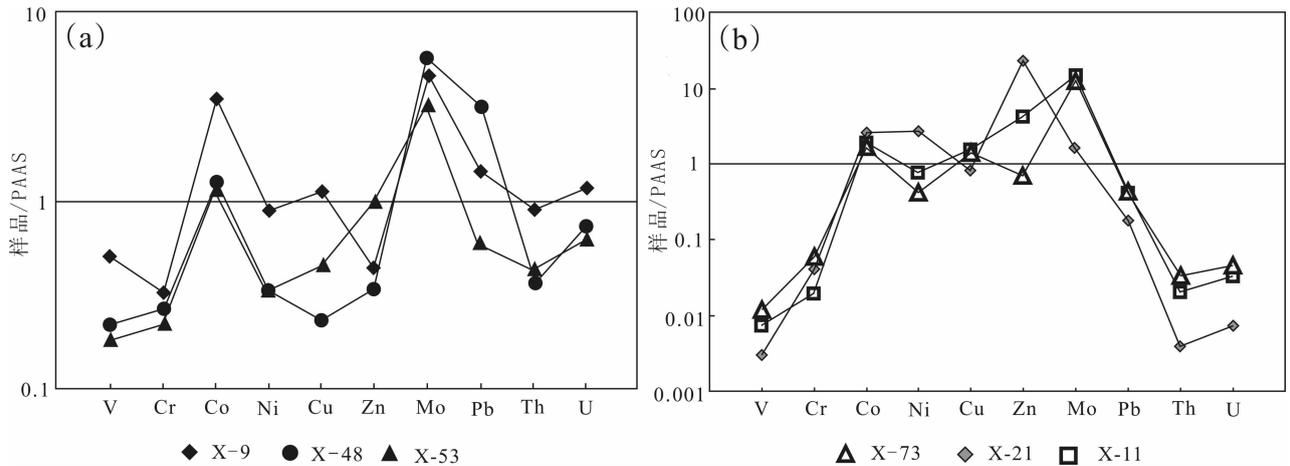


图 3 黔东北松桃县西溪堡锰矿南华系大塘坡组底部含锰层位中锰矿石(a)和黄铁矿(b)微量元素 PAAS 标准化图解
Fig. 3 PAAS-normalized trace elements distribution patterns of Mn ores (a) and pyrite (b) in the basal Datangpo Formation, Nanhua (Cryogenian) System at the Xixibao manganese ore deposit, Songtao County, northeastern Guizhou Province

者具有相似的 PAAS 标准化微量元素配分模式,都具有十分明显的 Co、Mo 元素富集,PAAS 标准化配分模式都呈现“双峰式”特征。

西溪堡含锰层位中黄铁矿稀土元素 PAAS 标准化配分模式图(图 5d)呈现出以下四个明显的特征:① 稀土元素总量较小,明显低于 PAAS,但是远远高于海水;② PAAS 标准化稀土元素配分模式呈现明显的轻、重稀土亏损,中稀土富集;③ 具有十分明显的 Eu 正异常,缺乏 La、Ce 和 Y 的异常;④ 稀土元素配分模式明显不同于现代海水和含锰层位中锰矿石的稀土元素配分模式(图 4a)。

2.4 S 同位素特征

西溪堡含锰层位中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值(表 2)呈现出两个十分明显的特点:① 黄铁矿具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 介于 32.2‰ ~ 58.7‰,平均值为 48.8‰,明显高于新元古代间冰期海洋中的硫酸盐和元古宙其他地质时段内硫化物以及现代海洋中沉积的硫化物。新元古代间冰期海洋中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值约为 22‰(Canfield and Farquhar, 2009),元古宙时期沉淀的硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化分为主要分布在 -10‰ ~ +20‰(Hayes et al., 1992),而现代海洋中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 平均值为 21‰(Rees et al., 1978),硫化物(主要为黄铁矿) $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值一般均为 -20‰ ~ -10‰(Chambers, 1982);② $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较大, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为 32.2‰ ~ 58.7‰,并且含锰层位中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值(47.2‰, 53.1‰, 53.2‰, 58.7‰)明显高于含锰层位之上白云岩中黄铁矿的

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值(32‰)。

3 讨论

3.1 西溪堡锰矿锰的沉淀形式

表生环境中,锰的沉淀形式与沉积环境氧化还原状态有密切的关系。还原环境中, Mn 主要以 Mn^{2+} 的形式和 CO_3^{2-} 结合沉淀;氧化环境中, Mn 主要以 Mn^{4+} 氧化物或氢氧化物形式沉淀。西溪堡锰矿主要含锰矿物为锰碳酸岩,但是这些碳酸岩究竟是原生沉积产物,还是在成岩过程中转化而成? 本文所观察到的地球化学特征可以为这一科学问题的阐明提供依据。

西溪堡锰矿稀土总量高,明显高于页岩和典型的海相沉积碳酸岩。南非古元古代 kalahari 锰矿为锰碳酸盐,REE 的平均含量为 18.87×10^{-6} (Chetty, 2011),而西溪堡锰矿 REE 的平均含量为 462.43×10^{-6} (表 2)。尽管当碳酸岩中有粘土矿物等陆源物质混入时可以明显提高碳酸岩的稀土含量,但是西溪堡锰矿稀土元素总量明显高于页岩,不能用锰碳酸岩中混入粘土矿物来解释西溪堡锰矿稀土总量高的特征。另一方面,现代海底锰结核(壳)主要成分为锰的氧化物($\delta\text{-MnO}_2$),次为锰的氢氧化物。锰的氧化物或氢氧化物对稀土元素具有强烈的吸附作用,现代海底锰结核(壳)都具有很高的稀土总量(图 7)。

Kalahari 锰碳酸岩稀土配分模式(图 4b)与海水和典型的海相沉积碳酸岩稀土特征相似,重稀土较轻稀土富集,呈现明显的左倾配分模式,具有 La 的

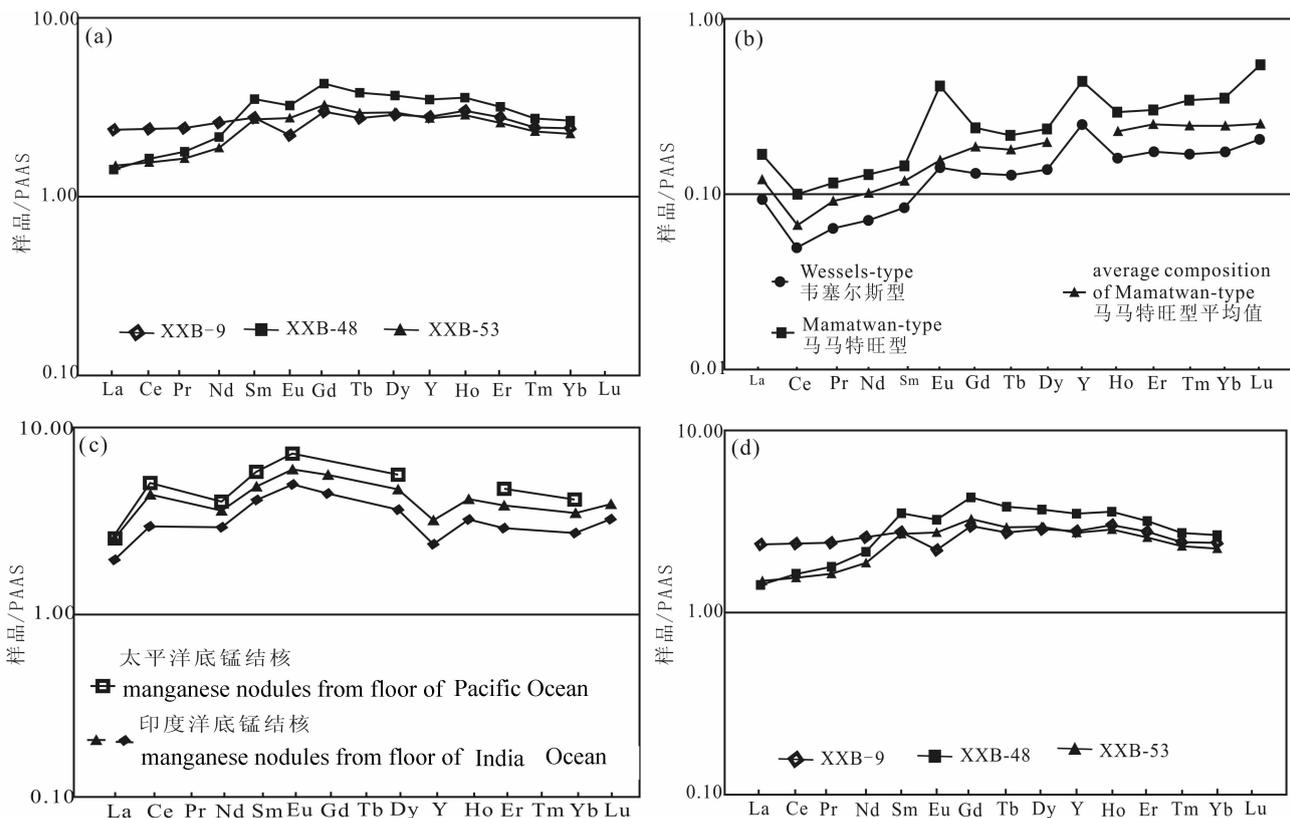


图4 稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 4 PAAS-normalized REE distribution patterns

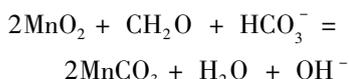
(a) 黔东北铜仁地区西溪堡锰矿南华系大塘坡组底部锰矿石稀土元素 PAAS 标准化解图; (b) 南非古元古代 kalahari 碳酸锰 (Chetty, 2011) 稀土元素 PAAS 标准化配分模式图; (c) 印度洋底 (Pattan, 2011)、太平洋底锰结核 (Elderfield et al., 1981) 稀土元素 PAAS 标准化配分模式图; (d) 黔东北铜仁地区西溪堡锰矿南华系大塘坡组底部黄铁矿稀土元素 PAAS 标准化解图

(a) PAAS-normalized rare earth elements distribution patterns of Mn ores in the basal Datangpo Formation, Nanhuan (Cryogenian) System, at the Xixiaba manganese ore deposit, Tongren, northeastern Guizhou Province; (b) PAAS-normalized rare earth elements distribution patterns of Mn carbonate from Kalahari (Data from Chetty, 2011); (c) PAAS-normalized REE distribution patterns of manganese nodules from the floor of the Pacific Ocean (data from Elderfield et al., 1981) and India Ocean (data from Pattan, 2011); (d) PAAS-normalized rare earth elements of pyrite in the basal Datangpo Formation, Nanhuan (Cryogenian) System, at the Xixiaba manganese ore deposit, Tongren, northeastern Guizhou Province

正异常。现代海底锰结核稀土元素配分模式 (图 4c) 呈现明显的中稀土富集, 呈“帽型”配分模式。西溪堡锰矿稀土配分模式明显不同于典型的海相沉积碳酸岩, 也有别于现代海水和海底热液, 与现代海底锰结核 (壳) 相似, 呈“帽型”配分模式, 表明西溪堡锰矿 Mn 沉淀形式和现代海底锰结核 (壳) 相似, 是在氧化条件下, 难溶的 Mn^{4+} 以氧化物 (MnO_2) 或氢氧化物的形式沉淀。然而, 西溪堡锰矿具有较弱的 Ce 的正异常, 现代海底锰结核 (壳) 具有十分明显的 Ce 的正异常, 指示古城锰矿沉淀时水体氧逸度比现代海水低得多。

因此, 西溪堡锰矿稀土元素特征表明, 西溪堡锰矿不可能以碳酸岩的形式直接从海水中沉淀形成, 而是以 Mn^{4+} 氧化物或者氢氧化物形式沉淀, 锰碳酸

岩可能是成岩过程中转化而成的。氧化性水体中, Mn 以氧化物或氢氧化物下沉之后被掩埋在缺氧带之下, 锰氧化物或氢氧化物被有机物质还原释放出 Mn^{2+} , 有机物质被 Mn^{4+} 氧化释放出 CO_3^{2-} , Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 结合形成锰碳酸岩。以 CH_2O 代表简单有机质, 锰碳酸岩的转化机制可以表示为:



上述结论与扬子地台北缘的另一个大塘坡式锰矿——湖北古城锰矿最近研究结果一致 (张飞飞等, 2013), 暗示这种锰的氧化沉淀和成岩过程中的转化模式对于理解大塘坡式锰矿成矿机制可能具有普遍意义。

3.2 黄铁矿成因与成岩环境

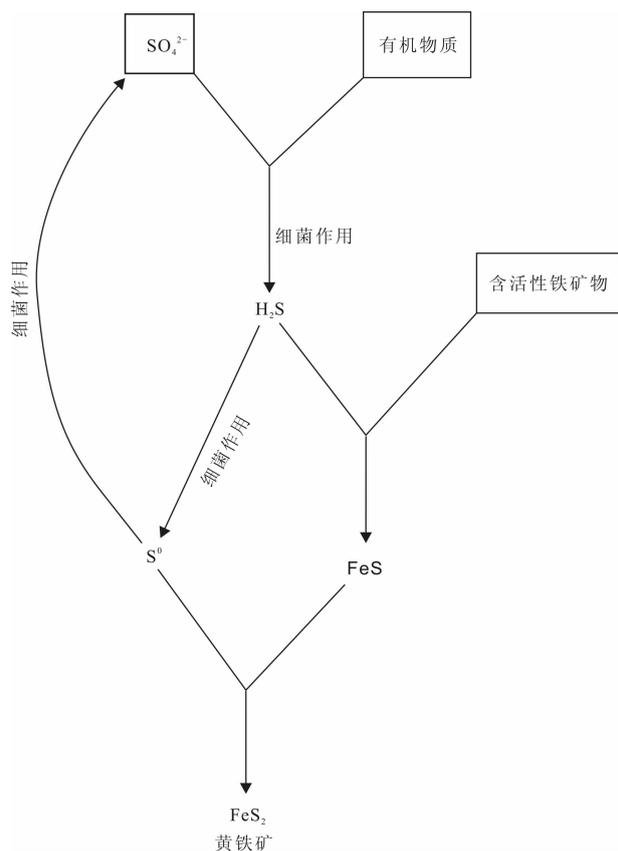
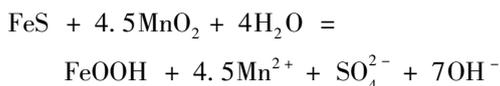


图 5 黄铁矿形成过程简图(据 Berner,1972)

Fig. 5 Diagrammatic representation of the overall process of sedimentary pyrite formation (After Berner,1972)

3.2.1 黄铁矿成因

沉积物中黄铁矿的形成过程主要包括(图 5):在沉淀物或水柱中,硫酸盐还原细菌将硫酸盐还原形成 H_2S , H_2S 和活性铁结合形成中间产物 FeS , 随后转化成黄铁矿 (FeS_2) (Berner, 1972)。在富锰沉淀物中, 中间产物 FeS 很快被锰的氧化物氧化(Aller and Rude, 1988; Liu et al., 2006), MnO_2 氧化 FeS 的反应方程式可以表示为:



西溪堡含锰层位中黄铁矿主要呈现出两种不同的晶体形态, 一种为草莓状黄铁矿(图 2b), 一种为自形晶(或团块状)黄铁矿(图 2c), 本文研究的对象为自形晶(或团块状)黄铁矿。一般认为沉积岩中自形晶(或团块状)黄铁矿形成于成岩过程中, 甚至后期热液(如黄铁矿脉)。自形晶(或团块状)黄铁矿可以形成在早期成岩的晚期阶段当水柱亏损硫化物的时候(Raiswell, 1982; Coleman and Raiswell,

1995), 也可以形成于早期成岩阶段低硫化物还原速率的情况下(Taylor and Macquaker, 2000)。黄铁矿稀土元素 PAAS 标准化配分模式呈现轻、重稀土亏损, 中稀土富集, 具有十分明显的 Eu 正异常, 缺乏 La、Ce 和 Y 的异常, 明显不同于典型海水和含锰层位中锰矿石的稀土元素特征(图 4a), 这些特征进一步证明黄铁矿形成于成岩过程中的晚期阶段, 下面一章节讲对黄铁矿的形成环境进行分析。

3.2.2 黄铁矿的成岩环境

西溪堡含锰层位中黄铁矿的微量元素相对自身, 明显富集 Co、Ni、Cu、Zn 和 Mo(图 3b), 和块状锰矿石具有相似的微量元素 PAAS 标准化配分模式图(图 3a)。缺氧环境中, 在细菌硫酸盐还原带, 有 H_2S 存在的情况下, Co、Ni、Cu、Zn 和 Mo 等元素以 M_xS 固溶体形式进入自生黄铁矿而富集(Jean and Bancroft, 1986; Hyland and Bancroft, 1990; Scaini et al., 1995)。在氧化环境下, Co、Cu、Zn、Mo、Ni 等元素极容易被铁锰氧化物或氢氧化物表面俘获(Crusius et al., 1996), 带入到沉淀物中富集。如果环境发生变化, 遇到还原性的流体, 这些元素被重新释放进入孔隙水中(Crusius et al., 1996)。在还原环境下, 特别是在细菌硫酸盐还原带, 有 H_2S 存在的情况下, Co、Cu、Zn、Mo、Ni 等元素以不溶的 M_xS 沉淀或固溶体形式进入自生黄铁矿(Morse et al., 1999; Algeo et al., 2004; Tribouillard et al., 2006)。西溪堡锰矿是以氧化物或氢氧化物的形式沉淀, 大量微量元素通过被锰氧化物或氢氧化物吸附带入到沉积物中, 在有 H_2S 存在的强还原环境下, 被 H_2S 固定以固溶体形式进入含锰层位中的黄铁矿中富集。因此, 西溪堡含锰层位中黄铁矿微量元素富集特征(图 3b) 指示了一种强还原的成岩环境。

稀土元素中 Eu 是变价元素, 海水中的 Eu 异常与氧化还原环境有很好的对应关系。Eu 通常以 Eu^{3+} 形式存在于氧化海水中, 在极端还原、低 Eh、碱性条件下, Eu^{3+} 能被还原成 Eu^{2+} (Sverjensky, 1984), Eu^{2+} 可以与矿物中 +2 离子(比如 Fe^{2+}) 发生类质同像替换而在矿物中富集。在正常的沉积和成岩环境中, 一般很难达到三价 Eu^{3+} 的还原条件, 所以也很少观察到 Eu 正异常。西溪堡含锰层位中黄铁矿缺乏 Ce 的异常, 但是具有十分明显的 Eu 的正异常, 指示一种强还原、弱碱性的环境, 而这强还原的环境不可能存在于水体中, 只可能存在于成岩过程中。

因此, 黄铁矿微量元素和稀土元素特征表明, 黄

铁矿形成于一种强还原、弱碱性的成岩环境中。在成岩过程中,细菌硫酸盐还原作用产生的 H_2S 被活性铁矿物以黄铁矿形式固定在沉淀物中。通过铁锰氧化物或氢氧化物带入沉淀物中的大量微量元素在强还原、偏碱性的成岩环境下重新释放出来被 H_2S 固定,以固溶体形式进入黄铁矿中富集。

3.3 黄铁矿异常高 $\delta^{34}S$ 值的成因及其意义

西溪堡含锰层中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值介于 $32.2‰ \sim 58.7‰$, 高达 $58.7‰$, 平均为 $48.8‰$, 和前人已发表的其他大塘坡期含锰层中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值基本一致(唐世喻, 1990; 李任伟等, 1996; Li 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), 说明新元古代间冰期含锰层位中黄铁矿异常高 $\delta^{34}S$ 值具有普遍性。资料显示, 这种普遍性不仅存在于我国扬子地区的大塘坡期含锰层位, 也出现在澳大利亚南部的 Adelaide 背斜(Gorjan et al., 2000; Hurtgen et al., 2005)、纳米比亚南部的 Nama 组(Ries et al., 2009)和加拿大 Twitya 组(Hurtgen et al., 2002)中。因此, 我国南方新元古代间冰期出现的沉积黄铁矿具有异常高的 $\delta^{34}S$ 值的现象不是局部的, 可能具有全球性。Canfield and Teske (1996) 所收集的数据也表明, 大约 $750 \sim 600$ Ma 间沉积的黄铁矿达到地质历史上最高的 $\delta^{34}S$ 值。

海洋中硫酸盐硫同位素的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 被活性的铁矿物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。海洋沉积物中硫化物的硫同位素组成则主要取决于硫酸盐的硫同位素组成和硫酸盐与硫化物之间硫同位素分馏大小。

无机和生物过程都可以产生 ^{34}S 亏损的硫化物和 ^{34}S 富集的残余硫酸盐。无机还原过程中, 硫酸盐和硫化物之间 S 同位素分馏可达 $+22‰$ (Harrison and Thode, 1958); 实验表明微生物参与的硫酸盐还原作用引起的硫酸盐和硫化物之间的 S 同位素分馏值可达 $+46‰$ (Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Chambers and Trudinger, 1979)。而自然界中细菌作用下的硫酸盐还原作用 (Bacteria Sulfate Reduction, BSR) 引起的硫酸盐和硫化物之间的 S 同位素分馏最大可达 $70‰$ (Ohmoto et al., 1990; Canfield and Teske, 1996)。并且, 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 and Thode, 1958; Canfield, 2001; Habicht et al., 2002, 2005)。因此, 西溪堡含锰层位中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}S$ 值可以反映水体中的硫酸根的 S 同位素很重, SO_4^{2-} 浓度很低。

目前, 关于新元古代间冰期黄铁矿异常高的 $\delta^{34}S$ 值的成因主要存在以下三种认识: ① 认为新元古代全球构造事件—Rodinia 超大陆的裂解形成了一些与广海分隔的陆间海或者孤立盆地, 这些孤立盆地海水硫酸盐可能具有特别高的 $\delta^{34}S$ 值是形成异常富集 ^{34}S 黄铁矿的原因 (Li et al., 1999; Li Chao et al., 2012); ② 认为与“雪球地球”有关 (储雪蕾等, 2001); ③ 认为富集 ^{34}S 的黄铁矿形成于有机物质慢速沉淀形成的低硫酸盐带 (SMZ) (Logan et al., 1995; Li et al., 1999; Shen B et al., 2008), 随后演变成硫酸盐局限的硫酸盐带, 最后形成硫酸盐浓度极低的区域, 这些区域在硫酸盐细菌还原作用下变得异常富集 ^{34}S 。第③种观点中提出的 SMZ 和前寒武纪典型的分层的海洋系统相似, Shen B et al. (2008) 假定在分层的海洋或盆地中存在两种同位素组成明显不同的硫酸盐带: ① 深部由细菌硫酸盐还原形成的具有较高 $\delta^{34}S$ 值的 S 同位素带 (Chen Xi et al., 2008; Hurtgen et al., 2002; Shen B et al., 2008); ② 表层由大陆风化物质输入形成的具有较低 $\delta^{34}S$ 值的 S 同位素的区域。深部静水相条件 (缺氧 + 硫化) 有利于富集 S 重同位素的黄铁矿形成, 浅海陆架部位浅水区形成富集 S 轻同位素的黄铁矿。

微量元素特征和形态学特征表明, 本文所研究的黄铁矿形成于成岩过程中。黄铁矿异常高的 $\delta^{34}S$ 值表明沉积物中硫酸盐具有极高的 $\delta^{34}S$ 值, 而沉积物中硫酸盐主要来自水体—沉积物界面附近的硫酸盐向下扩散和有机物质中的硫, 有机物质中的硫也来自生物体直接或者间接从海水中摄取, 所以, 沉积物中硫酸盐具有极高的 $\delta^{34}S$ 值表明海洋深部水体中硫酸盐高度富集 ^{34}S 。

前述观点均显示, 形成具有异常高 $\delta^{34}S$ 值的黄铁矿需要海洋深部水体中具有极低浓度、高度富集 ^{34}S 的硫酸盐池, 并且 BSR 引起的硫酸盐和硫化物之间的质量分馏几乎为 0。低的硫酸盐浓度在新元古代间冰期较容易形成。Sturtian 冰期期间, 全球海洋表层被冰川覆盖, 阻断了海洋和大气之间的物质交换, 陆源风化的硫酸盐矿物不能输入到海洋中。

Sturtian 冰期期间,海洋和大气之间缺少 O_2 交换,海洋中的氧化还原界面不断抬升,为 BSR 的进行提供了有利条件。因此,在 Sturtian 冰期,海洋中硫酸盐通过 BSR 不断消耗,但是缺乏供给,海水中硫酸盐浓度不断降低,按照瑞利分馏模式海洋中残余的硫酸盐越来越富集 ^{34}S 。所以,在新元古代间冰期深部海水中,BSR 使硫酸盐浓度逐渐降低,并且高度富集 ^{34}S ,最终在海洋深部形成了一个高度富集 ^{34}S 的硫酸盐低浓度带。与水体中硫酸盐浓度对应,通过扩散到达水体—沉淀物界面之下的硫酸盐浓度也极低,并且高度富集 ^{34}S 。

冰期结束之后海洋表面具有较高的生产率,有较充足的有机物质供应。在缺氧有充足有机物质存在的情况下,沉积物中硫酸盐不断通过 BSR 被消耗,并且保持一个较高的 BSR 速率。丰富的有机物质为 BSR 提供了充足的营养物质和还原剂,并为 BSR 的进行提供了一个持续的缺氧环境条件,硫酸盐被细菌还原的速度远远超过了硫酸盐的供给,在这种低的硫酸盐浓度和高的硫酸盐细菌还原速率情况下,硫酸盐和硫化物之间 S 同位素分馏越来越小,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与母体硫酸盐接近。所以黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以作为硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的下限,Sturtian 冰期结束之后的大塘坡早期阶段海水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值至少高达 58.7‰。

微生物实验也表明,BSR 引起的硫酸盐和硫化物之间硫同位素分馏在硫酸盐浓度极低的情况下可以接近 0,但是不会出现负值(Harrison and Thode, 1958; Canfield, 2001; Habicht et al., 2002, 2005)。Fry et al. (1988) 和 Kaplan and Rittenberg (1964) 通过实验研究证实,生物厌氧氧化 H_2S 形成的 SO_4^{2-} 或者其它硫化物相对母体 H_2S 亏损 ^{34}S 达 4‰~5‰,最高可达 18‰。因此,另外一种解释含锰层位中黄铁矿具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的可能机制是:Sturtian 冰期结束之后的大塘坡早期阶段海水中硫酸盐具有很高的 $\delta^{34}\text{S}$,但却没有高达 58.7‰。水体中 SO_4^{2-} 浓度极低的情况下,硫酸盐和还原产物 H_2S 之间硫同位素分馏达到最小(接近 0), H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近母体硫酸盐的情况下,通过 BSR 形成的 H_2S 被活性铁矿物固定形成中间产物 FeS (Berner, 1978, 1984),在有 MnO_2 存在的情况下, FeS 被迅速氧化,这种歧化氧化反应使 H_2S 相对氧化产物 S 和 SO_4^{2-} 富集 ^{34}S ,也即硫化物可以比硫酸盐具有更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。这种机制也可以解释为什么间冰期具

有最高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿出现在含锰层位中。

4 结论

(1) 西溪堡锰矿 Mn 是在较氧化环境下,以氧化物或氢氧化物形式沉淀,而不是直接由可溶的 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成菱锰矿,菱锰矿是由锰氧化物或氢氧化物在成岩过程中转化而成。菱锰矿的转化机制可以用下式表示: $2\text{MnO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- = 2\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ 。

(2) 含锰层位中黄铁矿是成岩晚期阶段的产物,可能形成在 MnO_2 全部转化为 Mn^{2+} 之后,形成于一种强还原、偏碱性的成岩环境中。

(3) 黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值反应:① 高的硫酸盐还原速率;② 海洋深部具有极低的硫酸盐浓度,并且硫酸盐高度富集 ^{34}S ;③ 大塘坡早期阶段深部海洋并没有被完全氧化。

(4) 异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在两种可能的成因机制,其一是海洋深部硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值至少高达 58.7‰,在极低 SO_4^{2-} 下,通过 BSR 即可产生 $\delta^{34}\text{S}$ 高达 58.7‰的黄铁矿;其二是海水硫酸盐虽然具有很高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,但却并没有高达 60‰, $\delta^{34}\text{S}$ 高达 58.7‰的黄铁矿是 BSR 和 BSR 产物被活性铁矿物固定形成的中间产物 FeS 与 MnO_2 发生厌氧歧化氧化反应两个过程综合作用的结果。

致谢: 野外工作中得到了贵州省地质矿产勘查开发局总工程师周琦和贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队总工程师覃英、地勘院长潘文及队上其他人员的大力帮助。感谢朱建明研究员在审稿过程中提出的建设性意见,感谢地质论评编辑部章雨旭老师在审阅全稿过程中为本文的修改提出了大量建议。感谢中国地质科学院地质研究所同位素地质重点实验室所有人员在实验等方面给予的大力帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献 / References

- 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,1992,10(4): 35~43.
- 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.
- 黄金水,等. 1996. 中国南方海锰矿地质概论. 地质找矿论丛,11(3).
- 何明华. 2001. 黔东北及邻区早震旦世成锰期岩相古地理及菱锰矿矿床. 沉积与特提斯地质,21(3):39~47.
- 李任伟,张淑坤,雷加锦,等. 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.
- 刘爱民, 张命桥. 2007. 黔东地区含锰岩系中微量元素 Mn/Cr 比值与锰矿成矿预测. 贵州地质, 24(1):60~63.
- 彭加强, 江映, 潘仁凯. 2009. 贵州松桃杨立掌锰矿区锰矿石物质组分特征研究. 贵州地质, 26(2):112~117.
- 覃英, 等. 2005. 黔东北地区南华纪锰矿基本特征. 贵州地质, 22(4):246~251.
- 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, 4:77~88.
- 袁景国, 朱德彬. 2008. 贵州省从江县高增锰矿床地质特征及成因浅析. 华南地质与矿产, 2:64~67.
- 余沛然. 2008. 湖南花垣民乐锰矿床主要地质特征及其找矿前景. 中国锰业, 26(4):9~13.
- 赵东旭. 1990. 震旦纪大塘坡期锰矿的内碎屑结构和重力流沉积. 地质科学, 2:149~158.
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周琦, 杨德智. 2013. 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.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206:289~318.
- Berner R A. 1978. Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 37:492~498.
- Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:605~615.
- Berner R A, Raiswell R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time; a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47:885~892.
- Bloch J, Krouse H R. 1992. Sulfide diagenesis and sedimentation in the Albian Harmon Member, western Canada. *J. Sediment. Petrol.*, 62:235~249.
- Boudreau B P, Westrich J T. 1984. The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:2503~2516.
- 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, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, 315:92~95.
- Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry. *Science*, 321(5891):949~952.
- 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.
- Chambers L A, Trudinger P A. 1979. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique. *Geomicrobiol. J.*, 1:249~293.
- Chambers L A. 1982. Sulfur isotope study of a modern intertidal environment, and the interpretation of ancient sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:721~728.
- 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.
- 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.
- Coleman M L, Raiswell R. 1995. Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model. *Am. J. Sci.*, 295:282~308.
- Condon D, Zhu M, Bowring S, Wang W, Yang A, Jin Y. 2005. U Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308:95~98.
- 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 and Planetary Science Letters*, 145:65~78.
- Dahl T W, Hammarlund E U, Anbar A D, Bond D P G., Gill B C, Gordon G W, Knoll A H, Nielsen, A T, Schovsbo N H, Canfield D E. 2010. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107:17911~17915.
- Duan W M, Chen L R. 1994. Pyrite genesis during early diagenesis in Yellow Sea and East China Sea. *Sci. China, Ser B*, 34:502~512.
- 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.
- Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, et al. 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. *Nature*, 444:744~747.
- Frei R, Gaucher, C, Poulton S W, Canfield D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461:250~253.
- Gautier D L. 1986. Cretaceous shales from the western interior of North America: sulfur/carbon ratios and sulfur-isotope composition. *Geology*, 14:225~228.
- Gautier D L. 1987. Isotopic composition of pyrite: relationship to organic matter type and iron availability in some North American Cretaceous shales. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, 65:293~303.
- Goldhaber M B, Kaplan I R. 1974. The sulfur cycle. In: Goldberg, E. D. (Ed.), *The SeaMar. Chem.*, vol. 5. Wiley, New York, NY, pp. 569~655.
- Goldhaber M B, Kaplan I R. 1975. Controls and consequences of sulphate reduction rates in recent marine sediments. *Soil Sci.*, 119:42~55.
- Gorjan P, Veevers J J, Walter M R. 2000. Neoproterozoic sulfur isotope variation in Australia and global implications. *Precamb. Res.*, 100:151~179.
- Habicht K S, Canfield D E. 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:5351~5361.
- Habicht K S, Canfield D E. 2001. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. *Geology*, 29:555~558.
- 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 Univ. Press, Cambridge, pp. 129~131.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281:1342~1346.

- 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.
- Hurtgen M, Arthur M, Halverson G. 2005. Neoproterozoic sulfur isotopes, the evolution of microbial sulfur species, and the burial efficiency of sulfide as sedimentary pyrite. *Geology*, 33: 41 ~ 44.
- Hyland M. M., Jean G. E., and Bancroft G. M. 1990. XPS and AES of Hg(II) sorption and desorption reactions on sulfide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1957 ~ 1967.
- Jean G. E. and Bancroft G. M. 1986. Heavy metal adsorption by sulphide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1455 ~ 1463.
- Jiang Ganqing, Sohl L E, Christie-Blick N, et al. 2003. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze block (south China): paleogeographic implications. *Geology*, 31(10): 917 ~ 20.
- Kaplan I R, Rittenberg S C. 1964. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, 34: 195 ~ 212.
- 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.
- Logan G A, Hayes J M, Hieshima G B, Summons R E. 1995. Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycle. *Nature*, 376: 53 ~ 56.
- 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.
- Maynard J B. 1980. Sulfur isotopes of iron sulfides in Devonian Mississippian shales of the Appalachian Basin; control by rate of sedimentation. *American Journal of Science*, 280: 772 ~ 786.
- McFadden K A, Huang J, Chu X L, et al. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105: 3197 ~ 3202.
- McKay A J L, Longstaffe F J. 2003. Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the Upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin. *Sedimentary Geology*, 157: 175 ~ 195.
- Morse J W, Luther G W. 1999. Chemical influences on trace metal sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3373 ~ 3378.
- Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. 1990. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. In: Herbert H K and Ho S E. eds. *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*. Vol. 23. Geology Department & University Extension, The University of Western Australia. pp. 70 ~ 120.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, Lalonde S V, Konhauser K O, Reinhard C T, Lyons T W. 2010. The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature*, 467: 1088 ~ 1090.
- Raiswell R. 1982. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Science*, 282: 1244 ~ 1263.
- Raiswell R, Berner R A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285: 710 ~ 724.
- Raiswell R, Berner R A. 1986. Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1967 ~ 1976.
- Rees C E, Jenkins W J, Monster J. 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 377 ~ 381.
- Ries J B, Fike D A, Pratt L M, Lyons T W, Grotzinger J P. 2009. Superheavy pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) in the terminal Proterozoic Nama Group, southern Namibia: a consequence of low seawater sulfate at the dawn of animal life. *Geology*, 37: 743 ~ 746.
- Scaini M. J., Bancroft G. M., Lorimer L. W., and Maddox L. M. 1995. The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2733 ~ 2747.
- Schwarcz H P, Burnie S W. 1973. Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: a review. *Mineral. Deposita*, 8: 264 ~ 277.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452: 456 ~ 459.
- Strauss H. 1999. Geological evolution from isotope proxy signals-sulfur. *Chemical Geology*, 161(1 ~ 3): 89 ~ 101.
- Shen Bing, Xiao Shuhai, Kaufman A J, Bao Hhuiming, Zhou Chuanming, Wang Haifeng. 2008. Stratification and mixing of a post-glacial Neoproterozoic ocean: evidence from carbon and sulfur isotopes in a cap dolostone from northwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, 265: 209 ~ 228.
- Sverjensky D A. Europium equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Science Letter*, 1984: 67(1): 70 ~ 78.
- Taylor K G, Macquaker J H S. 2000. Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. *Sediment. Geol.*, 131: 77 ~ 86.
- Tribouillard R, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232: 12 ~ 32.
- Westrich J T, Berner R A. 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 236 ~ 249.
- Whittaker S G, Kyser T K. 1990. Effects of sources and diagenesis on the isotopic and chemical composition of C and S in Cretaceous shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2799 ~ 2810.
- Zhang Qirui, Li Xianhua, Feng Lianjun, Huang Jing, Song Biao. 2008. A new age constraint on the onset of the Neoproterozoic glaciations in the Yangtze Platform, South China. *J. Geol.*, 116: 423 ~ 429.
- Zhou Chuanming, Tucker R, Xiao Shuhai, Peng Zhanxiong, Yuan Xunlai, Chen Zhe. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32: 437 ~ 440.

Implication of the Precipitation Mode of Manganese and Ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ Values of Pyrite in Mn-carbonate of Xixibao Mn Ore Deposit in Northeastern Guizhou Province

ZHANG Feifei¹⁾, ZHU Xiangkun^{1*)}, GAO Zhaofu^{1,2)}, CHENG Long³⁾, PENG Qianyun⁴⁾, YANG Dezhi⁴⁾

1) *Institute of Geology, CAGS, Laboratory of Isotope Geology, MLR, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Beijing, 100037;*

2) *School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083;*

3) *Central-South Research Institute of Metallurgical Geology, Yichang, Hubei, 443003;*

4) *103 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Tongren, Guizhou, 554300*

Abstract: Here, in an effort to explore the precipitation mode of manganese and the possible cause for ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite in the manganese carbonate series deposited during Nanhuan (Cryogenian) period, we present results for elements analyses of Mn ores, coupled with trace elements and sulfur isotope of pyrite, in the basal of the Neoproterozoic Cryogenian (Nanhuan) Datangpo Formation, deposited between the two major Neoproterozoic glacial episodes (Sturtian and Marinoan), in South China. REE and trace elements characteristics indicate Mn was precipitated as Mn oxides or hydroxide, following transformation of manganese-oxide or manganese-hydroxide into rhodochrosite during diagenesis is responsible for the formation of Datangpo-type manganese carbonate ore deposit. The morphology, trace elements and REE characteristics of pyrite suggest pyrite formed during early diagenesis in an anoxic and sub-alkalinity diagenetic environment as suggested by trace elements and REE characteristics of pyrite. Ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite suggest low sulfate concentration and high BSR rates in the deep Cryogenian ocean, which means Cryogenian deep ocean was not “oxidized” in the early stage of the Datangpo interglacial interval. Two possible mechanism would contribute ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite in the basal of the Datangpo Formation: very low sulfate concentrations in deep water with $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfate as high as 58.7‰ is the most likely reason to cause ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite, low sulfate concentrations and high $\delta^{34}\text{S}$ values, but not as high as 58.7‰, of sulfate in the deep ocean, coupled with the isotopic fractionation during disproportionation reaction between FeS (the precursor for pyrite formation) and MnO_2 is another possible reason.

Key words: Xixibao manganese ore deposit; precipitation mode of Mn; pyrite; sulfur isotope; Neoproterozoic; Guizhou