安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征

谢建成[1)], 杜建国[2)], 许卫[2)], 杨晓勇[1)]

1) 中国科学院壳—幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院; 合肥, 230026

2) 安徽省地质调查院, 合肥, 230001

内容提要: 安徽贵池地区沉积锰矿床赋存于二叠纪孤峰组, 包括沉积作用形成的碳酸锰矿和经后期氧化作用形成的氧化锰矿。二叠纪含锰岩系一般为钙、泥、硅质岩石组合, 主要处于二叠纪孤峰组下部, 自东向西钙质增加、厚度变大。常量元素特征为 Ca、Si 低, Mn、Fe、P 相对富集。微量元素总体特征显示本区锰矿层及含锰岩系的物质来源具有多源性, Sr 异常和 Sr/Ba 值以及 Co/Ni 值反映出当时含锰岩系处在高盐度的海相沉积环境。稀土元素属 LREE 富集型。球粒陨石标准化的稀土元素配分模式图显示重稀土亏损特点, 均为右倾斜、中等 Eu、Ce 负异常, 利用海水的标准化值进行标准化的模式曲线, 则出现明显的 Ce 正异常特征, 反映区内沉积物具有相似的物质来源。氧、碳同位素具有比较大的变化范围, $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ = -4.1‰～5‰, $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ = -3.4‰～-9.9‰, 表明碳的来源主要为早二叠纪海水的重碳酸盐。6个含锰灰岩样品 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值稳定在22‰～24‰, 这些均一的氧同位素组成可能反映出它们有一个相似的海相源区。古海水温度比正常沉积要高, 约49～71℃。综合地球化学各参数特征分析表明本区孤峰组含锰岩系的沉积是热水活动间歇式、多次活动的结果。含锰岩系和锰的物源既有热水成因的也有非热水成因的物质。结合沉积特征及地史演化分析, 自栖霞期发生的海侵在茅口早期达最大, 本区处于深水陆棚相—盆地相沉积环境, 发生含锰地层的沉积。

关键词: 锰矿; 含锰岩系; 地球化学; 安徽贵池

早先, 一些学者把陆地上沉积锰矿床分为台地型、过渡型和地槽型三种 (Rakhmanov and Tchaikovsky, 1972), 近来, 随着对沉积锰矿研究的不断深入, 又提出了火山成因和非火山成因两种类型, 其中非火山成因类型根据不同的岩石类型(陆源建造、铁建造、碳酸盐、绿岩、页岩和斑岩等)又可分为次一级类型(Roy, 1992)。不管如何分类, 它无外乎形成于淡水或咸水两种环境(Dasgupta et al, 1999)。全球分布的重要锰矿床成因主要有加纳 Nsuta 地区火山沉积矿床(Dorr, 1968; Nyame et al, 2002)、乌克兰 Nikopol 和 Georgia Chiatura 地区(Varentsov and Rakhmanov, 1980)以及澳大利亚 Groote Eylandt 地区(Frakes and Bolton, 1984)早渐新世和白垩纪台地沉积矿床。全球上看沉积锰矿床的岩石类型主要为陆源碎屑泥岩、碳酸盐岩和条带状含铁建造(Roy, 1981, 1997)。

安徽贵池地区是华东锰矿资源的重要产区之一, 目前贵池富锰矿矿集区已发现小型锰矿床6处(如唐田、牌楼、徽坑、华督岭、马衙等锰矿床)、锰矿点数处, 民采点达数十处。这些沉积锰矿床都赋存于二叠纪孤峰组, 包括沉积作用形成的碳酸锰矿和经后期氧化作用形成的氧化锰矿 (朱凯军等, 1998)。许多作者对中国锰矿床的研究都已十分深入, 但这些研究主要集中在东北和西南诸省(姚敬劬等, 1995; 朱凯军等, 1998; Fan et al, 1999a, 1999b, 1999c, 1999d; Yeh et al, 1999; Zeng and Liu, 1999; Hein et al, 1999; Tang and Liu, 1999; Liu and Xue, 1999), 而在华东地区关于这方面的研究还较少(许卫等, 2002; 许卫等, 2005), 缺乏系统性。本文目的就是在此基础上考察安徽贵池地区含锰岩系主要地质地球化学特征, 同时探讨含锰岩系中物源及其沉积环境。

1 锰矿地质特征

安徽贵池地区锰矿带处于扬子陆块北缘的前陆断褶带内, 褶皱构造较为发育, 区域上褶皱构造形态总体表现为一大型"S"形, 贵池复向斜是区内主要的控矿次级构造单元。矿带内主要为沉积地层分布

注: 本文为中国地调局大调查项目、安徽国土资源厅资源补偿费项目和国家973重大基础研究项目(编号 2003CB214606)的成果。

收稿日期: 2005-04-10; 改回日期: 2005-10-16; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 谢建成, 男, 1973年生, 博士研究生, 地球化学专业。通讯地址: 230026, 安徽合肥中国科学技术大学地球和空间科学学院; 电话: 0551-3606871; 传真: 0551-3607386; Email: xiejc@mail.ustc.edu.cn。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

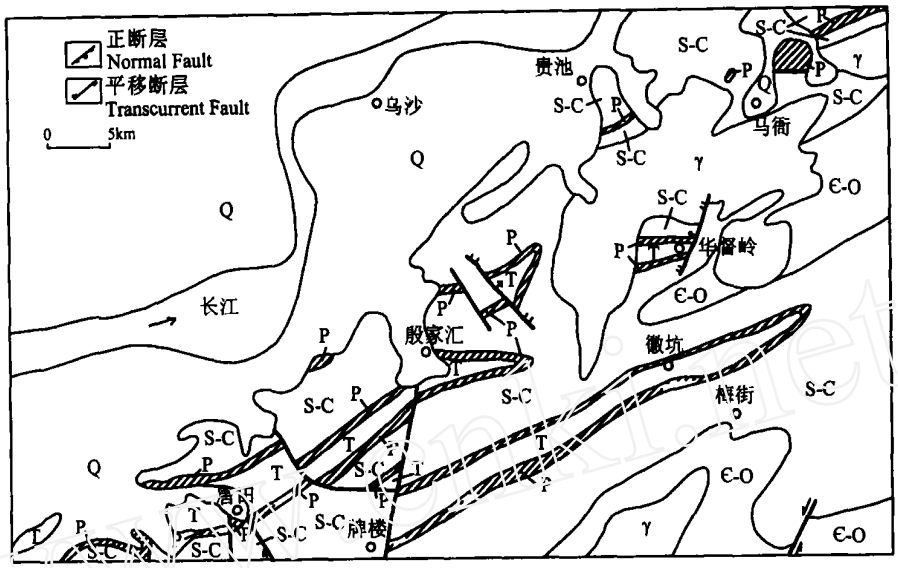

图 1　安徽省贵池地区地质略图(根据安徽地质矿产局2000资料汇编)

Fig. 1　The geological map of Guichi area, Anhui Province (after Anhui Bureau of Geology and Mineral Resources, 2000)

Q—第四系; T—三叠系; P—二叠系; S—C—志留系—石炭系; ∈—O—寒武系—奥陶系; γ—花岗岩

Q—Quaternary; T—Triassic; P—Permian; S—C—Sillurian—Carboniferous; ∈—O—Cambrian—Ordovician; γ—granite

区, 主要出露古生代海相沉积地层, 其中控矿层位为二叠纪孤峰组地层(图1)。

1.1　控矿地层及锰矿体

矿带控矿地层为二叠纪孤峰组, 总体呈线性展布, 主要出露于贵池复向斜的两翼, 其主要岩性为硅质岩、硅质页岩、泥(钙)质页岩、灰岩、含锰灰岩、含锰页岩、锰土层、锰矿层等。因受构造影响, 孤峰组在不同部位其出露范围、厚度均有较大的变化(图1)。在唐田锰矿区, 孤峰组出露范围、连续性及厚度总体较稳定, 含锰岩系以含锰硅质(页)岩为主, 由于受构造因素影响, 南矿带地层发生倒转, 孤峰组与上部栖霞组局部呈构造接触或被更老地层所掩覆, 实测孤峰组厚度> 52m (图2); 北矿带地层发育正常, 基本连续, 厚度112m (许卫等, 2002)。在牌楼和徽坑矿区, 孤峰组出露相对较完整、连续, 与唐田矿区存在一定的差异, 主要表现在含锰岩系中钙质成分较高, 原生锰矿主要为含锰灰岩, 硅质岩相对较少, 含锰岩系厚度约79.8～103.86m, 实测孤峰组地层厚度> 122m (表1, 图2)。

二叠纪含锰岩系一般为钙、泥、硅质岩石组合, 主要处于二叠纪孤峰组中、下部, 其岩性为含锰页岩、砂质页岩, 夹少量薄层燧石层和硅质页岩, 以及

表 1　贵池地区二叠纪孤峰组含锰层位岩性、厚度对比表

Table 1　Lithology and thickness of manganese-bearing horizons of the Gufeng Formation of Permian in Guichi area

贵池唐田沙山	贵池牌楼穿山	贵池大山水竹塘	贵池潘桥火龙山
孤峰组厚> 24.09m ④薄层硅质岩夹硅质页岩。> 12.36m ③含锰硅质岩、硅质页岩夹含锰硅质页岩。1.09m ②氧化锰矿层。1m ①硅质页岩。9.47m	孤峰组厚> 122m ⑥硅质岩夹硅质灰岩 > 13.28m ⑤含锰硅质岩夹薄层含锰灰岩 14.59m ④中层泥晶灰岩夹薄层硅质岩, 硅质岩夹薄层含锰灰岩。10.36m ③硅质岩夹薄层硅质页岩, 下部含锰硅质岩。58.51m ②中—薄层含锰灰岩(碳酸锰矿层)。5.06m ①含锰灰岩夹硅质页岩。20.20m	孤峰组厚208.35m 上段 188.69m ⑥硅质页岩 111.84m ⑤燧石结核及燧石条带灰岩 34.05m ④含炭质硅质岩 42.8m 下段 19.66m ③厚层含锰灰岩 1.98m ②白云质灰岩夹含锰泥灰岩 6.89m ①含锰炭质页岩夹含锰白云质灰岩 10.79m	孤峰组厚41.57m ⑥硅质岩, 顶部为含炭硅质页岩。8.39m ⑤硅质页岩夹锰土。16.94m ④硅质岩夹硅质页岩, 上部为含炭硅质页岩夹2层锰土。3.66m ③含锰页岩夹锰土4～5层。8.47m ②硅质岩夹薄层硅质岩。7.81m ①含锰砂质页岩夹硅质岩。5.64m

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

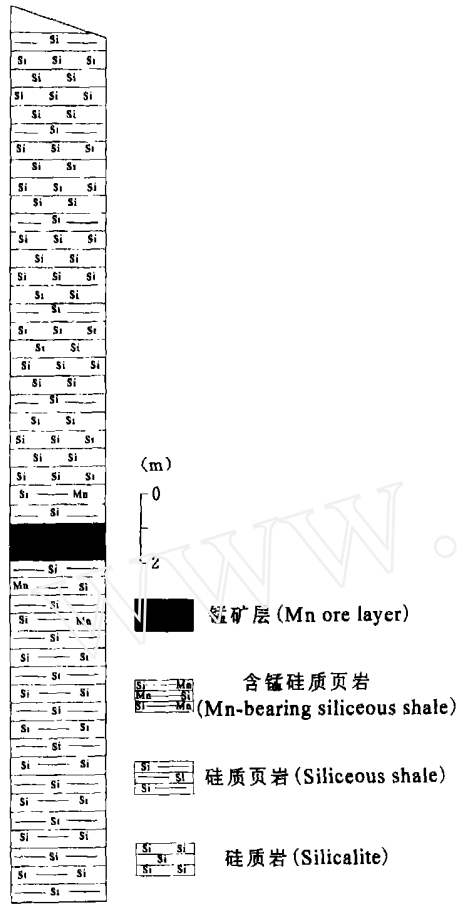

图 2 唐田矿区(北矿带)二叠纪孤峰组含锰岩系实测柱状图

Fig. 2 Stratigraphic sections from Mn-bearing sequences of Gufeng formation Permian in Tangtian ore district

中厚层含锰泥灰岩 其中含锰土1～6层,之中锰矿层仅1～2层,矿层厚一般1m,最厚达3m,自东向西钙质增加、厚度变大,至牌楼向斜南翼,出现厚层含锰灰岩及含锰泥灰岩,夹含锰页岩。该套岩石是唐田、徽坑矿区主要含锰层位。以唐田矿区北矿带实测剖面(PⅡ)为例含锰岩系自下而上叙述之(图2):

① 硅质岩层,灰黄色硅质页岩,厚度9.47m。

② 锰矿层,灰黑色含锰硅质页岩,厚度 1.00m。

③ 含锰硅质岩层,灰黄色硅质页岩夹灰褐色含锰硅质页岩,厚度1.09m。

④ 硅质岩层,灰黄色薄层硅质岩夹硅质页岩(上部未见顶),厚度> 12.36m。

累计厚度> 23.92m。

贵池地区锰矿体均呈层状、似层状产于孤峰组含锰岩系之中,矿层产状与地层产状一致,矿层与顶、底板界线一般清楚。在唐田锰矿区,矿层顶板为含锰页岩,底板为含锰灰岩夹硅质岩,延伸稳定,产状较平缓,锰矿层连续性良好(许卫等,2002)。在牌楼和徽坑矿区,矿层顶、底板围岩以钙质页岩和泥灰岩为主,次为含锰硅质岩、含锰硅质页岩、含锰灰岩、锰土等。锰矿层数一般为一层,局部虽出现非矿夹层,但其一般小于夹石剔除厚度。氧化锰矿层位于碳酸锰或含锰页岩等近地表出露部位,氧化锰与原生锰矿层界线截然,界线标高受当地最低地下水面控制,一般接近0m 标高左右。

1.2 矿石类型和组分特征

贵池地区锰矿矿石类型主要分为两种。一是氧化锰矿,矿石矿物以软锰矿、硬锰矿为主,次为水锰矿,脉石矿物为石英、绢云母、粘土质等。软锰矿多呈松散土状、砂状和块状、蜂窝状,细粒、微晶结构;硬锰矿多具叠层状、肾状、皮壳状、不规则状构造,同心环带结构和隐晶结构。区内富锰矿矿石主要系该种矿石组成。二是原生碳酸锰矿,主要为含锰灰岩,为致密块状构造,具粒状、鲕状、胶状结构,矿石矿物主要为菱锰矿、锰方解石等,脉石矿物为方解石、白云石、石英及粘土矿物等,该类矿石在本区较少,其品位也较低。

2 样品采集和分析方法

本次分别对贵池牌楼、徽坑、唐田地区孤峰组含锰岩系进行了研究,在唐田地区坦埠和沙山各采集了4个和3个样品,在牌楼和徽坑系统地采集了6个和10个样品,从这23个样品中选出18个样品进行化学全分析、稀土元素和微量元素分析(表2,3,4)。

从每个样品中仔细挑选出500g 碎样,在常温下用蒸馏水清洗,然后放入烘箱在105℃温度下烘干。经颚式破碎、对辊后,根据切乔特公式$Q \geq K d^2$(其中 Q: 缩分后样品重量(kg), d: 样品最大粒径(mm),取 $K = 0.1$)。将样品混匀、缩分,保留400g;磨至40目($d = 0.42$mm)混匀、缩分,留取200g 副样;另一部分再缩分,留取100g 左右,磨至200目,烘干送安徽地质试验中心分析室分析。Mn: 称取0.1000g 矿样,加 $H_3PO_4 + H_2O_2$ 加热熔解完全后,以 $AgNO_3$ 为催化剂加 $(NH_4)_2S_2O_8$ 将锰氧化,加热煮沸除去过剩的过硫酸铵,以二苯胺磺酸钠为指示剂,以硫酸亚铁铵溶液滴定Mn,本方法可测定含量在0.01%以上的Mn。用 ICP 分析了样品的稀土元素和微量元素含量。分析结果见表2～4。其中对8个含锰灰岩样品进行了碳和氧稳定同位素分析,其分析方法为

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

100% 磷酸法。质谱计型号:MAT 251 EM。采用的国际标准: $\delta^{13}C$ 以 PDB 为标准, $\delta^{18}O$ 分别以 PDB 和 SMOW 为标准。分析绝对误差 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 均小于 ±0.2‰。测定结果见表5。

3　含锰岩系地球化学特征

3.1　常量元素特征

贵池地区含锰岩系样品中 MnO 含量为3.28% ～ 24.56% (表2)。从表2我们可以看出含锰岩系岩石样品的常量元素 TiO_2、Al_2O_3、ΣFe_2O_3、Na_2O 和 K_2O 有一个明显的变化规律: 在唐田锰矿区含量最高, 在徽坑矿区次之(约低于唐田矿区样品的3～5倍), 而在牌楼矿区不管其岩性如何(灰岩或硅质岩)其含量是最低(平均要低于唐田矿区样品的10倍) (表2)。这不仅明显地反映出样品的矿物学和岩石学特征, 而且也反映出含锰岩系的物源和沉积环境变化。含锰岩系样品中 MgO 和 P_2O_5 含量变化差异大, 无明显变化规律。而 SO_3 含量偏高(唐田矿区样品未分析)。

表 2　安徽贵池地区含锰岩系常量元素成分(%)

Table 2　Major element compositions of ore-bearing sequences in Guichi area, Anhui Province(%)

样品	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	ΣFe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	烧失	总和
徽-4	32.88	0.18	4.20	3.07	2.80	1.45	26.76	0.05	0.86	0.38	3.48	26.58	102.69
徽-5	37.65	0.14	3.03	3.64	1.76	1.30	25.57	0.05	0.49	0.30	5.03	25.17	104.13
徽-6	30.33	0.08	1.35	1.07	4.18	2.01	30.87	0.04	0.24	0.49	1.55	28.51	100.72
徽-8	39.92	0.04	1.08	1.18	3.90	3.14	24.84	0.04	0.16	0.34	1.62	24.82	101.08
徽-9	53.55	0.13	3.80	4.77	2.88	1.08	12.56	0.05	0.51	0.51	8.31	19.53	107.68
徽-10	86.23	0.11	2.55	0.57	0.03	0.17	0.23	0.04	0.36	0.03	1.08	8.97	100.36
牌-1	14.79	0.03	1.09	0.55	0.10	0.54	44.66	0.03	0.14	0.03	1.02	37.17	100.15
牌-2	84.66	0.01	0.28	0.29	0.04	0.15	7.08	0.03	0.05	0.02	0.27	6.84	99.71
牌-3	6.52	0.01	0.46	0.56	20.65	2.92	33.31	0.03	0.08	0.15	1.04	34.18	99.92
牌-4	24.54	0.04	1.83	1.53	8.87	2.51	30.07	0.03	0.26	0.77	0.15	28.98	99.58
牌-5	94.98	0.03	0.90	0.49	0.22	0.09	0.49	0.04	0.11	0.09	0.22	1.88	99.55
牌-6	5.96	0.02	0.58	0.48	4.62	1.22	46.81	0.06	0.11	0.29	0.62	38.98	99.74
唐-2	74.01	0.46	10.78	6.67	1.16	0.63	0.28	0.08	1.33	0.14		4.40	99.94
唐-3	61.49	0.56	16.11	8.39	3.28	0.79	0.32	0.11	1.50	0.22		6.94	99.71
唐-4	63.74	0.32	9.06	6.01	11.70	0.40	0.61	0.08	0.76	0.08		6.70	99.46
沙-1	81.79	0.17	4.74	3.52	4.62	0.36	0.30	0.05	0.45	0.14		3.34	99.49
沙-2	57.87	0.16	3.86	3.51	24.56	0.42	0.55	0.12	0.58	0.25		6.49	98.37
沙-3	43.57	0.24	6.69	5.34	30.52	0.18	0.13	0.04	0.19	0.30		1.22	88.42

样品	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{MnO}{TiO_2}$	$\frac{MnO}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{MgO}$	$\frac{SiO_2}{(Na_2O+K_2O)}$	$\frac{Al}{Al+Fe+Mn}$
徽-4	1.01	15.56	0.67	7.83	11.74	36.25	0.34
徽-5	0.54	12.57	0.58	12.43	21.39	69.34	0.29
徽-6	4.32	54.29	3.10	22.47	7.26	107.94	0.15
徽-8	3.66	100.00	3.61	36.96	10.24	203.67	0.13
徽-9	0.67	22.15	0.76	14.09	18.59	95.12	0.27
徽-10	0.06	0.28	0.01	33.82	2781.61	217.75	0.76
牌-1	0.20	3.13	0.09	13.57	147.90	88.04	0.56
牌-2	0.16	5.39	0.15	302.36	2064.88	1175.83	0.39
牌-3	40.81	1877.27	44.89	14.17	0.32	57.19	0.02
牌-4	6.42	233.42	4.85	13.41	2.77	83.75	0.11
牌-5	0.50	6.88	0.24	105.53	431.73	646.12	0.48
牌-6	10.65	308.00	7.97	10.28	1.29	35.69	0.07
唐-2	0.19	2.52	0.11	6.87	63.80	52.53	0.51
唐-3	0.43	5.86	0.20	3.82	18.75	38.19	0.51
唐-4	2.15	36.56	1.29	7.04	5.45	75.97	0.27
沙-1	1.45	27.18	0.97	17.26	17.70	162.60	0.30
沙-2	7.74	153.50	6.36	14.99	2.36	82.67	0.09
沙-3	6.32	127.17	4.56	6.51	1.43	190.26	0.12

注: 样品由安徽省地质测试中心分析, 分析方法为常规湿化学分析, ΣFe_2O_3 为全铁。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

总之,样品中含锰岩系常量元素含量差异较大,明显地反映出其岩石岩性特征。与围岩相比,含锰岩石的总体特征表现为Ca、Si低,Mn、Fe、P相对富集。含锰岩系岩石中TFe、P一般随Mn含量增高而降低。主要组分Mn一般浅部富,往深部一般变贫。而P一般地表含量低,下部增高而至原生矿又相对较低。锰矿石样品的Mn/Fe比值大于6.3,其中氧化锰矿石Mn/Fe比值稳定在6~8之间,而碳酸锰矿石Mn/Fe比值高达40.81。

含锰岩系Mn/Fe比值为0.5~4.3,而围岩(硅质岩、灰岩等)Mn/Fe比值一般小于0.5。锰矿石样品非常高的Mn/Fe比值反映出热液运输和成矿作用期间锰和铁的强烈分异(Glasby, 2000)。MnO/TiO$_2$比值在围岩中明显偏低(< 10),在含锰岩系岩石中为22.15~308,而在锰矿石最富集,高达1877.27(表2),这是因为岩石中的低价锰(Mn^{2+})形成了易溶而稳定的化合物转入溶液,而钛是比较稳定的元素,一般不形成可溶性化合物,因此在经过风化、搬运过程中,锰可随着海流作用带到海水中富集起来,而Ti在此过程中被遗留原地使溶液中的含量相对较低,从而使MnO/TiO$_2$比值明显增高(江纳言等, 1994)。SiO$_2$/Al$_2$O$_3$、SiO$_2$/(K$_2$O + Na$_2$O)、SiO$_2$/MgO比值(表2)可以看出含锰岩系中硅质岩多部分为热水沉积成因的,部分为生物沉积成因,结合含锰岩系岩石组合来看本区含锰岩系岩石是热水活动间歇式、多次活动的结果(张复新, 1989; 曾普胜等, 2004; 夏邦栋等, 1995)

Al$_2$O$_3$主要来自陆源物,在碳酸盐—陆源碎屑、粘土过渡沉积系列中,Al$_2$O$_3$主要代表粘土的含量,而粘土广泛分布在各种沉积环境中,所以其可作为陆源组分的代表(江纳言等, 1994)。从本区含锰岩系岩石分析结果看,MnO/Al$_2$O$_3$的相关性比较明显,3个锰矿石样品MnO/Al$_2$O$_3$值在5.8~44.9之间,含锰岩系5个样品的MnO/Al$_2$O$_3$值在1.0~4.85之间,除牌-6样品外(7.97),而围岩中MnO/Al$_2$O$_3$值< 1.0,呈现3个明显的梯度变化(表2),再结合本区含锰岩系的岩性学特征,可以认为本区含锰岩系中Mn部分来自于陆源物,经长时间的搬运后沉积,由于热水活动从而使Mn相对富集,因Al作为主要造岩元素广泛分布于粘土质等岩石中,故其富集特征不明显。

3.2 微量元素特征

贵池地区含锰岩系岩(矿)石微量元素分析结果见表3。所有样品中微量元素Ba、Rb在唐田矿区明显比徽坑和牌楼矿区富集,其中钡含量在唐田(176.7×10^{-6}~592.5×10^{-6})比徽坑(22.3×10^{-6}

表3 安徽贵池地区含锰岩系微量元素成分($\times10^{-6}$)

Table 3 Trace element compositions of ore-bearing sequences in Guichi area, Anhui Province($\times10^{-6}$)

样品	Ba	Rb	Sr	Nb	Pb	Zn	Cu	Ni	V	Cr	Co	Mo	Sr/Ba	Co/Ni
徽-4	53.9	34.6	1349.8	7.1	19	115	33.5	102.4	77.3	85.6	6.6	7.08	25.04	0.06
徽-5	41.8	22	1634.1	5.8	23.1	97.4	31.6	63.3	71.5	82.7	6.6	9.75	39.09	0.10
徽-6	33.5	8.2	1711.8	5.4	14.4	102.2	24.2	74.9	86.3	29.2	3.4	18.17	51.10	0.05
徽-8	22.3	5.3	1202.8	2.5	17.8	151.1	25.5	95.7	79.2	31.9	2.6	9.28	53.94	0.03
徽-9	41.8	27.1	563.1	8.9	18.4	247.8	37.5	222.9	173.5	87.6	13.2	41.12	13.47	0.06
徽-10	67.2	20	47	5.1	7	9.5	10.5	12.1	486.1	288.7	2.5	20.08	0.70	0.21
牌-1	5	3	1708.3	2.8	12.7	41	29.1	22.3	143.2	69.1	1.4	5.51	341.66	0.06
牌-2	15	4.3	288.1	1.7	8.1	11.4	9.3	8.8	57.4	28	1.4	5	19.21	0.16
牌-3	28.7	3	2203.9	2.5	17	82.3	20.1	128.7	103.8	35.5	1	1.19	76.79	0.01
牌-4	37.7	6.9	1949.8	3.9	19.3	133.2	27.5	84.5	104.3	37.6	1	8.99	51.72	0.01
牌-5	52.6	7.9	71.8	3	9	35.6	14.2	34.3	71.4	172.7	2.9	8.99	1.37	0.08
牌-6	29.7	3	3360.3	1	13.5	51.5	31.9	36.8	49.3	40	1.2	1.54	113.14	0.03
唐-2	422.1	80.3	125.5	12	21.8	105.3	43.4	62.2	190.1	168.3	14.1	1.99	0.30	0.23
唐-3	592.5	106.3	209.7	15	26.7	156.7	62.9	104.2	298.5	193.5	12	3.27	0.35	0.12
唐-4	339.3	56.5	340.6	8.8	13.5	437	39.8	203	349.5	114.9	1	6.47	1.00	0.00
沙-1	152.5	36.9	454.3	5.3	12.2	191.7	32.3	252.4	172.5	97	17.6	3.95	2.98	0.07
沙-2	176.7	39	1554.5	4.7	8.9	444.1	30.9	486.1	432	146.9	22.9	14.21	8.80	0.05
沙-3	412.4	57.9	1961.7	9.7	22.9	572.6	39.5	747.7	656.6	157.2	15.8	17.95	4.76	0.02
平均值	140.3	29.01	1152.1	5.8	15.85	165.9	30.21	152.4	200.1	103.7	7.067	10.25		
富集系数	0.36	0.37	2.40		1.32	1.76	0.48	1.71	1.43	0.94	0.28	7.89		
地壳平均①	390	78	480		12	94	63	89	140	110	25	1.30		

注:分析测试在安徽省地质实验中心完成,分析方法为等离子光谱。① 据黎彤,倪守斌(1990)。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

～ 67.2×10⁻⁶) 和牌楼(5.0×10⁻⁶～ 52.6×10⁻⁶) 要高10倍以上。Sr 元素常随海水盐度的变化而改变含量, 因而常作为海水含盐度的标志(范德廉等, 1994; 江纳言等, 1994)。本区的3个锰矿层样品的 Sr 异常十分明显, 一般> 1500×10⁻⁶, 其次为含锰岩系, 而围岩中则很低(表3); 锰矿层的上覆及下伏岩石的 Sr 异常值均较锰矿层低。Sr/Ba 值的变化特征基本同 Sr 异常, 锰矿层及含锰岩系样品的 Sr/Ba 值高, 一般> 4.8, 反映深水和高盐度的海相沉积环境(范德廉等, 1994; 赵振华等, 1997), 说明锰矿层及含锰岩系的 Sr 的明显富集。区域上, 牌楼和徽坑矿区样品的 Sr、Ba 及 Sr/Ba 值较唐田矿区要高, 表明牌楼和徽坑一带当时的沉积水体相对更深(江纳言等, 1994; 安徽省地质矿产局区域地质调查所, 1989)。Cu 元素含量变化不明显。V、Cr、Co 元素含量在唐田矿区要高, 而在牌楼和徽坑矿区变化大。在锰矿石样品中, Ni 相对富集, 一般大于480×10⁻⁶, 其次是含锰岩系样品, 一般 50×10⁻⁶～ 400×10⁻⁶, 而围岩则含量少, 一般小于50×10⁻⁶; Co 的变化特征总体与 Ni 近似, 但不如其明显(表3)。本区含锰岩系岩石和锰矿石样品的 Co/Ni 比值 < 1。在区域上, 相同层位的岩石的 Co/Ni 值基本近似, 说明当时的沉积水深各地基本相似, 变化不大。

从18个含锰岩系岩石样品平均含量的富集系数(样品含量/地壳丰度) 中可以看出: Sr、Pb、Zn、Ni、V、Mo 六种元素富集, 其中 Mo 最富集达7.89。亏损的元

表 4　安徽贵池地区含锰岩系稀土元素分析结果(×10⁻⁶)

Table 4　Rare-earth element analysis of ore-bearing sequences in Guichi area, Anhui Province(×10⁻⁶)

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
徽-4	18.3	28.5	4.24	15.1	2.48	0.55	3.39	0.46	2.51	0.57	1.49	0.25	1.38	0.22
徽-5	19.9	27.7	4.1	14	2.52	0.54	3.06	0.39	2.31	0.49	1.36	0.22	1.25	0.19
徽-6	19	18.5	3.43	11.2	2.52	0.55	3.01	0.38	2.39	0.5	1.44	0.21	1.23	0.18
徽-8	13.2	10	2.03	5.8	1.32	0.3	2.08	0.3	1.53	0.31	0.92	0.15	0.76	0.11
徽-9	35.3	36.6	6.28	22	5.28	1.06	5.92	0.82	4.97	1.06	2.82	0.4	2.3	0.35
徽-10	9.4	14.4	2.27	7.9	1.18	0.18	0.85	0.1	0.86	0.19	0.76	0.11	0.78	0.1
牌-1	14.1	16.5	1.69	8.4	1.3	0.28	2.18	0.3	1.3	0.29	0.93	0.18	0.75	0.1
牌-2	5.3	5.3	1.33	4.2	0.69	0.18	1.47	0.15	0.79	0.17	0.5	0.09	0.42	0.07
牌-3	13.5	9.4	1.92	6.05	1.26	0.29	2.09	0.31	1.69	0.41	0.96	0.14	1.14	0.12
牌-4	18.9	17.8	3.01	10.1	2.39	0.42	3.18	0.5	2.84	0.61	1.74	0.24	1.62	0.24
牌-5	5.1	5.3	1.04	4.1	0.95	0.19	1.21	0.12	0.91	0.2	0.56	0.1	0.55	0.08
牌-6	7.5	6	1.2	4.65	0.98	0.19	1.6	0.18	0.98	0.25	0.66	0.12	0.53	0.08
唐-2	39.2	56.4	8.79	31.7	7.29	1.46	6.56	0.82	4.5	0.89	2.34	0.34	1.78	0.28
唐-3	64.5	76.5	13.4	53.1	11.4	2.34	10.5	1.4	7.55	1.54	3.9	0.49	2.67	0.42
唐-4	40.4	44.2	8.23	31.3	7.07	1.61	6.69	0.93	5.5	1.26	3.29	0.49	2.81	0.45
沙-1	24.6	31.4	4.77	18.5	4.06	0.87	4.95	0.52	2.88	0.62	1.62	0.24	1.45	0.2
沙-2	29.4	27.6	5.01	20.9	4.15	1.09	4.68	0.64	3.83	0.83	2.01	0.32	1.76	0.28
沙-3	57.2	50.4	10.3	43.4	8.94	2.24	9.75	1.38	8.11	1.72	4.39	0.64	3.69	0.54
①	24.2	26.8	4.61	17.4	3.65	0.8	4.07	0.54	3.08	0.66	1.76	0.26	1.49	0.22
②	19	38	4.9	19	4.6	1	4.2	0.7	3.3		2		1.6	
③	16	28	4.7	21	5.3	1.4	5.9	0.9	4.9		3.1		2.7	
海水	20.8	9.64		21.10	4.32	0.823	5.20		5.61		4.94		4.66	

样品	ΣREE	LREE/HREE	δCe	δEu	Eu/Sm	Ce/La	Y/Ho	Sm/Nd
徽-4	79.44	6.74	0.77	0.58	0.222	1.56	32.28	0.164
徽-5	78.03	7.42	0.72	0.594	0.214	1.39	40.20	0.18
徽-6	64.54	5.91	0.53	0.609	0.218	0.97	44.40	0.225
徽-8	38.81	5.3	0.44	0.551	0.227	0.76	39.35	0.228
徽-9	125.16	5.71	0.55	0.577	0.201	1.04	37.92	0.24
徽-10	39.08	9.42	0.75	0.525	0.153	1.53	35.79	0.149
牌-1	48.3	7.01	0.63	0.505	0.215	1.17	31.38	0.155
牌-2	20.66	4.64	0.50	0.531	0.261	1.00	35.88	0.164
牌-3	39.28	4.73	0.40	0.543	0.23	0.70	30.00	0.208
牌-4	63.59	4.8	0.52	0.466	0.176	0.94	39.18	0.237
牌-5	20.41	4.47	0.51	0.541	0.2	1.04	41.50	0.232
牌-6	24.92	4.66	0.43	0.461	0.194	0.80	32.60	0.211
唐-2	162.32	8.27	0.71	0.633	0.2	1.44	25.02	0.23
唐-3	249.67	7.77	0.58	0.644	0.206	1.19	26.60	0.214
唐-4	154.24	6.2	0.55	0.705	0.228	1.09	30.48	0.226
沙-1	96.69	6.75	0.65	0.593	0.214	1.28	29.45	0.22
沙-2	102.57	6.15	0.48	0.753	0.263	0.94	31.57	0.199
沙-3	202.74	5.71	0.44	0.73	0.251	0.88	34.49	0.206
①	89.47	6.20	0.56	0.586	0.218			0.21
②	117				0.22			
③	123				0.26			

注: 分析测试在安徽省地质实验中心完成, 分析方法为等离子光谱。① 平均值; ② 大陆、半大陆地壳平均, 据 Ronov (1972); ③ 洋壳平均 据 Ronov et al (1974)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

素为 Cr、Ba、Rb、Cu、Co，以 Co 最甚达0.28(黎彤和倪守斌，1990)。

热水沉积岩相对富含 Cu 和 Ni，贫 Co，Co/Ni 比值< 1；含量较高的 As、Sb、Ba、B、Au、Ag，相当富 U 而贫 Th，U/Th 值> 1也是热水沉积的重要特点(夏邦栋等，1995；Bostrom et al，1979；Marchig et al，1982)。本区微量元素的组成特征反映出锰矿床的沉积作用有热水活动参与(表3)。

在含锰岩系样品中，一些微量元素(如 Sr、V、Ni、Zn 等)的含量与 Mn 成正相关(图3)，它们都是随着锰含量的增加而逐渐增高，这决定于元素本身的性质。Sr、V 元素能够分别形成稳定的氧化物或盐类，所形成的这些化合物不易分解，并出现不同程度的富集。Ni^{2+}、Zn^{2+} 与 Mn^{2+} 呈类质同像化合物(Burns et al，1983)，当这些类质同像化合物从原生带进入到氧化带时，随着氧化还原电位的升高，锰会从低价态的 Mn^{2+} 向高价态的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 转变；与此同时，Ni 和 Zn 也会受氧化环境的影响而发生改变，与 Mn 一起形成氧化物，如 $ZnMn_3O_3$、$NiMn_3O_8$ 等(Piper et al，1984；Liakopoulos et al，2001)，这些氧化物的形成有利于锰的进一步氧化富集。由此可见，随着锰元素的不断富集，Ni 和 Zn 也相应地富集(图3)。

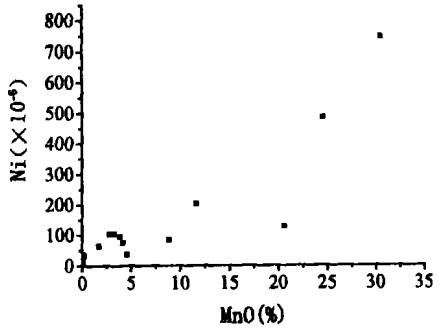

图 3 贵池地区含锰岩系样品 MnO 和 Ni 相关关系图

Fig. 3 Correlation of MnO and Ni in the Mn-bearing sequences in Guichi area

3.3 稀土元素特征

贵池地区含锰岩系各类型岩(矿)石稀土元素含量列入表4。本区样品总体表现为稀土总量较低(< 250×10^{-6})，最低仅 20.4×10^{-6}(牌-5)，其中牌楼矿区的稀土总量从 20.41×10^{-6} 到 63.59×10^{-6}，徽坑矿区为 38.81×10^{-6}～125.16×10^{-6}，而唐田矿区则为 96.69×10^{-6}～249.67×10^{-6}，但其平均值(90×10^{-6})可和大陆沉积地壳平均值(117×10^{-6}；Ronov et al，1974)对比，LREE 明显比 HREE 富集，属 LREE 富集型。唐田矿区样品在 REE、

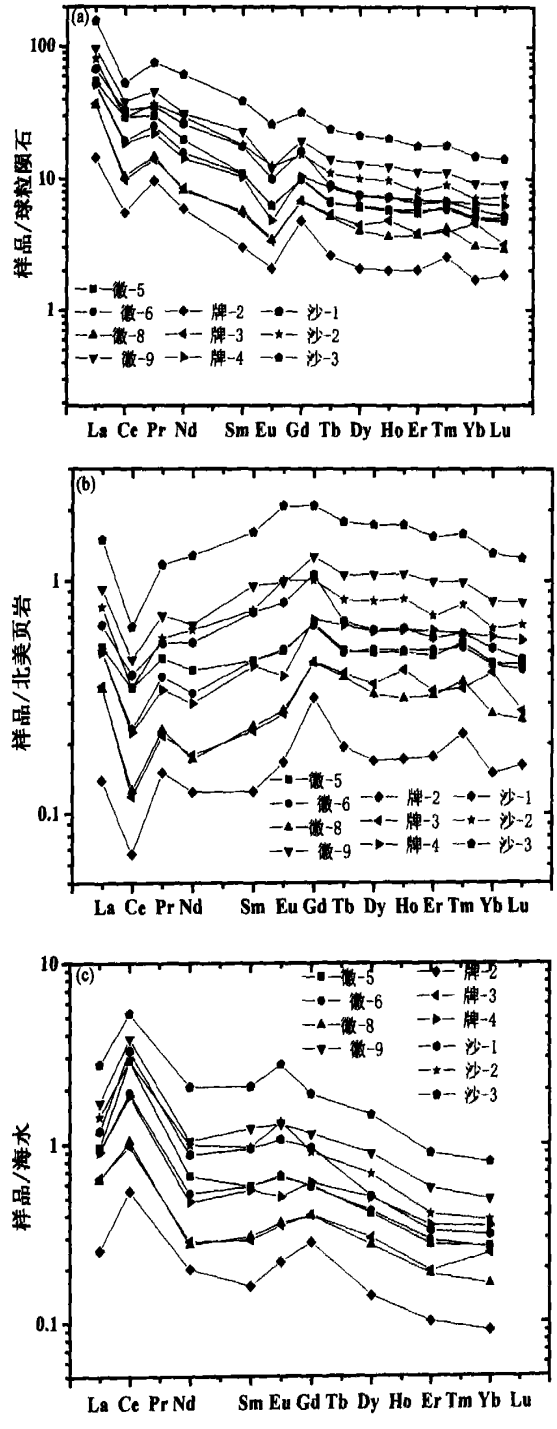

图 4 含锰岩系岩矿石稀土元素标准化分布模式曲线

Fig. 4 Normalized REE patterns of rocks and ores from ore-bearing sequences

(a)—样品/球粒陨石；(b)—样品/北美页岩；(c)—样品/海水

(a)—Sample/Chondrite；(b)—Sample/Shale Composite NA；(c)—Sample/Seawater

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

HREE、LREE 均比牌楼和徽坑矿区要高, 这是由于牌楼和徽坑矿区中碳酸盐矿物比较发育, 成矿溶液中的 CO_3^{2-} 含量高, 稀土元素可能以 $[M^{3+}(CO_3)_3]^{3-}$ 形式随溶液淋滤、迁移, 从而引起其 ΣREE 降低 (Zhong and Mucci, 1995), 但三矿区有相同的变化趋势 (表 4, 图 4)。就矿体围岩而论, 顶部围岩的 ΣREE 略高于或相似于底部围岩。对于矿石来说, 从原生矿石到氧化矿石, ΣREE 呈逐渐增大的趋势, 这说明在锰矿的氧化富集过程中, 稀土元素也趋于富集。矿体围岩 ΣREE 的变化与岩石的组成有关, 因为沉积物和沉积岩的稀土元素含量一般都能反映出其矿物含量的变化 (亨德森, 1989)。本区 ΣLREE/ΣHREE 一般在 4.5～9.4 之间 (平均值为 6.20), 其中牌楼样品在 4.50～7.01 (平均值为 5.05), 徽坑样品在 5.30～9.42 (平均值为 6.75) 而唐田样品在 5.71～8.27 (平均值为 6.81)。轻、重稀土元素的比值说明在整个锰矿床形成过程中都优先富集轻稀土元素, 特别是在锰的氧化过程中这种轻稀土元素富集趋势更明显。贵池锰矿床样品的 Y/Ho 比变化为 25.0～41.5 (平均值 32.4)。唐田矿区所有样品 (25～35) 和碳酸锰矿石样品 (30) 落在页岩、岩石圈和大多数火山岩变化范围 (25～28) 内或附近 (Mclennan, 1989)。只有一个样品 (徽-6) Y/Ho 比值 (44.4) 落在海水比值 (44～75) 范围, 另外有五个样品的 Y/Ho 比值接近于海水比值 (44～75) (表 4) (Bau et al, 1996)。

球粒陨石标准化的稀土元素分布模式图 (图 4a) 显示了重稀土亏损的特点, 均为右倾斜、中等 Eu、Ce 负异常, 在北美页岩标准化稀土元素配分模式图 (Mclennan, 1989) 中, 曲线呈基本平滑型, 中稀土略为富集, Eu 异常不明显, 具弱的 Ce 负异常, 反映弱氧化的沉积环境, 而 Gd 具中等正异常, 其指相意义目前尚不明了 (图 4b)。利用海水的标准化值进行标准化的模式曲线, 则出现明显的 Ce 正异常特征 (图 4c), 反映区内沉积物具有相似的物质来源 (Piper, 1974; Williams, 1993)。

贵池地区含锰岩系各类岩 (矿) 石的稀土元素分布模式图与现代大洋底部的深海铁锰结核和东太平洋海隆热液铁锰矿床 (Bender et al, 1971; Cronan and Hodkinson, 1994) 的稀土元素分布模式图毫无相似之处, 也与大洋玄武岩的稀土元素分布模式图毫无共同之处 (Bender et al, 1971; Fleet et al, 1976; Hein et al, 1996, 1997), 而更接近于陆壳上的条带状铁—锰化学沉积物 (Fryer, 1977)。

Shimizu 等 (1977) 认为: 热水沉积硅质岩, REE 含量低, 负 Ce 异常, δCe 平均 0.29, 重稀土富集, $(La/Yb)_N < 1$; 正常海水生物沉积硅质岩, REE 含量高, 正 Ce 异常, δCe 平均 1.2, 无重稀土富集, $(La/Yb)_N \approx 1$。本区含锰岩系稀土元素特征显示为热水与正常海水混合的沉积特征。与前人对孤峰组硅质岩研究结果一致 (曾普胜等, 2004; 夏邦栋等, 1995)。

3.4　碳、氧同位素特征

8 个含锰岩系岩 (矿) 石 (含锰灰岩和碳酸锰矿石) 的 C、O 同位素测定结果见表 5。贵池地区含锰岩系 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值和 $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ 值变化范围都不是很大 (图 5), 除两个样品分散外, 其余样品都相对集中 (Yeh et al, 1999)。所有样品 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值变化范围为 -4.1‰～5‰, 除牌-1 样品 (-4.1‰) 和徽-5 样品 (5‰) 外, 其余 6 个样品 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值总体落在海水平衡值内或略高 (海水 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值 0±2‰; Yeh, 1997)。这些相一致的值表明贵池地区含锰岩系的碳的来源主要来自于早二叠纪海水的重碳酸盐 (碳酸氢盐) (Irwin et al, 1977; Hein and Koski, 1987; Okita et al, 1988; Zeng and Liu, 1999)。其中五个样品的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 均超过了 Keith 和 Weher (1964) 所统计的海相碳酸盐变化范围的上界 (+2.11), 表明贵池地区二叠纪孤峰组含锰岩系碳酸盐中含相对丰富的 ^{13}C (江纳言等, 1994; 许卫等, 2005) 以及有大量非有机质碳的参与 (Yeh et al, 1999), 这些碳酸盐可能是从溶有非有机碳同位素海水中沉淀下来早期碳酸盐的变化产物 (Yeh, 1997; 郑永飞和陈江峰, 2000)。相比唐田和徽坑地区, 牌楼地区出现一低 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值 (-4.1‰) 表明其有一个重要的有机碳分配 (Lafaye and Weber, 2003)。剖面上, 贵池地区 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值自下而上表

表 5　安徽贵池地区含锰岩系碳、氧同位素测试结果

Table 5　Data of carbon and oxygen isotopes of ore-bearing sequences in Guichi area, Anhui Province

样品	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰)	t (℃)	MnO (%)	MnO+CaO+MgO (%)
牌-1	3.4	-8.6	22.04	62.63	0.1	45.30
牌-3	1.0	-3.4	27.40	32.68	20.65	56.88
牌-6	-4.1	-9.9	20.70	71.22	4.62	52.65
徽-4	2.8	-8.5	22.15	61.99	2.8	31.01
徽-5	5	-7.9	22.77	58.19	1.76	28.63
徽-6	2.3	-6.8	23.90	51.47	4.18	37.06
徽-8	0.6	-7.3	23.38	54.49	3.9	31.88
唐-1	2.8	-6.3	24.42	48.52	2.88	16.52

注: 由中国地质科学院矿产资源研究所测试, 测试方法为磷酸法, 测定人: 万德芳。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

现为低——高——低的变化,特征基本一致。而$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$值变化范围在-3.4‰~-9.9‰,平均值为-7.34‰,$\delta^{18}O_{SMOW}$值变化范围在20.70‰~27.40‰,平均值为23.35‰,6个含锰灰岩样品$\delta^{18}O_{SMOW}$值稳定在22‰~24‰,这些均一的氧同位素模式可能反映出它们有一个相似的海相源区,同时也反映出在沉淀和成岩作用期间这些含锰灰岩形成温度是可比较的(Pfeifer et al,1988)。这些值均略低于现代正常海相碳酸岩值($\delta^{18}O_{SMOW}$值28‰~30‰),造成这一变化的主要原因可能是碳酸盐沉淀后的重结晶、长期与大气降水来源地下水的同位素交换和其他成岩作用(白云岩化、硅化)(Öztürk and Frakes,1995;郑永飞和陈江峰,2000;江纳言等,1994)。

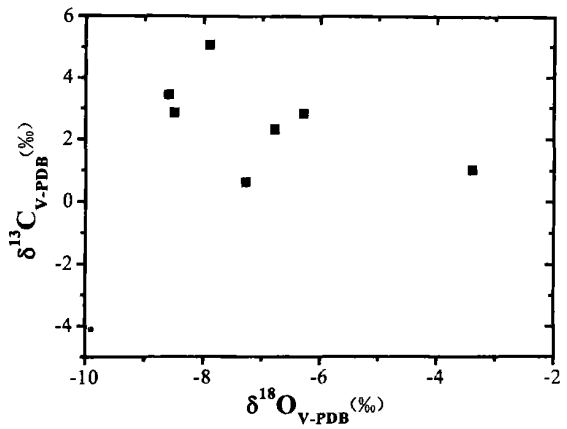

图5 含锰岩系$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$对$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$图

Fig. 5 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ vs. $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ plot for Mn-bearing sequences samples

根据氧同位素外部测温法原理,利用公式t(℃)=16.9-4.2×$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$×1000+0.13×[$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$×1000]^2(郑永飞和陈江峰,2000),计算了本区含锰岩系沉积碳酸盐岩时的古海水温度,其变化范围在49~71℃(表5)。与下扬子地区栖霞期的古温度(一般为35~40℃之间)相比较(江纳言等,1994),孤峰组含锰岩系的古温度均有明显增高,反映出本区含锰岩系存在热水沉积,这与本区存在火山岩地质情况相吻合。

4 讨论

贵池地区沉积锰矿床位于下扬子海(江纳言等,1994;安徽省地质矿产局区域地质调查所,1989)。夏邦栋等(1995)认为下扬子孤峰组的硅质岩是热水沉积,曾普胜等(2004)认为铜陵地区孤峰组的硅质岩是热水间歇式、多次活动的结果。本区含锰岩系地质地球化学特征表明当时含锰岩系的沉积有热水活动的参与,也是热水活动间歇式、多次活动的结果。热水活动对于本区锰的富集和锰矿床的形成起着至关重要的作用。

Lepland 和 Stevens(1998)指出高盐度是控制碳酸锰沉淀主要因素。因为高盐度能使锰离子以Mn-CO_3(Mn^{2+})形式沉淀,再结合其他因素(如有机物分解作用)可明显地影响碳酸锰沉淀(Nyame et al,2002)。本区含锰岩系地质地球化学特征反映出当时处于高盐度的海相沉积环境。

Dubinin 和 Volkov(1986)指出与水成的铁、锰氢氧化物有关的大部分REE有低的Ce/La比值(0.12),随着碳酸盐、生物成因的和陆源的组分的增加,Ce/La比值也相应地的增加。贵池地区含锰岩系样品Ce/La比值是从0.70到1.56变化(平均值为1.10),说明含锰岩系中锰有多种来源。Y和Ho不仅有相同的电价和相似的离子半径,而且有几乎相等的碳酸盐岩络合物稳定常数,因此在各种地质过程中它们有非常相似的地球化学行为(Nozaki et al,1997)。贵池锰矿的Y/Ho比值为25~44.40,显示出成矿物质的多源性(Hein et al,1999;Fan et al,2004)。本区含锰岩系微量元素特征也能反映含锰岩系多源性。

火山活动不仅能产生火山-沉积锰矿床(Nyame et al,2002;Liakopoulos et al,2001),而且还可提供其他类型锰矿床的物质来源(Fan et al,1999a;Levasseur et al,2004)。本区含锰岩系物源以及锰质重要来源是海底喷流作用(Corliss et al,1978;Moorby et al,1984),锰质随海底火山作用或沿同沉积断裂向海水中迁移,下扬子地区二叠纪孤峰组中泥化火山岩的发现,为海底喷流作用提供锰质来源提供了依据(夏邦栋等,1994)。本区样品中Mn和Zn、Ni正相关关系(图3)表明其有一个共同源区(Flohr and Huebner,1992),这也是一个证据。另外本区锰矿石样品非常高的Mn/Fe比值也反映出海底喷流作用特征(Eckhardt et al,1997;Glasby et al,1997;Glasby,2000)。

从唐田(东)—徽坑—牌楼(西),陆源物(Al、Ti)自东到西逐渐变低,反映出本区含锰岩系的陆源物补给从东到西也是逐渐降低的。而含锰岩系样品中MgO和P_2O_5含量变化差异大。结合样品MnO/Al_2O_3值、MgO/Al_2O_3×100值和MnO/TiO_2比值综

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合特征表明本区含锰岩系物源以及锰另一来源为陆源物质(江纳言等, 1994)。这与贵池地区锰矿石和含锰地层样品的稀土元素的特征相吻合。

Berner(1980)和Van Der Weijden(1992)认为在海相沉积物早期成岩作用中有机物的分解作用是主要动力。一些作者认为地质环境中许多矿物种形成是生物活动的结果(Lowenstan and Weiner, 1989; Mann et al, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989)。Skinner(1993)通过对几种矿物(磷灰石、铁和锰矿物)分配、排列和组成讨论, 得出生物控制它们的形成并称之为生物矿物。空间上碳酸锰聚集一般与富含有机质岩石有关(Polgari et al, 1991; Fan et al, 1992; Fan et al, 1999b, c, d, e; Okita and Shanks, 1992; Liu et al, 1996; Öztürk and Hein, 1997; Hein et al, 1999; Tang and Liu, 1999)。一些学者认为碳酸锰矿床形成与早期成岩作用有机物分解作用有关(Hein and Koski, 1987; Okita et al, 1988; Polgári et al, 1991)。Okita 等(1988)、Polgari 等(1991)以及Öztürk 和 Frakes(1995)依据$\delta^{13}C$和锰含量的负相关关系得出两者之间有成因上关系。贵池地区含锰岩系样品$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$与MnO 虽有些分散, 但仍显示出较好的负线性关系(图6)。从表2数据中也可以看出含锰灰岩的MnO 含量与SO_3含量呈反比关系, 这种现象特征与生物作用有关(范德廉等, 1994; Fan et al, 1999e; Hein et al, 1999; Tang and Liu, 1999)。热水活动有利于放射虫和海绵等生物繁殖, 从而使生物活动明显增加。这与野外调查中发现大量含锰灰岩、含锰页岩等都富含丰富的生物化石相吻合。种种这些特征表明贵池地区含锰岩系锰来源与生物作用有一定的关系。

自石炭纪末海平面上升, 至栖霞早期沉积海陆交互相的含煤陆源碎屑沉积(即梁山煤系), 栖霞期主体为台地相的碳酸盐沉积, 在茅口早期海侵扩大, 本区处于深水陆棚相—盆地相沉积环境(江纳言等, 1994; 安徽省地质矿产局区域地质调查所, 1989), 物源的供给多源化。栖霞期后, 东吴运动开始影响下扬子地区, 因为地壳上升, 下扬子地区发生了大面积海退, 海水沿江南古陆两缘向西南方向退去, 因此下扬子海变浅(江纳言等, 1994; 安徽省地质矿产局区域地质调查所, 1989)。由于海流作用, 大量的含锰物质从下扬子地区(主要为江南古陆)带到本区。逐渐地, 这些物质在热水和高盐度的沉积环境中富集起来, 以锰土层、含锰页岩和含锰灰岩形式沉积下来, 呈层状分布在硅质岩中。

5　结论

(1) 安徽贵池地区沉积锰矿床赋存于二叠纪孤峰组, 包括沉积作用形成的碳酸锰矿和经后期氧化作用形成的氧化锰矿, 二叠纪含锰岩系一般为钙、泥、硅质岩石组合, 主要处于二叠纪孤峰组下部, 自东向西钙质增加, 自西向东厚度变大。

(2) 贵池地区孤峰组含锰岩系的沉积是热水活动间歇式、多次活动的结果, 形成于高盐度的海相沉积环境。热水活动对于锰的富集和锰矿床的形成起着至关重要的作用。

(3) 本区含锰岩系岩石稀土元素属LREE 富集型。球粒陨石标准化的稀土元素分布模式图显示了重稀土亏损的特点, 均为右倾斜、中等 Eu、Ce 负异常, 在北美页岩标准化稀土元素配分模式图中, 曲线呈基本平滑型, 中稀土略为富集, Eu 异常不明显, 具弱的Ce 负异常, 反映弱氧化的沉积环境。利用海水的标准化值进行标准化的模式曲线, 则出现明显的Ce 正异常特征, 反映区内沉积物具有相似的物质来源。

(4) 稳定同位素分析表明含锰岩系的氧、碳稳定同位素具有比较大的变化范围, $\delta^{13}C$ -4.1‰～5‰, $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ -3.4～-9.9‰。碳稳定同位素特征表明贵池地区含锰岩系的碳的来源主要来自于早二叠纪海水的重碳酸盐(碳酸氢盐)。6个含锰灰岩样品$\delta^{18}O_{SMOW}$值稳定在22‰～24‰, 这些均一的氧同位素模式可能反映出它们有一个相似的海相源区。

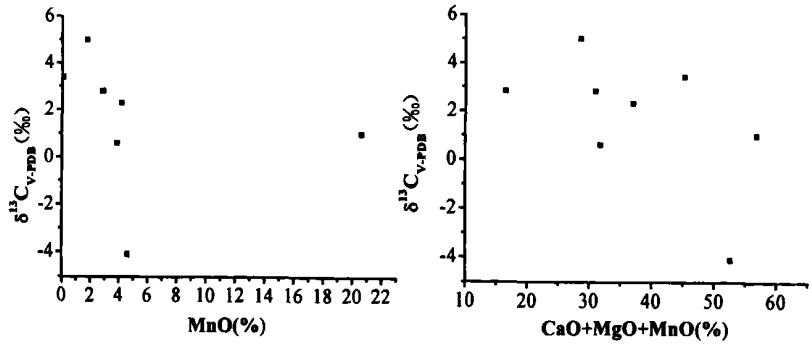

图 6　含锰岩系MnO, MnO + CaO + MgO 和$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$相关图

Fig 6　Correlation of MnO, MnO + CaO + MgO and $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ of the Mn-bearing sequences

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(5) 本区含锰岩系的成分既有热水成因的也有非热水成因的物质(陆源物或火山岩的分解物质),而锰的来源具有多种来源,主要为海底喷流作用,另一来源为陆源,另外本区锰来源及锰的富集与生物作用有一定的关系。

参 考 文 献 / References

安徽省地质矿产局区域地质调查队. 1989. 安徽省地质志(二叠纪分册). 合肥: 安徽省科学技术出版社, 1~223.

范德廉. 1994. 锰矿床地质地球化学研究. 北京: 气象出版社.

亨德森(Henderson) P. 1989. 稀土元素地球化学. 冯天等, 译. 北京: 地质出版社.

江纳言, 贾蓉芬, 王子玉, 等. 1994. 下扬子区二叠纪古地理和地球化学环境. 北京: 石油工业出版社.

黎彤, 倪守斌. 1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京: 地质出版社.

夏邦栋, 钟立荣, 方中, 吕洪波. 1994. 下扬子区早二叠世孤峰组泥化火山岩. 地质论评, 40(1): 64~73.

夏邦栋, 钟立荣. 1995. 下扬子区早二叠世孤峰组层状硅质岩成因. 地质学报, 69(2): 125~137.

许卫, 岳书仓, 杜建国, 谢建成, 孙乘云, 王有生. 2002. 安徽贵池唐田锰矿床地质特征. 地质找矿论丛, 17(4): 240~245.

许卫, 岳书仓, 杜建国, 吴礼彬, 孙乘云, 王有生, 陶启云. 2005. 安徽贵池地区二叠纪孤峰组含锰岩系稳定同位素特征. 地质通报, 24(8): 778~782.

姚敬劬, 王六明, 苏长国, 等. 1995. 扬子地台南缘及其邻区锰矿研究. 北京: 冶金工业出版社.

曾普胜, 杨竹森, 蒙义峰, 裴荣富, 侯增谦, 徐文艺, 王训诚, 田世洪. 2004. 安徽铜陵矿集区硅质岩成因及意义. 地质论评, 50(2): 153~161.

张复新. 1989. 秦岭泥盆纪中与铅锌矿化有关喷流岩的识别与找矿. 地质与勘探, (5): 11~18.

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社.

赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理. 北京: 科学出版社.

朱恺军, 姚国龙, 黄金水. 1998. 桃江锰矿锰帽形成的地球化学过程. 地质找矿论丛, 13(3): 1~7.

Bau M, Moller P and Dulski P. 1996. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. Mar. Chem., 56: 123~131.

Bender M L, Broecker W, Gornitz V, Middel U, Kay R, Sun S S and Biscaye P. 1971. Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. Earth Planet. Sci. Lett., 12: 425~433.

Berner R A. 1980. Early Diagenesis, a Theoretical Approach. Univ. Press, Princeton, N J.

Bostrom K, Rydell H, Joensuu O. 1979. Langbank: an exhalative sedimentary deposit. Econ. Geol., 74(5): 1002~1011.

Burns R G, Burns V M and Stockman H W. 1983. A review of the todorokite—buserite problem: Implications to the mineralogy of marine manganese nodule. Amer. Mineral., 68: 972~980.

Corliss J B, Lyle M, Dymond J and Crane L. 1978. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. Earth Planet. Sci. Lett., 40: 12~24.

Cronan D C and Hodkinson R A. 1994. Element to surface manganese nodules along the Aituaki—Jarvis Transect, South Pacific. Journal of the Geological Society, 151: 391~401.

Dasgupta H C, Sambasiva Rao V V and Krishna. 1999. Chemical environments of deposition of ancient iron- and manganese-rich sediments and cherts. Sedimentary Geology, 125: 83~98.

Dorr J V N. 1968. Primary manganese ores. In: Proceedings of the 23rd Congress, Sociedade Brasiliera do Geologia, 1~12.

Dubinin A V and Volkov I I. 1986. Rare earth elements in metalliferous sediments of the East Pacific Rise. Geokhimija, 5: 645~662.

Eckhardt J D, Glasby G P, Puchelt H, Berner Z. 1997. Hydrothermal manganese crusts from Enareta and Palinuro Seamounts in the Tyrrhenian Sea. Mar. Georesourc. Geotechnol., 15: 175~208.

Fan Delian, Liu Tiebing and Ye Jie. 1992. The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series. Economic Geology, 87: 1419~1429.

Fan Delian, Yang Peili. 1999a. Introduce to and classification of manganese deposits of China. Ore Geology Reviews, 15: 1~13.

Fan Delian, Yang Peiji and Wang Rao. 1999b. Characteristics and origin of the Middle Proterozoic Dongshuichang chambersite deposit, Jixian, Tianjin, China. Ore Geology Reviews, 15: 15~29.

Fan Delian, Ye Jie and Li Jiaju. 1999c. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Middle Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, Liaoning Province, China. Ore Geology Reviews, 15: 31~53.

Fan Delian, Hein J R and Ye Jie. 1999d. Ordovician reef-hosted Jiaodingshan Mn-Co deposit and Dawashan Mn deposit, Sichuan Province, China. Ore Geology Reviews, 15: 135~151.

Fan Delian, Ye Jie, Yin Leiming, Zhang Rufan. 1999e. Microbial processes in the formation of the Sinian Gaoyan manganese carbonate ore, Sichuan Province, China. Ore Gology Reviews, 15: 79~93.

Fan Delian, Zhang Tao, Ye Jie, Paava J, Kribek B, Dobes P, Varrin I and Zak K. 2004. Geochemistry and origin of tin-polymetallic sulfide deposits hosted by the Devonian black shale series near Dachang, Guangxi, China. Ore Geology Reviews, 24: 103~120.

Fleet A J, Henderson P and Kempe D R C. 1976. Rare earth element and related chemistry of some drilled southern Indian Ocean basalts and volcanogenic sediments. J. Geophys. Res., 81: 4257~4268.

Flohr M J K and Huebner J S. 1992. Mineralogy and geochemistry of two metamorphosed sedimentary manganese deposits, Sierra Nevada, California, U.S.A. Lithos, 29: 57~85.

Frakes L A and Bolton B R. 1984. Origin of manganese giants: sea-level change and anoxic-oxic history. Geology, 12: 83~86.

Fryer B J. 1977. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 361~367.

Glasby G P. 2000. Manganese: predominant role of nodules and crust. In: Schulz H D, Zabel M, eds. Marine Geochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 335~372.

Glasby G P, Stüben D, Stoffers P, Garbeschönberg C D. 1997. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot. Geochim. Cosmochim. Acta, 61: 4583~4597.

Hein J R and Koski R A. 1987. Bacterially mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan Complex, California Coast Range. Geology, 15: 722~726.

Hein B J. 1996. Hydrothermal mineralization along submarine rife zones, Hawaii. Mar. Georesourc. Geotechnol., 14: 177~203.

Hein J R, Koschinsky A, Halbach P, Manheim F T, Bau M, Kang J K, Lubick N. 1997. Iron and manganese oxide mineralization in

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

the Pacific. In: Nicholson K, Hein JR, Bühn B, Dasgupta S, eds. Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. The Geological Society Special Publication 119, London, 123～138.

Hein James R, Fan Delian, Ye Jie, Liu Tiebing and Yeh Hsuehwen. 1999. Composition and origin of Early Cambrian Tiantaishan phosphorite-Mn carbonate ores, Shaanxi Province, China. Ore Geology Reviews, 15: 95～134.

Irwin H, Curtis C and Coleman M. 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature, 269: 209～213.

Keith M L and Weber J N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 28: 1787～1816.

Lafaye F G and Weber F. 2003. Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. Precambrian Research, 20: 81～100.

Lepland A, Stevens R L. 1998. Manganese authigenesis in the Landsort Deep, Baltic Sea. Mar. Geol., 151: 1～25.

Levasseur S, Frank M, Hein J R and Halliday A N. 2004. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry? Earth and Planetary Science Letters, 224: 91～105.

Liakopoulos A, Glasby G P, Papavassiliou C T and Boulegue J. 2001. Nature and origin of the Vani manganese deposit, Misos, Greece: an overview. Ore Geology Reviews, 18: 181～209.

Liu Hongjun and Xue Youzhi. 1999. Sedimentology of Triassic Dounan-type manganese deposits, western margin, Yangtze Platform, China. Ore Geology Reviews, 15: 165～176.

Liu T, Fan D and Ye J. 1996. Origin of the black shale-hosted Chadian phosphorus-manganese deposit, Shaanxi Province, China. Economic Geology, 91: 48～54.

Lowenstan H A, Weiner S. 1989. On Biomineralization. New York: Oxford Univ. Press.

Mann S, Webb J, Williams R J P. 1989. Biomineralization: Chemical and Biochemical Perspectives. VCH Verlagspesellschaft, Weinheim, Germany.

Marchig V, Gundlach H, Moller P, et al. 1982. Some geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. Marine Geology, 50(3): 241～256.

McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A, eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 21, Washington DC, 168～200.

Moorby S A, Cronan D S and Glasby G P. 1984. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the SW Pacific island arc. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 433～441.

Nozaki Y, Zhang J and Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. Earth and Planetary Science Letters, 148: 329～340.

Nyame F K, Beukes N J, Kase K and Yamamoto M. 2002. Compositional variations in manganese carbonate micronodules from the Lower Proterozoic Nsuta deposit, Ghana: product of authigenic precipitation or post-formational diagenesis? Sedimentary Geology, 154: 159～175.

Okita P M, Maynard J B, Spiker E C and Force E R. 1988. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform Mn carbonate ore. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 2679～2685.

Okita P M and Shanks W C. 1992(III). Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: examples from Molango, Mexico, and Tao Jiang, China. Chemical Geology, 99: 139～164.

Öztürk H and Frakes L A. 1995. Sedimentation and diagenesis of an Oligocene manganese deposit in a shallow subbasin of the Paratethys: Thrace Basin, Turkey. Ore Geology Reviews, 10: 117～132.

Öztürk H and Hein J R. 1997. Mineralogy and stable isotopes of black shale-hosted manganese ores, southwestern Taurides, Turkey. Economic Geology, 92: 733～744.

Pfeifer H R, Oberänsli H and Epprecht W. 1988. Geochemical evidence for a synsedimentary hydrothermal origin of Jurassic iron-manganese deposits at Gonzen (Sargans, Helvetic Alps, Switzerland). Marine Geology, 84: 257～272.

Piper D Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. Chem. Geol., 14: 285～301.

Piper D Z, Basler J R and Bischoff J L. 1984. Oxidation state of marine manganese nodules. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 2347～2355.

Polgári M, Okita P M and Hein J R. 1991. Stable isotope evidence for the origin of the Urkút manganese ore deposit, Hungary. J. Sediment. Petrol., 61: 384～393.

Prosser D J, Daws J A, Fallick A E, et al. 1993. Geochemistry and diagenesis of strataboud calcite cement layers within the Rannoch Formation of the Brent Group, Murchison Field, North Viking Graben (northern North Sea). Sedimentary Geology, 87: 139～164.

Rakhmanov V P and Tchaikovsky V K. 1972. Genetic types of sedimentary manganese formations. Acta Mineral. Petrogr. Szeged, 20: 313～323.

Ronov A B. 1972. Evolution of rock composition and Geochemical processes in the sedimentary shell of the Earth. Sedimentology, 19: 157～172.

Ronov A B, Balashov Yu A, Girin Yu P. 1974. Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shell and in the crust of the Earth. Sedimentology, 21: 173～193.

Roy S. 1981. Manganese Deposits. London: Academic Press, 1～451.

Roy S. 1992. Environments and processes of manganese deposition. Econ. Geol., 87: 1218～1236.

Roy S. 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. In: Nicholson K, Hein J R, Bühn B, Dasgupta S, eds. Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society Special Publication 119, London, 5～27.

Shimizu H, Masuda A. 1977. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. Nature, 266: 346～346.

Simkiss K, Wilbur K M. 1989. Biomineralization: Cell Biology and Mineral Deposition. San Diego: Academic Press, A.

Skinner H C W. 1993. A review of apatites, iron and manganese minerals and their roles as indicators of biological activity in black shales. Precamb. Res., 61: 209～229.

Tang Shiyu and Liu Tiebing. 1999. Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China. Ore Geology Reviews, 15: 71～78.

Van Der Weijden C H. 1992. Early diagenesis and marine pore water. In: Wolf K H, Chilingarian G V, eds. Diagenesis III, Developments in Sedimentology 47. Amsterdam: Elsevier, 13～134.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Varentsov IM, Rakhmanov V P. 1980. Manganese deposits of the USSR (a review). In: Varentsov IM, Grasselly Gy, eds. Geology and Geochemistry of Manganese, v. 2. E. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 319~402.

Williams T M. 1993. Rare earth elements in rift-hosted ferromanganese nodule, Malawi, Central Africa. J. Afr. Earth Sci., 16: 513~517.

Yeh H W. 1997. Stable isotope study of insular phosphorite deposits: preliminary C- and O-isotope results on the deposit of the Lau Group, Fiji. "J. Geol. Soc. China", 40: 401~414.

Yeh Hsuchwen, Hein J R, Jie Ye, Delian Fan. 1999. Stable isotope, chemical, and mineral compositions of the Middle Proterozoic Lijiaying Mn deposit, Shaanxi Province, China. Ore Geology Reviews, 15: 1555~69.

Zeng Youyin and Liu Tiebing. 1999. Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit, Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. Ore Geology Reviews, 15: 153~163.

Zhong S and Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solution at 25℃ and 1atm, and high dissolved REE concentrations. Geochim. Cosmochim. Acta, 59(3): 443~453.

The Geological and Geochemical Characteristics of Manganese-bearing Sequences of Guichi, Anhui Province, East China

XIE Jiancheng[1)], DU Jianguo[2)], XU Wei[2)], YANG Xiaoyong[1)]

1) *Key Laboratory of Crust—Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences; School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei,* 230026

2) *Anhui Academy of Geological Survey, Hefei,* 230001

Abstract

The sedimentary manganese deposit located in Gufeng Formation of Permian in Guichi area, Anhui Province, including carbonate-manganese ores formed by sedimentation and oxidant-mangnaese ores formed by later oxidation. The manganese-bearing sequence of Permian is commonly calcareous, argillaceous, siliceous-rock assemblages, mostly located in the lower part of the Permian Gufeng Formation, increased about calcareous from east to west, lessened in thickness from west to east. The major element contents of bearing-manganese sequence varies greatly, its characteristics is low concentration of Ca, Si, and relatively enrichment in Mn, Fe, P. The trace element's characteristics of manganese-bearing sequence make clear that the manganese-bearing sequence and ore body's materials are multi-sourced. Sr anomaly, Sr/Ba and Co/Ni values suggest that the manganese-bearing sequence was deposited from high-salinity environment of marine. The characteristics of rare earth elements of the manganese-bearing sequence is LREE enrichment. Seawater-normalized REE patterns of the manganese-bearing sequence have distinct positive Ce anomalies, indicating similar source of sediment in the area. The analyses of stable isotope indicate that there exist a wider range of $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ and $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ in ore-bearing formation, with the values of $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ (-4.1‰~5‰) and $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ (-3.4‰~-9.9‰). The carbon isotopic data of the Mn carbonate ore and Mn-bearing limestones show that sources of carbon primarily come from seawater bicarbonate. Six Mn-bearing limestone samples yielded $\delta^{18}O_{SMOW}$ values ranging from 22‰ to 24‰, the homogeneous oxygen isotope pattern for Mn-bearing limestones seems to indicate a similar marine source. The palaeotemperature has usually higher than normal, about 49~71℃. The analyses of synthesizing geochemical parameter characteristics indicate that deposition of the manganese-bearing sequences was the consequence of episodic, multi-cycle activities of hydrothermal solution. The material sources of Mn-bearing sequence and manganese have been both hydrothermal genesis and non-hydrothermal genesis. Analysis of sedimentary features and geohistoric evolvement reveals the maximum transgression of Qixia Period, ore district was then in deep shelf-basin sedimentary setting and the Mn-bearing sequence was deposited.

Key words: Manganese ore; manganese-bearing sequence; geochemistry; Guichi area; Anhui province

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net