

文章编号: 0258-7106(2013)03-0457-10

古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式* ——以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例

周琦¹ 杜远生² 覃英³

(1 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵州 贵阳 550003; 2 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074;
3 贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队, 贵州 铜仁 554300)

摘要 黔湘渝毗邻区“大塘坡式”锰矿床形成于南华纪裂谷盆地中, 矿床主要分布于裂谷盆地中的次级断陷沉积盆地中心, 受古断裂控制。矿物成分主要是菱锰矿和钙菱锰矿, 具有低 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-7\text{‰} \sim -10\text{‰}$)、高 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($+40\text{‰} \sim +63\text{‰}$) 的特征。含锰岩系中, 碳质页岩的 Mn/Cr 比值在 40 左右。结合菱锰矿体及相邻岩层中普遍发育由古天然气渗漏沉积形成的气泡状构造、底辟构造、渗流管构造、帐篷构造、泥火山构造及相关的软沉积变形纹理等特征, 提出该地区南华纪“大塘坡式”锰矿床是古天然气渗漏沉积成矿成因, 并建立了古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式。

关键词 地质学; 锰矿床; 天然气渗漏沉积; 成矿模式; 南华纪; 黔湘渝

中图分类号: P618.32

文献标志码: A

Ancient natural gas seepage sedimentary-type manganese metallogenic system and ore-forming model: A case study of ‘Datangpo type’ manganese deposits formed in rift basin of Nanhua Period along Guizhou-Hunan-Chongqing border area

ZHOU Qi¹, DU YuanSheng² and QIN Ying³

(1 Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development, Guiyang 550003, Guizhou, China; 2 Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 3 No. 103 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract

The ‘Datangpo type’ manganese deposits were formed in the rift basin in Nanhua Period along the Guizhou-Hunan-Chongqing border area. This type of ore deposits is controlled by the ancient fault and is mainly distributed at the center of the sedimentary basin of the secondary fault depression in the rift basin. The mineral composition mainly consists of reddingite and calcium reddingite, characterized by low $\delta^{13}\text{C}$ (-7‰ to -10‰) and high $\delta^{34}\text{S}$ ($+40\text{‰}$ to $+63\text{‰}$). The Mn/Cr ratios of carbonaceous shale that contains manganese are close to 40. Abundant structures are observed in reddingite, and such characteristics as soft-sedimentary deformation formed by natural gas seepage, diapir structure, bubble-shaped structure, hole structure, leaky pipe structure

* 本文得到中国地质调查局成都地质调查中心项目“黔东地区大塘坡期锰矿成矿地质背景综合研究”(编号: 基[2011]D1-02)中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室开放基金研究项目“黔东古天然气渗漏沉积型锰矿(大塘坡式)黄铁矿地球化学特征研究”(编号: 201207)和贵州省2011年度公益性、基础性地质基金项目“贵州区域构造与重要矿产成矿区带研究”的联合资助

第一作者简介 周琦, 男, 1964年生, 研究员, 主要从事矿床学与成矿预测研究。Email: 103zq@sohu.com

收稿日期 2012-09-28; 改回日期 2013-02-09。秦思婷编辑。

and salse structure are well developed. The above evidence further proves that the 'Datangpo type' manganese deposits were formed by large-scale mineralization caused by the ancient natural gas seepage system. The homologous ore-forming model was built, in which the facies were divided into central facies, transitional facies and edge facies.

Key Words: geology, manganese deposit, seep of natural gas, ore-forming model, Nanhua Period, Guizhou-Hunan-Chongqing border area

黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿床产于南华系下统大塘坡组第一段,即黑色含锰岩系下部,一般认为是正常的海相沉积型碳酸锰矿(刘巽锋,1983)。上世纪50年代末由贵州省地质局103地质大队发现,现已成为中国最重要、资源潜力最大的锰矿床类型。近年来,笔者在锰矿体及相邻的上、下地层中发现了大量的古天然气渗漏构造,结合现代冷泉(即海底天然气渗漏)、冷泉碳酸盐岩研究新进展(陈多福等,2002)和“大塘坡式”锰矿床中菱锰矿、白云岩透镜体的碳、硫同位素地球化学特征研究,提出该类型锰矿的形成与古天然气渗漏成因有关,并发现了目前最古老的冷泉碳酸盐岩(周琦等,2007a),认为菱锰矿体是南华裂谷盆地形成过程中,在一系列次级拉张、断陷盆地中发生古天然气渗漏沉积的产物,具有十分鲜明的成矿特色(周琦等,2007a;2012)。在实践、认识、再实践的基础上,本文运用成矿系统(翟裕生等,2010)和区域成矿(陈毓川,2007;毛景文等,1999)理论,探索建立古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式。

1 大地构造背景

黔湘渝毗邻区主要位于华南板块中扬子地块与华夏地块之间的江南造山带西南段(杨坤关等,2012;舒良树,2012)(图1)。中-新元古代之间的格林威尔造山运动使华夏地块与扬子地块相连形成统一的华南地块且与东冈瓦纳古陆相连,导致Rodinia超大陆形成。新元古代Rodinia超大陆开始裂解,产生较强烈的岩浆活动(郑永飞,2003),使华南地块与其余的Rodinia超大陆分离(Li et al.,1999;朱介寿等,2005),华夏地块与扬子地块之间南华裂谷作用开始(王剑等,2001)。裂陷中心被认为位于现今桂东-湘东-赣中-浙西一带,加里东造山运动导致南华裂谷盆地最终关闭(王剑,2000)。

新元古代初期,由于南华裂谷盆地拉张作用,导致地处裂谷盆地中黔湘渝毗邻地区形成一系列的次

级断陷盆地(侯宗林等,1996)。研究区内的南华纪“大塘坡式”锰矿床是在南华裂谷盆地形成过程中,在一系列次级拉张、断陷小盆地中发生的古天然气渗漏事件的沉积产物(周琦,2008),时间约在662~667 Ma(尹崇玉等,2006)。因此,锰矿床在空间分布上,明显受古断裂的控制(刘巽锋等,1989;周琦等,2002,2007a,2012)(图1)。

2 矿床地质特征

2.1 地层及含锰岩系

研究区南华系自下而上依次为下统两界河组、铁丝坳组、大塘坡组和上统南沱组(贵州省地质矿产局,1987)。两界河组和铁丝坳组含砾砂岩相当于Sturtian冰期的冰海沉积,南沱组含砾砂岩相当于Marinoan冰期沉积。大塘坡组则为上述2个冰期之间的间冰期沉积。

以松桃大塘坡地层剖面为例。两界河组主要为浅灰绿色厚层砂砾质黏土岩、含砾砂岩和长石岩屑砂岩等,底部偶夹白云岩透镜体。厚度横向变化很大,最厚可达388.9 m。与下伏的青白口系板溪群紫红色粉砂质板岩呈不整合接触。铁丝坳组主要为含砾砂岩、含砾层纹状黏土岩(见“落石”)、粉砂质黏土岩、长石岩屑杂砂岩等,富含星点状黄铁矿,厚度为23.15 m。大塘坡组分为2段,第一段为黑色含锰岩系,主要为黑色碳质页岩,常夹黑色碳质菱锰矿、白云岩、凝灰岩透镜体等,富含星点状黄铁矿,厚度10~30 m。区域上该段地层厚度变化大,常侧向尖灭。第二段主要为灰绿色层纹状粉砂质黏土岩,厚度577.18 m。南沱组为冰碛砾岩,局部夹白云岩透镜体,区域上该组厚度变化较大(王砚耕等,1985;刘巽锋等,1989)。

火山凝灰物质(如凝灰岩、凝灰质砂岩)在区内的“含锰岩系”中普遍存在,呈透镜状分布。主要分布在菱锰矿体底板,即“含锰岩系”底部,向上则明显减少,并逐渐消失(杨绍祥等,2006)。

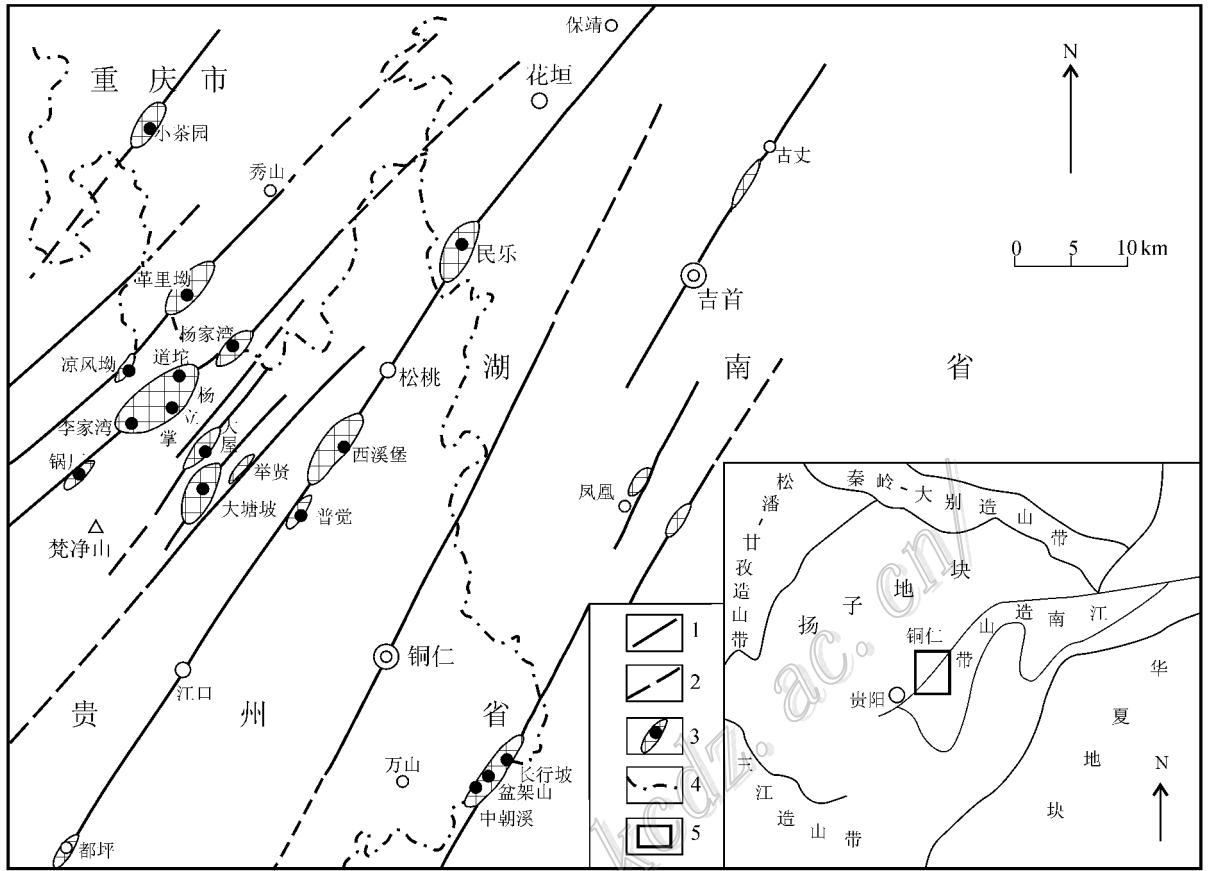


图 1 黔湘渝毗邻区“大塘坡式”锰矿床分布与古构造关系示意图

1—实测古断裂；2—推测古断裂；3—锰矿床位置及断陷沉积盆地；4—省界；5—研究区范围

Fig. 1 Sketch map showing distribution of 'Datangpo type' manganese deposits in relation to ancient structures
1—Measured ancient fracture ; 2—Inferred ancient fracture ; 3—Locations of manganese deposits and fault depression sedimentary basin ; 4—Provincial boundaries ; 5—Limits of the study area

2.2 矿体产状与成分特征

2.2.1 矿体特征

空间上锰矿体多呈层状、似层状产出，如贵州松桃杨立掌、道坨、西溪堡、杨家湾、万山下溪和湖南花垣民乐、秀山革里坳等锰矿床。矿体长一般 3000~5000 m，最长可大于 8000 m；宽 1000~3000 m；厚一般为 0.7~5.0 m，最厚可达 12.5 m。矿体与上、下围岩黑色碳质页岩产状一致。同时，区内也见透镜状锰矿体产出，主要分布在松桃大塘坡、秀山小茶园锰矿床，花垣民乐锰矿床也有少量分布。其中，以松桃大塘坡锰矿床最为典型，俗称“锰枕”（周琦，1989）。透镜状锰矿体厚度一般为 0.5~4.0 m，长度几 m 至几十 m 不等，最长约 60 m，是被稍晚期次、强度较大的古天然气渗漏、喷发，刺穿尚未固结的层状、似层状菱锰矿体，导致下伏同样未固结的碳质页岩发生软沉积变形。发生软沉积变形的碳质页岩纹理与菱锰矿矿体层理近于直交、穿过菱锰矿体后又对其进行包卷的特殊地质现象（图 2I），并使透镜状菱锰矿体两端普遍上翘（图 2L）。透镜状锰矿体是古天然气渗漏沉积成矿系统中心相的主要标志之一。过渡相和边缘相则以层状、似层状锰矿体为特征。

岩发生软沉积变形。发生软沉积变形的碳质页岩纹理与菱锰矿矿体层理近于直交、穿过菱锰矿体后又对其进行包卷的特殊地质现象（图 2I），并使透镜状菱锰矿体两端普遍上翘（图 2L）。透镜状锰矿体是古天然气渗漏沉积成矿系统中心相的主要标志之一。过渡相和边缘相则以层状、似层状锰矿体为特征。

一般中心相均有上、下两层菱锰矿矿体分布，甚至可达 3~4 层。上、下菱锰矿层之间，一般以一层 0.05~0.10 m 厚的透镜状凝灰质粉砂岩为界。过渡相和边缘相带的菱锰矿矿体则逐渐变为一层，少见透镜状凝灰质粉砂岩分布。

2.2.2 矿物成分特征

矿物组分相对简单，主要由菱锰矿、钙菱锰矿、镁钙菱锰矿、硫锰矿及少量锰白云石、锰方解石、火

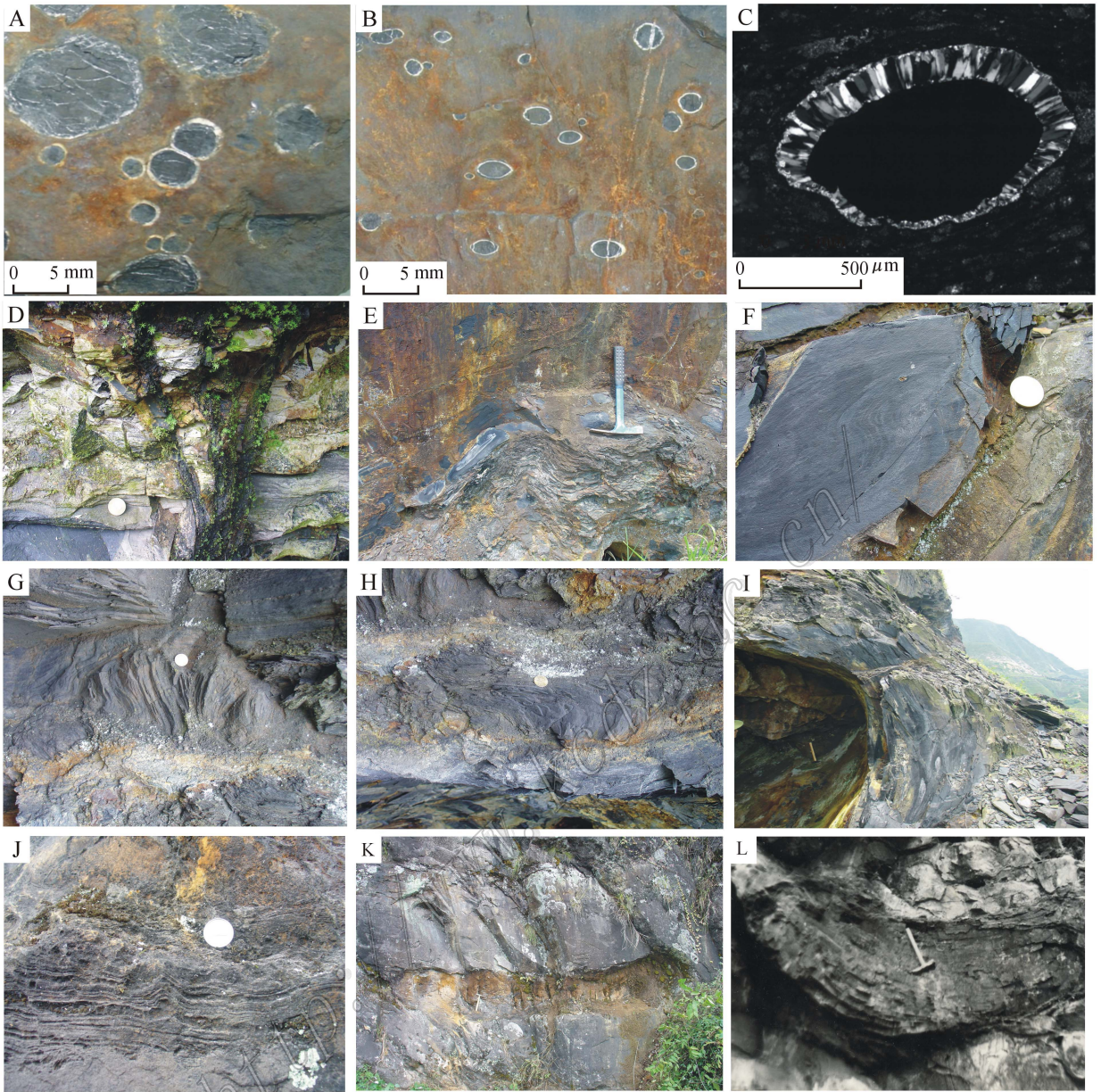


图2 松桃大塘坡地区大塘坡组、两界河组中古天然气渗漏构造照片

A、B. 气泡状构造菱锰矿矿石, 气孔中充填物为沥青, A为顶面形态(圆状), B为剖面形态(压扁状); C. 气泡状构造显微照片(沥青核四周为棒状结构的玉髓); D. 含锰岩系中的渗漏管构造; E. 含锰岩系中的底辟构造; F. 底辟构造E左侧的“S”形软沉积变形纹理; G. 莲花状底辟构造及“S”形软沉积变形纹理; H. 平卧褶曲状变形纹理; I. 穿层变形纹理, 切穿菱锰矿矿体(左侧)并对其包卷(平面上则为泥火山); J. 两界河组白云岩透镜体中的帐篷构造; K. 两界河组中的白云岩透镜体; L. 透镜状菱锰矿矿体(两端上翘并被穿层的软沉积变形纹理切穿、包卷)

Fig. 2 Photograph of ancient gas seepage of Liangjiehe and Datangpo Formation in Datangpo, Songtao

A、B. Rhodochrosite minerals with bubble structure, the material filled in the hole is pitch. A refers to the shape of top surface (circle shape), B refers to the shape of profile (tabular shape); C. Microphotos with bubble structure (the core of pitch is surrounded by chalcedony with pectinate structure); D. Seepage pipe structure in a series of strata with manganese; E. Diapir structure in a series of strata with manganese; F. S-shaped soft sedimentary deformation texture on the left of diapir structure; G. Lotus shaped diapir structure and S-shaped soft sedimentary deformation texture; H. Recumbent fold shaped deformation texture; I. Cross layer deformation texture, crossing and rolling the rhodochrosite deposit (left part); J. Tent structure in lenses produced in tremelite of Liangjiehe Group; K. Lenses produced in tremelite of Liangjiehe Group; L. Lenticular rhodochrosite ore body (two ends up and crossed by the soft sedimentary deformation texture of the cross layer, wrapping)

山凝灰物质等组成,含少量黏土矿物、有机碳及草莓状黄铁矿、石英、磷灰石、重晶石、绿泥石等自生矿物。从中心相到边缘相具有由菱锰矿-钙菱锰矿-锰方解石-锰白云石变化的规律。

矿石中 $w(\text{Mn})$ 一般为 10%~28%。气泡状构造菱锰矿石 $w(\text{Mn})$ 最高,一般为 26%~30%;块状构造菱锰矿石 $w(\text{Mn})$ 略低,一般为 20%~24%;条带状构造菱锰矿石 $w(\text{Mn})$ 最低,一般为 10%~18%。“大塘坡式”锰矿一般均具有低 Fe、高 P 的特点, $w(\text{Fe})$ 一般为 2%~7%, $w(\text{P})$ 一般为 0.04%~0.28%。 $w(\text{SiO}_2)$ 变化较大,一般为 3.34%~17.6%。气泡状矿石的 SiO_2 含量最低,条带状矿石的 SiO_2 含量最高,块状矿石的 SiO_2 含量介于二者之间。

2.2.3 结构构造特征

矿石结构主要为显微隐晶结构、泥晶结构、粉晶结构。矿石构造主要有块状构造、条带状构造和被沥青充填的气泡状构造(俗称“鱼眼构造”(图 2A、B、C)等。

气泡状构造锰矿石仅分布在古天然气渗漏口附近,是古天然气渗漏沉积成矿系统中心相的主要标志之一,且位于下层矿体的中下部。块状构造锰矿石主要分布在中心相以及边缘相区。条带状构造锰矿石主要分布在过渡相和边缘相区,并以边缘相为主。下层主要为块状构造锰矿石及气泡状构造锰矿石,条带状构造锰矿石较少;上层则主要为条带状构造锰矿石。

2.3 古天然气渗漏沉积构造

2007 年,笔者在贵州松桃大塘坡锰矿区首先发现了与现代甲烷渗漏十分相似的一系列典型的古天然气渗漏沉积构造(周琦等,2007b)。如被沥青充填的气泡状构造(图 2A、B、C)、底辟构造(图 2E、G)、渗漏管构造(图 2D)、泥火山构造(图 2I)和软沉积变形纹理(图 2F、G、H、I)等。渗漏沉积构造是古天然气渗漏系统中心相区的典型构造。

被沥青充填的气泡状构造 被沥青充填的气泡在菱锰矿层顶面和底面上呈圆状(图 2A),直径为 1~12 mm。在剖面上,则多呈压扁状(图 2B),长轴方向均平行于层理方向,短轴方向则垂直于层理方向。镜下气泡壁为栉状结构的玉髓(图 2C),壁厚 0.1~0.5 mm。气泡均被沥青充填。菱锰矿体中气泡的含量一般为 5%~10%,局部可达 25%~30%。该构造在松桃大塘坡锰矿区的铁矿坪、吊水洞和中山

等矿段的下层菱锰矿体中普遍存在。在湖南花垣民乐、重庆秀山小茶园和新发现的松桃道坨隐伏超大型锰矿床的中心相区(如 ZK310 孔)均有发现。

底辟构造 松桃大塘坡矿区铁矿坪、吊水洞等矿段的含锰岩系,特别是矿体顶部含黏土质较高、塑性较强的条带状、层纹状菱锰矿体及含锰碳质页岩中普遍分布。底辟构造总体表现为向上凸出,但尚未完全刺穿上覆岩层。其轴部因变形强烈,导致破碎和角砾化(图 2E)。左侧的“S”形变形纹理(图 2F)和右侧的“Z”形变形纹理,指示该褶曲是在由下向上、垂直方向的应力作用下形成的,即具典型的横弯褶皱作用特征。在铁矿坪,还出现了十分罕见的莲花状底辟构造及配套的“S”形软沉积变形纹理(图 2G),一般宽 0.3~1.6 m,高 0.2~1.0 m,最小的可在手标本上显示。

渗漏管构造、泥火山构造 渗漏管构造以刺穿上覆沉积层为特征。刺穿上覆沉积层后,平面上表现为泥火山构造(渗漏管实则为泥火山颈)。渗漏管构造上部表现为两侧对称弧形上凸、发散的特殊形态,并与上覆沉积层层理相切,其下与细长的渗漏管相连接(图 2D)。渗漏管中的充填物为下伏含碳质的菱锰矿物质,一般宽 1~10 cm,高 10~50 cm,垂直层理呈细而长分布。仅在古天然气渗漏系统内中心相区透镜状菱锰矿矿体(如大塘坡、花垣民乐、秀山小茶园等)中形成,因菱锰矿体形成后,且尚未固结时,被稍晚期次的、强度较大的古天然气渗漏、逸出而刺穿早期菱锰矿沉积层,形成两端上翘并被穿层的软沉积变形纹理切穿、包卷的透镜状菱锰矿矿体(图 2I、L)。

软沉积变形纹理 松桃大塘坡地区含锰岩系中与古天然气渗漏有关的软沉积变形纹理非常发育,具体可分为“S”形(图 2F)、莲花状(图 2G)、平卧状(图 2H)和穿层状(图 2I)等。其与底辟构造、渗漏管构造等均是古天然气由下向上渗漏、逸出的过程中,同一力学系统中不同位置和介质中的受力表现,可相互配套。在下伏的两界河组中白云岩透镜体中也发育与菱锰矿体中类似的帐篷构造和软沉积变形纹理等(图 2J、K)。

一些学者在研究该类型锰矿床成因时,没有注意到区内菱锰矿、白云岩透镜体中以及含锰岩系中大量的古天然气渗漏沉积构造的存在,而得出正常海相沉积型锰矿的结论。

3 地球化学特征

3.1 碳同位素负偏

“大塘坡式”锰矿床中的菱锰矿及含锰岩系中白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均存在负偏现象(王砚耕等, 1985; 刘巽锋等, 1989; 周琦等, 2007a; 2007c; 2012)。菱锰矿 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 -8.14% ~ -10.38% 之间(测试单位: 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室), 在古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统的不同相带, 其菱锰矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏程度也有一定差异。中心相 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏程度最大, 一般为 -10% 左右(如松桃大塘坡、花垣民乐等锰矿床)。过渡相其次, $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 -8% ~ -9% (如松桃杨立掌、西溪堡等锰矿床)。边缘相 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏程度最小, 一般为 -7% ~ -8% (如松桃西溪堡锰矿床外围、铜仁长行坡锰矿床等)。按矿石类型, 则气泡状菱锰矿石 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏程度最大, $\delta^{13}\text{C}$ 值略低于 -10% ; 其次为块状菱锰矿石, 而条带状菱锰矿石碳同位素负偏程度略低。

“含锰岩系”中白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值同样存在负偏现象, 一般为 -8.19% ~ -12.98% , 负偏程度与菱锰矿体一致。下伏的两界河组白云岩透镜体 $\delta^{13}\text{C}$ 值也存在负偏现象, 但负偏程度相对较小, $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 -2.19% ~ -2.86% , 变幅较小(周琦等, 2007a; 2007c; 2012)。

此外, 菱锰矿石与白云岩的氧同位素也为负值, $\delta^{18}\text{O}$ 值一般为 -4.72% ~ -15.32% 。总体上看, 菱锰矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较白云岩偏负, 多小于 -8% (周琦等, 2007c; 2012)。

3.2 异常高的硫同位素值

“大塘坡式”锰矿的硫同位素均具有异常高的正值(王砚耕等, 1985; 刘巽锋等, 1989; 李任伟等, 1996), 远高于一般海洋硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值。菱锰矿以及碳质页岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般大于 $+40\%$, 甚至可达 $+60\%$, 可能是元古宙以来所记录到的全球 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高的正值, 反映了一种非正常、高度封闭的形成环境(李任伟等, 1996)。

分析研究区内锰矿床已有的大量黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值(王砚耕等, 1985; 刘巽锋等, 1989; 周琦, 2008; 周琦等, 2012), 发现古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统不同相带的菱锰矿石中, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布规律明显: 中心相区最高, 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为 $+52\%$

~ $+57\%$ (如贵州松桃大塘坡、湖南花垣民乐、重庆秀山小茶园等锰矿床), 渗漏口附近黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值可接近 $+60\%$ 。笔者采自松桃道坨锰矿床中心相带的 ZK310 钻孔中气泡状菱锰矿石和松桃杨立掌锰矿床深部(接近中心相带)以及李家湾 ZK107 钻孔中块状菱锰矿石中的黄铁矿样品, 经测试分别获得了高达 $+63.23\%$ 和 $+59.53\%$ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(测试单位: 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室)。过渡相区次之, $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为 $+45\%$ ~ $+52\%$ (如松桃杨立掌、西溪堡外围、大屋等锰矿床); 边缘相区最低, $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为 $+30\%$ ~ $+45\%$ (如印江锅厂、松桃大屋锰矿床等)。含锰岩系中的黑色碳质页岩和下伏的铁丝坳组含砾碳质砂岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值同样具有异常高的正值, 也具有相同的分布变化规律。但相对菱锰矿中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值略低, 一般为 $+40\%$ ~ $+50\%$ 左右。

在剖面上, 含锰岩系中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值具较高的正值, 向上和向下地层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值迅速降低。按矿石类型, 气泡状菱锰矿石中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高, 可超过 $+60\%$; 块状菱锰矿石次之, 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为 $+50\%$ ~ $+55\%$; 条带状菱锰矿石最低, 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为 $+40\%$ ~ $+50\%$ 。

3.3 有机地球化学特征

“大塘坡式”锰矿中菱锰矿矿石和围岩碳质页岩中有机碳含量相对较高, 前者平均为 2.81% , 后者平均为 1.72% (刘巽锋等, 1989)。根据解启来等(1999)的研究, 区内菱锰矿石和围岩碳质页岩的正构烷烃以中、低碳数为主, 呈单峰分布, 碳数范围主要介于 $n\text{C}_{14}$ ~ $n\text{C}_{21}$, $n\text{C}_{21}$ 之后的高碳数正构烷烃含量甚低, 主峰碳为 $n\text{C}_{16}$ 或 $n\text{C}_{17}$, 无奇偶优势。检测出藿烷系列中丰富的三环萜烷和五环萜烷, 菱锰矿中的五环三萜, 碳数分布为 C_{27} ~ C_{32} , C_{30} 藿烷的含量最高, C_{29} 藿烷次之。同时还检测到异十六烷($i\text{C}_{16}$), 而降姥鲛烷($i\text{C}_{21}$)、姥鲛烷(Pr)、植烷(Ph)和异二十一烷($i\text{C}_{21}$)的类异戊二烯烃丰度很低。而古菌类藿烷和异戊二烯烷被认为是以甲烷为生的典型微生物(蒋干清等, 2006; Peckmann et al., 2004; Pancost et al., 2001; Zhang et al., 2002)。

此外, 在古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统中, 含锰岩系下部中黑色碳质页岩的 Mn、Cr 微量元素含量呈正相关关系, 其平均值之比(Mn/Cr)几乎为一常数, 即 40 左右。

4 锰矿成矿系统与成矿模式

4.1 锰矿成因

海相沉积锰矿的成因,传统上认为是化学成因,锰质来源于大陆风化(赵东旭,1990;郑光夏等,1987)。认为从海岸向盆地深处,随着物理化学条件变化,分别出现软锰矿、水锰矿和碳酸盐矿物相 3 个相带。显然,该认识与“大塘坡式”锰矿床特征不符,一是不存在软锰矿、水锰矿矿物相;二是盆地中心位置锰矿最好,离开中心 1~2 km 锰矿即尖灭,呈狭长带状分布;三是严格受地层层位控制,即矿床形成时间大致同时。

上世纪八十年代以来,相关学者从不同角度提出了“大塘坡式”锰矿的热水成因(陈多福等,1992)、生物成因(刘巽锋,1983;郑光夏等,1987)、海底火山喷发-沉积成因(刘巽锋等,1989)等观点。笔者在长期研究该类型锰矿床的基础上,结合研究区新元古代 Rodinia 超大陆裂解背景、古天然气渗漏、同位素与微量元素地球化学和典型矿床特征综合研究,运用成矿系统理论(翟裕生等,2010)和区域成矿(陈毓川,2007;毛景文等,1999),提出该类型锰矿是古天然气渗漏沉积型锰矿,并探索建立了成矿系统与成矿模式。

4.1.1 天然气与锰质可能来源于深部

研究区内各锰矿床中菱锰矿及含锰岩系中的白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致相同,集中在 $-7\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 之间,变化范围很窄。而大塘坡地区含锰岩系之下、两界河组中的白云岩透镜体 $\delta^{13}\text{C}$ 值也集中在 $-2\text{‰} \sim -3\text{‰}$ 之间。因此,C 的来源应相当稳定,具共同的源区。

一般成矿气液中的碳主要有 3 个可能的来源,即岩浆或地幔、沉积碳酸盐岩以及各类岩石中的有机碳(戴金星,2006;吴小奇等,2008;胡瑞忠等,2007)。由于“大塘坡式”锰矿床 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围与沉积碳酸盐岩来源和有机碳来源之 $\delta^{13}\text{C}$ 值的正常范围有较大偏差,表明该类锰矿床中的碳不太可能主要来自碳酸盐岩和有机碳。岩浆和地幔的碳同位素组成相似,一般认为其 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要在 $-3\text{‰} \sim -9\text{‰}$ 之间(杜乐天等,1996;王先彬等,2000;胡瑞忠等,2007)。研究表明,在相对封闭的系统中,地幔去气作用产生的无机成因甲烷气(戴金星等,1995;张景廉等,1998;张景廉,2000;戴金星,2006)、 CO_2 气

与母体相比,在碳同位素组成上差别很小,大致具有其母体的碳同位素组成。由于菱锰矿及白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值十分吻合。因此,形成该地区“大塘坡式”锰矿床的古天然气可能主要反映了地壳深部或幔源的特点。

由于区内锰矿床成矿大致同时,且系大规模锰矿成矿作用,反映了事件沉积的特征,说明锰质不是来源于大陆风化。锰矿床中, Mn/Cr 比值规律出现并非偶然,反映了锰质可能来自深部的信息。加之,含锰岩系下部及底板普遍含火山凝灰物质。同时,出现了异常高的硫同位素正值和碳同位素负偏现象。结合较南华纪大塘坡期更早的青白口纪丹洲群沉积时期(新元古代早期),桂北地区的合桐组至三门街组及拱洞组、湘西南地区天井组均出现与海底火山喷发有关的钠质硅质岩及锰质岩相(王剑,2000)分析,表明华南地区基底可能是富锰的,因此,在超大陆裂解过程中发生多期次的锰矿成矿作用不是偶然的(包括黔东南地区石阡拉祥、三穗-天柱灯盏田、铁山坳等地的震旦纪陡山沱期菱锰矿、铁锰矿沉积)。只是在南华纪大塘坡早期,黔湘渝毗邻区因超大陆裂解,进一步沟通了深部更富锰岩石,发生大规模的锰矿成矿作用,导致了一批大型-超大型锰矿床的形成。因此,锰质与古天然气一样,可能同样来自地壳深部或地幔。

4.1.2 菱锰矿形成于古天然气渗漏沉积成矿系统

现代海底天然气渗漏系统演化地质模型研究为黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿的成矿作用研究提供了启示。如松桃大塘坡锰矿床,是一个典型的古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统。其剖面上表现为两界河组、铁丝坳组、“含锰岩系”和锰矿体的厚度大,呈狭长带状分布,往四周迅速减薄,表现断陷盆地沉积特征。因出现多期古天然气渗漏,也形成了多期次的冷泉碳酸盐岩(白云岩和菱锰矿)。相关的渗漏沉积构造齐全配套,具有与现代天然气渗漏系统(陈多福,2004;冯东等,2005;沙志斌等,2005; Greinert et al., 2002; Peckmann et al., 1999; 2001; Jiang et al., 2003a; 2003b; Zhang et al., 2002; 陈祈等,2008)类似的渗漏沉积构造和同位素地球化学等特征。渗漏沉积型锰矿床成矿系统,平面上可划分为中心相、过渡相和边缘相(图 3b)。松桃大塘坡锰矿床古天然气渗漏沉积成矿系统的中心相带因剥蚀出露地表,故易于观察到大量的古天然气渗漏沉积构造。

4.2 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式

“大塘坡式”古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统与成矿模式(图3):

(1) 新元古代 Rodinia 超大陆裂解, 导致南华裂谷盆地开始形成, 并形成一系列的次级断陷盆地。由于裂解作用, 使地壳浅层断裂系统逐渐与下地壳或地幔贯通, 壳幔源的无机成因天然气上涌, 沿断裂在盆地中发生小规模天然气渗漏, 形成两界河组冷泉碳酸盐岩——白云岩小透镜体。

(2) 裂解作用继续发展, 使地壳浅层断裂系统与壳幔继续贯通, 壳幔源的无机成因天然气发生大规模上涌, 并作用于深部富锰的岩石, 形成富锰、含硫的气液沿断裂上升, 在断陷盆地中心部位发生古

天然气渗漏沉积, 形成古天然气渗漏沉积型菱锰矿体。

白云岩透镜体和菱锰矿体形成机理可能为: 在高度封闭的还原环境下的渗漏口附近, 繁殖了以甲烷为生的微生物(蒋干清等, 2006; 冯东等, 2005)。由于硫酸盐还原细菌的作用, 甲烷发生缺氧氧化($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$), 该反应产生的 HCO_3^- 与渗漏溢出的富锰气液中的 Mn^{2+} 结合形成菱锰矿($2\text{HCO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 与海水中的 Mg^{2+} 结合形成白云岩($2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。过饱和的 HS^- 也会增强黄铁矿沉淀, 并常呈草莓状出现。

(3) “含锰岩系”的底部和上、下层矿体之间, 凝灰岩或凝灰质砂岩透镜体沉积普遍, 说明在裂解过

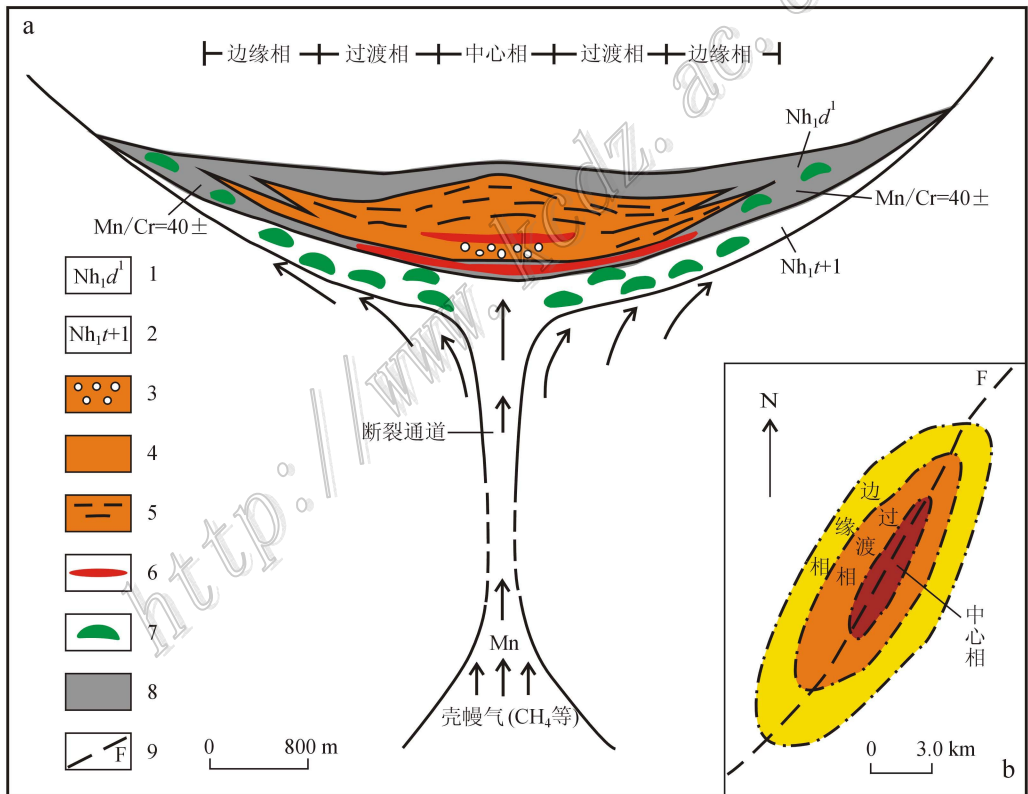


图3 “大塘坡式”古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统与成矿模式图(a. 剖面图; b. 平面图)

1—南华系下统大塘坡组第一段(黑色含锰岩系); 2—南华系下统两界河组+铁丝坳组; 3—气泡状构造菱锰矿石; 4—块状构造菱锰矿石;

5—条带状构造菱锰矿石; 6—凝灰岩或凝灰质砂岩透镜体; 7—白云岩透镜体; 8—碳质页岩; 9—古断裂

Fig. 3 Metallogenic system and ore-forming schematic diagram of ‘Datangpo type’ manganese deposits of ancient natural gas seepage sedimentary type (a. Section, b. plan)

1—1st member of Datangpo Group of lower Nanhua System (black series of strata with manganese); 2—Liangjiehe Group and Tiesiao Group of lower Nanhua System; 3—Bubble shaped rhodochrosite; 4—Massive rhodochrosite; 5—Banded rhodochrosite; 6—Tuff or tuffaceous sandstone;

7—Dolomite lenses; 8—Carbonaceous shale; 9—Ancient fracture

程中,曾多次发生海底火山喷发活动。其喷发的间隙可能诱发多次古天然气渗漏,导致上、下两层或多层菱锰矿体的形成。

(4) 古天然气渗漏沉积型锰矿成矿系统平面上以渗漏口(一般为狭长带状)为中心向外,依次可划分为中心相、过渡相和边缘相 3 个相带(图 3b)。由中心相→过渡相→边缘相, $\delta^{34}\text{S}$ 正值、 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏值和锰品位逐渐降低,两层菱锰矿矿体逐渐变为一层,直至尖灭。中心相带的 $\delta^{34}\text{S}$ 正值和 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏值最大,普遍发育渗漏沉积构造和软沉积变形纹理,特别是以出现气泡状构造菱锰矿石、透镜状菱锰矿矿体和上、下两层矿体为典型特征。反映渗漏口附近发生多期次古天然气渗漏沉积成锰矿作用,渗漏沉积成锰矿作用较强,故该相带矿石的锰品位最高,矿体厚度最大。过渡相和边缘相由于渗漏沉积成锰矿作用逐渐减弱,故锰矿体厚度逐渐变小,锰品位逐渐降低,碳质页岩夹层逐渐增多并出现少量白云岩透镜体。

5 结 论

(1) 黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿是一种新的锰矿床类型,即古天然气渗漏沉积型锰矿床,主要分布于南华裂谷盆地中的一系列次级拉张、断陷沉积盆地中心,受古断裂控制,具有十分独特的成矿特征。

(2) “大塘坡式”锰矿床形成于古天然气渗漏沉积成矿系统。其中的菱锰矿体与白云岩透镜体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值十分吻合,反映了古天然气可能主要来自地壳深部或地幔。锰质可能同样来自壳幔深部的富锰岩石。同时,具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 正值。

(3) 渗漏沉积型锰矿成矿系统深部与古断裂相连,该断裂是壳幔源无机成因气上涌、溢出的通道,也是富锰气液上升溢出的通道。一般在海底火山喷发活动的间隙期渗漏、溢出,沉积成矿。

(4) 渗漏沉积型锰矿成矿系统平面上沿断裂呈狭长带状展布。由中心向外,可依次划分为中心相、过渡相和边缘相 3 个相带。特别是中心相(即古天然气渗漏口分布区),具有特殊的渗漏沉积构造和矿石类型, $\delta^{13}\text{C}$ 值相对负偏值较大, $\delta^{34}\text{S}$ 值最大,锰品位最高、矿体厚度最大,向外逐渐降低。

参考文献/References

- 陈多福,陈先沛. 1992. 贵州省松桃热水沉积型锰矿的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 1(1):169-179.
- 陈多福,陈先沛,陈光谦. 2002. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 20(1):34-40.
- 陈多福. 2004. 海底天然气渗漏系统水合物形成分解动力学及微生物作用[学位论文[D]]. 导师:彭平安. 广州:中国科学院广州地球化学研究所. 103页.
- 陈 祈,王家生,魏 清,王晓芹,李 清,胡高伟,高珏涯. 2008. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究[J]. 现代地质, 2(3):402-406.
- 陈毓川. 2007. 中国成矿体系与区域成矿评价[M]. 北京:地质出版社.
- 戴金星,宋 岩,戴春森. 1995. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M]. 北京:科学出版社. 1-212.
- 戴金星. 2006. 非生物天然气资源的特征与前景[J]. 天然气地球科学, 1(1):1-6.
- 杜乐天,刘若新,邓晋福. 1996. 地幔流体和软流层(体)地球化学[M]. 北京:地质出版社. 380-406.
- 冯 东,陈多福,苏 正. 2005. 海底天然气渗漏系统微生物作用及冷泉碳酸盐岩的特征[J]. 现代地质, 1(1):26-32.
- 贵州省地质矿产局. 1987. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社. 1-48.
- 侯宗林,薛友智. 1996. 中国南方锰矿地质[M]. 成都:四川科学技术出版社.
- 胡瑞忠,毕献武,彭建堂,刘 燊,钟 宏,赵军红,蒋国豪. 2007. 华南地区中生代以来岩石圈伸展及其与铀成矿关系研究的若干问题[J]. 矿床地质, 2(2):139-152.
- 蒋干清,史晓颖,张世红. 2006. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩[J]. 科学通报, 51(10):1121-1138.
- 李任伟,张淑坤,雷加锦. 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[J]. 地质科学, 31(3):209-217.
- 刘巽锋. 1983. 贵州震旦纪锰矿沉积相特征及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1(4):106-116.
- 刘巽锋,王庆生,高兴基. 1989. 贵州锰矿地质[M]. 贵阳:贵州人民出版社.
- 毛景文,华仁民,李晓波. 1999. 浅议大规模成矿作用与大型矿集区[J]. 矿床地质, 18(4):291-299.
- 沙志斌,王宏斌,张光学. 2005. 底辟构造与天然气水合物的成矿关系[J]. 地学前缘, 1(3):283-288.
- 舒良树. 2012. 华南构造演化基本特征[J]. 地质通报, 31(7):1035-1053.
- 王 剑. 2000. 华南新元古代裂谷盆地演化——兼论与 Rodinia 解体的关系[M]. 北京:地质出版社. 146页.

- 王 剑,刘宝珺,潘桂棠. 2001. 华南新元古代裂谷盆地演化——Rodinia 超大陆解体的前奏[J]. 矿物岩石, 21(3):135-145.
- 王先彬,吴茂炳,张铭杰. 2000. 地幔流体的稳定同位素地球化学综述[J]. 地质地球化学, 28(3):69-74.
- 王砚耕,王来兴,朱顺才. 1985. 贵州东部大塘坡组地层沉积环境和成锰作用[M]. 贵阳:贵州人民出版社.
- 吴小奇,刘德良,李振生. 2008. 壳源非生物成因烃类气研究进展[J]. 石油学报, 29(1):41-51.
- 解启来,陈多福,陈先沛. 1999. 贵州松桃锰矿沉积有机质特征研究[J]. 沉积学报, 17(2):280-284.
- 杨坤关,李学刚,戴传固,张 慧,周 琦. 2012. 黔东南隔槽式褶皱成因分析[J]. 地学前缘, 19(5):53-60.
- 杨绍祥,劳可通. 2006. 湘西北锰矿床成矿模式研究——以湖南花垣民乐锰矿床为例[J]. 沉积与特提斯地质, 2(2):72-80.
- 尹崇玉,王砚耕,唐 烽,万渝生,王自强,高林志,邢裕盛,刘鹏举. 2006. 贵州松桃南华系大塘坡组凝灰岩锆石 SHRIMP III U-Pb 年龄[J]. 地质学报, 80(2):273-278.
- 翟裕生,邓 军,彭润民,王建平. 2010. 成矿系统论[M]. 北京:地质出版社. 313.
- 张景廉,张平中,吕锡敏,关银录,廖天纯,张正刚. 1998. 油气无机成因学说的新进展[J]. 地球科学进展, 13(1):44-50.
- 张景廉. 2000. 论石油的无机成因[M]. 北京:石油工业出版社. 1-305.
- 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[J]. 地质科学, 2:149-158.
- 郑光夏,刘巽锋. 1987. 贵州震旦纪沉积锰矿床的藻类成矿作用及其成岩序列[J]. 贵州地质, 3:339-350.
- 郑永飞. 2003. 新元古代岩浆活动与全球变化[J]. 科学通报, 48(16):1705-1720.
- 周 琦. 1989. 松桃大塘坡菱锰矿床“矿枕”形成机理初探[J]. 贵州地质, 6(1):1-7.
- 周 琦,覃 英,张 遂. 2002. 黔东北地区优质锰矿找矿进展与前景展望[J]. 贵州地质, 19(4):228-230.
- 周 琦,杜远生,王家生,彭加强. 2007a. 黔东北地区南华系大塘坡组冷泉碳酸盐岩及其意义[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 32(3):339-346.
- 周 琦,杜远生,覃 英,张命桥,侯宾德. 2007b. 贵州省松桃县大塘坡南华纪早期古天然气渗漏构造的发现及其地质意义[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 32(增刊):33-40.
- 周 琦,杜远生,颜佳新,张命桥,尹森林. 2007c. 贵州松桃大塘坡地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 32(6):845-852.
- 周 琦. 2008. 黔东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(博士论文)[D]. 导师:杜远生. 武汉:中国地质大学. 104页.
- 周 琦,杜远生. 2012. 古天然气渗漏与锰矿成矿——以黔东地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[M]. 北京:地质出版社. 110页.
- 朱介寿,蔡学林,曹家敏,赵凤清,杜杨松,汪 洋. 2005. 中国华南及东海地区岩石圈三维结构及演化[M]. 北京:地质出版社. 308页.
- Greiner J, Bollwerk S M, Derkachev A, et al. 2002. Massive barite deposits and carbonate mine realization in the Derugin Basin, sea of Okhotsk: Oreprecipitation processes at cold seep sites[J]. Earth and Planetary Science Letters, 203:165-180.
- Jiang G, Kennedy M J and Christie B N. 2003a. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. Nature, 426:822-826.
- Jiang G, Sohl L E and Christie B N. 2003b. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtzeblock (South China): Paleogeographic implication[J]. Geology, 31:917-920.
- Li Z X, Li X H and Kinny P D. 1999. The breakup of Rodinia: Did it start with a mantle plume beneath South China? [J]. Earth and Planetary Science Letters, 173:171-181.
- Pancost R D, Bouloubassi I and Aloisi G. 2001. Three series of non-isoprenoidal dialkyl glycerol diethers in cold-seep carbonate crusts[J]. Organic Geochemistry, 32:695-707.
- Peckmann J, Walliser O H and Riegel W. 1999. Signatures of hydrocarbon venting in a Middle Devonian carbonate mound (Hallard Mound) at the Hamar Laghdad (AntiAtlas Morocco) [J]. Facies, 40:281-296.
- Peckmann J, Reimer A and Luth U. 2001. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea [J]. Marine Geology, 177:129-150.
- Peckmann J and Thiel V. 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. Chemical Geology, 205:443-467.
- Zhang C L, Li Y, Wall J D, Wall J D, Larsen L, Sassen R, Huang Y, Wang Y, Peacock A, White D C, Horita J and Cole D R. 2002. Lipid and carbon isotopic evidence of methane-oxidizing and sulfate-reducing bacteria in association with gas hydrates from the Gulf of Mexico [J]. Geology, 30:239-242.