

湘中地区奥陶系和震旦系含锰层中 稳定同位素组成的沉积学新解释

杨振强 蒋德和 赵时久

(宜昌地质矿产研究所)

[内容提要] 湘中地区有中奥陶世和早震旦世两个重要的锰碳酸盐层。安化县附近的湘锰组含锰泥灰岩和锰白云岩的碳和氧同位素值分别为 $-2.69 \sim -4.00\text{‰PDB}$ 和 $-6.87 \sim -14.04\text{‰PDB}$ 。湘锰组 MnCO_3 有 $\delta^{13}\text{C}$ 值 $-7.44 \sim -13\text{‰PDB}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 $-2.65 \sim -13.03\text{‰}$ 。磨刀溪组黑色页岩(中奥陶世)中的 Mn-泥灰岩显示负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-1.7 \sim -6.56\text{‰PDB}$)和 $\delta^{18}\text{O}$ 值($-11.67 \sim -14\text{‰PDB}$)。但结晶锰矿石有更高的负 $\delta^{13}\text{C}$ ($-4.70\text{‰} \sim -17.79\text{‰PDB}$)和 $\delta^{18}\text{O}$ ($-11.67 \sim 17.27\text{‰}$)。本区存在三种锰碳酸盐岩 C 和 O 同位素演化趋势:(1)安化地区的锰灰岩为稳定的 $\delta^{13}\text{C}$ 趋势;(2)湘锰组黑色页岩中的 MnCO_3 具有同步趋势;(3)中奥陶世黑色页岩中的锰矿石具有强烈反向趋势。碳成岩作用对锰碳酸盐形成过程中 C 和 O 同位素组成影响很大。湘锰组碳酸盐来源为非生物成因的海洋 CO_2 和 SR 至 Me 带的有机碳加入有关。磨刀溪组结晶锰碳酸盐的主要来源是热解脱羧基带(D)。 $\delta^{34}\text{S}$ 也为生物来源($-8 \sim -27.49\text{‰CDT}$)。Mn(%)品位与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈负相关关系。证据表明锰碳酸盐成因与海盆地缺氧事件和海底热水(喷气)沉积有关。

关键词 锰碳酸盐层 碳氧同位素 缺氧事件和海底热水沉积

湖南的奥陶系和震旦系有两个重要含锰层位。湘中地区的“挑江式”锰矿(中奥陶世)和“湘潭式”锰矿(早震旦世)是冶金部“八·五”期间的重点找矿目标之一。1990年至1991年作者受聘于冶金部中南地质勘查局长沙地质调查所,负责指导和参加“湘中锰矿1:10万岩相古地理调研”项目。在研究过程中,采用沉积学的新理论和方法,对湘中锰矿的岩相古地理、成因、成矿作用等方面进行了全面系统的分析研究,取得了许多新进展。本文仅就同位素方面的资料整理出来,以提供解释本区锰矿的沉积环境和成矿作用的新佐证。

本研究地区范围北起挑江县,南至涟源县,东起灰山港,西止安化县—溆浦县一线(简称湘中地区)。本区锰矿普查找矿工作始于60年代初,80年代初湖南省冶金地质研究所对湖南早震旦世沉积碳酸锰矿床的相环境开展过系统地调查研究,后来,中南冶金地质研究所(1987,1990)也对震旦纪和奥陶纪的岩相古地理环境进行初步总结。

当前,对震旦纪锰矿的岩相古地理条件与成因存在很大的分歧,传统看法有:陆源浅海化学沉积、潮坪—潟湖生物-化学沉积(宋世祯,1985;唐世瑜等,1986)、湖相(冰湖)沉积(中南冶金地质研究所,1987)。随着锰矿沉积学研究工作的深入发展,最近几年相继发表了一些新观点:王砚耕(1990)、黄世坤(1990)、许效松等(1991)提出热水沉积成矿的观点;赵东旭(1990)提出深水重力流沉积成矿。这些新认识无疑对本区锰矿成因研究起了促进作用。至于奥陶纪锰矿持陆缘近海湖盆的观点者较多。

1 地质背景

本区震旦系和奥陶系呈向北凸出的半弧形分布于湖南新化、溆浦、安化、桃江、益阳、宁乡的范围。在构造上位于“江南古陆”东南边缘的安化-溆浦-黔阳大断裂的东南侧。

震旦纪锰矿层位赋存于下震旦统底部江口组(俗称为“下冰碛岩组”)之上的湘锰组。湘锰组下部为黑色板岩夹含锰灰岩、含锰白云岩及碳酸锰1—2层;上部为黑色碳质板岩、砂质板状页岩和板状页岩。本组厚度变化较大,以10—40m者为多。向东至湘潭锰矿厚约20—50m,向西北方向越过雪峰山和武陵山至花垣民乐锰矿(称“民乐组”)厚度约240m左右。湘锰组层位稳定,区域上可与湖北长阳、黔东的大塘坡组和桂北富禄组上部砂岩夹含锰层系对比。

奥陶纪锰矿产于中奥陶统。含矿系由胡乐组和磨刀溪组组成黑色岩系,夹含锰灰岩和碳酸锰矿(金玉琴等,1964^①;徐熊飞,1981),在桃江响涛源一带厚约17—20m,可能相当于扬子地台上的庙坡组至宝塔组的层位。

在区域古构造上,本区处于扬子板块东南的大陆边缘。据我们研究,震旦纪锰矿沉积以前盆地性质属于大陆边缘的裂陷槽。该裂陷槽内发育有众多的海底扇群,伴随有海底火山喷发活动。江口组是一套海底火山碎屑岩和冰水泥石流沉积组成的火山-浊积岩。沉积中心在通道、黔阳、洞口、新化联线上,呈北东方向展布。海底扇群与扬子地台之间存在着缺氧深海盆,是锰矿沉积的有利场所。锰矿沉积时,安化-溆浦-怀化-芷江-新晃断裂控制着沉积盆地的发育(图1)。

晚震旦世时,该裂陷槽仍然为深水盆地,形成硅质岩和黑色页岩。寒武纪—奥陶纪继承了晚震旦纪的古地理格局,但是来自东南方向“华夏板块”的浊积作用加强。

中奥陶世是扬子板块东南边缘与“华夏板块”碰撞对接前的沉陷阶段。桃江一带表现为盆地边缘缺氧环境,发育着以黑色页岩夹薄层碳酸盐重力流、浊流为特征的盆地边缘沉积。盆地相硅质岩分布于新化、溆浦一带。沉积盆地边缘的深大断裂为热水活动创造了有利的条件。

根据区域古构造、岩相古地理、地球化学(REE、微量元素、稳定同位素)等分析,我们提出震旦纪锰质来源是与海底扩张活动有关的热水溶液活动、盆地缺氧和浮游钙藻的活动控制成矿作用的沉积模式。中奥陶世锰矿成矿作用也是与海底热事件有关,并且与盆地边缘碳酸盐重力流-远源浊流的发育密切相关。这些观点,为下所述的同位素资料所支持。

2 同位素特征

应用沉积岩的稳定同位素特征在解释古气候、古环境、成岩作用、成矿温度、矿床成因等方面起着越来越重要作用。近年来已发表过一些文章,采用硫、碳、氧、锶等同位素组成探讨贵州东部至湖南西部震旦纪锰矿的古地理环境、成矿介质、物质来源(王砚耕,1985;唐世瑜,1990;许效松等,1991)。这些文章对锰矿成因解释无疑起了重要作用。但是对于碳酸锰中碳的来源,埋藏条件以及成岩过程中碳、氧同位素的演化却未涉及。本文拟采用新的成因观点,对我们已测试的样品及邻区的资料进行对比,然后作出新的解释。

① 金玉琴等,1964,湘中奥陶系划分与对比初步研究。

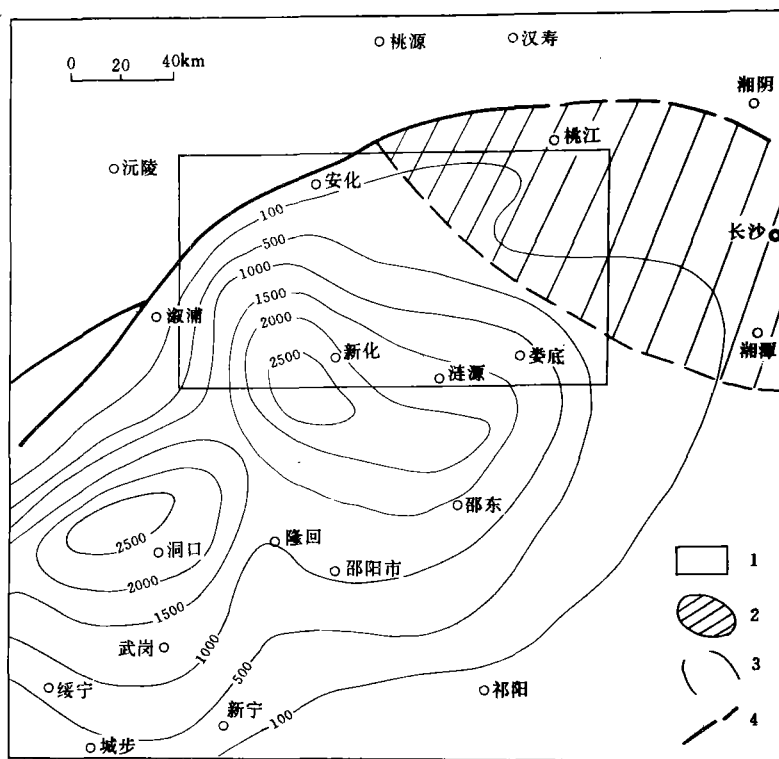


图 1 早震旦世含锰岩系沉积基底——江口组厚度等厚线图

1. 工作区; 2. 锰矿分布区; 3. 江口组等厚线; 4. 深大断裂

Fig. 1 Isopach map of the Jiangkou Formation — the sedimentary basement of the Early Sinian Mn-bearing series

1=study area; 2=manganese deposit; 3=isopach of the Jiangkou Formation; 4=deep fracture

此次研究中应用同位素来判别沉积-成岩环境和锰矿成矿条件的样品有: 碳、氧同位素 (19 件)、硫同位素 (10 件)、硅质岩氧同位素 (5 件)、锶同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 27 件)。全部样品由宜昌地质矿产研究所五室测试完成, 碳酸盐的碳、氧同位素为 PDB 标准, 硫同位素为 CDT 标准。

2.1 碳、氧同位素

2.1.1 震旦系湘锰组的碳、氧同位素

研究区内湘锰组中用来测定碳、氧同位素的样品为含锰泥灰岩和含锰白云岩。化学分析结果表明这批样品的含锰量都较低, 为 1.35—4.79%; CaO/MgO 比值比较稳定, 变化范围较窄, 为 1.61—2.14; TFe 含量变化范围较宽 (TFe 为 1.59—6.79%)。含锰碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围较窄, 为 -2.69‰ — -4.00‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 为负值, -6.87‰ — -14.04‰ (表 1)。

区内涟源三尖峰锰矿的菱锰矿的碳、氧同位素为负值, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -8.96‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 -13.03‰ (中南冶金地质研究所, 1987 年科研报告)

2.1.1 奥陶系磨刀溪组的碳、氧同位素组成

采自中奥陶统黑色页岩系 (磨刀溪组) 中的样品为泥晶含锰灰岩、块状结晶碳酸锰矿石和含锰颗粒 (藻灰结核) 菱锰矿。薄片观察和染色显示以及个别样品的能谱分析表明其矿物

成分为:含锰方解石、方解石和钙菱锰矿等。化学分析结果表明其锰含量变化很大,为 0.6—27.42%不等。其中泥晶含锰灰岩代表原生沉积产物,Mn 的含量较低,而块状碳酸锰受重结晶作用强烈,Mn 的含量较高(18.78—27.42%)。碳酸盐的 CaO/MgO 比值较大(5.25—15.17)。全铁含量恰好相反,TFe 值较低,为 1.78—2.06%。

原生沉积的含锰泥晶灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-1.7 \sim -6.56\%$;而 $\delta^{18}\text{O}$ 为负值($-12.81 \sim -14.75\%$)。结晶锰方解石、菱锰矿、锰白云石的碳氧同位素都低, $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-12.76 \sim -16.75\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-11.67 \sim -12.40\%$ (表 2)。据中南冶金地质研究所(1987,未刊)资料,在伪山岩体东南侧的高明锰矿,具有更低的 $\delta^{13}\text{C}$ ($-13.22 \sim -17.27\%$)和 $\delta^{18}\text{O}$ ($-4.70 \sim -17.93\%$)。

2.2 硫同位素

硫同位素样品都是黄铁矿,除一件属于震旦系湘锰组外,其它 9 件都是奥陶系中的样品。 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化很大,从 $+24.50\%$ 至 -26.31% (表 3)。

2.3 锶同位素

本次研究共测定锶同位素全岩 27 件(包括 Rb-Sr 年龄等时线法 20 件)。其中震旦系湘锰组黑色板状页岩 11 件,含锰灰岩 4 件,碳酸锰矿 6 件;中奥陶统磨刀溪组灰色粘土岩 6 件。

表 1 湘锰组碳、氧同位素测定结果

Table 1 Oxygen and carbon isotope analyses for the Xiangmeng Formation

样品号	名称	$\delta^{13}\text{C}(\%)$	$\delta^{18}\text{O}(\%)$	Mn(%)
X-t-Z-17	白云石,方解石	-2.69	-14.04	1.35
VI-10	含锰泥晶方解石	-3.86	-9.29	4.79
90-AI-10	含锰白云石	-3.89	-6.87	1.59
90-DB-5	含锰白云石	-3.27	-12.19	4.42
90-DB-3	含锰白云石	-4.00	-11.87	3.21
三尖峰	菱锰矿	-8.96	-13.03	

表 2 磨刀溪组的碳、氧同位素组成

Table 2 Carbon and oxygen isotopic compositions in the Modaoxi Formation

样品编号	名称	$\delta^{13}\text{C}(\%)$	$\delta^{18}\text{O}(\%)$	Mn(%)
Xt-5	锰方解石(细晶)	-12.76	-12.40	18.75
II-6	锰方解石(细晶)	-16.75	-11.67	23.79
II-9	锰方解石、锰白云石	-16.83	-12.40	27.42
I-7	泥晶灰岩	-6.56	-14.75	
N-6	含锰泥晶灰岩	-4.15	-14.70	0.6
木-3	含锰泥晶灰岩	-1.70	-12.81	0.79

表 3 硫同位素组分(‰)

Table 3 Sulfur isotopic composition (in ‰)

样品号	地点及层位	$\delta^{34}\text{S}$	成因
90NJ-9	安化金鸡坑, Z _{1x}	+22.33	浊积岩中
TJ-O-10	桃江响涛源, SI	+24.50	粉砂浊积岩中
90HH-9	安化黄沙溪冲 O _{1q}	+10.89	粉砂浊积岩中
PJ-O-17	安化江东, O _{2m} 顶部	+8.79	盆地相页岩中
Xt-O-5	溆浦天门, O _{2m}	-18.86	缺氧带中有机硫
PL-O-8	溆浦肉工, O _{2m} 中部	-19.51	缺氧带中有机硫
PL-O-9	溆浦天门, O _{2m} 中部	-19.39	缺氧带中有机硫
TJ-O-1	桃江响涛源, O _{1q}	-27.49	缺氧带中有机硫
90GL-4	安化柳山坑, O _{2h}	-8.00	缺氧带中有机硫
90NA-11	安化楠竹园, O _{2m}	-26.31	缺氧带中有机硫

湘锰组的 Rb-Sr 等时年龄为 610Ma, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值为 0.7095~0.7193。这个年龄数字显然小于唐世瑜(1990)提供的数字 $728 \pm 27\text{Ma}$, 可能是由于用来测定年龄的粘土岩不纯的

缘故。

湘锰组黑色板状页岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于 0.7095~0.9443 之间。含锰灰岩为 0.7220~0.7242, 碳酸锰矿为 0.7161~0.7375。磨刀溪组灰色粘土岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.7223~0.7633。这表明本区含矿系的粘土矿物主要来自陆壳, 但邻区黑色页岩(Z_1)有 0.7000 初始值为洋壳来源(王砚耕, 1985)。

3 解释

3.1 三种不同的碳、氧同位素演化途径

地层中碳酸盐矿物的碳、氧同位素组成不仅反映沉积环境的水介质条件(例如海水、大气淡水、河水、盐湖水、陆地喷泉、海底喷泉)千变万化的差别, 而且更重要的是反映了沉积物埋藏条件下的成岩阶段的变化。

最近 Scotchman(1991)在研究英格兰东南的 Kimmeridge 粘土组的结核时, 分析了碳、氧同位素的关系, 提出 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的反向趋势(antipathetic trend)和同步趋势(sympathetic trend)两种不同的碳、氧同位素成岩变化途径。利用他的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解可以了解碳酸盐岩在沉积-成岩过程中碳、氧同位素组分的变化。

我们将本区及邻区两个层位(Z_1 和 O_{2m})的碳酸盐岩的同位素组成分别投在 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图上(图 2、3), 可以发现存在三种不同的碳、氧同位素演化途径。

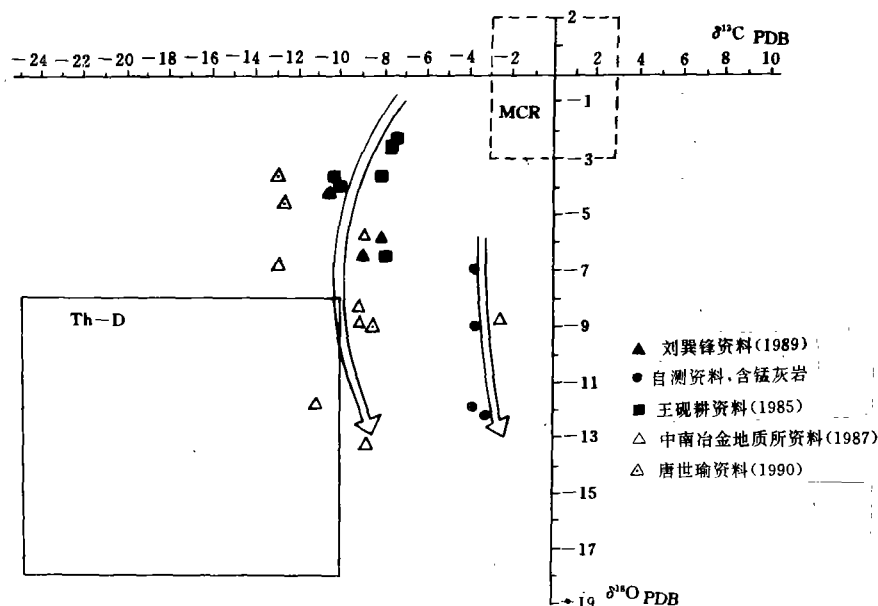


图 2 早震旦世锰碳酸盐岩的同位素组成

MCR=海洋碳酸盐; Th-D=热解脱脱羧基阶段

Fig. 2 Isotopic compositions of the Early Sinian manganese carbonate rocks

MCR=marine carbonate range; Th-D=thermal decarboxylation(Scotchman, 1988)

3.1.1 安化一带湘锰组中的含锰灰岩具有稳定的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势

在安化一带湘锰组矿化点中的含锰灰岩和白云岩的分析结果表现为 $\delta^{13}\text{C}$ 富集和 $\delta^{18}\text{O}$

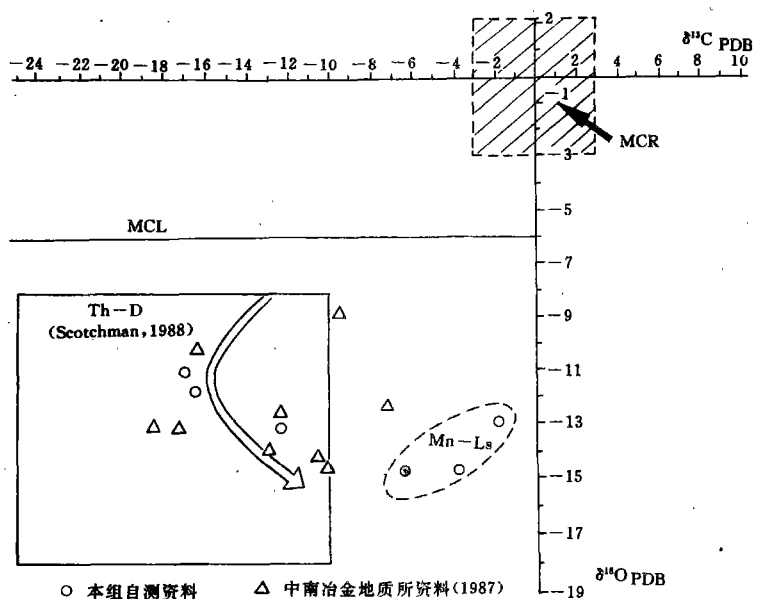


图3 湘中地区中奥陶世锰碳酸盐岩的同位素组成

MCR=海洋碳酸盐;Th-D=热解脱羧基阶段(Scotchman,1988);MCL=大气淡水方解石线;Mn-Ls=锰灰岩

Fig. 3 Isotopic compositions of the Middle Ordovician manganese carbonate rocks in central Hunan

MCR=marine carbonate range;Th-D=thermal decarboxylation(Scotchman,1988);

MCL=meteoric fresh-water calcite line;Mn-Ls=manganese limestone

随埋藏条件的变化(加深)而变轻的趋势。这种演变途径的特点是 $\delta^{13}\text{C}$ 变化不大,接近于海洋碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围。据Schidowski(1975)报导,未变质的前寒武纪灰岩和白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 $0.4 \pm 2.7\%$ 。因此,我们的数据是可信的。碳同位素几乎保持沉积时的值,不受成岩变化的影响。而 $\delta^{18}\text{O}$ 的情况与此相反,受埋藏温度升高,向着极负值的方向迁移。

3.1.2 湘中地区及邻区湘锰组(大塘坡组)黑色页岩中具有负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化趋势

这种演化趋势是以湘中、湘西、黔东震旦纪锰矿的资料为依据综合而得出的。涟源三尖峰和湘潭锰矿都属于这类型。

含锰岩系中所夹的菱锰矿、锰方解石和白云石以富集 $\delta^{18}\text{O}$ 开始的(图2)。据刘巽锋(1989)报导,松桃杨立掌锰矿个别菱锰矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 $+9.036$ 和 $+18.46\%$ 的正值。大多数矿石在低的古地温条件下(准同生阶段)碳、氧同位素以 $\delta^{13}\text{C}=-7.44\%$, $\delta^{18}\text{O}=-2.65\%$ 为起点,显示同步的变化趋势。在古地温为 $40-70^\circ\text{C}$ 的情况下, $\delta^{13}\text{C}$ 稳定在 $-12\sim-8\%$ 的范围内。当古地温大于 80°C 时出现不太明显的反向演化趋势,即 $\delta^{18}\text{O}$ 向轻的方向迁移和 $\delta^{13}\text{C}$ 则向重的方向发展。由此可知,湘中、湘西、黔东一带震旦纪锰矿床中碳酸盐岩的碳、氧同位素的最初来源为海洋碳酸盐。在成岩过程中,生物有机碳参与了锰矿的成矿作用,造成了 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-12\sim-8\%$ 之间徘徊的局面。

3.1.3 湘中中奥陶统磨刀溪组强烈反向演化趋势

湘中地区中奥陶世碳酸锰矿石以极负的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值($\delta^{13}\text{C}=-17\%$, $\delta^{18}\text{O}=-13\%$)为起点,显然有别于前两种变化趋势(图3)。当 $\delta^{18}\text{O}$ 继续向负值方向迁移时, $\delta^{13}\text{C}$ 略呈向重

碳同位素的方向变化。当 $\delta^{18}\text{O}$ 变化从 -12‰ 变为 -14‰ 时, $\delta^{13}\text{C}$ 由 -17‰ 变为 -6‰ 。这表明演化过程中有重碳同位素加入, 构成反向演化途径。

值得注意的是, 桃江响涛源锰矿区的黑色含锰岩系中所夹的薄层泥晶含锰灰岩, 代表同生沉积的产物, 其碳、氧同位素具有轻的 $\delta^{18}\text{O}$ ($-12.81 \sim -14.75\text{‰}$) 和较重的 $\delta^{13}\text{C}$ ($-1.70 \sim -6.56\text{‰}$)。说明这种灰岩沉积时具有极低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 显然不能简单地以淡水加入的成因加以解释。

3.2 两种不同的硫同位素特征

一般地说, 震旦系湘锰组黑色页岩和菱锰矿中黄铁矿具有特别高的 $\delta^{34}\text{S}$ 正值。以花坦民乐锰矿为例, 矿区中 25 件高纯度黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $+46.6 \sim +58.6\text{‰}$, 平均为 $+52.2\text{‰}$ 。矿区外围相同层位中粘土岩和白云岩的黄铁矿为 $+22.01 \sim +38.2\text{‰}$ (唐世瑜, 1990)。

我们的测试结果与此类似。安化金鸡坑剖面震旦系湘锰组长石质石英细砂岩中的黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为正值 ($+22.33\text{‰}$)。

奥陶系桥亭子组 (O_{1q}) 中的黄铁矿和南石冲组 (O_{1n}) 以上的地层中的黄铁矿和志留系中黄铁矿结核皆为正值 (分别为 $+10.89\text{‰}$, $+8.79\text{‰}$ 和 24.50‰)。说明以浊积岩和与浊积作用有关的黑色页岩中的黄铁矿 S 同位素为重硫型, 属正常海洋的硫同位素组分。与快速堆积有关的缺氧盆地, 具备半封闭条件。海水中的硫酸盐在还原细菌的作用下被还原, 产生大量的硫化氢, 与铁离子结合成为黄铁矿结核, 导致 ^{34}S 不断富集。因此, 正的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与快速沉积的还原条件有关。

中奥陶统黑色页岩的情况与此相反。安化、溆浦、桃江一带的磨刀溪组 (O_{2m}) 或与其相当层位中的黄铁矿结核的硫同位素皆为负值 ($\delta^{34}\text{S}$ 为 $-27.49 \sim -8\text{‰}$)。

造成胡乐组和磨刀溪组黑色页岩中黄铁矿负值的原因可能与沉积-成岩环境有关。中奥陶统黑色岩系属于非补偿性的深水盆地, 沉积速度比较缓慢, 处于开放系统状态。据张理刚 (1989) 研究, 在 SO_4^{2-} 开放体系中, 硫酸盐还原作用速率大大低于 SO_4^{2-} 的供给速率。在这种环境中, 经海水硫酸盐细菌还原形成的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$, 比海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值要低 $40\text{‰} \sim 60\text{‰}$, 平均低 50‰ 左右。另一种可能性是中奥陶统黑色页岩本身是缺氧事件的产物。缺氧事件导致深海盆地边缘出现广泛的贫氧带, 造成微生物极度繁殖。缺氧带中的生物硫是黄铁矿结核的主要来源, 因而造成 $\delta^{34}\text{S}$ 的负值。后一种可能性与碳同位素的结果十分吻合。

4 讨论

4.1 各种环境中的碳、氧同位素

各种不同环境中的碳酸盐沉积物的碳、氧同位素组成常常引起沉积学家兴趣。正常海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有相对窄的变化范围 ($0 \pm 4\text{‰}$) 并且不与淡水灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 重合。深海沉积中的白垩和远洋灰岩有更窄的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围 (Hudson, 1977; Schoville & Arthur, 1980)。现代钙质软泥和深水灰岩有正的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。陆地上淡水方解石一般具有负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-6 \sim -9\text{‰}$), 有的达到 -12‰ 。地下水也有宽的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化值 ($-30 \sim +3\text{‰}$, 平均 -10‰), 决定于与轻有机物和碳酸盐矿物的同位素反应的程度。据 Chafetz 等人 (1991) 的最新报导, 美国科罗拉多州一个小温尔石灰华具有负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($-13.89 \sim -15.28\text{‰}$) 和正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。我们还不了解深海喷气有关的碳酸盐沉积是否也是具有与火山成因的碳酸盐相类似的碳、氧同位素组成 ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$)。

半封闭的铁氧海盆地具有以负的碳同位素值为特征,也许是与沉积时底层水富含有机碳的特点有关。据 Suess(1979)报导,波罗的海的一个缺氧海盆地——Landsort Deep 的现代沉积物中有机物质的微生物分解导致了形成一个独特自生矿物 Mn-碳酸盐、Mn 硫化物 $[MnS]$ 和铁碳酸盐 $[FeCO_3]$ 的组合。其中 Mn-碳酸盐 $(Mn_{0.85}Ca_{0.10}Mg_{0.05})CO_3$ 的碳同位素分析显示强烈的排除 ^{13}C , 具有 $\delta^{13}C = -13\%$ 。这个同位素值说明了 Mn-碳酸盐相的生物成因。从波罗的海的海水、有机碳酸盐和有机物质的 C 同位素比值推断:大约有 50% 的碳酸盐可能来源于有机物质和 50% 为海底水的非生物成因的重碳酸盐可解释这个 $\delta^{13}C$ 值。微生物产生的 CO_2 是轻同位素碳酸盐的主要成因 (Hathaway & Degens 1969; Roberts & Whelan, III, 1975)。这个例子对于研究古代缺氧海盆地的稳定同位素组成很有参考意义。

大气成岩作用的 $\delta^{18}O$ 值变化不大,固定在 -6% ,而 $\delta^{13}C$ 值由于不同来源的碳的影响有很大的变化 ($-1 \sim -12\%$)。这种 $\delta^{18}O$ 不变而 $\delta^{13}C$ 可变的趋势,称为大气水方解石线 ($MCL\delta^{18}O = -6\%$),可以鉴别出大气水蚀变作用所特有的 $\delta^{18}O$ 值(方解石胶结物)。

4.2 不同碳的来源

本区安化一带的含锰碳酸盐岩具有相对重碳的同位素值(图 2 上黑圆点),而 $\delta^{18}O$ 变化很大,反映了这些岩石保存了海洋碳酸盐的碳同位素特征,其它来源的碳很少。说明这些碳酸盐形成于海相环境。

湘、黔一带震旦纪锰矿的碳同位素也反映以海洋生物成因的碳酸盐来源,具有轻碳/重氧同位素组成为初始阶段。湘锰组(大塘坡组)含锰岩系是一套黑色岩系,有机质含量很高。锰矿石中已发现有有机微生物有蓝藻类、菌类及疑源类。有的碳酸锰矿石实际上是由蓝球藻细胞群组成^①。本区内菱锰矿的 $\delta^{13}C$ 值为 -6% ,说明大约有 25~35% 的重碳酸盐是生物来源 ($\delta^{13}C = -20\%$),剩下的非生物成因的也许来自海水碳酸盐。这种情况与日本中部侏罗纪含锰碳酸盐的成因相类似,含锰碳酸盐具有混合的来源 (Minoura et al., 1991)。对于湘锰组来说,随着成岩温度升高,菱锰矿和白云石的 $\delta^{13}C$ 稳定在 -8% 至 -12% 之间,即 $\delta^{13}C$ 稳定,而 $\delta^{18}O$ 可变,向低负值方向迁移的演化特点。

桃江县响涛源锰矿区井下含锰泥灰岩重碳组分较多,其碳同位素组分主要来源于海洋碳酸盐,生物碳的加入量很少。

湘中奥陶纪碳酸锰矿石的同位素组成却是以轻碳/轻氧为起点,显然与上述几个碳酸盐 $\delta^{13}C$ 的组分不同。矿石以富含 ^{12}C 为主,矿石的胶结成分应以 $\delta^{13}C$ 为 -20% 为特征。因此,可以认为矿石成岩胶结过程有大量生物碳加入。但是随着古地温的升高,重碳加入也增加,轻碳向重碳方向发展。

由此可见,湘中两个含锰矿层位碳酸盐碳同位素组成及其演化途径说明存在两种不同的碳的来源。震旦纪锰矿的碳是由海洋碳酸盐提供的,生物有机碳在成岩过程中逐渐加入。成矿温度较低 ($25 \sim 80^\circ C$)。奥陶纪锰矿碳主要来源于生物有机碳。根据氧同位素判断,热水渗透直接参与成矿作用。成矿温度相对较高,为 $50 \sim 117^\circ C$ 。在这种情况下,地下深部来源的碳(非生物成因的重碳,或火山喷气 CO_2 中的 $\delta^{13}C$ 值为 -7%) 的加入,造成成岩晚期 $\delta^{13}C$ 向富集重碳的反方向发展。

4.3 不同的埋藏古地温

① 季金法、杨悌君,1980,湖南冶金地质,2期,1—9页。

地层中的氧同位素存在复杂的变化趋势,即随埋藏深度加深和古地温增高而变化。由于碳酸盐岩的氧同位素在成岩过程中受地热事件的影响很大,人们几乎不可能利用碳酸盐岩中的氧同位素去恢复早古生代至晚元古代的沉积介质温度,其中最主要的原因是无法准确地测定古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,例如前寒武纪海水 $\delta^{18}\text{O}$ 可能是 -3.5‰ SMOW,而奥陶纪可能为 $-1\sim-1.4\text{‰}$ (Clayton, 1966)。因此,我们认为花垣民乐锰矿成矿介质古温度 $40.85^{\circ}\sim 70.77^{\circ}\text{C}$ (唐世瑜, 1991)并不代表沉积时海水古温度,而是埋藏古地温的长期演化综合结果。

应用 Craig (1965) 的计算古地温公式计算结果:安化一带含锰碳酸盐的古地温范围为 $42\sim 89^{\circ}\text{C}$ 。桃江一带碳酸锰矿具有稍高的古地温 $50\sim 117^{\circ}\text{C}$ 。根据两个不同时代的碳酸盐岩氧同位素计算结果可以得出结论:震旦纪菱锰矿曾经经历的埋藏古地温比湘中奥陶纪锰矿要低一些。从两个时代(Z_2 和 O_2m)硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ SMOW测定结果,用 Labeyrie (1974) 公式计算古温度也有类似的结果。溆浦两江磨刀溪组的硅质岩 δ^{18} 为 $15.72\sim 15.85\text{‰}$,算得古地温为 102°C 左右,而安化震旦纪硅质岩 $\delta^{18}\text{O}$ 为 $19.70\sim 21.48\text{‰}$,算得古地温为 $79\sim 86^{\circ}\text{C}$ 。种种迹象表明,桃江地区奥陶纪锰矿成矿古温度高于邻区其它锰矿。究其原因可能是该地在沉积至成矿阶段存在较高的热源缘故。

4.4 有机碳成岩作用与锰矿富集

锰矿的富集与古地温和有机碳的成岩作用有关。目前所采用的有机质成岩阶段的划分是在 Twin (1977) 的划分基础上进一步发展起来的。有机质成岩阶段可分为 6 个成岩带 (Cur-tis, 1978): I 带细菌氧化作用 ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$); II 带硫酸盐细菌还原阶段 ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$); III 带细菌发酵阶段 ($\delta^{13}\text{C} = +15\text{‰}$); IV 带脱羧基作用 ($\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰}$); V 带液体烃和 VI 带干气、石墨阶段(晚期成岩)。

如图 2 所示,震旦纪锰矿早期成岩阶段形成的 MnCO_3 的碳、氧同位素组成比较接近海洋碳酸盐的同位素组成。在低古地温条件下沿同步演化途径变化。在 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的情况下,出现不太明显的反向趋势。这表明只达到细菌发酵阶段。在这成岩条件下,生物碳使硫酸盐还原成 H_2S 。大量 H_2S 与 Fe^{2+} 结合成黄铁矿成岩结核顺层排列。 CO_2 与孔隙水中的 Mn^{2+} 结合成矿,使锰矿具有负 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 正值。在这阶段,粘土矿物出现大量的绿泥石和 $2M_1$ 伊利石。自生钠长石和石英相继形成。碳酸盐和长石发生溶解,形成大量的富 Fe、Mn 碳酸盐。该阶段对锰碳酸盐岩来说是很重要的形成阶段。

湘中奥陶纪绝大多数锰矿石的同位素组成的点都落在 Scotchman (1988) 的热解脱羧基作用 (thermal decarboxylation) 的范围内 (图 3)。奥陶纪锰矿大多数都经过热解脱羧基作用阶段 (IV 带) 的富集。在此阶段中周围含碳质黑色页岩释放出大量的轻碳 (生物碳, $\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰}$) 在碳酸盐浊积岩颗粒间孔隙活动。当埋藏古温度达到 75°C 时,粒间孔的富锰重碳酸盐与生物碳发生同位素交换,成为粒间孔隙胶结物沉淀下来。因此,碳酸盐浊积岩的孔隙度对锰矿的富集起着关键的作用。

薄片研究结果表明,碳酸锰矿富集与重结晶作用强度有关。当重结晶作用强烈时,碳酸盐颗粒 (鲕粒、核形石等) 可被锰方解石和钙菱锰矿交代。对于那些原始沉积结构、构造由于重结晶作用逐渐消失的矿石,锰的含量显著增高,达到工业品位。反之,重结晶作用微弱,则只能形成低品位矿石 (含锰灰岩)。

由有机碳的活动引起碳酸盐重结晶作用,最终导致锰矿的富集。这种富矿特点反映在锰碳酸盐的品位与碳同位素的关系图上 (图 4)。从图上可以看出: $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{Mn}(\%)$ 品位呈负相关

关系。

4.5 湘中锰矿与缺氧事件

湘中锰矿沉积是扬子地台东南边缘的两次缺氧事件的产物。与震旦纪锰矿有关的缺氧事件可能是大陆边缘海平面上升及上翻洋流(主要是缺氧的热水底流)所引起的。贫氧带中浮游微生物(蓝绿钙藻类)的大量繁殖,对生物碳(^{13}C)的富集起重要作用。因此,区内一些重要矿床(宁乡棠甘山、涟源三尖峰以及相邻的湘潭锰矿) $\delta^{13}\text{C}$ 都为负值(-9% 左右)。

湘中奥陶纪锰矿是胡乐期至瀟江期缺氧事件的产物(饶雪峰、范德廉,1990)。这次缺氧事件引起海洋大量浮游有机生物(笔石等)的繁殖和轻硫、轻碳同位素的富集。造成本区缺氧事件的原因尚不十分清楚,可能与深海底喷气(富含 CO_2)有关的热水活动有关。

4.6 湘中锰矿的海底热水成因

据我们所掌握的岩相古地理、盆地古构造和地球化学资料表明,震旦纪锰矿的海相热水沉积成矿作用的证据充分(蒋德和等,沉积学报待刊)。锰质来源于地壳深部。地壳中的金属元素沿海底扩张带上升到海底,产生富 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等热水溶液,产生海盆地缺氧事件(BAE)。锰矿石和含锰灰岩的 $\text{Fe}-\text{Mn}-(\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Co})\times 10$ 三角图角上的投点全部落在热水沉积区域支持了上述观点。锰矿石(包括含锰灰岩)的 Ba 含量平均 564×10^{-6} 是热卤水的重要证据。在泥质岩石的 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 三角图解上,有一些黑色板岩的投点落在铁蒙皂石的范围内及其附近(图 5)。与现代大洋中脊的热水沉积有关的铁蒙皂石可以类比。只不过震旦纪的铁蒙皂石在晚期成岩阶段中转化为含铁伊利石和绿泥石等粘土矿物而已。

震旦纪锰矿石的枕状体构造(许效松等,1991)也支持深海热水

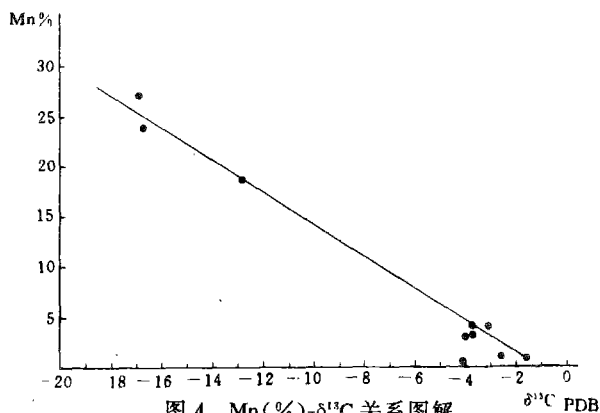


图 4 $\text{Mn}(\%) - \delta^{13}\text{C}$ 关系图解

Fig. 4 Plot of Mn versus $\delta^{13}\text{C}$

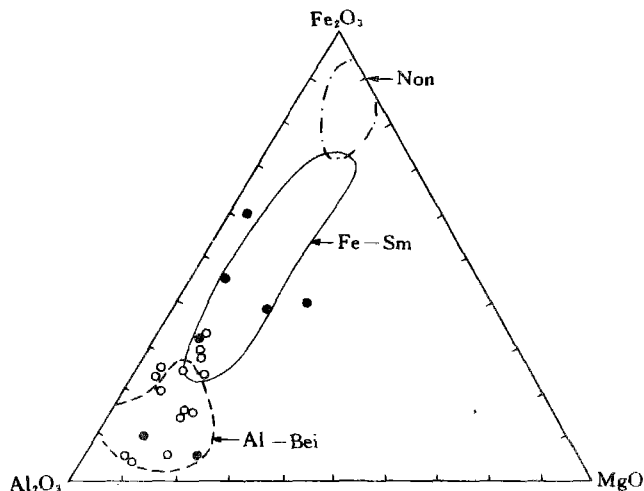


图 5 湘中地区粘土岩和黑色页岩的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 图解(据 Chamley, 1989)

黑圆点为湘锰组黑色板岩,空心点为中奥陶世粘土岩
Non. = 绿脱石, Fe-Sm. = 铁蒙皂石, Al-Bei. = 铝贝得石

Fig. 5 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ diagram for claystone and black shale in central Hunan (Solid cycles indicate black slate in the Xiangmeng Formation; open cycles indicate the Middle Ordovician claystone) (after Chamley, 1989)

Non. = nontronite; Fe-Sm. = Fe-smectite; Al-Bei. = Al-beidellite

成矿的观点。

中奥陶世锰矿的热水成因标志更为明显。含矿段之上的粘土岩段有大量海底喷气和热水成因的证据。粘土岩化学成分在 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 图解上大多数点落在陆壳来源的火山碎屑和深海热水成因的自生粘土矿物 Fe-蒙皂石范围内。锰矿石的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值为 0.2, 是热水来源的证据(正常海洋沉积为 0.6 左右)。在锰矿石及部分含锰岩系中的岩石 $\text{Fe}-\text{Mn}-(\text{Cu}+\text{Ni}-\text{Co})\times 10$ 的三角图上, 绝大部分投点在热水沉积区域内。锰矿石薄片中可以观察到重晶石、天青石等热水成因矿物存在于碳酸锰矿颗粒中。矿石的 Ba 含量高达 3000×10^{-6} , 而 Cu、Ni、Co 含量很低, 这无疑也是受热水沉积作用的影响。Ni/Co 比值(大于 6.7)和 Ti/V 比值(大于 20)都指示与火山活动有关的热水沉积。前述的碳、氧、硫都支持锰矿热水成因观点。

4.7 锰矿成因观点结论

大量资料表明, 湘中两个时代的岩相古地理条件、古构造条件、成矿方式既有相似之处, 也有许多差别。

震旦纪锰矿为大陆边缘的碎屑浊积扇与地台斜坡带之间的缺氧盆地沉积类型。蓝绿钙藻在成矿过程中对锰的富集起决定性的作用。锰的沉积场所变化很大, 既有远离提供 Mn 质热水来源处, 也有近 Mn 质热水来源处。沉积-成岩温度小于 80°C 。

奥陶纪锰矿为深海-半深海的非补偿缺氧盆地。碳酸盐重力流和浊积岩为储矿层。富含生物碳的热水溶液对成矿富集起决定性作用。锰的沉积场所为近海底热泉处。沉积-成岩温度为 $80-120^\circ\text{C}$ 左右。

本文作用感谢冶金部中南地勘局长沙地调所杨让尧所长、张殿春总工程师、张玉琦高级工程师、黄传湘科长在工作期间的大力支持和帮助。

主要参考文献

- 王砚耕等, 1985, 贵州东部大塘坡组地层沉积环境和成锰作用, 贵州人民出版社。
- 许效松等, 1991, 上扬子地块早震旦世大塘坡期锰矿成因和沉积学, 沉积学报, 9 卷 1 期, 63—71 页。
- 地质矿产部区域地质矿产地质司编, 1985, 中国锰矿地质文集, 地质出版社。
- 唐世瑜, 1990, 湖南花垣乐震旦系锰矿床同位素地质研究, 沉积学报, 8 卷 4 期, 77—84 页。
- 饶雪峰、范德康, 1990, 湘中桃江中奥陶统黑色岩系岩石学地球化学及成因, 岩石学报, 3 期, 78—86 页。
- 黄世坤, 1990, 我国原生锰矿床的沉积建造及形成环境, 地质与勘探, 26 卷 9 期, 6—11 页。
- 张理刚, 1989, 成岩成矿理论与找矿, 北京工业大学出版社。
- 刘翼锋, 1989, 贵州锰矿地质, 贵州人民出版社。
- Arthur, M. A. et al., 1983. Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course. No. 10 Dallas 1983 (U. S. A.).
- Curtis, C. D., 1978. Possible links between sandstone diagenesis and depth-related geochemical reactions occurring in enclosing mudrock. J. geol. Soc. London 135: 107—117.
- Irwin, H. et al., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature, 169: 209—213.
- Minoura, K. et al., 1991. Origin of manganese carbonates in Jurassic red shale, central Japan. Sedimentology, 35(1): 137—152.
- Scotchman, I. C., 1988. Diagenesis and primary migration in Upper Jurassic claystone source rocks in North Sea; discussion. Bull. Am. Ass. petrol. Geol., 72: 1423—1425.
- Scotchman, I. C., 1991. The geochemistry of concretions from the Kimmeridge Clay Formation of southern and eastern England. Sedimentology, 38(1): 79—106.

Suess, E., 1979. Mineral phases formed in anoxic sediments by mineralogical decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43(3), 339—352.

A NEW SEDIMENTOLOGICAL EXPLANATION OF STABLE ISOTOPIC COMPOSITIONS IN THE ORDOVICIAN AND SINIAN MANGANESE-BEARING BEDS IN CENTRAL HUNAN

Yang Zhenqiang Jiang Dehe Zhao Shijiu
(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources)

ABSTRACT

There are two important manganese carbonate horizons in the Middle Ordovician and Early Sinian strata in central Hunan Province.

Manganese marl and manganese dolomite in the Xiangmeng Formation (Early Sinian) in the vicinity of Anhua County have carbon and oxygen isotope values ranging from -2.69 to -4.00‰ and from -6.87 to -14.04‰, respectively. MnCO_3 in the Xiangmeng Formation yields $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -7.44 to -13.00‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values from -2.65 to -13.03‰.

Manganese marl in the black shale of the Modaoxi Formation (Middle Ordovician) shows negative $\delta^{13}\text{C}$ values ranging between -1.70 and -6.56‰, and $\delta^{18}\text{O}$ values between -11.67 and -14.00‰. Moreover, crystalline manganese ores have highly negative $\delta^{13}\text{C}$ values ranging between -4.70 and -17.79‰, and $\delta^{18}\text{O}$ values between -11.67 and -17.27‰.

There are three kinds of evolutionary trends for carbon and oxygen isotopes in the manganese carbonate rocks: (1) Stable $\delta^{13}\text{C}$ trend in the manganese limestone of the Early Sinian strata in the Anhua district; (2) sympathetic trend of MnCO_3 in black shale in the Xiangmeng Formation, and (3) strongly antipathetic trend of manganese ores in the Middle Ordovician black shale.

Carbon diagenesis has an important effect on carbon and oxygen isotope compositions during the formation of manganese carbonates. Carbonate source in the Xiangmeng Formation probably comes from the inorganic marine CO_2 , and is related to the addition of organic carbon from sulphate-reduction (SR) zone to methanogenesis (Me) zone.

The carbonates in crystalline MnCO_3 in the Modaoxi Formation are derived mainly from the decarboxylation (D) zone. $\delta^{34}\text{S}$, ranging from -8.00 to -27.49‰, also has an organic source. The manganese contents in the manganese ores show a negative correlation with $\delta^{13}\text{C}$ values.

The evidences here suggest that the manganese carbonate origin is closely linked to the anoxic events in the marine basin and submarine hydrothermal (exhalative) deposits.

Key words: Manganese carbonate horizon, carbon and oxygen isotopes, anoxic events and submarine hydrothermal deposits