



## 华南新元古代重大地质事件与大规模锰矿 沉积成矿作用

## 余文超

#### 中国地质大学(武汉)

自然资源部基岩区矿产资源勘查工程技术创新中心

2021.9.5

## 报告提纲

- 1. 新元古代重要地质事件
- 2. 锰矿的研究意义
- 3. 我国南方地区成冰纪锰矿形成的古地理背景
- 4. 成矿环境与成矿作用研究进展

成冰纪的年限



Cryogenian时间跨 度已经从850-~635 Ma修订为 ~720-~635 Ma。其中720 Ma即为Sturtian冰 期底界年龄。

### 华南地区的相关地层



## 新元古代冰室事件及其深时全球变化



Sturtian冰期冰川沉积发现地点及BIF出现地点, 图片修改自http://www.snowballearth.org/



## 雪球地球或冰水地球?



新元古代晚期全球冰期可能仍在地球表面留下未冻结的开阔海域的论断,这些开阔海域可能位于近赤道位置 (Hyde et al., 2000; Lewis et al., 2007; Allen and Etienne, 2008; Le Heron et al., 2011),并将这种新的冰期模式成为"Slushball Earth" (冰水地球)。

## 新元古代全球大规模锰成矿作用时限及特征

地点	地层时代	赋存层位	矿石矿物组成	锰矿石中Mn-Fe平 均含量		
纳米比亚Otjozondu 矿床	750-650 Ma	Damara群Chuos组BIF与 Mn矿层相间	氧化锰	Mn 47.2%, Fe 13.9%		
巴西Urucum矿床	755-730Ma( ?)	Jacadigo群Santa Cruz组 BIF与Mn矿层相间,冰 期碎屑岩沉积	氧化锰	Mn ~40%,Fe 15%		
印度Adilaba地区	770±30 Ma (Rb-Sr法)	Mn-燧石层赋存于硅质 灰岩-砾岩中	菱锰矿	Mn ~30%,Fe 1-2%		
	662-654 Ma	上底也仍立实网友无识		甘棠山 Mn47.9%, Fe 5.08%		
中国湘黔渝鄂地区		大塘坡组底部羔巴贝石 段,覆盖下伏铁丝坳组 (古城组)冰碛岩	菱锰矿	湘锰 Mn34.58%, Fe 3.48%		
				大塘坡 Mn30-40% ,Fe 2-3%		

### 新元古代全球大规模锰矿成矿作用的全球构造活动背景



新元古代晚期(~800 Ma) 全球古地理恢复及大规模岩 浆作用发生地点。 (Godderis, 2003)

- Gairdner dyke swarm: 825 Ma [17]
   Willouran volcanics: 787 Ma
- giant dyke swarm: 780 Ma [19] (Mackenzie Mountains, Wyoming)
- 3 South China dykes: 825 Ma [20]
- 4 Mwashia volcanics: 765 Ma [21]
- 5 Mundine Well dykes: 755 MaÊ[18]
- 6 Franklin dykes: 723 Ma [48]

伴随Rodinia超大陆裂解产生的剧烈全球裂解作用可能是 导致全球冰川事件的主要原因



从全球沉积记录来看,加拿 大境内科迪勒拉山系北段 Amundsen盆地(Thomson et al., 2015), 美国北犹他州 **Uinta Mountain**盆地(Dehler et al., 2010), 澳大利亚南 部及西部新元古代沉积盆地 (Preiss, 2000, de Vries et al., 2008), 巴西Urucum盆地 (Urban et al., 1992) 及我 **国华南南华裂谷盆地**的沉积 记录显示,在780-670 Ma期 间这些盆地均处于拉张沉降 机制控制下的构造背景。





## The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals

Jochen J. Brocks<sup>1</sup>, Amber J. M. Jarrett<sup>1</sup>, Eva Sirantoine<sup>1</sup>, Christian Hallmann<sup>2,3</sup>, Yosuke Hoshino<sup>2</sup>† & Tharika Liyanage<sup>1</sup>



## The survival of benthic macroscopic phototrophs on a Neoproterozoic snowball Earth

Qin Ye1, Jinnan Tong1\*, Shuhai Xiao2\*, Shixing Zhu1.3, Zhihui An1, Li Tian1, and Jun Hu1



## 2. 锰矿的研究意义

## 锰是关系国计民生和能源安全、军事安全的重要战略资源

"无锰不成钢"。同时锰又是新时代高端装备制造、新能源 汽车、新材料等战略新兴产业的主体原料。我国锰矿对外依 存度长期超过60%,使锰成为国家战略关键紧缺矿产,已进 入中美战略竞争的11种关键矿产名录。







全球 排名	名称	资源量 (亿吨)	矿床类型
1	南非卡拉哈里	27.7	沉积变质型
2	乌克兰尼科波尔	7.0	海相沉积型氧化锰
3	巴西乌瑞卡	6.08	沉积变质型
4	格鲁吉亚恰图拉	2.25	原生沉积型氧化锰
5	中国松桃普觉	2.03	沉积型
6	加蓬莫安达	2.0	沉积变质型
6	南非波斯特马斯堡	2.0	古岩溶堆积型

名称	资源量 (亿吨)	矿床类型
澳大利亚格鲁特岛	1.79	沉积变质型
中国松桃高地	1.61	沉积型
乌克兰大托克马克	1.5	海相沉积型氧化锰
中国松桃道坨	1.42	沉积型
中国广西下雷	1.37	海相沉积型锰矿
中国松桃桃子坪	1.02	沉积型
	<ul> <li>名称</li> <li>澳大利亚格鲁特岛</li> <li>中国松桃高地</li> <li>乌克兰大托克马克</li> <li>中国松桃道坨</li> <li>中国广西下雷</li> <li>中国松桃子坪</li> </ul>	名 称资源量 ((乙吨)澳大利亚格鲁特岛1.79中国松桃高地1.61乌克兰大托克马克1.5中国松桃道坨1.42中国广西下雷1.37中国松桃桃子坪1.02

全球超大型锰矿床(矿石量大于1亿吨)统计表

### 锰的地球化学行为



## 地质历史时期的锰矿沉积与地球上氧化环境的出现



## 中国锰矿分布情况

## 我国锰矿沉积时限宽广(中元古代-新生代),分布区域相 对集中,形成10个主要成矿带。



我国主要沉积型锰矿成矿时代 (付勇等, 2014)

## 2. 华南沉型积锰矿的古地理背景

## **渝南-黔东-湘西地区南华系大塘坡组锰矿与南华裂谷盆地** (Yu et al., 2017;周琦等, 2016)



典型的地垒vs地堑沉积: Sturtian冰后期盖帽白云岩与锰矿沉积 (Yu et al., 2017)

#### 南华系大塘坡组锰矿与盖帽碳酸盐岩 沉积是地堑和地垒环境中的同时异相 沉积





## 4.成矿环境与成矿作用研究进展

#### 对南华系大塘坡组锰矿地球化学与同位素参数总结

	组	岩性柱	C同位素	S同位素	Li同位素	N同位素	Mo同位素	Fe同位素		Fe组	分	Cr同位素	Cd同位素	有机碳/磷	生物标志物	Mo与U富集
南	沱组	$0 \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	锰矿层中偏负 的碳同位素甲 动碳同位被解中 为菱酸根来源于 有机质氧化 TOC<1%	极高S同位素 出现的包括: 海水度;用; 液作和液度; 和提供 液作和液 和是供 H <sub>2</sub> S等	δ <sup>7</sup> Li= ~1.14‰ <b>接近上地壳</b>			δ <sup>56</sup> Fe= -0.80至 -0.02‰ <b>氧化向还</b> <b>原转化</b>	Feng et al., 2010	$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Ma et al., 2019 Fe <sub>HR</sub> /Fe <sub>r</sub> =0.18-0.41 Wei et al., Fe/Fe=0.12-0.312020					
大塘坡组 <sup>第一股</sup>	第一段		C <sub>carb</sub> = -5至-7% C <sub>org</sub> = 约-32‰ TOC=2-5%	TS=1.7-3.5% δ³⁴S= +29至+67‰	δ <sup>7</sup> Li= -3.38至 +3.53‰ <b>硅铝酸盐化学</b> 风化作用增强	δ <sup>15</sup> N= +6.7至 +7.8‰ δ <sup>15</sup> N= +6‰	δ <sup>98</sup> Mo= -0.13至 +0.68‰ <b>海水联</b> 通性弱	δ⁵ <sup>6</sup> Fe= +0.04至 +1.19‰	. Fe <sub>HR</sub> / <mark>Fe<sub>T</sub>&gt;</mark> 0.38,Fe <sub>PV</sub> /Fe <sub>HR</sub> <0.8,存在氧化事件	Fe <sub>нк</sub> /Fe <sub>т</sub> =0.1-0.7 Fe <sub>р/</sub> /Fe <sub>нк</sub> =0.3-1	ге <sub>на</sub> /ге <sub>т</sub> =0.08-1 ге <sub>на</sub> /ге <mark>т=0.0-0.0.</mark> Fе <sub>р/</sub> /Fе <sub>нк</sub> >0.8 Fе <sub>р/</sub> /Fе <sub>нк</sub> >0.9 Fe <sub>нк</sub> /Fе <sub>т=</sub> 0.61-0.98 Fe <sub>-m</sub> /Fe <sub>-us</sub> =0.76-0.94	δ <sup>53</sup> Cr= +0.01 ±0.10‰		C <sub>org</sub> /P= 50至228	低姥鲛烷/植烷 	<b>Mo与U之间 出现脱耦</b> Mo <sub>EF</sub> =1-12 U <sub>EF</sub> =~1
		Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn Mn	C <sub>carb</sub> = -6至-10‰ C <sub>org</sub> = -31至-33‰ TOC=1-4%	$\bar{T}S = 1-4\%$ $\delta^{34}S =$ $+40\Xi + 72\%$ $\Delta^{34}S_{cAS^{-}py} =$ $-11.6\Xi$ +13.5%	δ <sup>7</sup> Li= +2.92至 +3.92‰ <b>接近洋中脊</b> 玄武岩	δ <sup>15</sup> N= +6.4至 +7.4‰	δ <sup>98</sup> Mo= +0.98至 +1.14‰ <b>海水联</b> 通性强			• Fe <sub>нк</sub> /Fe <sub>т</sub> >0.8 • Fe <sub>ру</sub> /Fe <sub>нк</sub> <0.8	Fe <sub>HK</sub> /Fe <sub>T</sub> >0.δ Fe <sub>py</sub> /Fe <sub>HK</sub> <0.3 Fe <sub>HK</sub> /Fe <sub>T</sub> <0.8	δ <sup>53</sup> Cr= -0.10±0.06%	$\epsilon^{112/110}Cd_{ssw} = +4.5; \\ \epsilon^{112/110}Cd_{DW} = +2.5$	C <sub>org</sub> /P= 10至56		Mo <sub>er</sub> =20-50 U <sub>er</sub> =~1
<del>钱</del> 比	长丝 加组					δ <sup>15</sup> N= +5‰		δ <sup>56</sup> Fe= -0.52至 -0.09‰			Fe <sub>HK</sub> /Fe <sub>HR</sub> >0.3 Fe <sub>py</sub> /Fe <sub>HR</sub> >0.8		表层海水 氧化,底 层海水还 原	C <sub>org</sub> /P= ~150		
	Mmm 锰矿层 Mm 含锰页岩 Solo k碛砾岩 Solo k碛砾岩 氧化-次氧化 缺氧-静海- 余文超等, 环境 场化环境 3020 C <sub>arb</sub> =无机碳同位素, C <sub>org</sub> =有机碳同位素, TOC=有机碳含量, TS=全硫含量, Fe <sub>HR</sub> =高活性铁; Fe <sub>HP</sub> =黄铁矿铁; Fe <sub>F</sub> =全铁; ε <sup>112/110</sup> Cd <sub>ssw</sub> =表层海水中Cd同位素偏差; 2020															

 $C_{carb}$ =无机恢同位素, $C_{org}$ =有机恢同位素,IOC=有机恢含重,IS=全航含重, $Pe_{HR}$ =高活 $\epsilon^{112/110}Cd_{DW}$ =深层海水中Cd同位素偏差; $Mo_{EF}$ =Mo元素富集系数; $U_{EF}$ =U元素富集系数

#### 元素地球化学与Sr、Nd同位素对南华系大塘坡组锰矿的成矿指示意义



大塘坡组锰矿石及含锰页岩样 品(A)黑色页岩; (B)及 其他样品; (C)稀土元素 UCC标准化配分图解。



大塘坡组锰矿 石及含锰页岩 样品中锰含量 与铝含量、钙 含量及Sr、Nd 同位素变化二 元图解







大塘坡组锰矿及含锰页岩样品Sr、Nd同位素分析 结果与世界其他锰矿沉积对比



(A)扬子板块新元古至中生代模式年龄及大塘坡组锰矿层Nd模式年龄(Li and McCulloch, 1996);(B)扬子板块与澳大利亚地区Nd模式年龄对比(Wang et al., 2011);(C)扬子板块新元古代晚期至早寒武世初始Nd同位素值变化曲线 (Yang et al., 1997);(D)大塘坡组锰矿矿层内Nd同位素值-La/Sc比值对物源的 指示(Taylor and McLennan, 1985)。



#### 南华系大塘坡组锰矿中的S同位素(王萍博士工作)





#### 锰矿样品中出现明显层状黄铁矿,在镜下展示出莓状黄铁矿的结构特征





Cui et al.使用SIMS技 术对大塘坡组中原位 黄铁矿进行了测试, 首次明确提出异常高 硫同位素值产生的原 因是TSR, 而非传统 认为的BSR或MSR。

Superheavy pyrite Type 1: Framboidal pyrite and lacy overgrowth

BSE



## Cui et al., 2018







基于不同深度剖面的S同位素记录所恢复的盆地内古海水硫同位素地 球化学及锰矿成矿示意图 (Wang et al., 2019, PR)

### 锰矿的成矿机制-无机 v.s. 有机?



Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 1, pp. 35-48, 2005 Copyright © 2005 Elsevier Ltd Printed in the USA. All rights reserved 0016-7037/05 \$30.00 + .00

doi:10.1016/j.gca.2004.06.013

#### Kinetics of reaction between O2 and Mn(II) species in aqueous solutions

JAMES J. MORGAN\*

Environmental Science and Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125 USA

fifteen experimental systems (Table 3) to compute  $k_{pred,j}$  values for Mn<sup>2+</sup>, MnOH<sup>+</sup>, and Mn(OH)<sub>2</sub>. Predicted rate constants are *lower* than the observed constants by about four to five orders of magnitude, supporting a prediction by Luther (1990) that an inner-sphere path is to be expected for Mn(II) + O<sub>2</sub>.

Solid Phase Intermediate

 $\frac{\text{Mn}(\text{II}) \xrightarrow{\text{Enz}} \text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})}{\text{Mn}^{2+} \rightarrow \xrightarrow{\text{Mn}_{3}\text{O}_{4}}{\text{Mn}\text{OOH}} \rightarrow \text{Mn}\text{O}_{2}}$ 



Morgan(2005)根据 Marcus外轨道电子 转移理论计算所得 Mn(II)氧化所得的 平衡常数与实际观 测到的不符

#### 微生物对Mn(II)的氧化与固定——Mn<sup>2+</sup>向MnO<sub>2</sub>转化



Nealson et al., 1988, AAM

Mandernack and Tobe, 1993, GCA

### 现代大洋锰结核







The high abundance and dominance of Mn-cycling bacteria in the Mn nodules argue for a biologically driven closed manganese cycle inside the nodules relevant for their formation and potentially degradation.

Ferromanganese nodule from the Clarion Clipperton Zone, Pacific Ocean (Blöthe et al., 2015)



图 4 反应溶液的 pH 值和 Mn<sup>2+</sup> 浓度的变化

**FIGURE 7.** Schematic representation of proposed reaction sequenc for biogenic Mn oxides and secondary reaction products. Enzymat oxidation step depicted at beginning of reaction is based on Webb et al. (2004) and Tebo et al. (2004).

Microbial action formed Jurassic Mn-carbonate ore deposit in only a few hundred years (Úrkút, Hungary)

Márta Polgári<sup>1\*</sup>, J.R. Hein<sup>2\*</sup>, A.L. Tóth<sup>3</sup>, E. Pál-Molnár<sup>4</sup>, T. Vigh<sup>5</sup>, L. Bíró<sup>4</sup>, and K. Fintor<sup>4</sup>

微生物成锰机制下锰矿的形成速率 比一般的地质过程要快速很多

# 微生物对Mn(IV)的还原与吸附——MnO2的溶解与MnCO3的形成



#### Havig et al., 2015 GCA

Tang et al., 2013 EM

## 针对南华系大塘坡组锰矿中的微生物成矿作用研究





大塘坡组锰矿中微生物成矿的证据

研究中所涉及的方法

- ① Optical rock microscopy (OM)
- ② Cathodoluminescence microscopy (CL)
- ③ X-Ray powder diffraction (XRD)
- *(4) FTIR-ATR*
- **(5)** Raman spectroscopy
- 6 EPMA-EDS
- ⑦ X-ray fluorescence analysis (XRF)

## 偏光、CL与SEM: 微化石及交织层理





- 左上: 锰矿石中的微细层理构造;
- 左下: 矿石中含有梳状、脉理状石 英脉, 热液活动的证据;

右上:大量球状、针状、串珠状微 生物化石痕迹保留在锰矿石薄片中



上图: CL照片下的锰矿石样品, 大片橘红-暗红色显示碳酸盐矿物, 黄-黄绿色显示石英脉,亮黄色为 **磷灰石**;

右图:SEM照片中显示交织状微层 理,并伴随大量莓状黄铁矿及保存 在锰碳酸盐矿物边的微生物化石



### Raman: 微层矿物变化及埋藏温度



## 大塘坡组锰矿中的微生物成矿机制

#### 前提: 南华盆地在Sturtian冰后期中复苏的微生物活动及初级生产力



(a) 大塘坡组下部锰矿及黑色页岩沉积中高TOC含量 (1.4 - 3.5%) (Yu et al., 2016);



(b) 大塘坡组锰矿及盖帽沉积δ<sup>13</sup>C<sub>carb</sub> 记录的正偏现象 (Yu et al., 2017);



(c) 微生物化石, 生标及矿化的微生物成因微构造 (MMPT) 在大塘坡组中大量发现 (Yin, 1990; Tang and Liu, 1999; Wang et al., 2008 and this study).

### 华南成冰纪大塘坡锰矿微生物成矿简化模式



两步骤微生物诱导成矿: (1)氧化条件下微生物对Mn(II)离子的氧化固定作用; (2)成岩作用早期微生物对固相Mn(IV)的还原及再沉淀作用。

#### A. Sturtian冰期



#### B. Sturtian冰期结束及大规模成锰事件



- 1. Yu Wenchao, Algeo Thomas J, Du Yuansheng\*, Maynard Barry, Zhou Qi, Peng Touping, Wang Ping, Yuan Liangjun, Guo Hua. 2016. Genesis of Cryogenian Datangpo manganese deposit: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 459, 321–337.
- 2. Yu Wenchao, Algeo Thomas J, Du Yuansheng\*, Zhou Qi, Wang Ping, Xu Yuan, Yuan Liangjun, Pan Wen. 2017. Newly discovered Sturtian cap carbonate in the Nanhua Basin, South China. Precambrian Research 293, 112-130.
- **3.** Yu Wenchao, Algeo Thomas J, Yan Jiaxin, Yang Jianghai, Du Yuansheng\*, Huang Xing, Weng Shenfu. 2019. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China. Earth-Science Reviews 189: 159-176.
- **4. Yu Wenchao**, Márta Polgári, Ildikó Gyollai, Krisztián Fintor, Máté Szabó, Ivett Kovács, József Fekete, Yuansheng Du\*, Qi Zhou. 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China. Precambrian Research 322: 122-135.
- 5. Yu Wenchao\*, Thomas J. Algeo, Qi Zhou, Yuansheng Du, Ping Wang. 2020. Cryogenian cap carbonate models: a review and critical assessment. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 552: 109727.
- 6. Wang P, Algeo T J, Zhou Q, Yu W C, Du Y S, Qin Y J, Xu Y., Yuan L J, Pan W. 2019. Large accumulations of <sup>34</sup>S-enriched pyrite in a lowsulfate marine basin: The Sturtian Nanhua Basin, South China. Precambrian Research, 2019, 335: 105504.
- 7. Wang P, Du Y S, **Yu W C**, Algeo T J, Zhou Q, Xu Y, Qi L, Yuan L J, Pan W. 2020. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history. Earth-Science Reviews, 201: 103032.
- 8. 余文超,杜远生,周琦,彭头平,王萍,袁良军,徐源,潘文,谢小峰,齐靓. 2016. 黔东松桃南华系大塘坡组锰矿层物源:来自Sr同位素的证据. 地球科学, 41(7): 1110-1120.
- 9. 余文超, 杜远生, 周琦, 王萍, 袁良军, 徐源, 潘文, 谢小峰, 齐靓, 焦良轩. 2016. 黔东松桃地区大塘坡组LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄及其地质意义. 地质论评, 62(3): 539-549.
- **10.** 余文超, 杜远生, 周琦, 王萍, 齐靓, 徐源, 靳松, 潘文, 袁良军, 谢小锋, 杨炳南. 2020. 华南成冰纪"大塘坡式" 锰矿沉积成矿作用与重大地质事件的耦合关系. 古地理学报, 22(5): 855-971.
- 11. 杜远生,周琦, **余文超**,王佳武,齐靓,郭华,焦良轩,王萍,徐源. 2015. Rodinia超大陆裂解、Sturtian冰期事件和扬子地块东南缘大规模锰成 矿作用. 地质科技情报, 34(6):1-8.
- 12. 刘雨,周琦,袁良军,潘文,张遂,**余文超**,王萍,徐源,洪万华.2015.黔东松桃大塘坡地区南华系大塘坡组锰矿相带及分布规律.地质科技情报, 34(6):40-46.
- 13. 齐靓, **余文超**, 杜远生, 周琦, 郭华, 王佳武, 王萍, 徐源. 2015. 黔东南华纪铁丝坳组—大塘坡组古气候的演变——来自CIA的证据. 地质科技情报, 34(6): 47-57.
- 14. 周琦, 杜远生, 袁良军, 张遂, **余文超**, 杨胜堂, 刘雨. 2016. 黔湘渝毗邻区南华纪武陵裂谷盆地结构及其对锰矿的控制作用. 地球科学, 41(2): 177-188.
- 15. 王萍,周琦,杜远生,**余文超**,徐源,齐靓,袁良军.2016. 黔东松桃地区南华系大塘坡组锰矿中黄铁矿硫同位素特征及其地质意义.地球科学, 41(12):2031-2040.
- 16. 杜远生, 余文超, 张亚冠. 2020. 矿产沉积学: 一个新的交叉学科方向. 古地理学报, 22(4): 601-619.
- 17. 杜远生, 周琦, 张连昌, 余文超. 2020. 重大地质事件与大规模沉积成矿作用. 古地理学报, 22(5): 807-811

