

滇东南地区斗南沉积型锰矿床矿物相 变化及沉积模式

唐云凤 伊海生

(成都理工大学 沉积地质研究院, 四川 成都 610059)

提要:斗南锰矿是滇东南地区大型的沉积型锰矿床,对其沉积成因的研究可反映滇东南地区沉积型锰矿床的成矿模式。笔者对采自斗南锰矿床的条带状锰矿石样品,进行了系统的锰矿石物相分析和红外光谱分析。通过对锰矿石中锰矿类型与氧化还原界面关系的探讨,提出了由海平面变化引起的氧化还原界面波动所控制的沉积型锰矿的成矿模式。

关键词:沉积型锰矿床;斗南锰矿;氧化还原界面;锰矿物相分析

中图分类号:P618.32 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2011)-0451-11

滇东南地区是中国南方优质富锰矿产区,锰矿床主要分布于东南部的建水—邱北一带,含锰层位几乎全部产于中三叠统法郎组地层中(图 1)。斗南锰矿带是滇东南地区主要的优质锰矿带,有斗南、老乌、岩子脚等大中型矿床,前人曾对这一地区与锰矿成矿过程有关的岩相古地理环境、地球化学特征以及聚锰模式等方面进行了系统的研究^[1-7]。斗南锰矿是一个大型海相沉积型锰矿床^[1-3],它是滇东南锰矿带的一个典型矿床类型,含锰岩系的形成与岩相古地理环境以及海底古地貌有关^[4]。锰质富集的法郎组地层被认为是重力流成因^[4],深海锰质富集可能与蓝绿藻类微生物有关^[7,8]。但对这一类海相沉积锰矿床控矿因素有颇多争议。Frakes 和 Bolton 认为沉积型锰矿的形成与古海洋有机质埋葬速率变化引起的海底缺氧环境密切相关^[9,10]。Supriya Roy 提出大洋中脊热水活动是深海锰质的主要来源,但锰的富集成矿受海平面变化控制^[11,12]。最近,通过对滇东南层序地层格架下的聚锰特征研究,笔者提出锰矿的沉积受海平面变化的控制^[13]。

笔者通过对采自斗南锰矿石的物相分析和红外

光谱分析,对研究区出现的条带状锰矿石及氧化锰矿与碳酸锰矿混合存在现象的研究,探讨由海平面变化引起的氧化还原界面波动与锰矿沉积的联系。并结合前人的研究对斗南锰矿的成因提出新的解释。

1 沉积地质背景及样品采集

1.1 沉积地质背景

斗南海盆属中三叠世滇黔桂浅海的一部分,其北端有牛首山古岛,西部为康滇古陆,西南部为哀牢山隆起带,其南为越北古陆,斗南锰矿则位于越北古陆北缘的海盆中,形成于中三叠世法郎期海侵过程中(图 1)。由于海盆稳定的沉降,在漫长的地质历史时期沉积了厚 800 余米的具海进韵律旋回特征的含锰岩系(图 2)^[3]。锰矿多分布于古陆边缘一定范围的半封闭海盆及海底隆起的边缘浅海地区,并且其分布明显受岩相古地理环境的控制^[5]。

斗南锰矿产于滇东南中三叠世拉丁期的法郎组地层中,为一套海相泥岩、粉砂岩、砂岩夹碳酸盐沉积。含锰地层法郎组,与中三叠统下伏个旧组灰岩和上覆上三叠统鸟格组碎屑岩呈平行不整合接触^①。法

收稿日期:2010-07-26;改回日期:2010-10-30

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目“南盘江地区中三叠世成锰盆地沉积特征和成矿作用研究”(2006BAB01A12-5)资助。

作者简介:唐云凤,女,1982年生,硕士生,主要从事沉积学、沉积地球化学方面研究;E-mail:lrlytf@qq.com。

①刘国基,等.云南省砚山县斗南锰矿典型矿床研究报告.云南省地质矿产局第二地质大队,1984.

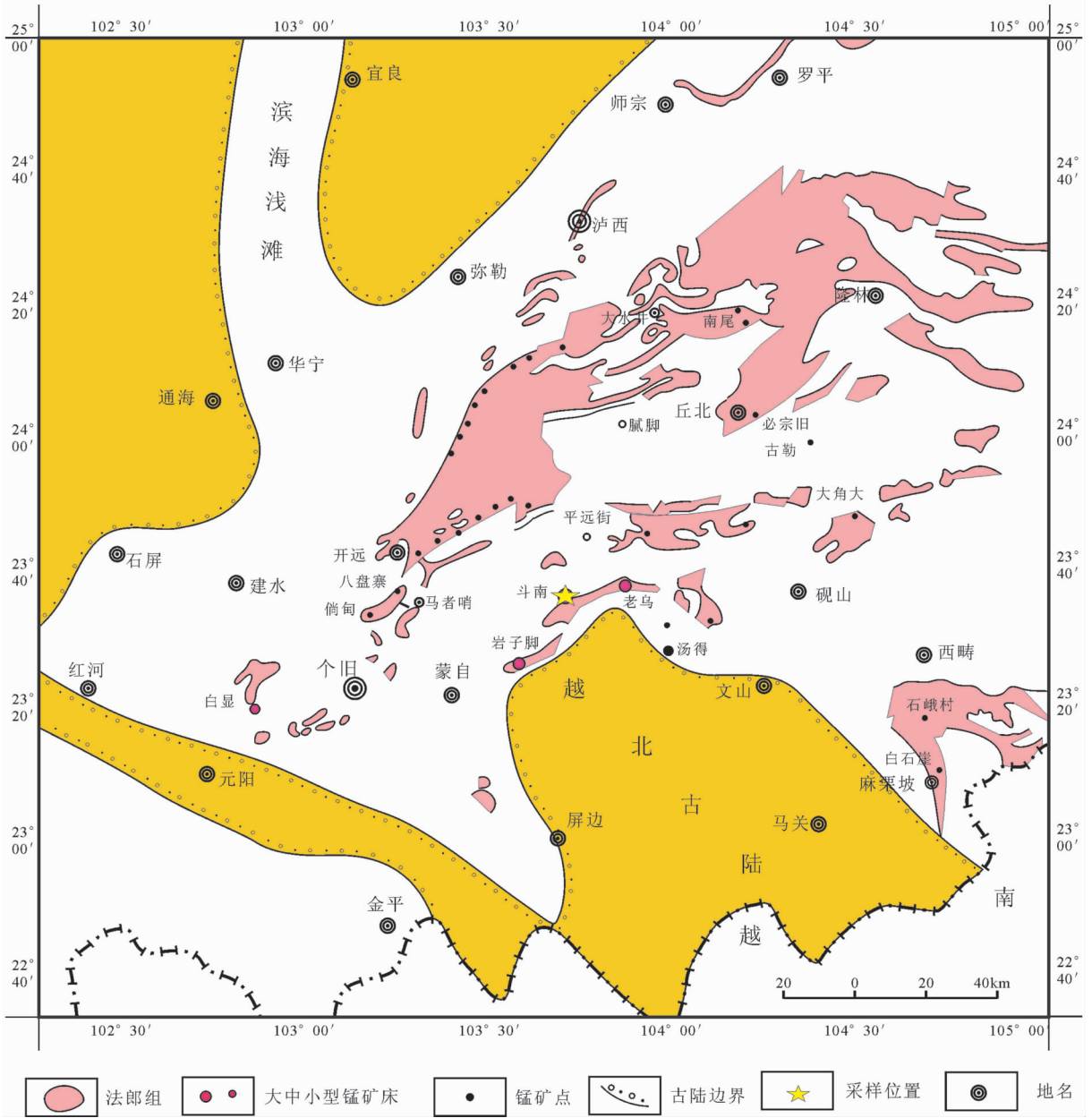


图1 滇东南地区法郎组及锰矿点分布示意图(据刘国基等^①,1989;简化)

Fig.1 Distribution of Falang Formation and manganese ore spots in southeast Yunnan (simplified after Liu Guoji et al^①, 1989)

郎组上部岩性以细碎屑岩为主,中、下部为细碎屑岩与灰岩互层,并夹有多层工业锰矿层,底部为砾岩或白云岩^①。泥岩含瓣鳃类及菊石。锰矿层中具核形石、藻屑及丝状体。岩层具水平层理、低角度交错层理及波痕。法郎组有两个含锰段,下含锰段位于法郎组中下部,上含锰段位于法郎组中上部,除斗南外并

非每个剖面上下含锰段的锰矿层同时并存,老乌剖面只有上部锰矿层,下部矿层尖灭;岩子脚剖面只有下部锰矿层,上部矿层尖灭^①。

斗南锰矿床主要原生锰矿石分为氧化锰矿石、碳酸锰矿石以及褐锰矿与碳酸锰矿的混合矿石^{①②}。碳酸锰矿石主要以菱锰矿为主。褐锰矿通常被认为

①刘国基,刘作铭,伍昌弟,等.滇东南中三叠统锰矿远景调查报告,1989.

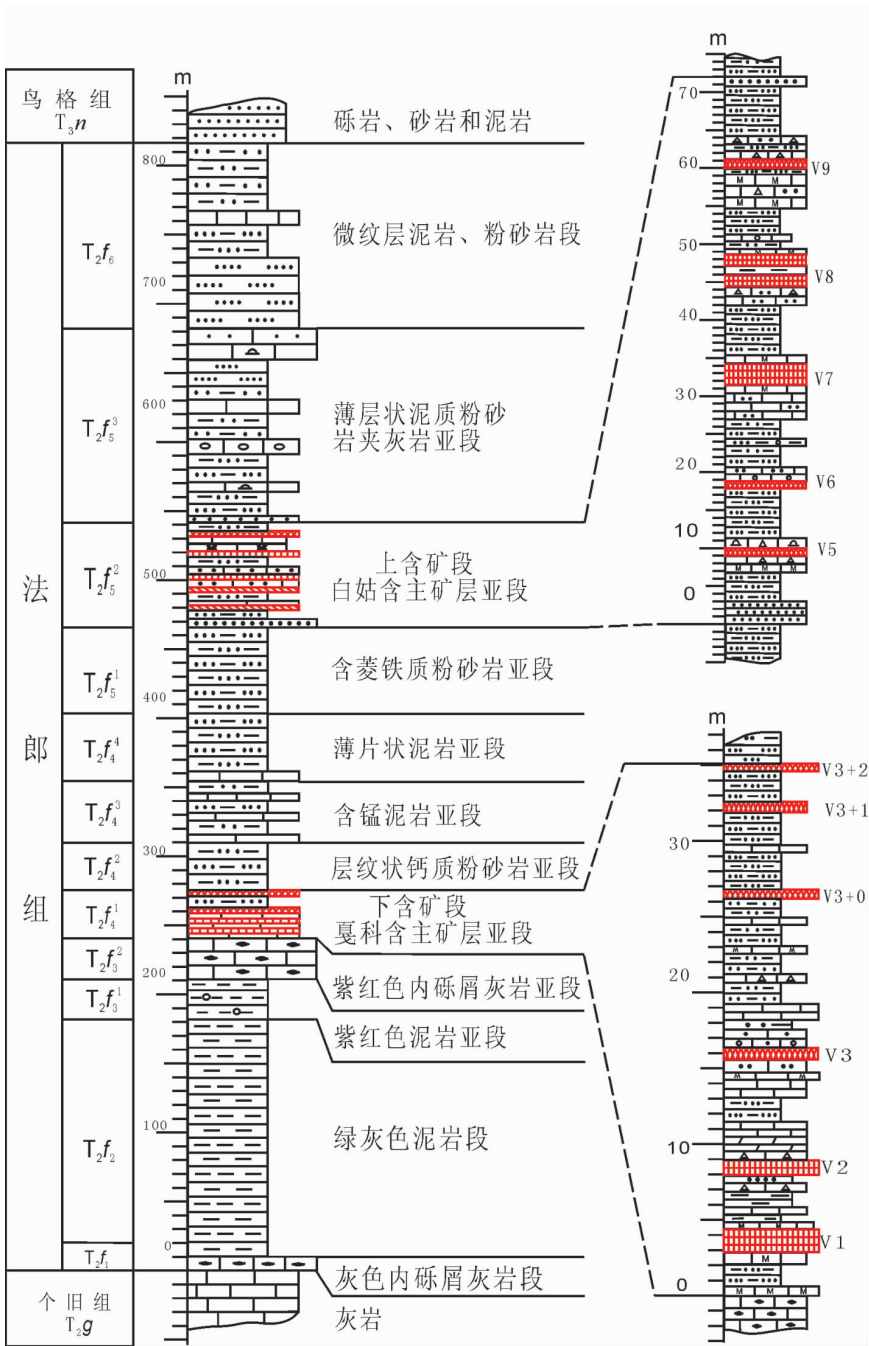


图 2 斗南锰矿柱状图(据刘国基等^①,1984)

Fig.2 Columnar section of the Dounan manganese deposit (after Liu Guoji et al.^①, 1984)

是原生氧化锰经轻变质的产物,因此,本文视褐锰矿为原生沉积氧化锰矿。

1.2 采样位置

本次研究所采矿石样品,位于云南省砚山县斗

南白姑上含矿段。所采层位均为拉丁期法郎组含锰建造。矿石类型为:灰黑色灰质锰矿石,浅紫红色条状灰质锰矿石及褐黑色块状灰质锰矿石。从所采的矿石类型中挑选有代表性的矿石样品进行了锰矿物

①刘国基,等.云南省砚山县斗南锰矿典型矿床研究报告.云南省地质矿产局第二地质大队,1984.

相和矿物红外光谱分析。

2 样品分析

2.1 矿物描述

锰矿石样品为致密块状及条带状构造,主要为灰黑色、褐黑色、浅紫红色,褐黑色与浅紫红色呈条带交替相间出现,没有明显的变质现象为沉积成因。褐黑色与浅紫红色条带宽多为 1~2 cm,浅紫红色矿物中有少量斑状褐黑色矿物。褐黑色与浅紫红色条带边缘呈浸染状分布。

2.2 化学分析

采集的锰矿石样品分别进行了矿物物相分析和矿物红外光谱分析。锰矿石类型不同,其中锰的存在形式也不相同。锰矿物相分析是基于各种形式的锰在某种溶剂中溶解度不同的性质来逐一分离并测定的方法。此方法可以区分锰矿中锰的存在形式,结合矿物红外光谱分析来区分锰矿石类型。锰矿物相分析需将矿物粉碎过 200 目筛,再采用化学分析方法分别测得矿石中各种形式的锰的含量。锰矿物相分析流程见图 3。具体分析步骤参见《岩石矿物分析》第一分册第三版^[5]。

3 分析结果

锰的物相分析结果见表 1。矿石中的锰主要以

锰碳酸盐和氧化锰的形式存在,属于原生沉积的锰矿类型。锰的氧化物主要为过渡相的氧化物,高价氧化物的含量极低,可忽略不进行讨论。铁的含量很低,锰的含量较高,铁锰含量成反相关。

矿物红外光谱分析见图 4。锰的物相分析可区分矿石中锰的不同存在形式及含量变化,再结合红外光谱分析则可进一步确定锰矿石的类型。

表 1 中,总锰含量较高的为 H2~H4、2H3,其中 H2~H4 中锰主要为碳酸锰和氧化锰两种形式存在,2H3 中主要以碳酸锰的形式存在。图 4 中,H2、H3-B、H4-B 的主要峰表明氧化锰主要为褐锰矿,碳酸锰主要为菱锰矿。其他样品均只有菱锰矿的主峰。由此可以确定矿石浅紫红色条带(H1、H5、2H1~2H5)主要为菱锰矿,为原生还原相沉积;褐黑色条带(H2、H3-B、H4-B)为褐锰矿和菱锰矿混生,属于过渡型矿相;矿石中几乎没有锰的高价氧化物——硬锰矿/软锰矿。且样品表现为菱锰矿与混合矿物相间交替出现。由锰矿类型及矿物结构构造等特征表明研究区锰矿主要为原生的胶体化学沉积。

锰矿石中元素含量垂向变化见图 5,结合表 1 可见:H1~H5 段铁的含量先减少后增加,锰含量先增加后减少,与铁含量的变化成反相关;Mn/Fe 值呈逐渐增大的趋势;氧化还原对 Mn^{2+}/Mn^{4+} 和 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的值也呈逐渐增加的趋势; Mn^{2+}/TMn 均较高,

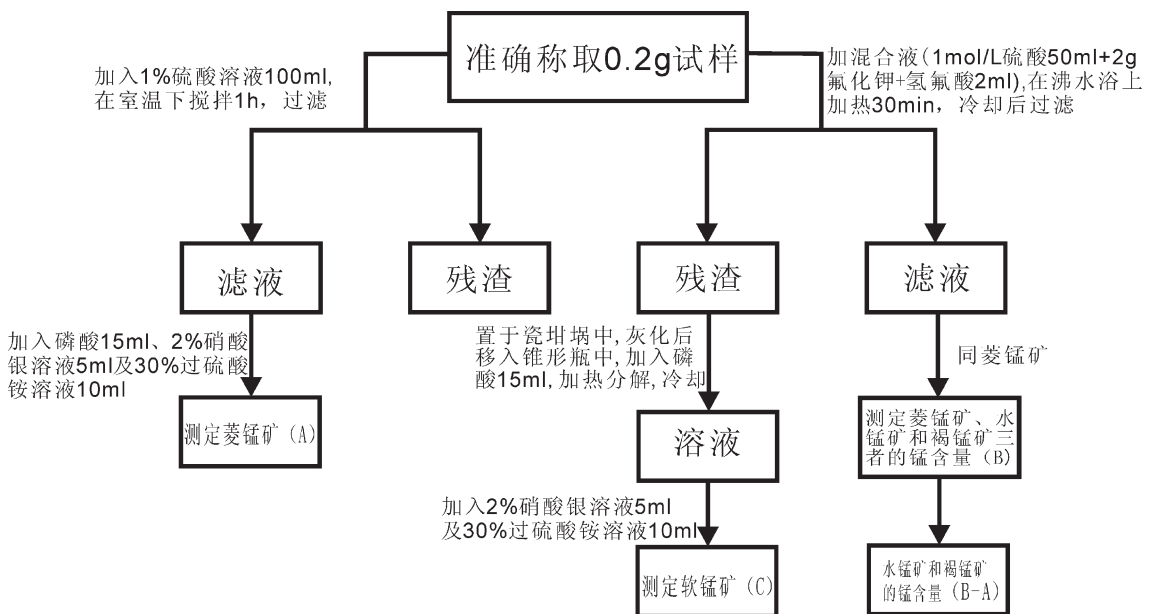


图 3 锰矿物相分析流程

Fig.3 Flow chart of phase analysis of manganese

表 1 锰矿石物相分析数据(%)

Table 1 Data of phase analysis of manganese

样品编号	TMn	菱锰矿	水锰矿和褐锰矿	软锰矿	TFe
H1	1.33	1.15	0.04	0.21	1.44
H2	27.46	17.47	9.78	0.33	1.61
H3	29.29	16.49	12.56	0.38	0.68
H4	27.44	17.26	10.11	0.13	0.34
H5	2.82	2.53	0.21	0.13	2.37
2H1	2.95	2.78	0.11	0.08	3.22
2H2	1.74	1.24	0.37	0.08	2.80
2H3	27.25	22.09	5.11	0.05	0.08
2H4	10.01	9.78	0.29	0.11	1.53
2H5	0.50	0.33	0.05	0.08	3.98

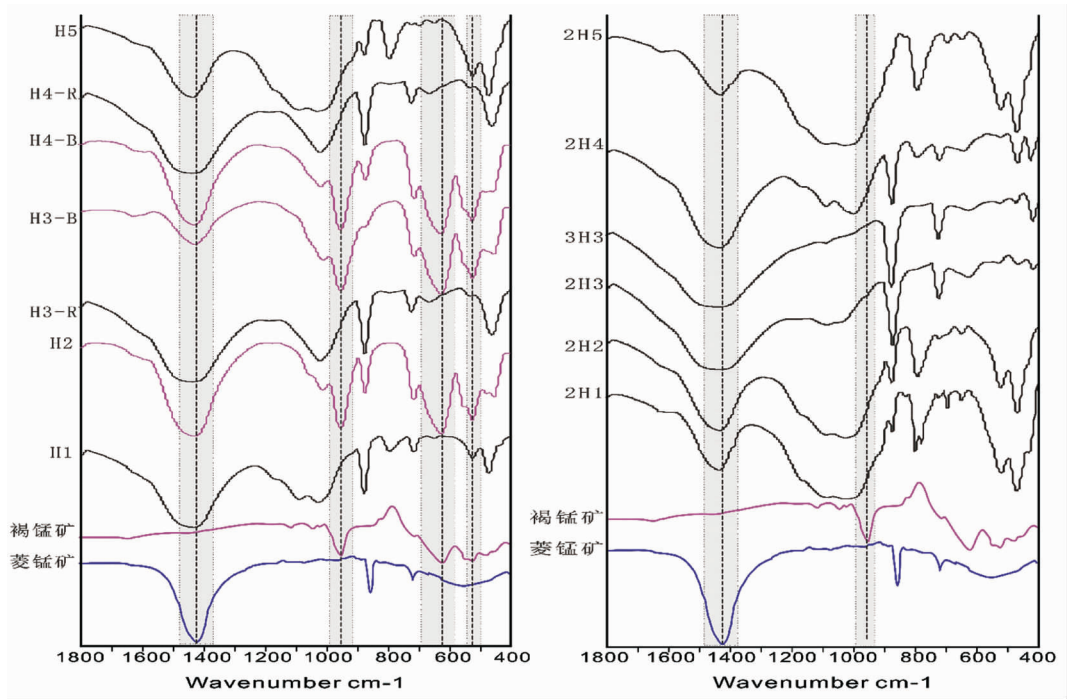


图 4 红外光谱分析图谱

Fig.4 IR spectra

且先减小后增大, Mn^{3+}/TMn 则先增大后减小。2H1~2H5 段各含量变化不明显, 矿石均为灰褐色至褐红色, 无矿相变化, 均为菱锰矿。因此下面的讨论主要以 H1~H5 段为主。

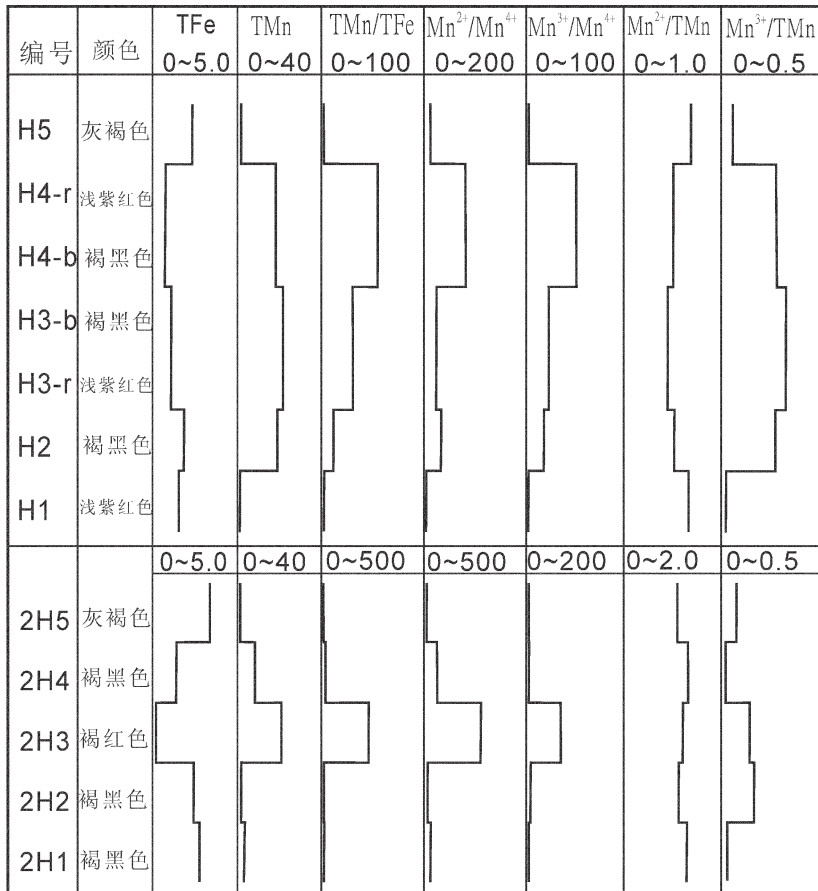
4 讨论

4.1 锰的沉积地球化学性质

锰在表生条件下的地球化学活性比较强, 在河流

中锰以胶体或离子的形式被搬运, 河流中的有机质对锰的胶体起稳定剂的作用, 可使锰长距离搬运而很少发生沉淀, 锰质则被尽可能多地搬运到沉积盆地中去。当锰的胶体溶液进入海洋与富含电解质的海水混合, 就发生锰的沉淀, 形成浅海相的锰矿沉积。

铁和锰具有相似的化学性质, 但其地球化学性质却存在很大的差异^[6]。在湖泊沉积物中富集的铁锰通常以氧化物和氢氧化物的形式存在。由于 Fe^{2+}



(TMn表示总锰含量; Mn²⁺表示锰碳酸盐; Mn³⁺表示水锰矿或褐锰矿; Mn⁴⁺表示高价氧化锰; 单位均为%)

图5 锰矿石元素含量垂向变化示意图

Fig.5 Vertical changes of the content of elements in manganese ore

比 Mn²⁺更易于被氧化,而锰的氢氧化物比铁的氧化物更易于被还原,因此较低的 Mn/Fe 常常是还原条件导致锰的消耗所致,可用于指示一种不利于氧化的环境。Mn/Fe 值的变化则可反映湖泊水体的升降变化^[7]。在元素的迁移中,锰比铁更易于迁移,它们在沉积过程中将发生相对分离。通常情况下,在海洋盆地中,锰沉积在远离海岸,在盆地中较深的位置;铁则在近岸沉积下来。因此 Mn/Fe 的比值可指示沉积物在盆地中的相对位置,较高的 Mn/Fe 通常指示远岸环境,反之指示近岸沉积。

锰是一种变价元素,受氧化还原环境控制,在氧化环境下呈四价态,在还原环境下呈二价态,在不同条件下,锰可呈高价的氧化物沉积(如软锰矿),也可呈高低价(Mn⁴⁺、Mn²⁺)态混合的氧化物存在(如水锰矿),在还原条件下还可呈低价的锰碳酸盐存在(如

菱锰矿、锰方解石等)^[18]。即海水氧化还原性质的变化影响着锰在海洋中的沉积形式。因此原生沉积锰矿的类型也可以反映沉积时水体的氧化还原性质(或氧化还原界面)的变化。

综上所述,结合表1、图4和图5分析,研究区铁的含量先减少后增加,锰含量普遍较高,与铁含量成反相关;Mn/Fe 值呈逐渐增大的趋势,表明沉积环境离岸较远且是逐渐变深的;矿石主要以菱锰矿和褐锰矿与菱锰矿的混合矿石为主,高价锰的氧化物含量极低,显示沉积环境是弱氧化—还原环境;且菱锰矿和混合矿石相间交替出现(图4),这也显示沉积环境的氧化还原性质在不断反复变化,即表明锰矿石的沉积环境在氧化还原界面附近。

4.2 氧化还原界面对形成锰矿床的影响

锰的溶解度主要由水体中氧的含量水平和沉积

环境的酸度控制(图 6)^[19]。锰质除了从基岩和土壤中通过物理侵蚀获得外,主要是通过化学作用,在还原环境中从含锰矿物中溶蚀而来。锰质最终运至海洋后,以氧化物颗粒和溶解的 Mn^{2+} 存在,剩余部分则存在于溶解的有机质中^[9]。在弱还原(碳酸盐矿石)至氧化(氧化物矿石)条件下则可沉积形成有开发价值的锰矿床。

据资料表明:锰在某些现代的海岸潮流通道和河口湾中大量富集,在陆内海水的缺氧层中溶解锰的含量也非常之高(至少达 450×10^{-9}),当富含锰的海水与较富氧的水层混合时,溶解锰就可能以氧化物(或碳酸盐)的形式沉淀下来。因此入海通道有限的封闭盆地可能作为陆源锰和海水锰的有效沉积场所^[10]。

锰的沉积成矿作用受到大气-水的组成、海平面的变化、风化作用和气候变化的控制^[12,20]。而大气-水的组成、海平面的变化、风化作用等主要通过

间接改变沉积环境的物理化学性质来控制锰的沉淀。由于锰矿物沉淀时受沉积介质所控制,所以锰化合物的稳定性与 Eh-pH 值有密切的关系^[9,19]。海盆中的锰可能是内生热液和陆地上的外生作用以及海岸区域供给的。对现代海盆(例如,黑海、波罗的海、卡里亚科海沟)自然条件的理论热动力分析研究表明,无机含水系统的 Eh-pH 平衡关系对锰以不同的形式沉淀和溶解起着主要的控制作用(图 7,也见于 Krauskopf 1957^[21])。另外, HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和有机物的存在也可能影响锰在外生环境中的沉淀和溶解^[12,19,22]。

在稳定的自然水体系统中,锰有 3 种稳定氧化态 +2、+3 和 +4 价需要考虑,如图 6 所示,稳定的锰的氧化物包括 MnO_2 (软锰矿)、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 。锰的各种氧化态中,以 +2 氧化态最为稳定。在酸性介质中, Mn^{2+} 相当稳定;在碱性介质中, Mn^{2+} 极易被氧化成 +4 价氧化物。根据实验显示, Mn^{2+} 经氧化作用最初氧化为 Mn_3O_4 、 β - $MnOOH$ 和 γ - $MnOOH$ ^[23-25],这些化合物中锰的价态都不超过 +3 价,是短暂的亚稳定相,

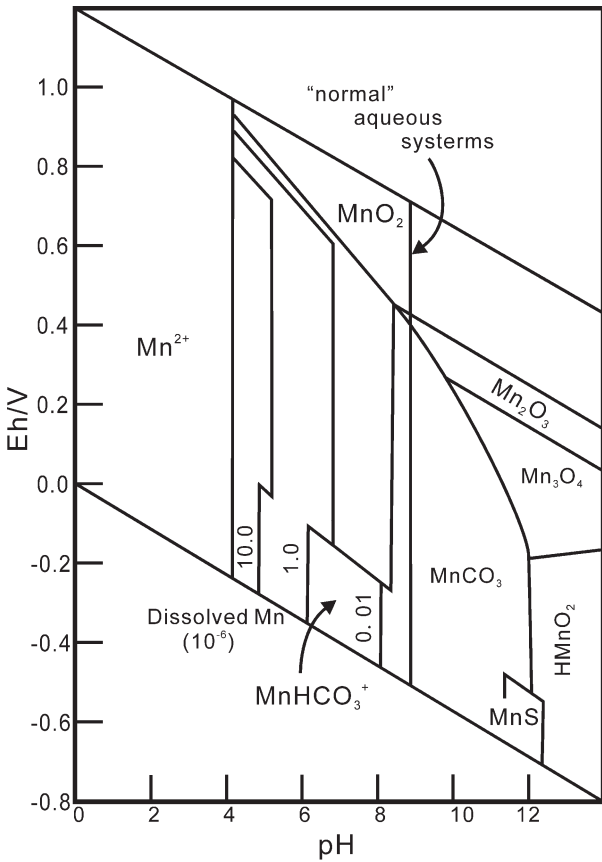


图 6 锰在 $Mn-CO_2-H_2O$ 系统中的稳定性
碳酸氢盐浓度为 2000mg/L(引自 Hem,1972)

Fig.6 Stability fields for manganese in the $Mn-CO_2-H_2O$ system, with bicarbonate concentration 2000mg/L (after Hem, 1972)

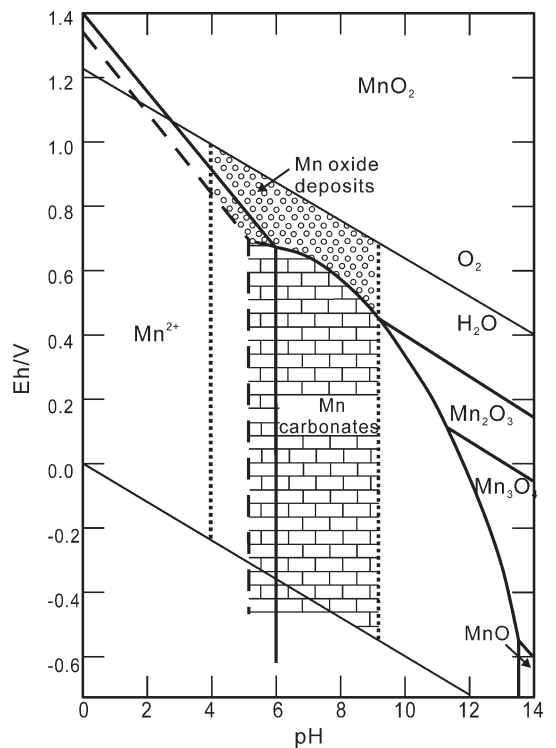


图 7 氧化锰和碳酸锰在自然水体中的稳定性
虚线和粗线各自表示 $10^{-4}M$ 和 $10^{-6}M$ 的 Mn^{2+} , 点线将自然水体边界围起来。总的碳酸盐和硫的各自的浓度为 1 M 和 $10^{-6}M$ (Roy,2006)

Fig.7 Stability of Mn oxide and Mn carbonate deposits in natural water(after Roy,2006)

随后由动力学上控制的歧化反应,快速转变为热动力学上稳定的 Mn^{4+} 氧化物^[24,25]。由于 Mn^{3+} 相在沉积环境中具有易逝的特性, Mn^{4+}/Mn^{2+} 氧化还原离子对则能有效地控制溶液中溶解的 Mn^{2+} 的沉淀(图 7)^[13]。在锰的 Eh-pH 平衡关系图上可看到,溶解锰和固态锰化合物的稳定性主要由介质的氧含量水平(Eh)及介质酸度(pH)控制,即介质的物理化学稳定场因素控制。

综上所述,锰矿物的沉淀取决于锰在海水中的溶解度和物理化学稳定场的因素。锰的溶解度主要由水体中氧的含量水平和沉积环境的酸度控制(图 6),这里笔者认为影响水体中氧的含量水平的主要因素是水体中有机质的含量^[9,10]。当陆内盆地中有机质很丰富时,氧被耗尽,水体介质为偏酸性,锰则大量聚集。当水体的氧含量水平发生变化时,锰则以不同的形式沉淀下来。因此,锰的聚集和沉淀主要受介质的物理化学性质控制,即有机质含量控制的盆地内的氧含量水平——氧化还原性质。盆地内介质的氧化还原性质主要受由海平面变化引起的氧化还原界面波动的控制,即氧化还原界面的升降控制着介质的性质及锰矿的形成。

4.3 锰矿床成矿模式

Berner^[26]和 Roy^[13]对锰矿的沉积环境做了深入研究,他们认为在氧气富足的条件下, MnO_2 类型的矿物才能稳定存在,在低氧或缺氧的环境中, Mn^{4+} 离子被还原成 Mn^{2+} 离子。由于细菌硫酸盐的还原增加碱度,碳酸锰矿物是在缺氧硫化物环境中优先沉淀^[12,26]。Calvert 和 Pedersen^[27,28]认为,在海相沉积物中锰碳酸盐沉积是由孔隙水中溶解的 Mn^{2+} 的浓度控制的,孔隙水中溶解有足够的碳酸氢盐时,则可能形成锰碳酸盐沉淀^[27,28]。现在存在于黑色页岩和富有机质的碳酸盐中的锰碳酸盐(菱锰矿、锰白云石),被认为是由溶解的 Mn^{2+} 和来自富含有有机质的贫氧带中溶解的碳酸氢盐的成岩反应形成的。这种成岩作用形成的锰碳酸盐中几乎无 ^{13}C ,这表明碳来自于有机物质^[13]。这可解释为富氧层中浮游生物生产率增强,消耗了大量氧气,及生物死后分解,促使大量有机碳流入分层海水的贫氧层中。

在盆地边缘,水体循环受限制条件下,地表水将植物与土壤中呈固态或液态的有机质一起带入海水中,海水淡化,藻类及各种生物的繁殖,促使海水表层氧含量和有机质产率增高,而在富氧层沉积氧化锰矿物。在相对海侵时期,水体加深,海洋中各种

浮游生物进一步大量繁殖,消耗掉海洋富氧层中大部分氧气,使富氧层变薄,海水中 CO_2 含量增加,氧化还原界面也随之上升,而生物死亡后分解进一步促使海水缺氧,在海水底层形成还原环境,引起碳酸锰的沉积。根据上述分析,氧化锰可能形成于氧化环境或富氧的时期和地带,锰碳酸盐则是还原环境、相对深水相的沉积。因此,锰矿物的形成受介质的物理化学性质控制,它是随氧化还原界面的升降而变化的。

研究区没有高价锰氧化物,主要为氧化锰矿与碳酸锰矿混生的过渡相和还原相碳酸锰矿石,都是沉积成因,没有明显的变质现象。锰矿沉积环境逐渐变深,水体氧化还原界面在不断升降(先升高后降低),使得氧化锰矿随之不断的溶解沉淀,最终形成浅紫色和褐黑色相间的条带状锰矿石。混合相是由于氧化锰矿溶解不完全,形成氧化锰矿与碳酸锰矿混合存在的过渡相。研究区锰矿石的类型显示沉积环境是弱氧化—还原、中性—弱碱性的环境,在氧化还原界面附近。根据研究区法郎组的岩石组合特征、原生锰矿的类型及和锰的地球化学特征,笔者认为斗南锰矿的形成经历了以下几个阶段(图 8):

(1)氧化锰形成(图 8-A):锰从沉积物中淋滤出来,并以胶体的形式连同有机质一起随地表水带入海水中,促使海水表层氧含量和有机质产率增高,当富含锰胶体溶液的水体与含大量电解质的海水混合时,在富氧层中一部分溶解锰就以氧化物的形式沉淀下来;另一部分锰则以离子形式在贫氧的底层水和空隙中逐渐富集起来并达到一定的浓度;(2)锰碳酸盐与氧化锰混合带的形成(图 8-B):相对海侵时期,富氧的海水流入,水体相对加深,海洋中各种浮游生物大量繁殖,海水中 CO_2 含量增加,氧化还原界面随之上升,导致部分锰从氧化锰中还原出来,空隙水中碳酸氢盐含量不断增加,使得锰以碳酸盐形式充填于未完全还原的氧化锰中,形成氧化锰与碳酸锰的混生;(3)锰碳酸盐的形成(图 8-C):相对海侵时期,水体进一步加深,海洋中各种浮游生物进一步大量繁殖,有机质大量流入贫氧层,氧化还原界面也随之上升至最高,贫氧层中富集的 Mn^{2+} 以碳酸盐的形式继续沉淀在混合带之上。海退后氧化还原界面随之下降,在菱锰矿之上则沉积氧化锰矿。若氧化锰矿沉积较厚,且海平面持续快速上升,则海侵时氧化锰矿上部被部分溶解,形成下部为氧化锰矿中部为混合锰矿上部为菱锰矿的条带形锰矿(图 8-C)。

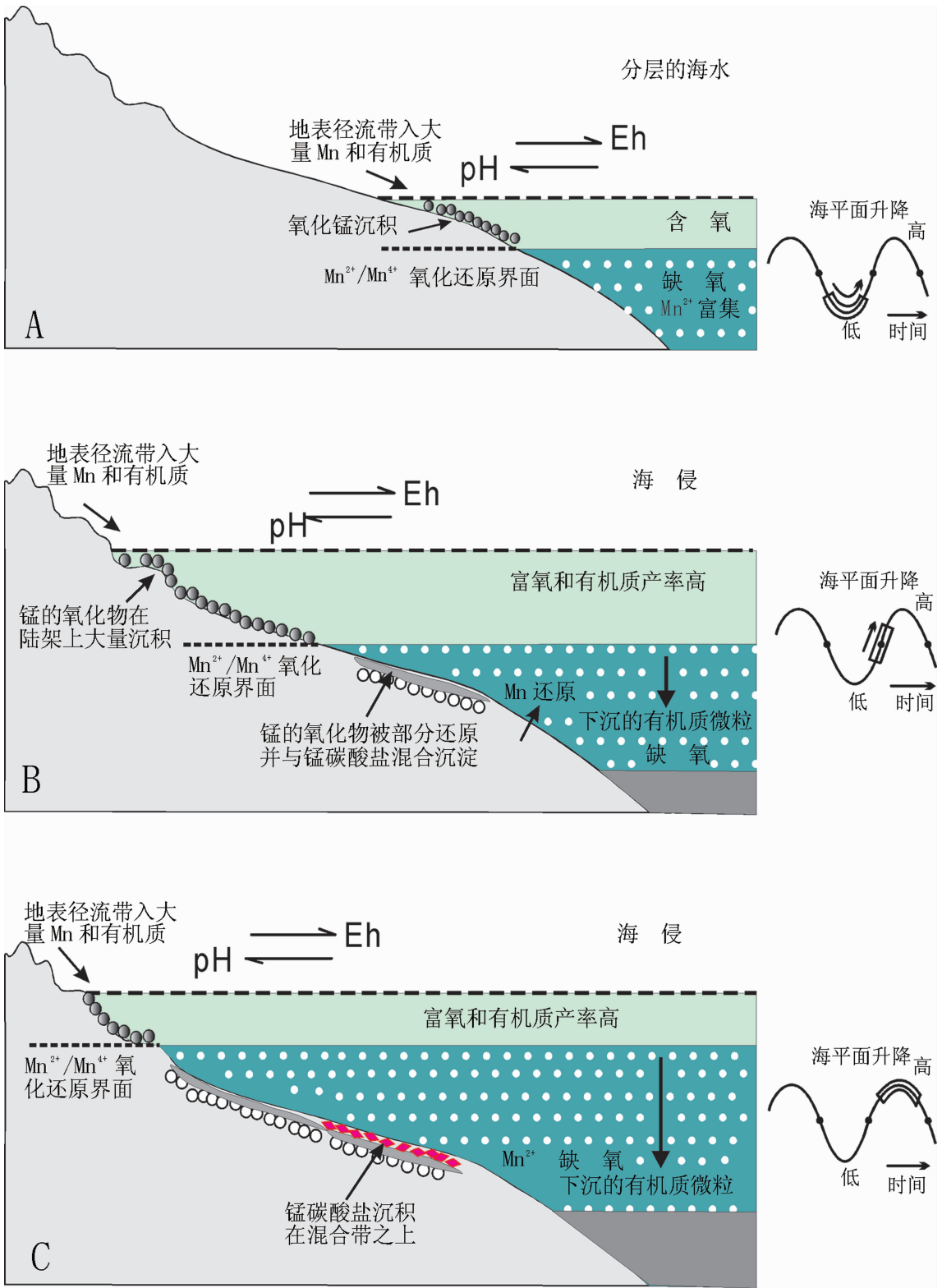


图 8 锰矿沉淀与氧化还原界面关系

Fig.8 Schematic representation of Mn deposition related to redox interface

若海平面上升较慢,氧化锰矿溶解深度较大,或海平面只处于短暂的海退时期,氧化锰形成厚度较小,则形成缺少氧化锰矿带的下部为混合锰矿上部为菱锰矿的条带形锰矿。

5 结 论

根据对锰矿类型及其成因的分析研究,表明斗南锰矿石主要以菱锰矿和褐锰矿为主,高价锰氧化物含量极低,属于原生沉积的锰矿类型;矿石浅紫红色条带主要为菱锰矿,为原生还原相沉积;褐黑色条带为氧化锰和碳酸锰混生,属于过渡型矿相。锰矿石的类型显示沉积环境是弱氧化—还原、中性—弱碱性的环境,且离岸较远。因此认为滇东南斗南锰矿形成于氧化还原界面附近。锰矿物的沉淀取决于锰在海水中的溶解度和物理化学稳定场的因素。由于氧化还原界面的反复迁移,形成氧化锰矿与碳酸锰混合存在的现象,因此氧化还原界面不仅控制着沉积介质的性质,也直接影响锰矿的沉积类型。

参考文献:(References):

- [1] 郑荣才, 张锦泉. 滇东南斗南锰矿重力流沉积及其聚锰环境[J]. 成都地质学院学报, 1991, 18(4):65-74.
Zheng Rongcai, Zhang Jinqun. Gravity flow manganese deposits and their sedimentary environments in middle Triassic from Dounan, Southeast Yunnan [J]. Journal of Chengdu of Geology, 1991, 18(4):65-74(in Chinese with English abstract).
- [2] 钟建廷. 斗南锰矿成矿规律的初步探讨 [J]. 地质论评, 1986, 32(6):584-588.
Zhong Jianting. Metallogeny of the Dounan manganese deposit [J]. Geological Review, 1986, 32(6):584-588(in Chinese with English abstract).
- [3] 苏俊华. 一个沉积成因类型的褐锰矿——斗南锰矿床[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1983, 4:33-45.
Su Junhua. Sedimentary braunite deposits— Dounan manganese deposit [J]. Bulletin of the Institute of Mineral Deposits Chinese Academy of Geological Sciences, 1983, 4:33-45 (in Chinese with English abstract).
- [4] 钟薇, 王筱仙. 滇东南锰矿相区划分及其找矿方向[J]. 中国锰业, 1987, 1:1-4.
Zhong Wei, Wang Xiaoxian. The division of manganese deposits Phase region and manganese prospecting in Southeastern Yunnan [J]. China's Manganese Industry, 1987, 1:1-4 (in Chinese with English abstract).
- [5] 王文忻. 斗南式—过渡型矿相—富锰矿 [J]. 地质与勘探, 1980, (3):20-251.
Wang Wenxin. Dounan type—transitional mineral phase—manganese-rich ore deposit [J]. Geology and Prospecting, 1980, (3):20-251(in Chinese with English abstract).
- [6] 刘仁福, 田宝坤, 时子祯, 等. 滇东南地区三叠世法郎组含锰建造的地球化学特征[J]. 地质找矿论丛, 1988, 3(4):1-19.
Liu Renfu, Tian Baokun, Shi Zhizhen, et al. Geochemical characteristics of the Mn-bearing-Falang formation in the Southeast Yunnan Province [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1988, 3 (4):1-19 (in Chinese with English abstract).
- [7] 杜秋定, 伊海生. 滇东南中三叠统法郎组锰矿床微生物成因的新证据[J]. 地质科技情报, 2009, 28(5):78-83.
Du Qiuding, Yi Haisheng. New microbiological origin evidence of manganese deposit in the Falang Formation of Middle Triassic, Southeast Yunnan [J]. Geological Science and Technology Information, 2009, 28(5):78-83(in Chinese with English abstract).
- [8] 曹瑞骥. 藻类在含铁叠层石成因中的作用 [J]. 微古生物学报, 1986, 8(2):185-193.
Cao Ruiji. On the role of algae in the origin of iron-bearing stromatolites [J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 1986, 8(2):185-193 (in Chinese with English abstract).
- [9] Frakes and Bolton, Effects of Ocean Chemistry, Sea Level, and Climate on the Formation of Primary Sedimentary Manganese Ore Deposits [J]. Economic Geology, 1992, 87(5):1207-1217.
- [10] Frakes, Bolton. Origin of manganese giants: Sea-level change and Anoxic-oxic history [J]. Geology, 1984, 12(2):83-86.
- [11] Roy S. Late Archean initiation of manganese metallogenesis: its significance and environmental controls [J]. Ore Geology Reviews, 2000, 17:179-198.
- [12] Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system [J]. Earth-Science Reviews, 2006, 77(4):273-305.
- [13] 夏国清, 伊海生, 武向峰, 等. 滇东南中三叠世拉丁期沉积体系与层序地层格架下的聚锰特征[J]. 地质论评, 2010, 56(5):703-709.
Xia Guoqing, Yi Haisheng, Wu Xiangfeng, et al. Research on Manganese-accumulation features in Middle Triassic Ladinian sedimentary system and sequence stratigraphic [J]. Geological Review, 2010, 56(5):703-709(in Chinese with English abstract).
- [14] 祝寿泉. 中国沉积锰矿的成矿规律 [J]. 中国锰业, 1999, 17(4):20-24.
Zhu Shouquan. Minerogenic regularities of sedimentary manganese ore deposits in China [J]. China's Manganese Industry, 1999, 17(4):20-24(in Chinese with English abstract).
- [15] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析 第一分册 第三版 [M]. 北京:地质出版社, 1959:315-317.
The group of writing the rock and mineral analysis. Rock and Mineral Analysis, The first volumes and The third edition [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1959:315-317 (in Chinese with English abstract).
- [16] 姚培慧. 中国锰矿志 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1995:519-524.
Yao Peihui. China's Manganese Ore Deposit [M]. Beijing:

- Metallurgical Industry Press, 1995:519–524 (in Chinese with English abstract).
- [17] 伊海生, 张小青, 朱迎堂. 青藏高原中部湖泊岩芯记录的第四纪湖平面变化及气候意义[J]. 地学前缘, 2006, 13(5):300–307.
Yi Haisheng, Zhang Xiaoqing, Zhu Yingtang. Lake level change recorded by core of the Quaternary lacustrine sediment in the central Tibetan plateau and its climatic implications [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13 (5):300–307 (in Chinese with English abstract).
- [18] 姚凤良, 孙丰月. 矿床学教程[M]. 北京:地质出版社, 2006:184–189.
Yao Fengliang, Sun Fengyue. Ore Deposit Geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006:184–189 (in Chinese with English abstract).
- [19] Hem J D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems [J]. U.S. Geological Survey, Menlo Park, California, 1972:443–450.
- [20] Barly M E, Groves D I. Supercontinent cycle and the distribution of metal deposit through time[J]. Geology, 1992, 20:291–294.
- [21] Krauskopf K B. Separation of manganese from iron in sedimentary process [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, (2):61–84.
- [22] Hem J D. Rates of manganese oxidation in aqueous systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1981, 45:1369–1374.
- [23] Stumm W, Giovanoli R. On the nature of particulate manganese in simulated lake waters[J]. Chimia, 1976, 30:423–425.
- [24] Hem J D. Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions [J]. Chemical Geology, 1978, 21:199–218.
- [25] Hem J D, Lind C J. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47:2037–2046.
- [26] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments[J]. J.Sediment.Petrol., 1981, 51:359–365.
- [27] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediment: implications for the geological record [J]. Marine Geology, 1993, 113:67–88.
- [28] Calvert S E, Pedersen T F. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for environment of formation of manganiferous black shales[J]. Economic Geology, 1996, 91:36–47.

Mineral phase changes and depositional model of sedimentary manganese deposits in Dounan area of southeastern Yunnan

TANG Yun-feng, YI Hai-sheng

(Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 61005, Sichuan, China)

Abstract: The Dounan manganese deposit is a large-size sedimentary manganese deposit in southeastern Yunnan, and a study of its genesis can reveal the model of sedimentary manganese deposits in southeastern Yunnan. Samples from the Dounan manganese deposit were systematically studied by means of manganese phase analysis and IR spectroscopy. Based on a study of the relationship between the type of manganese and redox interface, the authors hold that the model of sedimentary manganese deposits is controlled by redox interface changes caused by sea level changes.

Key words: sedimentary manganese deposit; Dounan manganese deposit; redox interface; phase analysis of manganese

About the first author: TANG Yun-feng, female, born in 1982, master candidate, engages in the study of sedimentology and sedimentary geochemistry; E-mail: lrlyf@qq.com.