

## 重庆秀山地区大塘坡组锰矿稀土元素地球化学研究

田欢欢<sup>1</sup> 樊海峰<sup>2</sup> 何明勤<sup>1\*</sup> 刘喜强<sup>2</sup> 杨若飞<sup>2</sup> 梁坤萍<sup>1</sup> 郑茂尧<sup>1</sup>

1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025;

2. 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, 贵阳 550081

**摘要:** 为探讨重庆秀山地区大塘坡组锰矿形成的古氧化还原环境, 以该区小茶园和笔架山锰矿为研究对象, 采用显微镜、扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS) 和 ICP-MS 对矿石的主、微量及稀土元素进行了地球化学分析。结果表明, 小茶园锰矿的稀土元素地球化学特征和笔架山锰矿相似, 其 Ce 和 Eu 为正异常; 矿石矿物面扫描分析显示, 小茶园锰矿的中稀土元素 (MREE) 主要赋存于锰碳酸盐矿物中, 这与锰矿稀土元素配分模式显示的“帽”型特征相吻合; 小茶园锰矿的 Ce 正异常存在假象, 并不能指示沉积时水体的氧化环境, 可能与缺氧环境有关; 其稀土总量和 Y/Ho 比值明显区别于现代海底铁锰结核 (壳), 进一步暗示锰矿并非以氧化物形式沉淀; 其 Eu 正异常与 (Ca+Mn) 含量呈显著正相关, 且 Y/Ho 比值与热液流体更为接近, 表明锰矿受热液 (水) 活动影响明显。

**关键词:** 大塘坡组; 锰矿; 氧化还原; 稀土特征

中图分类号: P618.32 文章编号: 1007-2802(2022)03-0557-15 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.015

### A Study on REE Geochemistry of the Datangpo Formation-hosted Manganese Deposits in the Xiushan Area, Chongqing, China

TIAN Huan-huan<sup>1</sup>, FAN Hai-feng<sup>2</sup>, HE Ming-qin<sup>1\*</sup>, LIU Xi-qiang<sup>2</sup>, YANG Ruo-fei<sup>2</sup>,  
LIANG Kun-ping<sup>1</sup>, ZHENG Mao-yao<sup>1</sup>

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

**Abstract:** In order to explore the paleo-redox environment for the formation of manganese deposits occurred in the Datangpo Formation in the Xiushan area, Chongqing, the manganese ores of the Xiaochayuan and Bijianshan manganese deposits in the Xiushan area were selected as the research objects for carrying out geochemical analyse of major, trace, and rare earth elements by using microscope SEM-EDS and ICP-MS in this paper. The results show that manganese ores of the Xiaochayuan and Bijianshan deposits have similar REE characteristics with positive Ce and Eu anomalies. The surface scanning analyses of ore minerals show that the MREE mainly occurred in manganese carbonate minerals, indicating that it is consistent with the “cap”-type characteristics of REE patterns of those manganese ores. Based on diagrams of Ce/Ce\* vs. Pr/Pr\* and Ce/Ce\* vs. La, it is believed that the positive Ce anomalies in REE patterns of manganese ores could be fake ones due to the manganese ore was precipitated in an anoxic environment. Thus, these diagrams cannot be used to suggest that the manganese ore was formed in an oxidation environment. The  $\Sigma$ REY contents and Y/Ho ratios of ores are significantly different from those of the modern seafloor ferromanganese nodules (crusts), further suggesting that manganese ores of the Xiaochayuan and Bijianshan deposits were not precipitated in the form of oxides. In addition, the obviously positive correlation between positive Eu anomaly values and contents of Ca and Mn of the ores and the similarity of Y/Ho ratios of the ores to those of hydrothermal fluids indicate that manganese ores in the Datangpo Formation in the Xiaochayuan and Bijianshan deposits were obviously affected by hydrothermal activities.

**Key words:** Datangpo Formation; manganese ore; redox; REE characteristics

收稿编号: 2021-162 2021-11-4 收到 2022-2-16 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1812402, A1890840, 92062221, 42073016, A1563003); 中国科学院创新交叉团队项目 (JCTD-2019-17)

第一作者简介: 田欢欢 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀土地球化学。E-mail: 774699901@qq.com.

\* 通信作者简介: 何明勤 (1966-), 男, 教授, 研究方向: 矿床学、地球化学。E-mail: mingqinhe@126.com.

## 0 引言

新元古界南华系大塘坡组是重要的含锰地层,在湘、黔、渝、鄂等地区广泛分布,其中产出了一系列大中型锰矿,俗称“大塘坡式”锰矿。前人对大塘坡组锰矿开展了大量研究,主要包括物质来源、成因及沉积环境等(杨瑞东等,2002,2010;周琦等,2013;张飞飞等,2013;陈祎等,2014;何志威等,2014;余文超等,2016;Xiao et al.,2017)。由于锰矿成矿作用复杂,其沉淀机制一直存在较大争议,主要聚焦在水体氧化还原条件的变化。

通常,在不同的氧化还原条件下,Mn可与不同阴离子结合生成锰氧化物或菱锰矿(张飞飞等,2013;朱祥坤等,2013)。锰碳酸盐主要有两种沉淀方式:①在缺氧的还原环境中,Mn主要以 $Mn^{2+}$ 形式与 $CO_3^{2-}$ 结合形成菱锰矿(杨瑞东等,2002;Chen et al.,2008;周琦等,2013;凌云等,2016;Herndon et al.,2018;郑杰,2019);②海洋存在氧化-还原分层界面,氧化条件下溶解的锰以(氢)氧化物形式沉淀,然后在还原的缺氧环境中转化为菱锰矿(朱祥坤等,2013;张飞飞等,2013;安正泽等,2014;张飞飞,2014;史富强等,2016;Wu et al.,2016;Yu et al.,2016,2019;裴浩翔等,2017,2020;Xiao et al.,2017;瞿永泽等,2018;郭宇等,2018;Ma et al.,2019)。以上观点主要是根据氧化还原敏感元素比值、Ce和Eu异常以及同位素等研究来判断锰矿沉积时水体的氧化还原环境。张飞飞(2014)认为,大塘坡组锰矿沉积时为氧化环境,Xu等(2019)和赵志强等(2019)则认为大塘坡组锰矿形成于缺氧环境,其中不乏矛盾之处,如Ce和Eu异常解释氧化还原环境是否合理?因此,本文以重庆秀山地区小茶园和笔架山锰矿为研究对象,总结含锰岩系地质特征,统计湘黔鄂地区含锰岩系大量的稀土数据,从另一角度深入分析Ce和Eu异常原因,并对比不同类型锰矿的稀土元素特征来探讨大塘坡组锰矿形成时的氧化还原环境。

## 1 地质背景

### 1.1 区域地质背景

研究区位于扬子地块东南缘(王剑等,2012)(图1a),区域上先后经历了武陵、雪峰、加里东、印支和燕山等多期构造运动。新元古代,扬子地块与华夏地块结合形成华南地块,并与东冈瓦纳大陆连接形成Rodinia超大陆(赵志强等,2019)。后期在全球性的Rodinia超大陆裂解及华南地块区域伸展

背景下,华夏地块与扬子地块形成了南华系裂谷盆地(王剑,2000),其裂隙中心位于现今桂东-湘东-赣中-浙西一带。在湘、黔、渝地区,沿北东和北北东向断裂带发育了一系列雁行排列的裂谷型阶梯状堑垒构造(图1b),按照周琦等(2016)对这些堑垒构造系的IV级分级,研究区位于南华裂谷盆地(I级沉积盆地)、武陵次级裂谷盆地(II级沉积盆地)、溪口-小茶园和松桃-石阡地堑盆地(III级沉积盆地)、小茶园和笔架山地堑盆地(IV级沉积盆地)(图1b)。

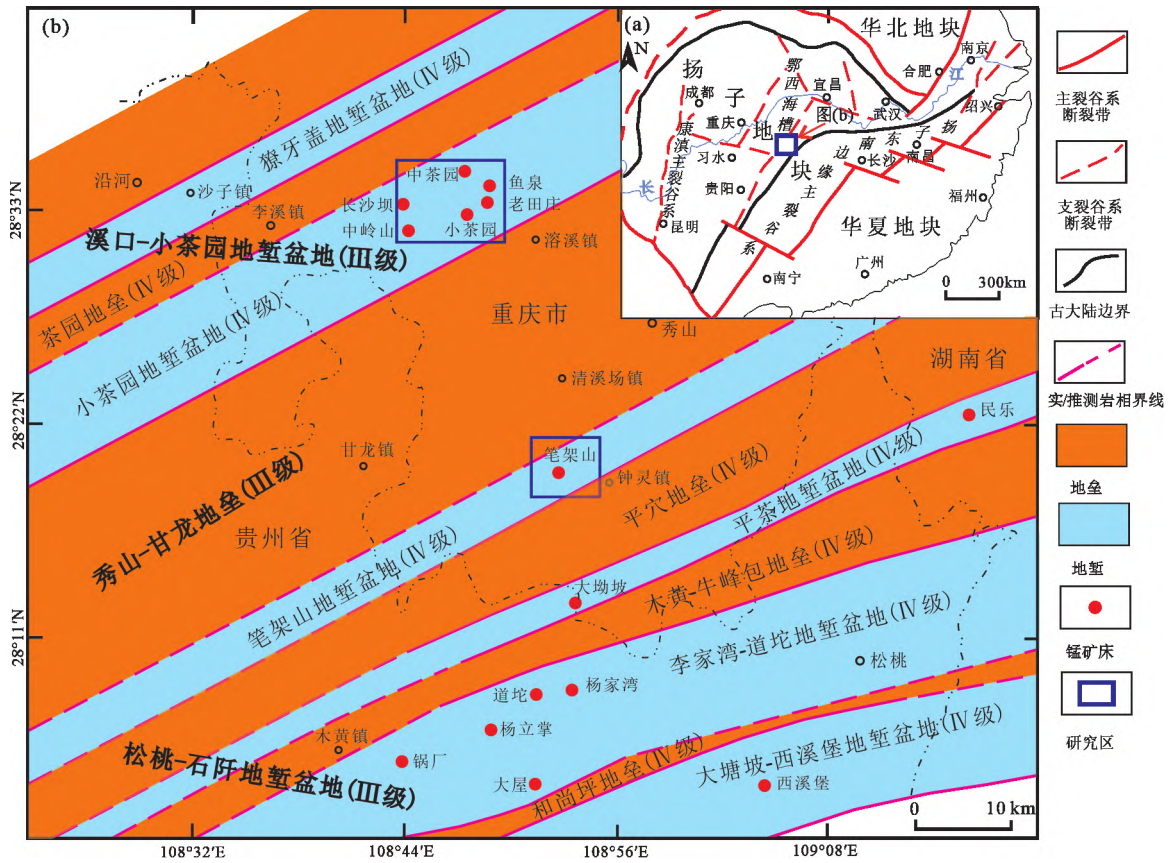
### 1.2 矿床地质特征

小茶园锰矿位于秀山县西北溶溪镇高楼村(图2a),笔架山锰矿位于秀山县西南缘的钟灵镇大塘村(图2b)。区内断裂、褶皱发育,总体构造线呈北东和北北东向,断裂具有破矿作用,背斜两翼均见含锰岩系出露(图2)。区内地层由老至新依次为新元古界青白口系板溪群茅坡组( $Qb_2m$ ),南华系上统千子门组( $Nh_2q$ )、大塘坡组( $Nh_2d$ )和南沱组( $Nh_2n$ ),震旦系下统陡山沱组( $Z_1d$ )及上统灯影组( $Z_2d$ ),寒武系下统杨家坪组( $C_1y$ )和膏田组( $C_1g$ )(图2)。研究区南华系上统发育完整,保留了千子门组(Sturtian冰期)到南沱组(Marinoan冰期)的连续沉积地层,而大塘坡组为一套间冰期沉积物,完整地记录了整个间冰期海洋环境的演化过程。大塘坡组可分为两段,含锰岩系位于第一岩性段。

1.2.1 含锰岩系地质特征 研究区大塘坡组第一段含锰岩系是锰矿的赋存层位(图2、3a),其岩性主要为黑色页岩(图3d),局部夹砂岩透镜体或砂页岩互层,一般有机质含量较高,黄铁矿较为发育,矿体多产出于含锰岩系近底部的黑色页岩中(图3a)。该段厚度变化较大,厚度为0~32m(凌云等,2016),含锰岩系上部以粉砂质泥岩为主,逐渐过渡为大塘坡组第二段,岩性以砂岩为主。下伏地层千子门组为一套冰水建造沉积产物(图3a、3c),二者呈整合接触。

小茶园锰矿赋存于大塘坡组近底部的黑色页岩中,矿体呈透镜状顺层分布,矿体边缘呈褶皱包卷状,以弧形向外凸出尖灭(图3b),多见1~5层矿体,单个矿体规模不大,长度约5~15m,厚度多为0.5~1.5m。笔架山锰矿产出于千子门组含砂砾岩之上,呈似层状、透镜状分布,多见1或2层矿,单矿体厚度一般为0.6~1.2m。含锰岩系厚度及岩性组合特征与矿体产出有直接关系,含锰岩系越厚,矿体厚度越大,数量越多,品位也越高。

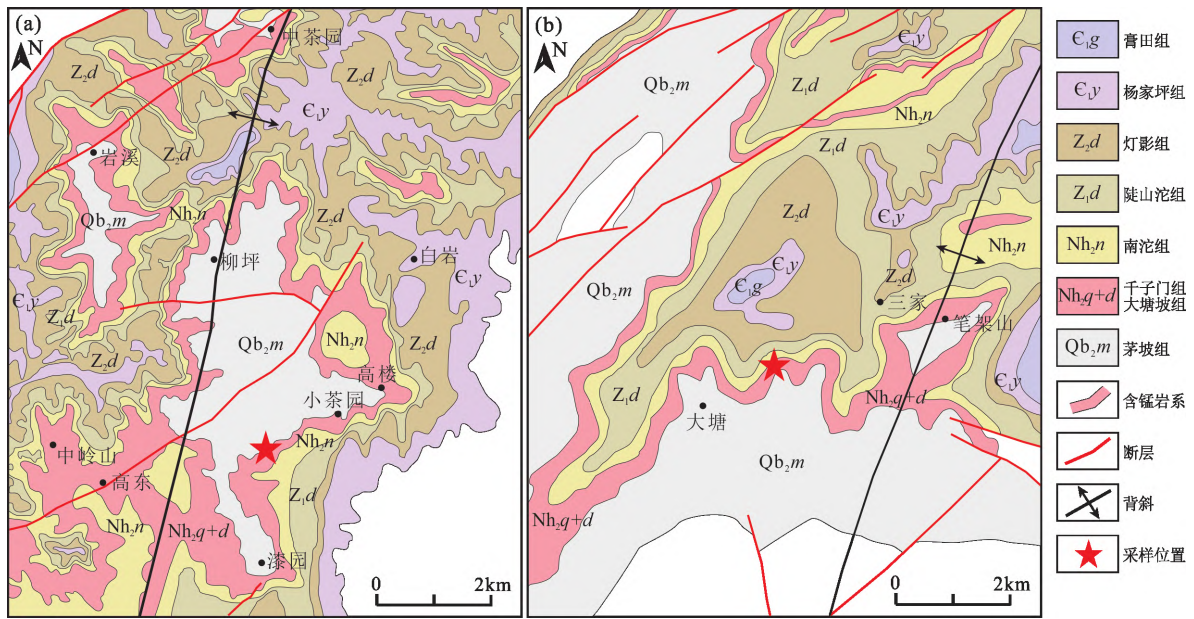
1.2.2 矿石组构特征 原生锰矿石主要为块状、条



(a) 据王剑等( 2012) 修改 ; (b) 据赵志强等( 2019) 修改

图 1 南华裂谷大地构造及含锰沉积盆地构造图

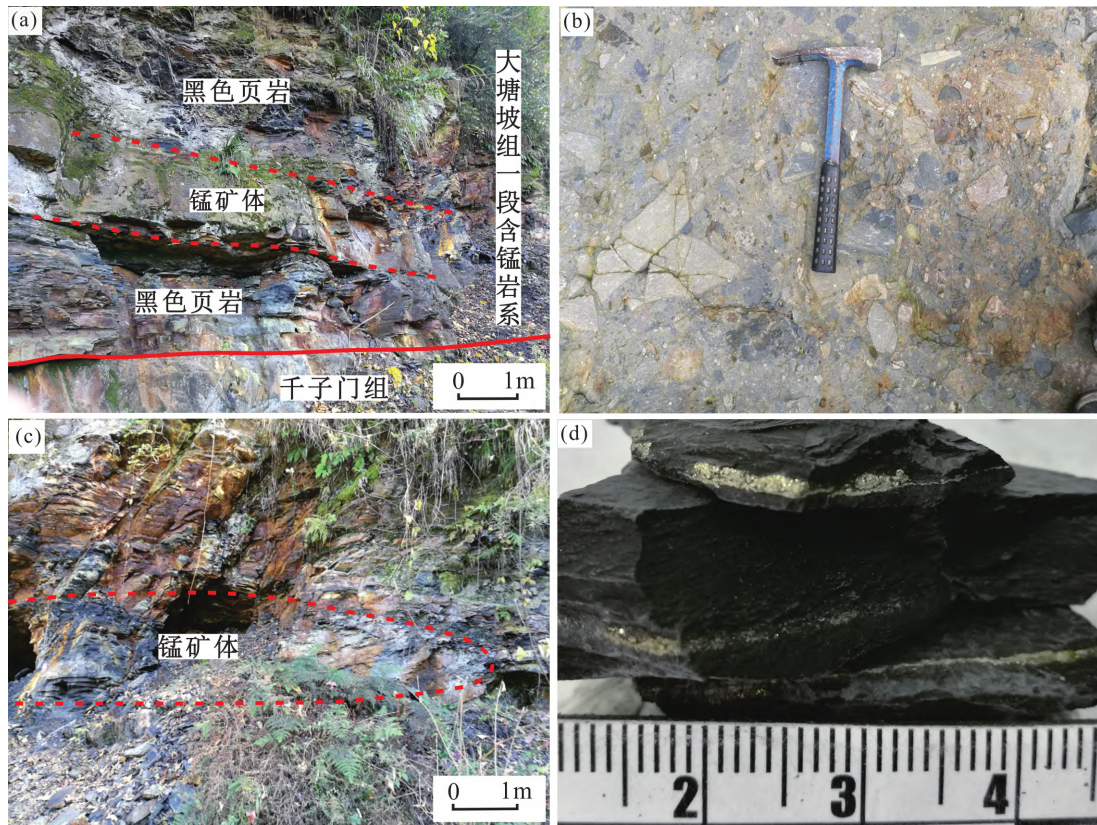
Fig. 1 The tectonic maps of the Nanhua rift and the manganese-bearing sedimentary basin



(a) 小茶园锰矿 ; (b) 笔架山锰矿

图 2 研究区地质简图( 据重庆秀山锰矿整装勘查区工作部署图修改)

Fig. 2 Geological maps of the Xiaochayuan (a) and Bijiaoshan (b) Mn deposits in the study area



(a) 千子门组与大塘坡组界线; (b) 透镜状锰矿体; (c) 千子门组冰碛砾岩; (d) 黑色页岩

图3 研究区含锰岩系地质特征

Fig. 3 Geological characteristics of manganese-bearing rock series in the study area

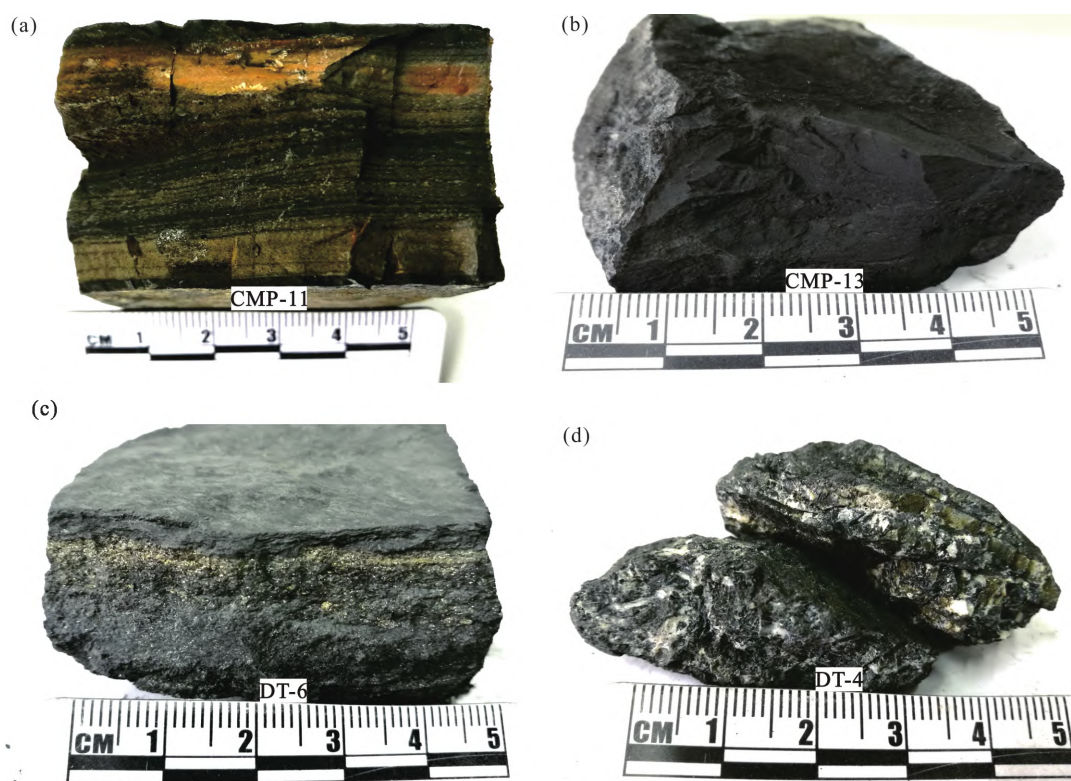
带状及纹层状构造(图4a、4b)。小茶园锰矿石中零星可见草莓状黄铁矿,笔架山锰矿石中黄铁矿相对发育,多呈草莓状和粒状集合体分布,部分呈条带状、线状或断续的纹层状顺层发育,带宽可达1~3 mm(图4c)。另外,笔架山锰矿石局部碳酸盐脉发育(样品DT-4和DT-5),呈网脉状交错分布,脉宽0.5~3 mm(图4d、5d)。

小茶园和笔架山锰矿的矿石矿物均以菱锰矿为主,次为锰方解石、锰白云石;脉石矿物主要为石英、有机质和黏土矿物,少量的黄铁矿、白云石和方解石,并含有微量的绿泥石、磷灰石、独居石、锆石、金红石和菱铁矿等。菱锰矿呈深灰色、非均质性明显,偏光色为浅灰色至暗棕色,主要有显微粒状、隐晶结构,次为交代结构,数个菱锰矿颗粒聚集常构成集合体,呈微凸镜状、豆荚状、球粒状和鱼籽状的囊团(图5a~5c),长轴约0.1~2 mm,短轴约0.02~1 mm。一般矿富时,菱锰矿颗粒紧密堆积且单个集合体较大组成连续稳定层,形成块状锰矿石(图4b);矿贫时,菱锰矿颗粒单个散布且集合体较小,常分布于陆源碎屑或泥碳质层之间构成层纹状和条带状锰矿石(图4a、5b)。

扫描电镜下菱锰矿多呈球粒状、浑圆状,粒度大小约1~50  $\mu\text{m}$ ,部分菱锰矿具(复)鲕状结构,粒径可达10~100  $\mu\text{m}$ ,见明显的生长圈层(图5e、5g),层数多达2~6层,圈层间形成暗色环带,可能为碳质或有机质残余。菱锰矿晶粒间主要为陆源碎屑(石英)、黏土矿物或碳泥质、有机质等脉石矿物充填。镜下可见碳酸盐矿物被菱锰矿交代后形成环带结构(图5f),能谱分析显示,环带由内至外成分主要为菱锰矿-(锰)白云石-(锰)方解石,说明碳酸盐矿物中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 可以与 $\text{Mn}^{2+}$ 发生类质同象替代而形成菱锰矿。另外,石英碎屑被菱锰矿或含锰碳酸盐脉交代(图5a、5h),独居石被菱锰矿交代(图5g)形成交代溶蚀或残余结构。矿石中特殊的交代结构表明菱锰矿经历了成岩阶段的改造,可能与热液(水)活动有关。

## 2 样品采集和分析测试

选择研究区典型的含锰岩系,从底到顶连续系统采样,采样间距约0.5 m,特殊地质现象加密。本次研究样品33件,其中小茶园25件,采自野外露头,笔架山样品8件,采自生产矿井,这些样品均为



(a) 条带状锰矿石; (b) 块状锰矿石; (c) 锰矿石中黄铁矿条带; (d) 含碳酸盐脉锰矿石

图4 矿石构造特征

Fig. 4 Structural characteristics of manganese ore samples

锰矿石和黑色页岩。

首先,在显微镜下观察样品的矿物学及岩石学特征,并结合能谱仪(EDS)定性分析矿物的元素组成。在此基础上挑选出有代表的岩(矿)石样品,研磨成200目的粉末,用于主量和稀土元素分析测试。镜下观察、能谱分析及主量、稀土元素测试均在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完成。测试方法:定量称取50 mg粉末样品于封闭溶样器的Teflon内罐中,分别加入HF、HNO<sub>3</sub>装入钢套中,于190℃保温48 h,取出冷却后,在电热板上蒸干,再次加入HCl封闭溶样3 h,稀释溶液转入洁净塑料管中,使用ICP-MS测定,方法精密度RSD优于10%。其中Ce、Eu和Y的异常值通过线性内插法计算。

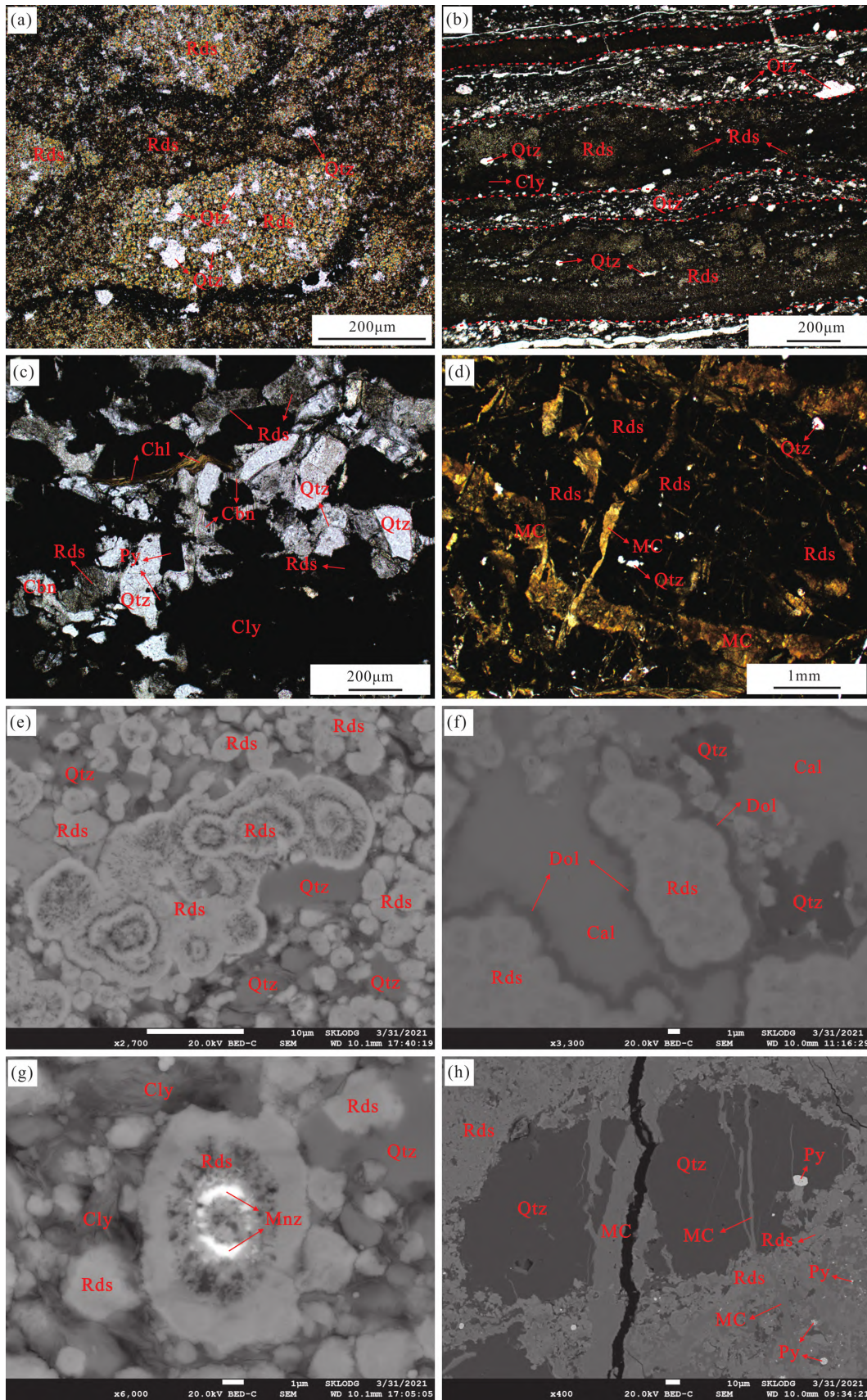
### 3 稀土元素地球化学特征

#### 3.1 稀土元素

样品的全岩主量和稀土元素分析结果见表1。表1显示,小茶园和笔架山锰矿石的MnO含量分别为28.16%~35.76%(平均32.37%)和20.49%~28.54%(平均25.04%); $\Sigma$ REY分别为 $170 \times 10^{-6}$ ~

$396 \times 10^{-6}$ (平均 $238 \times 10^{-6}$ ), $179 \times 10^{-6}$ ~ $341 \times 10^{-6}$ (平均 $222 \times 10^{-6}$ );Ce/Ce\*分别为0.97~1.36(平均1.20)和0.96~1.38(平均1.15);Eu/Eu\*分别为1.06~1.47(平均1.18)和1.04~2.40(平均1.54)。小茶园和笔架山锰矿黑色页岩的 $\Sigma$ REY(除CMP-18外)分别为 $175 \times 10^{-6}$ ~ $283 \times 10^{-6}$ (平均 $219 \times 10^{-6}$ )和 $224 \times 10^{-6}$ ~ $317 \times 10^{-6}$ (平均 $255 \times 10^{-6}$ );Ce/Ce\*分别为0.74~1.09(平均0.90)和0.89~1.07(平均1.01);Eu/Eu\*分别为0.84~1.15(平均0.96)和0.86~0.92(平均0.90)。综上所述,含锰岩系稀土总量相对较低,小茶园和笔架山锰矿石的稀土特征相似,两个矿山黑色页岩稀土特征没有明显差异。

经PAAS标准化的含锰岩系稀土元素配分模式图(图6)显示:①研究区锰矿和黑色页岩稀土总含量变化不大,与PAAS值接近或略高;②黑色页岩的稀土元素配分型式呈平坦的直线(其中CMP-18样品可能是受到较强的风化作用影响),锰矿石的稀土配分型式显示出中稀土相对富集,轻稀土、重稀土相对亏损的“帽”型特征;③黑色页岩的Ce和Eu无明显异常,而锰矿的Ce和Eu均表现为正异常。



Rds-菱锰矿; Py-黄铁矿; Qtz-石英; Chl-绿泥石; Mnz-独居石; Cbn-碳酸盐; Cal-方解石; Dol-白云石; Cly-黏土矿物; MC-锰碳酸盐脉

图5 矿石显微特征

Fig. 5 Microscopic characteristics of manganese ores

表 1 小茶园和笔架山含锰岩系主量、稀土元素分析测试结果  
Table 1 Contents of major elements and REE of manganese-bearing rock series in the Xiaochayuan and Bijiaoshan deposits

编号	岩性	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
CMP-28	黑色页岩	16.29	0.15	3.81	5.25	0.80	0.02	1.70	0.03	0.72	34.60	78.50	8.03	29.70	4.99	0.98
CMP-27	黑色页岩	13.98	0.14	2.54	4.44	0.68	0.03	2.10	0.03	0.68	45.00	73.40	9.72	33.60	4.78	0.94
CMP-26	黑色页岩	15.73	0.16	5.47	4.77	0.76	0.06	2.24	0.11	0.67	59.80	78.50	9.68	31.60	4.50	0.83
CMP-25	黑色页岩	15.08	0.14	1.36	4.62	0.75	0.02	2.28	0.10	0.72	39.60	79.70	7.74	27.60	4.46	0.78
CMP-24	黑色页岩	14.75	0.15	4.76	4.26	0.69	0.05	2.00	0.29	0.74	46.10	77.20	10.50	38.30	6.37	1.12
CMP-23	黑色页岩	14.86	0.16	1.05	4.67	0.74	0.01	2.10	0.17	0.68	30.90	67.50	6.73	25.60	5.21	0.98
CMP-22	黑色页岩	14.26	0.15	1.49	4.59	0.68	0.03	2.26	0.06	0.55	53.00	81.80	10.40	35.30	5.23	0.93
CMP-21	黑色页岩	12.06	0.27	0.85	3.85	0.59	0.01	1.46	0.27	0.59	58.60	102.00	11.90	38.40	6.77	1.45
CMP-20	黑色页岩	13.03	0.15	0.80	4.10	0.62	0.03	1.69	0.09	0.62	42.60	68.10	9.34	35.50	7.35	1.63
CMP-19	黑色页岩	15.76	0.16	0.80	5.18	0.75	0.07	2.11	0.05	0.92	49.00	106.00	12.80	43.40	6.99	1.75
CMP-18	黑色页岩	15.77	0.16	0.84	5.39	0.76	0.05	1.71	0.11	0.83	147.00	342.00	40.50	133.00	16.30	4.05
CMP-17	锰矿石	2.59	3.22	3.85	0.89	2.94	35.76	0.30	0.30	0.08	25.80	77.80	7.12	30.20	6.81	2.29
CMP-16	黑色页岩	18.00	0.18	15.87	5.98	0.85	0.03	1.82	0.54	1.09	65.30	92.70	10.30	34.90	5.75	0.93
CMP-15	黑色页岩	16.37	0.16	4.74	5.25	0.77	0.08	1.78	0.11	0.74	41.50	66.50	9.40	34.90	5.49	0.91
CMP-14	黑色页岩	16.88	0.29	1.65	5.64	0.76	0.04	1.71	0.05	0.78	52.60	79.90	8.95	28.60	3.62	0.77
CMP-13	锰矿石	5.14	3.37	6.45	1.52	3.13	31.43	0.67	0.30	0.26	25.20	70.10	6.48	28.30	6.72	1.58
CMP-12	锰矿石	4.94	3.96	5.45	1.37	3.02	32.13	0.71	0.32	0.29	25.10	70.60	5.94	25.00	5.54	1.38
CMP-11	锰矿石	2.73	2.88	8.27	0.78	2.97	35.40	0.44	0.22	0.21	44.40	95.40	10.10	37.80	6.86	1.71
CMP-10-2	锰矿石	4.02	4.37	5.21	1.10	3.25	32.32	0.82	0.28	0.28	24.30	69.40	5.74	23.50	4.94	1.30
CMP-10-1	锰矿石	5.27	3.71	5.54	1.47	3.41	31.41	0.82	0.32	0.30	44.40	92.50	10.80	43.50	8.65	2.02
CMP-10	锰矿石	7.36	3.51	8.48	2.05	3.79	28.16	0.74	0.39	0.39	48.90	152.00	19.80	80.10	15.80	3.25
CMP-9	黑色页岩	16.13	0.31	3.39	5.69	0.74	0.05	1.96	0.02	0.80	48.00	76.50	10.00	34.60	4.84	0.86
CMP-7	黑色页岩	17.33	0.24	2.88	5.94	0.73	0.03	2.23	0.04	0.92	36.80	79.40	7.89	26.60	3.43	0.64
CMP-6	黑色页岩	17.49	0.34	2.50	6.01	0.73	0.03	2.44	0.14	0.82	36.70	69.50	7.67	27.40	4.62	0.85
CMP-5	黑色页岩	14.87	0.44	3.88	4.35	0.79	0.06	2.76	0.24	0.71	34.90	69.40	6.79	24.90	5.01	0.95
DT-1	黑色页岩	17.68	0.24	4.43	5.29	1.26	0.17	1.84	0.08	0.62	59.30	118.00	15.60	54.90	8.70	1.39
DT-2	黑色页岩	17.50	0.42	5.43	4.95	1.38	0.52	2.16	0.08	0.61	37.60	82.50	8.42	31.70	6.10	1.11
DT-3	锰矿石	6.53	7.83	5.33	1.87	2.11	25.49	0.62	0.39	0.48	63.70	124.00	14.00	55.40	10.80	2.54
DT-4	锰矿石	3.02	20.86	3.36	0.36	3.23	22.49	0.09	0.26	0.14	24.30	64.70	5.74	23.80	5.00	2.18
DT-5	锰矿石	0.73	20.27	2.72	0.21	4.72	28.21	0.18	0.50	0.05	21.90	67.70	5.84	24.70	5.10	2.63
DT-6	锰矿石	4.00	12.23	9.47	0.83	2.55	20.49	0.72	0.25	0.14	24.60	62.10	6.06	27.30	9.53	2.16
DT-7	黑色页岩	16.78	0.65	5.11	4.82	1.27	1.54	2.04	0.08	0.63	38.00	81.10	8.06	29.80	5.73	1.13
DT-8	锰矿石	4.34	7.45	3.97	0.98	3.39	28.54	0.60	0.22	0.28	35.70	70.90	8.02	32.60	6.65	1.43

续表 1

编号	岩性	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Y/Y*	Y/Ho	ΣREY
CMP-28	黑色页岩	4.50	0.82	5.65	35.80	1.25	3.64	0.57	3.66	0.54	1.09	0.98	0.97	1.07	29	213
CMP-27	黑色页岩	4.08	0.67	4.37	26.60	0.94	2.84	0.45	3.07	0.48	0.81	1.15	1.00	1.04	28	211
CMP-26	黑色页岩	3.86	0.65	4.17	25.40	0.89	2.75	0.45	3.05	0.48	0.74	1.14	0.94	1.05	29	227
CMP-25	黑色页岩	3.79	0.66	4.45	27.50	0.98	2.90	0.48	3.22	0.50	1.05	0.97	0.89	1.05	28	204
CMP-24	黑色页岩	5.13	0.84	5.32	31.40	1.15	3.42	0.54	3.66	0.56	0.81	1.13	0.92	1.01	27	232
CMP-23	黑色页岩	4.04	0.60	3.75	22.30	0.81	2.58	0.44	3.11	0.49	1.08	0.95	1.00	1.02	27	175
CMP-22	黑色页岩	3.97	0.65	4.15	26.70	0.93	2.84	0.46	3.02	0.47	0.80	1.14	0.96	1.08	29	230
CMP-21	黑色页岩	7.02	1.09	6.91	38.60	1.42	4.01	0.62	3.98	0.61	0.89	1.12	0.98	0.98	27	283
CMP-20	黑色页岩	7.81	1.12	6.66	33.30	1.33	3.66	0.56	3.78	0.58	0.79	1.11	1.01	0.89	25	223
CMP-19	黑色页岩	7.28	1.02	6.02	35.50	1.27	3.83	0.60	4.03	0.63	0.97	1.11	1.15	1.02	28	280
CMP-18	黑色页岩	15.30	2.00	9.31	47.00	1.75	4.71	0.69	4.46	0.69	1.02	1.12	1.21	0.93	27	769
CMP-17	锰矿石	7.73	1.18	6.93	41.70	1.36	3.47	0.47	2.57	0.36	1.32	0.86	1.47	1.08	31	216
CMP-16	黑色页岩	4.73	0.73	4.52	27.50	1.00	3.09	0.50	3.39	0.53	0.81	1.06	0.84	1.03	28	256
CMP-15	黑色页岩	4.29	0.69	4.23	25.00	0.91	2.79	0.44	3.08	0.49	0.78	1.14	0.88	1.01	27	201
CMP-14	黑色页岩	3.03	0.47	2.97	19.50	0.71	2.35	0.40	2.76	0.44	0.84	1.10	1.10	1.07	28	207
CMP-13	锰矿石	7.11	1.09	6.56	34.30	1.29	3.37	0.48	2.83	0.41	1.26	0.86	1.07	0.94	27	196
CMP-12	锰矿石	5.78	0.87	5.39	30.60	1.07	2.87	0.41	2.41	0.35	1.33	0.83	1.14	1.02	29	183
CMP-11	锰矿石	6.58	0.93	5.37	29.50	1.07	2.81	0.40	2.39	0.35	1.04	0.99	1.20	0.98	28	246
CMP-10-2	锰矿石	5.05	0.76	4.56	24.60	0.90	2.45	0.35	2.08	0.30	1.36	0.83	1.22	0.97	27	170
CMP-10-1	锰矿石	8.30	1.17	6.65	34.40	1.28	3.40	0.48	2.92	0.43	0.97	1.00	1.12	0.94	27	261
CMP-10	锰矿石	13.10	1.77	9.08	42.00	1.64	4.21	0.59	3.60	0.51	1.08	1.05	1.06	0.86	26	396
CMP-9	黑色页岩	3.49	0.56	3.47	22.10	0.80	2.58	0.43	3.00	0.47	0.80	1.14	0.98	1.06	28	212
CMP-7	黑色页岩	3.27	0.61	4.29	27.50	0.97	2.97	0.48	3.34	0.53	1.07	1.00	0.89	1.07	28	199
CMP-6	黑色页岩	3.76	0.61	3.96	24.50	0.87	2.70	0.44	3.07	0.48	0.95	1.03	0.96	1.05	28	187
CMP-5	黑色页岩	4.64	0.73	4.67	27.40	1.00	2.94	0.47	3.16	0.49	1.04	0.96	0.93	1.01	28	187
DT-1	黑色页岩	6.61	1.08	6.44	35.20	1.33	3.80	0.58	3.84	0.58	0.89	1.14	0.86	0.96	26	317
DT-2	黑色页岩	5.46	0.90	5.91	34.60	1.25	3.62	0.56	3.70	0.56	1.07	0.97	0.91	1.01	28	224
DT-3	锰矿石	9.55	1.43	8.40	40.70	1.66	4.31	0.61	3.68	0.52	0.96	0.99	1.18	0.87	25	341
DT-4	锰矿石	5.10	0.81	5.35	33.90	1.12	3.12	0.45	2.73	0.38	1.26	0.86	2.02	1.10	30	179
DT-5	锰矿石	5.17	0.80	5.24	35.00	1.09	2.97	0.41	2.37	0.32	1.38	0.84	2.40	1.17	32	181
DT-6	锰矿石	9.48	1.36	8.01	44.10	1.49	3.77	0.54	3.17	0.43	1.17	0.87	1.07	1.02	30	204
DT-7	黑色页岩	5.80	0.96	6.32	37.30	1.34	3.91	0.60	3.99	0.60	1.07	0.96	0.92	1.02	28	225
DT-8	锰矿石	6.28	0.96	5.81	30.50	1.16	3.13	0.45	2.73	0.38	0.97	0.98	1.04	0.94	26	207

注:主量元素(%)和稀土元素( $\times 10^{-6}$ )含量均为质量分数。Ce/Ce\* =  $2C_{Ce}/(La_N + Pr_N)$ , Eu/Eu\* =  $2Eu_N/(Sm_N + Gd_N)$ , Y/Y\* =  $2Y_N/(Dy_N + Ho_N)$ , 下标 N 表示采用澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化(McLennan, 1989)。



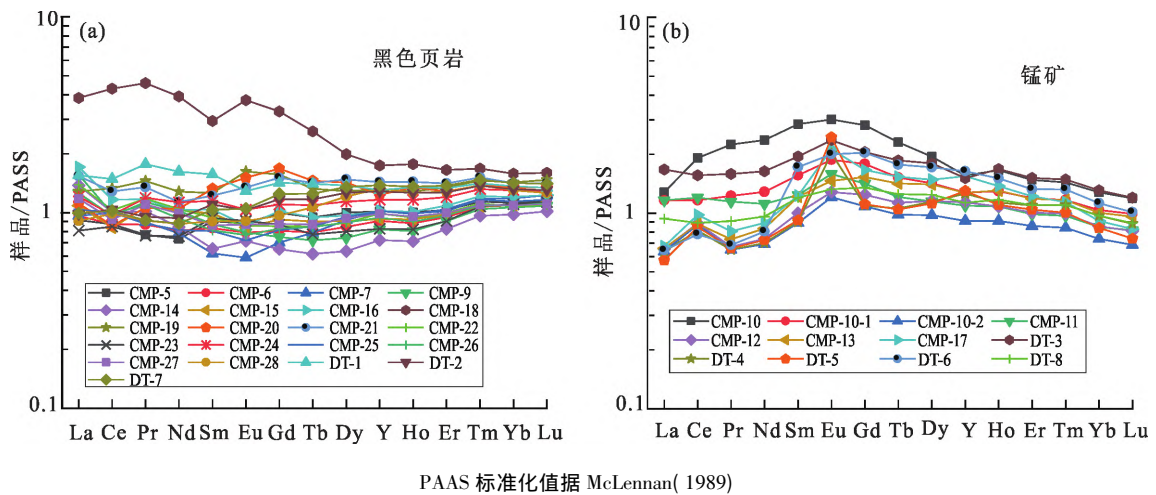


图6 含锰岩系稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 6 PAAS-normalized REE distribution patterns of manganese-bearing rock series and ores

### 3.2 锰矿面扫分析

一般认为 稀土元素富集与独居石和磷灰石等富稀土矿物有关。矿物面扫描显示(图7),稀土元素主要赋存在独居石中,但菱锰矿中的稀土元素分布存在明显差异。菱锰矿的中稀土明显富集,包括元素 Eu、Gd 和 Dy,而其他稀土元素相对亏损且分布均匀(图7),表明中稀土元素主要赋存在菱锰矿中,这与锰矿石稀土配分型式显示出的中稀土富集结果相一致。菱锰矿中的 Mn 和 Ca 与中稀土元素 Eu、Gd 和 Dy 具有明显的相关性,与其他稀土元素没有相关性,可能是稀土元素存在重新分配,中稀土元素离子半径与  $Mn^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  离子半径更为接近,相较于其他稀土元素更容易以类质同象形式进入到碳酸盐矿物晶格中(刘英俊等,1984;白志民等,2004;周克林等,2019)。

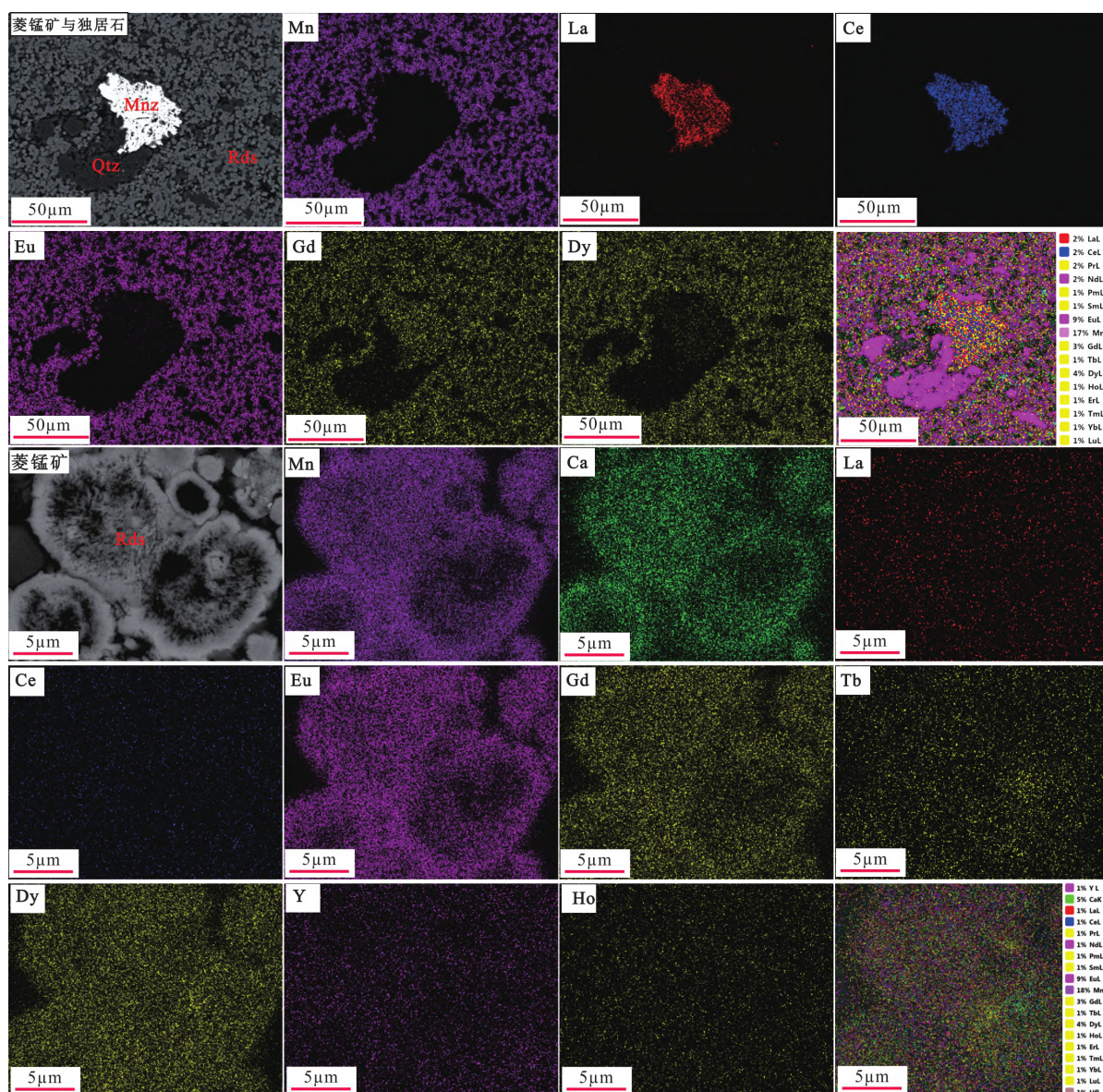
## 4 讨论

### 4.1 锰矿氧化还原条件制约

4.1.1 Ce 异常 氧化条件下,可溶性  $Ce^{3+}$  容易氧化成不溶的  $Ce^{4+}$  并被 Fe-Mn(氢)氧化物吸附沉淀,因此现代海水具有明显的 Ce 负异常,而沉积物中则呈正异常或无明显负异常(Holser,1997; Pattan et al. 2005; Xiong et al. 2012)。因此,在氧化环境中形成的含锰沉积物,特别是现代海水沉积的 Fe-Mn 结核(壳),具有显著的正 Ce 异常(Pattan et al., 2005; Cui et al. 2009; Prakash et al. 2012; Bau et al., 2014)。缺氧环境中,不溶性  $Ce^{4+}$  被重新还原为  $Ce^{3+}$  而释放到水体中,海水表现为 Ce 的负异常逐渐减弱趋势,甚至出现正异常(Bau et al., 1997; Holser, 1997; Pattan et al. 2005)。

研究区和湘黔鄂地区锰矿石的  $Ce/Ce^*$  平均值分别为 1.18 和 1.20,均显示出明显的 Ce 正异常(图8a),但对于 Ce 异常的真实性需要进一步确认。Ce 的异常值可以由  $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$  公式计算,应当考虑 La 异常是否会对 Ce 异常造成影响。Bau 和 Dulski (1996) 提出了  $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$  图解来判别是否存在由 La 异常引起 Ce 异常(图8c),因为 Pr 和 Nd 很少存在异常,其中  $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$ 。当 Ce 存在异常时,一般  $Pr/Pr^* > 1$  或  $< 1$ ; 若  $Pr/Pr^* \approx 1$ ,表明 Ce 并不存在真实的异常(Bau and Dulski, 1996)。图8c显示,有5件锰矿石样品的 Ce 异常可能是假象,它们均表现为 Ce 和 La 的含量相对较高,Ce 的正异常较弱或无异常;而其余具真实 Ce 异常的样品,Ce 和 La 的含量相对较低,均表现为 Ce 正异常较强。图8b显示,样品的 Ce 正异常是 La 的含量变化引起的,La 的含量越低,Ce 的正异常越高。湘黔鄂地区锰矿 Ce 异常也存在同样的特征。图8d显示,锰矿石和黑色页岩样品的  $\Sigma REY$  与  $Al_2O_3$  之间并没有相关性,锰矿石与黑色页岩的稀土总量相当。然而,Al 作为陆源物质代表,黑色页岩中的 Al 含量明显高于锰矿,表明锰矿石中有部分稀土来自陆源输入,也可能表现出 Ce 的正异常。此外,根据 Lawrence 等(2006)公式  $[\delta Ce = Pr_N \times (Pr_N / Nd_N)]$  的计算结果显示,具有 Ce 正异常的样品均为负异常。

基于以上讨论,假设锰矿是在氧化条件下发生沉淀,Ce 的含量应该富集且高于黑色页岩,但通过图8c判断,具有真实 Ce 正异常的锰矿石样品,其 Ce 的含量均低于黑色页岩。因此,锰矿表现出的 Ce 正异常可能存在假象,并不能反映锰矿形成于氧



Rds-菱锰矿; Qtz-石英; Mnz-独居石

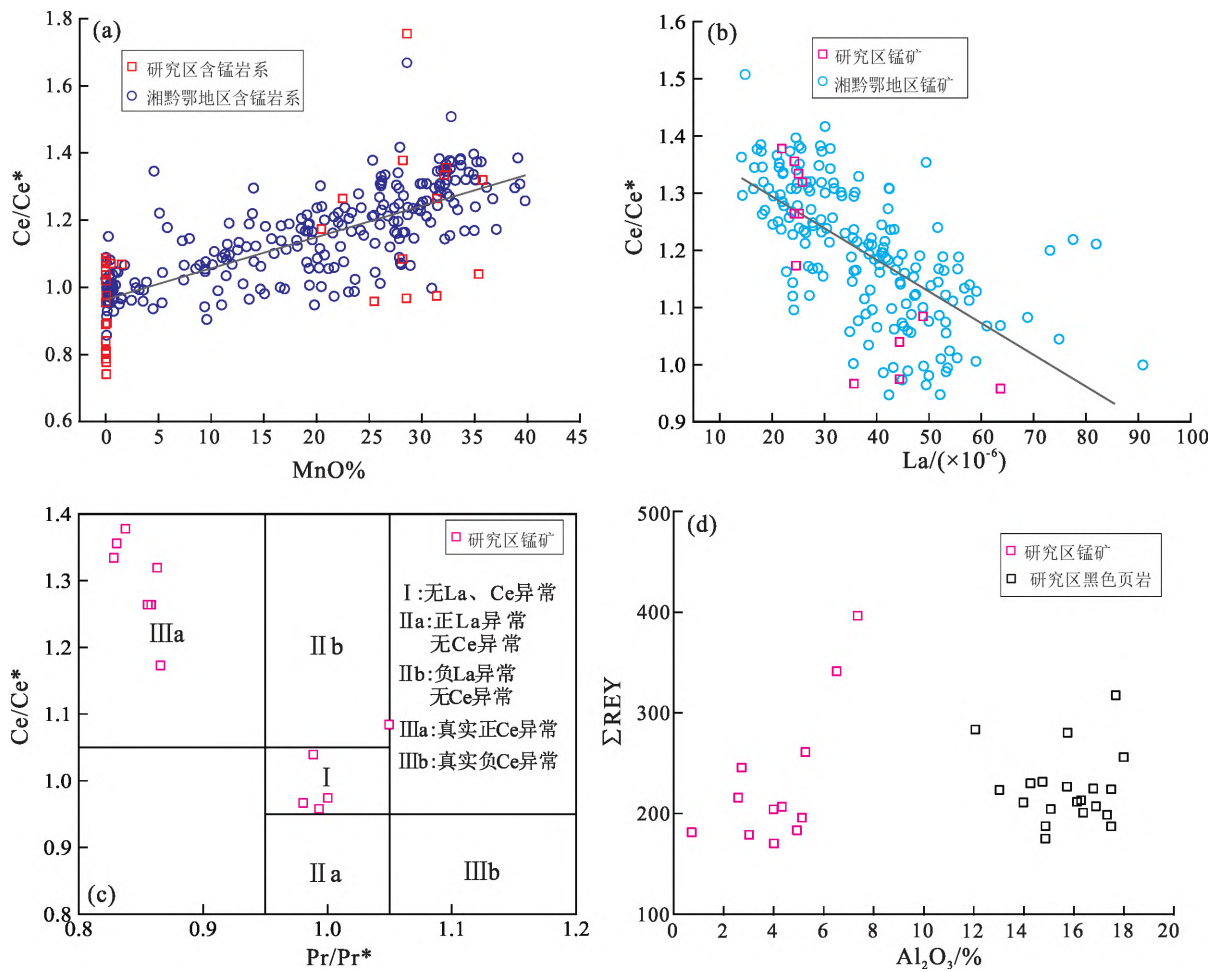
图 7 菱锰矿面扫描图

Fig. 7 Elemental mapping images of the rhodochrosite

化的沉积环境;相反,Ce 负异常可能为锰矿的真实异常,指示锰矿形成于缺氧环境。

4.1.2 Eu 异常  $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$  取决于温度、压力、Eh 和 pH 等物理化学条件。在高温 ( $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 热液(水)流体作用或变质作用下,沉淀物中  $\text{Eu}^{2+}$  占主导,一般具有显著的 Eu 正异常(Sverjensky, 1984; Bau, 1991; Bau and Möller, 1992; Bau and Dulski, 1996; Douville et al., 1999)。在低温环境中不太可能会产生 Eu 异常,因为需要极低的氧逸度(Bau and Möller, 1992)。研究区锰矿石的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  平均为 1.36,湘黔鄂地区锰矿基本上都为 Eu 正异常(图 9a),表明锰质可能来源于热液体系。

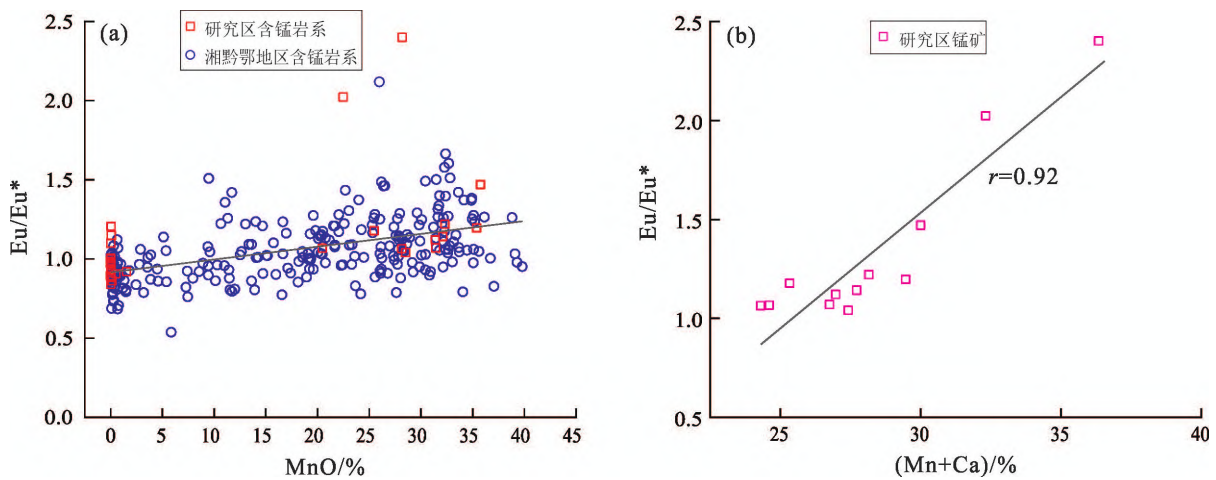
Bau 和 Möller(1992)认为,高温条件下  $\text{Eu}^{2+}$  比  $\text{Eu}^{3+}$  更容易取代  $\text{Ca}^{2+}$  进入碳酸盐矿物晶格中,造成 Eu 正异常。然而,无论在氧化海水中还是在缺氧海水中 Eu 都主要以 +3 价形式存在,并不会产生分馏(Shields and Stille, 2001)。Sverjensky(1984)也认为,只有在较强的还原碱性条件下,  $\text{Eu}^{3+}$  才可能被还原为  $\text{Eu}^{2+}$  而显示出正 Eu 异常。图 9b 显示, Eu 正异常与 (Mn+Ca) 含量呈显著的正相关(相关系数为 0.92),图 7 也显示 Eu 的富集与 Mn 和 Ca 密切相关。因此,锰矿石中 Eu 的正异常是热液(水)活动所致,还原环境对 Eu 异常贡献可以忽略且黑色页岩并未显示出 Eu 正异常。此外,笔架山锰矿样品



(a) (b) 湘黔鄂地区含锰岩系和锰矿数据引自: 张飞飞等(2013), 朱祥坤等(2013), 何志威等(2013a, 2013b, 2014), 张飞飞(2014), 王丹(2015), 林枢等(2015), Wu等(2016), 史富强等(2016), Xiao等(2017), 郑杰(2019); (c) 底图据 Bau和Dulski(1996)

图8 Ce/Ce\* 与 MnO、La 和 Pr/Pr\* 及 ΣREY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 关系图解

Fig. 8 Diagrams of Ce/Ce\* vs. MnO, Ce/Ce\* vs. La, Ce/Ce\* vs. Pr/Pr\*, and ΣREY vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(a) 湘黔鄂地区含锰岩系数据来自张飞飞等(2013), 朱祥坤等(2013), 何志威等(2013a, 2013b, 2014), 张飞飞(2014), 王丹(2015), 林枢等(2015), Wu等(2016), Xiao等(2017), 史富强等(2016), 郑杰(2019)

图9 Eu/Eu\* -MnO 和 Eu/Eu\* -(Mn+Ca) 关系图解

Fig. 9 Diagrams of Eu/Eu\* vs. MnO and Eu/Eu\* vs. (Mn+Ca)

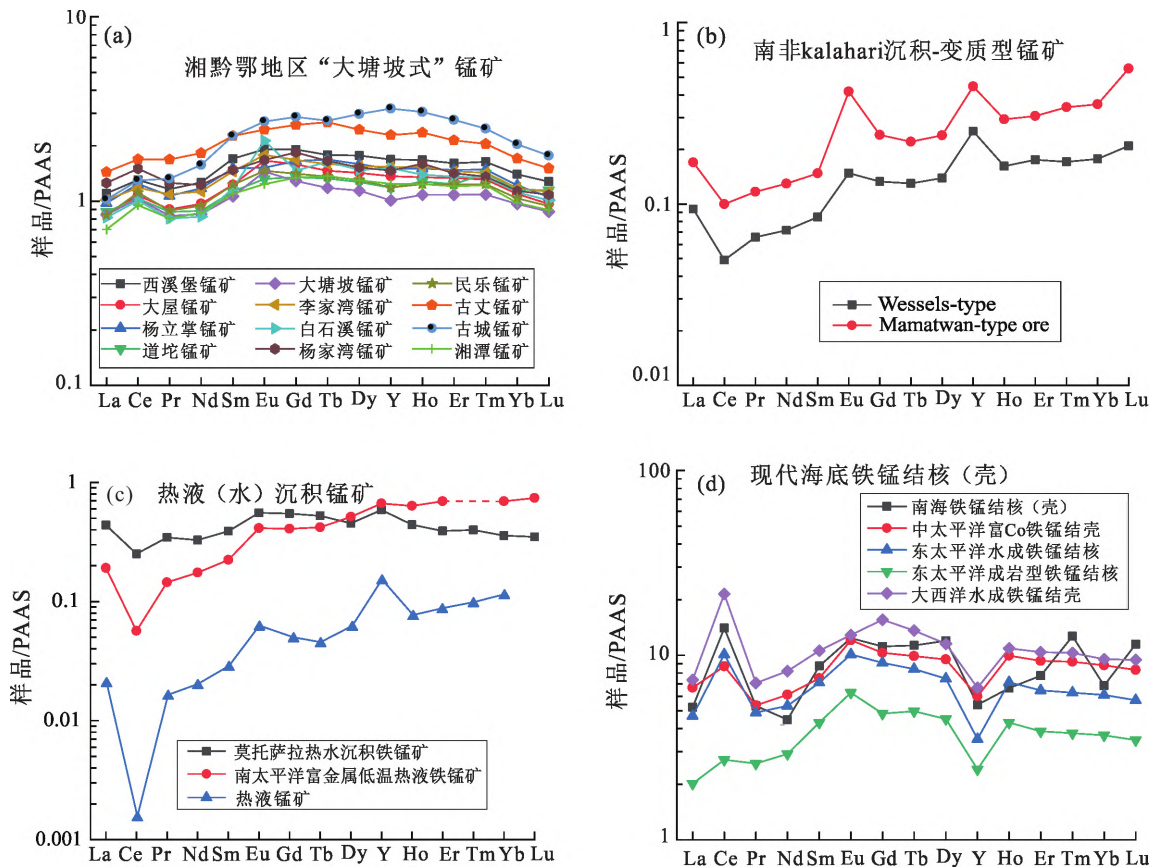
DT-4 和 DT-5 的  $Eu/Eu^*$  分别为 2.02 和 2.40 ,显示较强的正异常,可能是锰矿中碳酸盐脉发育, Ca 含量高,从而间接指示成矿晚期受热液(水)活动影响。

4.1.3 Y/Ho 比值 前人研究显示, Y 和 Ho 虽然具有相似的离子半径和化合价,但铁锰氧化物一般会优先吸附 Ho,从而在氧化还原过程中造成 Y/Ho 分异( Bau and Dulski, 1996; Bau et al., 1997, 2014; Bau and Koschinsky, 2009),可见 Y/Ho 比值高是现代氧化海水的典型特征,如现代海水的 Y/Ho 比值为 44~74;而通常含锰沉积物的 Y/Ho 比值相对低,如海相水成铁锰结壳 Y/Ho 比值为 17~25( Bau, 1996; Bau et al., 1997; Alibo and Nozaki, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Prakash et al., 2012)。研究区锰矿的 Y/Ho 比值平均为 28,与大陆地壳或原始地幔的 Y/Ho 值(27) 较为接近,图 7 也显示 Mn 与 Y 和 Ho 无相关性,明显区别于海相水成铁锰结壳 Y/

Ho 比值,表明研究区锰矿并非在氧化环境中发生沉淀。此外,海底黑烟囱热液流体的 Y/Ho 比值为 25~28( Bau and Dulski, 1999),更接近研究区锰矿 Y/Ho 比值,说明锰质来源与热液流体活动有关。

4.2 锰矿稀土特征

本文统计了不同类型锰矿的稀土数据,结果显示其稀土特征存在明显差异(图 10)。湘黔鄂地区“大塘坡式”锰矿与研究区锰矿有相同的成矿地质背景,稀土配分曲线特征相似, Ce 和 Eu 呈正异常(图 10a)。南非古元古代 Kalahari 锰矿属沉积-变质型锰矿,其稀土总量极低( $<50 \times 10^{-6}$ ),具有明显的 Ce 负异常以及 Eu 和 Y 正异常,稀土配分曲线表现为左倾型,相对富集重稀土(图 10b)。现代海底铁锰结核(壳)是在海洋环境中以氧化物形式沉积形成的,铁锰结核(壳)具有极高的稀土总量,一般都大于  $1000 \times 10^{-6}$ ,表现为强的 Ce 和 Eu 正异常以及 Y 负异常,稀土配分模式呈中稀土富集的“帽”型



(a) 数据引自张飞飞等(2013),朱祥坤等(2013),何志威等(2013a, 2013b, 2014),张飞飞(2014),王丹(2015),林枢等(2015), Wu 等(2016),Xiao 等(2017),史富强等(2016),郑杰(2019);(b) 数据引自 Chetty 和 Gutzmer(2012);(c) 数据引自 Bau 等(2014), Josso 等(2017),董志国等(2021);(d) 数据引自鲍根德和李全兴(1993),赵广涛等(2011),Baturin 和 Dubinchuk(2011); PAAS 数据引自 McLennan(1989)

图 10 不同类型锰矿的稀土配分模式图

Fig. 10 PAAS-normalized REE distribution patterns of different types of manganese ores

特征(图 10d)。热液(水)沉积铁锰矿是在还原性热液流体与含氧海水混合过程中, Fe、Mn 迅速被氧化沉淀, 一般具有较高的沉积速率(Usui and Terashima, 1997; Bau et al., 2014), 导致铁锰沉积物难以从海水中吸附微量元素, 因此典型的热液(水)沉积铁锰矿的稀土含量低且 Eu 为正异常(图 10c), 如新疆莫托萨拉热水沉积铁锰矿稀土总量低于  $100 \times 10^{-6}$ , 具有显著的负 Ce 异常和正 Eu 异常(董志国等, 2021)。

研究区锰矿与湘黔鄂地区“大塘坡式”锰矿的稀土特征十分相似(图 10a), 表明它们经历了类似的成矿过程; 而明显不同于 Kalahari 锰矿的左倾稀土配分模式以及 Ce 的负异常和极低的稀土总量(图 10b)。研究区锰矿与热液(水)沉积铁锰矿稀土配分模式有一定程度的相似性(图 10c), 均表现为 Eu 的正异常, 特别是 Y/Ho 比值与富金属低温热液铁锰矿(Y/Ho 为 29)较接近, 显示出热液(水)特征。值得注意的是, 研究区锰矿稀土总量相对高于热液(水)沉积铁锰矿, 可能是锰矿中有部分稀土来自陆源。从图 10d 可见, 研究区锰矿稀土特征与海底铁锰结核(壳)较为相似, 均显示出 Ce 和 Eu 的正异常; 不同的是研究区锰矿 Ce 正异常可能存在假象, 稀土总量明显偏低, 尤其是 Y/Ho 比值明显高于海底铁锰结核(壳)(Y/Ho 为 17), 进一步暗示研究区锰矿并非以氧化物形式沉淀。

## 5 结论

(1) 研究区锰矿和黑色页岩稀土总量不高, 锰矿稀土配分模式表现为中稀土相对富集的“帽”型特征, 而黑色页岩为平坦的直线型, 结合  $\Sigma$  REY 与  $Al_2O_3$  关系, 说明锰矿中仅部分稀土来自陆源。锰矿物面扫描显示, 中稀土富集与 Ca 和 Mn 密切相关, 表明中稀土元素更容易以类质同象形式进入到锰碳酸盐矿物晶格中。

(2) 通过 Ce 异常图解判断, 锰矿中 Ce 的正异常可能存在假象, 并不能直接指示锰矿形成于氧化环境。对比现代海底铁锰结核(壳), 研究区锰矿稀土总量偏低, 尤其无明显 Y/Ho 分异, 进一步暗示锰矿不是以氧化锰形式沉淀的。此外, 锰矿中 Eu 的正异常与(Ca+Mn)含量呈显著的正相关, 且 Y/Ho 比值与热液流体更为接近, 表明研究区锰矿受热液(水)活动影响明显, 矿石中特殊的交代结构也支持这一观点, 可能指示锰矿形成与缺氧环境有关。

致谢: 感谢李晓夏在论文修改过程中给予的帮助。

## 参考文献 (References):

- Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(3-4): 363-372
- Baturin G N, Dubinchuk V T. 2011. Mineralogy and chemistry of ferromanganese crusts from the Atlantic Ocean. *Geochemistry International*, 49(6): 578-593
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93(3-4): 219-230
- Bau M, Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45(3-4): 231-246
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323-333
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2): 37-55
- Bau M, Möller P, Dulski P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56(1-2): 123-131
- Bau M, Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155(1-2): 77-90
- Bau M, Koschinsky A. 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43(1): 37-47
- Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, Hein J, Kuhn T, Usui A. 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381: 1-9
- Chen X, Li D, Ling H F, Jiang S Y. 2008. Carbon and sulfur isotopic compositions of basal Datangpo Formation, northeastern Guizhou, South China: Implications for depositional environment. *Progress in Natural Science*, 18(4): 421-429
- Chetty D, Gutzmer J. 2012. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari manganese deposit. *Ore Geology Reviews*, 47: 126-135
- Cui Y C, Liu J H, Ren X W, Shi X F. 2009. Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid-Pacific M seamount. *Journal of Rare Earths*, 27(1): 169-176
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P, Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627-643

- Herndon E M , Havig J R , Singer D M , McCormick M L , Kump L R. 2018. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 231: 50–63
- Holser W T. 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology* , 132( 1–4) : 309–323
- Josso P , Pelletier E , Pourret O , Fouquet Y , Etoubleau J , Cheron S , Bollinger C. 2017. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements. *Ore Geology Reviews* , 87: 3–15
- Lawrence M G , Greig A , Collerson K D , Kamber B S. 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland Waterways. *Aquatic Geochemistry* , 12( 1) : 39–72
- Ma Z X , Liu X T , Yu W C , Du Y S , Du Q D. 2019. Redox conditions and manganese metallogenesis in the Cryogenian Nanhua Basin: Insight from the basal Datangpo Formation of South China. *Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology* , 529: 39–52
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* , 21( 1) : 169–200
- Pattan J N , Pearce N J G , Mislankar P G. 2005. Constraints in using cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology* , 221( 3–4) : 260–278
- Prakash L S , Ray D , Paropkari A L , Mudholkar A V , Satyanarayanan M , Sreenivas B , Chandrasekharam D , Kota D , Raju K A K , Kaisary S , Balaram V , Gurav T. 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe–Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology* , 312–313: 127–137
- Shields G , Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* , 175( 1–2) : 29–48
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* , 67( 1) : 70–78
- Usui A , Terashima S. 1997. Deposition of hydrogenetic and hydrothermal manganese minerals in the Ogasawara ( Bonin ) Arc Area , Northwest Pacific. *Marine Georesources & Geotechnology* , 15( 2) : 127–154
- Wu C Q , Zhang Z W , Xiao J F , Fu Y Z , Shao S X , Zheng C F , Yao J H , Xiao C Y. 2016. Nanhua manganese deposits within restricted basins of the Southeastern Yangtze Platform , China: Constraints from geological and geochemical evidence. *Ore Geology Reviews* , 75: 76–99
- Xiao J F , He J Y , Yang H Y , Wu C Q. 2017. Comparison between Datangpo-type manganese ores and modern marine ferromanganese oxyhydroxide precipitates based on rare earth elements. *Ore Geology Reviews* , 89: 290–308
- Xiong Z F , Li T G , Algeo T , Chang F M , Yin X B , Xu Z K. 2012. Rare earth element geochemistry of laminated diatom mats from tropical West Pacific: Evidence for more reducing bottomwaters and higher primary productivity during the Last Glacial Maximum. *Chemical Geology* , 296–297: 103–118
- Xu L G , Frank A B , Lehmann B , Zhu J M , Mao J W , Ju Y Z , Frei R. 2019. Subtle Cr isotope signals track the variably anoxic Cryogenian interglacial period with voluminous manganese accumulation and decrease in biodiversity. *Scientific Reports* , 9: 15056
- Yu W C , Algeo T J , Du Y S , Maynard B , Guo H , Zhou Q , Peng T P , Wang P , Yuan L J. 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
- Yu W C , Polgári M , Gyollai I , Fintor K , Szabó M , Kovács I , Fekete J , Du Y S , Zhou Q. 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China. *Precambrian Research* , 322: 122–135
- 安正泽, 张仁彪, 陈甲才, 覃英, 潘文, 吴桂武, 彭乾云, 郑超, 张飞飞, 朱祥坤, 王海宾. 2014. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床的发现及其成因探讨. *矿床地质* , 33( 4) : 870–884
- 白志民, 王英滨, 姜波, 刘旭, 常有军, 文智慧, 庞宁. 2004. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态. *地学前缘* , 11( 2) : 387–392
- 鲍根德, 李全兴. 1993. 南海铁锰结核(壳)的稀土元素地球化学. *海洋与湖沼* , 24( 3) : 304–313
- 陈祚, 张均, 刘安璐, 王中群, 肖欣. 2014. 贵州松桃千公坪锰矿地质地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报* , 33( 2) : 185–192
- 董志国, 张帮禄, 石方平, 张连昌, 高炳宇, 张新, 彭自栋, 王长乐. 2021. 新疆西天山莫托萨拉热水沉积型铁锰矿床矿物学与地球化学特征. *岩石学报* , 37( 4) : 1099–1121
- 郭宇, 李余生, 凌云, 张怀国, 侯元军. 2018. 渝东南地区含锰岩系沉积地球化学特征及成因机制. *地质学报* , 92( 11) : 2331–2348
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 张仁彪, 张平壹. 2013a. 贵州松桃西溪堡锰矿沉积地球化学特征. *地球化学* , 42( 6) : 576–588
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 黄建国. 2013b. 贵州省松桃杨家湾锰矿含锰岩系地质地球化学特征. *现代地质* , 27( 3) : 593–602
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 刘帅, 张峰玮. 2014. 贵州松桃道坨锰矿含锰岩系地球化学特征和沉积环境分析. *地质论评* , 60( 5) : 1061–1075
- 瞿永泽, 徐林刚, 毛景文, 潘文, 占朋才, 安正泽. 2018. 贵州铜仁地区南华系大塘坡组黑色页岩型菱锰矿碳、氧同位素特征及锰矿成矿作用. *矿床地质* , 37( 1) : 50–66
- 林枢, 吴湘滨, 杨东升, 葛丽萍, 陈瑶. 2015. 贵州松桃白石溪锰矿地球化学特征及其地质意义. *南方金属* , ( 2) : 35–41, 46
- 凌云, 马志鑫, 杨弘忠, 刘振, 刘伟, 张礼敏, 李波. 2016. 重庆秀山南华纪大塘坡期沉积相分析与锰矿成矿. *地质科技情报* , 35( 6) : 150–156
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 褚同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1–548
- 裴浩翔, 付勇, 李超, 李延河, 安正泽. 2017. 贵州道坨锰矿成矿时代及环境的 Re–Os 同位素证据. *科学通报* , 62( S2) : 3346–3355
- 裴浩翔, 李延河, 付勇, 占朋才. 2020. 贵州铜仁高地“大塘坡式”锰矿的成矿机制——硫、碳同位素制约. *地球学报* , 41( 5) : 651

-662

- 史富强, 朱祥坤, 闫斌, 刘燕群, 张飞飞, 赵妮娜, 褚明恺. 2016. 湖南湘潭锰矿的地球化学特征及成矿机制. 岩石矿物学杂志, 35(3): 443-456
- 王丹. 2015. 黔东地区新元古代“大塘坡式”锰矿沉积地球化学条件研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1-59
- 王剑. 2000. 华南新元古代裂谷盆地演化: 兼论与 Rodinia 解体的关系. 北京: 地质出版社, 1-146
- 王剑, 段太忠, 谢渊, 汪正江, 郝明, 刘伟. 2012. 扬子地块东南缘大地构造演化及其油气地质意义. 地质通报, 31(11): 1739-1749
- 杨瑞东, 欧阳自远, 朱立军, 王世杰, 姜立君, 张位华, 高慧. 2002. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识. 矿物学报, 22(4): 329-334
- 杨瑞东, 高军波, 程玛莉, 魏怀瑞, 许利群, 文雪峰, 魏晓. 2010. 贵州从江高增新元古代大塘坡组锰矿沉积地球化学特征. 地质学报, 84(12): 1781-1790
- 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
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周琦, 杨德智. 2013. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义. 地质学报, 87(2): 245-258
- 张飞飞. 2014. 华南山华系含锰建造的形成机制与南华纪间冰期海洋的氧化还原状态. 硕士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 1

-121

- 赵广涛, 何雨阳, 陈淳, 李德平, 徐翠玲, 陆建国, 吴晓. 2011. 太平洋铁锰结核与富 Co 结壳的矿物地球化学比较研究. 中国海洋大学学报, 41(5): 85-93
- 赵志强, 凌云, 李核良, 蒋凯, 李杰, 蔡柯柯, 廖洪. 2019. 重庆秀山小茶园大塘坡组合锰岩系地球化学特征及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 38(2): 330-341
- 郑杰. 2019. 黔东北地区大塘坡式锰矿床沉积相分析. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1-91
- 周克林, 付勇, 叶远谋, 龙克树, 周文喜. 2019. 贵州寒武纪早期含磷岩系稀土富集特征. 矿物学报, 39(4): 420-431
- 周琦, 杜远生, 覃英. 2013. 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. 矿床地质, 32(3): 457-466
- 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
- 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 安正泽, 张飞飞, 闫斌, 李津, 高兆富, 覃英, 潘文. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征. 地质学报, 87(9): 1335-1348

( 本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

## ( 上接第 546 页)

- Tarkian M, Hünken U, Tokmakchieva M, Bogdanov K. 2003. Precious-metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria. Mineralium Deposita, 38(3): 261-281
- Wang M F, Gutzmer J, Michalak P P, Guo X N, Xiao F, Wang W, Liu K. 2014. PGE geochemistry of the Fengshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit, Hubei Province, Eastern China. Ore Geology Reviews, 56: 1-12
- Xu L L, Bi X W, Hu R Z, Zhang X C, Su W C, Qu W J, Hu Z C, Tang Y Y. 2012. Relationships between porphyry Cu-Mo mineralization in the Jinshajiang-Red River metallogenic belt and tectonic activity: Constraints from zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology. Ore Geology Reviews, 48: 460-473
- 苟体忠, 钟宏, 冷成彪, 吴孔文. 2010. 云南中甸地区烂泥塘低热液型 Cu-Au 矿床铂族元素(PGE) 地球化学特征. 矿物学报, 30(3): 319-323
- 李晓峰, 毛景文, 张作衡. 2003. 斑岩铜矿中铂族元素的研究现状及展望. 矿床地质, 22(1): 95-98

- 梁有彬, 李艺. 1997. 中国铂族元素矿床类型和地质特征. 矿产与地质, 11(3): 145-151
- 马瑞, 黄明亮, 胥磊落, 毕献武, 刘龚. 2020. 扬子克拉通西缘新生代幔源钾质-超钾质岩岩浆氧逸度及其对陆内斑岩成矿作用的启示. 矿物岩石地球化学通报, 39(4): 794-809
- 唐仁鲤, 罗怀松. 1995. 西藏玉龙斑岩铜(钼) 矿带地质. 北京: 地质出版社, 1-320
- 西藏玉龙铜业股份有限公司. 2009. 西藏自治区江达县玉龙矿区铜矿勘探报告(内部资料)
- 杨志明, 侯增谦, 周利敏, 周怿惟. 2020. 中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产. 科学通报, 65(33): 3653-3664
- 张世铭, 肖渊甫, 龚婷婷, 何佳乐, 王强, 张林, 孙建东. 2012. 西藏玉龙成矿带各贡弄、恒星错、马牧普地球化学异常优选评价. 矿物岩石地球化学通报, 31(4): 354-360

( 本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)