

湖南湘潭锰矿的地球化学特征及成矿机制

史富强¹, 朱祥坤¹, 闫斌¹, 刘燕群², 张飞飞¹, 赵妮娜^{1,3}, 褚明恺²

(1. 中国地质科学院地质研究所国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037; 2. 中国冶金地质总局中南局长沙地质勘查院, 湖南长沙 410016; 3. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 湘潭锰矿床的锰矿层赋存于新元古代南华系(成冰系)大塘坡组底部含锰黑色页岩中, 含锰矿物主要为菱锰矿。湘潭锰矿的 Fe/Mn 值低, Th/U、V/(V+Ni) 和 V/Cr 值等地球化学指标显示其发育在氧化-次氧化的沉积环境中, 暗示菱锰矿并不是由 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 直接沉淀形成的。湘潭锰矿稀土元素含量高, 稀土元素配分模式存在轻微的中稀土元素富集, 具有明显的 Ce 正异常, 这些特征指示湘潭锰矿含锰矿物是以锰氧化物或氢氧化物的形式沉淀的。同时, 锰矿的碳同位素富集碳的轻同位素, 说明有机物参与了菱锰矿的形成过程。综合分析表明, 湘潭锰矿成矿过程可以分为沉淀和转化两个阶段: 在氧化性的水体中, Mn 以氧化物或氢氧化物的形式沉淀; 在缺氧且富含有机物质的成岩环境中, Mn 氧化物或氢氧化物被有机物还原而转化生成菱锰矿。这与华南地区其他几个典型的大塘坡式锰矿的成矿机制一致。

关键词: 湘潭锰矿; 大塘坡组; 微量元素; 稀土元素; 碳同位素; 成矿机制

中图分类号: P618.32; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)03-0443-14

Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of the Xiangtan manganese ore deposit in Hunan Province

SHI Fu-qiang¹, ZHU Xiang-kun¹, YAN Bin¹, LIU Yan-qun², ZHANG Fei-fei¹, ZHAO Ni-na^{1,3}
and CHU Ming-kai²

(1. MLR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. Changsha Geological Exploration Institute, Central South Bureau of China Metallurgical Geology, Changsha 410016, China;
3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Xiangtan manganese ore deposit is mainly hosted in Mn-bearing black shale on the bottom of the Datangpo Formation in Neoproterozoic Nanhua system (Cryogenian), with rhodochrosite as the main ore-bearing mineral. The Xiangtan manganese ore deposit is characterized by the low Fe/Mn ratios. The ratios of redox sensitive trace elements such as Th/U, V/(V+Ni) and V/Cr indicate a sub-oxidation to oxidation depositional environment, which implying that rhodochrosite was not formed by the direct precipitation of Mn^{2+} and CO_3^{2-} . The manganese ores are characterized by high total Σ REE content, relative middle REE enrichment compared with the light, heavy REE, and obvious positive Ce anomalies, implying that the element manganese precipitated firstly as Mn oxides or hydroxide. Meanwhile, the carbon isotopes of rhodochrosite ores display depletion of heavier C isotopes, suggesting that the organic carbon was involved in the formation of rhodochrosite. It is thus held that the metallogenic mechanism of the Xiangtan manganese ore deposit includes two processes (precipita-

收稿日期: 2016-02-04; 接受日期: 2016-04-28

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(41430104); 国土资源公益性行业科研专项经费资助项目(2014111044)

作者简介: 史富强(1990-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: shifqcdut@163.com; 通讯作者: 朱祥坤(1961-), 男, 研究员, 主要从事同位素地球化学研究, E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

tion and transformation). Mn was buried under the hypoxia -condition after precipitation as Mn oxides or hydroxides from the upper oxide water, and then was reduced and transformed to Mn carbonates through the degradation of organic matter in the anoxic diagenetic environment. This ore-forming mechanism is consistent with that of several other typical Datangpo-type manganese ore deposits.

Key words: Xiangtan manganese ore deposit; Datangpo Formation; trace elements; rare earth elements; carbon isotopes; metallogenic mechanism

Fund support: Natural Science Foundation of China (41430104); MLR Public Benefit Research Foundation of China (201411044)

新元古代大塘坡期是重要的锰矿成矿期,广泛分布于黔、湘、川、鄂、桂、赣等省(区)的大塘坡组都有含锰矿层位,俗称大塘坡式锰矿。大塘坡式锰矿是新元古代 Sturtian 冰期结束之后特有的化学沉积产物,是地层划分对比的重要标志,也是我国主要的锰矿资源,更是这一特殊地质时期古海洋和古环境的信息载体。因此,新元古代大塘坡期不同地区的锰矿地球化学特征、成矿规律及成矿机制值得深入研究。

前人对我国南华系大塘坡组锰矿开展了一系列研究(陈多福等, 1992; 杨瑞东等, 2002; 杨绍祥等, 2006; 张飞飞等, 2013a, 2013b, 2013c; 周琦等, 2013; 朱祥坤等, 2013; 何志威等, 2014; 匡文龙等, 2014),但锰矿的成矿物质来源以及锰矿的形成机制还存在较大的争议。对于成矿锰质来源,主要有大陆风化来源、海底热液来源(陈多福等, 1992; 解启来等, 1999; 何志威等, 2014)、海底火山活动来源(杨绍祥等, 2006; 匡文龙等, 2014)等观点。关于锰矿的成矿机制,有学者认为是由海水中直接沉淀形成(周琦, 2008; 周琦等, 2013),也有学者认为是在成岩过程中还原转化而形成(张飞飞等, 2013a, 2013b, 2013c)。近年来,随着找矿勘查工作的不断深入,在贵州省松桃县道坨地区发现了一个超大型锰碳酸盐矿床(朱祥坤等, 2013; 安正泽等, 2014),锰矿成矿机制的研究主要集中在黔东地区(张飞飞等, 2013a, 2013b, 2013c; 周琦等, 2013; 安正泽等, 2014; 何志威等, 2014)。湖南湘潭锰矿床发现于 1911 年,前人研究主要集中在基础地质特征与找矿,认为锰矿是生物化学成因(吕枚, 1958; 刘士钊, 1980; 刘燕群, 2013),对锰矿地球化学特征和沉淀形式的研究较少。研究这一地区锰矿的地球化学特征,对认识新元古代锰矿成矿机制及其形成沉积环境的演化具有重大意义。

本文报道湖南省湘潭地区大塘坡组(湘锰组)含

锰层位中锰矿石的主微量元素、稀土元素、碳同位素组成特征,用以判别锰矿形成时期沉积水体的氧化还原状态,制约锰矿沉淀形式,探讨锰矿的成矿机制。

1 矿床地质特征

湘潭锰矿位于湖南省湘潭市北 14 km 处的仙女山背斜北翼,背斜轴向北东东-南西西(图 1)。矿区内地层由老至新出露有新元古代板溪群,成冰系江口组、大塘坡组(湘锰组)、洪江组,埃迪卡拉系陡山沱组和留茶坡组等。地层主要呈北东-南西走向,倾向北西,新元古界板溪群灰绿色板岩组成区域性褶皱基底,地层由东南至西北逐渐变新。锰矿区域曾发生过多期复杂的构造运动,其中仙女山背斜与鹤岭背斜构成本区构造核心。一系列褶皱和断裂构造对锰矿有较大的破坏作用(刘燕群, 2013)。

含锰岩系为南华系大塘坡组,夹于南华系两个冰期冰积层江口组(古城组)与洪江组(南沱组)之间,主要由富含炭质、有机质和黄铁矿的黑色页岩及含锰黑色页岩和碳酸锰矿层组成,不发育常见的大塘坡组的二三段(灰色粉砂质泥岩、粉砂岩、砂岩)。该段从上向下分别为:上部为贝壳状黑色页岩,呈厚层致密块状,断口呈贝壳状,含有星散状黄铁矿。中部为叶片状黑色页岩,深黑色,具煤炭光泽,性极软弱,页理极发育,含有星散及结核状黄铁矿。下部是碳酸锰矿层。矿层上部是互层矿,单位层厚 0.50~3.00 cm,下部是致密块状与条状带构造的厚层矿,底部是线理状黑色页岩,为灰色、厚层致密块状,夹有薄层状黄铁矿、呈灰黑相间纹层(图 2b)。大塘坡组下伏地层江口组(古城组)主要为长石石英砂岩,含少量砾石,上部为青灰色,细粉砂质结构,砂砾向上逐渐减少粒度变细,渐变过渡到上覆的黑色页岩。大塘坡组上覆地层洪江组(南沱组)的下部是灰黑

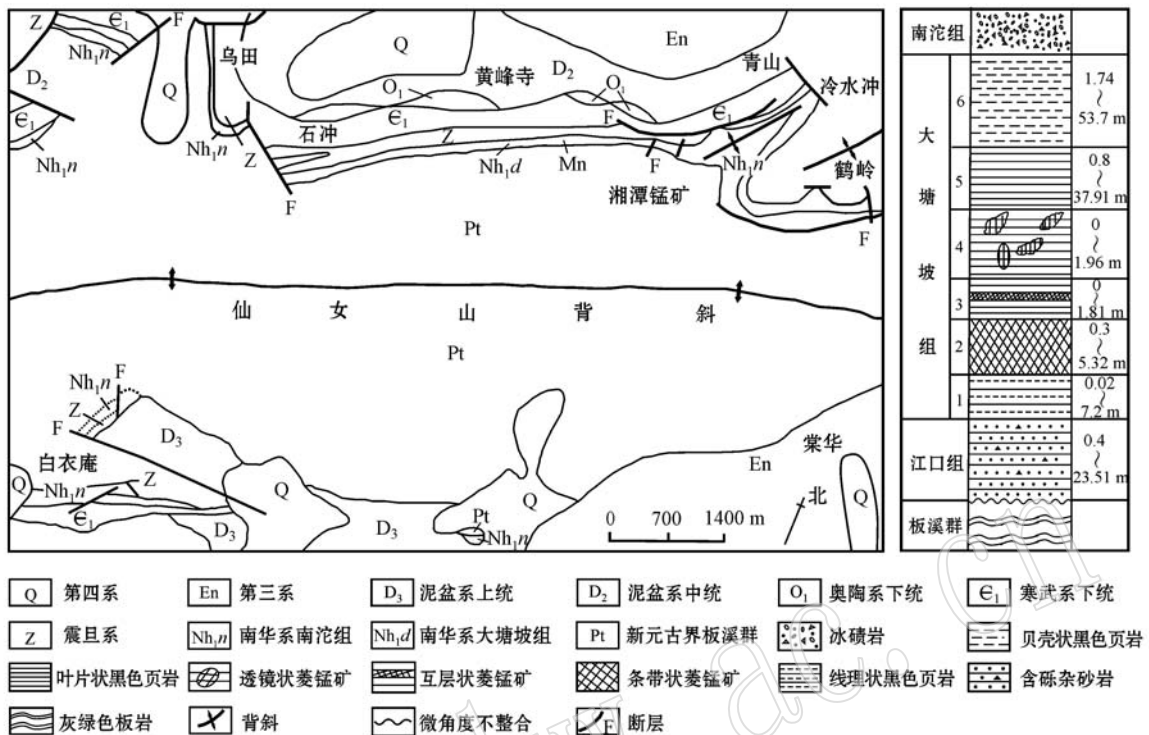


图1 湘潭锰矿地质简图及地层柱状简图[据刘燕群(2013)改编]

Fig. 1 Geological sketch map and lithologic column of the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province (after Liu Yanqun, 2013)

色、黑色冰碛岩(图2a)。在接近大塘坡组黑色页岩部位,显厚层层理,冰砾少而细小,与黑色页岩难于区别;远离黑色页岩时,冰砾砾径逐渐加大且数量增多,并可见溶蚀小孔洞。中部为灰绿色冰碛岩。冰砾成分较杂,常见有石英岩、板岩、砂岩、硅质岩及燧石岩等,砂、泥质胶结,冰砾粗大而粒度悬殊,砾径一般为0.50~15.00 cm,最大者可达0.50 m(仅见于地表)。上部为灰色、深灰色冰碛岩。冰砾成分简单,主要为砂岩、硅质岩和板岩,砾径一般为0.20~0.30 cm,多为次棱角状(图2c、2d)。

湘潭锰矿矿石主要分为条带状、互层状和碎裂状矿石3种类型,主要含锰矿物是菱锰矿,主要脉石矿物有黄铁矿、石英、方解石、绢云母、少量粘土矿物和硅质。矿石矿物均呈隐晶质-微细粒状嵌布,脉石矿物呈自形-半自形粒状沿裂隙分布。典型的结构主要有:

(1) 包含结构: 半自形黄铁矿颗粒包裹着他形的石英(图3a)。

(2) 草莓状结构: 发育于湘潭锰矿石的黄铁矿中。黄铁矿在镜下形态呈圆形或椭圆形的莓粒,大小不一,测得样品中的草莓状黄铁矿莓粒直径平均

值一般在2~8 μm 。每一个黄铁矿莓粒又由大小和数量不等的立方体微晶黄铁矿组成(图3b)。莓粒通常聚集形成莓群。

(3) 泥晶、微晶结构: 菱锰矿以小于6 μm 的颗粒相互嵌接,通常混入有机质、少量陆源碎屑,但是结构比较均一(图3c),是湘潭锰矿主要结构类型。

(4) 自形-半自形结构: 黄铁矿主要呈现出比较好的自形-半自形晶体形态(图3d),主要为近正方形,形成于成岩过程中。

(5) 碎裂结构: 泥晶菱锰矿在构造应力作用下,破碎为棱角状、次棱角状等形态、大小各异的碎块,碎块之间无明显位移,裂隙主要被方解石、白云石、石英、有机质等填充。

2 样品与测试方法

样品采自湘潭地区的钻孔ZK3603、ZK4003(共3层锰矿)以及锰矿区矿石(XM-ore-02、XM-ore-03、XM-ore-07)中。选取新鲜无脉填充的锰矿石样品,用玛瑙钵碎样机研磨至200目,用于分析测试。

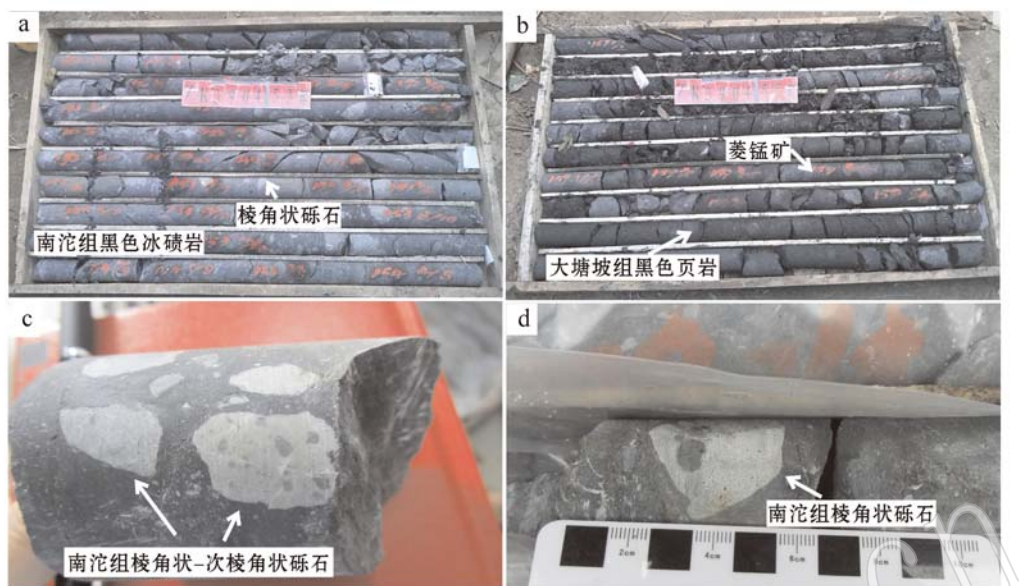


图 2 湖南湘潭锰矿床野外照片

Fig. 2 Petrographic features of the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

a—南沱组黑色冰碛岩; b—大塘坡组菱锰矿及含锰黑色页岩; c、d—南沱组棱角状-次棱角状砾石

a—black diamictite of Nantuo Formation; b—rhodochrosite and Mn-bearing black shale of Datangpo Formation; c, d—angular-subangular gravel in diamictite of Nantuo Formation

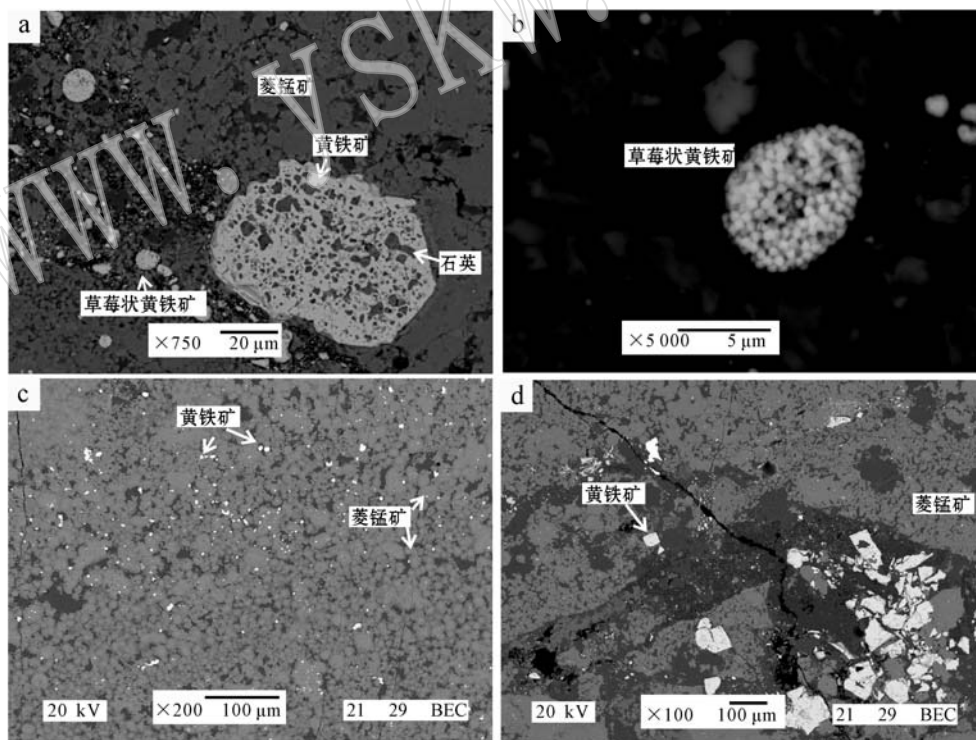


图 3 湖南省湘潭锰矿床菱锰矿样品背散射电子图像

Fig. 3 BSE images showing microstructure of the studied ore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

a—包含结构、草莓状结构, 半自形黄铁矿颗粒包裹着他形的石英, 草莓状黄铁矿主要呈球形或椭球形, 直径 2~8 μm; b—草莓状结构, 每一个黄铁矿莓粒由大小和数量不等的立方体微晶黄铁矿组成; c—微晶-泥晶结构, 菱锰矿以小于 6 μm 的颗粒相互嵌接, 分布均匀; d—自形-半自形结构, 黄铁矿呈矩形或近矩形

a—poikilitic and framboidal texture, anhedral quartz wrapped in subhedral pyrite, framboidal pyrite mainly exhibiting spherical or ellipsoid form with the diameter between 2~8 μm; b—pyrite framboids, the number and size of cubic crystallite pyrite in each pyrite blackberry grain being not the same; c—microcrystalline and micritic structure, the rhodochrosite of less than 6 μm particles mutually scarfed, uniform distribution; d—euhedral-subehedral texture, pyrite exhibiting rectangular or nearly rectangular form

2.1 主微量元素测试

主量元素测定: 称取3份粉末样品。1份1.1 g加入偏硼酸锂/硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$)助熔剂, 充分混合, 使其在1 000℃熔融, 熔融物冷至室温后加入稀硝酸和稀盐酸溶解, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Varian VISTA)进行分析。1份0.2 g试样加盐酸、硝酸和磷酸溶解, 在磷酸介质中加入高氯酸使锰氧化, 同时以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 获得锰含量。1份2 g试样用于烧失量的测试。综合电感耦合等离子体发射光谱仪、锰滴定以及水分校正的结果, 产生最后的检测结果。所有测试过程均在广州澳实矿物实验室完成, 测定方法精密度(RSD)<5%。

微量元素测定: 称取25 mg粉末样于封闭溶样器Teflon内罐中, 加入氢氟酸、硝酸, 装入钢套中, 在190℃保温48 h, 取出冷却后, 在电热板上蒸干后, 加入盐酸再次封闭溶样3 h, 溶液转移至洁净离心管中, 待测。在国家地质实验测试中心使用电感耦合等离子体质谱(PE300D)完成样品测试, 方法精密度(RSD)<10%。

2.2 碳同位素测试

碳酸盐(无机碳)碳同位素测试: 首先, 将粉末样品装入反应管中, 抽真空后加入无水磷酸, 在50℃下反应平衡24 h后, 利用真空系统收集反应释放的 CO_2 气体, 使用气体同位素比值质谱仪(MAT253)测定所制备的 CO_2 的碳同位素组成。测试精度优于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

有机碳碳同位素测试: 将粉末样用盐酸(体积比1:1)浸泡(70℃条件下)24 h, 用去离子水清洗至弱酸性, 再用氢氟酸(体积比1:1)浸泡(70℃条件下), 再用去离子水清洗至弱酸性, 目的是除去样品中的碳酸盐和硅酸盐等无机矿物。然后烘干样品, 研磨均匀待用。从上述处理过的样品中, 称取适量(保证碳的含量为1~2 mg)样品, 按照1:30的质量比将样品和氧化铜放入反应管中, 在900℃燃烧8 h, 再利用真空冷井系统收集反应释放的 CO_2 。最后运用气体同位素比值质谱仪(MAT253)测定所制备的 CO_2 的碳同位素组成。测试精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。有机碳和无机碳同位素测试在中国科技大学地球和空间科学学院同位素实验室完成。

3 测试结果

3.1 主量元素特征

湘潭锰矿石的 SiO_2 含量为7.30%~26.90%, 平均15.40%; TiO_2 含量为0.11%~0.33%, 平均0.20%; Al_2O_3 含量为1.19%~4.57%, 平均2.25%; MnO 含量为22.32%~39.31%, 平均32.62%; Fe_2O_3 含量为1.63%~6.38%, 平均3.09%; MgO 的含量为2.56%~4.27%, 平均3.53%; CaO 含量为6.96%~15.25%, 平均10.00%; K_2O 的含量为0.21%~1.43%, 平均0.59%; Na_2O 的含量为0.04%~0.30%, 平均0.14%; P_2O_5 含量为0.17%~0.34%, 平均0.21%; S的含量为0.34%~4.11%, 平均1.34%(表1)。锰矿的Fe/Mn值较小, 介于0.04~0.26之间, 平均0.09。

由图4可以清晰看到, Al_2O_3 与 K_2O 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 之间表现为正相关, 同时 Al_2O_3 与 MgO 、 MnO 、 CaO 之间呈现负相关(图4), 说明陆源输入物质的多少直接影响锰矿石中化学沉积部分的比重, 粘土矿物作为主要的陆源输入物质吸附了Fe的氧化物或氢氧化物进入沉淀物中。S与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 (图4h)之间具有非常明显的正相关性, 指示陆源输入铁氧化物(活性铁矿物)的含量决定了沉淀物中S的含量, 说明S是被Fe固定形成化合物进入沉淀物中, Al_2O_3 可作为陆源输入物质的替代指标, 也可作为铁氧化物(活性铁矿物)输入沉积物多少的指标(张飞飞等, 2013a), 这与湖北古城锰矿、湖南民乐锰矿、黔东西溪堡锰矿、黔东杨立掌锰矿、贵州松桃道坨锰矿情况一致(周琦, 2008; 朱祥坤等, 2013; 张飞飞等, 2013a, 2013b)。

3.2 微量元素特征

湘潭锰矿矿石的V含量为 2.95×10^{-6} ~ 26.80×10^{-6} , 平均 8.56×10^{-6} ; Cr含量为 3.52×10^{-6} ~ 21.8×10^{-6} , 平均 12.25×10^{-6} ; Co含量为 3.80×10^{-6} ~ 32.80×10^{-6} , 平均 13.51×10^{-6} ; Zr含量为 19.0×10^{-6} ~ 83.3×10^{-6} , 平均 42.61×10^{-6} ; Sr含量为 173×10^{-6} ~ 450×10^{-6} , 平均 286.78×10^{-6} ; Nb含量为 0.55×10^{-6} ~ 5.29×10^{-6} , 平均 $1.60 \times$

表 1 湖南湘潭锰矿床主量元素测试结果

$w_B/\%$

Table 1 Major element concentrations of theore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hu'nan province

样品编号	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	LOI	Fe/Mn
ZK3603-02	19.65	8.79	0.04	0.80	3.00	29.90	0.20	2.58	0.24	2.74	1.09	26.53	0.08
ZK4003-05	16.65	11.00	0.09	0.21	3.51	33.72	0.19	1.19	0.14	2.49	0.63	29.46	0.07
ZK4003-16	7.30	11.65	0.09	0.28	4.27	38.84	0.25	1.22	0.12	1.63	0.34	33.04	0.04
ZK4003-17	13.35	10.45	0.12	0.48	3.50	32.17	0.34	2.68	0.33	4.12	1.99	27.75	0.12
ZK4003-19	10.85	15.25	0.09	0.37	3.56	31.83	0.19	1.86	0.13	2.34	0.84	31.02	0.06
ZK4003-25	22.30	6.96	0.09	0.64	3.33	33.06	0.19	2.52	0.20	3.05	1.20	25.53	0.08
XM-ore-02	26.90	8.16	0.20	1.43	2.56	22.30	0.17	4.57	0.33	6.38	4.11	21.80	0.26
XM-ore-03	13.00	10.70	0.28	0.51	3.99	32.41	0.19	1.70	0.11	2.53	0.95	31.30	0.07
XM-ore-07	8.61	7.02	0.30	0.63	4.04	39.31	0.21	1.97	0.19	2.49	0.87	32.10	0.06
平均值	15.40	10.00	0.13	0.59	3.53	32.62	0.21	2.25	0.20	3.09	1.34	28.73	0.09
湖北古城锰矿	17.0	8.65	0.31	1.03	2.77	29.0	2.36	3.65	0.20	2.32	1.45	—	0.08
湖南民乐锰矿	13.8	3.33	0.34	0.57	3.45	37.7	0.24	1.72	0.10	1.67	—	—	0.04
黔东西溪堡锰矿	27.2	5.32	0.62	2.50	2.91	22.1	0.67	9.27	0.32	4.14	1.85	—	0.17
黔东杨立掌锰矿	14.3	6.50	0.32	1.22	3.56	31.1	0.36	4.36	0.24	3.31	—	29.4	0.10
贵州松桃道坨锰矿	14.9	8.57	0.42	0.69	4.25	31.0	0.30	2.76	0.14	2.14	0.55	31.7	0.06

注：贵州松桃道坨锰矿数据引自朱祥坤等(2013)，古城锰矿数据引自张飞飞等(2013a)，湖南民乐锰矿、黔东杨立掌锰矿数据引自周琦(2008)，西溪堡锰矿数据引自张飞飞等(2013b)。

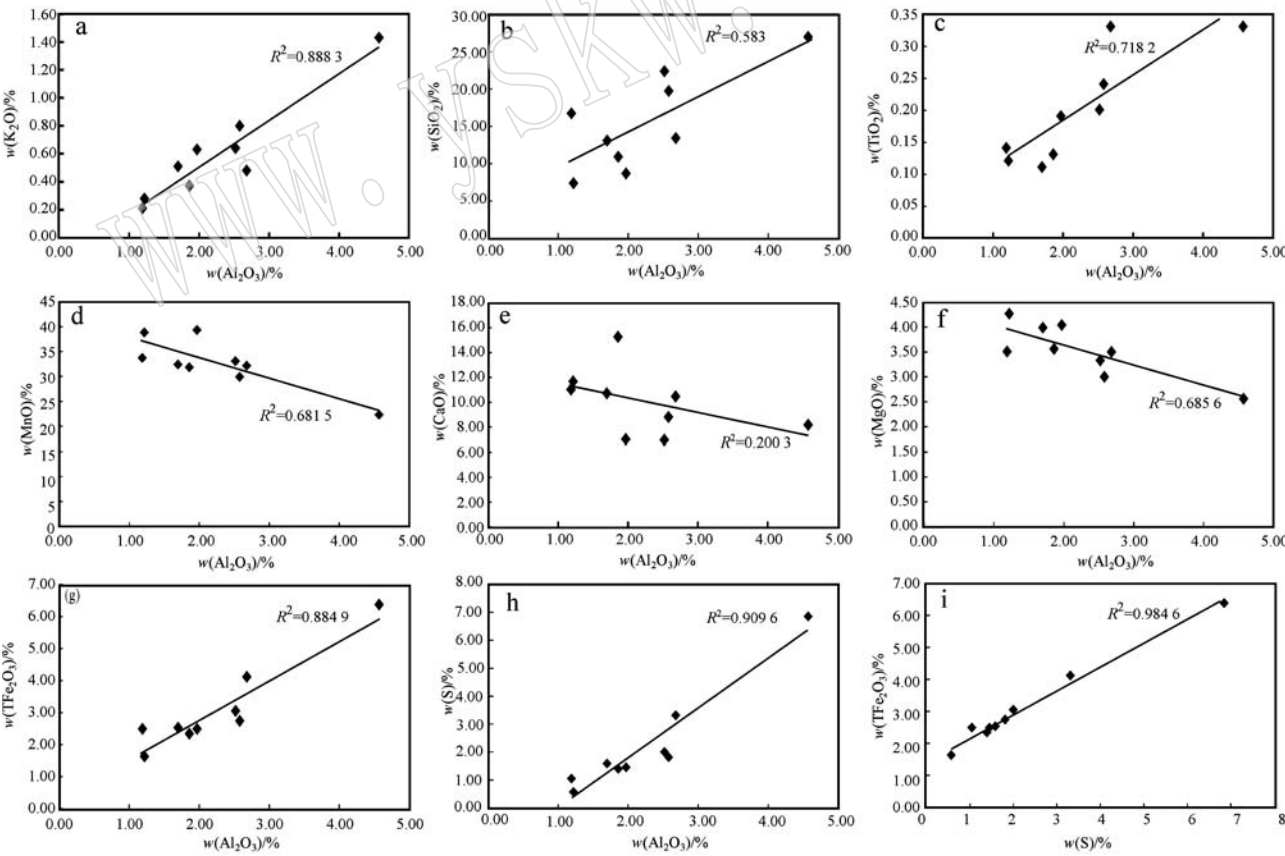


图 4 湖南省湘潭锰矿主量元素相关关系图

Fig. 4 Correlogram of selective major elements of the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

10^{-6} ; Pb 含量为 $0.63 \times 10^{-6} \sim 43.00 \times 10^{-6}$, 平均 7.63×10^{-6} ; Th 含量为 $0.77 \times 10^{-6} \sim 5.59 \times 10^{-6}$, 平均 2.63×10^{-6} ; U 含量为 $0.38 \times 10^{-6} \sim 1.89 \times 10^{-6}$, 平均 0.80×10^{-6} ; Mo 含量为 $0.12 \times 10^{-6} \sim 0.36 \times 10^{-6}$, 平均 0.22×10^{-6} ; Ni 含量为 $8.09 \times$

$10^{-6} \sim 33.20 \times 10^{-6}$, 平均 16.53×10^{-6} (表 2); Cu 含量为 $4.88 \times 10^{-6} \sim 22.10 \times 10^{-6}$, 平均 11.34×10^{-6} ; Zn 含量为 $12.4 \times 10^{-6} \sim 1\,667.0 \times 10^{-6}$, 平均 254.12×10^{-6} ; Ba 含量为 $180 \times 10^{-6} \sim 326 \times 10^{-6}$, 平均 249.33×10^{-6} 。

表 2 湖南湘潭锰矿锰矿石微量元素测试结果

$w_B/10^{-6}$

Table 2 Trace elements concentrations of ore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

样品原号	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Nb	Mo	Ba	Pb	Th	U	V/(V+Ni)	V/Cr	Th/U
ZK3603-02	11.50	20.90	12.40	11.40	11.50	216.0	225	49.9	1.42	—	208	43.00	2.58	0.78	0.50	0.55	3.31
ZK4003-05	3.37	3.52	7.36	8.09	7.74	44.3	310	40.3	0.56	0.19	227	3.59	1.36	0.43	0.29	0.96	3.16
ZK4003-16	2.95	21.80	3.80	19.90	4.88	125.0	360	31.7	0.55	0.12	326	0.63	0.77	0.38	0.13	0.14	2.03
ZK4003-17	11.20	17.20	25.50	29.80	20.50	1667.0	385	79.2	5.29	0.36	246	0.77	5.59	1.89	0.27	0.65	2.96
ZK4003-19	4.47	7.26	9.54	12.10	7.06	12.4	450	19.0	1.02	0.25	296	1.07	2.41	0.95	0.27	0.62	2.54
ZK4003-25	8.05	7.45	6.41	8.59	9.43	50.5	182	22.6	0.77	0.20	228	1.57	1.83	0.58	0.48	1.08	3.16
XM-ore-02	26.80	20.30	32.80	33.20	22.10	81.7	173	83.3	3.36	0.22	258	12.30	5.46	1.09	0.45	1.32	5.01
XM-ore-03	3.53	5.46	9.86	14.40	9.69	69.5	263	21.7	0.62	—	180	2.64	1.63	0.59	0.20	0.65	2.76
XM-ore-07	5.21	6.38	13.90	11.30	9.19	20.7	233	35.8	0.79	—	275	3.06	2.07	0.49	0.32	0.82	4.22

湘潭锰矿样品的微量元素, 相对 PAAS (post Archean Australian shale, McLennan, 1989) 显示出较明显的 Zn、Co、Sr、Ba 相对富集, Cr、Ni、Th、Cu、Mo 轻微富集, V、Nb、Pb 的含量相对较低(图 5)。湘潭锰矿的微量元素富集特征与道坨锰矿、古城锰矿和西溪堡锰矿的微量元素富集特征类似(张飞飞等, 2013a, 2013b; 朱祥坤等, 2013)。

湘潭锰矿微量元素中 Th/U 值为 2.03~5.01, 平均 3.24, 略低于大陆地壳平均值(3.8)(Wignall and Twitchett, 1996; Kimura and Watanabe, 2001); V/Cr

值为 0.14~1.32, 平均 0.75; V/(V+Ni) 值为 0.13~0.50, 平均 0.32。

3.3 稀土元素特征

湖南湘潭锰矿石样品稀土元素测试结果列于表 3。表中 Ce、Eu 异常的计算公式为: $Ce/Ce^* = Ce_n / (Pr_n^2 / Nd_n)$, $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n^2 + Tb_n)^{1/3}$ (Lawrence and Kamber, 2006), 下标 n 表示数据对 PAAS (McLennan, 1989) 标准化。湘潭锰矿石稀土元素总量($\sum REE + Y$)为 $112.68 \times 10^{-6} \sim 351.24 \times 10^{-6}$, 平均值为 170.51×10^{-6} 。相对 PAAS 标准化的湘潭锰矿石 REE 配分模式图具有 3 个明显的特点(图 6a): ① 稀土元素($\sum REE + Y$)含量高, 高于或者接近 PAAS, 明显高于陡山沱组底部的盖帽碳酸盐岩(闫斌, 2011)(图 7a)以及南非古元古代 kalahari 锰碳酸岩(Chetty and Gutzmer, 2011)(图 7b); ② 稀土元素富集特征和现代海底铁锰结壳(图 7c)相似, Ce 的正异常明显; ③ 稀土元素总体表现为中稀土元素相对轻、重稀土元素轻微程度富集, 与现代海水存在明显的差异(图 7d)。湖南湘潭锰矿的这 3 个特征和黔东西溪堡锰矿(图 6b)(张飞飞等, 2013b)、贵州道坨锰矿(图 6c)(朱祥坤等, 2013)及湖北古城锰矿(图 6d)(张飞飞等, 2013a)明显相似(张飞飞等, 2013a, 2013b; 朱祥坤等, 2013)。

3.4 碳同位素特征

湖南湘潭锰矿石碳酸盐碳同位素和有机碳碳同位素测试结果如表 4。 $\delta^{13}C_{\text{碳酸盐}}$ 值为 $-7.43\text{‰} \sim$

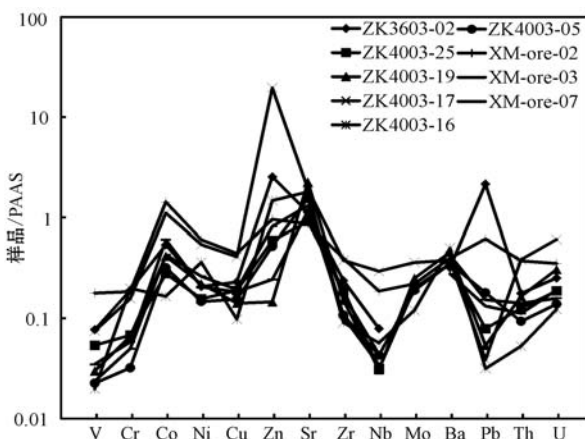


图 5 湖南省湘潭锰矿床微量元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 5 PAAS-normalized trace elements distribution patterns of ore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

表 3 湖南湘潭锰矿样品 REE 分析测试结果

 $w_B/10^{-6}$

Table 3 REE concentrations of ore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province

样品编号	ZK3603-02	ZK4003-05	ZK4003-16	ZK4003-17	ZK4003-19	ZK4003-25	XM-ore-02	XM-ore-03	XM-ore-07
La	24.0	14.2	14.4	49.5	22.0	21.2	27.2	16.7	16.5
Ce	62.1	43.5	44.2	154.0	69.0	57.8	65.6	54.9	47.1
Pr	5.68	3.80	4.24	13.80	6.83	5.36	6.70	5.20	4.18
Nd	24.0	15.9	17.6	50.9	28.2	22.1	29.0	22.8	18.3
Sm	4.62	3.76	4.01	10	6.34	4.81	5.14	4.97	3.81
Eu	0.97	0.84	1.11	1.90	1.49	0.96	1.04	1.25	0.84
Gd	4.94	3.79	4.23	8.90	6.88	4.41	5.06	6.01	4.22
Tb	0.73	0.60	0.66	1.41	1.12	0.65	0.80	0.93	0.64
Dy	4.14	3.76	4.00	8.53	7.04	3.61	4.55	5.31	3.69
Y	20.9	17.7	18.9	40.4	37.8	17.1	25.6	30.0	18.5
Ho	0.83	0.68	0.75	1.68	1.31	0.65	0.94	1.07	0.75
Er	2.36	1.97	2.03	4.62	3.69	1.95	2.83	3.19	2.30
Tm	0.32	0.30	0.31	0.69	0.52	0.30	0.41	0.42	0.31
Yb	1.92	1.65	1.69	4.30	2.80	1.59	2.49	2.37	1.81
Lu	0.29	0.23	0.25	0.61	0.40	0.24	0.37	0.30	0.25
Ce/Ce*	1.61	1.66	1.50	1.43	1.45	1.55	1.47	1.61	1.71
Eu/Eu*	0.71	0.68	0.86	0.96	0.92	0.71	0.73	0.86	0.66
Pr _n /Yb _n	1.11	0.87	0.94	1.21	0.92	1.27	1.01	0.82	0.87
Pr _n /Sm _n	0.92	0.75	0.79	1.03	0.80	0.83	0.97	0.78	0.82
Nd _n /Yb _n	1.38	1.06	1.15	1.30	1.11	1.53	1.28	1.06	1.11
Sm _n /Yb _n	1.21	1.15	1.19	1.17	1.14	1.52	1.04	1.06	1.06

-5.79‰, 平均值为 -6.62‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$ 值为 -36.1‰ ~ -34.4‰, 平均值为 -35.1‰。与其它典型大塘坡式锰矿床的锰矿石碳同位素值相似(Fan and Yang, 1999; Tang and Liu, 1999; 周琦, 2008; 安正泽等, 2014), 相对于常见的无机碳储库的碳同位素组成, 富集碳的轻同位素, 相对于有机碳储库则富集碳的重同位素。

4 讨论

4.1 湘潭锰矿形成的氧化还原条件

$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原电位比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 高, 即 Fe 离子相对于 Mn 离子对水体氧化还原条件的变化反应更加灵敏, 水体氧逸度的变化将直接影响 Fe/Mn 值, 因此 Fe/Mn 值的高低反映了 Fe、Mn 在沉积过程中的分离程度和沉积环境氧化还原状态。在相对还原环境中, Fe、Mn 以可溶离子状态存在, 当水体环境变得迅速氧化或还原时, Fe 和 Mn 趋于同时沉淀; 而在水体环境缓慢氧化的过程中, Fe、Mn 先后沉淀, 可以分离开来(Krauskopf, 1957, 1979)。湘潭锰矿 Fe/Mn 值较小, 平均值为 0.09, 与华南其他 5 个典型大塘坡式锰矿床(古城、杨立掌、民乐、道坨、西溪堡)的 Fe/Mn 值相近(表 1), 表明华南典型的大塘坡式锰矿在形成过程中随着环境的氧化 Fe、Mn 分离非常彻底(周琦, 2008; 张飞飞等, 2013a,

2013b; 朱祥坤等, 2013), Fe 在 Mn 沉淀之前已经完全沉淀, 指示这些锰矿床形成时的环境已经较为氧化。

氧化敏感元素 U、V、Mo 是比较可信的评价海洋氧化还原环境的指标(Lyons *et al.*, 2003; Werne *et al.*, 2003; Sageman *et al.*, 2003; Algeo, 2004; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2004)。通常, 在氧化-次氧化的海水环境中 U、V、Mo 不会富集, 但是, 当有铁锰氧化物或氢氧化物存在时 Mo 的地球化学行为则有所不同。如果铁锰氧化物或氢氧化物存在时, Mo 会被铁锰的氧化物或氢氧化物强烈吸附, 使 Mo 发生富集(Erickson and Helz, 2000; Zheng *et al.*, 2000)。成岩过程中, 在有机质的参与下, 铁锰氧化物沉淀可能被重新还原, 沉淀物中的 Mo 可能被重新释放而进入沉积物孔隙水中(Reitz *et al.*, 2007)。因此, 很低的 V、U 和较高的 Mo 元素含量反映沉积岩是在一种氧化-次氧化的环境下形成的(Morford and Emerson, 1999)。湘潭锰矿的 V、U 含量相对于 PAAS 较低, 且 Mo 元素轻微富集, 反映湘潭锰矿发育在氧化-次氧化的沉积环境中。

沉积环境的氧化-还原条件也可以通过 Th/U、V/(V+Ni)、V/Cr 元素对比值来反映。U 在还原条件下通过以 (UO_2) 、 U_3O_7 、 U_3O_8 形式沉淀富集在沉积物中(Tribovillard *et al.*, 2006)。而在氧化条件下, U

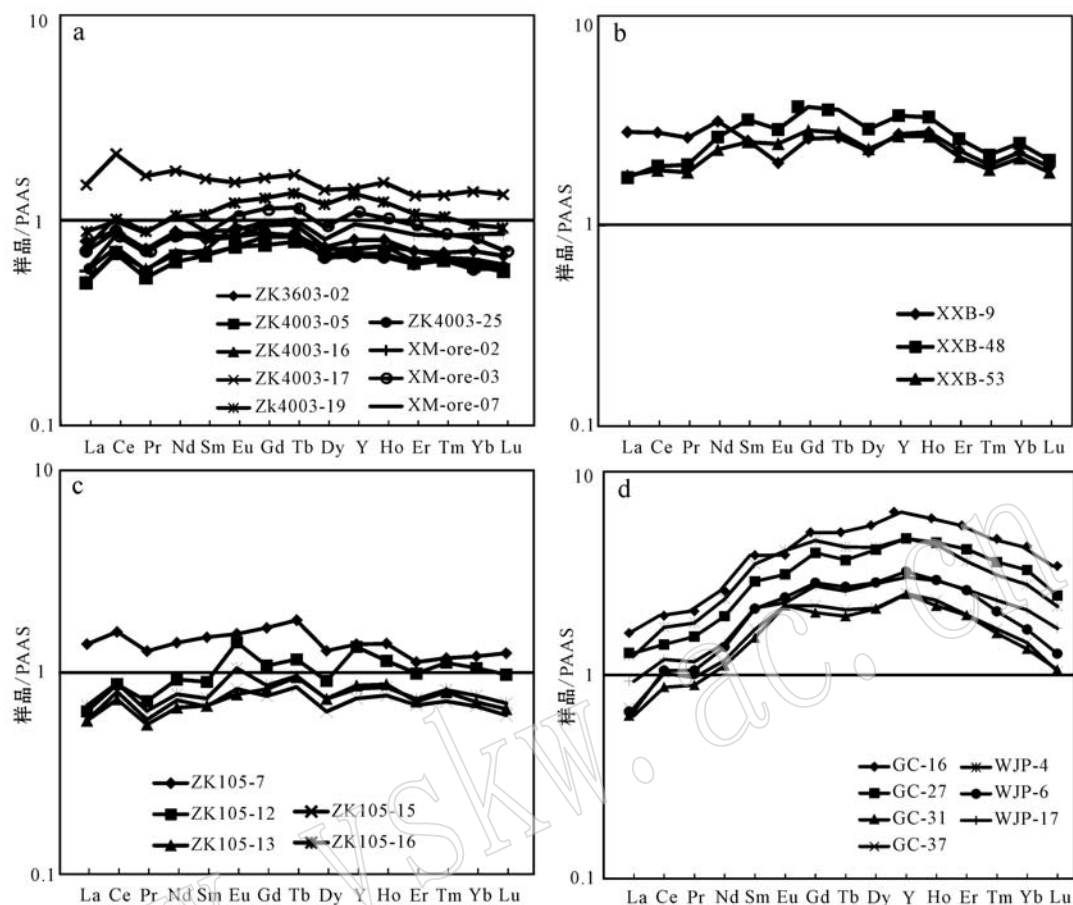


图6 扬子地区几个典型大塘坡式锰矿菱锰矿矿石稀土元素PAAS标准化配分模式图

Fig. 6 PAAS-normalized REE distribution patterns for the ore samples of some typical Datangpo-type manganese ore deposits along the Yangtze platform

a—湖南湘潭锰矿；b—黔东西溪堡锰矿（张飞飞等，2013b）；c—贵州松桃道坨锰矿（朱祥坤等，2013）；d—湖北古城锰矿（张飞飞等，2013a）
a—Xiangtan manganese ore deposit, Hunan Province; b—Xixibao manganese ore deposit, east Guizhou Province (after Zhang Feifei *et al.*, 2013b); c—Daotuo manganese ore deposit, Songtao Country, Guizhou Province (after Zhu Xiangkun *et al.*, 2013); d—Gucheng manganese ore deposit, Hubei Province (after Zhang Feifei *et al.*, 2013a)

主要以溶解度高的 $U(VI)$ 和可迁移状态的 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 形式存在, 不发生富集。U 在沉淀物中的自生富集几乎不受水体中 Fe 与 Mn 的氧化还原过程的影响 (McManus *et al.*, 2005), 而主要由氧气的穿透深度和沉淀速率控制 (Crusius and Thomson, 2000)。而 Th 在水体或沉积物中不溶并且主要由陆源碎屑输入, 其富集程度基本不受氧化还原条件的影响。一般而言, $0 < Th/U < 2$ 指示缺氧的水体环境, $Th/U > 3.8$ 指示一种氧化的水体环境 (Kimura and Watanabe, 2001)。湘潭锰矿石的 Th/U 为 2.03~5.01, 平均值 3.24, 接近大陆地壳平均值 (3.8) (Wignall and Twitchett, 1996; Kimura and Watanabe, 2001), 指示氧化-次氧化的沉积环境 (图 8)。

在氧化的海洋中, HVO_4^{2-} 和 $H_2VO_4^{+}$ 是 V 的主要存在形式, 并且很容易被 Fe、Mn 的氢氧化物 (Wehrli and Stumm, 1989) 及蒙脱石吸附 (Breit and Wanty, 1991)。在弱还原环境中, 尤其是存在大量腐殖质时, V 主要以 $VO(OH)^{3-}$ 和不溶于水的氢氧化物 $VO(OH)_2$ 形式存在 (Tribovillard *et al.*, 2006)。在硫化的条件下, H_2S 的参与将 V(IV) 进一步被还原成 V(III), 被卟啉类大分子有机质捕获, 或者以不溶于水的 V_2O_3 、 $V(OH)_3$ 的形式沉淀。在氧化的条件下, Cr 主要以可溶的铬酸盐 (CrO_4^{2-}) 的形式存在。在缺氧条件下, Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 而形成 $Cr(OH)^{2+}$ 、 $Cr(OH)_3$ 和 $(Cr, Fe)(OH)_3$ 等水合离子, 由于 Fe、Mn 的氢氧化物被腐殖酸强烈汲取而进

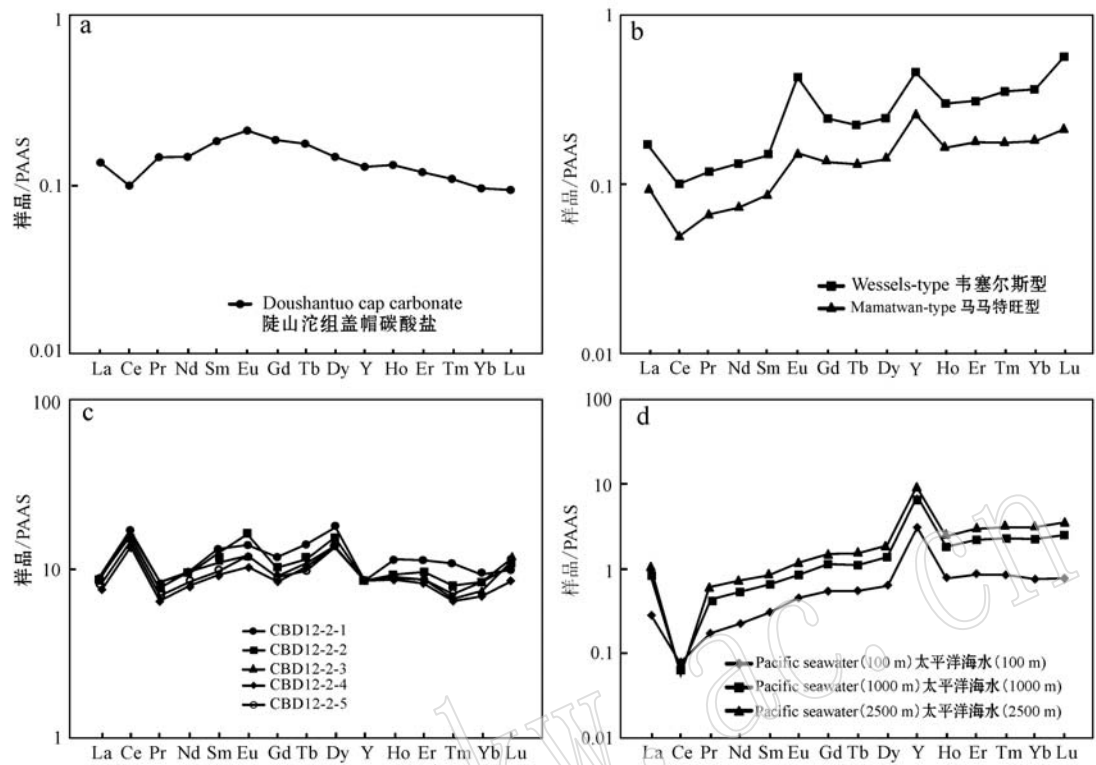


图 7 稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 7 PAAS-normalized REE distribution patterns

a—中国华南埃迪卡拉纪陡山沱组盖帽碳酸盐(闫斌, 2011); b—南非元古代 kalahari 锰碳酸盐(Chetty and Gutzmer, 2011);
c—太平洋底富钴铁锰结壳(蔡毅华, 2002); d—太平洋不同深度海水(Albio and Nozaki, 1998)
a—cap carbonate of Ediacaran Doushantuo Formation, South China (after Yan Bin, 2011); b—manganese carbonate of Paleoproterozoic
Kalahari manganese orefield, South Africa (after Chetty and Gutzmer, 2011); c—Co-rich crusts in the Pacific seafloor (after Cai Yihua, 2002);
d—Pacific seawater at different water depths (after Albio and Nozaki, 1998)

表 4 湘潭锰矿石样品有机碳同位素和碳酸盐
同位素测试结果 ‰

Table 4 Organic and inorganic carbon isotope compositions of
ore samples from the Xiangtan manganese ore deposit, Hunan
Province

样品号	$\delta^{13}\text{C}$ 有机碳	$\delta^{13}\text{C}$ 碳酸盐
ZK4003-05	-35.4	-6.96
ZK4003-17	-34.6	-5.79
ZK4003-19	-34.4	-6.15
ZK4003-25	-34.9	-6.75
XM-ore-02	-35.3	-6.66
XM-ore-07	-36.1	-7.43

入沉积物(Morford and Emerson, 1999)。研究表明,
 $V/Cr > 4.25$ 代表厌氧和缺氧环境, $2.0 < V/Cr < 4.25$ 代表次富氧环境, $V/Cr < 2.00$ 代表富氧环境
(Jones and Manning, 1994; 张飞飞等, 2013a; 朱祥
坤等, 2013)。湘潭锰矿石的 V/Cr 值为 0.14 ~

1.32, 平均值 0.75, 指示氧化的沉积环境(图 8)。

Ni 在强还原环境下, 与自由的 H_2S 形成 NiS 进
入到黄铁矿中而沉淀(Tribovillard *et al.*, 2006)。
在弱还原条件下, 当缺乏锰氧化物和 H_2S 时, 有机络
合物所含的 Ni 会被释放并进入上覆孔隙水或海水中
(林治家等, 2008)。在氧化性条件下, Ni 的主要
存在形式为 Ni^{2+} 、 NiCl^+ 、碳酸镍(NiCO_3)及与腐殖
酸形成的络合物。V 大量富集在低沉积速率且具有
较高的 H_2S 浓度的底层水中。研究表明, 较高含量
的 Mo、U、V、Zn 金属元素和 $0.84 < V/(V + \text{Ni}) < 0.89$ 指示在高度分层的水体中有溶解 H_2S 的存在;
中等含量的金属元素和 $0.54 < V/(V + \text{Ni}) < 0.82$
指示水柱分层程度稍差的缺氧环境; 低含量的金属
元素和 $0.46 < V/(V + \text{Ni}) < 0.60$ 指示了弱分层贫
氧环境(Hatch and Leventhal, 1992; Calvert and
Pedersen, 1993; Algeo and Maynard, 2004)。湘潭锰矿

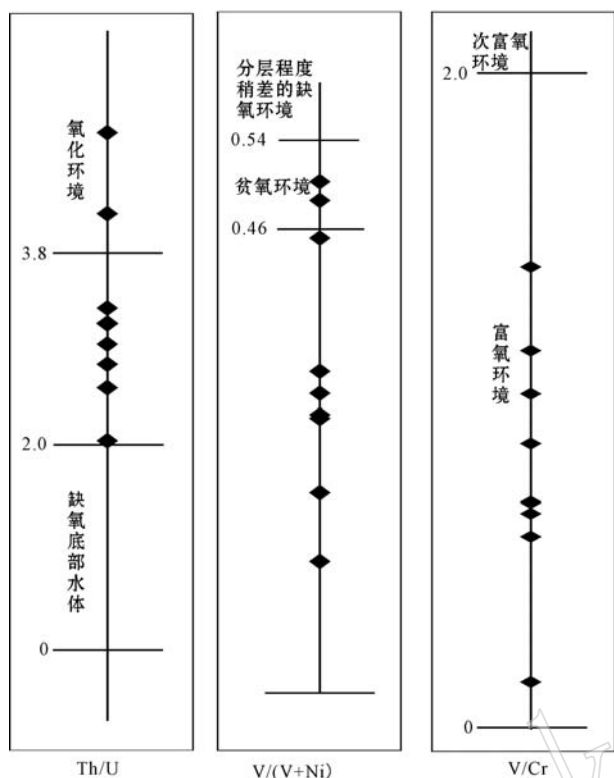


图8 湖南湘潭锰矿石样品中的氧化还原敏感元素对指示图解

Fig. 8 Schematic diagram of redox sensitive trace elements couples, illustrating the redox condition

石的 $V/(V+Ni)$ 为 0.13~0.50, 平均值 0.32, 指示弱分层的贫氧环境(图8)。

综上所述, 湘潭锰矿的 Fe/Mn 值、氧化还原敏感元素富集特征、 Th/U 、 $V/(V+Ni)$ 和 V/Cr 值等都指示湘潭锰矿沉淀时的水体处于氧化-次氧化状态。

4.2 湘潭锰矿的成矿机制

水成体系中 Eh-pH 状态是控制盆地中 Mn 溶解和沉淀的主导因素(Krauskopf, 1979)。在氧化性环境中, 难溶的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 主要以氧化物或氢氧化物的形式沉淀。在还原性环境中, 可溶的 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 直接结合形成锰碳酸盐而沉淀(Krauskopf, 1957, 1979)。所以, 水体沉积环境的氧化还原状态直接控制了 Mn 的沉淀、成矿形式。湘潭地区锰矿石中主要的含锰矿物为菱锰矿, 在还原环境中可以直接沉淀菱锰矿。但是, 锰矿样品的主微量元素特征指示锰矿形成时期水体处于氧化-次氧化的状态。显然, 湘潭锰矿微量特征并不支持 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿。

稀土元素特征和碳同位素组成也能够用来制约

锰矿的成矿机制(Tang and Liu, 1999; Fan and Yang, 1999; 张飞飞等, 2013a; 安正泽等, 2014)。湘潭锰矿石的稀土元素总量较高, 相对典型海相沉积碳酸盐岩和页岩偏高, 但相对现代海底铁锰结核偏低。现代海底锰结核(壳)是形成于完全氧化的现代海水环境中, 主要成分是锰氧化物(δ - MnO_2)和锰的氢氧化物, 且其含量高于湘潭锰矿, 锰的氧化物或氢氧化物具有很强的吸附作用, 导致现代海底锰结核(壳)的稀土元素总量很高, 高于湘潭锰矿(图7c)。古元古代 Kalahari 锰矿是在较还原条件下由 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿, 在沉淀过程中继承了沉积水体的微量元素和稀土元素特征, 其稀土元素总量小(Sawaki *et al.*, 2010a, 2010b; Chetty and Gutzmer, 2011), 低于湘潭锰矿。湘潭锰矿石的稀土元素配分模式与 Kalahari 锰碳酸盐岩、现代海水(图7d)存在明显的差别, 但与现代海底锰结核(壳)具有相似之处, 总体特征上呈现出一定程度的中稀土元素相对轻、重稀土元素富集, Ce 具有十分明显的正异常。在氧化条件下, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 形成沉淀或被水体中的颗粒物质吸附, 促使水体呈现明显的 Ce 负异常; 水体中的 Ce^{3+} 在锰的氧化物或氢氧化物的作用下加速氧化成 Ce^{4+} , 同时被其强烈吸附。因此, 锰的氧化物或氢氧化物具有十分明显的 Ce 的正异常(Feng, 2010; Prakash *et al.*, 2012), 区别于在还原环境中形成的、具有 Ce 的负异常的锰碳酸盐岩(Chetty and Gutzmer, 2011)。

在碳同位素组成方面, 不同成因的锰碳酸盐矿物也存在着明显差异。在相对还原条件中, 由 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成的菱锰矿, 其碳同位素值与海水中无机碳库的同位素组成相近; 由锰的氧化物或氢氧化物经成岩作用转化形成菱锰矿, 其碳同位素组成会受到无机碳库和有机碳库的共同影响。湘潭锰矿石无机碳组分平均值为 -6.62‰ , 明显富集碳的轻同位素, 但是高于当时有机碳库碳同位素值, 与贵州道坨矿区锰矿石样品的碳同位素值(安正泽等, 2014)比较一致, 说明湘潭地区锰矿的形成机制与贵州道坨地区相同。湘潭锰矿形成所需大量的 Mn^{2+} 来自于有机物质降解还原的锰氧化物或氢氧化物, 所需的 CO_2 除了小部分可能来自海水中溶解的无机 CO_2 通过沉积物中孔隙水的下渗参与锰矿的形成, 剩下的 CO_2 主要有两个来源: 锰、铁的氧化物或氢氧化物以及硫酸盐氧化有机物产生的 CO_2 , 这些 CO_2 继承了有机物质的碳同位素组成, 富集碳的

轻同位素;在细菌作用下有机物质发生发酵反应所产生的 CO_2 , 这些 CO_2 富集碳的重同位素。

综上所述,在氧化-次氧化的水体环境中, Mn 以锰的氧化物或氢氧化物形式沉淀,并埋藏在富含有机质的沉积物中。在成岩过程中,伴随着有机物质的降解,释放出大量 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} , Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合形成了菱锰矿。这与古城、道坨、西溪堡、民乐等几个典型的大塘坡式锰矿的成矿机制一致。

5 结论

(1) 湘潭锰矿的锰矿层赋存于新元古代南华系大塘坡组底部含锰黑色页岩中,含锰矿物主要为菱锰矿,矿石类型为条带状矿石、互层状矿石和碎裂状矿石。

(2) 湘潭锰矿较低的 Fe/Mn 值,氧化还原敏感元素的富集特征, Th/U、V/(V+Ni)、V/Cr 值等地球化学指标都表明湘潭锰矿的沉积环境主要为氧化-次氧化,不支持 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} 直接沉淀形成菱锰矿。湘潭锰矿具有高的稀土元素含量,存在中稀土元素相对轻、重稀土元素轻微富集的配分模式和明显的 Ce 正异常,表明湘潭锰矿是以锰的氧化物或氢氧化物的形式沉淀而成的。

(3) 湘潭矿区锰矿石中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$ 值为 -36.1‰ ~ -34.4‰ , 平均值为 -35.1‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}$ 值为 -7.43‰ ~ -5.79‰ , 平均值为 -6.62‰ , 比常见的无机碳储库的碳同位素比值高,但又明显低于当时有机碳储库的碳同位素比值,说明形成锰矿所需的 CO_3^{2-} 来自于有机物质的降解。

(4) 湘潭锰矿的形成包括沉淀和转化两个过程:在氧化-次氧化的水体环境中, Mn 以锰的氧化物或氢氧化物形式沉淀,并埋藏在富含有机质的沉积物中;在成岩过程中,锰的氧化物或氢氧化物与有机物质相互作用,伴随着有机物质的降解,释放出大量 Mn^{2+} 和 CO_3^{2-} , 在相对还原的成岩环境中, Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成了菱锰矿。这与华南其他地区大塘坡式锰矿的地球化学特征相似,成矿机制一致。

致谢 在野外工作中得到中国地质大学(北京)王冠南博士的热心帮助,中国地质科学院地质研究所同位素地质重点实验室李津博士、石焱女士在样品处理和实验过程中提供了帮助,审稿人提出了建

设性意见,在此一并表示感谢。

References

- Algeo T J. 2004. Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? [J]. *Geology*, 32: 1 057~1 060.
- Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 206: 289~318.
- Alibo D S and Nozaki Y. 1998. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 363~372.
- An Zhengze, Zhang Renbiao, Chen Jiakai, *et al.* 2014. Geological and geochemical characteristics of Daotuo superlarge manganese ore deposit in Songtao County of Guizhou province: Constraint on formation mechanism of Mn-carbonate ores[J]. *Mineral Deposits*, 33(4): 870~884(in Chinese with English abstract).
- Breit G N and Wany R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 91(2): 83~97.
- Cai Yihua. 2002. The Mechanisms of Growth and Elemental Enrichment of Co-rich Crusts from Pacific Seamounts[D]. Xiamen University(in Chinese with English abstract).
- Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113(1~2): 67~88.
- Chen Duofu and Chen Xianpei. 1992. Geological and geochemical characteristics of Songtao hydrothermal sedimentary manganese deposit, Guizhou[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 10 (4): 35~43(in Chinese with English abstract).
- Chetty D and Gutzmer J. 2011. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposit [J]. *Ore Geology Reviews*, 47: 126~135.
- Crusius J and Thomson J. 2000. Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2 233~2 242.
- Erickson B E and Helz G R. 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1 149~1 158.
- Fan D and Yang P. 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 1~13.
- Feng Jinliang. 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering[J]. *Chemical Geology*, 271: 112~132.

- Hatch J R and Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.[J]. *Chemical Geology*, 99(s1~3): 65~82.
- He Zhiwei, Yang Ruidong, Gao Junbo, *et al.* 2014. The geochemical characteristics and sedimentary environment of manganese-bearing rock series of Daotuo manganese deposit, Songtao County of Guizhou Province[J]. *Geological Review*, 60(5): 1 061~1 075(in Chinese with English abstract).
- Jones B and Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111(1~4): 111~129.
- Kimura H and Watanabe Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 29(11): 995~998.
- Krauskopf K B. 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 12(s1~2): 61~84.
- Krauskopf K B. 1979. *Introduction to Geochemistry*[M]. McGraw-Hill.
- Kuang Wenlong, Li Xueyu and Yang Shaoxiang. 2014. The mineralization geological characteristics and genesis of Minle type manganese deposit in northwestern of Hunan Province[J]. *Geological Sciences*, 49(1): 305~323(in Chinese with English abstract).
- Lawrence M G and Kamber B S. 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited[J]. *Marine Chemistry*, 100(1~2): 147~161.
- Lin Zhijia, Chen Duofu and Liu Qian. 2008. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(1): 72~80(in Chinese with English abstract).
- Liu Shizhao. 1980. Discovery of cyanobacteria in the Early Sinian sedimentary manganese carbonate deposit in Hunan Province-the genesis of manganese carbonate is thought to be related with ancient cyanobacteria[J]. *Geology and Prospecting*, 4: 30(in Chinese).
- Liu Yanqun. 2013. Xiangtan manganese ore geologic features and the periphery prospecting perspective analysis[A]. *Geological Society of China Academic Conference in 2013*[C].
- Lü Mei. 1958. The geological characteristics and prospecting of the Xiangtan manganese ore deposit[J]. *Geology and Prospecting*, 2(19): 9~10(in Chinese).
- Lyons T W, Werne J P, Hollander D J, *et al.* 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela[J]. *Chemical Geology*, 195: 131~157.
- McLennan S M. 1989. Rare-earth elements in sedimentary-rocks-influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy*, 21(8): 169~200.
- McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, *et al.* 2005. Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1): 95~108.
- Morford J L and Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11~12): 1 735~1 750.
- Prakash L S, Ray D, Paropkari A L, *et al.* 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits[J]. *Chemical Geology*, 312(3): 127~137.
- Reitz A, Wille M, Nagler T, *et al.* 2007. Atypical Mo isotope signatures in eastern Mediterranean sediments[J]. *Chemical Geology*, 245: 1~8.
- Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, *et al.* 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organo-rich strata, Middle Upper Devonian, Appalachian Basin[J]. *Chemical Geology*, 195: 229~273.
- Sawaki Y, Kawaia T, Shibuya T, *et al.* 2010b. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian carbonates below the Port Askaig Glaciogenic Formation, Scotland[J]. *Precambrian Research*, 179: 150~164.
- Sawaki Y, Ohno T, Tahata M, *et al.* 2010a. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China[J]. *Precambrian Research*, 176: 46~64.
- Tang S and Liu T. 1999. Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 71~78.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, *et al.* 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232: 12~32.
- Tribouillard N, Riboulleau A, Lyons T, *et al.* 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales[J]. *Chemical Geology*, 213(4): 385~401.
- Wehrli B and Stumm W. 1989. Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 69~77.
- Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, *et al.* 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation[J]. *Chemical Geology*, 195(1~4): 159~179.
- Wignall P B and Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. *Science*, 272(5 265): 1 155~1 158.
- Xie Qilai, Chen Duofu and Chen Xianpei. 1999. Characteristics of sedimentary organic matter in Songtao manganese deposits, Guizhou [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(2): 280~284(in Chinese with English abstract).
- Yan Bin. 2011. Geochemistry of Ediacaran Carbonate Rocks and Black Shales of the Doushantuo Formation in South China[D]. *China University of Geoscience*(in Chinese with English abstract).

- Yang Ruidong, Ouyang Ziyuan, Zhu Lijun, *et al.* 2002. A new understanding of manganese carbonate deposit in early Sinian Datangpo stage[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(4): 329~334(in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang and Lao Ketong. 2006. Mineralization model for the manganese deposits in northwestern Hunan, an example from Minle manganese deposit in Huayuan, Hunan [J]. *Sediment. Geol. Tethyan Geol.*, 26(2): 72~80(in Chinese with English abstract).
- Zhang Feifei, Peng Qianyun, Zhu Xiangkun, *et al.* 2013c. Fe isotope characteristics of the Gucheng Manganese ore deposits in Hubei Province and Its geological implication[J]. *Acta Geologica sinica*, 87(9): 1411~1418(in Chinese with English abstract).
- Zhang Feifei, Yan Bin, Guo Yueling, *et al.* 2013a. Precipitation form of manganese ore deposits in Gucheng, Hubei Province, and Its paleoenvironment implication[J]. *Acta Geologica sinica*, 87(2): 245~258(in Chinese with English abstract).
- Zhang Feifei, Zhu Xiangkun, Gao Zhaofu, *et al.* 2013b. Implication of the precipitation mode of manganese ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in Mn-carbonate of Xixibao Mn ore deposit in Northeastern Guizhou Procinece[J]. *Geological Review*, 59(2): 274~286(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y, Anderson R F, Vab Geen A, *et al.* 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbatara Basin[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 4165~4178.
- Zhou Qi, Du Yuansheng and Qin Ying. 2013. 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[J]. *Mineral Deposits*, 32(3): 457~466(in Chinese with English abstract).
- Zhou Qi. 2008. Geological and Geochemical Characteristics of Cold Seep Carbonates of Neoproterozoic Nanhua Period and Their Significance for Manganese Ore Deposits in East Guizhou[D]. China University of Geoscience(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Peng Qianyun, Zhang Renbiao, *et al.* 2013. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao country in Guizhou Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1335~1348(in Chinese with English abstract).
- 床的发现及其成因探讨[J]. *矿床地质*, 33(4): 870~884.
- 陈多福, 陈先沛. 1992. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球化学特征[J]. *沉积学报*, 1992. 12(1): 169~179.
- 蔡毅华. 2002. 太平洋富钴结壳的生长与元素富集机理[D]. 厦门大学.
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 等. 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[J]. *地质论评*, (5): 1061~1075.
- 刘士钊. 1980. 湖南早震旦世沉积碳酸锰矿床中发现蓝藻化石——碳酸锰矿的生成与古蓝藻类生物作用有关[J]. *地质与勘探*(4): 30.
- 刘燕群. 2013. 湘潭锰矿地质特征及外围找矿远景分析[C]. 中国地质学会 2013 年学术年会.
- 林治家, 陈多福, 刘 芊. 2008. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 27(1): 72~80.
- 吕 枚. 1958. 湘潭锰矿矿床的地质特征及勘探工作[J]. *地质与勘探*, 2(19): 9~10.
- 匡文龙, 李雪宇, 杨绍祥. 2014. 湘西北地区民乐式锰矿成矿地质特征及矿床成因[J]. *地质科学*, 49(1): 305~323.
- 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.
- 闫 斌. 2011. 华南埃迪卡拉系陡山沱组碳酸盐岩和黑色页岩的地球化学特征[D]. 中国地质大学(北京).
- 周 琦. 2008. 黔东南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[D]. 中国地质大学(武汉).
- 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[J]. *矿床地质*, 32(3): 457~466.
- 杨瑞东, 欧阳自远, 朱立军, 等. 2002. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识[J]. *矿物学报*, 22(4): 329~334.
- 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*, 26(2): 72~80.
- 张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 等. 2013c. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. *地质学报*, 87(9): 1411~1418.
- 张飞飞, 闫 斌, 郭跃玲, 等. 2013a. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. *地质学报*, 87(2): 245~258.
- 张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 等. 2013b. 黔东南西溪堡锰矿的沉淀形式与含锰层位中黄铁矿异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的成因 [J]. *地质论评*, 59(2): 274~286.
- 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 等. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征[J]. *地质学报*, 87(9): 1335~1348.

附中文参考文献

安正泽, 张仁彪, 陈甲才, 等. 2014. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿