

文章编号: 1009-3850(2015)01-0076-10

贵州道坨锰矿菱锰矿的稀土元素特征

裴浩翔¹, 付勇^{2,1}, 徐志刚², 温宏利³, 安正泽⁴

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550000; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4. 贵州省地矿局 103 地质大队, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 贵州道坨锰矿是 2010 年发现的一个大型碳酸锰矿床, 含矿层位为南华系大塘坡组底部的含锰黑色页岩, 主要含锰矿物为菱锰矿。通过对锰矿石全岩与提取出的菱锰矿进行稀土元素对比分析发现: (1) 不同 Mn 含量的锰矿石的 ΣREE 在 $(171.84 \sim 243.08) \times 10^{-6}$ 之间, 提取的菱锰矿的 ΣREE 在 $(32.52 \sim 135.69) \times 10^{-6}$ 之间, 菱锰矿的 ΣREE 占全岩 ΣREE 的比例从 15% 到 80% 不等。菱锰矿的 ΣREE 随着锰含量的升高而升高, 且稀土元素配分模式都呈轻稀土含量少, 中稀土富集, 重稀土相对中稀土减少的“帽”式配分模式, 而全岩的配分模式基本是平坦的直线型。随着全岩中 Mn 含量的升高, 全岩和菱锰矿的配分模式越来越相似; (2) 菱锰矿的 δCe 值在 1 左右, 且随着 Mn 含量的升高, δCe 值变大, 这可能是因为 Ce 在锰氧化物或氢氧化物逐渐沉积富集的过程中, 逐渐地被吸附, 而造成了异常值的逐渐增大, 说明菱锰矿的形成经过了锰氧化物或氢氧化物的阶段; (3) 分别比较菱锰矿中 Mn 和 P 与轻、中、重稀土的相关性, Mn 与中稀土的相关性最差, 而 P 与中稀土的相关性最好。因此菱锰矿所表现出的中稀土富集的现象可能是其中的磷酸盐引起的, 而磷酸盐与菱锰矿的共存可能是因为当时环境中磷与锰的分离不彻底造成的。

关键词: 道坨; 菱锰矿; 稀土元素; 磷元素

中图分类号: P595

文献标识码: A

新元古界南华系大塘坡组的黑色页岩是我国重要的含锰地层, 在该层位曾先后发现贵州松桃大

塘坡、杨立掌锰矿、重庆秀山锰矿、湖南花垣民乐、宁乡棠甘山锰矿等大中型锰矿。2010 年, 在该层位

收稿日期: 2014-11-01; 改回日期: 2014-11-10

作者简介:



裴浩翔, 男, 1986 年生, 贵州大学资源与环境工程学院在读硕士研究生, 专业为矿物学、岩石学、矿床学, 从事锰矿的成矿规律研究。曾被评为河北省高校优秀毕业生。E-mail: peihaoxiang@163.com。目前参与国家自然科学基金项目、中国地质调查项目、贵州省科技支撑项目等 3 项

通讯作者:



付勇, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 硕士生导师。主要从事沉积学、沉积地球化学、沉积矿床学研究。联系方式: 中国地质科学院矿产资源研究所, E-mail: byez1225@126.com。主持或参与国家自然科学基金项目、中国地质调查项目、贵州省科技支撑项目等 6 项, 参与发表专著 1 部。近年来, 在《Acta Geologica Sinica》、《Advanced Materials Research》、等期刊上发表专业论文 3 篇, 其中国际 SCI 和 EI 检索论文 2 篇

中新发现了一个全隐伏的黑色页岩型锰矿床——贵州道坨锰矿。2013 年,随着整装勘查工作的进行,该矿床新增锰矿资源量 1 亿多吨,从而成为了我国目前最大的全隐伏型锰矿床。其勘查经验无疑为锰矿的找矿工作提供了新的思路,该矿的成矿规律更值得深入研究。其中菱锰矿的形成问题是成矿规律研究的重要方面。有人认为该矿床中的菱锰矿是在盆地底部或海底的缺氧环境中,由水体中的碳酸锰直接沉积而来^[1-9];也有人认为是大塘坡时期古海水是分层海水,锰先以氧化物或氢氧化物形式沉淀,之后在成岩过程中再转化为菱锰矿^[10-12]。菱锰矿的形成过程无疑受到古海水的氧化还原性质所控制。锰矿层中的稀土元素分布特征能够指示古海洋环境的氧化还原性质,因此前人已做过不少关于大塘坡组锰矿稀土元素方面的研究^[3,10-17],但所做的稀土元素分析都是针对锰矿石全岩的,并没有针对菱锰矿本身。而前人^[18]曾做过黑色岩系中有机质的稀土元素研究,发现其中有机质的稀土元素特征与全岩的稀土元素特征有很大不同。据此思路的启发,本文试图从研究提取菱锰矿的稀土元素特征角度出发,将菱锰矿的稀土元素特征与矿石全岩的进行对比,分析两者的异同,从而更直接、准确地了解菱锰矿形成的方式及特征。

1 地质概况

贵州道坨锰矿位于扬子陆块东南边缘与江南造山带的结合部位,区域内断裂构造复杂,褶皱较简单,主要构造线呈 NE、NNE 及 NEE 向展布。道坨锰矿主要受木耳断裂及冷水断裂带控制^[12](图 1)。在锰矿形成的大塘坡期,由于受全球性 Rodinia 超大陆裂解事件的影响,该区域是扬子古陆与华夏古陆间的浅海陆棚区。由于断裂、拉张作用的影响,在该地区形成了一系列北东向的沉积盆地,这些盆地控制了黔东地区南华纪锰矿的形成和分布^[19-22](图 2)。因此,道坨锰矿与周边的大塘坡锰矿、西溪堡锰矿、湖南民乐锰矿等都处于同一控矿盆地内。

矿区内主要出露青白口系清水江组,南华系铁丝坨组、大塘坡组和南沱组,震旦系陡山沱组和留茶坡组,以及寒武系九门冲组、变马冲组和杷榔组地层(图 2)。含矿岩层为大塘坡组第一段。

下面以该矿区的—个代表性钻孔(ZK102)为例介绍含矿层。

ZK102 钻孔显示,矿区发育扒郎组灰绿色粉砂

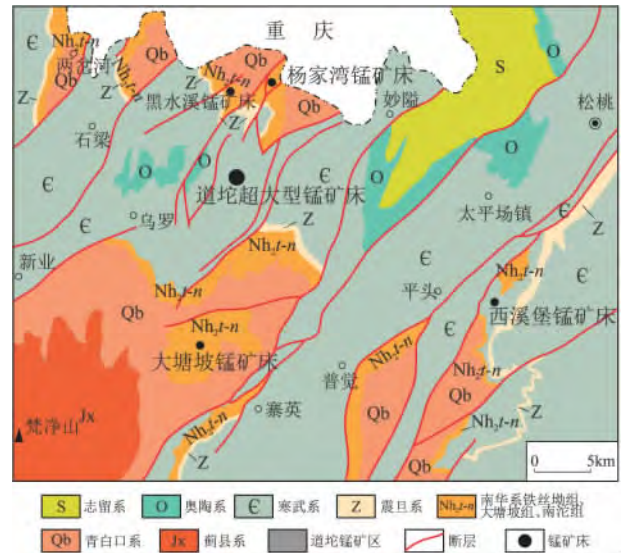


图 1 贵州省松桃县道坨锰矿区域地质简图(据朱祥坤等, 2013 修改)

Fig. 1 Schematic geological map of the Daotuo manganese deposit in Songtao, Guizhou (after Zhu Xiangkun et al., 2013)

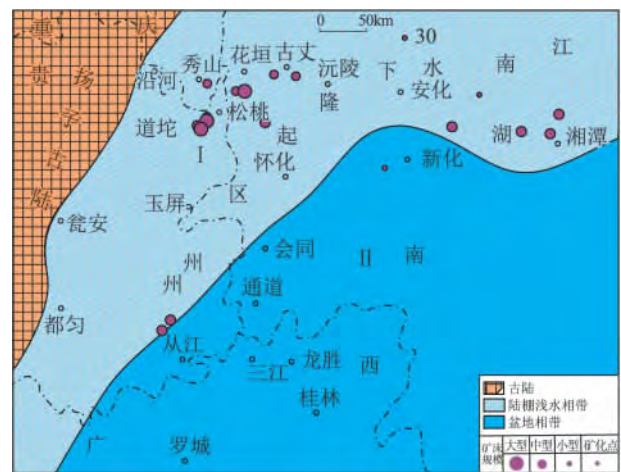


图 2 湘黔桂南华纪大塘坡期岩相古地理略图(据《广西锰矿地质》,1992 修改)

Fig. 2 Schematic sedimentary facies and palaeogeographic map of the Hunan-Guizhou-Guangxi zone during the Datangpoan of the Nanhuan

岩、九门冲组灰岩与黑色页岩互层、牛蹄塘组硅质岩-碳质页岩-黑色页岩、留茶坡组薄层-中厚层状硅质岩、陡山沱组黑色页岩与白云岩、南沱组灰绿色冰积岩夹白云岩、大塘坡含锰黑色页岩-黑色页岩-砂岩粉砂岩、铁丝坨组为含砾砂岩及粉砂岩。其中铁丝坨组-大塘坡一段含锰岩系详细的岩性剖面为:

A. 铁丝坳组

底部为粗粒石英砂岩-细砾岩为主,岩性较脆,顶部为细砾石层。

粗砂岩偶见细砾石岩,砾石成分均一,部分层位裂隙发育。

粉砂岩夹有粗砂岩,未见砾石,可见水平纹层。

中粒-粗粒砂岩,水平纹层发育。粒度从底部到顶部逐渐减小,纹层增多顶部偶夹碳质条带(见图3A)。

-----整合-----

B. 大塘坡组一段(见图4)

(1) 含粉砂质黑色页岩层,水平纹层发育,底部砂质含量高,发育纹层状黄铁矿(图3B,C)。

(2) 锰质黑色页岩层,呈钢灰色、灰黑色,菱锰矿以条带状、透镜状、扁豆状夹于黑色页岩中(图3D)。

(3) 薄层状黑色页岩,纹层比较发育,有星点状黄铁矿发育。

(4) 含锰黑色页岩,矿石品位较高(Mn介于25%~31%之间),该段较破碎(见图3E)。

(5) 黑色页岩夹层,炭质含量较高,未见纹层。

(6) 锰质黑色页岩,菱锰矿呈条带状分布(见图3F)。

(7) 黑色页岩层。

(8) 锰质黑色页岩层,锰质含量降低,灰色条带不发育。

(9) 黑色页岩,星点状黄铁矿发育。

(10) 含锰质黑色页岩,锰品位降低,炭质成分增加。

(11) 黑色页岩夹层,炭质含量增加,局部黄铁矿化比较明显。

(12) 含锰质黑色页岩层,锰品位介于8%~15%之间。

(13) 中厚层状黑色页岩,层中有星点状及纹层状黄铁矿。

(14) 含锰质黑色页岩,锰含量低,局部出现菱锰矿夹层。

(15) 黑色页岩层。

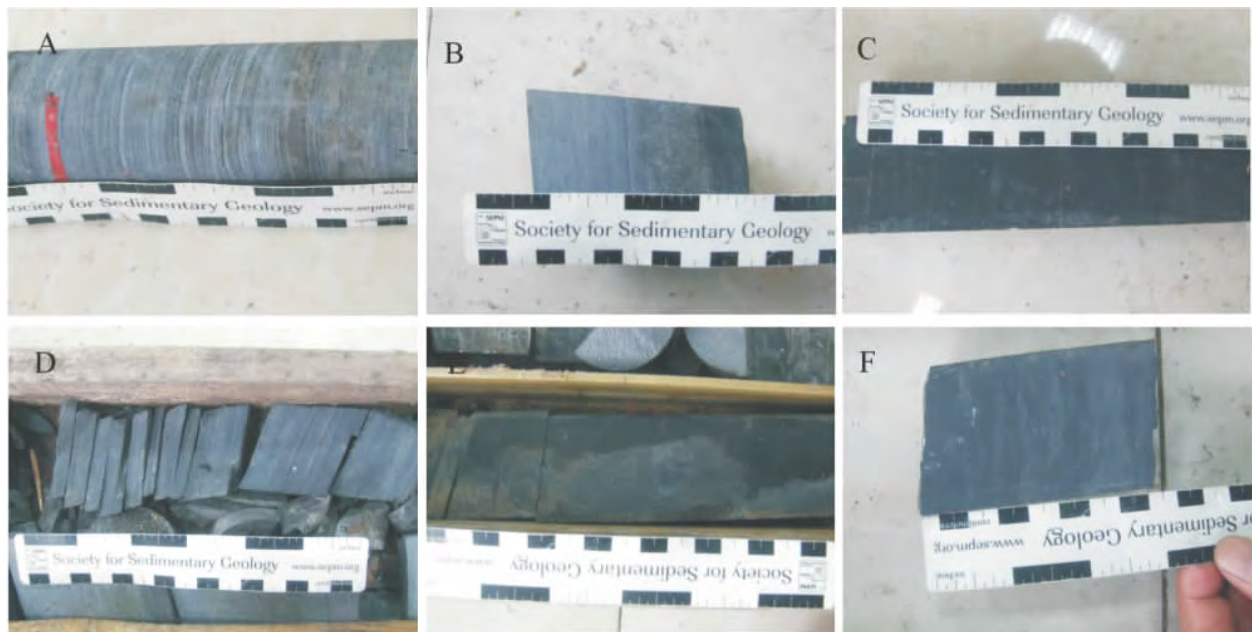


图3 A. 铁丝坳组粉砂岩 B. 铁丝坳组与大塘坡组界线 C. 大塘坡底部黑色页岩夹黄铁矿 D. 钢灰色菱锰矿 E. 含锰黑色页岩 F. 条带状菱锰矿

Fig. 3 A. Siltstone in the Tiesi'ao Formation; B. Boundary between the Tiesi'ao and Datangpo Formations; C. Black shales intercalated with pyrite at the base of the Datangpo Formation; D. Grey rhodochrosite; E. Mn-bearing black shales; F. Banded rhodochrosite

2 样品与测试分析

从上述的代表性钻孔 ZK102 的含锰矿段中选取无脉填充体的 7 个含锰量不同的样品(图4)。样品岩性为含锰黑色页岩,矿石矿物为菱锰矿,脉石

矿物为石英、白云石、黄铁矿等,还可见少量磷灰石(图5)。将样品破碎至 0.75mm(200 目)后,分别进行全岩和菱锰矿的锰、磷元素含量和稀土元素分析。

2.1 锰矿石全岩的稀土元素

分析测试由国家地质实验测试中心完成,结果

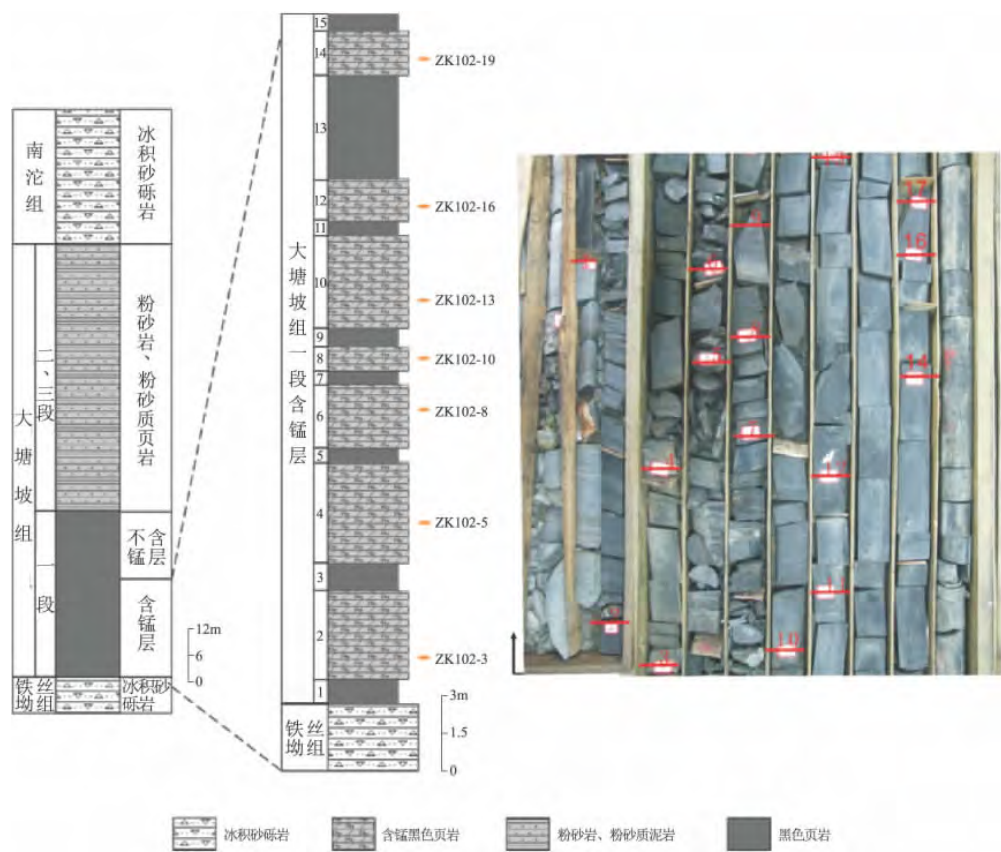


图 4 ZK102 铁丝坳组与大塘坡组含锰岩系照片及岩性柱状图

Fig. 4 Stratigraphic column and picture of the cores from the ZK102 well through the Tiesha'ao and Datangpo Formations

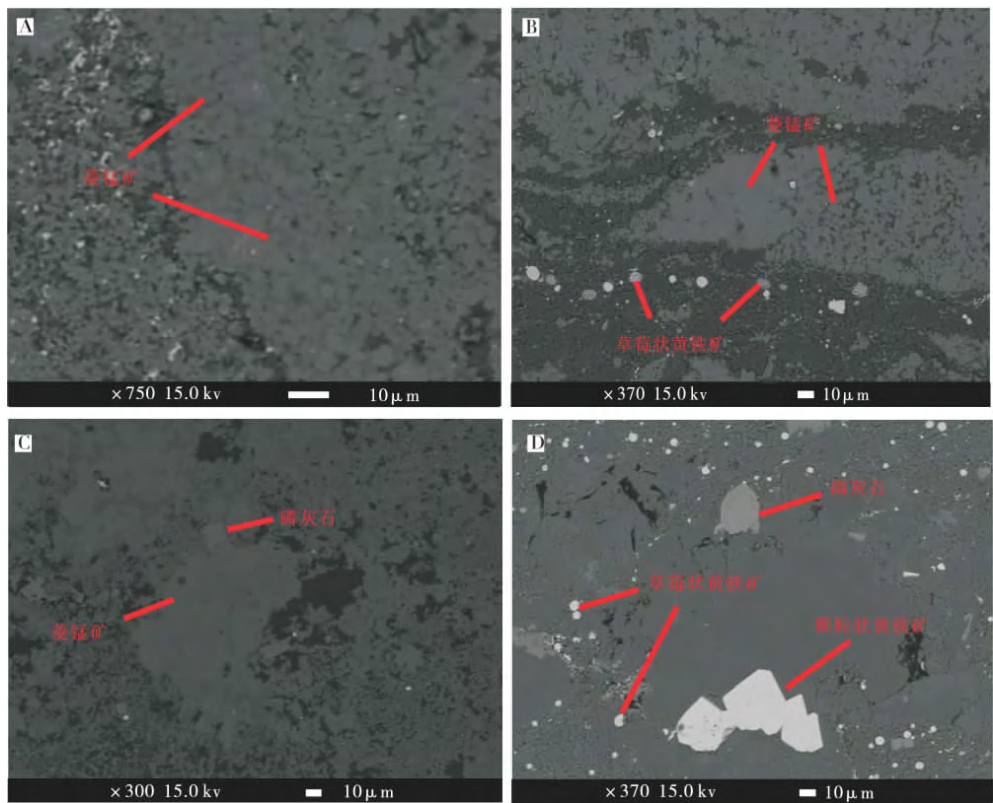


图 5 道坨锰矿样品的离子探针图像

Fig. 5 Ion microprobe images for the rhodochrosite samples from the Daotuo manganese deposit in Songtao , Guizhou

列于表 1。

2.2 锰矿石中菱锰矿的提取

提取方法参照《岩石矿物分析》^[23] 中关于锰矿物相分析的内容。

准确称取 0.20000g(误差小于 0.00050g) 样品于 150ml 离心瓶中,加入 1% H_2SO_4 溶液 100ml,盖好盖后在振荡器中于室温下震荡 2h。然后在离心机上于 4000 转/分离心 10min。离心完毕后,将上清液用 0.45 微米滤纸过滤后倒入塑料小瓶中,稀释后用 ICP-MS 测量稀土元素,ICP-AES 测量 Mn 和 P 元素, RSD < 10%。测试结果列于表 1。

前人在研究锰矿床时,都是以矿石全岩为分析对象,因此其 REE 分析结果可能反映的是古海水、沉积物、含锰矿物等混合后的综合特征。而本文以锰矿石的主要含锰矿物菱锰矿为研究对象,提取结

果显示菱锰矿的稀土元素配分模式与矿石全岩的有很大差别(图 6)。

锰矿石全岩的轻稀土、中稀土、重稀土含量以及稀土总量分别介于 $(117.37 \sim 190.00) \times 10^{-6}$ 、 $(40.60 \sim 84.72) \times 10^{-6}$ 、 $(5.91 \sim 9.78) \times 10^{-6}$ 、 $(171.84 \sim 243.08) \times 10^{-6}$ 之间;菱锰矿的轻稀土元素、中稀土、重稀土含量以及稀土总量分别介于 $(17.82 \sim 80.33) \times 10^{-6}$ 、 $(13.27 \sim 49.11) \times 10^{-6}$ 、 $(1.42 \sim 6.25) \times 10^{-6}$ 、 $(32.52 \sim 135.69) \times 10^{-6}$ 之间。菱锰矿的 ΣREE 占全岩 ΣREE 的比例从 15% 到 80% 不等,菱锰矿的稀土元素含量是随着锰含量的升高而升高,而全岩的稀土含量则无此规律。对 δCe 和 δEu 的计算本文分别采用公式 $\delta Ce = 2Ce_{PAAS} / (Pr_{PAAS} + Nd_{PAAS})$ 和 $\delta Ce = 2Eu_{PAAS} / (Sm_{PAAS} + Gd_{PAAS})$ ^[24] 计算,下标 PAAS 表示数据对澳大利亚

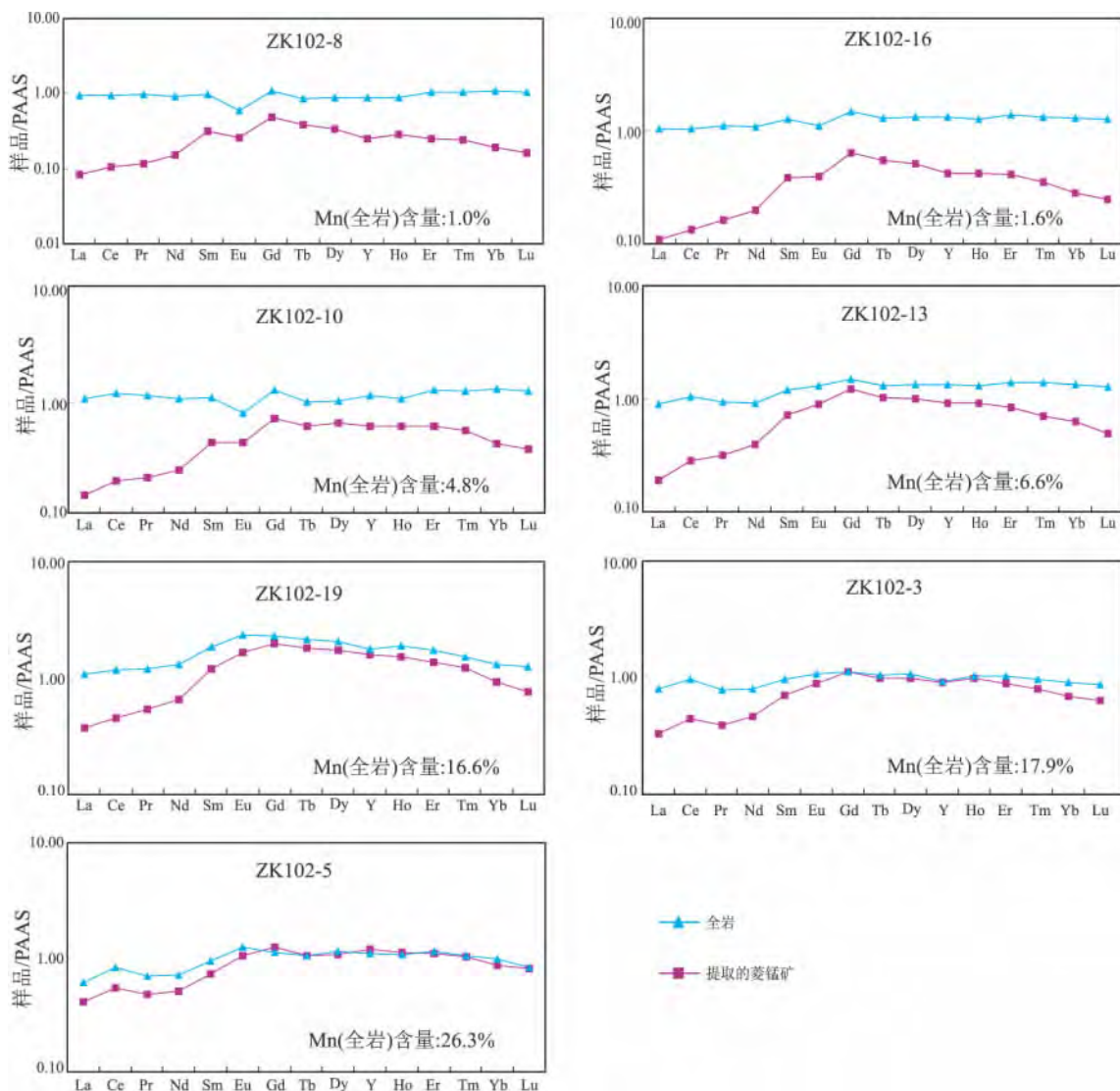


图 6 菱锰矿与全岩的稀土元素 PAAS 标准化配分模式对比

Fig. 6 Comparison of PAAS-normalized REE distribution patterns for rhodochrosite and manganese ores

表 1 锰矿石全岩和菱锰矿的锰、磷及稀土元素含量
Table 1 Whole-rock analyses and Mn, P and REE contents in the rhodochrosite samples and manganese ores

样品原号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣLREE	ΣREE	ΣREE	ΣREE	LREE/MREE/	MREE/HREE	δCe	δEu	Mn	P
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm				%	ppm	
锰矿石全岩	ZK102-8	35.70	74.40	8.52	31.50	5.43	0.64	0.66	4.10	23.80	0.88	2.99	0.42	3.02	0.45	150.12	40.60	6.88	197.60	3.70	5.90	0.98	0.57	1.0	858
	ZK102-16	40.00	84.00	9.91	37.30	7.11	1.21	1.01	6.24	36.00	1.27	3.98	0.54	3.68	0.55	171.21	59.77	8.75	239.73	2.86	6.83	0.97	0.81	1.6	910
	ZK102-10	41.50	95.50	10.20	36.90	6.07	0.88	0.78	4.82	31.00	1.06	3.63	0.51	3.66	0.54	184.10	50.64	8.34	243.08	3.64	6.07	1.07	0.68	4.8	1119
	ZK102-13	33.90	82.90	8.23	30.80	6.68	1.42	1.00	6.22	36.40	1.28	3.93	0.57	3.72	0.55	155.83	59.96	8.77	224.56	2.60	6.84	1.14	0.97	6.6	2668
	ZK102-19	41.60	93.50	10.70	44.20	10.20	2.52	1.66	9.67	48.20	1.87	4.95	0.62	3.67	0.54	190.00	84.72	9.78	284.50	2.24	8.66	1.02	1.13	16.6	2363
硫酸提取	ZK102-3	28.30	72.60	6.49	25.20	5.05	1.10	0.76	4.70	23.70	0.96	2.77	0.37	2.42	0.35	132.59	41.16	5.91	179.66	3.22	6.96	0.99	1.03	17.9	1713
	ZK102-5	23.00	64.50	6.07	23.80	5.15	1.34	0.80	5.28	29.00	1.05	3.23	0.42	2.71	0.35	117.37	47.76	6.71	171.84	2.46	7.12	1.02	1.09	26.3	1593
	ZK102-8	3.25	8.37	1.05	5.16	1.73	0.28	0.30	1.60	6.83	0.28	0.71	0.10	0.54	0.07	17.82	13.27	1.42	32.52	1.34	9.35	1.03	0.64	0.8	827
	ZK102-16	4.22	10.70	1.42	6.76	2.13	0.43	0.43	2.39	11.43	0.42	1.17	0.14	0.79	0.11	23.10	20.24	2.21	45.56	1.14	9.15	0.99	0.77	1.2	805
	ZK102-10	6.20	16.95	1.99	9.01	2.54	0.49	0.49	3.11	16.82	0.63	1.78	0.23	1.27	0.17	34.14	27.47	3.46	65.06	1.24	7.95	1.10	0.77	4.0	1010
	ZK102-13	7.26	22.59	2.77	13.36	3.98	0.96	0.80	4.73	24.75	0.91	2.38	0.28	1.77	0.21	45.98	41.83	4.64	92.45	1.10	9.01	1.13	0.92	5.7	2007
	ZK102-19	14.43	35.86	4.79	22.18	6.72	1.79	1.41	8.05	43.36	1.51	3.87	0.49	2.63	0.33	77.26	72.09	7.32	156.67	1.07	9.85	0.98	1.03	13.6	1897
	ZK102-3	11.49	32.71	3.18	14.54	3.66	0.90	0.72	4.33	22.73	0.92	2.38	0.30	1.81	0.25	61.92	38.21	4.74	104.87	1.62	8.06	1.24	0.97	14.8	1517
	ZK102-5	15.58	43.26	4.23	17.26	3.96	1.12	0.80	4.90	31.50	1.10	3.08	0.41	2.41	0.35	80.33	49.11	6.25	135.69	1.64	7.86	1.23	1.06	21.4	1255

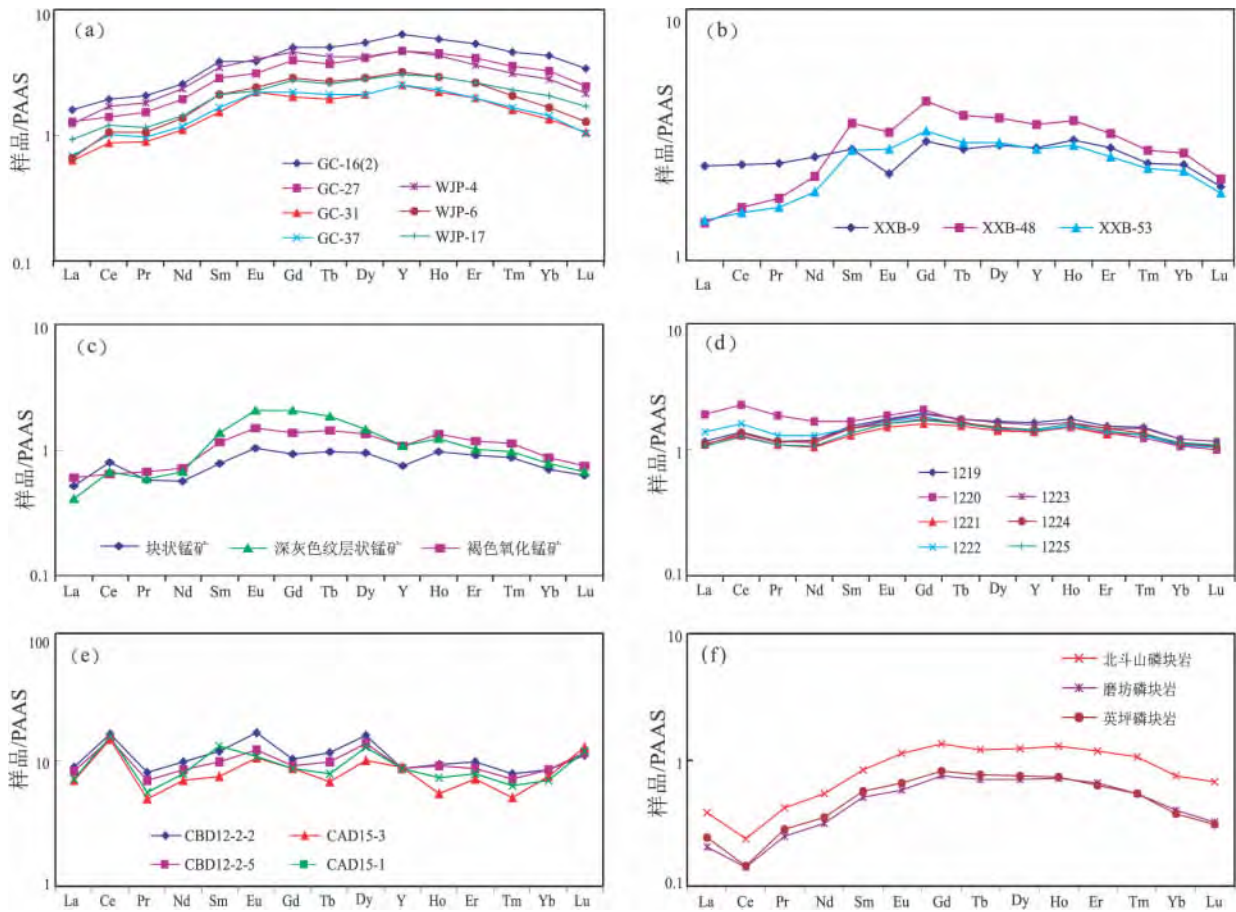


图7 几个典型大塘坡式锰矿与太平洋底富钴铁锰结壳以及陡山沱组磷块岩的PAAS标准化配分模式图

(a) 湖北古城锰矿(张飞飞等 2013a) (b) 黔东西溪堡锰矿(张飞飞等 2013b) (c) 贵州高增锰矿(杨瑞东等 2010) (d) 贵州杨家湾锰矿(何志威等 2013) (e) 太平洋底富钴铁锰结壳(蔡毅华 2002) (f) 陡山沱组磷块岩(解启来等 2003)

Fig. 7 Comparison of PAAS-normalized REE distribution patterns for the representative Datangpo-type manganese deposits, Co-rich iron-manganese crust at the Pacific seafloor and phosphorites in the Doushantuo Formation

后太古代页岩进行标准化^[25] 样品的 δCe 值在1左右,呈弱的正异常; δEu 值在0.57~1.13之间,且当锰含量较高时,呈弱的正异常。

PAAS标准化的稀土元素配分模式图具有以下几个明显的特征:(1)菱锰矿的 ΣREE 占全岩 ΣREE 的比例从15%到80%不等,且随着全岩中锰含量的升高而升高,两者有高度的相关性;(2)菱锰矿的稀土配分模式都是呈中稀土相对富集,轻稀土、重稀土相对中稀土亏损的“帽”式配分模式;而锰矿石全岩的配分模式基本是平坦的直线型。随着全岩中Mn含量的升高,全岩和菱锰矿的配分模式越来越相似。湖北古城锰矿^[11]、贵州西溪堡锰矿^[10]、高增锰矿^[15]、杨家湾锰矿^[16]等其它大塘坡式锰矿也不同程度地呈现出这种中稀土富集的“帽式”配分模式(图7a、b、c、d),说明这些锰矿与道垱锰矿的形成过程相似。

3 讨论

道垱锰矿的主要含锰矿物为锰碳酸盐。在表生环境中,锰碳酸盐的形成有两种方式:在还原环境中,Mn主要以 Mn^{2+} 的形式和 CO_3^{2-} 结合而沉淀;氧化环境中,Mn主要以 Mn^{4+} 氧化物或氢氧化物形式沉淀。然后再在后期的成岩过程中,被还原成锰碳酸盐而形成菱锰矿^[10-11]。

从菱锰矿的提取试验可以看出,随着锰含量的升高,全岩的稀土元素特征逐渐与菱锰矿的稀土元素特征相一致,这可能说明菱锰矿是在后期的成岩过程中形成的。随着菱锰矿的形成,原来沉积时的稀土元素特征被改变,从而使得菱锰矿与全岩的稀土元素越来越一致。

3.1 Ce异常

Ce都是变价元素,在氧化条件下,可溶性的

Ce^{3+} 易被氧化成不溶的 Ce^{4+} , 锰的氧化物或氢氧化物可以加快 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 并被锰的氧化物或氢氧化物吸附。从所采样品的 δCe 来看 , 随着 Mn 含量的升高 δCe 值变大。这可能是因为 Ce 在锰氧化物或氢氧化物逐渐沉积富集的过程中 , 逐渐的被吸附 , 而造成了异常值的逐渐增大 , 从而说明菱锰矿的形成经过了锰氧化物或氢氧化物的阶段。

3.2 P 与 $\Sigma MREE$

前人认为道坨锰矿的稀土配分模式与南非卡拉哈里锰矿的配分模式明显不同 , 而与太平洋底富

钴铁锰结核的配分模式相似^[26](图 7e) 。从配分模式图可以看出 , 菱锰矿的配分模式确与铁锰结核相似 , 但 Ce 的正异常不如铁锰结核明显 , 且中稀土更富集。中稀土富集的现象在震旦系及寒武系富含磷酸盐的地层中也有出现 , 如陡山沱组的磷块岩^[27](图 7f) 、新元古界的磷灰石^[28] 等。在所采的样品中 , 所测得的磷元素含量都较高 , 且存在有磷灰石和菱锰矿共存的现象(图 5) 。而古城锰矿、西溪堡锰矿、高增锰矿、杨家湾锰矿等其它大塘坡式锰矿也呈现出不同程度的中稀土富集的现象 , 且各矿石

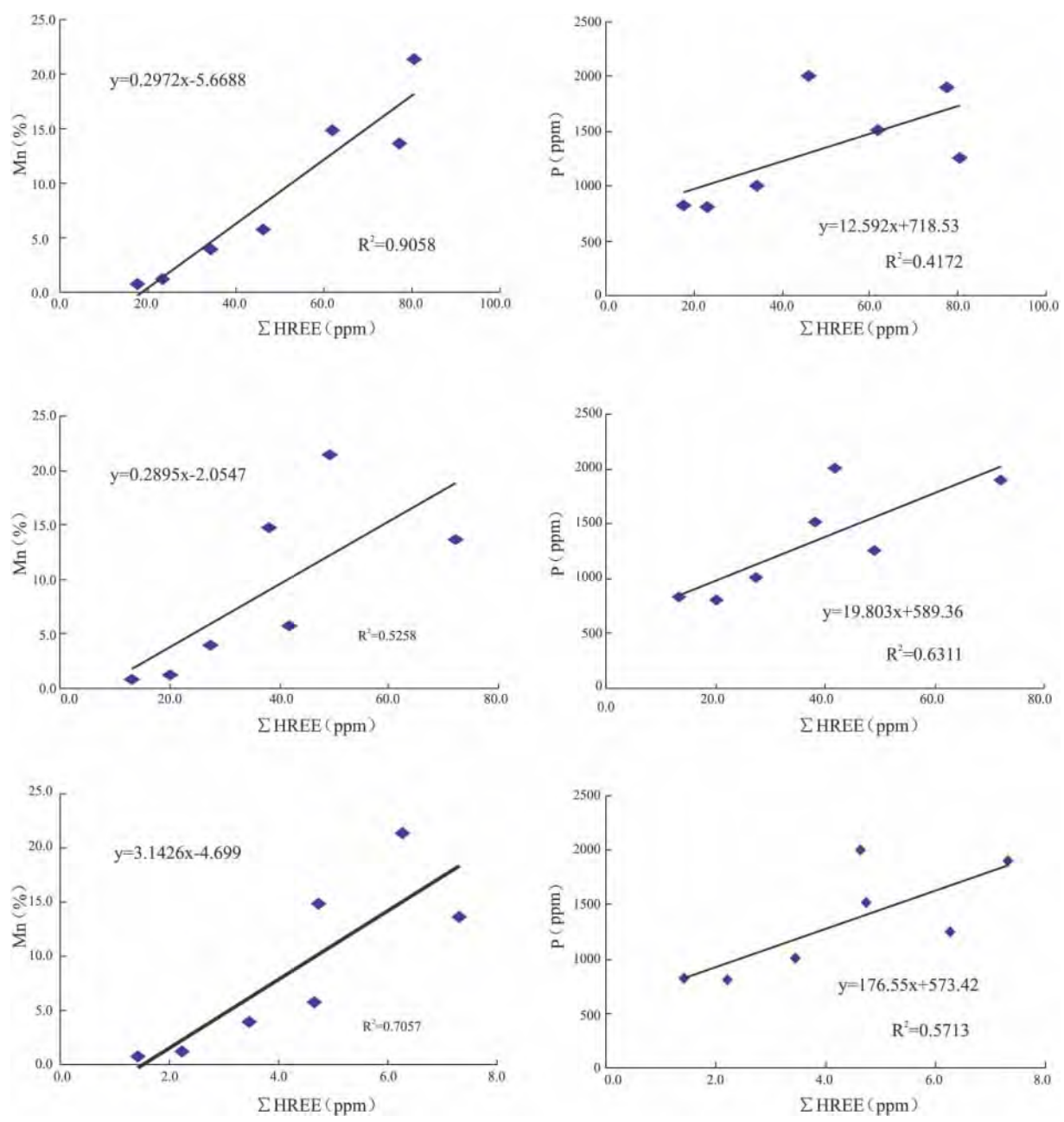


图 8 菱锰矿中 P 和 Mn 与轻、中、重稀土的相关性
Fig. 8 Correlation of P , Mn and LREE , MREE and HREE in rhodochrosite

中 P 的含量都较高,从 0.2% 到 6% 不等,都属于高磷锰矿(图 7a、b、c、d),P 含量高在大塘坡式锰矿中具有普遍性。这可能说明在当时的 pH 和 Eh 条件下, P 与 Mn 的分离并不完全^[29],菱锰矿所表现出的中稀土富集可能是由其中的磷酸盐引起的。通过比较菱锰矿中 P、Mn 与轻、中、重稀土的相关性, Mn 与轻稀土相关性最强,其次是重稀土,与中稀土相关性最弱。而与 Mn 相反, P 与中稀土的相关性最好,与重稀土次之,与轻稀土最弱。因此,菱锰矿中稀土富集的现象是与 P 密切相关的(图 8)。

道坨菱锰矿的形成环境可能不如现在太平洋底铁锰结核所处的环境那样富氧,使得 Ce 并没有被大量吸附进锰的氧化物或氢氧化物中,导致菱锰矿的 Ce 异常不如铁锰结核那么明显,但也不像磷酸盐那样具有明显负的异常。因此,该菱锰矿所呈现出的稀土元素的配分模式可能是 Mn 与 P 共同作用的结果。

4 结论

通过对道坨锰矿含锰量不同的矿石样品做菱锰矿的提取并进行稀土元素分析可知,对于含锰量低的样品,其菱锰矿的稀土特征与全岩的稀土特征是不同的。锰含量越高,两者的特征越相似,这可能说明菱锰矿是后期形成的。道坨锰矿的稀土配分特征是轻稀土含量相对较低而中、重稀土较富集,尤其是中稀土最富集。中稀土的富集与矿石中的磷元素密切相关,而磷元素的存在是在当时环境下锰与磷的分离程度不高造成的。这对于推测当时的成矿环境以及更全面地理解道坨锰矿的成矿过程具有很大的指示意义。

致谢:感谢国家地质实验测试中心李超老师在化学分析方面给予的指导与帮助。

参考文献:

- [1] 刘翼锋,胡肇荣,曾励训,郑光夏,汪成元. 贵州震旦系锰矿沉积相特征及成因探讨[J]. 沉积学报, 1983, 1(4): 106-116.
- [2] 高兴基,朱育群等. 松桃地区早震旦世大塘坡期锰矿成矿地质条件及找矿方向[R]. 贵州省地质矿产局—0 三地质大队, 1985.
- [3] 陈多福,陈先沛. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球特征[J]. 沉积学报, 1992, 12(4): 35-431.
- [4] 解启来,陈多福,陈先沛. 贵州松桃锰矿沉积有机质特征研究[J]. 沉积学报, 1999, 17(2): 280-283
- [5] 杨瑞东,欧阳自远,朱立军,王世杰,姜立君,张位花,高慧. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识[J]. 矿物学报, 2002, 22(4): 329-334.
- [6] 杨绍祥,劳可通. 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, 2006, 26(2): 72-80.
- [7] 覃英,周琦,张遂. 黔东南地区南华纪锰矿基本特征[J]. 贵州地质, 2005, 22(4): 246-251.
- [8] 周琦,杜远生,王家生,彭加强. 黔东南地区南华系大塘坡组冷泉碳酸盐岩及其意义[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2007, 32(3): 339-346.
- [9] 周琦,杜远生等. 贵州松桃大塘坡地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2007, 32(6): 845-852.
- [10] 张飞飞,朱祥坤,高兆富,程龙,彭乾云,杨德智. 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³⁴S 值的成因[J]. 地质论评, 2013, 59(2): 274-286.
- [11] 张飞飞,闫斌,郭跃玲,朱祥坤,周琦,杨德智. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. 地质学报, 2013, 87(2): 245-258.
- [12] 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. 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, 2013, 87(9): 1335-1348.
- [13] 陈多福,陈先沛. 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, 10(4): 35-43.
- [14] 谭满堂,鲁志雄,张嫣. 鄂西地区南华系大塘坡期锰矿成因浅析—以长阳古城锰矿为例[J]. 资源环境与工程, 2009, 23(2): 108-113.
- [15] 杨瑞东,高军波,程玛莉,魏怀瑞,许利群,文雪峰,魏晓. 贵州从江高增新元古代大塘坡组锰矿沉积地球化学特征[J]. 地质学报, 2010, 84(12): 1781-1790.
- [16] 何志威,杨瑞东,高军波,程伟,黄建国. 贵州省松桃杨家湾锰矿含锰岩系地质地球化学特征[J]. 现代地质, 2013, 27(3): 593-602.
- [17] 陈祎,张均,刘安璐,王中群. 贵州松桃千公坪锰矿地质地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(2): 1-10.
- [18] 皮道会,刘丛强,邓海琳, Graham Shields. 贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系有机质的稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(3): 303-310.
- [19] 王剑. 华南新元古代裂谷盆地沉积演化——兼论与 Rodinia 解体的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2000. 1-146.
- [20] 覃英,安正泽,王佳武,李代平. 贵州松桃锰矿整装勘查区道坨隐伏超大型锰矿床的发现及地质特征[J]. 矿产勘查, 2013, 4(4): 345-355.
- [21] 覃英,王佳武,李代平,蒋天锐. 黔东南地区南华纪锰矿地质地球化学特征[J]. 地质与勘探, 2013, 49(6): 1060-1069.
- [22] 茹廷锡等. 广西锰矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 28-32.
- [23] 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, 1991. 315-317.
- [24] 韩吟文,马振东等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003. 200-202.
- [25] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(1): 169-200.
- [26] 蔡毅华. 太平洋富钴结壳的生长与元素富集机理[D]. 厦门:

- 厦门大学博士学位论文, 2002.
- [27] 解启来, 陈多福, 漆亮, 陈先沛. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的稀土元素地球化学特征与沉积古环境[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 289–295.
- [28] ILYIN A V. Rare earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate[J]. Chemical Geology, 1998, 144: 243–256.
- [29] 侯宗林等. 扬子地台周边锰矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 260–270.

REE characteristics of rhodochrosite from the Daotuo manganese deposit in Guizhou

PEI Hao-xiang¹, FU Yong^{2, 1}, XU Zhi-gang², WEN Hong-li³, AN Zheng-ze⁴

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550000, Guizhou, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 4. No. 103 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: The Daotuo manganese deposit in Guizhou is a large-scale carbonate manganese deposit discovered in 2010 and hosted in the manganese-bearing black shales with rhodochrosite as the main manganese-bearing mineral at the base of the Nanhuan Datangpo Formation. The results of research in this study are generalized as follows. (1) The ΣREE contents range between 171.84×10^{-6} and 243.08×10^{-6} for the manganese ores with different manganese contents; 32.52×10^{-6} and 135.69×10^{-6} for the selected rhodochrosite in which the ΣREE contents amount to 15% and 80% of the whole manganese-bearing rocks, and ΣREE contents in rhodochrosite tend to increase with the increase of manganese contents. The REE distribution patterns for the rhodochrosite exhibit the “cap”-type distribution patterns showing low LREE contents, enriched MREE contents and relatively lower HREE contents than MREE contents, while almost smooth straight distribution patterns for the whole manganese-bearing rocks. (2) The δCe values equal to about 1, and increase with the increase of Mn contents, indicating the gradual absorption of the element Ce during the deposition and enrichment of the manganese oxides and hydroxides. (3) There is no correlation between Mn and MREE, and a good correlation between P and MREE. It is inferred that the MREE enrichment in rhodochrosite may be caused by the phosphates, and coexistence of the phosphates and rhodochrosite may be ascribed to the incomplete separation of the elements P and Mn in the depositional environments at that time.

Key words: Daotuo; rhodochrosite; REE; the element P