

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.055>



冀东秦家峪中元古界高于庄组锰矿成因： 来自矿物学和地球化学的制约

靳松^{1,2,3}, 马鹏飞², 郭华^{2*}, 余文超², 许灵通², 林茜³

1. 河北省地质矿产勘查开发局博士后科研工作站,河北石家庄 050081
2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,地球科学学院,湖北武汉 430074
3. 河北省地质调查院,河北石家庄 050081

摘要:冀东秦家峪锰矿赋存于中元古界蓟县系高于庄组二段底部含锰岩系内,其成因尚不明确。以秦家峪锰矿ZK58-2钻孔样品为研究对象,通过显微薄片观察、电子探针分析及全岩地球化学分析等方法,探讨了高于庄组锰矿的锰质来源和沉积环境对成矿的贡献。显微薄片观察、电子探针分析表明,原生矿带中含锰矿物主要为菱锰矿、铁镁菱锰矿、钙菱锰矿、锰方解石等含锰碳酸盐矿物。主量元素分析显示,相对于底板样品,锰矿层样品($Mn > 8\%$)的 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 含量较低,Mn含量与 Al_2O_3 呈负相关。锰矿层样品和底板样品微量元素相对于上地壳(UCC)未表现出特别富集的特征,富集系数显示仅Th、U轻微富集。Th/U及自生Th/U比值具有相似的地层变化趋势,与较低的Fe/Mn比值共同指示沉积水体以次氧化环境为主。UCC标准化的稀土元素配分曲线较为平坦,不存在显著的Ce异常($Ce/Ce^* = 1.00 \pm 0.02$, $n=39$),具有较低的Y/Ho比值。初始 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值介于0.713 383~0.725 378之间,平均值为0.720 180,与 Al_2O_3 含量呈负相关。秦家峪锰矿矿物学及地球化学特征表明,高于庄组含锰岩系的锰质来源于热液与陆源风化双重输入,其与裂谷盆地演化、古海洋氧化以及海平面变化等多种因素共同制约着高于庄组锰矿的形成。

关键词:秦家峪;高于庄组;锰矿;古环境;地球化学。

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2022)01-277-13

收稿日期:2021-04-26

Genesis of Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation Manganese Ore in Qinjiayu, East Hebei: Constraints from Mineralogical and Geochemical Evidences

Jin Song^{1,2,3}, Ma Pengfei², Guo Hua^{2*}, Yu Wenchao², Xu Lingtong², Lin Qian³

1. Post-Doctoral Scientific Research Workstation, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang 050081, China
2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050081, China

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41402091);河北省地矿局博士后科研工作站项目(No. 454-0602-YBN-Z9E4);河北省高层次人才培养经费资助项目(Nos. B2020005007, A2016002031);河北省自然科学基金项目(No. D2021334001)。

作者简介:靳松(1982—),男,高级工程师,博士,主要从事岩石地球化学研究。ORCID: 0000-0002-3717-830X. E-mail:js521@163.com

*通讯作者:郭华, ORCID: 0000-0002-7291-8991. E-mail:hguo@cug.edu.cn

引用格式:靳松,马鹏飞,郭华,余文超,许灵通,林茜,2022.冀东秦家峪中元古界高于庄组锰矿成因:来自矿物学和地球化学的制约.地球科学,47(1):277—289.

Citation: Jin Song, Ma Pengfei, Guo Hua, Yu Wenchao, Xu Lingtong, Lin Qian, 2022. Genesis of Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation Manganese Ore in Qinjiayu, East Hebei: Constraints from Mineralogical and Geochemical Evidences. *Earth Science*, 47(1):277—289.

Abstract: The Qinjiayu manganese ore in East Hebei occur mainly in manganese-bearing rock series at the bottom of the second member of the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation, however, the cause of manganese ore is unclear. In this paper, it uses microscopic observation, electronic microprobe analysis and whole rock geochemical analysis based on the drilling core ZK58-2 samples to provide information on the manganese sources and sedimentary environments which contribute to manganese mineralization. Microscopic examination and electronic microprobe analysis show that manganese-bearing minerals of primary ore belt samples are dominated by rhodochrosite, Fe-Mg rhodochrosite, Ca rhodochrosite and Mn calcite. Compared with base samples, the major elements of the manganese ore belt samples show low TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O and Na_2O contents. Besides, all samples show negative correlation between manganese and Al_2O_3 contents. The trace elements of all samples show no enrichment relative to the upper crust content (UCC), except Th and U. Th/U ratios and authigenic Th/U ratios have similar stratigraphical tendency, with low Fe/Mn ratios, indicating that paleo-ocean environment was dominated by oxic-suboxic conditions. UCC-normalized REE+Y patterns are flat, showing no Ce anomaly ($Ce/Ce^*=1.00\pm0.02$, $n=39$) and low Y/Ho ratios. Initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of Mn ore belt are between 0.713 383 and 0.725 378, having an average value of 0.720 180, showing a negative correlation with Al_2O_3 contents. Comprehensive sedimentary and geochemical analyses show that Mn sourced from both hydrothermal fluids and continental weathering input. Manganese sources, combined with paleo-ocean oxidation and sea level fluctuations, controlled the Gaoyuzhuang manganese ore.

Key words: Qinjiayu; Gaoyuzhuang Formation; manganese ore; paleoenvironment; geochemistry.

0 引言

沉积矿产的形成通常与重大地质事件之间存在一定的耦合关系,很多矿产存在时空分布上的特异性(杜远生等,2020).如著名的南华纪大塘坡式锰矿,罗迪尼亞(Rodinia)超大陆裂解导致了南华裂谷的形成与演化,这一时期深部富锰的热液喷溢,新元古代氧化事件导致的海底间歇性充氧和Sturtion冰期至冰后期的气候波动与成矿作用之间紧密相关(Yu et al., 2016a; Wang et al., 2019a).裂谷盆地演化(张夏林等,2020)以及气候、氧化还原状态的变化共同作用,最终形成了大规模的成锰作用(杜远生等,2015, 2020).

我国华北中元古界中也存在着大型锰矿床的产出.例如,主要分布在燕辽坳拉槽东部较深水区域的高于庄组锰矿,为典型的海相沉积型锰矿床(靳松等,2020).河北省地矿局第二地质大队对迁西秦家峪锰矿的详查表明,其资源量达 $6\ 865.79\times10^4\ t$,为特大型锰矿.与大塘坡式锰矿相似,伴随着哥伦比亚(Columbia)超大陆裂解,华北克拉通的裂谷盆地演化对高于庄组锰矿沉积同样有着重要的控制作用(靳松等,2020).尽管对该矿床形成时期构造及古地理背景已有一定程度的研究,但是对高于庄组富锰沉积的锰质来源还存在一定的争议,包括陆源风化输入(Fang et al., 2020)、海底热液活动(靳松等,2020)或二者双重输入(汪凯明和罗顺社,2010)等.同时,在中元古代以缺氧为主的环境背景下(Poulton and Can-

field, 2011),高于庄组的沉积记录见证了一次或数次增氧事件(Zhang et al., 2018; Shang et al., 2019; Fang et al., 2020),古海洋氧化还原条件可能出现了重要的变化.因此,有必要对高于庄组锰矿沉积与地质事件之间的关系进行探讨.

本文以秦家峪锰矿床ZK58-2钻孔含锰岩系样品为研究对象,通过显微薄片观察、电子探针分析等描述了其岩石学及矿物学特征.在此基础上,报道了锰矿层($Mn>8\%$)及底板样品主微量元素、稀土元素、Sr同位素等地球化学特征,对高于庄组锰矿的沉积环境、物质来源进行了分析,探讨了其成矿条件.

1 地质背景和矿床地质特征

1.1 地质背景

华北克拉通覆盖面积广,是欧亚大陆东部最大且最古老的克拉通(万渝生等,2020),其变质基底经历了多期复杂构造演化;吕梁运动(2.0~1.85 Ga)之后,华北克拉通由碰撞挤压转向伸展拉张的构造环境,进入相对稳定沉积盖层发展阶段(Kusky et al., 2007),与Columbia超大陆裂解相对应(Rogers and Santosh, 2009).燕辽坳拉槽古-中元古界沉积地层包括长城系(常州沟组、串岭沟组、团山子组和大红峪组)和蓟县系(高于庄组、杨庄组、雾迷山组、洪水庄组和铁岭组)以及蓟县系上部待建系的下马岭组.长城系为一套河流-滨浅海相碎屑岩和碳酸盐岩组合,蓟县系下部沉积了巨厚的碳

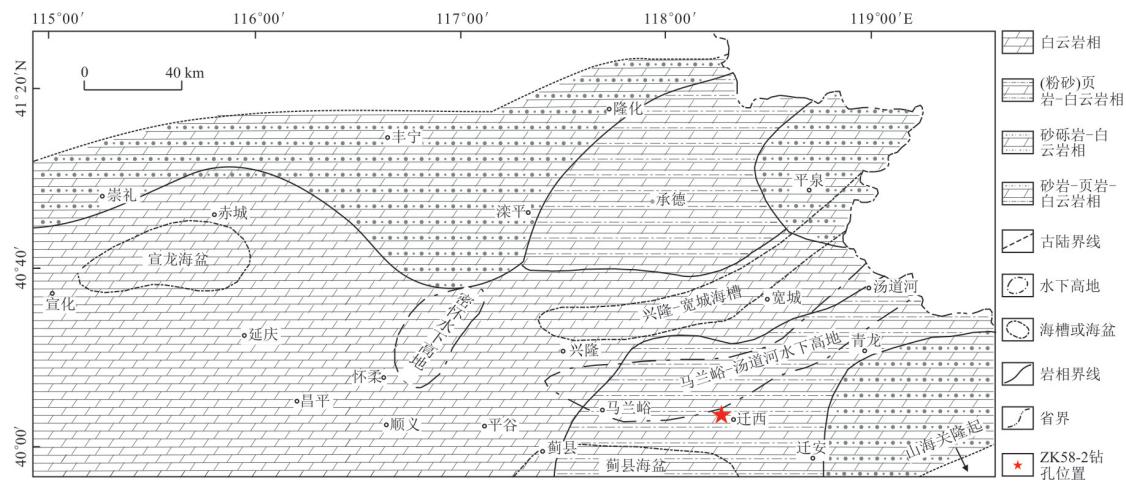


图1 燕辽坳拉槽高于庄期岩相古地理图

Fig. 1 Lithofacies paleogeographic map of the northern Yanliao aulacogen in the Gaoyuzhuang period

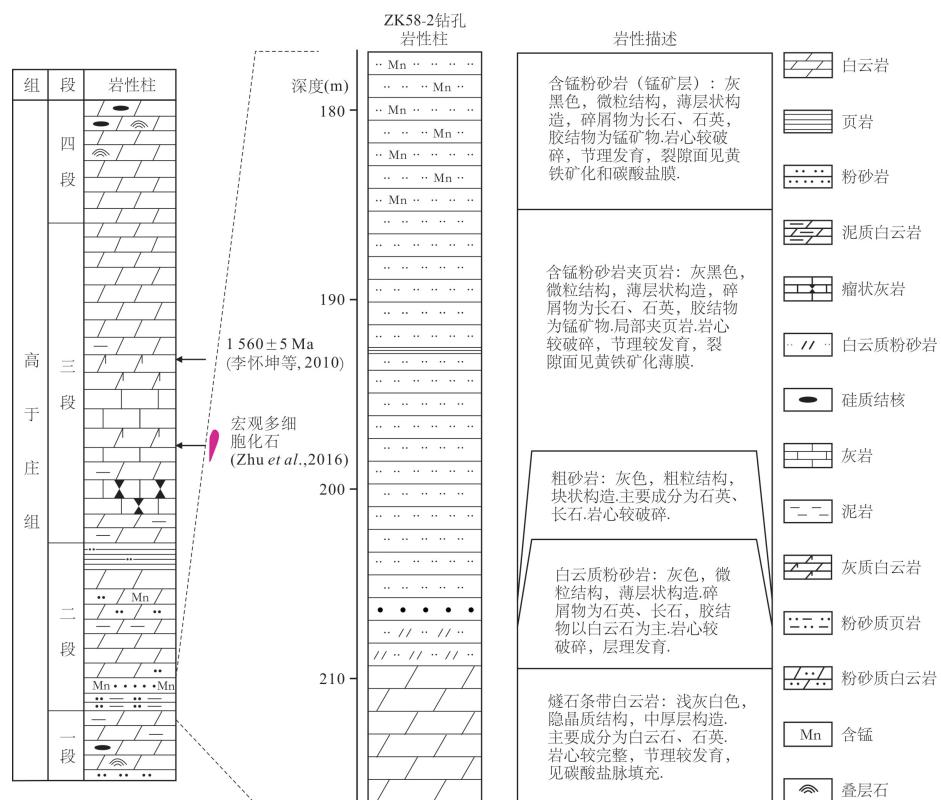


Fig. 2. Lithological column of drilling core ZK35-2 in Qijiaoxi area, Qianxi County, Hubei Province.

酸盐岩地层,上部为页岩、泥质白云岩和砂岩组合(靳松等,2020).长城纪时期,燕辽坳拉槽为裂谷盆地沉积环境;在蓟县纪早期转化为被动大陆边缘的陆表海沉积环境(Meng et al., 2011; 乔秀夫和王彦斌,2014),并与外海联通(潘建国等,2013; 乔秀夫和王彦斌,2014).燕辽坳拉槽高于庄期岩相古地理见图1

迁西秦家峪锰矿床矿体赋存于高于庄组二段中下部。高于庄组是蓟县系最底部的地层单元，自下而上可分为四段（或四个亚组，图2）。一段（官地亚组）底部为石英砂岩，向上为燧石白云岩、泥质白云岩等，燧石条带和结核发育，产叠层石；二段（桑树庵亚组）下部以含锰白云岩、含锰粉砂质白云岩、含锰页岩为主，上部为微晶白云质灰岩。三段（张家

峪亚组)主要为泥质白云岩和灰质白云岩,层理平直,上部多皮壳和豆状结核,臼齿状构造发育。四段(环秀寺亚组)底部为含沥青角砾白云岩,下部主要为细晶-中晶白云岩,上部为含燧石白云岩,可见波状层理、帐篷构造等。根据在北京延庆地区高于庄组三段上部测得的凝灰岩锆石 U-Pb 年龄($1\ 559 \pm 12$ Ma 和 $1\ 560 \pm 5$ Ma, SHRIMP 和 LA-MC-ICPMS),结合下伏大红峪组年龄,将高于庄组的年龄限定在 $1.60 \sim 1.55$ Ga(李怀坤等, 2010)。田辉等(2015)对天津蓟县剖面高于庄组三段下部凝灰岩锆石 U-Pb 年龄($1\ 557 \pm 12$ Ma, LA-MC-ICPMS)的研究支持了这一结果。

1.2 秦家峪锰矿床地质特征

秦家峪锰矿床位于河北省迁西县西部,包括上下两层矿体,下部 I 矿层断续长 3 900 m 左右,平均厚度 1.94 m,地表不连续,延深很浅,对应层位岩石 Mn 含量不超过 10%,分布局限于地表浅部。II 矿体位于 I 矿体上部 2~10 m 处,矿体长 10 km,具有典型的“表生氧化矿带和深部原生矿带”双层结构,表生矿床为原生矿床在近地表氧化矿带被氧化所形成,原生矿床未遭受明显的后期风化蚀变。原生矿带锰赋存矿物主要为菱锰矿,表生矿带以水锰矿、软锰矿等氧化锰为主,其品位高于原生矿段;表明在近地表环境中,次生淋滤作用造成了锰的相对富集。详细的矿床地质特征参见靳松等(2020)。

2 研究材料与方法

2.1 研究材料

样品采集于迁西秦家峪锰矿 ZK58-2 钻孔,为原生矿带样品,共 39 件,采样间隔为 1 m。样品岩性以含锰粉砂岩、含锰白云质粉砂岩为主(图 2)。

ZK58-2 钻孔样品薄片偏光显微镜照片及电子探针背散射图像如图 3 所示。锰矿层矿石样品的碎屑矿物以钾长石、石英为主,并含有少量黄铁矿及有机质,胶结物以菱锰矿为主,部分菱锰矿被碳酸盐矿物(方解石、白云石)交代。与锰矿层样品相比,底板样品碎屑物质更多,碎屑矿物仍以钾长石、石英为主,胶结物以碳酸盐矿物为主,偶见一些碳酸盐岩脉切穿样品。正交偏光下,菱锰矿主要呈隐晶质结构。

2.2 研究方法

针对秦家峪锰矿床 ZK58-2 钻孔样品,选择了电子探针成分分析、全岩主微量元素分析及锶同位素

分析的方法,以揭示其矿物学及地球化学特征。

电子探针成分分析(EMPA)在中国地质大学(武汉)地球科学学院全球大地构造中心备有 4 道波谱仪的 JEOL JXA-8230 电子探针实验室测试完成。实验过程中电压设定为 15 kV,电流为 20 nA,束斑直径为 $1\ \mu\text{m}$ 。峰位的计数时间为 10 s,前后背景值的计数时间为 5 s,X-射线强度使用 ZAF 校正法进行校正(Ning et al., 2019; Wang et al., 2019b)。所使用的标样(SPI 标准矿物标样)如下:透长石(K)、镁铝榴石(Fe, Al)、透辉石(Ca, Mg)、硬玉(Na)、蔷薇辉石(Mn)、橄榄石(Si)、金红石(Ti)。碳酸盐矿物测试点位中获得的 CaO、MgO、MnO、FeO 数据通过原子量计算得出 CaCO_3 、 MgCO_3 、 MnCO_3 、 FeCO_3 摩尔百分比(mol%)。

主微量元素、Sr 同位素分析在澳实分析检测(广州)有限公司完成。主量元素测试采用 X 射线荧光光谱仪(XRF),粉末样品与硼酸锂-硝酸锂助熔剂充分混合后高温熔融;再将熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片,使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析,测试精度优于 5%。

微量元素(包括稀土元素)测试采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。测试过程如下:将粉末样品加入到偏硼酸锂/四硼酸锂熔剂中混合均匀,在 $1\ 025^\circ\text{C}$ 以上的熔炉中熔化;熔液冷却后,用硝酸、盐酸和氢氟酸定容;再用等离子体质谱仪分析,测试精度优于 5%。

Sr 同位素测试过程如下:粉末样品使用硝酸及氢氟酸消解;然后使用多接收器等离子质谱(MC-ICP-MS, NEPTUNE Plus, ThermoScientific)在离子交换分离后,测定锶同位素比值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$),通过内标法校正质量歧视效应,相对标准偏差(RSD) $< 0.01\%$ 。

3 秦家峪锰矿矿物学、地球化学特征

3.1 矿物学特征

共选择了 3 个样品中 20 个碳酸盐岩点位进行电子探针分析,结果如图 4 所示。背散射图像展示了含锰矿物的形态,包括蠕虫状(图 3d)、同心圆状(图 3e)以及复杂的亮暗纹层组成的类似玫瑰花的结构(图 3f),与现代海洋铁锰结核(Vereshchagin et al., 2019)的矿物形态相似。背散射图像中(图 3f)碳酸盐矿物亮-暗纹层的成分具有较为明显的差别,主

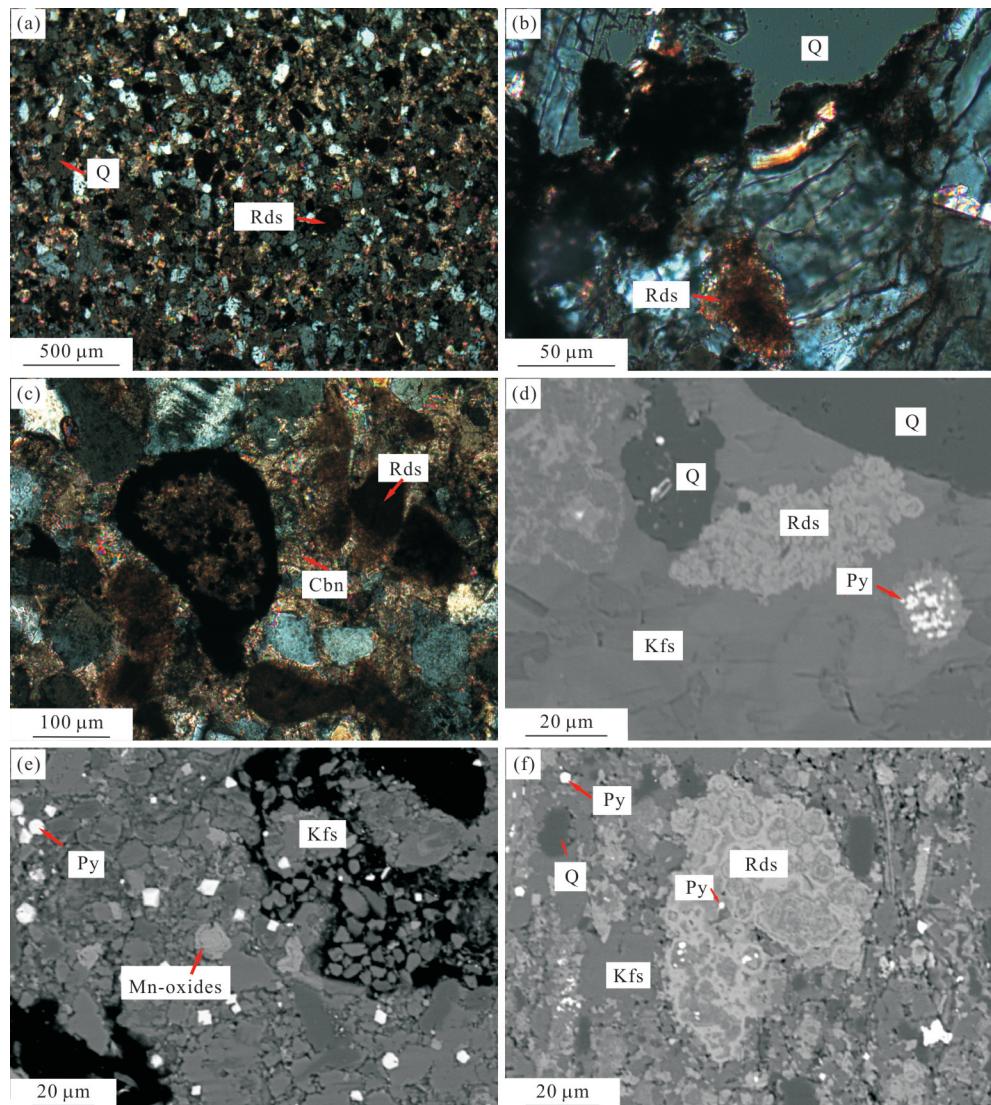


图3 ZK58-2钻孔岩石薄片照片(a~c)及电子探针背散射照片(d~f)

Fig. 3 Optical (a~c) and BSE (d~f) micrographs of drilling core ZK58-2
Q. 石英; Rds. 菱锰矿; Cbn. 碳酸盐矿物; Py. 黄铁矿; Kfs. 钾长石

要由菱锰矿、钙菱锰矿、铁菱锰矿等矿物构成,围绕暗色核心的亮色圈层具有更高比例的 $MnCO_3$ (61.9%),暗色核心则具有更高比例的 $CaCO_3$ (46.3%),包裹同心圈层的亮色和暗色纹层拥有相似的 $MnCO_3$ 比例,但其 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $FeCO_3$ 相对含量具有较大的差别,显示出不同的矿物相。根据图4分析结果,左下角两个分析点位的成分主要为 $CaCO_3$,表明其碳酸盐矿物为方解石,未经历后期白云石化作用。背散射图像中最为明亮的为黄铁矿,以自形-半自形为主,极少见草莓状黄铁矿。碎屑颗粒主要为石英及钾长石,与偏光显微镜下所见一致。

3.2 地球化学特征

39个样品的主微量元素分析结果见附表1。

ZK58-2 钻孔样品主量元素分析结果(图5)显示 MnO 含量介于 0.60%~11.56% 之间,其中 MnO 含量大于 8% 的锰矿石样品共有 7 件,平均值为 9.12%,均位于上部锰矿层位(指 Mn 含量大于 8%),而底板含锰样品 MnO 平均含量为 2.93%,自上至下 MnO 含量逐渐减少。 SiO_2 含量介于 29.15%~66.72% 之间,锰矿层 SiO_2 平均值为 35.10%,底板样品平均值为 55.62%,显著高于锰矿层样品。 CaO 含量介于 0.51%~8.72% 之间,锰矿层样品平均值为 7.07%,底板样品平均值为 3.65%,低于锰矿层样品。 MgO 含量介于 1.01%~6.65% 之间,锰矿层样品平均值为 5.29%,底板样品平均值为 2.91%,与 CaO 含量特征相似。 Na_2O 含量介于

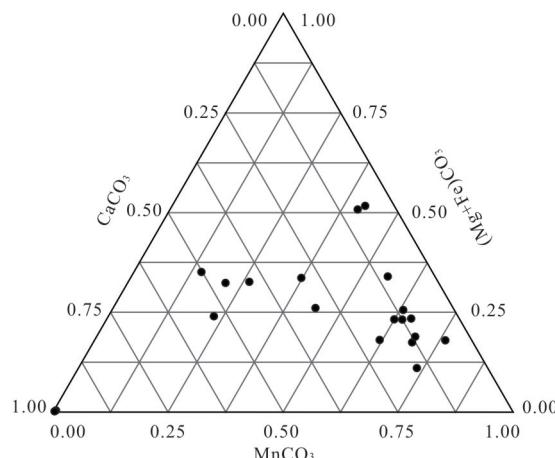


图4 ZK58-2 钻孔样品碳酸盐矿物电子探针分析结果, $(\text{Mg}+\text{Fe})\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ 三角图展示了碳酸盐岩矿物组成

Fig. 4 EMPA results of drilling core ZK58-2 carbonates minerals, $(\text{Mg}+\text{Fe})\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ ternary diagram showing the component of carbonate minerals

0.03%~0.14% 之间, 锰矿层样品平均值为 0.04%, 底板样品平均值为 0.06%, 二者差别不大. K_2O 含量介于 3.42%~10.15% 之间, 锰矿层样品平均值为 4.63%, 底板样品平均值为 7.71%, 高于锰矿层样品. P_2O_5 含量介于 0.08%~0.27% 之间, 锰矿层平均值为 0.11%, 底板样品平均值为 0.14%, 略高于锰矿层样品. Al_2O_3 含量介于 4.71%~15.69% 之间, 锰矿层样品平均值为 6.44%, 底板样品平均值为 10.99%, 显著高于锰矿层样品. TiO_2 含量介于 0.17%~0.53% 之间, 锰矿层样品平均值为 0.23%, 底板样品平均值为 0.36%. TFe_2O_3 含量介于 3.01%~8.01% 之间, 锰矿层样品平均值为 4.53%, 底板样品平均值为 4.07%; 尽管二者平均值相似, 然而锰矿层样品 TFe_2O_3 含量极为稳定, 标

准偏差为 0.22, 底板样品标准偏差为 0.92. S 含量介于 0.43%~5.18% 之间, 锰矿层样品平均值为 0.61%, 底板样品平均值为 1.23%, 高于锰矿层样品.

相对于底板样品, 秦家峪锰矿层样品中薄片下可见的钾长石含量减少, 与主量元素分析显示的 Al_2O_3 含量和 TiO_2 含量降低一致. 一般而言, Al 和 Ti 由于其化学性质较为稳定, 可用来指示化学沉积物中陆源碎屑物质的多少, Al 和 Ti 含量较高指示距离物源较近或沉积水体较浅(朱祥坤等, 2013). 因此, 相对于锰矿层底板来讲, 锰矿层沉积时期水体相对较深, 或者距离物源区较远, 与高于庄组二段的海侵过程密切相关(郭华等, 2010).

ZK58-2 钻孔样品 TiO_2 、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 与 Al_2O_3 之间表现为正相关的关系, CaO 、 MnO 含量与 Al_2O_3 之间表现为负相关的关系, TFe_2O_3 与 Al_2O_3 之间总体相关性不明显, 与 S 呈正相关关系, 表明含铁矿物中存在黄铁矿. 锰矿层样品 Fe/Mn 比值介于 0.26~0.35 之间, 平均值为 0.29.

ZK58-2 钻孔样品微量元素相对于 UCC 基本未表现出富集的特征(图 6a), 仅有部分样品存在 Rb 、 Zr 、 Pb 的富集. 值得注意的是, 锰矿层样品和底板样品均表现出 Rb 的相对富集和 Sr 的亏损, 表明陆源输入的 Rb 含量较多. 为了消除沉积岩物质成分变化对元素富集或者亏损的影响, 可采用 Al 标准化后的富集系数来表示元素的富集和亏损程度, 元素 X 的富集系数可表示为: $X_{\text{EF}} = (\text{X}/\text{Al})_{\text{样品}} / (\text{X}/\text{Al})_{\text{页岩}}$, $X_{\text{EF}} > 1$ 表明该元素相对于标准样品富集, 反之则相对亏损(Tribouillard *et al.*, 2006; Algeo and Tribouillard, 2009). 锰矿石样品 V、Cr、Ni、Cu 等元素明显亏损, Co、Mo 等元素轻微富集或不富集, Th、U

表1 秦家峪锰矿 ZK58-2 钻孔电子探针分析结果

Table 1 EMPA results of drilling core ZK58-2 in the Qinjiayu manganese ore deposit

点号	1	2	4	5	6	7	9	12	13	14	15	16	17	20	21	25	28	30	31	33
CaO	3.817	13.332	24.904	8.446	13.65	2.908	21.909	54.062	6.65	5.739	5.026	5.942	4.776	28.518	53.828	6.825	5.079	26.963	2.608	5.287
MgO	12.822	8.749	4.466	3.991	6.754	13.014	10.374	0.021	2.322	2.522	2.845	1.957	3.575	9.809	0.019	1.603	7.208	5.612	3.798	2.504
MnO	23.417	21.404	10.033	33.037	25.337	24.371	17.735	0.075	36.847	37.206	36.224	39.249	37.927	10.548	0.21	41.16	34.974	14.711	43.395	38.944
FeO	6.727	4.025	14.502	2.657	3.200	7.223	3.839	0.153	9.715	9.140	9.787	6.559	7.249	8.084	0.294	3.457	8.768	5.612	3.614	6.331
CO_2	35.635	35.751	42.221	33.101	35.757	36.026	41.864	42.580	36.556	35.930	35.510	35.159	35.613	44.575	42.564	53.045	38.915	39.842	35.321	34.913
总计	82.418	83.261	96.126	81.232	84.698	83.542	95.721	96.891	92.090	90.537	89.392	88.866	89.140	101.534	96.915	87.796	94.944	92.740	88.736	87.979
CaCO_3	8.4	29.3	46.3	20.0	30.0	6.3	41.1	99.6	14.3	12.5	11.1	13.3	10.5	50.2	99.2	15.4	10.2	53.1	5.8	11.9
MgCO_3	39.3	26.7	25.9	13.2	20.6	39.4	27.0	0.1	6.9	7.7	8.7	6.1	11.0	24.0	0.0	5.0	20.2	15.4	11.7	7.8
MnCO_3	40.8	37.1	21.3	61.9	43.9	42.0	26.3	0.1	62.5	64.2	63.3	69.2	66.1	14.7	0.3	73.5	55.7	22.9	76.2	69.2
FeCO_3	11.6	6.9	6.5	4.9	5.5	12.3	5.6	0.2	16.3	15.6	16.9	11.4	12.5	11.1	0.4	6.1	13.8	8.6	6.3	11.1

注: CaCO_3 、 MgCO_3 、 MnCO_3 、 FeCO_3 的单位为 mol%, 其他元素含量的单位为 %.

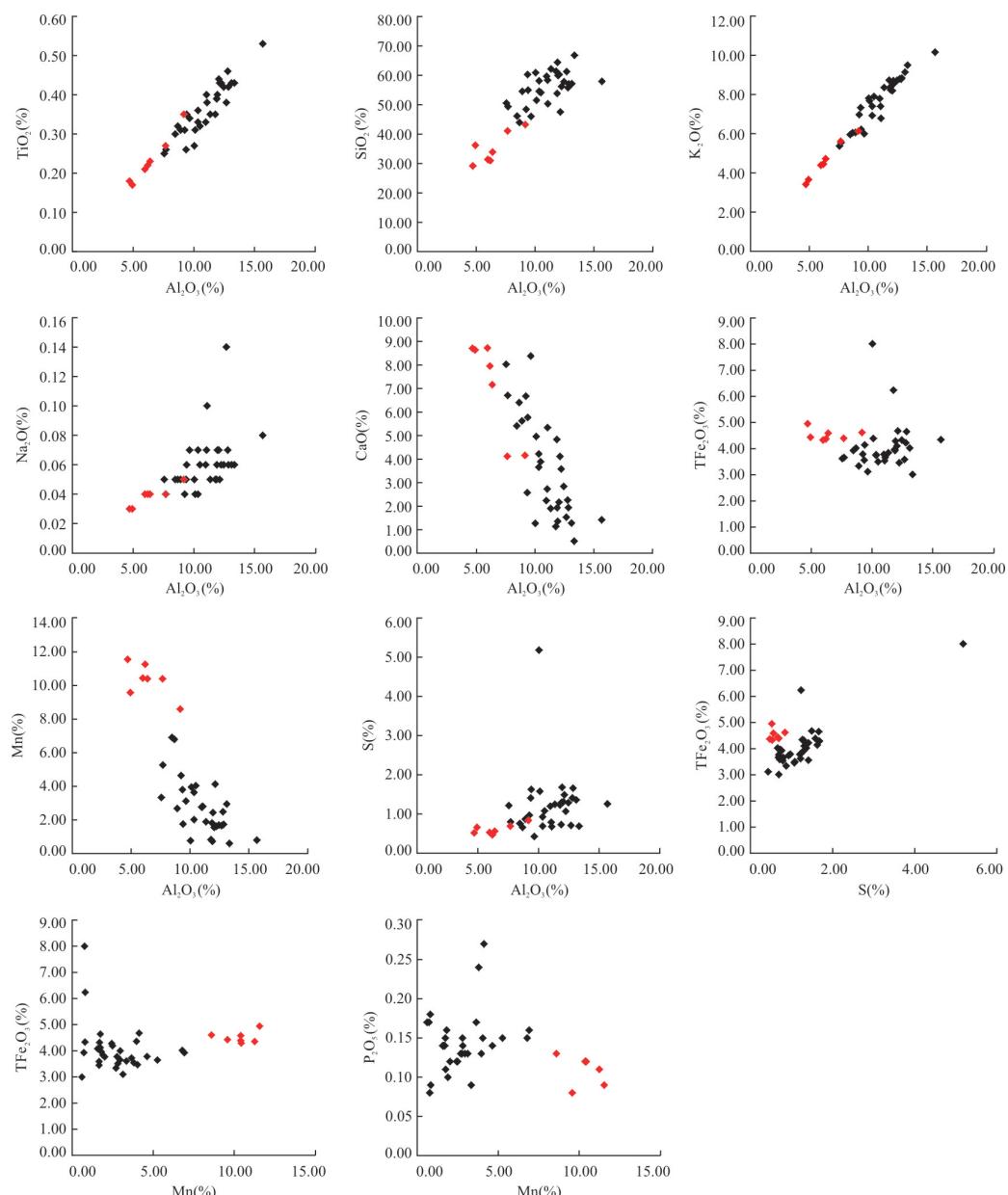


图5 ZK58-2钻孔主量元素相关性二元图

Fig.5 Cross-plots of major elements of drilling core ZK58-2

红色表示锰矿层样品,黑色表示底板样品

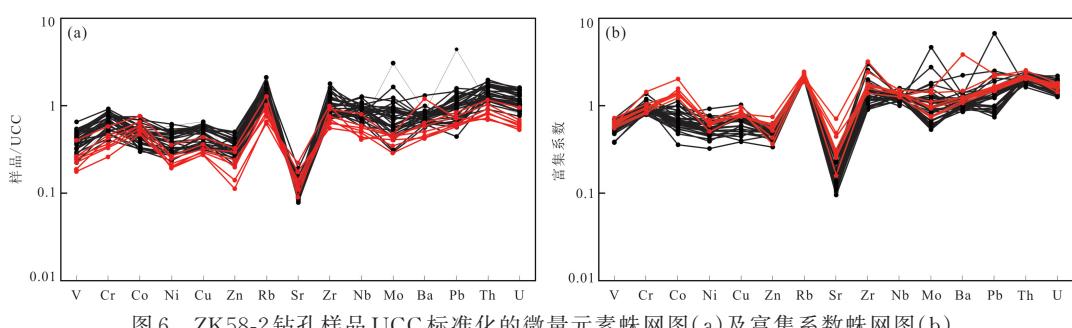


图6 ZK58-2钻孔样品UCC标准化的微量元素蛛网图(a)及富集系数蛛网图(b)

Fig.6 UCC-normalized trace element distribution pattern (a) and enrichment factor distribution pattern (b) of drilling core ZK58-2 samples

红色表示锰矿层样品,黑色表示底板样品

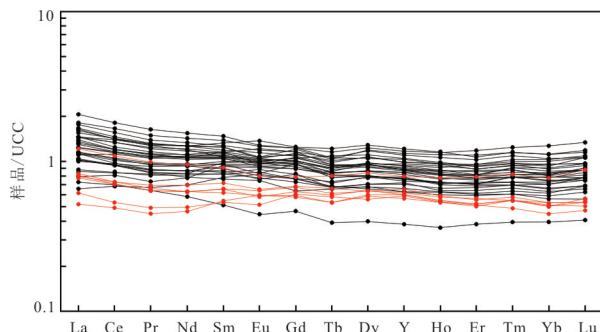


图 7 ZK58-2 钻孔 UCC 标准化的稀土元素配分模式

Fig. 7 UCC-normalized REE+Y distribution pattern of drilling core ZK58-2 samples

红色表示锰矿层样品，黑色表示底板样品

则相对较为富集(图 6b)。底板存在一个样品(ZK58-2-16)具有极度富集的 Mo 和 Pb，并且其主量元素中总铁和硫含量较高。由于 Mo 仅在水体中存在 H₂S 的条件下才能够被沉积物捕获(Algeo and Trbovillard, 2009)，推测其反映了硫化海洋环境中黄铁矿埋藏的增加；Pb 的富集是方铅矿与黄铁矿共生的结果。其余底板样品各微量元素富集系数与锰矿石样品表现出相似的趋势。

ZK58-2 钻孔样品 UCC 标准化的稀土元素配分曲线较为平坦(图 7)。锰矿石样品 REE+Y 总含量相对较低，除最下部一个样品外(ZK58-2-9, 170.76 μg/g)，其余 6 个样品(85.69~118.74 μg/g)均低于 UCC 样品总含量(168.37 μg/g)，而底板样

品 REE+Y 总含量($183.52 \pm 39.26 \mu\text{g/g}$, $n=32$)接近或高于 UCC。整体而言，自下而上，REE+Y 总含量具有逐渐减少的趋势(图 8)。所有样品均未表现出明显的 Ce 异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.00 \pm 0.02$, $n=39$)， Ce/Ce^* 值始终在 1 附近波动(图 8)。锰矿层及底板样品 Y/Ho 比值均较低(分别为 29.8 和 29.0)，低于现代海水比值(>44)。

锰矿层 5 个样品测试所得 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值极高，应是样品中 Rb 的相对富集所致。由于 ^{87}Rb 发生 β 衰变形成 ^{87}Sr ，需要对测试获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值进行校正，才能得到初始 Sr 同位素比值(余文超等, 2016)。首先根据样品的 Rb、Sr 含量计算 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值：

$$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = (\text{Rb/Sr})_c \times [A_b(^{87}\text{Rb}) \times w(\text{Sr})] / [A_b(^{86}\text{Sr}) \times w(\text{Rb})], \quad (1)$$

其中 $(\text{Rb/Sr})_c$ 为样品测试所得两种元素的浓度比， $A_b(^{86}\text{Sr})$ 和 $A_b(^{87}\text{Rb})$ 为二者同位素，分别为 0.098 6 和 0.278 5, $w(\text{Sr})$ 和 $w(\text{Rb})$ 为元素原子量。然后根据下式计算初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值：

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{初始}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{测试}} - (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})(e^{\lambda t} - 1), \quad (2)$$

其中 λ 为 Rb 的衰变常数，取值为 $0.0142 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ； t 为样品年龄，高于庄组二段富锰沉积层位年龄被估算为 1 585 Ma(Fang et al., 2020)。校正所得初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值见附表 1.5 个样品初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于 0.713 383~0.725 378 之间，平均值为 0.720

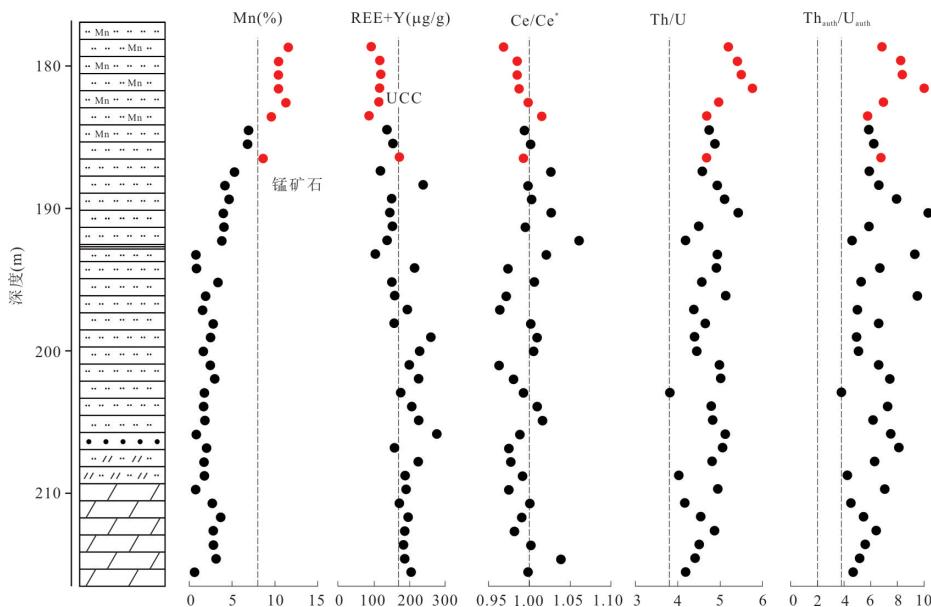


图 8 ZK58-2 钻孔 Mn、总稀土含量、Ce/Ce*、Th/U 比值、自生 Th/U 比值变化趋势

Fig. 8 Mn, REE+Y, Ce/Ce*, Th/U ratio and authigenic Th/U ratio variation tendency of drilling core ZK58-2 samples

红色表示锰矿层样品，黑色表示底板样品

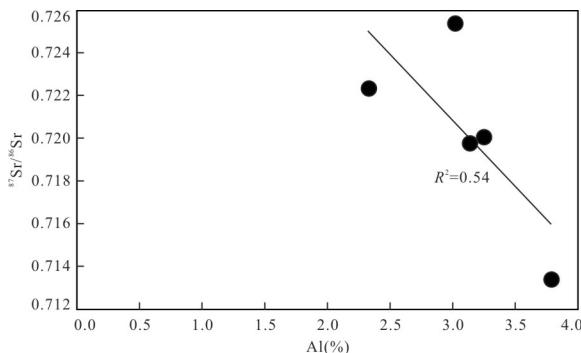


图9 ZK58-2 钻孔锰矿层初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与Al含量相关性

Fig. 9 Initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Al diagram of drilling core ZK58-2 manganese ore samples

180. 初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与Al含量二元图显示,随着Al含量的上升, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值出现下降的趋势(图9)。

4 秦家峪锰矿沉积环境

古海洋化学条件(如氧化还原条件、pH值等)对锰元素的沉积地球化学行为具有重要的控制作用(Roy, 2006). 一般情况下, 锰在还原性水体中以离子形式存在, 在氧化水体中则形成不溶的锰氧化物或氢氧化物; 在还原环境, 如缺氧沉积物中, 从水柱中沉淀的锰氧化物或氢氧化物会被还原溶解, 以 Mn^{2+} 形式进入到孔隙水中; 若孔隙水偏碱性, 则 Mn^{2+} 会与孔隙水中的碳酸根结合形成菱锰矿沉积(Yu *et al.*, 2016b; 徐林刚, 2020; 余文超等, 2020). 因此, 对锰矿形成时期氧化还原状态的研究极为重要。

氧化还原敏感微量元素及其比值, 如Mo、V、U、V/Cr、V/(V+Ni)、Ni/Co等常用于古氧相分析(Tribouillard *et al.*, 2006). 但对于ZK58-2钻孔而言, 其Mo、V、Cr、Ni、Co等元素相对于UCC明显亏损(图6), 定量计算其元素自生量为负值, 用其进行古氧相的分析会存在一定问题. 然而, ZK58-2钻孔样品Th/U相对富集, 其Th/U比值和自生Th/U比值表现出相似的趋势(图8), 表明其可作为氧化还原条件的良好指标. 沉淀物中自生富集U严格受控于氧气的穿透深度和沉淀速率, Th则不然, 其在水体或沉淀物中的富集基本与氧化还原条件无关, 主要是通过陆源碎屑输入(Tribouillard *et al.*, 2006). 通常Th/U比值大于大陆地壳平均值(3.8)指示氧化的底部水体条件, 而介于0~2之间则指示缺氧

的水体环境(Wignall and Twitchett, 1996). 秦家峪锰矿床锰矿石样品和底板样品Th/U比值均指示其至少形成于次氧化环境(图8).

此外, 与Mn相比, Fe具有更低的氧化还原电位, 在氧化环境下 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 优先氧化, 形成氧化物沉淀; 在硫化条件下, Fe^{2+} 则形成黄铁矿沉积, 而 Mn^{2+} 的硫化物则不稳定, 因此在适当环境条件下会发生显著的铁锰分离作用(朱祥坤等, 2013; 董志国等, 2020; 余文超等, 2020). ZK58-2钻孔锰矿层较低的Fe/Mn比值表明, 在沉积过程中, Fe和Mn分离得较为彻底, 因此这一时期环境很可能为弱氧化状态(张飞飞等, 2013; 朱祥坤等, 2013), 与Th/U比值指示的弱氧化状态相一致. 同时, 由于Mo、V等氧化还原敏感元素在氧化水体中以各自高价态溶解于水体中, 而在硫化或还原水体中被还原为低价态保存下来, Mo的自生富集常被用来解释硫化的底部水体环境及极低的氧浓度(Zheng *et al.*, 2000). Mo、V富集系数相对亏损也指示高于庄组含锰岩系沉积时期底部水体为非还原环境.

总的来说, Th/U比值、Fe/Mn比值均指示秦家峪锰矿床沉积时期古海洋主要为次氧化的沉积环境, 亏损的Mo、V富集系数也指示其至少形成于非还原的海洋环境. 这与Fang *et al.*(2020)对I/(Mg+Ga)等指标的研究一致. 因此, 整体而言, 秦家峪锰矿床沉积时期古海洋至少为次氧化环境.

5 秦家峪锰矿成矿条件

余文超等(2020)对锰矿的成矿模式进行了总结归纳: 传统的锰泵成矿模式认为, 出现水体氧化还原分层的海相盆地有利于锰矿成矿, 锰矿主要沉积在盆地氧化还原带附近, 海侵作用会导致盆地深水内的锰质不断向浅部发生迁移; 最小氧化带模式认为, 由于初级生产力提高产生的有机质降解消耗氧气, 使得近岸地区最小氧化带内出现了楔状的还原水体, 其上下均存在氧化还原界面, 与锰泵模式相比, 更加强调中层海水氧化还原条件对锰矿的控制作用; 波罗的海模式提出, 由北海地区季节性输入的富氧底流控制的Mn氧化物或氢氧化物沉淀, 最终导致了锰元素的富集.

显然, 次氧化的古海洋环境对秦家峪锰矿床的成矿极为重要. 电子探针成分分析结果表明, 锰主要赋存于锰碳酸盐矿物中, 指示孔隙水溶解氧浓度低于锰还原的界限. 与现代铁锰结核相似的形态表

明,其原本很有可能是从水柱中沉淀的锰氧化物/氢氧化物,随后在沉积物中溶解,释放的 Mn^{2+} 在孔隙水中几乎未经历扩散作用便与碳酸根结合形成菱锰矿等锰碳酸盐沉积,保存了原本锰氧化物的形态。因此,锰碳酸盐矿物是在早期成岩作用过程中形成的,并且在这个过程中,Mn 被 Fe、Ca、Mg 等元素取代(图 4),显示出不同的矿物相。

值得注意的是,锰矿层样品与底板样品相比,其古海洋氧化还原条件变化不大,但 Mn 含量却存在显著的差异(图 8)。同时,上部的高于庄组三段,也就是此前学者认为的出现古海洋氧化事件(Zhang et al., 2018; Shang et al., 2019)以及宏观真核生物(Zhu et al., 2016)的时期,同样缺少富锰沉积,被认为是由于二段至三段短期的缺氧环境未能累积足够的锰质(Fang et al., 2020)。海洋中锰质的主要来源包括陆源风化输入、热液输入等,由于不存在明显的 Eu 正异常,结合一定程度的 Ce 正异常($Ce/Ce^*=0.97-1.22$)、低于海水(>44)的 Y/Ho 比值(约 35)等特征,天津蓟县高于庄组二段锰碳酸盐岩中锰的来源被认为与热液流体的关系不大,而是陆源风化输入的锰质在还原性海洋环境中长期积累的结果(Fang et al., 2020)。

显而易见的是,燕辽坳拉槽裂谷盆地内北东向主断裂与北西向传递断层相互交织,现今发现的高于庄组大型锰矿床主要分布在其交汇处,或其断裂所围限的深水、滞留环境(靳松等,2020)。地球化学判别图,如 Fe/Ti 、 $(Fe+Mn)/Ti$ 和 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 也是区分热水来源和正常海水沉积的良好指标,当三者分别 >20 、 >25 、 <0.35 时指示沉积物属于热水来源(刘志臣等,2019)。迁西秦家峪锰矿区样品上述指标分析结果表明,高于庄组二段沉积期存在热液活动, $Al/(Al+Fe+Mn)$ - Fe/Ti 和 $SiO_2-Al_2O_3$ 判别图中锰矿层样品位于热液端元,底板样品则更靠近水成端元,由此推测热液活动可能为高于庄组锰质提供了主要的物质来源,同沉积断裂可作为热液活动的通道(靳松等,2020)。主量元素分析也指示 Mn 与 Al_2O_3 含量呈现出明显的负相关关系(图 5)。

此外,研究表明,海洋中 Ce(Ⅲ) 氧化反应很慢,会受到微生物介导或锰氧化物和水合铁氧化物表面催化作用的影响(Bau, 1996; Bau et al., 2014)。基于铁锰结壳的顺序浸出程序,Ce(Ⅲ) 从海水中去除的首要因素是被吸附到铁锰的氢氧化物表面之后被氧化,而非在海水中氧化。在氧化海洋环境

下形成的锰的沉积物,尤其是氧化水体环境中形成的铁锰结壳或结核,具有明显的 Ce 正异常的特征,而成岩作用形成的铁锰结核以及热液铁锰沉积则具有明显的 Ce 负异常(Bau et al., 2014)。与天津蓟县地区高于庄组二段富锰层位具有一定度的 Ce 正异常(Fang et al., 2020)不同,ZK58-2 钻孔锰矿层样品的 Ce/Ce^* 在 0.97~1.02 之间,普遍不具有明显的 Ce 异常,并且其具有更低的 Y/Ho 比值(29.8)。对于秦家峪锰矿样品,难以简单地通过 Ce/Ce^*-Nd 或 $Ce/Ce^*-Y/Ho$ 判别图(Bau et al., 2014)来推断其形成类型及锰质来源。因此,有必要对锰质来源进行更加深入的探讨。

由于幔源锶和壳源锶的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值具有较大差异,海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值可示踪陆表风化以及相对重要的热液流体通量的长期变化(Richter et al., 1992)。根据 Banner(2004)的总结,地球形成时具有和古老陨石一样的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值,约为 0.699;以幔源火成岩为代表的上地幔 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值则沿着一条较缓的轨迹发展到了现代的约 0.703;风化作用将壳源锶带入水文循环,并使其通过地表水流入海洋。 ^{87}Rb 放射性衰变形成 ^{87}Sr ,导致壳源锶(0.7120)相对于幔源(0.7035)具有更高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。相对于幔源锶,秦家峪锰矿床初始 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值显然更高(平均值为 0.720180)。较高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值反映陆源输入的贡献,随着 Al_2O_3 含量的上升, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值却出现下降的趋势,说明在形成锰矿层的过程中有深部来源物质的输入(余文超等,2016)。若锰质全部来源于陆源风化产物,则 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 与 Al_2O_3 之间不应出现负相关关系,若存在深部来源物质的输入,则会导致沉积物 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值降低;由于样品中未见到火山碎屑物质,黔东松桃南华系大塘坡锰矿 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与 Al_2O_3 含量之间的负相关被认为反映了热液活动与陆源输入的混合(余文超等,2016)。与大塘坡式锰矿相似,秦家峪锰矿层 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值随着 Al_2O_3 含量上升而下降的趋势指示高于庄组二段沉积时期存在热液活动,与 Fe/Ti 、 $(Fe+Mn)/Ti$ 和 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 等指标(靳松等,2020)指示的结果一致。同时,相对于底板样品,锰矿层样品总稀土含量更低,与 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 含量均较低共同指示这一时期陆源物质的相对含量减少,进一步验证了燕辽坳拉槽裂谷盆地结构所指示的热液流体的贡献。

根据上述分析推断,在高于庄组二段初期,古海洋已经转变为氧化至次氧化的环境,此前还

原性海水中储存的陆源物质携带的锰质开始在古海洋氧化还原界面附近形成含锰沉积(Fang *et al.*, 2020),但由于高于庄组二段初期,古海洋海平面较浅,沉积物-水界面以上溶解的锰质浓度有限,可能会导致其未达到成矿品位。与此同时,热液系统不断向深部缺氧水体供给锰质(靳松等,2020)。高于庄组二段为海侵期(郭华等,2010),根据传统的锰泵成矿模式,盆地深水内的锰质会不断地向浅部迁移(余文超等,2020),导致高于庄组二段沉积的锰含量随着时间逐渐升高,最终形成秦家峪锰矿床。总而言之,秦家峪锰矿床的沉积主要受到裂谷盆地演化、古海洋氧化及海平面变化等因素的控制。

6 结论

(1) 秦家峪锰矿原生矿带赋存于蓟县系高于庄组二段下部含锰岩系中,含锰矿物以菱锰矿、钙菱锰矿、铁菱锰矿为主,含有少量锰的氧化物,碎屑矿物以钾长石和石英为主。

(2) 主量元素分析表明,秦家峪锰矿床具有较低的Fe/Mn比值,Mn与Al₂O₃含量之间呈现明显的负相关。微量元素含量相对于UCC大多亏损,只有Th、U表现为明显富集。稀土元素配分曲线较为平坦,不具有明显的Ce异常。锰矿层初始⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值介于0.713 383~0.725 378之间,与Al₂O₃含量呈负相关。

(3) Th/U比值及自生Th/U比值、Fe/Mn比值以及极低的Mo、V等氧化还原敏感元素含量指示秦家峪锰矿床沉积时期,古海洋主要为氧化-次氧化状态。

(4) 综合分析锶同位素、主量元素、稀土元素数据,结合前人研究成果认为,锰质来源于大陆风化和深部热液的双重输入,随着海平面及古海洋氧化还原界面的变化,深部热液输入的锰质不断向上迁移,最终形成极具工业价值的秦家峪锰矿床沉积。

致谢:成文中得到中国地质大学(武汉)杜远生教授的指导。感谢河北省地矿局博士后科研工作站、局战略性矿产资源研究专家团队和三稀矿产找矿与综合利用研究创新团队的支持,感谢局副总工程师韩玉丑。感谢审稿专家对本文提出的宝贵修改意见!

附表见本刊官网(<http://www.earth-science.net>)。

References

- Algeo, T.J., Tribouillard, N., 2009. Environmental Analysis of Palaeoceanographic Systems Based on Molybdenum-Uranium Covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4): 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>
- Banner, J. L., 2004. Radiogenic Isotopes: Systematics and Applications to Earth Surface Processes and Chemical Stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65(3–4): 141–194. [https://doi.org/10.1016/s0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/s0012-8252(03)00086-2)
- Bau, M., 1996. Controls on the Fractionation of Isovalent 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. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., et al., 2014. Discriminating between Different Genetic Types of Marine Ferro-Manganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium. *Chemical Geology*, 381: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
- Dong, Z.G., Zhang, L.C., Wang, C.L., et al., 2020. Progress and Problems in Understanding Sedimentary Manganese Carbonate Metallogenesis. *Mineral Deposits*, 39(2): 237–255 (in Chinese with English abstract).
- Du, Y.S., Zhou, Q., Yu, W.C., et al., 2015. Linking the Cryogenian Manganese Metallogenic Process in the Southeast Margin of Yangtze Block to Break-Up of Rodinia Supercontinent and Sturtian Glaciation. *Geological Science and Technology Information*, 34(6): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Du, Y.S., Zhou, Q., Zhang, L.C., et al., 2020. Major Geological Events and Large-Scale Sedimentary Mineralization (Generation of the Preface). *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 22(5): 807–811 (in Chinese with English abstract).
- Fang, H., Tang, D. J., Shi, X. Y., et al., 2020. Manganese-Rich Deposits in the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation (ca. 1.58 Ga), North China Platform: Genesis and Paleoenvironmental Implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 559: 109966. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109966>
- Guo, H., Du, Y.S., Huang, J.H., et al., 2010. Habitat Types and Palaeoenvironments of the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Pingquan, Hebei Province. *Journal of Palaeogeography*, 12(3): 269–280 (in Chinese with English abstract).
- Jin, S., Guo, H., Yu, W.C., et al., 2020. Evolution of Yanliao Aulacogen in the Paleo-Mesoproterozoic and Its Control on Manganese Deposit. *Journal of Palaeogeog-*

- raphy (Chinese Edition), 22(5): 841—854 (in Chinese with English abstract).
- Kusky, T., Li, J. H., Santosh, M., 2007. The Paleoproterozoic North Hebei Orogen: North China Craton's Collisional Suture with the Columbia Supercontinent. *Gondwana Research*, 12(1—2): 4—28. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2006.11.012>
- Li, H.K., Zhu, S.X., Xiang, Z.Q., et al., 2010. Zircon U-Pb Dating on Tuff Bed from Gaoyuzhuang Formation in Yanqing, Beijing: Further Constraints on the New Subdivision of the Mesoproterozoic Stratigraphy in the Northern North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 26(7): 2131—2140 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z.C., Zhou, Q., Yan, J.X., et al., 2019. Structure of Zunyi Rift Basin in Guizhou Province during the Permian and Its Controlling on Manganese Deposits. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 21(3): 517—526 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Q. R., Wei, H. H., Qu, Y. Q., et al., 2011. Stratigraphic and Sedimentary Records of the Rift to Drift Evolution of the Northern North China Craton at the Paleo- to Mesoproterozoic Transition. *Gondwana Research*, 20(1): 205—218. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.12.010>
- Ning, W. B., Wang, J. P., Xiao, D., et al., 2019. Electron Probe Microanalysis of Monazite and Its Applications to U-Th-Pb Dating of Geological Samples. *Journal of Earth Science*, 30(5): 952—963. <https://doi.org/10.1007/s12583-019-1020-8>
- Pan, J. G., Qu, Y. Q., Ma, R., et al., 2013. Sedimentary and Tectonic Evolution of the Meso - Neoproterozoic Strata in the Northern Margin of the North China Block. *Geological Journal of China Universities*, 19(1): 109—122 (in Chinese with English abstract).
- Poulton, S. W., Canfield, D. E., 2011. Ferruginous Conditions: A Dominant Feature of the Ocean through Earth's History. *Elements*, 7(2): 107—112. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.2.107>
- Qiao, X.F., Wang, Y.B., 2014. Discussions on the Lower Boundary Age of the Mesoproterozoic and Basin Tectonic Evolution of the Mesoproterozoic in North China Craton. *Acta Geologica Sinica*, 88(9): 1623—1637 (in Chinese with English abstract).
- Richter, F. M., Rowley, D. B., DePaolo, D. J., 1992. Sr Isotope Evolution of Seawater: The Role of Tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(1—2): 11—23. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(92\)90070-c](https://doi.org/10.1016/0012-821x(92)90070-c)
- Rogers, J. J. W., Santosh, M., 2009. Tectonics and Surface Effects of the Supercontinent Columbia. *Gondwana Research*, 15(3—4): 373—380. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.06.008>
- Roy, S., 2006. Sedimentary Manganese Metallogenesis in Response to the Evolution of the Earth System. *Earth-Science Reviews*, 77(4): 273—305. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.03.004>
- Shang, M. H., Tang, D. J., Shi, X. Y., et al., 2019. A Pulse of Oxygen Increase in the Early Mesoproterozoic Ocean at ca. 1.57—1.56 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115797. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115797>
- Tian, H., Zhang, J., Li, H.K., et al., 2015. Zircon LA-MC-ICPMS U - Pb Dating of Tuff from Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Jixian County of North China and Its Geological Significance. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(5): 647—658 (in Chinese with English abstract).
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1—2): 12—32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Vereshchagin, O. S., Perova, E. N., Brusnitsyn, A. I., et al., 2019. Ferro-Manganese Nodules from the Kara Sea: Mineralogy, Geochemistry and Genesis. *Ore Geology Reviews*, 106: 192—204. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.023>
- Wan, Y.S., Xie, H.Q., Dong, C.Y., et al., 2020. Timing of Tectonothermal Events in Archean Basement of the North China Craton. *Earth Science*, 45(9): 3119—3160 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. P., Li, X. W., Ning, W. B., et al., 2019a. Geology of a Neoarchean Suture: Evidence from the Zunhua Ophiolitic Mélange of the Eastern Hebei Province, North China Craton. *GSA Bulletin*, 131(11—12): 1943—1964. <https://doi.org/10.1130/b35138.1>
- Wang, P., Algeo, T. J., Zhou, Q., et al., 2019b. Large Accumulations of ³⁴S-Enriched Pyrite in a Low-Sulfate Marine Basin: The Sturtian Nanhua Basin, South China. *Precambrian Research*, 335: 105504. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105504>
- Wang, K.M., Luo, S.S., 2010. Geochemical Characteristics of Manganese-Bearing Sequences of Gaoyuzhuang Formation in the North Hebei Depression. *Mineral Resources and Geology*, 24(2): 187—192 (in Chinese with English abstract).
- Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 1996. Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction. *Science*, 272(5265): 1155—1158. <https://doi.org/10.1126/science.272.5265.1155>
- Xu, L.G., 2020. Sedimentary Manganese Formation and Its Link with Paleo-Oceanic Environment. *Mineral Deposits*, 39(6): 959—973 (in Chinese with English abstract).

- Yu, W. C., Algeo, T. J., Du, Y. S., et al., 2016a. Genesis of Cryogenian Datangpo Manganese Deposit: Hydrothermal Influence and Episodic Post-Glacial Ventilation of Nanhua Basin, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321–337. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.023>
- Yu, C. X., Virtasalo, J. J., Österholm, P., et al., 2016b. Manganese Accumulation and Solid-Phase Speciation in a 3.5 m Thick Mud Sequence from the Estuary of an Acidic and Mn-Rich Creek, Northern Baltic Sea. *Chemical Geology*, 437: 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.016>
- Yu, W.C., Du, Y.S., Zhou, Q., et al., 2016. Provenance of Nanhuan Datangpo Formation Manganese Mn Deposit in Songtao Area, East Guizhou Province: Evidence from Sr Isotope. *Earth Science*, 41(7): 1110–1120 (in Chinese with English abstract).
- Yu, W.C., Du, Y.S., Zhou, Q., et al., 2020. Coupling between Metallogenesis of the Cryogenian Datangpo-Type Manganese Deposit in South China and Major Geological Events. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 22(5): 855–871 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F.F., Yan, B., Guo, Y.L., et al., 2013. Precipitation Form of Manganese Ore Deposits in Gucheng, Hubei Province, and Its Paleoenvironment Implication. *Acta Geologica Sinica*, 87(2): 245–258 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, K., Zhu, X. K., Wood, R. A., et al., 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic Ocean and the Evolution of Complex Eukaryotes. *Nature Geoscience*, 11(5): 345–350. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0111-y>
- Zhang, X.L., Wu, C.L., Zhou, Q., et al., 2020. Multi-Scale 3D Modeling and Visualization of Super Large Manganese Ore Gathering Area in Guizhou China. *Earth Science*, 45(2): 634–644 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y., Anderson, R. F., van Geen, A., et al., 2000. Authigenic Molybdenum Formation in Marine Sediments: A Link to Pore Water Sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4165–4178. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(00\)00495-6](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(00)00495-6)
- Zhu, S.X., Zhu, M.Y., Knoll, A. H., et al., 2016. Decimetre-Scale Multicellular Eukaryotes from the 1.56-Billion-Year-Old Gaoyuzhuang Formation in North China. *Nature Communications*, 7: 11500. <https://doi.org/10.1038/ncomms11500>
- Zhu, X.K., Peng, Q.Y., Zhang, R.B., et al., 2013. Geological and Geochemical Characteristics of the Daotuo Super-Large Manganese Ore Deposit at Songtao County in Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1335–1348 (in Chinese with English abstract).
- 董志国, 张连昌, 王长乐, 等, 2020. 沉积碳酸锰矿床研究进展及有待深入探讨的若干问题. *矿床地质*, 39(2): 237–255.
- 杜远生, 周琦, 余文超, 等, 2015. Rodinia超大陆裂解、Sturtian冰期事件和扬子地块东南缘大规模锰成矿作用. *地质科技情报*, 34(6): 1–7.
- 杜远生, 周琦, 张连昌, 等, 2020. 重大地质事件与大规模沉积成矿作用(代序言). *古地理学报*, 22(5): 807–811.
- 郭华, 杜远生, 黄俊华, 等, 2010. 河北平泉中元古界高于庄组生境型及古环境. *古地理学报*, 12(3): 269–280.
- 靳松, 郭华, 余文超, 等, 2020. 燕辽坳拉槽古-中元古代裂谷盆地演化及其对锰矿沉积的控制作用. *古地理学报*, 22(5): 841–854.
- 李怀坤, 朱士兴, 相振群, 等, 2010. 北京延庆高于庄组凝灰岩的锆石U-Pb定年研究及其对华北北部中元古界划分方案的进一步约束. *岩石学报*, 26(7): 2131–2140.
- 刘志臣, 周琦, 颜佳新, 等, 2019. 二叠纪贵州遵义次级裂谷盆地结构及其对锰矿的控制作用. *古地理学报*, 21(3): 517–526.
- 潘建国, 曲永强, 马瑞, 等, 2013. 华北地块北缘中新元古界沉积构造演化. *高校地质学报*, 19(1): 109–122.
- 乔秀夫, 王彦斌, 2014. 华北克拉通中元古界底界年龄与盆地性质讨论. *地质学报*, 88(9): 1623–1637.
- 田辉, 张健, 李怀坤, 等, 2015. 蓟县中元古代高于庄组凝灰岩锆石LA-MC-ICPMS U-Pb定年及其地质意义. *地球学报*, 36(5): 647–658.
- 万渝生, 颜顽强, 董春艳, 等, 2020. 华北克拉通太古宙构造热事件时代及演化. *地球科学*, 45(9): 3119–3160.
- 汪凯明, 罗顺社, 2010. 冀北坳陷高于庄组含锰岩层地球化学特征. *矿产与地质*, 24(2): 187–192.
- 徐林刚, 2020. 沉积型锰矿床的形成及其与古海洋环境的协同演化. *矿床地质*, 39(6): 959–973.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 等, 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.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 等, 2020. 华南成冰纪“大塘坡式”锰矿沉积成矿作用与重大地质事件的耦合关系. *古地理学报*, 22(5): 855–871.
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 等, 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.
- 张夏林, 吴冲龙, 周琦, 等, 2020. 贵州超大型锰矿集区的多尺度三维地质建模. *地球科学*, 45(2): 634–644.
- 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. *地质学报*, 87(9): 1335–1348.