



广西东平地区碳酸锰矿床 Ga 含量高异常的发现及成因初探^{*}

李启来¹, 伊海生^{1, 2, *}, 吴驰华³, 赵香玲⁴, 夏国清¹

(1 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 2 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059; 3 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 4 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059)

摘 要 Ga 是一种典型的稀有分散元素, 主要产于铝土矿、闪锌矿及煤矿之中。最近, 在广西东平地区下三叠统北泗组碳酸锰矿床中发现 Ga 高异常含量, $\alpha(\text{Ga})$ 介于 $5.16 \times 10^{-6} \sim 82.80 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 33.76×10^{-6} , 达到了 Ga 工业品位标准。锰矿层和围岩中 $\alpha(\text{Ga})$ 平均分别为 46.40×10^{-6} 、 19.31×10^{-6} , 高于国内外已报道的大部分锰矿床。文中根据北泗组碳酸锰矿床地球化学特征, 揭示了该锰矿床为热水沉积, 同时, 结合现代大洋铁锰沉积有关 Ga 的最新报道, 提出北泗组碳酸锰矿床中 Ga 的赋存与含锰矿物密切相关, 其来源与海底热液活动有关。最后, 文中还利用 Mn/Fe-Ga、Co-Ga 关系图判别了古代铁锰沉积的成因类型。

关键词 地球化学; 北泗组; Ga 异常; 热水沉积; 成因探讨; 锰矿床; 广西

中图分类号: P618.74

文献标志码: A

Discovery of Ga with unusually high content in manganese carbonate deposits of Beisi Formation in Dongping area, Guangxi, and its genetic study

LI QiLai¹, YI HaiSheng^{1, 2, *}, WU ChiHua³, ZHAO XiangLing⁴ and XIA GuoQing¹

(1 Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2 State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploration, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4 College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract

Gallium(Ga) is a typical kind of dispersed element extracted from bauxite, sphalerite and coal. Recently, an unusually high content of Ga was discovered in manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area, Guangxi. The content of Ga is between 5.16×10^{-6} and 82.80×10^{-6} , and the average content is 33.76×10^{-6} , reaching the industrial grade of Ga. What's more, the average content of Ga in manganese ore beds and surrounding rocks is respectively 46.40×10^{-6} and 19.31×10^{-6} , higher than values in most reported manganese ore deposits both in China and abroad. Geochemistry suggests that the manganese carbonate deposits belong to hydrothermal sedimentary genesis. Combined with the latest report about Ga in ferromanganese deposits from the ocean, it is held that the occurrence of Ga was closely associated with manganese-bearing minerals and

^{*} 本文得到国家科技支撑计划专题项目(编号: 2011BAB04B10-2)资助

第一作者简介 李启来, 男, 1989年生, 博士研究生, 沉积学专业。Email: 673655892@qq.com

^{**} 通讯作者 伊海生, 男, 1959年生, 教授, 博士生导师, 主要从事沉积地质学研究。Email: yhs@cdut.edu.cn

收稿日期 2016-03-08; 改回日期 2016-10-30。张绮玲编辑。

the source of Ga was related to seafloor hydrothermal activity. Finally, the genetic types of manganese ore deposits were determined by Mn/Fe-Ga and Co-Ga logarithmic coordinate crossplots.

Key words: geochemistry, Beisi Formation, Ga anomaly, hydrothermal sediments, genetic study, manganese ore deposit, Guangxi

镓(Ga)是一种在民用和军事方面均得到广泛应用的战略金属,是电子工业不可缺少的关键性材料(Moskalyk 2003),由于需求量大,而产量甚少,已经成为一种国际短缺资源(涂光炽等 2004)。Ga 主要产于铝土矿、闪锌矿及煤矿之中(Christie et al., 2002 Zhao et al., 2009 Sverdrup et al., 2014),还未见有锰矿床中产 Ga 的报道。事实上,在古代锰矿床和现代大洋铁锰沉积中 Ga 也能够富集。例如,印度北部 Bonai-Keonjhar 锰矿床中, $w(Ga)$ 高达 412.00×10^{-6} (Mishra et al., 2006); 日本海 Medvedev 海底山铁锰结壳中 $w(Ga)$ 达到 874.00×10^{-6} (Mikhailik et al., 2011)。在“十二五”国家科技支撑计划项目执行期间,笔者在广西东平地区北泗组碳酸锰矿床中发现 Ga 的含量较高, $w(Ga)$ 介于 $5.16 \times 10^{-6} \sim 82.80 \times 10^{-6}$ 之间,平均为 33.76×10^{-6} 。本文报道了北泗组碳酸锰矿床中 Ga 含量高异常,结合现代大

洋铁锰沉积有关 Ga 的最新资料,讨论了北泗组碳酸锰矿床中 Ga 的赋存特征及物质来源,还指出了 Ga 在古代铁锰沉积成因判别中的应用,以期引起人们对富 Ga 锰矿床的关注。

1 地质背景

东平锰矿位于桂西南锰矿区东南部(图 1)。在晚古生代末,桂西地区进入裂谷拗陷期,早三叠世,裂隙带快速扩张,碳酸盐台地发生裂解破碎,形成了大面积的拗陷区,产生了以深水、半深水的台盆、台沟与浅水的条带状碳酸盐台地相间的古地理格局(刘腾飞, 1996)。中三叠世,火山活动活跃,东平地区百逢组底部发育有 1~2 层凝灰岩,晚期印支运动造成洋盆关闭,结束了本地区海相沉积的历史(杜树三等, 1994)。

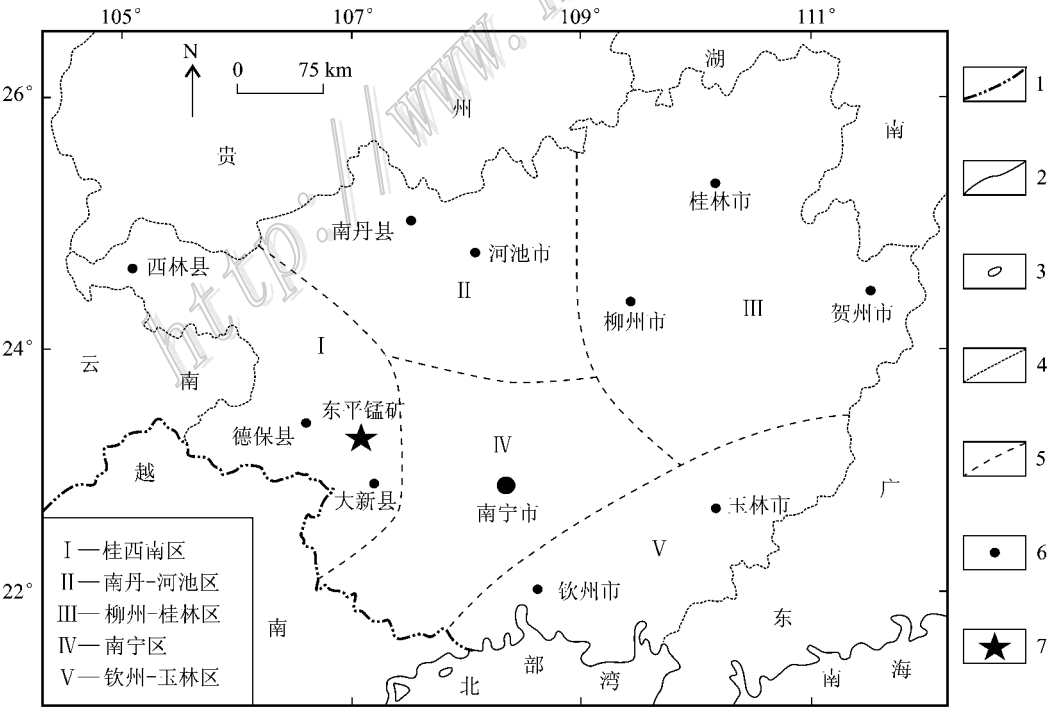


图 1 广西含锰地层分区示意图(据茹廷锵等,1992 修改)

1—国界线;2—海岸线;3—岛屿;4—省界线;5—含锰地层分区界线;6—地名;7—研究区位置

Fig. 1 Sketch map showing regionalization of manganese-bearing sequences in Guangxi(modified after Ru et al., 1992)

1—National boundaries;2—Coastline;3—Island;4—Provincial boundary;5—District boundaries of manganese-bearing Sequence;
6—Administrative place name;7—Location of the study area

区内地层以三叠系分布最广,石炭系和二叠系出露最全(李升福,1993),富锰层位为下三叠统北泗组、北泗组上覆百逢组、下伏马脚岭组(图2)。百逢组主要由泥质页岩、钙质砂岩、泥质灰岩及凝灰岩组成,马脚岭组主要由泥质灰岩、灰岩及角砾状或竹叶状灰岩组成(杜树三等,1994)。北泗组自下而上分为下、中、上3段(图2),下段为灰、灰黑色厚至薄层状含锰泥质硅质灰岩,微层构造发育,泥灰岩中产菊石化石,上部夹2~3层矿层,自下而上编号为X₁、X₂、X₃矿层,厚4~25 m;中段被称为下锰矿层,由4层灰色至深灰色碳酸锰矿层和3层含锰泥质硅质灰岩夹层组成,矿层氧化后形成棕黑色氧化锰矿层,是

矿区的主要工业锰矿层,自下而上编号为I、II、III、IV矿层,产菊石化石,厚8~25 m;上段为灰色至深灰色含锰泥质灰岩及泥质页岩,上部夹2层贫碳酸锰矿层(称上锰矿层),自下而上编号为IX₁、IX₂,下部夹4层贫碳酸锰矿层,自下而上编号为V、VI、VII、VIII,产腕足类、腹足类、海百合茎、菊石等化石,厚25~52 m(曾孟君,1991;李升福,1993;杜树三等,1994)。

2 样品与实验

共有15件样品采自东平地区锰矿钻探浅井,采集层位为下三叠统北泗组,其中锰矿层样品8件,围

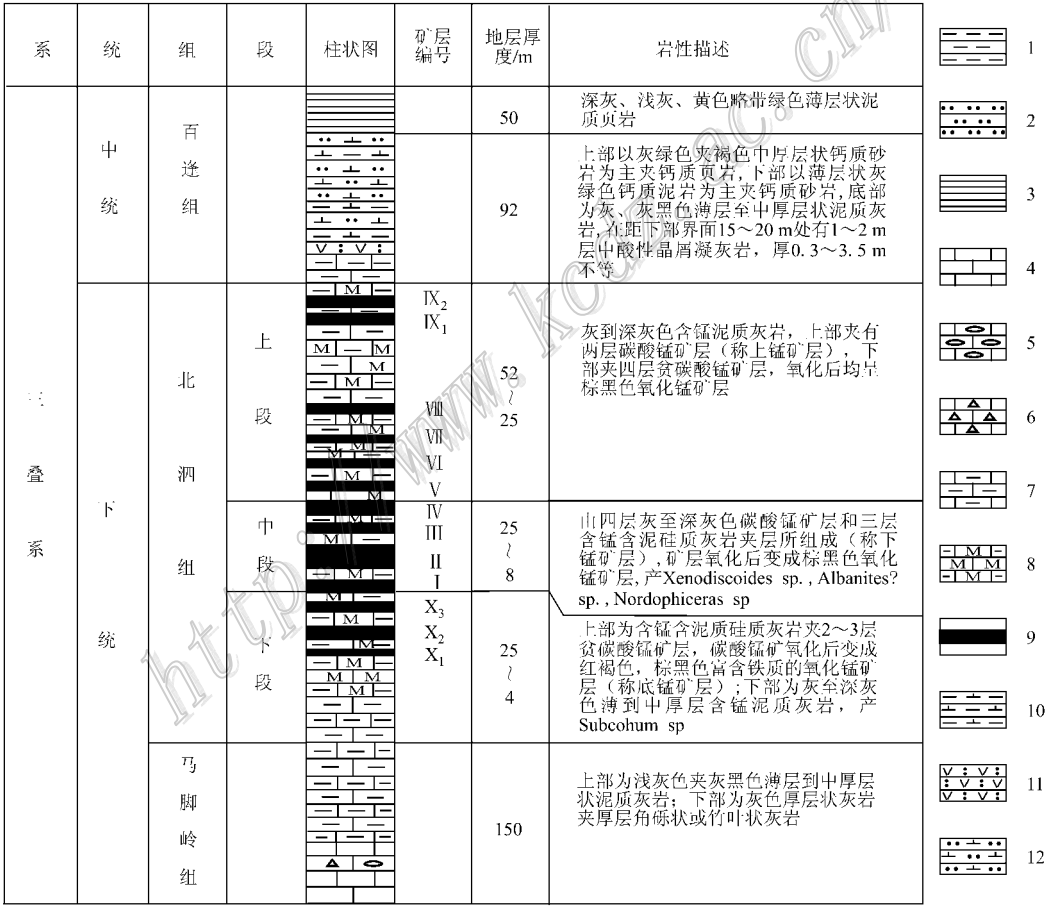


图2 东平锰矿区综合地层柱状图(据杜树三等,1994修改)

1—泥岩;2—砂岩;3—页岩;4—灰岩;5—竹叶状灰岩;6—角砾状灰岩;7—泥质灰岩;8—含锰泥质灰岩;9—锰矿层;10—钙质泥岩;
11—凝灰岩;12—钙质砂岩

Fig. 2 Comprehensive stratigraphic column of manganese-bearing rock assemblages in Dongping area(modified after Du et al., 1994)

1—Mudstone; 2—Sandstone; 3—Shale; 4—Limestone; 5—Edgewise conglomerate; 6—Brecciated limestone; 7—Argillaceous limestone;
8—Manganese-bearing argillaceous limestone; 9—Manganese mineralization beds; 10—Calcareous mudstone; 11—Tuff;
12—Calcareous sandstone

岩样品 7 件。对采集的样品进行了常量元素和微量元素分析,均由核工业北京地质研究院完成。常量元素采用加拿大 PerkinElmer 公司制造,型号为 5300DV 型的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析,微量元素采用德国 Thermo Scientific 公司制造,型号为 ELEMENT XR 的电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS)分析。样品的具体制备方法和分析流程见相关文献(Liang et al. 2000 ;Rezic et al. 2007 ;中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2010a 2010b)。实验结果见表 1。

3 讨 论

3.1 地球化学特征

常量元素中 ,Al、Mn、Fe、K 等元素的平均质量分数分别为 3.71%、3.24%、2.30%、1.40% ,与世界大洋热水铁锰结壳均值(Anikeeva et al. 2002)相比 ,Al 含量略高 ,Mn、Fe 含量十分低 ,K 含量与之相当 (图 3)。

微量元素中 , μe (Sr)最高 ,平均为 822.13×10^{-6} ,

表 1 东平地区北泗组碳酸锰矿床元素含量数据
Table 1 Element content of manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area

组分	锰矿层								围岩								世界大洋 热水铁锰 结壳*
	1102 w103	1102 w104	1102 w105	1102 w110	1102 w112	0302 w104	0302 w105	0302 w106	0302 w103	1102 w101	1102 w102	1102 w106	1102 w109	1102 w111	1102 w113		
	B	B	D	D	D	B	B	B	A	C	C	A	A	A	A		
μ(B)%																	
Al	4.8	6.1	1.1	4.69	4.04	3.58	7.18	2.31	3.22	4.17	4.11	2.94	4.95	0.924	1.58	2.64	
Mn	4.65	7.03	4.91	3.45	9.01	8.58	0.47	0.10	0.25	0.19	3.93	0.39	3.25	2.27	0.13	12.89	
Fe	2.68	2.74	1.22	2.51	2.77	4.74	3.73	1.29	1.60	2.06	2.51	1.73	2.73	1.11	1.09	8.23	
K	2.14	2.94	0.512	1.73	1.75	0.912	2.38	0.681	1.1	1.53	1.81	1.03	1.78	0.239	0.521	1.6	
μ(B)10 ⁻⁶																	
Li	20.3	24.8	4.51	32.8	24.2	42.7	45.9	12.7	16.6	23.3	20.5	18.8	34	6.14	12.1	800	
Be	2.01	2.69	1.08	1.44	2.64	3.05	2.63	0.83	1.06	1.29	1.49	0.972	1.62	0.445	0.803	2.4	
Sc	8.05	11.6	2.82	10	8.32	8.18	17	6.93	7.02	9.14	7.73	7.05	10.6	2.71	4.97	11.5	
V	67.8	108	25	82.9	68.5	85.1	92.2	43.7	57.2	54.6	60.3	40.8	90.2	21.4	31	400	
Cr	44.8	58.2	14.3	53.8	39.3	35.6	70.8	28.8	120	74.7	37.9	57.9	49.2	10.1	16.1	100	
Co	21.2	62.2	10.1	26.2	79.5	48.2	23.9	7	7.06	6.66	14.5	7.17	35.9	8.36	8.15	700	
Ni	60.6	92.1	28.5	65.7	90	62	40.2	29.8	20.7	16.8	54.2	18.9	75.1	29.1	32	2000	
Cu	42.8	77.3	15.2	49.6	28.5	26.4	78.5	22.3	40.8	45.3	41.7	36.5	56.5	11	10.8	800	
Zn	130	163	38.1	83.7	71.6	111	113	32.7	43.7	88.2	116	46.2	121	17.4	21.6	500	
Ga	41.7	60.4	44.6	36.4	76.4	82.8	21.7	7.2	9.98	11.3	39.4	11	37.8	20.5	5.16	11.7	
Rb	98.7	155	29.9	102	100	56.2	133	39.2	68.6	90.1	102	62.7	105	13.1	30.3	23.6	
Sr	423	422	1094	1095	652	751	706	1395	376	195	508	412	1125	1596	1582	800	
Y	18.3	19.2	7.16	20	16.4	16.6	30.9	26.4	16.6	19.1	17.2	16.3	23.8	22.8	10.9	121	
Mo	4.86	1.73	0.31	0.587	0.09	0.254	0.874	0.521	1.83	0.686	1.52	0.845	0.553	0.179	0.21	400	
Cd	0.222	0.088	0.176	0.284	0.115	0.148	0.279	0.211	0.178	0.278	0.236	0.129	0.211	0.014	0.122	6.9	
Sb	1.63	0.765	0.296	1.16	0.456	0.255	14.1	3.11	0.948	0.573	0.921	0.929	1.15	0.983	1.43	17	
Cs	6.59	9.67	1.99	6.67	6.28	4.07	11.9	2.75	5.66	6.56	5.97	4.19	7.53	2.95	2.05	4.8	
Ba	321	501	96.9	374	361	253	545	149	214	279	294	203	398	55.8	123	1200	
W	2.32	3.82	1.25	5.67	4.53	6.81	7.55	0.934	5.33	3.29	2.84	2.68	5.14	1.36	0.566	100	
Tl	0.445	0.897	0.135	0.575	0.614	0.313	0.752	0.23	0.355	0.449	0.561	0.376	0.586	0.111	0.195	29.4	
Pb	36	56.9	11.6	27.4	36.2	9.82	67.6	9.89	20.4	20.2	34.6	19.4	33.7	11.3	7.84	500	
Bi	0.418	0.496	0.09	0.506	0.541	0.052	0.953	0.149	0.334	0.34	0.363	0.325	0.281	0.102	0.214	10.2	
Th	8.26	10.5	1.96	8.83	6.44	5.89	16.3	4.87	7.26	8.57	7.73	7.23	8.45	1.81	2.96	11	
U	2.94	2.17	1.38	2.46	1.45	1.14	4.38	3.34	1.68	2.49	1.7	1.97	2.81	3.43	2.77	5.6	
Nb	6.96	10.7	2.18	9.2	7.46	7.04	15.1	5.23	7.31	8.27	6.99	6.72	8.81	1.6	3.05	54	
Zr	80.1	97.9	16.7	90.5	68.1	61.8	200	62.9	79.8	90.2	71.3	72.5	82.4	17.7	31	400	
Hf	2.72	2.97	0.486	2.35	2.35	1.95	6.59	1.86	2.1	2.4	2.17	2.25	2.49	0.492	0.958	8.6	

注：* 为世界大洋热水铁锰结壳均值,数据引自 Anikeeva 等(2002);岩性：A—硅质泥灰岩,B—含锰硅质泥灰岩,C—硅质泥岩,D—碳酸锰矿。

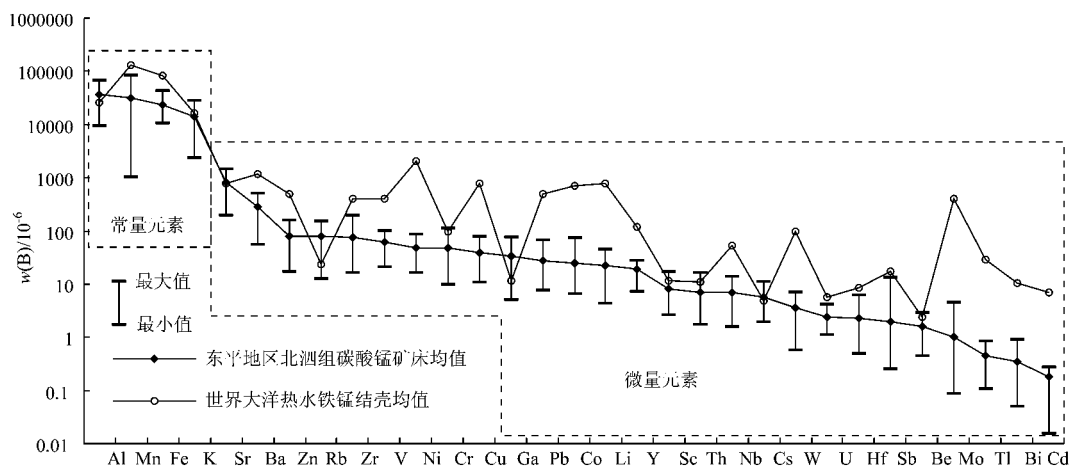


图 3 东平地区北泗组碳酸锰矿床和世界大洋热水铁锰结壳(Anikeeva et al., 2002)元素含量分布图

Fig. 3 Distribution of element content of manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area and hydrothermal crusts of the World's oceans (after Anikeeva et al., 2002)

其次是 $w(\text{Ba})$, 平均为 277.85×10^{-6} , Zn 、 Rb 、 Zr 、 V 平均质量分数介于 $50.00 \times 10^{-6} \sim 100.00 \times 10^{-6}$, Ni 、 Cr 、 Cu 、 Ga 、 Pb 、 Co 、 Li 、 Y 质量分数介于 $10.00 \times 10^{-6} \sim 50.00 \times 10^{-6}$, Sc 、 Th 、 Nb 、 Cs 、 W 、 U 、 Hf 、 Sb 、 Be 、 Mo 质量分数介于 $1.00 \times 10^{-6} \sim 10.00 \times 10^{-6}$, 余下的 Tl 、 Bi 、 Cd 含量低, 质量分数均小于 0.50×10^{-6} 。与世界大洋热水铁锰结壳均值(Anikeeva et al., 2002)相比, Ba 、 Zn 、 Zr 、 V 、 Ni 、 Cu 、 Pb 、 Co 、 Li 、 Y 、 Nb 、 W 、 U 、 Hf 、 Sb 、 Mo 、 Tl 、 Bi 、 Cd 等元素含量最大值均低于世界大洋热水铁锰结壳均值, Sr 、 Sc 、 Th 、 Cs 、 Be 等元素含量均值与之相当, 而 Rb 、 Ga 等元素含量均值较高, Cr 含量较低(图 3)。

热水沉积通常比正常远洋沉积更为富集 Ni 、 Co 、 Cu 等微量元素, 但水成沉积在其极强的清扫作用下, 其微量元素含量比热水沉积高出一个数量级以上(Crerar et al., 1980)。因此, 常利用 $\text{Fe-Mn}(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \times 10$ 三角图解(图 4)来识别不同成因的沉积物(Bonatti, 1975; Crerar et al., 1982)。东平地区北泗组碳酸锰矿床样品均落入热水沉积区, 其中围岩以靠近 Fe 端员为主, 锰矿层以靠近 Mn 端员为主。同时, 热水沉积还常以富集 Hg 、 As 、 Sb 、 Zn 等微量元素为特征, 而相对亏损 Co 、 Ni 、 Cu 等微量元素, 在 $\text{Co}/\text{Zn}(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})$ 相关图(图 5)中, 热水沉积区内越靠近坐标原点越能够反映沉积物的热水来源性质(Toth, 1980)。北泗组碳酸锰矿床样品除 1 件落在判别区外, 余下 14 件都落入热水沉积区, 且靠近坐标原点。另外, 样品 Co/Ni 比值均小于 0.89, 而

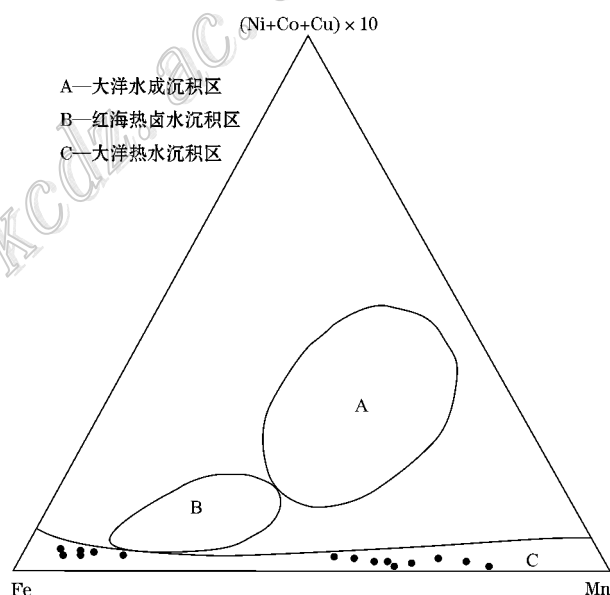


图 4 东平地区北泗组碳酸锰矿床 $\text{Fe-Mn}(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \times 10$ 三角图解(底图据 Crerar et al., 1982 修改)

Fig. 4 Triangular diagram of $\text{Fe-Mn}(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \times 10$ for manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area (base map modified after Crerar et al., 1982)

Co/Ni 比值小于 1 是热水沉积的标志(杨瑞东等, 2010)。分析表明, 东平地区北泗组碳酸锰矿床为热水沉积。

3.2 Ga 的含量特征

东平地区北泗组碳酸锰矿床样品 $w(\text{Ga})$ 介于 $5.16 \times 10^{-6} \sim 82.80 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 33.76×10^{-6} , 其中锰矿层 $w(\text{Ga})$ 平均值为 46.40×10^{-6} , 围

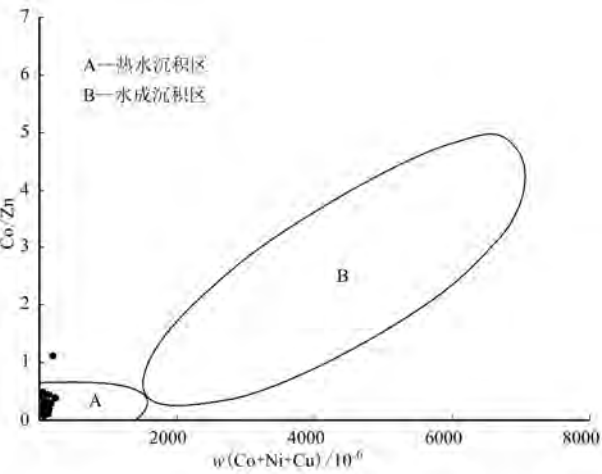


图 5 东平地区北泗组碳酸锰矿床 Co/Zn-(Co + Ni + Cu) 相关图(底图据 Toth, 1980 修改)

Fig. 5 Correlation diagram of Co/Zn-(Co + Ni + Cu) for manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area(base map modified after Toth, 1980)

岩 $w(\text{Ga})$ 平均为 19.31×10^{-6} (表 1; 图 6: 28、29)。一般来说, 沉积岩中 $w(\text{Ga})$ 不会超过其克拉克值 19.00×10^{-6} (Dubinin et al., 2008)。例如, 页岩、砂

岩、碳酸盐岩中的 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 19.00×10^{-6} 、 12.00×10^{-6} 、 4.00×10^{-6} (陈骏等, 2004) (图 6: 1、3、4)。此外, 世界大洋热水铁锰结壳中 $w(\text{Ga})$ 平均值为 11.70×10^{-6} (Anikeeva et al., 2002) (图 6: 2)。数据显示, 东平地区北泗组碳酸锰矿床中 Ga 的含量具有高异常特征。

目前, 国内锰矿床中有关 Ga 含量的数据主要有: 贵州从江高增大塘坡组锰矿床中块状锰矿、氧化锰矿、纹层状锰矿和含锰泥岩, $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 18.70×10^{-6} 、 15.90×10^{-6} 、 6.56×10^{-6} 、 18.80×10^{-6} (杨瑞东等, 2010) (图 6: 7、10~12); 贵州水城茅口组锰矿床中 $w(\text{Ga})$ 介于 $3.77 \times 10^{-6} \sim 80.30 \times 10^{-6}$, 平均值为 13.87×10^{-6} , 其中锰矿层和围岩 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 14.92×10^{-6} 和 10.93×10^{-6} (杨瑞东等, 2009) (图 6: 8、9); 贵州遵义锰矿“白泥塘层”硅质岩中 $w(\text{Ga})$ 介于 $0.23 \times 10^{-6} \sim 11.10 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 3.31×10^{-6} (刘志臣等, 2013) (图 6: 5); 广西下雷地区五指山组锰矿床中 $w(\text{Ga})$ 介于 $1.71 \times 10^{-6} \sim 56.40 \times 10^{-6}$, 平均值为 15.56×10^{-6} , 其中锰矿层和围岩 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 $22.96 \times$

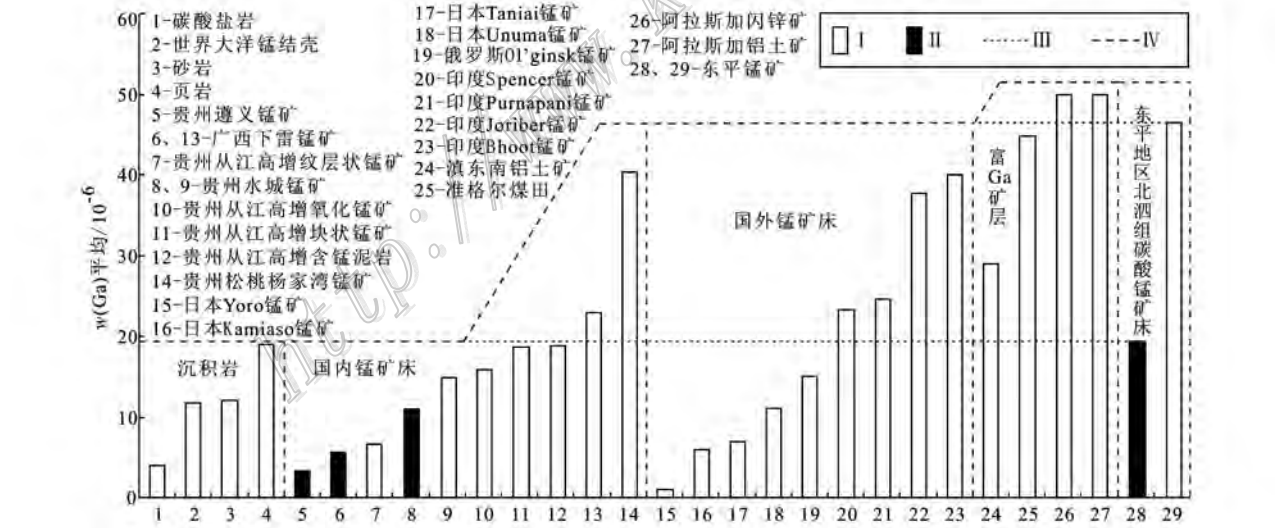


图 6 沉积岩 (Anikeeva et al., 2002; 陈骏等, 2004)、国内锰矿床 (杨瑞东等, 2009; 2010; 刘志臣等, 2013; 张超, 2013; 何志威等, 2013)、国外锰矿床 (Sugisaki et al., 1991; Kazachenko et al., 2006; Mishra et al., 2006)、富 Ga 矿层 (Fechner, 1985; Zhao et al., 2009; 王行军等, 2015) 及东平地区北泗组碳酸锰矿床中 Ga 含量分布图

I—沉积岩或矿层; II—围岩; III—东平地区北泗组碳酸锰矿 Ga 含量均值等值线; IV—数据分类界线

Fig. 6 Distribution of content of Ga in sedimentary rock (after Anikeeva et al., 2002; Chen et al., 2004), manganese ore deposits in China (after Yang et al., 2009; 2010; Liu et al., 2013; Zhang, 2013; He et al., 2013) and abroad (after Sugisaki et al., 1991; Kazachenko et al., 2006; Mishra et al., 2006), gallium-rich ore beds (after Fechner, 1985; Zhao et al., 2009; Wang et al., 2015) and manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area

I—Sedimentary rock or ore bed; II—Surrounding rock; III—Contour lines of the average content of Ga in manganese carbonate deposits of the Beisi Formation in Dongping area; IV—Classification boundaries of data

10^{-6} 、 5.69×10^{-6} (张超, 2013) (图 6: 6, 13); 贵州松桃杨家湾锰矿层中 $w(\text{Ga})$ 平均值为 40.27×10^{-6} (何志威等, 2013) (图 6: 14)。与这些资料相比 (图 6), 北泗组碳酸锰矿床围岩中 Ga 含量高于国内大部分锰矿层中 Ga 含量, 而锰矿层中 Ga 含量相对为最高。

另外, 日本 Kamiaso、Unuma、Taniai 和 Yoro 等锰矿层中 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 6.00×10^{-6} 、 11.00×10^{-6} 、 7.00×10^{-6} 和 1.00×10^{-6} (Sugisaki et al., 1991) (图 6: 15~18); 印度奥里萨邦北部 Bhoot、Purnapani、Spencer 和 Joriber 等锰矿层中 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 40.00×10^{-6} 、 24.68×10^{-6} 、 23.24×10^{-6} 和 37.62×10^{-6} (Mishra et al., 2006) (图 6: 20~23); 俄罗斯锡霍特山脉南部 Ol'ginsk 矿区锰矿层中 $w(\text{Ga})$ 介于 $1.54 \times 10^{-6} \sim 69.79 \times 10^{-6}$, 平均值为 14.97×10^{-6} (Kazachenko et al., 2006) (图 6: 19)。与上述资料相比 (图 6), 北泗组碳酸锰矿床围岩中 Ga 含量高于日本和俄罗斯锰矿层中 Ga 含量, 而锰矿层中 Ga 含量相对为最高。

迄今为止, 尚无发现 Ga 的独立矿床 (Zhao et al., 2009), Ga 主要产于铝土矿、闪锌矿和煤矿之中 (Christie et al., 2002; Zhao et al., 2009; Sverdrup et al., 2014)。部分铝土矿、闪锌矿和煤矿矿层中 Ga 含量与北泗组碳酸锰矿床矿层中 Ga 含量相当, 甚至比之小 (图 6)。例如, 产有超大型 Ga 矿床的内蒙古准格尔煤田黑岱沟矿区 6 煤矿, 其 $w(\text{Ga})$ 平均值为 44.80×10^{-6} (Zhao et al., 2009) (图 6: 25); 美国阿拉斯加闪锌矿和铝土矿中 $w(\text{Ga})$ 平均值皆为 50.00×10^{-6} (Fechner, 1985) (图 6: 26, 27); 滇东南地区铝土矿中 $w(\text{Ga})$ 平均值为 28.86×10^{-6} (王行军等, 2015) (图 6: 24)。铝土矿、闪锌矿和煤矿中 Ga 的最低工业品位 $w(\text{Ga})$ 分别为 20.00×10^{-6} 、 100.00×10^{-6} 和 30.00×10^{-6} (邵厥年等, 2010), 但目前, 尚无锰矿中 Ga 的最低工业品位要求。参照煤中 Ga 的工业品位要求, 则 15 件北泗组碳酸锰矿床样品中, 有 8 件样品的 $w(\text{Ga}) > 30.00 \times 10^{-6}$, 占 53.33%, 其中锰矿层和围岩样品中分别有 75.00% 和 28.57% 的样品 Ga 含量达到工业品位要求。因此, 以 Ga 含量来看, 东平地区北泗组碳酸锰矿床具有成为 Ga 矿床的可能, 但其商业价值有待进一步研究。

此外, 东平地区北泗组碳酸锰矿床上覆百逢组底部地层 $w(\text{Ga})$ 平均值为 12.73×10^{-6} , 下伏马脚岭组顶部地层 $w(\text{Ga})$ 平均值为 12.64×10^{-6} (伊海生等, 2015), 明显低于北泗组锰矿床中的 $w(\text{Ga})$ 平

均值 33.76×10^{-6} 。因此, 在区域上, 高含量的 Ga 可以作为寻找类似东平碳酸锰矿床的一个地球化学标志。

3.3 Ga 的赋存特征

在自然界, Ga 除了作为硫镓铜矿 (CuGaS_2) 的主要成分外, 还常以微量组分赋存于铝硅酸盐矿物之中, 主要是铝土矿、闪锌矿、黄铁矿、磁铁矿、煤矿以及一些黏土矿物 (Christie et al., 2002)。因此, 通常情况下, Ga 与铝硅酸盐关系密切, 表现为 Ga 与 Al 呈较好的正相关性 (图 7a, b)。例如, 贵州水城茅口组锰矿床 $w(\text{Ga})$ 平均值为 13.87×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数为 0.83, 与 Mn 的相关系数仅为 -0.12 (杨瑞东等, 2009)。现代大洋岛弧铁锰沉积多属此类。例如, 鄂霍次克海 Kuril 岛弧铁锰结壳 Ga 平均含量为 22.10×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数为 0.86, 与 Mn 的相关系数为 -0.19 (Baturin et al., 2012); 西太平洋过渡带岛弧铁锰结壳 $w(\text{Ga})$ 平均值为 10.56×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数为 0.79, 与 Mn 的相关系数为 -0.50 (Anikeeva et al., 2008); 西太平洋岛弧铁锰结壳的 $w(\text{Ga})$ 平均值为 12.97×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数高达 0.91, 与 Mn 的相关系数为 -0.56 (Dubinin et al., 2008)。受海洋生物富 Ga 作用 (Bull, 1991; Colwell, 1997) 的影响, 现代大洋铁锰沉积也有此现象。例如, 近赤道东太平洋生物高产带沉积物中铁锰结核 $w(\text{Ga})$ 平均值为 86.09×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数为 0.98, 而 Ga 与 Mn 的相关系数为 -0.88 (Dubinin et al., 2006)。

与上述铁锰沉积不同, 东平地区北泗组碳酸锰矿床中 Ga 与 Al 的相关系数仅为 0.28, 与 Mn 的相关系数却高达 0.99 (图 7a, b)。最近, 在白令海中也有类似的发现。白令海热水铁锰结壳中 Ga 平均含量为 37.59×10^{-6} , Ga 与 Al 的相关系数为 -0.68, 与 Mn 的相关系数高达 0.98 (Baturin et al., 2010)。关于 Ga 在这类铁锰结壳中的赋存情况, 有学者进行了初步研究。Koschinsky 等 (2003) 首先研究了亚热带西太平洋和大西洋水成和热水铁锰结壳, 发现水成和热液铁锰结壳中分别有 90.47% 和 95.85% 的 Ga 赋存在锰氧化物之中, 二者 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 19.10×10^{-6} 、 12.87×10^{-6} 。Mikhailik 等 (2015) 研究了日本海 Belyaevsky 海底山热水铁锰结壳, 结果显示 79.40% 的 Ga 赋存在锰氧化物之中, $w(\text{Ga})$ 平均值为 19.10×10^{-6} 。由此看来, 东平地区北泗组碳酸锰矿床中 Ga 的赋存与含锰矿物密切相关。

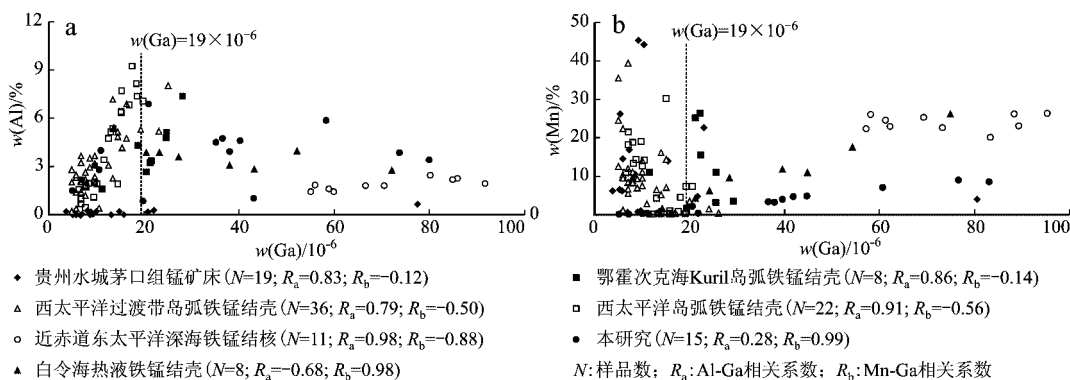


图7 古代锰矿床(杨瑞东等, 2009; 本研究)和现代大洋铁锰沉积(Dubinin et al., 2006, 2008; Anikeeva et al., 2008; Baturin et al., 2010, 2012) Al-Ga (a) \ Mn-Ga (b) 交会图
图中虚线为Ga的克拉克值 19.00×10^{-6} (Dubinin et al., 2008)

fig. 7 Cross plots of Al-Ga (a) and Mn-Ga (b) for manganese ore deposits (after Yang et al., 2009; this study) and ferromanganese deposits from the ocean (after Dubinin et al., 2006, 2008; Anikeeva et al., 2008; Baturin et al., 2010, 2012)

The dotted line in the diagram shows the clark value of Ga, 19.00×10^{-6} (after Dubinin et al., 2008)

3.4 Ga的物质来源

对于现代大洋富Ga铁锰沉积中Ga的物质来源,主要有3个方面:一是陆源富Ga的火山灰,二是富Ga的海底热液活动,三是富Ga的海洋生物。

Zn/Co比值是判别沉积环境最为有效的指标之一(Sugisaki et al., 1991),东平地区北泗组碳酸锰矿床样品Zn/Co平均值为4.69,与边缘海(日本海)铁锰沉积物中Zn/Co值(Kinoshita et al., 1981)相当。Mikhailik等(2015)认为日本海Belyaevsky海底山铁锰结壳中Ga主要来源于富Ga的长白山火山灰,而北泗组凝灰岩中 $w(\text{Ga})$ 平均值为 16.50×10^{-6} (伊海生等, 2015),与正常火成岩均值(刘英俊等, 1984)相当,异常不明显,而与北泗组碳酸锰矿床中 $w(\text{Ga})$ 平均值 33.76×10^{-6} 相差较大。另外,因构造、岩浆热液、风化淋滤和地下水活动等作用富集形成的Ga常与Al呈较好的正相关性(翟秀静等, 2010; 陈阳等, 2013; 张勇等, 2014),而北泗组碳酸锰矿床中Ga与Al相关性差,相关系数为0.28。这意味着东平地区北泗组碳酸锰矿床中Ga来源于凝灰岩的可能性不大。

海底热液活动产物包括热液流体、热液硫化物、喷口生物、热液柱、热液蚀变岩石、含金属沉积物和自然元素等(曾志刚, 2011)。目前已有的诸多报道(Krupp et al., 1987; 1990; Glasby et al., 1997; Benézeth et al., 1997; Metz et al., 2000; Baturin et al., 2011)显示,海底热液流体富含Ga。同时,海底热液硫化物中也有高含量Ga的报道(Iizasa et al.,

1999; Lein et al., 2003; Noguchi et al., 2007)。例如,在冲绳海槽和菲律宾海Suiyo海底山热液硫化物中, $w(\text{Ga})$ 分别高达 3700.00×10^{-6} 和 1440.00×10^{-6} (Noguchi et al., 2007)。另外,Bul(1991)和Colwell(1997)认为海洋生物亦能够富集Ga。据东平地区锰矿钻孔资料分析,北泗组地层及矿层厚度呈带状延伸,明显受线性构造控制,反映出北泗组碳酸锰矿床沿同生断裂带展布,沉积时期海底热液活动活跃(杜树三等, 1994; 李升福等, 2009; 伊海生等, 2015; 谢华, 2015)。同时,有机地球化学分析也表明北泗组碳酸锰矿床中有机质主要来源于热液喷口微生物群落(伊海生等, 2015)。据此推断,东平地区北泗组碳酸锰矿床中Ga的来源与海底热液活动有关。

3.5 Ga的判别意义

根据矿物学和地球化学特征,通常将世界大洋铁锰沉积分为3大类:水成铁锰沉积、热水铁锰沉积以及介于二者之间的混合铁锰沉积(Baturin et al., 2012)。Mn/Fe比值是判别铁锰沉积类型的有效指标之一(Elderfield et al., 1981; 鲍根德, 1991a; 1991b; Hein et al., 2000; Yao et al., 2014)。Dubinin等(2008)发现,Mn/Fe值随着远离热水喷口而增大,即整体上热水铁锰沉积Mn/Fe值小于水成铁锰沉积。这一观点被现代大洋铁锰沉积数据所证实(图8a)。此外,与正常海洋沉积相比,热水铁锰沉积通常较为富集Ni、Co、Cu等微量元素,其中以Co最为典型,而由于强烈清扫作用的存在,使得水成铁锰沉积中这些微量元素的含量远高于热水铁锰沉积中

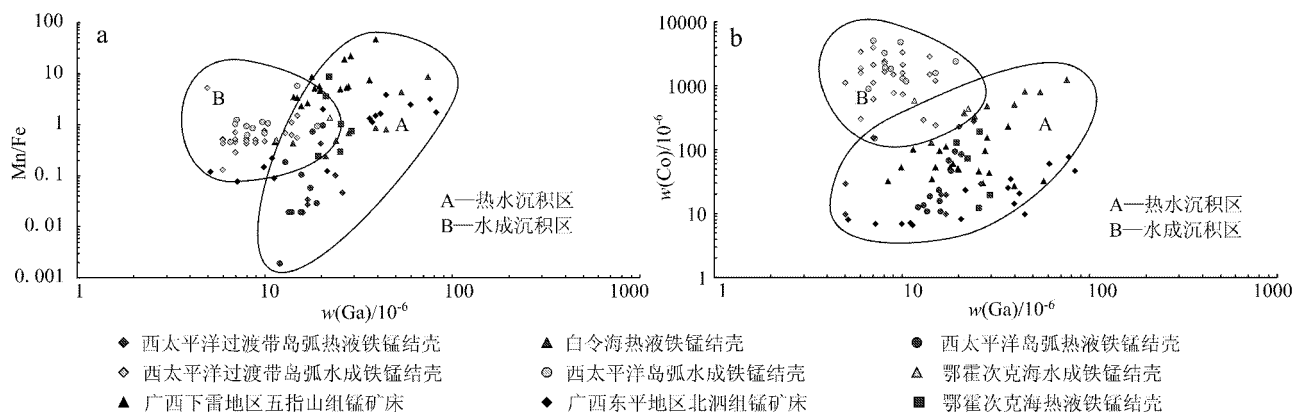


图 8 现代大洋铁锰沉积(Anikeeva et al. 2008 ;Dubinin et al. 2008 ;Baturin et al. 2010 ;2012)及古代锰矿床(张超 2013 ; 本研究)Mn/Fe-Ga (a) \ Co-Ga (b) 对数坐标交会图

红色—现代大洋热水铁锰沉积;蓝色—现代大洋水成铁锰沉积;黑色—古代锰矿床

Fig. 8 Logarithmic coordinate cross plot of Mn/Fe-Ga (a) and Co-Ga (b) for ferromanganese deposits from the ocean (after Anikeeva et al. ,2008 ;Dubinin et al. ,2008 ;Baturin et al. ,2010 ;2012) and manganese ore deposits (after Zhang ,2013 ; this study)

Red—Hydrothermal ferromanganese deposits from the ocean ;Blue—Hydrogenic ferromanganese deposits from the ocean ;Black—Manganese ore deposit

的含量(Bonatti,1975 ;Crerar et al. ,1980)(图 8b)。基于此,常利用 Co 参与判别铁锰沉积的成因类型(Bonatti,1975 ;Sugisaki et al. ,1991 ;Usui et al. ,1997)。

笔者收集了现代大洋铁锰沉积中有关 Ga 的数据(Anikeeva et al. ,2008 ;Dubinin et al. ,2008 ;Baturin et al. 2010 ;2012),发现热水铁锰沉积中 Ga 含量整体上高于水成铁锰沉积(Glasby et al. ,1997)与 Mn/Fe 值、Co 含量变化相反。于是分别将 Mn/Fe-Ga、Co-Ga 数据投影在对数坐标交会图(图 8)中,结果显示热水铁锰沉积与水成铁锰沉积集中分布在 2 个区域,两者之间有小部分重叠区域。将东平地区北泗组碳酸锰矿床和下雷地区五指山组锰矿床(张超 2013)的数据投在交会图上,发现数据点基本都投在热水沉积区内,为热水沉积成因,与前人分析结论(曾友寅,1991 ;李毅,2007 ;秦元奎等,2010 ;欧莉华 2013 ;杨威等,2015 ;谢华,2015)一致。据此推断,Mn/Fe-Ga、Co-Ga 对数坐标交会图能够用于判别古代铁锰沉积的成因类型。

4 结 论

(1)首次报道了东平地区北泗组碳酸锰矿床 Ga 含量高异常。下三叠统北泗组碳酸锰矿床中 $w(\text{Ga})$

为 $5.16 \times 10^{-6} \sim 82.80 \times 10^{-6}$,平均值为 33.76×10^{-6} ,锰矿层和围岩中 $w(\text{Ga})$ 平均值分别为 46.40×10^{-6} 、 19.31×10^{-6} ,高于国内外大部分已报道的锰矿床 Ga 含量,具有成为 Ga 矿床的潜力。高含量的 Ga 可作为寻找类似东平碳酸锰矿床的地球化学标志。

(2)东平地区北泗组碳酸锰矿床地球化学特征显示,相对于世界大洋热水铁锰结壳元素含量均值,其明显富集 Rb、Ga 等元素,Al、K、Sr、Sc、Th、Cs、Be 等元素含量均值与之相当; $\text{Fe-Mn}(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \times 10$ 三角图解、 $\text{Co/Zn}(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})$ 相关图以及 Co/Ni 值表明北泗组碳酸锰矿床为热水沉积。

(3)通常,Ga 与铝硅酸盐关系密切,而东平地区下三叠统北泗组碳酸锰矿床中 Ga 与 Al 的相关系数仅为 0.28,与 Mn 的相关系数高达 0.99。结合现代大洋铁锰沉积有关 Ga 的最新报道,研究表明北泗组碳酸锰矿床中 Ga 的赋存与含锰矿物密切相关,来源与海底热液活动有关。

(4)利用 Mn/Fe-Ga、Co-Ga 的关系图可判别古代铁锰沉积的成因类型。

References

Anikeeva L I and Kazakova V E. 2002. Geochemistry of cobalt-abundant Fe-Mn crusts [A]. In: Cobalt-Abundant ores of the world ocean [M]. St.

- Petersburg: Inst. Okeanol. 59-91.
- Anikeeva L I, Kazakova V E, Gavrilenko G M and Rashidov V A. 2008. Ferromanganese crust formations of the West Pacific Transition Zone[J]. Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle, 11(1):10-309 (in Russian).
- Bao G D. 1991a. Study on the main factors controlling the geochemical characteristics of iron manganese nodules—I. The geochemical characteristics of iron manganese nodules[J]. Science in China(Series B), 8:860-866(in Chinese).
- Bao G D. 1991b. Study on the main factors controlling the geochemical characteristics of iron manganese nodules—II. The different formation mechanism of Mn/Fe tuberculosis[J]. Science in China(Series B), 9:970-978(in Chinese).
- Baturin G N, Dubinchuk V T and Rashidov V A. 2011. Distribution of microelements in ferromanganese crusts of the sea of Okhotsk[J]. Doklady Earth Sciences, 440(1):1291-1297.
- Baturin G N, Dubinchuk V T and Rashidov V A. 2012. Ferromanganese crusts from the Sea of Okhotsk[J]. Oceanology, 52(1):88-100.
- Baturin G N, Dubinchuk V T, Savels'ev D P, Derkachev N A, Tsukanov N V and Zolotykh E O. 2010. Ferromanganese crusts on the bottom of the Bering Sea[J]. Doklady Earth Sciences, 435(1):1478-1482.
- Benézeth P, Diakonov I I, Pokrovski G S, Dandurand J L, Schott J and Khodakovskiy I L. 1997. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 2. Solubility of α -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium(III) to 300°C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(7):1345-1357.
- Bonatti E. 1975. Metallogenesis at oceanic spreading centers[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 3:401-431.
- Bull A T. 1991. Biotechnology and biodiversity[A]. In: Hawksworth D L. The Biodiversity of microorganisms and invertebrates: Its role in sustainable agriculture[M]. Wallingford, Oxon, UK: CAB International. 203-219.
- Chen J and Wang H N. 2004. Geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 1-418(in Chinese).
- Chen Y, Cheng J, Ren S C, Li J M, Chen W and Chen L. 2013. Distribution of Ga in Dafuyan bauxite mining area, southern Chongqing[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 37(1):140-148(in Chinese with English abstract).
- Christie T and Brathwaite B. 2002. Mineral commodity report 19-beryllium, gallium, lithium, magnesium, uranium and zirconium[R]. Lower Hutt: Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd, The New Zealand Ministry of Economic Development.
- Colwell R R. 1997. Microbial diversity: The importance of exploration and conservation[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 18(5):302-307.
- Crerar D A, Cormick R K and Barnes H L. 1980. Geochemistry of manganese: An overview[J]. Geology and Geochemistry of Manganese, 1:293-334.
- Crerar D A, Namson J, Chyi M S, Williams L and Feigenson M D. 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage; I, General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers[J]. Econ. Geol., 77(3):519-540.
- Du S S, Luo Y H and Wang K Z. 1994. Minerogenetic regulation and prediction of high quality manganese ore deposits in the Devonian-Triassic system in southwest Guangxi area[R]. Wuhan: Research Institute of South Central Geological Prospecting Bureau, Ministry of Metallurgical Industry. Inner report. 1-131(in Chinese).
- Dubinin A V and Uspenskaya T Y. 2006. Geochemistry and specific features of manganese ore formation in sediments of oceanic bioproduktive zones[J]. Lithology and Mineral Resources, 41(1):1-14.
- Dubinin A V, Uspenskaya T Y, Gavrilenko G M and Gashidov V A. 2008. Geochemistry and genesis of Fe-Mn mineralization in island arcs in the West Pacific Ocean[J]. Geochemistry International, 46(12):1206-1227.
- Elderfield H and Greaves M J. 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules[J]. Earth and Planetary Science Letters, 55(1):163-170.
- Fechner S A. 1985. Gallium and germanium potential in Alaska[R]. Inner report.
- Glasby G P, Stüben D, Jeschke G, Stoffers P and Garbe-Schönberg C D. 1997. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(21):4583-4597.
- He Z W, Yang R D, Gao J B, Cheng W and Huang J G. 2013. Geological geochemical characteristics of manganese-bearing rock series of Yangjiawan manganese deposit, Songtao County, Guizhou Province[J]. Geoscience, 27(3):593-603(in Chinese with English abstract).
- Hein J R, Koschinsky A, Bau M, Manheim F T, Kang J K and Roberts L. 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[M]. In: Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits: Boca Raton, Florida: CRC Press. 239-279.
- Iizasa K, Fiske R S, Ishizuka O, Yuasa M, Hashimoto J, Ishibashi J, Naka J, Horii Y, Fujiwara Y, Imai A and Koyama S. 1999. A Kuroko-type polymetallic sulfide deposit in a submarine silicic caldera[J]. Science, 283(5404):975-977.
- Kazachenko V T, Miroshnichenko N V, Perevornikova E V, Chubarov V M, Kiselev V I and Solyanik V A. 2006. Gallium, gold, and platinum group metals in manganese rocks of Southern Sikhote Alir[J]. Doklady Earth Sciences, 407(2):429-433.

- Kinoshita T. 1981. Geochemical characteristics of marine argillaceous sediments from the Japan Sea with special reference to minor elements: Joun[J]. Geol. Soc. Japan, 87: 369-381.
- Koschinsky A and Hein J R. 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation[J]. Marine Geology, 198(3): 331-351.
- Krupp R E and Seward T M. 1987. The Rotokawa geothermal system, New Zealand; An active epithermal gold-depositing environment[J]. Econ. Geol., 82(5): 1109-1129.
- Krupp R E and Seward T M. 1990. Transport and deposition of metals in the Rotokawa geothermal system, New Zealand[J]. Mineralium Deposita, 25(1): 73-81.
- Lein A Y, Ulyanova N V, Sagalevich A M, Bogdanov Y A, Gurvich E G, Cherkashev G A, Stepanova T V, Torokhov M P and Ulyanov A A. 2003. Mineralogy and geochemistry of sulfide ores from the Logachev-2 and Rainbow fields: similar and distinctive features[J]. Geochemistry International, 41(3): 271-294.
- Li S F, Wang Z H, Li L T, Xia L J, Jian Y G, Hou J S and Chen S X. 2009. Analysis of metallogenic mechanism of high-grade manganese ore in southwest Guangxi [J]. Resources Environment & Engineering, 23(4): 363-370(in Chinese with English abstract).
- Li S F. 1993. Study on geological feature and metallogenic conditions of Dongping manganese-capped deposits[J]. South China Metallurgical Geology, 2: 17-23(in Chinese).
- Li Y. 2007. Metallogenic regularity and prospecting direction of hotwater sedimentary deposits, Guangxi, China(dissertation of master degree) [D]. Supervisor: Dai T G and Xu W X. Changsha: Central South University. 1-216(in Chinese with English abstract).
- Liang Q, Jing H and Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 51(3): 507-513.
- Liu T F. 1996. Study on geological feature and metallogenic conditions of Dongping supergene enriched Mn ore deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 11(4): 42-55(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, Wang H N, Chu T Q and Zhang J R. 1984. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 378-387 (in Chinese).
- Liu Z C, Zhang Y G, Chen D, Liu J H, Cui Z Q, Hu L Y and Zhong Y L. 2013. Geochemical characteristics and geological significance of " Bainitangceng " siliceous rocks in Zunyi manganese ore fields, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 33(4): 265-270(in Chinese with English abstract).
- Metz S and Trefry J H. 2000. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(13): 2267-2279.
- Mikhailik P E and Khanchuk A I. 2011. Ferromanganese crusts from submarine volcanoes of backarc basins as a new genetic type of gallium deposits[J]. Doklady Earth Sciences, 439(2): 1060-1062.
- Mikhailik P E, Mikhailik E V, Blokhin M G and Zarubina N V. 2015. Sources of gallium in ferromanganese crusts from the Sea of Japan[J]. Russian Geology and Geophysics, 56(8): 1148-1153.
- Mishra P, Mvohapatra B K and Singh P P. 2006. Mode of occurrence and characteristics of Mn-ore bodies in iron ore group of rocks, north Orissa, India and its significance in resource evaluation[J]. Resource Geology, 56(1): 55-64.
- Moskalyk R R. 2003. Gallium: The backbone of the electronics industry[J]. Minerals Engineering, 16(10): 921-929.
- Noguchi T, Oomori T, Tanahara A, Taira N, Takada J and Taira H. 2007. Chemical composition of hydrothermal ores from Mid-Okinaawa Trough and Suiyo Seamount determined by neutron activation analysis[J]. Geochemical Journal, 41(2): 141-148.
- Ou L H. 2015. Research on depositional feature and mineralization mechanism of the Upper Devonian manganese deposit in Southwestern Guangxi area(dissertation of doctor degree) [D]. Supervisor: Yi H S. Chengdu: Chengdu University of Technology. 1-118(in Chinese with English abstract).
- Qin Y K, Zhang H C and Yao J Q. 2010. Geochemical characteristics and geological implication of the Xialei manganese deposit, Daxin County, Guangxi[J]. Geological Review, 56(5): 664-672(in Chinese with English abstract).
- Rezie I and Steffan I. 2007. ICP-OES determination of metals present in textile material[J]. Microchemical Journal, 85(1): 46-51.
- Ru T Q, Wei L D and Shu G. 1992. Geological characteristics of manganese ores in Guangxi[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-320(in Chinese).
- Shao J N and Tao W P. 2010. Mineral resources industry handbook[M]. Beijing: Geological Publishing House. 280-282(in Chinese).
- Sugisaki R, Sugitani K and Adachi M. 1991. Manganese carbonate bands as an indicator of hemipelagic sedimentary environments[J]. The Journal of Geology, 99(1): 23-40.
- Sverdrup H U and Ragnarsdóttir K V. 2014. Section 2. Classification of natural resources[J]. Geochemical Perspectives, 3(2): 172-192.
- The State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. 2010a. GB/T 14506. 28-2010 Silicate rock chemical analysis method The 28th part: determination of 16 major and minor elements content[S]. Beijing: China Standards Press(in Chinese).
- The State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. 2010b. GB/T 14506. 30-2010 Silicate rock chemical analysis method The 30th part: 44 elements flow measurement[S]. Beijing: China Standards Press(in Chinese).

- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J]. Geological Society of America Bulletin, 91(1):44-54.
- Tu G C, Gao Z M, Hu R Z, Zhang Q, Li C Y, Zhao Z H and Zhang B G. 2004. The geochemistry and ore-forming mechanism of the dispersed elements[M]. Beijing: Geological Publishing House. 368-380(in Chinese).
- Usui A, Bau M and Toshitsugu Y. 1997. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: Evidence of intraplate water circulation[J]. Marine Geology, 141(1):269-285.
- Wang X J, Wang G H, Zhou J, Bi L S, Cui Y L, Zhang D H, Li W Q and Fan L J. 2015. Research on the by-products of bauxite deposits in southeast Yunnan Province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 30(2): 167-173 (in Chinese with English abstract).
- Xie H. 2015. Sedimentary characteristics of manganese-bearing rock series in the Lower Triassic, southwestern Guangxi(dissertation of master degree[D]). Supervisor: Yi H S. Chengdu: Chengdu University of Technology. 1-62(in Chinese with English abstract).
- Yang R D, Cheng F L and Wei H R. 2009. Geochemical characteristics and origin of manganese deposit in the middle Permian Maokou Formation in Shuicheng, Guizhou, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 33(4):613-619(in Chinese with English abstract).
- Yang R D, Gao J B, Cheng F L, Wei H R, Xu L Q, Wen X F and Wei X. 2010. Sedimentary geochemistry of manganese deposit of the Neoproterozoic Datangpo Formation in Guizhou, China[J]. Acta Geologica Sinica, 84(12):1781-1790(in Chinese with English abstract).
- Yang W, Zhou Y Z, He J G, Niu J, Yu P P and Chen S. 2015. The genesis analysis of hydrothermal sedimentary of Xialei manganese deposit in southern part of the QinHang metallogenic belt[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 45(A1):820(in Chinese).
- Yao Y C, Chen J C, Huh C H and Lee Y T. 2014. Geochemistry and origin of layers in single manganese nodule from the Philippine Sea and manganese nodules from offshore Minami-Torishima, Western Pacific[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 88(6):1835-1845.
- Yi H S, Li Q L, Ou L H, Yin Q, Zhang C, Xie H, Yi F, Zhao X L and Gong Z. 2015. The research report of geological features of manganese ore deposits in Tianlin-Daxin area, Guangxi[R]. Chendu: Chengdu University of Technology. Inner report. 1-172(in Chinese).
- Zeng M J. 1991. The problems and geological characteristics of Dongping type manganese-capped deposits[J]. Metallurgical Geological Dynamic, 9:3-7(in Chinese).
- Zeng Y Y. 1991. Study on the sedimentology of Late Devonian manganese ore deposit in Xialei, Guangxi[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 9(1):73-80(in Chinese with English abstract).
- Zeng Z G. 2011. Seafloor hydrothermal geology[M]. Beijing: Science Press. 6-8(in Chinese).
- Zhai X J and Lv Z J. 2010. Gallium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 39-49(in Chinese).
- Zhang C. 2013. Sedimentation feature of manganese-bearing rock series from the Upper Devonian, Southwest of Guangxi, China(dissertation of master degree[D]). Supervisor: Yi H S. Chengdu: Chengdu University of Technology. 1-79(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Qin S J, Yang J J and Zhang J Y. 2014. Progress in geochemistry of gallium in coal[J]. Geological Science and Technology Information, 33(5):166-169(in Chinese with English abstract).
- Zhao C L, Qin S J, Yang Y C, Li Y H and Lin M Y. 2009. Concentration of gallium in the Permo-Carboniferous coals of China[J]. Energy, Exploration & Exploitation, 27(5):333-344.

附中文参考文献

- 鲍根德. 1991a. 控制铁锰结核地球化学特征的主导因素研究——I. 铁锰结核的地球化学特征[J]. 中国科学: B辑, 8: 860-866.
- 鲍根德. 1991b. 控制铁锰结核地球化学特征的主导因素研究——II. 不同 Mn/Fe 结核的形成机制[J]. 中国科学: B辑, 9: 970-978.
- 陈骏, 王鹤年. 2004. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-418.
- 陈阳, 程军, 任世聪, 李军敏, 陈威, 陈莉. 2013. 渝南大佛岩铝土矿伴生镓的分布规律研究[J]. 稀有金属, 37(1):140-148.
- 杜树三, 罗彦和, 王克智. 1994. 桂西南地区泥盆系、三叠系优质锰矿成矿规律及成矿预测[R]. 武汉: 冶金工业部中南地质质查局研究所. 内部资料. 1-131.
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 黄建国. 2013. 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, 27(3):593-602.
- 李升福. 1993. 广西东平地区锰帽型锰矿地质特征及成矿条件初步研究[J]. 中南冶金地质, 2:17-23.
- 李升福, 王泽华, 李朗田, 夏柳静, 简耀光, 侯建生, 陈石菱. 2009. 桂西南优质锰矿成矿机理分析[J]. 资源环境与工程, 23(4):363-370.
- 李毅. 2007. 广西热水沉积矿床成矿规律及找矿方向研究(硕士论文[D]). 导师: 戴塔根, 徐文. 长沙: 中南大学. 1-216.
- 刘腾飞. 1996. 广西东平表生富集型锰矿床地质特征及成矿条件初步研究[J]. 地质找矿论丛, 11(4):42-55.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 378-387.
- 刘志臣, 张远国, 陈登, 刘金海, 崔忠强, 胡乐宇, 钟月丽. 2013. 贵州遵义锰矿区“白泥塘层”硅质岩地球化学特征及其地质意

- 义[J]. 矿物学报, 33(4):265-270.
- 欧莉华. 2013. 桂西南地区上泥盆统锰矿沉积特征与成矿机理研究(博士论文[D]. 导师:伊海生. 成都:成都理工大学. 1-118.
- 秦元奎, 张华成, 姚敬勋. 2010. 广西大新县下雷锰矿床的地球化学特征及其意义[J]. 地质论评, 56(5):664-672.
- 茹廷锦, 韦灵敦, 树皋. 1992. 广西锰矿地质[M]. 北京:地质出版社. 1-320.
- 邵厥年, 陶维屏. 2010. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社. 280-282.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社. 368-380.
- 王行军, 王根厚, 周洁, 毕丽莎, 崔银亮, 张道红, 李伟清, 范良军. 2015. 滇东南铝土矿床共生矿产及伴生矿产研究[J]. 地质找矿论丛, 30(2):167-173.
- 谢华. 2015. 桂西南地区下三叠统含锰岩系沉积特征研究(硕士论文[D]. 导师:伊海生. 成都:成都理工大学. 1-62.
- 杨瑞东, 程玛莉, 魏怀瑞. 2009. 贵州水城二叠系茅口组含锰岩系地质地球化学特征与锰矿成因分析[J]. 大地构造与成矿学, 33(4):613-619.
- 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[J]. 地质学报, 84(12):1781-1790.
- 杨威, 周永章, 何俊国, 牛佳, 虞鹏鹏, 陈铄. 2015. 钦杭成矿带南段广西下雷锰矿的热水沉积成因分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 45(A1):820.
- 伊海生, 李启来, 欧莉华, 尹青, 张超, 谢华, 伊帆, 赵香玲, 龚政. 2015. 广西田林-大新地区锰矿沉积地质特征研究成果报告[R]. 成都:成都理工大学. 内部资料. 1-172.
- 曾孟君. 1991. 广西“东平式”锰帽型氧化锰矿床地质特点及利用问题[J]. 冶金地质动态, 9:3-7.
- 曾友寅. 1991. 广西下雷晚泥盆世锰矿床沉积学研究[J]. 沉积学报, 9(1):73-80.
- 曾志刚. 2011. 海底热液地质学[M]. 北京:科学出版社. 6-8.
- 翟秀静, 吕子剑. 2010. 镓冶金[M]. 北京:冶金工业出版社. 39-49.
- 张超. 2013. 桂西南地区上泥盆统含锰岩系沉积特征研究(硕士论文[D]. 导师:伊海生. 成都:成都理工大学. 1-79.
- 张勇, 秦身钧, 杨晶晶, 张健雅. 2014. 煤中镓的地球化学研究进展[J]. 地质科技情报, 33(5):166-169.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2010a. GB/T 14506. 28-2010 硅酸盐岩石化学分析方法 第28部分:16个主次成分量测定[S]. 北京:中国标准出版社.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2010b. GB/T 14506. 30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分:44个元素量测定[S]. 北京:中国标准出版社.