

doi: 10.12029/gc20220130001

王佳, 李凤杰, 张玺华, 陈聪, 高兆龙. 2023. 湘西南黔阳盆地“大塘坡式”锰矿成因分析: 以湖南靖州地区为例[J]. 中国地质, 50(1): 249–263.

Wang Jia, Li Fengjie, Zhang Xihua, Chen Cong, Gao Zhaolong. 2023. Genetic analysis of "Datangpo type" manganese deposit in Qianyang Basin, southwest Hunan: A case study of Jingzhou, Hunan Province[J]. Geology in China, 50(1): 249–263(in Chinese with English abstract).

湘西南黔阳盆地“大塘坡式”锰矿成因分析: 以湖南靖州地区为例

王佳¹, 李凤杰^{2,3}, 张玺华⁴, 陈聪⁴, 高兆龙⁴

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 油气藏地质及开发国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059; 3. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 4. 中国石油西南油气田公司勘探开发研究院, 四川 成都 610041)

摘要:【研究目的】锰矿作为一种金属矿产, 应用于国民经济的多个领域。黔阳成锰盆地是中国重要的锰矿基地, 其锰矿床类型为赋存于南华系大塘坡组地层中的一套海相碳酸锰矿床, 资源储量大, 开采历史长, 但其成矿模式尚不清楚。【研究方法】本文以锰矿集中分布的湖南靖州地区为例, 在野外剖面实测、地球化学数据分析的基础上, 通过 $Co/Zn-(Cu+CO+Ni)$ 图解、 $Fe-Mn-(Cu+CO+Ni) \times 10$ 三端元判别图解、 $(Zr+Ce+Y) \times 100-(Cu+Ni) \times 15-(Fe+Mn)/4$ 三角图解以及 $Al/(Fe+Mn+Al)$ 比值、 $(Fe+Mn)/Ti$ 比值和 Fe/Ti 比值等一系列判别指标分析了锰矿中锰元素的来源。利用锰矿石的 V/Cr 、 Th/U 、 Ce/La 以及 Ce 标志分析了锰矿石沉积时的古环境。【研究结果】黔阳成锰盆地靖州地区锰矿石中锰元素主要来源于海底热液系统, 沉积时水体处于贫氧—缺氧环境, 前期形成的断裂带为锰元素的运移提供了通道。【结论】黔阳成锰盆地靖州地区锰矿石是冰期由地壳深部经众多断裂带上升到海盆中的锰元素, 在间冰期与海水中的 CO_3^{2-} 相结合富集而成。

关键词: 沉积型锰矿; 成锰盆地; 菱锰矿; 成矿模式; 沉积环境; 矿产勘查工程; 湖南

创 新 点: 确认了黔阳成锰盆地中的锰元素主要来源于海底热液系统, 沉积时为贫氧—缺氧环境; 初步建立了锰矿成矿模式。

中图分类号: P618.32 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)01-0249-15

Genetic analysis of "Datangpo type" manganese deposit in Qianyang Basin, southwest Hunan: A case study of Jingzhou, Hunan Province

WANG Jia¹, LI Fengjie^{2,3}, ZHANG Xihua⁴, CHEN Cong⁴, GAO Zhaolong⁴

(1. College of Earth Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 4. Exploration and Development Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu 610041, Sichuan, China)

收稿日期: 2022-01-30; 改回日期: 2022-09-07

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20160032)资助。

作者简介: 王佳, 男, 1997年生, 硕士生, 第四纪地质学专业; E-mail: wangjiacdut@163.com。

通讯作者: 李凤杰, 男, 1972年生, 博士, 教授, 从事沉积学与岩相古地理的教学和科研工作; E-mail: lifengjie72@163.com。

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] As a kind of metal mineral, manganese ore is used in many fields of national economy. Qianyang manganese-forming basin is an important manganese ore base in China. The type of manganese deposit is a set of marine manganese carbonate deposits occurring in the strata of Datangpo Formation of Nanhua System, with large resource reserves and long mining history, but its metallogenic model is still unclear. **[Methods]** This paper takes Jingzhou area of Hunan Province as an example, where manganese deposits are concentrated. On the basis of field profile measurement and geochemical data analysis, the sources of manganese in manganese ores are analyzed by Co/Zn-(Cu+CO+Ni) diagram, Fe-Mn-(Cu+CO+Ni) \times 10 three-terminal discriminant diagram, (Zr+Ce+Y) \times 100-(Cu+Ni) \times 15-(Fe+Mn)/4 ternary diagram, Al/(Fe+Mn+Al) ratio, (Fe+Mn)/Ti ratio and Fe/Ti ratio. The paleoenvironment of manganese ore deposition was analyzed by using V/Cr, Th/U, Ce/La and Ce markers of manganese ore. **[Results]** The manganese element in the manganese ore in Jingzhou area of Qianyang manganese basin mainly comes from the seafloor hydrothermal system, and the water body is in the oxygen-poor-anoxic environment at the time of deposition. The fault zone formed in the early stage provided a channel for manganese migration. **[Conclusions]** The manganese ore in Jingzhou area of Qianyang manganese basin is formed by the enrichment of the combination between manganese and CO₃²⁻ in interglacial period, and the manganese in the sea basin were from the deep crust through fault zones in the glacial period.

Key words: sedimentary manganese ore; manganese-forming basin; rhodochrosite; metallogenic model; sedimentary environment; mineral exploration engineering; Hunan

Highlights: It is confirmed that the manganese elements in Qianyang manganese-forming basin are mainly derived from the submarine hydrothermal system and deposited in an oxygen-poor-anoxic environment. The metallogenic model of manganese ore is preliminarily established.

About the first author: WANG Jia, male, born in 1997, master candidate, majors in Quaternary geology; E-mail: 2623968144@qq.com.

About the corresponding author: LI Fengjie, male, born in 1972, doctor, professor, mainly engaged in the teaching and research of sedimentology and lithofacies palaeogeography; E-mail: lifengjie72@163.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey(No.DD20160032).

1 前 言

锰矿作为一种重要的矿产资源,广泛应用于国民经济的多个领域,具有极为重要的经济价值(周琦等,2018;董志国等,2020;刘健等,2020)。中国锰矿资源丰富,但人均资源量少且质量普遍较低,已探明的锰矿床多具规模小、品位低、杂质多以及分选难的特点(骆华宝,2002;阴江宁和肖克炎,2014;丛源等,2018)。此外,锰矿资源在中国的时空分布极不均匀,时间上集中形成于南华纪、泥盆纪以及第四纪(杜秋定,2009;李凤杰等,2019;程湘,2021);在空间上,虽然锰矿资源在中国绝大多数省、自治区、直辖市均有分布,但仍主要集中在南方地区,尤其是广西、贵州、湖南以及重庆四省(市)(邱俊等,2009)。

对于锰矿的形成与富集,前人在对不同类型的锰矿进行了大量研究的基础上,提出了不同观点,主要有火山喷发—沉积成因(杨绍祥和劳可通,2006)、古天然气泄露成因(周琦等,2007,2017,

2018;杜远生等,2015)、热液成因(赵东旭,1990;陈多福和陈先沛,1992;杨瑞东等,2010;何志威等,2013,2014)以及生物成因(刘巽锋等,1983;夏文杰和雷建喜,1989;Du et al.,2013;Zhang et al.,2019;Biondi et al.,2020)。究其本质,是因为锰矿的形成与富集具有复杂性,这也导致其成为研究的重难点(Marnard,2003;何志威等,2013;余文超等,2016)。锰元素既可来源于海底热液系统,也可经风化作用被地表径流带入海洋。在还原性的海水中,锰元素以Mn²⁺与海水中CO₃²⁻结合,形成菱锰矿;而在氧化性的海水中,Mn²⁺会被氧化成难溶的Mn³⁺和Mn⁴⁺,形成锰的氢氧化物和氧化物并发生沉淀。此外,被埋藏的锰的氢氧化物和氧化物又会在还原条件下被还原为溶解态的Mn²⁺并进入孔隙水中。因此,锰矿的形成与富集并不具有唯一特定的模式,而是需要根据不同的成锰环境加以分析(余文超等,2020;徐林刚;2020)。

南华系“大塘坡式”锰矿是赋存于湘黔渝毗邻地区大塘坡组中的一套海相碳酸锰矿床,集中于松

桃成锰盆地、黔阳成锰盆地以及湘黔成锰盆地3大古成锰盆地(曹默雷和陈建平,2021)。“大塘坡式”锰矿是中国重要的锰矿资源,其储量约占全国32%,具有探明储量大,开采历史久的特点,尤其是松桃成锰盆地,其探明储量居三大古成锰盆地之首,与之相关的研究也较深入。自20世纪80年代末期开始,众多地质学家从沉积环境(唐世瑜,1990;张予杰等,2020)、锰矿中锰元素的来源(夏文杰和雷建喜,1989;周琦,1989)和成矿模式(陈多福和陈先沛,1992;杨绍祥和劳可通,2006;朱祥坤等,2013;张云飞等,2013;何志威等,2014)等方面对松桃成锰盆地开展研究,取得了众多成果,丰富了锰矿的成矿理论。相较于松桃成锰盆地丰硕的研究成果,与之毗邻的黔阳成锰盆地却研究甚少,且主要集中于沉积环境与矿产潜力(李凤杰等,2019;赵亮亮等,2019)。黔阳成锰盆地与松桃成锰盆地均地处扬子陆块东南缘,属同一拉张裂谷环境,松桃成锰盆地成矿模式能否为黔阳成锰盆地提供借鉴?二者成因是否具有相似性?基于此,本文以锰

矿集中分布的湖南靖州地区为例,从黔阳成锰盆地的矿床地质和地球化学特征入手,综合运用地球化学手段探讨黔阳成锰盆地的锰元素来源与成矿环境,以期增进该区锰矿成因的认识。

2 区域地质背景与沉积相特征

2.1 区域地质背景

湖南靖州地区地理坐标为:109°16'14"E~109°56'36"E, 26°15'25"N~26°47'35"N。位于湖南省西南部,属怀化市下辖县。研究区位于扬子陆块东南缘,地跨江南新元古代造山带与桂湘早古生代陆缘沉降带。区域内地质构造复杂,断层发育,自西北向东南依次发育有会同—溆浦切壳断裂、靖州—溆浦断裂、通道—江口断裂、五团—溆浦切壳断裂以及城步—新化岩石圈断裂等一系列北东向断裂(图1)。地层分区上属扬子地层区下的江南地层分区。区内新元古界地层出露齐全,最老出露地层为冷家溪群,与上伏的高涧群呈不整合接触。南华系地层自下而上依次出露长安组(Nh_{1c})、富禄组

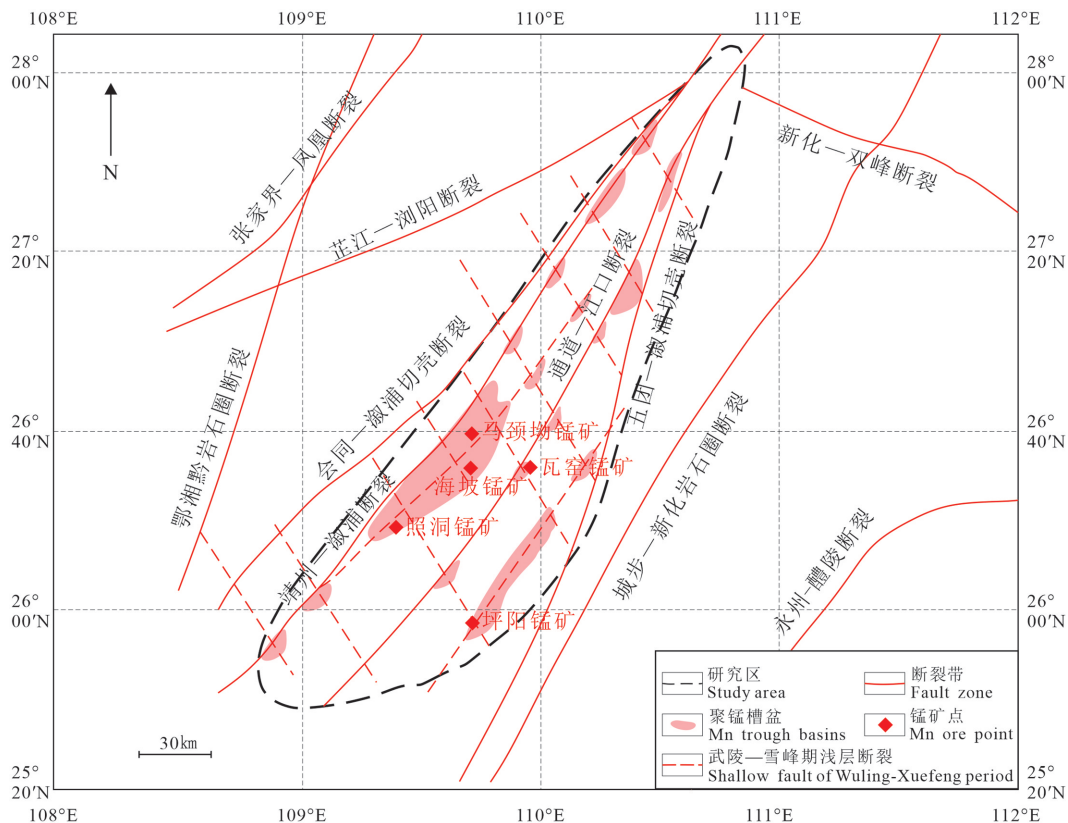


图1 黔阳成锰盆地南华纪大塘坡早期构造图

Fig.1 Structural map of Early Datangpo Period of Nanhua System in Qianyang manganese-forming basin



图2 黔阳成锰盆地野外典型照片

a—长安组灰白色页岩;b—富禄组黄褐色砂岩;c—大塘坡组黑色碳酸锰矿;d—洪江组浅褐色含砾泥岩

Fig.2 Typical field photographs of Qianyang manganese-forming basin

a—Gray white shale of Chang'an Formation; b—Yellowish brown sandstone of Fulu Formation; c—Black manganese carbonate ore of Datangpo Formation; d—Light brown pebbled mudstone of Hongjiang Formation

(Nh_1f)、大塘坡组(Nh_2d)、洪江组(Nh_3h),其中长安组以寒冷气候条件下形成的陆地冰川相的冰碛砾岩为主,富禄组以滨海相中一粗粒碎屑岩为主,底部夹赤铁矿、磁铁矿层,大塘坡组第一段为黑色含锰页岩,第二段为浅灰粉砂质、砂质页岩,洪江组以冰碛泥砾岩组成(图2)。

2.2 沉积相特征

依据野外实测及室内薄片观察,发现黔阳成锰盆地及其周围发育有滨海沉积相、浅海陆棚相和次深海3种沉积相,滨海沉积相又进一步划分为滨岸、潮坪沉积亚相,浅海陆棚相进一步分为浅水陆棚和深水陆棚两种沉积亚相(图3)。其中深水陆棚区主要接受陆棚泥质沉积,浅水陆棚区又分为陆棚砂坝和陆棚泥等微相,分别接受砂质、泥质沉积。在照洞、坪阳以及海坡等地区发育有大小不一的含锰断陷盆地,主要为碳质页岩—菱锰矿相沉积。

3 样品采集及测试方法

本研究中样品采集于湖南靖州及其附近地区4个锰矿点(马颈坳锰矿、瓦窑锰矿、坪阳锰矿、照洞锰矿)和岩心(ZK2104),主微量元素和稀土元素分析17

件样品,其中锰矿10件,围岩7件,样品的前期处理以及测试工作均由武汉上谱分析科技有限责任公司完成。主量元素采用波长色散X射线荧光光谱仪(型号ZSX Primus II)进行测试分析,具体操作及分析方法详见《硅酸盐岩石化学分析方法》,检测依据为GB/T14506.28-2010,分析质量RSD优于10%;微量元素和稀土元素利用电感耦合等离子体质谱仪(型号Agilent 7700e)进行测试分析,具体操作及分析方法详见《硅酸盐岩石化学分析方法》,检测依据GB/T14506.30-2010,分析质量RSD优于10%。

4 结 果

4.1 主量元素特征

湘西南靖州地区样品主量元素的测试结果如表1所示。靖州地区锰矿石中MnO的含量为27.58%,远高于围岩中的含量(2.68%),低于贵州道坨锰矿(31%)和湖南湘潭锰矿(32.62%)(朱祥坤等,2013;史富强等,2016;李凤杰等,2019)。此外,锰矿石中 Fe_2O_3 含量介于1.8%~52.1%,平均为11%, P_2O_5 含量介于0.25%~1.09%,平均为0.47%,均高于围岩中相应元素的平均含量(5.02%、0.36%)。而

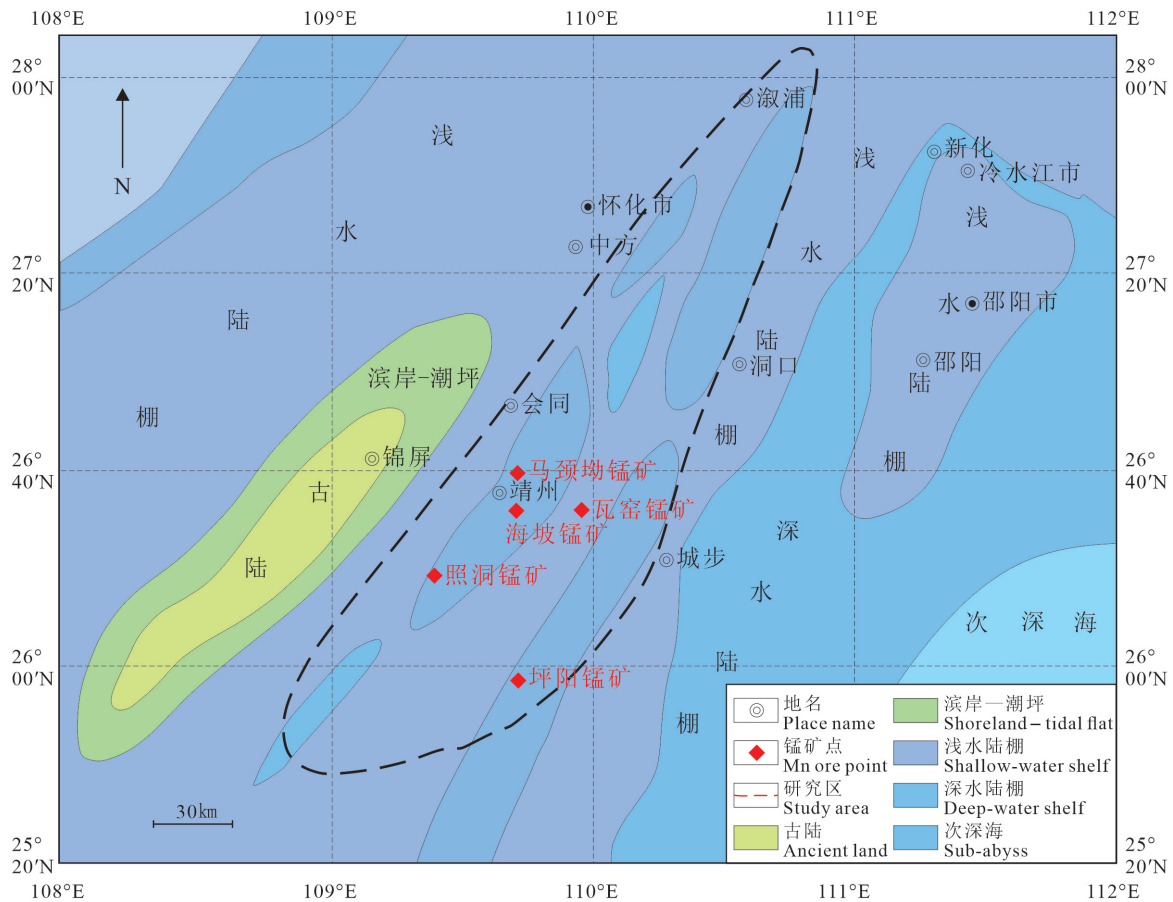


图3 黔阳成锰盆地南华纪大塘坡早期岩相古地理图

Fig.3 Lithofacies palaeogeography of the Early Datangpo Period of Nanhua System in Qianyang the manganese-forming basin

Na₂O的含量介于0.02%~1.86%,平均0.53%,K₂O的含量介于1.13%~2.66%,平均为1.85%,Al₂O₃的含量介于3.48%~9.7%,平均为5.92%,SiO₂含量介于8.87%~57.5%,平均为24.51%,TiO₂的含量介于0.05%~0.46%,平均为0.23%,均低于围岩中的含量(1.01%、3.27%、11.22%、54.7%、0.57%)。锰矿石中FeO、CaO、MgO的含量与围岩相差不大。矿石整体上属于含磷、高铁锰矿石。

靖州地区锰矿石及围岩的主量元素相关性图解如图4所示。主量元素相关性图解表明:靖州地区锰矿石中Al₂O₃与SiO₂、TiO₂、Na₂O、K₂O具有较强的正相关性,相关系数也较高,与MgO、CaO、TFe、P₂O₅相关性不明显,与MnO则呈弱的负相关。而Al₂O₃主要来源为陆源物质的输入,且在成岩过程中难以迁移,因此锰矿石中的SiO₂、TiO₂、Na₂O、K₂O主要是以黏土吸附的方式由陆源输入而来,而MnO、MgO、CaO、TFe以及P₂O₅与陆源物质的关系不大,

极有可能来源于海水自生组分(Piper et al., 2004)。

4.2 微量元素特征

靖州地区微量元素测试结果见表2,锰矿石中V的含量为58.3×10⁻⁶~122.46×10⁻⁶,平均为88.43×10⁻⁶;Cr的含量为9.72×10⁻⁶~51.47×10⁻⁶,平均为29.18×10⁻⁶;Co的含量为8.31×10⁻⁶~678.28×10⁻⁶,平均为157.27×10⁻⁶;Ni的含量为29.47×10⁻⁶~591.7×10⁻⁶,平均为152.7×10⁻⁶;Cu的含量为17.89×10⁻⁶~392.12×10⁻⁶,平均为146.72×10⁻⁶;Zn的含量为38.92×10⁻⁶~604.06×10⁻⁶,平均为203.05×10⁻⁶;As的含量为54.08×10⁻⁶~240.5×10⁻⁶,平均为105.45×10⁻⁶;Rb的含量为16.84×10⁻⁶~78.34×10⁻⁶,平均为50.04×10⁻⁶;Sr的含量为118.87×10⁻⁶~598.04×10⁻⁶,平均为399.3×10⁻⁶;Zr的含量为10.64×10⁻⁶~298.96×10⁻⁶,平均为111.6×10⁻⁶;Ba的含量为486.55×10⁻⁶~6031.73×10⁻⁶,平均为1887.06×10⁻⁶;Th的含量为1.07×10⁻⁶~10.28×10⁻⁶,平均为4.58×10⁻⁶;U的含量为1.32×10⁻⁶~

表1 靖州地区锰矿石及围岩主量元素测试结果(%)

Table 1 Results of major elements in manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area(%)

样品类型	样品编号	采样地点	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂
锰矿石	ZK2104-3	海坡锰矿	1.67	20.64	7.90	1.04	2.93	2.41	7.99	1.84	30.22	0.42	0.39
	ZK2104-4	海坡锰矿	1.85	11.95	7.90	1.82	2.21	2.29	9.70	5.68	37.45	0.26	0.46
	MJA-2	马颈坳锰矿	1.64	23.66	7.82	0.60	3.97	1.98	6.97	2.58	22.22	0.35	0.26
	WY-2	瓦窑村	0.10	10.05	0.67	0.20	0.90	2.66	7.63	9.04	57.50	0.61	0.34
	PY-1	坪阳锰矿	0.15	61.85	0.15	0.03	0.42	1.56	4.58	6.43	9.57	0.25	0.05
	PY-2	坪阳锰矿	0.08	44.86	0.13	0.03	0.49	2.07	3.79	26.03	8.87	0.67	0.09
	PY-4	坪阳锰矿	0.09	17.65	0.07	0.02	0.34	1.28	3.48	52.10	11.08	1.09	0.08
	D-3	照洞锰矿	0.29	31.02	8.67	0.22	4.60	1.13	3.50	1.80	18.45	0.34	0.13
	D-4	照洞锰矿	0.64	33.78	5.91	0.28	4.08	1.31	4.66	1.92	17.10	0.35	0.16
	ZK2104-5	海坡锰矿	1.86	20.35	7.23	1.04	2.59	1.84	6.85	2.58	32.68	0.39	0.36
围岩	MJA-5	马颈坳锰矿	1.18	3.94	3.80	2.92	1.39	2.90	12.82	3.57	56.81	0.23	0.61
	WY-1	瓦窑村	0.48	0.53	0.31	0.24	1.24	4.73	13.14	1.16	73.04	0.05	0.75
	WY-3	瓦窑村	0.10	3.84	0.27	0.30	0.66	2.38	7.49	16.13	60.30	1.11	0.32
	D-2	照洞锰矿	0.69	6.24	4.77	0.31	1.76	5.16	15.34	8.30	42.54	0.66	0.71
	D-6	照洞锰矿	1.90	0.83	0.36	1.43	1.54	3.96	14.68	3.86	61.18	0.36	0.83
	ZK2104-1	海坡锰矿	0.84	3.26	23.63	0.06	14.65	0.18	1.47	0.09	20.27	0.10	0.05
	ZK2104-2	海坡锰矿	0.10	0.09	0.45	1.78	1.00	3.57	13.61	2.06	68.75	0.01	0.70

注:分析测试单位:武汉上谱分析科技有限责任公司;仪器型号:ZSX Primus II。

表2 靖州地区锰矿石及围岩微量元素测试结果(10⁻⁶)

Table 2 Results of trace elements in manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area(10⁻⁶)

样品类型	样品编号	采样地点	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Th	U
锰矿石	ZK2104-3	海坡锰矿	101	37.1	28.0	31.2	113	38.9	73.0	8.01	12.9	509	5.83	2.58
	ZK2104-4	海坡锰矿	101	43.6	32.8	34.4	236	152	97.2	7.67	16.0	529	10.3	2.99
	MJA-2	马颈坳锰矿	94.7	30.8	31.6	41.9	48.9	40.9	97.5	15.6	12.7	490	4.96	2.30
	WY-2	瓦窑村	95.7	51.5	8.31	32.7	134	55.7	127	11.2	10.7	514	7.33	1.66
	PY-1	坪阳锰矿	58.3	9.72	678	592	392	604	54.1	10.8	7.45	4940	1.07	7.66
	PY-2	坪阳锰矿	82.7	19.6	390	321	263	449	153	9.07	18.4	6032	2.62	8.44
	PY-4	坪阳锰矿	122	29.9	308	369	181	394	241	6.66	21.3	4213	2.71	7.91
	D-3	照洞锰矿	60.0	14.6	24.3	29.5	17.9	40.8	55.0	9.52	3.70	579	2.18	1.33
	D-4	照洞锰矿	63.8	14.7	37.6	42.3	17.9	134	68.7	2.24	6.73	579	1.48	1.32
	ZK2104-5	海坡锰矿	105	40.4	34.3	33.8	62.3	121	88.2	9.35	16.5	487	7.36	2.88
围岩	MJA-5	马颈坳锰矿	127	48.7	23.4	43.4	47.6	70.7	98.7	9.91	20.3	557	11.4	3.25
	WY-1	瓦窑村	129	76.2	2.41	5.95	11.1	26.4	33.1	12.7	7.57	918	10.9	3.23
	WY-3	瓦窑村	102	50.5	5.24	14.3	165	51.6	213	12.4	17.3	545	8.39	1.97
	D-2	照洞锰矿	223	81.0	122	133	57.0	133	229	62.0	22.6	1811	11.5	7.85
	D-6	照洞锰矿	231	74.7	16.9	41.9	47.2	95.2	101	46.7	12.0	986	15.8	5.59
	ZK2104-1	海坡锰矿	19.1	6.51	2.72	6.23	7.38	25.4	11.9	1.27	0.46	48.3	0.87	0.64
	ZK2104-2	海坡锰矿	224	62.4	6.74	14.4	34.2	21.6	50.5	44.4	19.1	703	14.4	4.23

注:分析测试单位:武汉上谱分析科技有限责任公司;仪器型号:Agilent 7700e。

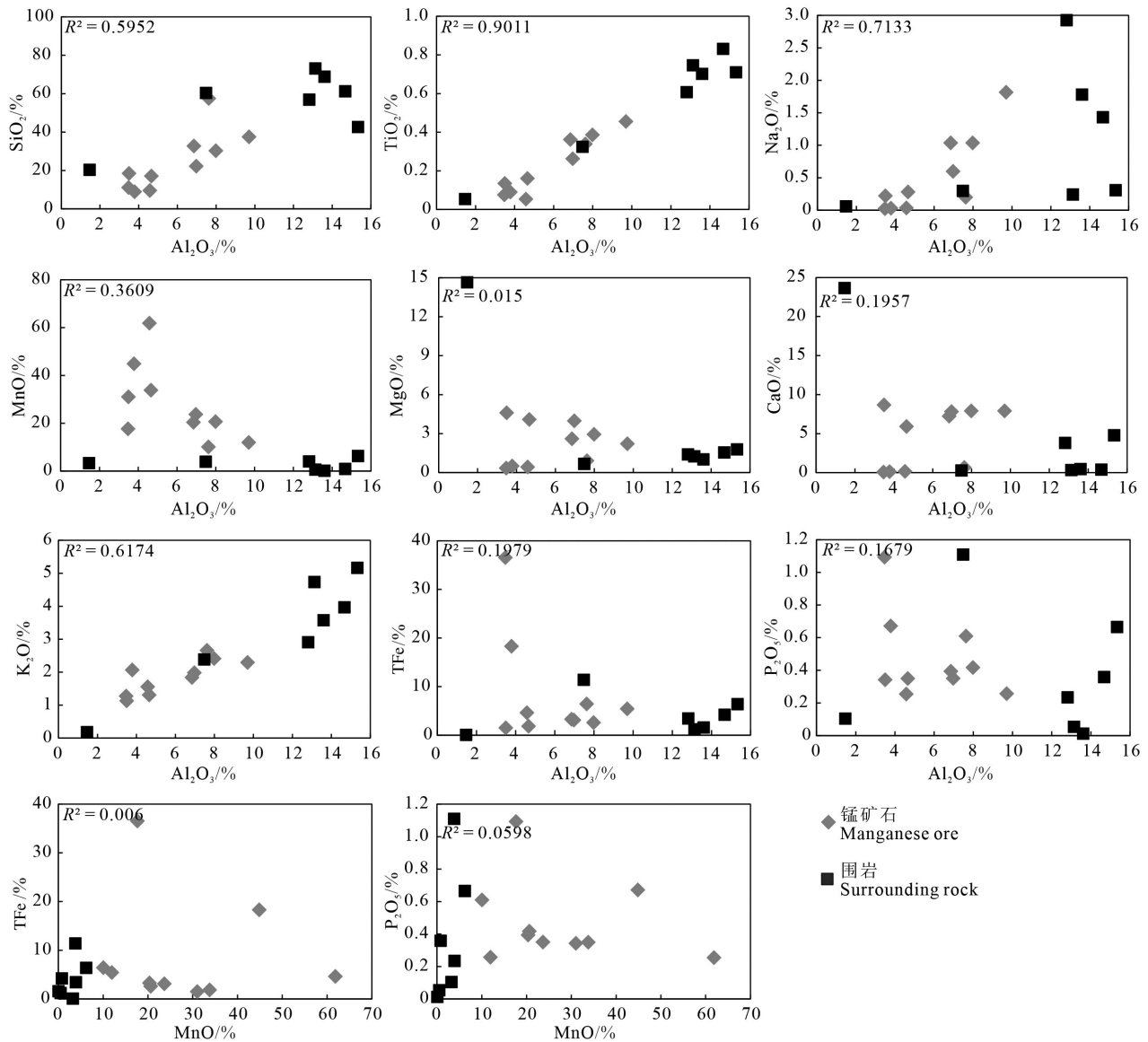


图4 靖州地区锰矿石及围岩主要元素关系图

Fig.4 Relationship diagrams of majors element of manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area

8.44×10^{-6} , 平均为 3.91×10^{-6} ; 研究区锰矿石与围岩中的微量元素存在较大的差异。对此, 本文针对靖州地区锰矿石及围岩样品的微量元素进行 PAAS (Post Archean Australian Shale) 标准化 (图 5), 标准化值参照 McLennan (1989)。

微量元素 PAAS 标准化图解表明, 各锰矿石样品微量元素的变化趋势是一致的, 锰矿石中的 Co、Cu、Ba、Sr 明显富集, Ni、Zn 轻微富集, V、Zr、U 轻微亏损, Cr、Rb、Nb、Th 明显亏损。各围岩微量元素差异较大, 其中 V、Cu、Zr、Ba、U 相对富集, Co、Zn、Rb、

Nb 轻微亏损, Cr、Ni、Sr、Th 明显亏损, 其中 ZK2104-1 样品与其他围岩样品具有明显的差异, 其 Sr 呈明显富集状态。锰矿石中微量元素富集特征与湖南照洞锰矿、湖北古城锰矿具有很好的相似性 (张飞飞, 2013; 史富强, 2016)。

4.3 稀土元素特征

靖州地区锰矿石及围岩样品的稀土元素含量如表 3 所示, 从表中可以看出, 锰矿石与围岩的 REE+Y 存在一定的差异, 锰矿石 $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$ 变化范围为 $277.7 \times 10^{-6} \sim 808.1 \times 10^{-6}$, 平均 398.8×10^{-6} ; 围岩

表3 靖州地区锰矿石及围岩稀土元素测试结果(10^{-6})

样品类型		样品编号	采样地点	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
锰矿石		ZK2104-3	海坡锰矿	51.0	148	12.5	55.1	11.7	3.12	12.3	2.41	14.9	2.75	6.74	1.04	5.54	0.80	66.8
		ZK2104-4	海坡锰矿	50.3	138	13.0	54.8	11.9	2.59	10.6	1.92	11.1	2.09	5.18	0.83	4.92	0.70	46.3
		MJA-2	马颈坳锰矿	38.4	119	10.2	42.0	9.70	2.47	9.78	1.97	12.1	2.35	5.72	0.89	5.37	0.73	55.0
		WY-2	瓦窑村	34.7	86.9	9.66	39.2	9.88	2.45	8.99	1.92	12.3	2.45	6.55	1.06	6.46	0.87	54.3
		PY-1	坪阳锰矿	61.3	108	11.8	61.1	16.1	5.79	38.0	6.70	44.1	9.83	22.2	2.81	14.0	2.16	404
		PY-2	坪阳锰矿	26.0	109	7.28	34.3	9.66	3.36	13.5	2.55	15.7	3.39	8.34	1.07	5.33	0.84	202
		PY-4	坪阳锰矿	20.2	62.8	5.60	27.7	8.70	3.17	12.6	2.74	18.8	4.11	10.2	1.46	7.78	1.17	196
		D-3	照洞锰矿	36.5	105	9.19	36.5	7.51	2.08	7.89	1.62	11.0	2.24	5.66	0.89	4.67	0.63	50.2
		D-4	照洞锰矿	35.3	106	9.15	39.7	8.94	2.37	9.52	2.10	14.4	2.67	6.85	1.06	5.33	0.74	62.8
		ZK2104-5	海坡锰矿	52.1	168	13.6	55.7	12.4	3.19	11.9	2.31	13.8	2.64	6.43	1.01	6.63	0.81	73.1
围岩		MJA-5	马颈坳锰矿	39.7	88.5	9.88	40.1	7.60	1.64	6.49	1.07	5.93	1.20	3.27	0.60	3.78	0.58	26.2
		WY-1	瓦窑村	35.7	63.6	6.52	22.1	2.92	0.83	2.70	0.45	2.70	0.64	2.39	0.42	2.72	0.41	15.6
		WY-3	瓦窑村	33.4	78.9	8.55	34.8	8.08	1.89	7.32	1.41	9.02	1.72	5.03	0.84	4.77	0.65	42.6
		D-2	照洞锰矿	51.2	133	14.5	60.5	13.1	2.93	12.2	2.31	14.3	2.82	7.67	1.41	8.84	1.48	79.0
		D-6	照洞锰矿	53.2	139	12.8	51.6	9.24	1.85	7.75	1.39	8.37	1.89	5.51	0.97	6.13	0.91	42.7
		ZK2104-1	海坡锰矿	3.94	8.71	1.13	4.57	1.52	0.56	1.73	0.37	2.21	0.41	0.93	0.14	0.89	0.13	10.8
		ZK2104-2	海坡锰矿	45.8	91.9	10.9	40.6	7.86	1.48	5.92	0.83	4.34	0.82	2.54	0.50	3.71	0.62	19.8

注:分析测试单位:武汉上谱分析科技有限责任公司;仪器型号:Agilent 7700e。

$\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 变化范围为 $38\times 10^{-6}\sim 405\times 10^{-6}$,平均 237×10^{-6} 。针对锰矿石及其围岩的稀土元素进行了PAAS标准化(图6),标准值参照 McLennan(1989)。

稀土元素PAAS标准化图解表明,几乎所有的锰矿石都显示出了明显的轻、重稀土亏损,中稀土富集的特点,呈“帽式”配分特征。锰矿石显示出弱的Ce和Eu正异常,表明其可能与海底热液关系密切(Bau et al.,1997)。围岩样品稀土元素变化具有一致性,其中围岩中的WY-1和ZK2104-1样品在PAAS标准化图解中明显靠下部,表明其稀土元素总量较低。

5 讨论

5.1 成矿物质来源判别

一般认为海洋沉积物中Al、Ti的富集与陆源物质输入有关,而Fe、Mn物质的富集则与海底热液相关,基于此,Bostrom and Peterson(1969)提出了运用 $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al})$ 比值来判别海相沉积物热液组分参与程度,当值小于0.35时,则认为有热液注入。靖州地区锰矿石样品 $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Al})$ 比值范围为0.04~0.26,平均为0.12,相对于围岩的平均比值

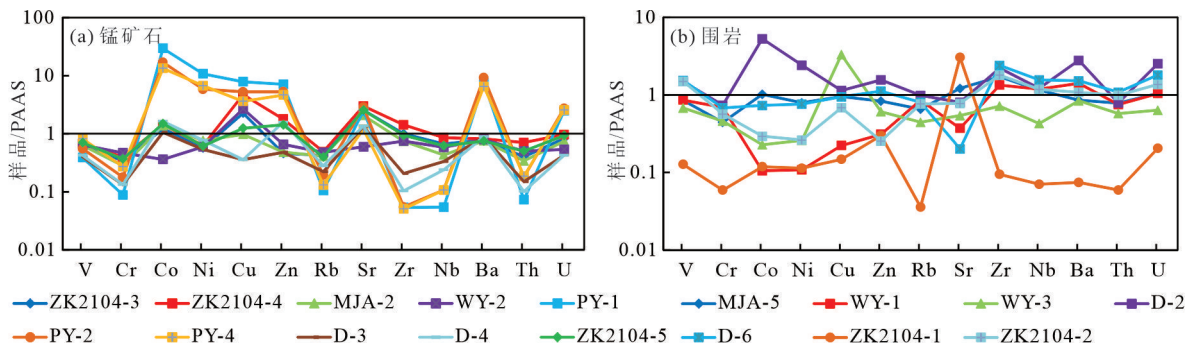


图5 靖州地区锰矿石及围岩微量元素PAAS标准化图解

Fig. 5 PAAS-normalized trace element patterns of manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area

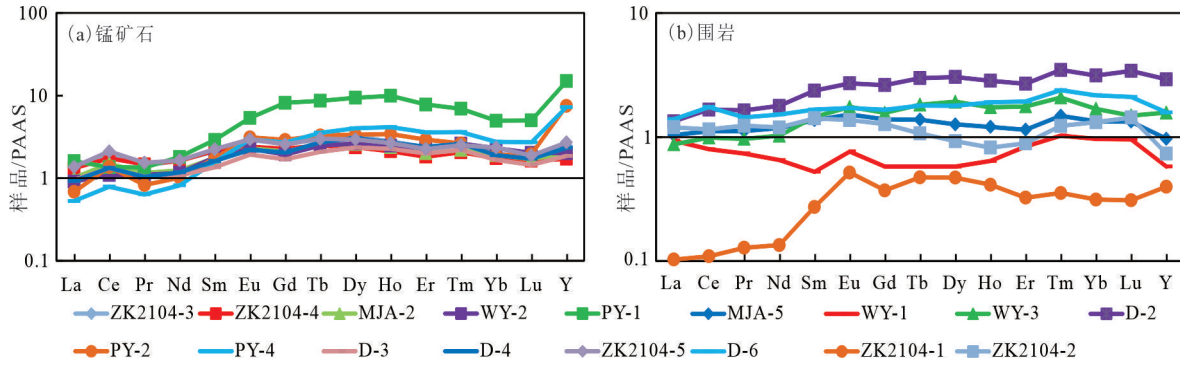


图6 靖州地区锰矿石及围岩稀土元素 PAAS 标准化图解
 Fig.6 PAAS-normalized REE patterns of in manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area

0.72, 具有明显的热液参与特征。此外, $(Fe+Mn)/Ti$ 和 Fe/Ti 也被认为是判别沉积物来源的重要指标, 当 $(Fe+Mn)/Ti > 25$ 、 $Fe/Ti > 20$ 时, 属典型的热水沉积物特征。而研究区锰矿石的 $(Fe+Mn)/Ti$ 值范围为 53.71~1657.08, 平均为 478.65, Fe/Ti 值的范围为 11.15~806.62, 平均 142.67, 表明黔阳成锰盆地的锰质可能来源于海底热液系统, 属于热水沉积型锰矿床, 同时受到陆源物质的影响。

通过计算样品中元素的富集系数(样品含量/地壳丰度)可以一定程度地反映沉积物来源, 其中微量元素 As、Sb、Ba 的富集可作为热水沉积物的重要标志 (Marchig et al., 1982; 谢建成等, 2006; 黎彤和袁怀雨, 2011; 何志威等, 2013; 刘志臣等, 2015)。锰矿石中 As、Sb、Ba 的平均富集系数分别为 47.93、25.29、4.72, 具有典型的热水沉积特征。Fn、Mn、Cu、Zn、Ni、Co 元素受热水活动影响较大, 在热水沉

积物中, Ni、Co、Cu 由于缺乏与海水之间的作用而大量迁移呈亏损状态, Fe、Mn、Zn 则相对富集 (高永宝等, 2018)。富 Zn 而贫 Co 使得热水沉积物的 Co/Zn 较低, 同时热水沉积物中具有贫 Ni、Co、Cu 的特点, 因此可以利用 $Co/Zn-(Cu+CO+Ni)$ 图解来判别锰矿成因 (郭宇等, 2018)。通过将研究区样品的 Zn、Co、Cu、Ni 值计算投影到 $Co/Zn-(Cu+CO+Ni)$ 关系图 (图 7) 可以看出, 绝大部分锰矿石样品落在了热水沉积区内, 极个别样品落在水成沉积区附近, 显示锰矿石形成与热液关系密切, 此外也受到陆源物质的影响。同时, 利用 $Fe-Mn-(Cu+CO+Ni) \times 10$ 三端元判别图解也可判别不同来源的铁锰沉积物。如投点图 (图 7) 所示, 样品及围岩均投影在热水沉积区内, 且样品的 Fe、Mn 分离较为彻底, 锰矿石绝大部分靠近 Mn 端元, 围岩则靠近 Fe 端元, 这也反映了锰矿至围岩沉积时受热水影响逐渐减弱。

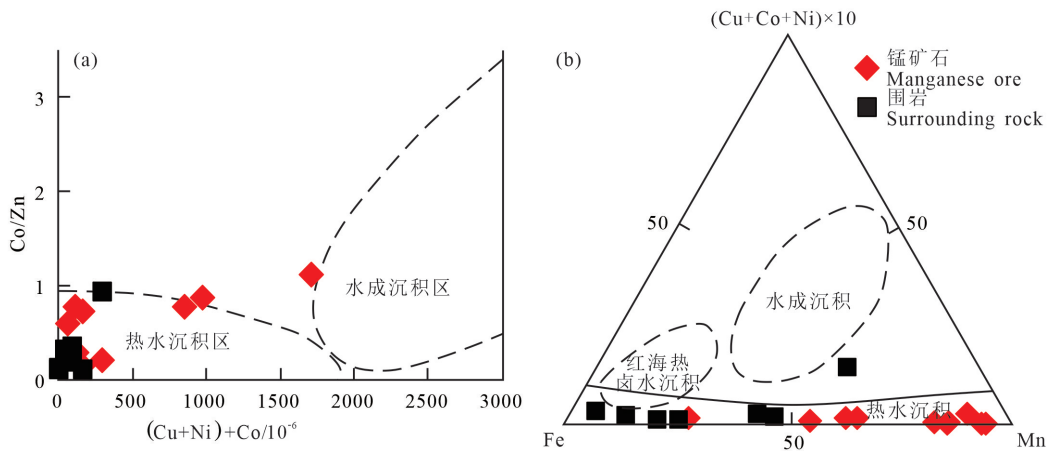


图7 靖州地区锰矿石及围岩 $Co/Zn-(Cu+CO+Ni)$ 及 $Fe-Mn-(Cu+CO+Ni) \times 10$ 投点图
 Fig.7 The $Co/Zn-(Cu+ Co +Ni)$ and $Fe-Mn-(Cu+ Co +Ni) \times 10$ diagrams of manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area

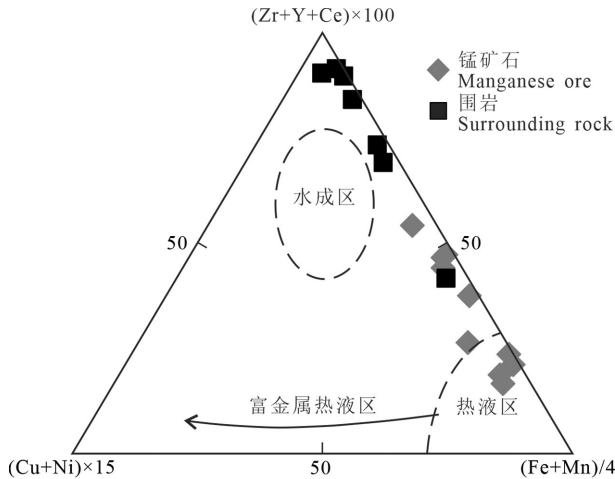


图8 靖州地区锰矿石及围岩 $(Zr+Y+Ce)\times 100-(Cu+Ni)\times 15-(Fe+Mn)/4$ 三角图解

Fig. 8 The $(Zr+Y+Ce)\times 100-(Cu+Ni)\times 15-(Fe+Mn)/4$ ternary diagram of manganese ore and surrounding rock in Jingzhou area

近年来有学者提出,由于海底热液铁锰结核形成环境、海水性质和流体温度存在较大差异,使得其微量元素存在较大差异,从而难以用传统的判别图解来分析其成因(Vereschagin et al., 2019)。针对这一问题, Josso et al. (2017)提出了新的 $(Zr+Y+Ce)\times 100-(Cu+Ni)\times 15-(Fe+Mn)/4$ 三角图解并将其成功应用于判别西南太平洋富微量元素低温热液锰沉积物成因类型(董志国等, 2021)。将该三角图解应用于靖州地区的锰矿石及围岩中,得到了投点图(图8),通过投点图可以看到,靖州地区锰矿石大部分落在热液区及其附近,小部分靠近水成区,表明锰矿的形成与热液关系密切,同时陆源输入的锰质也使得海水自身沉积形成了部分锰矿。

同时,热水沉积物的Ni/Co值小于3.6,而研究区锰矿石的Ni含量为 $29.47\times 10^{-6}\sim 591.7\times 10^{-6}$,平均含量为 152.7×10^{-6} ,Co含量为 $8.31\times 10^{-6}\sim 678.28\times 10^{-6}$,平均含量为 157.27×10^{-6} ,Ni/Co比值变化范围为0.82~3.93,Ni/Co平均值为1.36,显示出明显的热液特征。

5.2 氧化还原环境判别

V、Co、U、Ni等微量元素在沉积过程中受环境影响巨大,在氧化条件下溶解于水体之中而在还原状态下则呈难溶状态。因此可以通过分析这些微量元素在沉积物中的富集程度来判别当时的沉积环境(Wignall et al., 1996;高永宝等, 2018)。

(1)V/Cr比值:V元素与Cr元素具有相似的化学性质,但二者也存在一定的区别,尤其是在还原状态下。在缺氧条件下,V元素比Cr元素在含有机质的沉积岩中更易富集。利用二者之间的这种差别,可以判断古环境的氧化还原状态(何志威等, 2014)。当 $V/Cr < 2$ 时,显示常氧环境,当 V/Cr 值介于2~4.25时,显示贫氧环境,当 $V/Cr > 4.25$ 时,显示缺氧环境。而靖州地区锰矿石的V/Cr值变化范围为1.86~6,平均3.53,绝大部分位于贫氧—缺氧区域,表明沉积时为贫氧—缺氧环境(图9a)。

(2)Th/U比值:U在沉积物中的富集程度严格受到氧化还原程度的制约,而Th则相反,几乎不受氧化还原环境的影响,因此可以利用Th/U比值来重建沉积时的氧化还原环境,当 $Th/U < 2$ 时,指示还原环境,当 $Th/U > 3.8$ (大陆地壳平均值)则指示氧化环境。靖州地区锰矿石Th/U值范围为0.14~4.43,除WY-2样品外,其余均位于贫氧—缺氧区域,表明沉积时古环境为贫氧—缺氧环境(图9b)(Wignall et al., 1996;Algeo et al., 2004)。

(3)Ce/La比值:利用Ce/La比值也可以判别氧化还原环境,当 $Ce/La > 2$ 时,指示还原环境,当该值介于1.5~1.8时,指示过渡环境,当 $Ce/La < 1.5$ 时,表明为氧化环境。而靖州地区锰矿石样品的Ce/La值为1.76~4.19,平均为2.94,表明锰矿沉积时为还原环境(图9c)。

(4)Ce标志:氧化性海水会使 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} ,从而降低 Ce^{3+} 的浓度,反之,缺氧水体会使 Ce^{3+} 的浓度增加,因而可以用Ce标志来反映水体的氧化还原状况。根据El—derfield定义的Ce异常计算公式: $Ce_{anom} = \lg[3Ce_N/(2La_N+Nd_N)]$,当 $Ce_{anom} > 0$,指示水体缺氧,当 $Ce_{anom} < 0$ 则指示水体为氧化环境。靖州地区锰矿石 Ce_{anom} 值的变化范围为-0.1~0.22,平均为0.09,反映沉积时水体为缺氧环境(图9d)。

综上所述,认为靖州地区锰矿沉积时的整体处于贫氧—缺氧环境。

6 成矿模式

基于前文对靖州地区锰矿的锰质来源、沉积环境的研究,建立了靖州地区锰矿成矿模式并论述如下(图10):新元古代,在Rodinia超大陆裂解过程中,华南板块也随之发生裂解使得扬子陆块东南缘

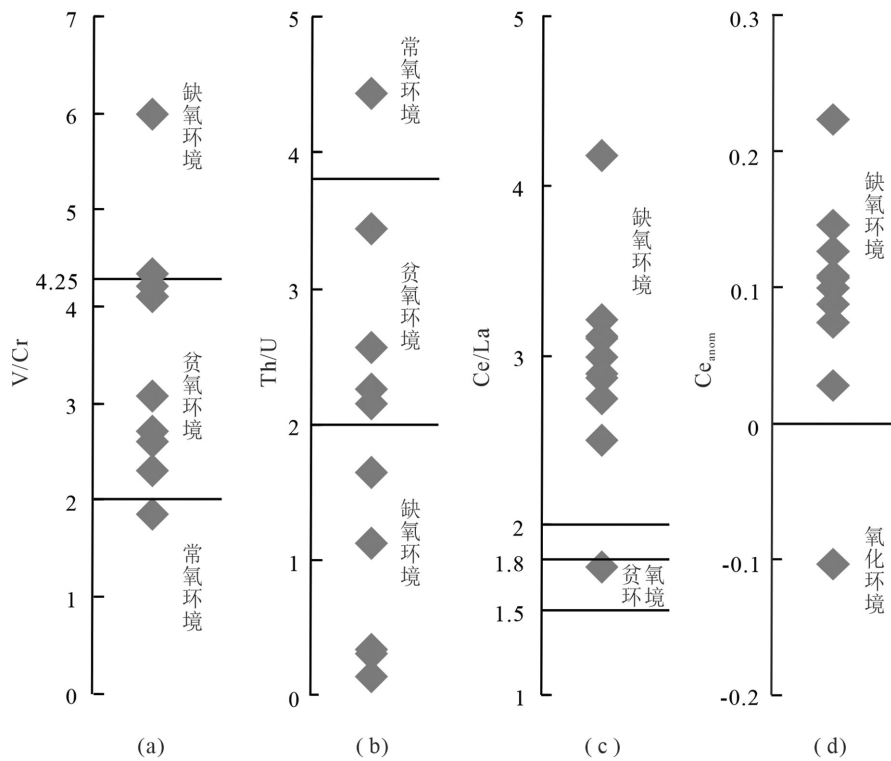


图9 靖州地区锰矿石氧化还原敏感元素对指标图

Fig.9 Index map of redox sensitive elements of manganese ore in Jingzhou area

南华裂谷盆地处于持续的拉张下沉环境。在黔阳成锰盆地及其附近自西北向东南依次形成了锦屏—怀化古隆起带、雪峰次级裂谷盆地、衡阳—衡东隆起带以及一系列大小不等的断陷盆地,这些断陷盆地为本区锰矿沉积提供了赋存场所,其中黔阳成锰盆地就发育于雪峰次级裂谷盆地北东向的新化地堑内,其西北缘发育会同一溁浦切壳断裂,东南部发育城步—新化岩石圈断裂,中部则发育一条区域性主导断裂,即五团—溁浦切壳断裂。同时,该主导断裂由于拉张、走滑又形成了多个北东向同沉积断裂,这些断裂与前期北西向的武陵—雪峰褶皱基底浅层断裂交汇,为下部富锰物质的上移提供通道(图10)。需要说明的是,上涌的锰质可能不只来源于地壳深部,也有部分是下部富锰地层中的锰质被上移的热液所萃取而带至海盆中。而大塘坡早期,新化地堑附近又存在龙胜古岛、四堡古岛以及仙人湾水下隆起等多个阻隔带,使得其形成了一个较为封闭的半局限环境。随着深部物质的不断上涌以及陆源风化锰质的输入,海水中的 Mn^{2+} 的浓度不断增加,形成富锰海水。至Sturtian冰期末期,

海水中 Mn^{2+} 的浓度已经达到极大值(杨瑞东等, 2002),而Sturtian冰期使得海面形成巨厚的大冰盖,阻碍了海洋与大气之间的气体交换,但冰期陆地上的大量火山喷发使得其向大气中排放了大量 CO_2 ,这些 CO_2 一方面加剧了温室效应,从而加速了冰盖的融化,另一方面在之后的间冰期又大量溶解于海水之中,与前期的富锰海水相互反应形成碳酸锰,最终形成大型沉积型锰矿床。

7 结论

(1) 含锰岩系的 $Al/(Fe+Mn+Al)$ 比值、 $(Fe+Mn)/Ti$ 比值、 Fe/Ti 比值、 Co/Ni 比值以及 $Co/Zn-(Cu+CO+Ni)$ 图解、 $Fe-Mn-(Cu+CO+Ni)\times 10$ 投点图、 $(Zr+Ce+Y)\times 100-(Cu+Ni)\times 15-(Fe+Mn)/4$ 三角图解等一系列判别指标均指示黔阳成锰盆地靖州地区锰矿成因与海底热液关系密切。

(2) 通过 V/Cr 比值、 Th/U 比值、 Ce/La 比值以及 Ce 标志发现研究区含锰岩系形成于缺氧环境中。

(3) 黔阳成锰盆地靖州地区锰矿石是冰期由地壳深部上升到海水中的锰元素在间冰期与海水中

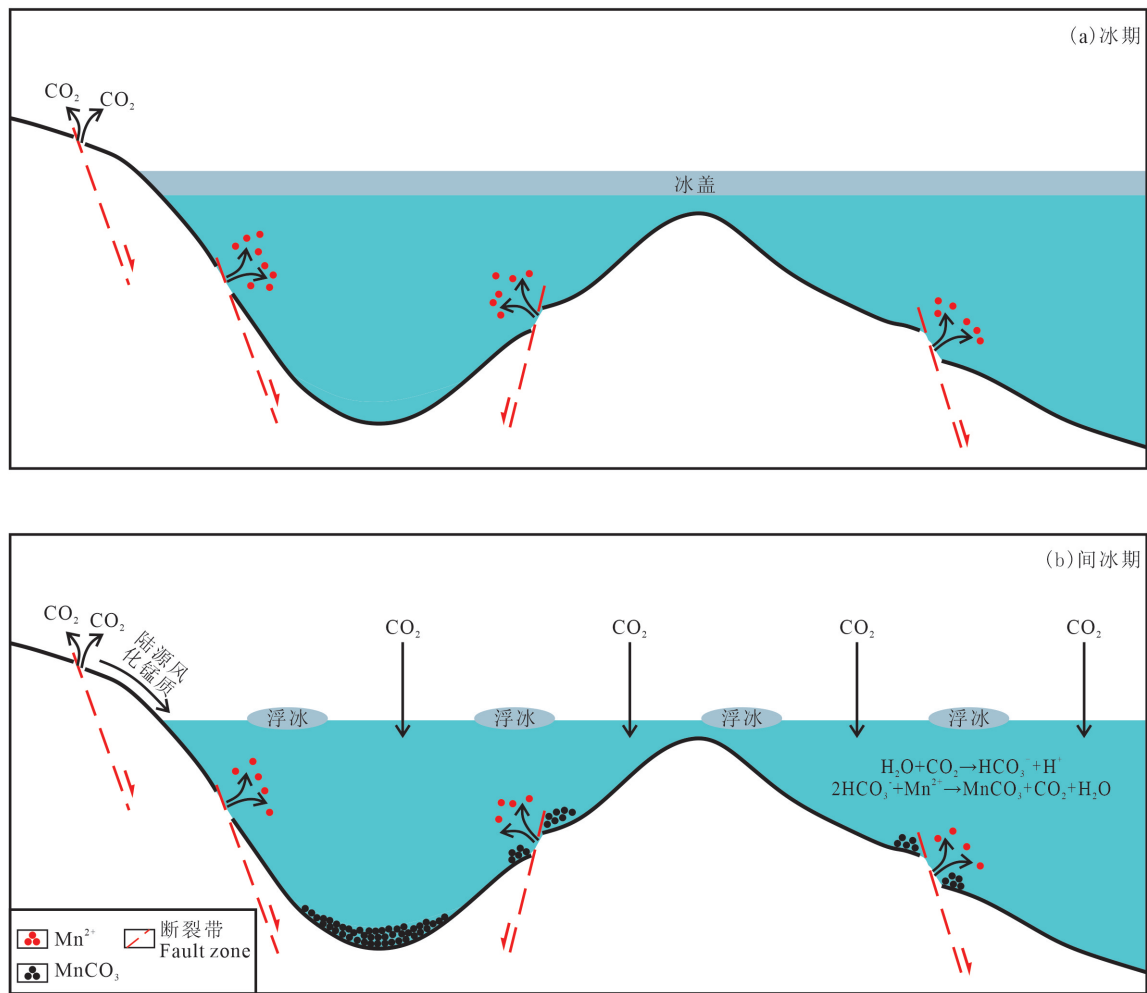


图 10 靖州地区南华系“大塘坡式”锰矿成矿模式图

Fig.10 Metallogenic model map of Nanhua System "Datangpo type" manganese deposit in Jingzhou area

的 CO_2 结合而形成的。

References

- Algeo T J, 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.
- Bau M, Usui A, Pracejus B, Mita N, Dulski. 1998. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: Evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishikunuma iron-spring, Hokkaido, Japan[J]. *Chemical Geology*, 151(1/4): 293–307.
- Biondi J C, Polgári M, Gyollai I, Fintor K, Mojzsis S J. 2020. Biogenesis of the Neoproterozoic kremydilite manganese ores from Urucum (Brazil)—A new manganese ore type[J]. *Precambrian Research*, 340: 105–624.
- Bostrom K, Peterson M N A. 1969. Origin of aluminum poor ferro-manganous sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. *Marine Geology*, 7: 427–447.
- Cao Molei, Chen Jianping. 2021. The analysis of variation degree after mineralization period for the Minle manganese deposit, northwestern Hunan[J]. *Geological Review*, 67(4): 992–1006 (in Chinese with English abstract).
- Chen Duofu, Chen Xianpei. 1992. Geological and geochemical characteristics of Songtao hydrothermal sedimentary manganese deposits, Guizhou[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 10(4): 35–43 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Xiang, Hu Peng, Zhang Haikun, Jiang Junsheng. 2021. The main types, distribution and current development of manganese ore deposits[J]. *Geology in China*, 48(1): 102–119 (in Chinese with English abstract).
- Cong Yuan, Dong Qingji, Xiao Keyan, Chen Jianping, Gao Yongbao, Yin Jiangning. 2018. Characteristics and predicted potential of Mn resources in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 118–137 (in Chinese with English abstract).

- Chinese with English abstract).
- Dong Zhiguo, Zhang Lianchang, Wang Changle, Zhang Banglu, Peng Zidong, Zhu Mingtian, Feng Jing, Xie Yueqiao. 2020. Progress and problems in understanding sedimentary manganese carbonate metallogenesis[J]. *Mineral Deposits*, 39(2): 237–255 (in Chinese with English abstract).
- Dong Zhiguo, Zhang Banglu, Shi Fangping, Zhang Lianchang, Gao Bingyu, Zhang Xin, Peng Zidong, Wang Changle. 2021. Mineralogical and geochemical characteristics of Motuosala exhalative sedimentary Fe–Mn deposit in the West Tianshan, Xinjiang, NW Chin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(4): 1099–1121 (in Chinese with English abstract).
- Du Qiuding. 2009. Sedimentary Facies of Manganese-bearing Falang Formation and Genesis of Manganese Ore Deposits, Southeast Yunnan[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–85 (in Chinese with English abstract).
- Du Qiuding, Yi Haisheng, Hui Bo, Li Shengjun, Xia Guoqing, Yang Wei, Wu Xiangfeng. 2013. Recognition, genesis and evolution of manganese ore deposits in southeastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 55: 99–109.
- Du Yuansheng, Zhou Qi, Yu Wenchao, Wang Ping, Yuan Liangjun, Qi Liang, Guo Hua, Xu Yuan. 2015. Linking the Cryogenian manganese metallogenic process in the southeast Margin of Yangtze Block to break-up of Rodinia supercontinent and Sturtian glaciation[J]. *Geological Science and Technology Information*, 34(6): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Gao Yongbao, Teng Jiaxin, Li Wenyuan, Chen Denghui, Sui Qinglin, Jing Delong, He Yongkang, Bai Jianke. 2018. Geology, geochemistry and ore genesis of the Aoertuokanashi manganese deposit, western Kunlun, Xinjiang, Northwest China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(8): 2341–2358 (in Chinese with English abstract).
- Guo Yu, Li Yusheng, Ling Yun, Zhang Huaiguo, Hou Yuanjun. 2018. The sedimentary geochemical characteristics and metallogenic mechanism of manganese-bearing rock series in southeastern Chongqing, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 92(11): 2331–2348 (in Chinese with English abstract).
- He Zhiwei, Yang Ruidong, Gao Junbo, Cheng Wei, Zhang Renbiao, Zhang Pingyi. 2013. Sedimentary geochemical characteristics of manganese deposits in Xixibao, Songtao County, Guizhou Province[J]. *Geochimica*, 42(6): 576–588 (in Chinese with English abstract).
- He Zhiwei, Yang Ruidong, Gao Junbo, Cheng Wei, Liu Shuai, Zhang Fengwei. 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): 1061–1075 (in Chinese with English abstract).
- Li Fengjie, Lei Yulong, Gong Guanglin, Zhang Hao, Shen Fan, Jing Xigui, Cheng Xiaoyu. 2019. Geochemical characteristics and sedimentary environment analysis from Datangpo Formation in Neoproterozoic Nanhua System, Southwestern Hunan Province—An example from Zhaodong manganese ore deposits in Jingzhou County, Hunan Province, China[J]. *Earth Science*, 44(10): 3484–3494 (in Chinese with English abstract).
- Li Tong, Yuan Huaiyu. 2011. Element abundance in the oceanic and the continental lithospheres[J]. *Geochimica*, 40(1): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jian, Yuan Liangjun, Xie Xiaofeng, Li Yongsheng, Zhan Pengcai, Xie Xingyou, Ye Fei, Shen Xiaoqing. 2020. 1: 50 000 mineral geological map database of the Panxin map-sheet of the Songtao Manganese deposit in Tongren, Guizhou[J]. *Geology in China*, 547(S2): 173–201 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xunfeng, Hu Zhaorong, Zeng Lixun, Zheng Guangxia, Wang Chengyuan. 1983. Origin and characteristics of sedimentary facies of Sinian manganese deposits in Guizhou[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1(4): 106–118 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhicheng, Wang Cong, Zhang Yuanguo, Fan Bo, Chen Deng, Wei Zequan, Cui Zhongqiang. 2015. Geochemistry and ore genesis of Zunyi Mn deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(4): 481–488 (in Chinese with English abstract).
- Luo Huabao. 2002. The direction of prospecting for high quality manganese ore resources in China[J]. *Geology and Prospecting*, 38(4): 8–11 (in Chinese with English abstract).
- Marchig V, Gundlach H, MoLler P, Schley F. 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 50(3):241–256.
- Maynard J B. 2003. Manganiferous sediments, rocks, and ores[J]. *Treatise on Geochemistry*, 7: 289–308.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1):169–200.
- Vereshchagin O S, Perova E N, Brusnitsyn A I, Ershova, V B, Molchanova E V. 2019. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 106:192–204.
- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition[J]. *Chemical Geology*, 206(3): 177–197.
- Qiu Jun, Lu Xianjun, Wang Guifang. 2009. Distribution and mineralogy characteristics of manganese ore in China[J]. *Modern Mining*, 25(9): 6–7 (in Chinese with English abstract).
- Shi Fuqiang, Zhu Xiangkun, Yan Bin, Liu Yanqun, Zhang Feifei, Zhao Nina, Chu Mingkai. 2016. Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of the Xiangtan manganese ore deposit in Hunan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(3): 443–456 (in Chinese with English abstract).
- Tang Shiyu. 1990. Isotope geology study of manganese deposit in Minle area, Hunan Province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 8(4): 77–84 (in Chinese with English abstract).

- Vereshchagin O S, Perova E N, Brusnitsyn A I, Ershova, V B, Molchanova E V. 2019. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 106: 192–204.
- Wignall P B, Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the End Permian mass extinction[J]. *Science*, 272(5265): 1155–1158.
- Xia Wenjie, Lei Jianxi. 1989. Sedimentary environment of the Datangpo period, early Sinian and genesis of the manganese ores in Songtao district, Guizhou Province[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 16(1): 67–78 (in Chinese with English abstract).
- Xie Jiancheng, Du Jianguo, Xu Wei, Yang Xiaoyong. 2006. The geological and geochemical characteristics of manganese-bearing sequences of Guichi, Anhui Province, East China[J]. *Geological Review*, 52(3): 396–408 (in Chinese with English abstract).
- Xu Lingang. 2020. Sedimentary manganese formation and its link with paleo-oceanic environment[J]. *Mineral Deposits*, 39(6): 959–973 (in Chinese with English abstract).
- Yang Ruidong, Ouyang Ziyuan, Zhu Lijun, Wang Shijie, Jiang Lijun, Zhang Weihua, Gao Hui. 2002. A new understanding of the genesis of the Early Sinian Datangpo manganese deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(4): 329–334.
- Yang Ruidong, Gao Junbo, Cheng Mary, Wei Huairui, Xu Liqun, Wen Xuefeng, Wei Xiao. 2010. Sedimentary geochemistry of manganese deposit of the Neoproterozoic Datangpo formation in Guizhou Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(12): 1781–1790 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang, Lao Ketong. 2006. Mineralization model for the manganese deposits in northwestern Hunan: An example from Minle manganese deposit in Huayuan, Hunan[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 26(2): 72–80 (in Chinese with English abstract).
- Yin Jiangning, Xiao Keyan. 2014. Resources potential analysis and metallogenic prospect of Mn resources in China[J]. *Geology in China*, 41(5): 1424–1437 (in Chinese with English abstract).
- Yu Wenchao, Du Yuansheng, Zhou Qi, Peng Touping, Wang Ping, Yuan Liangjun, Xu Yuan, Pan Wen, Xie Xiaofeng, Qi Liang. 2016. Provenance of Nanhua Datangpo Formation manganese Mn deposit in Songtao Area, east Guizhou Province: Evidence from Sr isotopes[J]. *Earth Science*, 41(7): 1110–1120 (in Chinese with English abstract).
- Yu Wenchao, Du Yuansheng, Zhou Qi, Wang Ping, Qi Liang, Xu Yuan, Jin Song, Pan Wen, Yuan Liangjun, Xie Xiaofeng, Yang Bingnan. 2020. Coupling between metallogenesis of the Cryogenian Datangpo-type manganese deposit in South China and major geological events [J]. *Journal of Palaeogeography*, 22(5): 855–871 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Feifei, Yan Bin, Guo Yueling, Zhu Xiangkun, Zhou Qi, Yang Dezhi. 2013. 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 Le, Sun Zhilei, Geng Wei, Cao Hong, Qin Yichao, Xu Cuiling, Zhang Xianrong, Li Xin, Zhang Xilin, Song Huiling. 2019. Advances in the microbial mineralization of seafloor hydrothermal systems[J]. *China Geology*, 2(2): 227–237.
- Zhang Yujie, An Xianyin, Liu Shilei, Gao Yongjuan, Zheng Jie, Sang Yongheng. 2020. The lithofaces, Mn-bearing sedimentary filling and palaeogeographic pattern of Early Datangpo Stage and implied for manganese in the northeastern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 47(3): 607–626(in Chinese with English abstract).
- Zhao Dongxu. 1990. Intraclastic structures and gravity flow sedimentation of rhodochrosite ore in simian Datangpo formation[J]. *Science Geologica Sinica*, (2): 149–157 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Liangliang, Liu Yang, Ma Xiaohui, Zhao Xinyu, Zheng Jie, Li Yanxiang, Ren Liangliang. 2019. Geological features and prospecting potential of the secondary manganese mineralization basin in the Qianyang Area, West Hunan Province: An Example of the southeast Limb of the Dayanao syncline[J]. *Geology and Exploration*, 55 (S1): 266–275 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qi. 1989. A preliminary discussion on the formation mechanism of ore pillows of Datangpo rhodochrosite deposit in Songtao County, Guizhou Province[J]. *Geology of Guizhou*, 6(1): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qi, Du Yuansheng, Wang Jiasheng, Peng Jian. 2007. Characteristics and significance of the cold seep carbonates from the Datangpo Formation of the Nanhua Series in the northeast Guizhou[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(3): 339–346 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qi, Du Yuansheng, Yuan Liangjun, Zhang Sui, Yang Bingnan, Pan Wen, Yu Wenchao, Wang Ping, Xu Yuan, Qi Liang, Liu Yu, Qin Yongjun, Xie Xiaofeng. 2017. Exploration models of ancient natural gas seep sedimentary-type manganese ore deposit: A case study of the Nanhua period “Datangpo” type manganese ore in the conjunction area of Guizhou, Hunan and Chongqing[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2285–2298 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qi, Du Yuansheng, Yuan Liangjun, Zhang Sui, Yu Wenchao, Xie Xiaofeng, Yang Bingnan. 2018. Research history, major progress and outlook of ‘Datangpo Type’ manganese deposit in Nanhua period of east Guizhou and nearby area [J]. *Guizhou Geology*, 35 (4): 270–281 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Peng Qianyun, Zhang Renbiao, An Zhengze, Zhang Feifei, Yan Bin, Li Jin, Gao Zhaofu, Qin Ying, Pan Wen. 2013. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao County in Guizhou Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1335–1348 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹默雷, 陈建平. 2021. 湘西北民乐锰矿成矿后变化分析[J]. 地质论评, 67(4): 992-1006.
- 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, 10(4): 35-43.
- 程湘, 胡鹏, 张海坤, 姜军胜. 2021. 锰矿主要类型、分布特点及开发现状[J]. 中国地质, 48(1): 102-119.
- 丛源, 董庆吉, 肖克炎, 陈建平, 高永宝, 阴江宁. 2018. 中国锰矿资源特征及潜力预测[J]. 地学前缘, 25(3): 118-137.
- 董志国, 张连昌, 王长乐, 张帮禄, 彭自栋, 朱明田, 冯京, 谢月桥. 2020. 沉积碳酸锰矿床研究进展及有待深入探讨的若干问题[J]. 矿床地质, 39(2): 237-255.
- 董志国, 张帮禄, 石方平, 张连昌, 高炳宇, 张新, 彭自栋, 王长乐. 2021. 新疆西天山莫托萨拉热水沉积型铁锰矿床矿物学与地球化学特征[J]. 岩石学报, 37(4): 1099-1121.
- 杜秋定. 2009. 滇东南法郎组含锰地层沉积相及其锰矿成因研究[D]. 成都: 成都理工大学, 1-85.
- 杜远生, 周琦, 余文超, 王萍, 袁良军, 齐靓, 郭华, 徐源. 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[J]. 地质科技情报, 34(6): 1-7.
- 高永宝, 滕家欣, 李文渊, 陈登辉, 隋清霖, 荆德龙, 贺永康, 白建科. 2018. 新疆西昆仑奥尔托喀纳什锰矿地质、地球化学及成因[J]. 岩石学报, 34(8): 2341-2358.
- 郭宇, 李余生, 凌云, 张怀国, 侯元军. 2018. 渝东南地区含锰岩系沉积地球化学特征及成因机制[J]. 地质学报, 92(11): 2331-2348.
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 张仁彪, 张平壹. 2013. 贵州松桃西溪堡锰矿沉积地球化学特征[J]. 地球化学, 42(6): 576-588.
- 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 刘帅, 张峰玮. 2014. 贵州松桃道坨锰矿含锰岩系地球化学特征和沉积环境分析[J]. 地质论评, 60(5): 1061-1075.
- 李凤杰, 雷玉龙, 龚光林, 张昊, 沈凡, 荆锡贵, 成晓雨. 2019. 湘西南南华系大塘坡组锰矿地球化学特征与沉积环境分析: 以湖南靖州照洞锰矿床为例[J]. 地球科学, 44(10): 3484-3494.
- 黎彤, 袁怀雨. 2011. 大洋岩石圈和大陆岩石圈的元素丰度[J]. 地球化学, 40(1): 1-5.
- 刘健, 袁良军, 谢小峰, 李永胜, 占朋才, 谢兴友, 叶飞, 沈小庆. 2020. 贵州铜仁松桃锰矿盘信幅1:50000矿产地质图数据库[J]. 中国地质, 47(S2): 173-201.
- 刘巽锋, 胡肇荣, 曾励训, 郑光夏, 汪成元. 1983. 贵州震旦纪锰矿沉积相特征及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1(4): 106-118.
- 刘志臣, 王聪, 张远国, 范波, 陈登, 魏泽权, 崔忠强. 2015. 贵州遵义锰矿床地球化学特征及成因分析[J]. 矿物学报, 35(4): 481-488.
- 骆华宝. 2002. 我国优质锰矿的勘查方向[J]. 地质与勘探, 38(4): 8-11.
- 邱俊, 吕宪俊, 王桂芳. 2009. 中国锰矿资源的分布及矿物学特征[J]. 现代矿业, 25(9): 6-7.
- 史富强, 朱祥坤, 闫斌, 刘燕群, 张飞飞, 赵妮娜, 褚明恺. 2016. 湖南湘潭锰矿的地球化学特征及成矿机制[J]. 岩石矿物学杂志, 35(3): 443-456.
- 唐世瑜. 1990. 湖南花垣民乐震旦系锰矿床同位素地质研究[J]. 沉积学报, 8(4): 77-84.
- 夏文杰, 雷建喜. 1989. 贵州松桃地区早震旦世大塘坡期沉积环境及锰矿成因[J]. 成都地质学院学报, 16(1): 67-78.
- 谢建成, 杜建国, 许卫, 杨晓勇. 2006. 安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征[J]. 地质论评, 52(3): 396-408.
- 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[J]. 矿床地质, 39(6): 959-973.
- 杨瑞东, 欧阳自远, 朱立军, 王世杰, 姜立君, 张位华, 高慧. 2002. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识[J]. 矿物学报, 22(4): 329-334.
- 杨瑞东, 高军波, 程玛莉, 魏怀瑞, 许利群, 文雪峰, 魏晓. 2010. 贵州从江高增新元古代大塘坡组锰矿沉积地球化学特征[J]. 地质学报, 84(12): 1781-1790.
- 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.
- 阴江宁, 肖克炎. 2014. 中国锰矿资源潜力分析及成矿预测[J]. 中国地质, 41(5): 1424-1437.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 彭头平, 王萍, 袁良军, 徐源, 潘文, 谢小峰, 齐靓. 2016. 黔东松桃南华系大塘坡组锰矿层物源: 来自Sr同位素的证据[J]. 地球科学, 41(7): 1110-1120.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 王萍, 齐靓, 徐源, 靳松, 潘文, 袁良军, 谢小峰, 杨炳南. 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[J]. 古地理学报, 22(5): 855-871.
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周琦, 杨德智. 2013. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. 地质学报, 87(2): 245-258.
- 张予杰, 安显银, 刘石磊, 高永娟, 郑杰, 桑永恒. 2020. 黔东北地区大塘坡组早期含锰沉积充填、岩相古地理与锰矿的关系[J]. 中国地质, 47(3): 607-626.
- 赵东旭. 1990. 震旦纪大塘坡期锰矿的内碎屑结构和重力流沉积[J]. 地质科学, (2): 149-157.
- 赵亮亮, 刘阳, 马晓辉, 赵新宇, 郑杰, 李艳翔, 任良良. 2019. 湘西地区黔阳次级成锰盆地锰矿地质特征及找矿潜力分析——以大岩坳向斜南东翼为例[J]. 地质与勘探, 55(S1): 266-275.
- 周琦. 1989. 松桃大塘坡菱锰矿床矿枕形成机理初探[J]. 贵州地质, 6(1): 1-7.
- 周琦, 杜远生, 王家生, 彭加强. 2007. 黔东北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), 32(3): 339-346.
- 周琦, 杜远生, 袁良军, 张遂, 杨炳南, 潘文, 余文超, 王萍, 徐源, 齐靓, 刘雨, 覃永军, 谢小峰. 2017. 古天然气渗漏沉积型锰矿床找矿模型——以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[J]. 地质学报, 91(10): 2285-2298.
- 周琦, 杜远生, 袁良军, 张遂, 余文超, 谢小峰, 杨炳南. 2018. 黔东及毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿研究历史、主要进展及展望[J]. 贵州地质, 35(4): 270-281.
- 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 安正泽, 张飞飞, 闫斌, 李津, 高兆富, 覃英, 潘文. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征[J]. 地质学报, 87(9): 1335-1344.